



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110003286 A

(43)申请公布日 2019.07.12

(21)申请号 201910381278.0

(22)申请日 2019.05.08

(71)申请人 兰州大学

地址 730000 甘肃省兰州市城关区天水南路222号

(72)发明人 唐晓亮 邱方舟 李斌

(74)专利代理机构 北京方圆嘉禾知识产权代理有限公司 11385

代理人 董芙蓉

(51) Int. Cl.

C07F 15/00(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

G01N 21/64(2006.01)

G01N 21/78(2006.01)

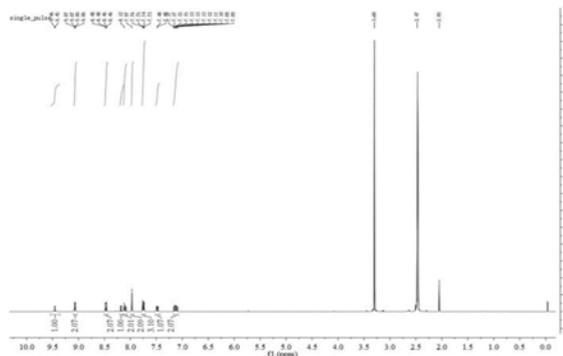
权利要求书2页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

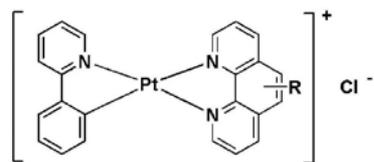
一种铂配合物及其制备方法及应用

(57)摘要

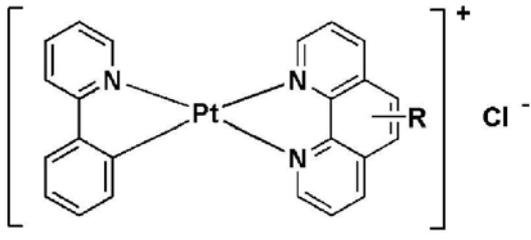
本发明公开了一种铂配合物及其制备方法及应用,涉及化学分析检测技术领域。本发明的铂配合物是以四氯铂酸钾为原料,经与2-苯基吡啶和1,10-邻菲罗啉复合配位得到,标记为Pt-LZU。本发明提供了一种用于检测水溶液中高氯酸根离子的探针,其包括上述铂配合物。本发明还提供了上述铂配合物在检测水溶液中高氯酸根离子的应用。本发明设计合成的铂配合物探针Pt-LZU能够单一选择性、高灵敏度的识别水相中的高氯酸根离子。另外,本发明设计合成的铂配合物探针Pt-LZU结构简单,合成方法简便,在高氯酸根的检测中具有很好的应用前景。本发明铂配合物化学结构式如下:



CN 110003286 A



1. 一种铂配合物,其特征在于,其化学结构式为:



2. 权利要求1所述的一种铂配合物的制备方法,其特征在于,所述铂配合物是以四氯铂酸钾为原料,经与2-苯基吡啶和1,10-邻菲啰啉复合配位得到,标记为Pt-LZU;其中,R为1,10-邻菲啰啉的共轭衍生物,或R为H;当R为H时,所述铂配合物命名为:氯化2-苯基吡啶·1,10-邻菲啰啉合二铂(II)。

3. 如权利要求2所述的一种铂配合物的制备方法,其特征在于,所述方法具体包括步骤:

步骤1、合成中间体二氯·二(2-苯基吡啶)合二铂(II):将2-乙氧基乙醇与水的混合物加入四氯铂酸钾与2-苯基吡啶中,形成一次混合物;所述一次混合物在氩气保护下于80℃下搅拌,将搅拌后的所述一次混合物冷却至室温,向所述一次混合物中缓慢加入水,过滤出黄色固体沉淀,用水和乙醇洗涤所述黄色固体沉淀后得到所述中间体二氯·二(2-苯基吡啶)合二铂(II);

