

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520061151980

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

亚氨基二乙酸金属配合物的表征、转化和热分解研究

Characterization, Transformations and Thermal
Decompositions of Transition Metal Complexes with
Iminodiacetic Acid

倪鲁彬

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: 2009 年 7 月

论文答辩时间: 2009 年 8 月

学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009 年 7 月

**Characterization, Transformations and Thermal
Decompositions of Transition Metal Complexes with
Iminodiacetic Acid**



A Dissertation Submitted for the Degree of

Master of Science

By

Lubin Ni

This work is carried out under the supervision of

Prof. Zhao-Hui Zhou

At

Department of Chemistry, Xiamen University

July, 2009

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):

年 月 日

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 年 月 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）：

年 月 日

目 录

| | |
|----------|-----|
| 缩写 | I |
| 摘要 | II |
| Abstract | III |

第一章 绪论

| | |
|---------------------------|----|
| 引言 | 1 |
| 1.1 金属氨基酸类配合物在生物、医药领域研究进展 | 2 |
| 1.1.1 金属离子亲和色谱(IMAC)的研究 | 2 |
| 1.1.2 金属氨基酸类配合物的相关药物的研究 | 4 |
| 1.2 金属有机配合物在材料领域的研究进展 | 7 |
| 1.2.1 功能配位聚合物多孔材料 | 7 |
| 1.2.2 功能配合物发光材料 | 8 |
| 1.2.3 配合物纳米材料 | 9 |
| 1.3 选题依据和合成思想 | 11 |

第二章 实验方法与条件

| | |
|---------------------|----|
| 2.1 实验方法 | 13 |
| 2.2 实验试剂和仪器 | 13 |
| 2.2.1 实验试剂 | 13 |
| 2.2.2 表征方法 | 13 |
| 2.3 X-射线单晶结构分析 | 14 |
| 2.4 各种有机配体的结构、性质与用途 | 15 |
| 2.4.1 亚氨基二乙酸 | 15 |
| 2.4.2 1, 10-邻菲罗啉 | 15 |

第三章 亚氨基二乙酸锌(II)配合物的合成、表征与转化以及热分解研究

第一节 不同 pH 值和反应物摩尔比条件下的亚氨基二乙酸锌配位聚合物的合成、表征与分析

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1.1 亚氨基二乙酸锌配位聚合物的合成 | 17 |
| 1 一维配位聚合物 $(\text{NH}_4)_n[\text{Zn}(\text{Hida})\text{Cl}_2]_n$ (1)的合成..... | 17 |
| 2 一维配位聚合物 $\text{K}_n[\text{Zn}(\text{Hida})\text{Cl}_2]_n$ (2)的合成..... | 17 |
| 3 一维配位聚合物 $[\text{Zn}(\text{ida})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (3)的合成..... | 18 |
| 4 二维配位聚合物 $[\text{Zn}(\text{ida})]_n$ (4)的合成..... | 18 |
| 5 三维配位聚合物 $[\text{Zn}(\text{Hida})_2]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ (5)的合成..... | 18 |
| 3.1.2 亚氨基二乙酸锌配位聚合物及其氧化物的表征 | 19 |
| 1 配位聚合物的谱学分析..... | 19 |
| 2 配位聚合物的热分析(TG)..... | 24 |
| 3 热分解产物的 X 射线粉末衍射光谱(XRD)和扫描电子显微镜谱图 (SEM)分析..... | 27 |
| 4 热分解产物 ZnO 纳米粒子的紫外可见漫反射光谱(UV/DRS)和光致发光光谱(PL)分析 | 30 |
| 5 配位聚合物的晶体结构分析..... | 32 |
| 3.1.3 合成讨论 | 40 |

