

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520120153530

UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

乙二胺四乙酸及其同系物的络合、
转化和降解

Coordination, Conversion and Degradation of
EDTA-type Compounds

杨 玉 琛

指导教师姓名: 周朝晖教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2015年5月

论文答辩时间: 2015年6月

学位授予日期: 2015年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2015年6月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(周朝晖教授)课题(组)的研究成果,获得(周朝晖教授)课题(组)经费或实验室的资助,在(周朝晖教授)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

杨玉琛

2015年6月12日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于2018年12月31日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

杨玉琛

2015年6月12日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目录

目录	I
Table of Contents	V
文中使用的缩写和代码	IX
摘 要	XI
Abstract	XIII
第一章 绪论	1
1.1 乙二胺四乙酸的污染现状	1
1.2 乙二胺四乙酸的降解方法研究进展	2
1.2.1 生物降解法	2
1.2.3 高级氧化法(AOPs)	3
1.3 乙二胺四乙酸金属络合物的降解	10
1.4 螯合型表面活性剂前驱体乙二胺三乙酸的研究进展	11
1.5 乙二胺四乙酸转化为氧代乙二胺四乙酸	12
1.6 论文选题依据和思路	12
第二章 实验方法与条件	15
2.1 实验方法	15
2.2 实验试剂和仪器	15
2.2.1 实验试剂	15
2.2.2 表征方法	16
2.3 X-射线单晶结构分析	16
2.4 各种有机配体的结构、性质与用途	17
2.5.1 乙二胺四乙酸	17
2.5.2 1,3-丙二胺四乙酸	18
2.5.3 3-酮哌嗪二乙酸	18
2.5.4 1,10-邻菲啰啉	19

2.5.5 N,N'-二羟基乙二胺四乙酸.....	19
2.5.6 N,N'-二羟基丙二胺四乙酸.....	20
第三章 乙二胺三乙酸的合成、络合和降解	21
3.1 乙二胺三乙酸的合成.....	22
3.1.1 乙二胺三乙酸的合成与表征	22
3.1.2 3-酮哌嗪二乙酸的谱学分析、结构分析.....	22
3.1.3 乙二胺三乙酸的合成讨论	26
3.2 乙二胺三乙酸络合物的合成与表征及分析.....	28
3.2.1 乙二胺三乙酸镍和乙二胺三乙酸钒配合物的合成与表征	28
3.2.2 乙二胺三乙酸镍和乙二胺三乙酸钒配合物的谱学分析和结构分析	29
3.3 乙二胺三乙酸络合物的降解.....	33
3.3.1 3-酮哌嗪二乙酸铜和 3-酮哌嗪二乙酸锌配合物的合成与表征	33
3.3.2 3-酮哌嗪二乙酸铜和 3-酮哌嗪二乙酸锌配合物的谱学分析和结构分析	34
3.3.3 乙二胺三乙酸的降解过程讨论	39
3.4 3-酮哌嗪二乙酸金属配合物的合成、表征与结构分析	40
3.4.1 3-酮哌嗪二乙酸金属配合物的合成与表征.....	40
3.4.2 3-酮哌嗪二乙酸金属配合物的谱学分析和结构分析.....	43
3.4.3 3-酮哌嗪二乙酸金属配合物的转化讨论.....	63
3.5 乙二胺三乙酸和 3-酮哌嗪二乙酸及其金属配合物的合成讨论	67
本章小结	68
第四章 氧代乙二胺四乙酸的络合和降解	69
4.1 氧代乙二胺四乙酸的氧化性	69
4.1.1 氧代乙二胺四乙酸钴配合物的合成与表征	69
4.1.2 氧代乙二胺四乙酸钴配合物的谱学分析和结构分析	70
4.1.3 氧代乙二胺四乙酸钴的氧化性讨论	81