步骤2、合成中间体四丁基二氯·(2-苯基吡啶)合铂(II)酸铵:向所述中间体二氯·二(2-苯基吡啶)合二铂(II)的CH<sub>3</sub>CN溶液中逐滴加入四丁基氯化铵的CH<sub>3</sub>CN溶液,得到二次混合物;将所述二次混合物在室温下搅拌,再进行过滤以除去不溶物,得到三次混合物,向所述三次混合物中加入过量乙醚,得到黄色沉淀,抽滤后的固体产物即为所述中间体四丁基二氯·(2-苯基吡啶)合铂(II)酸铵;

步骤3、合成氯化2-苯基吡啶·1,10-邻菲啰啉合二铂(II):将所述中间体四丁基二氯·(2-苯基吡啶)合铂(II)酸铵分多次加入到搅拌的熔融状态1,10-邻菲啰啉中,得到四次混合物,随后所述四次混合物变为红色,搅拌结束后,冷却至室温,向所述四次混合物中加入乙醇以溶解1,10-邻菲啰啉,经过滤后留取固体产物,用乙醇洗涤所述固体产物后舍去滤液,得到不溶产物,其为红色沉淀,即所述铂配合物。

4. 如权利要求3所述的一种铂配合物的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中所述2-乙氧基乙醇与水的体积比为3:1;所述四氯铂酸钾与2-苯基吡啶混合时的摩尔比为0.5:1.5;所述一次混合物在氩气保护下于80℃下搅拌的时间为24h。

5. 如权利要求3所述的一种铂配合物的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中所述中间体二氯·二(2-苯基吡啶)合二铂(II)与四丁基氯化铵混合时的摩尔比为0.45:0.9;所述二次混合物在室温下搅拌的时间为30min。

6. 如权利要求3所述的一种铂配合物的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中所述中间体四丁基二氯·(2-苯基吡啶)合铂(II)酸铵与1,10-邻菲啰啉混合时的摩尔比为0.5:2;所述四次混合物变为红色后搅拌的时间为4h。

7. 一种用于检测水溶液中高氯酸根离子的探针,其特征在于,所述探针包括权利要求1-6任一项所述的一种铂配合物。

8. 权利要求1-6任一项所述的一种铂配合物在检测水溶液中高氯酸根离子的应用。

## 一种铂配合物及其制备方法及应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及化学分析检测技术领域,尤其涉及一种铂配合物及其制备方法及应用。

### 背景技术

[0002] 高氯酸及其金属盐是一类重要的工业原料,作为重要的无机氧化剂,广泛应用于分析试剂、皮革加工、涂料生产、印刷印染、炸药、以及发射航天飞船、人造卫星和导弹所用火箭的燃料等领域(Environ.Sci.Technol.1999,33(19),3469-3472)。由于大部分高氯酸盐的水溶性好,又不容易吸附在其他物质上,因而一旦随水体进入环境,就很容易渗透进入土壤、地下水及灌溉用水,不可避免的在各个环境体系间开始扩散,形成持久和可移动的污染,恶化生态环境。高氯酸根的电荷和离子半径与碘离子非常接近,可以与碘离子竞争直接进入人体的甲状腺,阻碍人体对碘的吸收,从而间接影响生命机体甲状腺的正常功能,导致贫血、胎儿脑部损伤、生长障碍等(生态环境,2008,17(6),2503-2510)。此外,还有研究数据表明,长期工作在高氯酸铵粉尘环境中的人有着血红细胞破坏和肝、肾脏损伤等症状出现(Environ.Sci.Pollut.Res.2002,9(3),187-192;Curr.Environ.Health Rep.2016,3(2),107-117)。因此,高氯酸盐已经成为有害污染物,对其在环境水体和工业排放废水中含量的快速检测具有现实意义和重要应用价值。

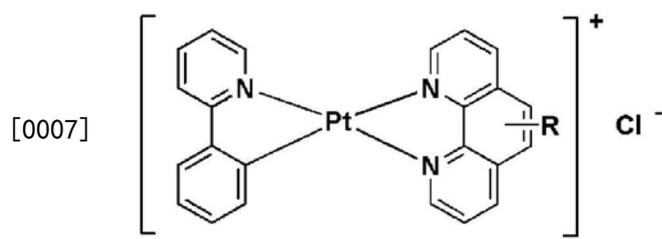
[0003] 目前,检测高氯酸根离子的方法有离子色谱法、液相色谱法以及表面增强拉曼散射法等,其中,离子色谱分析法最为常见(J.Chromatogr.A 2000,898(2),193-199)。然而,上述检测方法操作步骤都相对繁琐,使用仪器昂贵,对检验员的专业技能要求较高,有时还会受到其他离子(如氯离子和硫酸根离子)的干扰,误差较大,检测方法存在不够直观和快速等问题,从而限制了这些方法的使用。因此,补充和发展高氯酸根离子检测方法显得尤为重要。

### 发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明实施例提供了一种铂配合物及其制备方法及应用,主要目的提供一种可快速、灵敏的检测出水溶液中高氯酸根离子的新型方法。

[0005] 为达到上述目的,本发明主要提供了如下技术方案:

[0006] 一方面,本发明实施例提供了一种铂配合物其化学结构式为:



[0008] 另一方面,本发明实施例提供了上述铂配合物的制备方法,所述铂配合物是以四氯铂酸钾为原料,经与2-苯基吡啶和1,10-邻菲罗啉复合配位得到,标记为Pt-LZU;其中,R

为1,10-邻菲罗啉的共轭衍生物,或R为H;当R为H时,所述铂配合物命名为:氯化2-苯基吡啶·1,10-邻菲罗啉合二铂(II)。

[0009] 作为优选,所述方法具体包括步骤:

[0010] 步骤1、合成中间体二氯·二(2-苯基吡啶)合二铂(II):将2-乙氧基乙醇与水的混合物加入四氯铂酸钾与2-苯基吡啶中,形成一次混合物;所述一次混合物在氩气保护下于80℃下搅拌,将搅拌后的所述一次混合物冷却至室温,向所述一次混合物中缓慢加入水,过滤出黄色固体沉淀,用水和乙醇洗涤所述黄色固体沉淀后得到所述中间体二氯·二(2-苯基吡啶)合二铂(II);

[0011] 步骤2、合成中间体四丁基二氯·(2-苯基吡啶)合铂(II)酸铵:向所述中间体二氯·二(2-苯基吡啶)合二铂(II)的CH<sub>3</sub>CN溶液中逐滴加入四丁基氯化铵的CH<sub>3</sub>CN溶液,得到二次混合物;将所述二次混合物在室温下搅拌,再进行过滤以除去不溶物,得到三次混合物,向所述三次混合物中加入过量乙醚,得到黄色沉淀,抽滤后的固体产物即为所述中间体四丁基二氯·(2-苯基吡啶)合铂(II)酸铵;

[0012] 步骤3、合成氯化2-苯基吡啶·1,10-邻菲罗啉合二铂(II):将所述中间体四丁基二氯·(2-苯基吡啶)合铂(II)酸铵分多次加入到搅拌的熔融状态1,10-邻菲罗啉中,得到四次混合物,随后所述四次混合物变为红色,搅拌结束后,冷却至室温,向所述四次混合物中加入乙醇以溶解1,10-邻菲罗啉,过滤后留取固体产物,用乙醇洗涤所述固体产物后舍去滤液,得到不溶的产物,其为红色沉淀,即所述的铂配合物。

[0013] 作为优选,所述步骤(1)中所述2-乙氧基乙醇与水的体积比为3:1;所述四氯铂酸钾与2-苯基吡啶混合时的摩尔比为0.5:1.5;所述一次混合物在氩气保护下于80℃下搅拌的时间为24h。

[0014] 作为优选,所述步骤(2)中所述中间体二氯·二(2-苯基吡啶)合二铂(II)与四丁基氯化铵混合时的摩尔比为0.45:0.9;所述二次混合物在室温下搅拌的时间为30min。

[0015] 作为优选,所述步骤(3)中所述中间体四丁基二氯·(2-苯基吡啶)合铂(II)酸铵与1,10-邻菲罗啉混合时的摩尔比为0.5:2;所述四次混合物变为红色后搅拌的时间为4h。