4.2 氧代乙二胺四乙酸的络合和降解	82
4.2.1 氧代乙二胺四乙酸铜和锰配合物的合成与表征	82
4.2.2 氧代乙二胺四乙酸铜和锰配合物的谱学分析、结构及降解讨论	83
4.2.3 氧代乙二胺四乙酸的降解	88
本章小结	89
第五章 氧代丙二胺四乙酸的络合和降解	91
5.1 氧代丙二胺四乙酸的氧化性	91
5.1.1 氧代乙二胺四乙酸钴配合物的合成与表征	91
5.1.2 氧代乙二胺四乙酸钴配合物的谱学分析、结构及合成讨论	92
5.1.3 氧代丙二胺四乙酸钴的氧化性讨论	98
5.2 氧代丙二胺四乙酸的络合和降解	99
5.2.1 氧代丙二胺四乙酸铜和锰配合物的合成与表征	99
5.2.2 氧代丙二胺四乙酸铜和锰配合物的谱学分析、结构及降解讨论	100
5.2.3 氧代丙二胺四乙酸的降解	105
本章小结	105
第六章 论文总结和讨论	107
6.1 红外光谱和核磁共振光谱的研究	107
6.1.1 红外光谱	107
6.1.2 核磁共振光谱(NMR)	108
6.2 配合物的键长比较和讨论	108
6.3 本文主要研究成果	110
附录 1	115
附录 2	131
参考文献	133
致 谢	147

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Table of Contents	
Abbreviation	I
Table of Contents	V
Abbreviation	IX
Abstract (Chinese)	XI
Abstract (English).....	XIII
Chapter One: Introduction	1
1.1 The pollution of EDTA	1
1.2 Degradation methods of EDTA	2
1.2.1 Biodegradation process	2
1.2.3 Advanced oxidation processes(AOPs)	3
1.3 Degradation of M-EDTA.....	10
1.4 Previous studies on ED3A precursor of chelating surfactants	11
1.5 Conversion of EDTA to N-oxide EDTA	12
1.6 Topics selection.....	12
Chapter Two: Experimental method and conditions.....	15
2.1 Experimental method	15
2.2 Experimental reagents and equipments	15
2.2.1 Experimental reagents	15
2.2.2 Characterization methods	16
2.3 X-ray diffraction analysis	16
2.4 Structures, nature and usage of organic ligands used in experiments.....	17
2.5.1 Ethylenediaminetetraacetic acid	17
2.5.2 1,3-propanediaminetetraacetic acid.....	18
2.5.3 Ketopiperazinediacetic acid.....	18
2.5.4 1,10- phenanthroline monohydrate.....	19
2.5.5 N,N'-dioxido ethylenediaminetetraacetate	19
2.5.6 N,N'-dioxido propanediaminetetraacetate.....	20

Chapter Three: Synthesis, coordination and degradation	21
3.1 Synthesis of ED3A	22
3.1.1 Synthesis and characterization of ED3A.....	22
3.1.2 Spectroscopic and structural analyses of Kpda	22
3.1.3 Synthetic discussion	26
3.2 Syntheses and characterization of ED3A complexes	28
3.2.1 Syntheses of nickel and vanadium ED3A complexes	28
3.2.2 Spectroscopic and structural analyses of nickel and vanadium ED3A complexes	29
3.3 Degradation of metal complexes based on ED3A	33
3.3.1 Syntheses of copper and zinc kpda complexes.....	33
3.3.2 Spectroscopic and structural analyses of copper and zinc kpda complexes	34
3.3.3 Degradation of Ed3A.....	39
3.4 Syntheses, characterization and structural analyses of metal kpda complexes	40
3.4.1 Syntheses of metal kpda complexes	40
3.4.2 Spectroscopic and structural analyses of metal kpda complexes	43
3.4.3 Conversion of kpda complexes	63
3.5 Synthetic discussions	67
Summary of this Chapter	68
Chapter Four: Coordination and degradation of N-oxide EDTA	69
4.1 Oxdability of N-oxide EDTA	69
4.1.1 Syntheses of cobalt N-oxide EDTA complexes.....	69
4.1.2 Spectroscopic and structural analyses of cobalt N-oxide EDTA complexes	70
4.1.3 Oxidation of N-oxide EDTA	81
4.2 Coordination and degradation of N-oxide EDTA	82
4.2.1 Syntheses of copper and manganese N-oxide EDTA complexes	82
4.2.2 Spectroscopic and structural analyses of copper and manganese N-oxide	