[0016] 又一方面,本发明实施例提供了一种用于检测水溶液中高氯酸根离子的探针,所述探针包括所述的一种铂配合物。

[0017] 再一方面,本发明实施例提供了一种铂配合物在检测水溶液中高氯酸根离子的应用。

[0018] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0019] 本发明制备出的铂配合物探针具有近平面型结构特点,在水溶液中溶解分散呈现淡黄色,具有极弱的磷光发射;当环境中存在高氯酸根时,该铂配合物在一定程度上聚集,导致Pt-Pt相互作用产生,溶液颜色变红,同时呈现出橘红色磷光发射。

[0020] 本发明设计合成的铂配合物探针Pt-LZU能够单一选择性、高灵敏度的识别水相中的高氯酸根离子。另外,本发明设计合成的铂配合物探针Pt-LZU结构简单,合成方法简便,在高氯酸根的检测中具有很好的应用前景。

## 附图说明

[0021] 图1是本发明提供的铂配合物探针Pt-LZU的ESI质谱图;

[0022] 图2是本发明提供的铂配合物探针Pt-LZU的<sup>1</sup>H NMR图；

[0023] 图3是本发明提供的铂配合物探针Pt-LZU溶液中加入5倍的高氯酸根时的紫外吸收光谱图；

[0024] 图4是本发明提供的铂配合物探针Pt-LZU对水溶液中I<sup>-</sup>、S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>、Br<sup>-</sup>、BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、ClO<sup>-</sup>、ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等阴离子的磷光光谱响应图。

### 具体实施方式

[0025] 为更进一步阐述本发明为达成预定发明目的所采取的技术手段及功效,以下以较佳实施例,对依据本发明申请的具体实施方式、技术方案、特征及其功效,详细说明如后。下述说明中的多个实施例中的特定特征、结构、或特点可由任何合适形式组合。

[0026] 实施例1(制备Pt-LZU)

[0027] 步骤1、合成中间体二氯·二(2-苯基吡啶)合二铂(II):将2-乙氧基乙醇和水(40mL,体积比3:1)的混合物置于含有K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>(0.208g,0.5mmol)和2-苯基吡啶(0.233g,1.5mmol)的烧瓶中;在氩气保护下,将混合物在80℃下搅拌24小时;将混合物冷却至室温后,缓慢加入40mL水,过滤黄色固体沉淀,用水和乙醇洗涤;产率:91%,产率:0.19g;

[0028] 步骤2、合成中间体四丁基二氯·(2-苯基吡啶)合铂(II)酸铵:向中间体二氯·二(2-苯基吡啶)合二铂(II)(0.19g,0.45mmol)的20mL的CH<sub>3</sub>CN溶液中逐滴加入四丁基氯化铵(0.25g,0.9mmol)的10mL的CH<sub>3</sub>CN溶液,并将所得混合物在室温下搅拌30分钟;过滤反应混合物以除去不溶物,随后加入过量的乙醚,得到黄色沉淀,抽滤;该中间体不经纯化直接用于下一步反应;

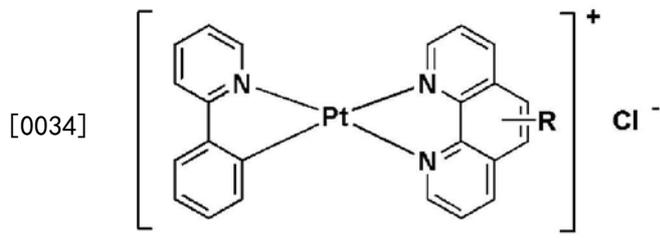
[0029] 步骤3、将中间体四丁基二氯·(2-苯基吡啶)合铂(II)酸铵(0.33g,0.5mmol)分多次加入到搅拌的熔融状态1,10-邻菲罗啉(0.39g,2mmol,373K)中,随后混合物变为红色,搅拌4小时;搅拌结束后,冷却至室温,加入乙醇以溶解1,10-菲罗啉,过滤,用乙醇洗涤(4×5mL)后舍去滤液,得到不溶的产物,为红色沉淀;产量:0.168g,产率:64%。

[0030] 对实施例1制备的产物结构进行核磁共振检测分析,其数据如下:

[0031] ESI质谱质荷比(m/z):529.1231(图1)。

[0032] <sup>1</sup>H NMR(400 MHz,DMSO-d<sub>6</sub>) δ9.45-9.46(d,1H),9.06-9.07(m,2H),8.46-8.48(d,2H),8.12(m,3H),7.97(s,2H),7.73-7.76(m,3H),7.48(m,1H),7.09-7.17(m,2H)(图2)。

[0033] 实施例1制备的铂配合物的化学结构式经上述分析确定为:



[0035] 实施例2(以实施例1的铂配合物作为探针检测水溶液中高氯酸根离子)

[0036] 1、铂配合物探针聚集显色实验:

[0037] 测试中使用的铂配合物Pt-LZU标准溶液均为浓度 $1 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的DMSO溶液;

[0038] 测试中使用的所有阴离子(I<sup>-</sup>、S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>、Br<sup>-</sup>、BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、ClO<sup>-</sup>、ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)的标准溶液均使用其相应的钠盐配置,为浓度 $1 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水溶液;

[0039] 测试中使用的水均为去离子水；

[0040] 测试使用的溶剂条件如无特殊说明均为用去离子水配置的HEPES缓冲溶液(10mM, pH=7.4)；

[0041] 所有测试均在室温下进行；实际测试时，在10mm规格的石英比色皿中加入2mL的HEPES缓冲溶液，使用微量进样器取2 $\mu$ L配置好的Pt-LZU溶液加入比色皿中，然后以同样方式取10 $\mu$ L配置好的阴离子溶液加入比色皿中；搅拌均匀后分别进行紫外吸收测试，扫描范围为200-800nm。

[0042] 结果显示，只有加入高氯酸根后，铂配合物探针发生聚集，产生的Pt-Pt相互作用，探针溶液在525nm左右的吸收有峰出现，溶液颜色呈现红色(图3)，该颜色的产生应归属于金属-金属-配体电荷转移(MMLCT)过程。

[0043] 2、铂配合物探针聚集发光实验：

[0044] 测试中使用的铂配合物Pt-LZU标准溶液均为浓度 $1 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的DMSO溶液；

[0045] 测试中使用的所有阴离子( $\text{I}^-$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{BrO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{ClO}^-$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ )的标准溶液均使用其相应的钠盐配置，为浓度 $1 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水溶液；

[0046] 测试中使用的水均为去离子水；

[0047] 测试使用的溶剂条件如无特殊说明均为用去离子水配置的HEPES缓冲溶液(10mM, pH=7.4)；

[0048] 所有测试均在室温下进行；实际测试时，在10mm规格的石英比色皿中加入2mL的HEPES缓冲溶液，使用微量进样器取2 $\mu$ L配置好的Pt-LZU溶液加入比色皿中，然后以同样方式取10 $\mu$ L配置好的阴离子溶液加入比色皿中；搅拌均匀后分别进行磷光光谱测试；磷光发射测试扫描范围为500-750nm，激发波长 $\text{Ex} = 460\text{nm}$ ，狭缝宽度5.0nm/5.0nm。

[0049] 结果显示，只有加入高氯酸根后，铂配合物探针发生聚集，探针溶液磷光发射显著增强，在620nm处出现一个明显的发射峰(图4)，溶液在紫外灯下呈现橘红色发光。

[0050] 由实施例2检测结果可知，本发明实施例1制备的铂配合物可作为探针快速、灵敏、单一选择性的检测出水溶液中高氯酸根离子。本发明设计合成的铂配合物探针Pt-LZU结构简单，合成方法简便，在高氯酸根的检测中具有很好的应用前景。

[0051] 本发明制备的平面或近平面型的铂配合物在溶解分散和聚集时具有显著的结构差异，从而导致铂配合物的颜色和磷光具有较大不同；而建立在此类结构基础的探针分子不仅能够利用长寿命的磷光光谱，而且可以实现特殊发光特性和识别响应的结合；因此，本发明将建立和制备一种近平面型铂配合物，并利用该类铂配合物的聚集变化以及颜色和磷光信号改变来快速检测水溶液中的高氯酸根，该方法是一种新的检测方法和手段，也是对现有检测方法的重要补充。