EDTA complexes	83
4.2.3 Degradation of N-oxide EDTA.....	88
Summary	89
Chapter Five: Coordination and degradation of N-oxide PDTA	91
5.1 Oxdability of N-oxide PDTA.....	91
5.1.1 Syntheses of cobalt N-oxide PDTA complexes	91
5.1.2 Spectroscopic and structural analyses of cobalt N-oxide PDTA complexes	92
5.1.3 Oxdability discussion of N-oxide PDTA.....	98
5.2 Coordination and degradation of N-oxide PDTA.....	99
5.2.1 Syntheses of copper and manganese N-oxide PDTA complexes	99
5.2.2 Spectroscopic and structural analyses of copper and manganese N-oxide PDTA complexes	100
5.2.3 Degradation of N-oxide PDTA.....	105
Summary	105
Chapter Six:Results and outlines.....	107
6.1 IR and NMR spectra analysis.....	107
6.1.1 IR spectra analyses	107
6.1.2 NMR spectra analyses	108
6.2 Discussion of bond formations	108
6.3 Main results.....	110
附录 1	115
附录 2	131
参考文献	133
致 谢	147

厦门大学博硕士学位论文摘要库

文中使用的缩写和代码

化合物	缩写	代码
乙二胺四乙酸	H ₄ edta	
1,3-丙二胺四乙酸	1,3-H ₄ pdta	
氧代乙二胺四乙酸	N-oxide edta	
氧代丙二胺四乙酸	N-oxide pdta	
乙二胺三乙酸	H ₃ ed3a	
3-酮哌嗪二乙酸	H ₂ kpda	
1,10-邻菲啰啉	phen	
草酸	H ₂ ox	
亚氨基二乙酸	ida	
丙二胺二乙酸	H ₂ pdta	
H ₂ kpda H ₂ O		1
[Ni(H ₂ O) ₆][Ni(ed3a)(H ₂ O)] ₂ · 2H ₂ O		2
Na[VO(ed3a)] H ₂ O		3
[Cu(kpda)(H ₂ O) ₂] _n · nH ₂ O		4
[Zn(kpda)(H ₂ O) ₂] _n · nH ₂ O		5
[Co ₂ (kpda) ₂ (H ₂ O) ₄] · 6nH ₂ O		6
[Ni ₂ (kpda) ₂ (H ₂ O) ₄] · 6nH ₂ O		7
[Zn ₂ (kpda) ₂ (H ₂ O) ₄] · 6nH ₂ O		8
[Co ₂ (kpda) ₂ (H ₂ O) ₆] H ₂ O		9
[Ni ₂ (kpda) ₂ (H ₂ O) ₆] H ₂ O		10
[Zn ₂ (kpda) ₂ (H ₂ O) ₆] H ₂ O		11
[Cu ₂ (kpda) ₂ (H ₂ O) ₆] H ₂ O		12
[Ca ₂ (kpda) ₂ (H ₂ O) ₂] _n		13
NH ₄ [Ag ₅ (kpda) ₃] · 3H ₂ O		14
{Na ₂ [Co(edta)]} _n · 4nH ₂ O		15
K ₄ [Co ₂ (edtaO ₂) ₂] · 6.5H ₂ O		16
K ₄ [Co ₂ (edtaO ₂) ₂] · 10H ₂ O		17
K[Co(edta)] · 2H ₂ O		18
K[Cu(Hedta)(H ₂ O)]		19
K[Cu(ida)(H ₂ O) ₂ Cl]		20
[Mn ₂ (edtaO ₂)(H ₂ O) ₆] _n · 2nH ₂ O		21

$\text{Na}[\text{Hpdt}(\text{OH})_2]$	22
$\text{Na}[\text{Co}(\text{pdta})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	23
$\text{K}[\text{Co}(\text{pdta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	24
$[\text{Cu}_2(\text{pdda})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$	25
$\{\text{Mn}_2[\text{pdta}(\text{OH})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_6\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$	26

厦门大学博士论文摘要库

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库