[0052] 本发明实施例中未尽之处，本领域技术人员均可从现有技术中选用。

[0053] 以上公开的仅为本发明的具体实施方式，但本发明的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内，可轻易想到变化或替换，都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此，本发明的保护范围应以上述权利要求的保护范围为准。

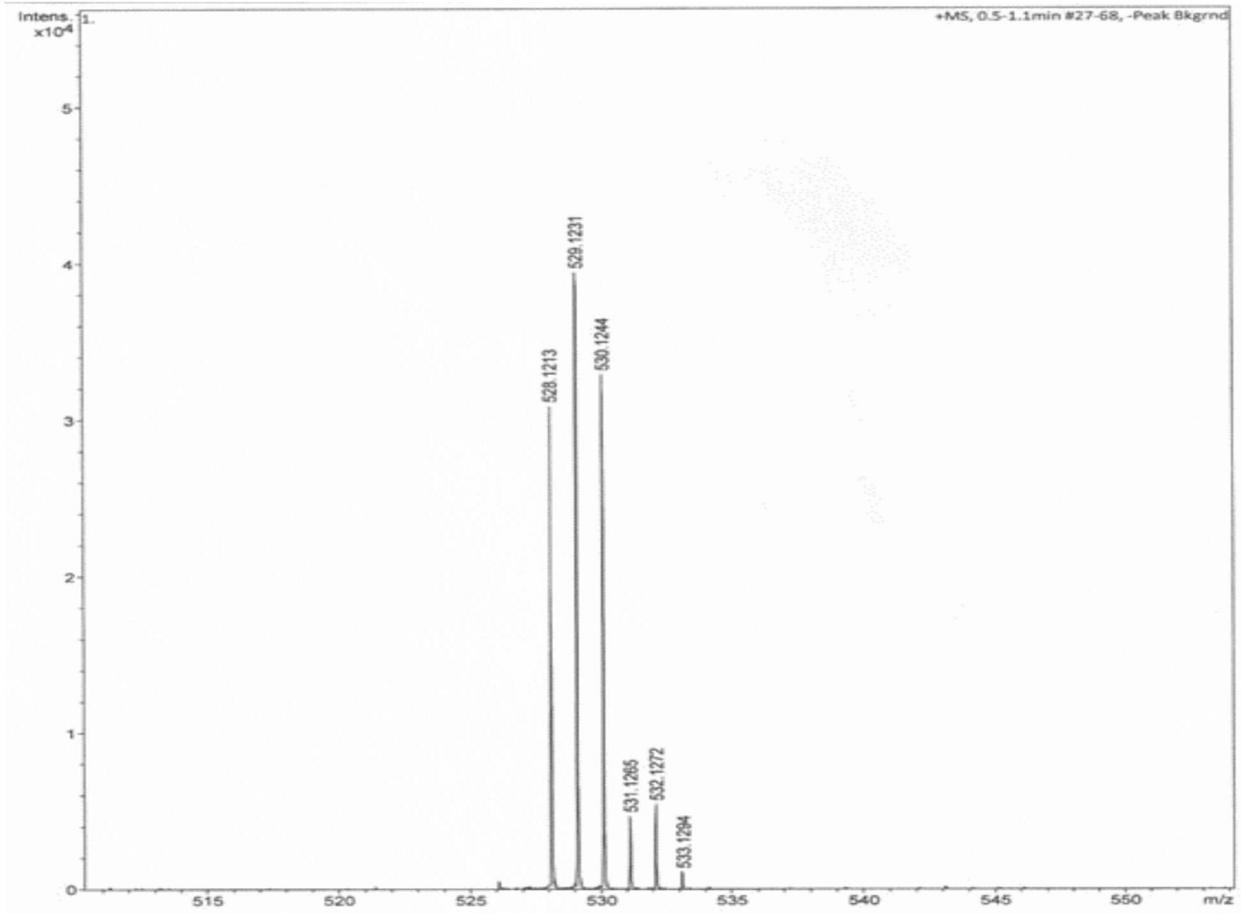


图1

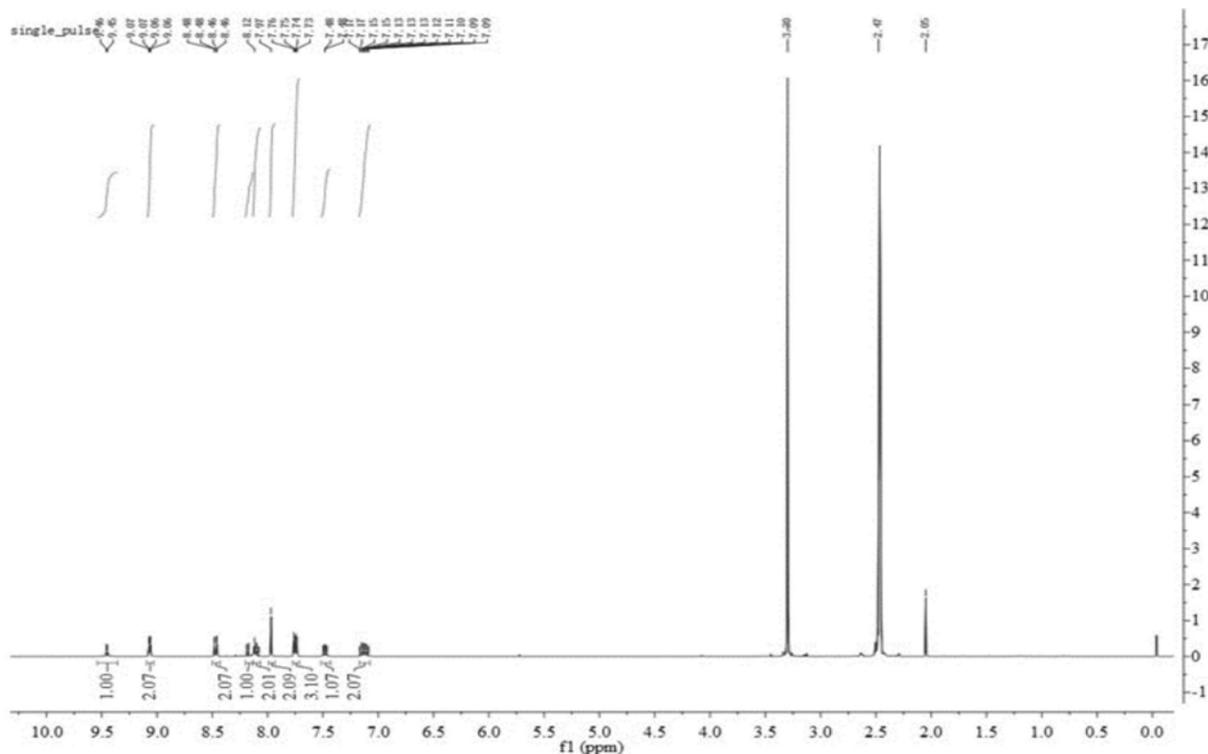


图2

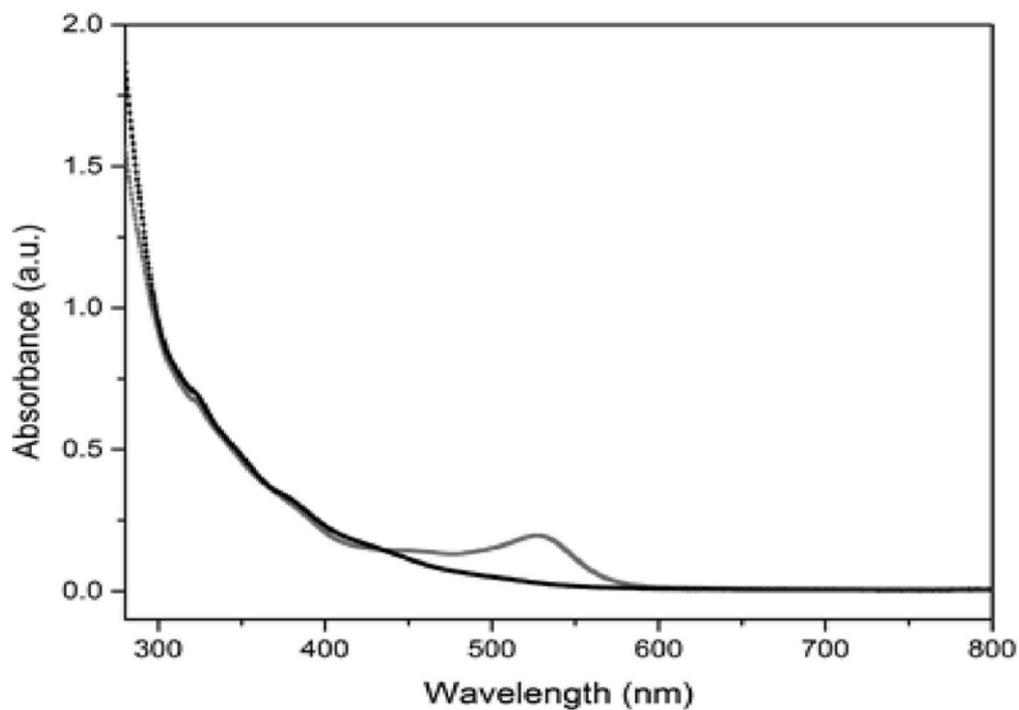


图3

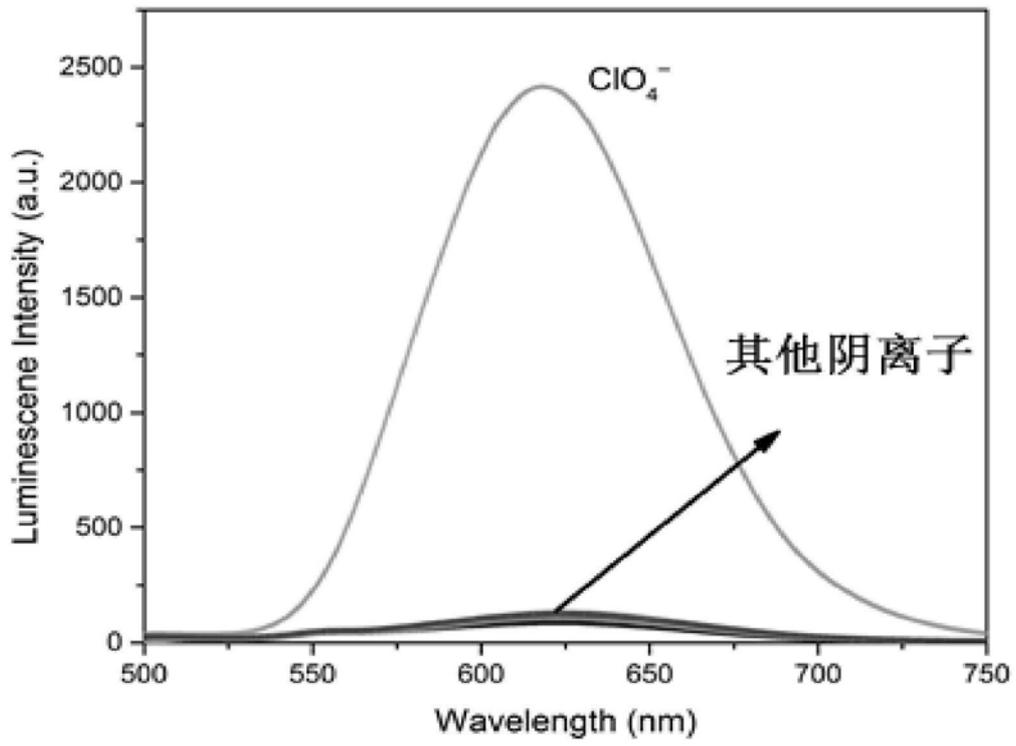


图4