第二节 不同 pH 值条件下的单核、不对称双核亚氨基二乙酸邻菲罗啉锌(II)配合物的合成、表征与分析

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2.1 单核、不对称双核亚氨基二乙酸邻菲罗啉锌(II)配合物的合成 | 42 |
| 1 单核配合物 $[\text{Zn}(\text{ida})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6)的合成..... | 42 |
| 2 不对称双核配合物 $[\text{Zn}_2(\text{ida})(\text{phen})_3(\text{NO}_3)] \cdot \text{NO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (7)的合成..... | 42 |
| 3.2.2 单核、不对称双核亚氨基二乙酸邻菲罗啉锌(II)配合物的表征 | 43 |
| 1 配合物的谱学分析..... | 43 |
| 2 配合物的热分析(TG)..... | 46 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3 配合物的晶体结构分析····· | 47 |
| 3.2.3 合成讨论及转化····· | 56 |
| 本章小结····· | 57 |
| | |
| 第四章 亚氨基二乙酸钛(IV)配合物的合成、表征与热分解研究 | |
| 第一节 不同 pH 值和反应物摩尔比条件下的亚氨基二乙酸钛(IV)配合物的合成、表征与分析 | |
| 4.1.1 亚氨基二乙酸钛(IV)配合物的合成····· | 59 |
| 4.1.2 亚氨基二乙酸钛(IV)配合物的表征····· | 59 |
| 1 配合物的谱学分析····· | 59 |
| 2 配合物的热分析····· | 61 |
| 3 配合物的晶体结构分析····· | 62 |
| 4.1.3 合成讨论····· | 66 |
| 第二节 Ti(IV)-H₂ida-H₂O₂ 路线制备纳米 TiO₂ 粉体的研究 | |
| 4.2.1 纳米 TiO ₂ 粉体的制备····· | 67 |
| 4.2.2 纳米 TiO ₂ 粉体的表征····· | 67 |
| 1 红外光谱分析(FT-IR)····· | 67 |
| 2 固体紫外可见漫反射光谱(UV/DRS)分析····· | 68 |
| 3 热分析(TG)····· | 69 |
| 4 X 射线粉末衍射光谱(XRD)分析····· | 70 |
| 5 纳米 TiO ₂ 粉体的形貌高分辨透射电镜(TEM)谱图分析····· | 71 |
| 6 光电子能谱(XPS)分析····· | 72 |
| 本章小结····· | 74 |
| | |
| 第五章 论文总结与展望 | |
| 5.1 论文工作总结····· | 75 |
| 5.2 展望····· | 76 |

| | |
|------|-----|
| 附录 1 | 79 |
| 附录 2 | 95 |
| 参考文献 | 97 |
| 致谢 | 113 |

厦门大学博硕士论文摘要库

Table of Contents

| | |
|--------------------|-----|
| Abbreviation | I |
| Abstract (Chinese) | II |
| Abstract (English) | III |

Chapter One: Introduction

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1 Study on the Progress of metal complexes with amino acids in the fields of Biology and Medicine | 2 |
| 1.1.1 The advance of immobilized metal ion affinity chromatography (IMAC) | 2 |
| 1.1.2 The advance of anticancer metal-based drugs | 4 |
| 1.2 Study on the Progress of metal-organic coordination complexes in the fields of Materials science | 7 |
| 1.2.1 Functional porous coordination polymers | 7 |
| 1.2.2 Functional photoluminescent materials based on metal-organic complexes | 8 |
| 1.2.3 Nanomaterials based on metal complexes | 9 |
| 1.3 The reason selecting this work and our main idea | 11 |

Chapter Two: Experimental method and condition

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1 Experimental method | 13 |
| 2.2 Experimental reagents and equipments | 13 |
| 2.3 X-ray diffraction analysis | 14 |
| 2.4 Structures, nature and usage of organic ligands used in the experiments | 15 |
| 2.4.1 iminodiaceti accid | 15 |
| 2.4.2 1,10-phenanthroline | 15 |

Chapter Three: Synthesis, Characterization, and thermal decompositions of zinc(II) iminodiacetate complexes

Section 1 Synthetic, structural and spectroscopic characterizations of zinc(II)

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| iminodiacetate coordination polymers at different pH values and molar ratio | |
| 3.1.1 Syntheses of Zinc(II) iminodiacetate coordination polymers | 17 |
| 1. Synthesis of one-dimensional coordination polymer $(\text{NH}_4)_n[\text{Zn}(\text{Hida})\text{Cl}_2]_n$ (1) | 17 |
| 2. Synthesis of one-dimensional coordination polymer $\text{K}_n[\text{Zn}(\text{Hida})\text{Cl}_2]_n$ (2) | 17 |
| 3. Synthesis of one-dimensional coordination polymer $[\text{Zn}(\text{ida})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (3) | 18 |
| 4. Synthesis of two-dimensional coordination polymer $[\text{Zn}(\text{ida})]_n$ (4) | 18 |
| 5. Synthesis of three-dimensional coordination polymer $[\text{Zn}(\text{Hida})_2]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ (5) | 18 |
| 3.1.2 Characterizations of zinc(II) iminodiacetate coordination polymers and zinc oxide by thermal decomposition of coordination polymers | 19 |
| 1. Spectroscopic analyses of zinc(II) iminodiacetate coordination polymers | 19 |
| 2. Thermal analyses of zinc(II) iminodiacetate coordination polymers | 24 |
| 3. XRD patterns and SEM images of thermal decomposition products | 27 |
| 4. UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (UV/DRS) and Photoluminescence (PL) spectra analyses of zinc oxide particles | 30 |
| 5. Structure analyses of zinc(II) iminodiacetate coordination polymers | 32 |
| 3.1.3 Synthetic discussion | 40 |
| Section 2 Synthetic, structural and spectroscopic characterizations of mononuclear and unsymmetric dinuclear mixed-ligand zinc(II) complexes with 1,10-phenanthroline and iminodiacetic acid at different pH values | |
| 3.2.1 Synthesis of mixed-ligand zinc(II) complexes | 42 |
| 1. Synthesis of mononuclear zinc(II) complex $[\text{Zn}(\text{ida})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6) | 42 |
| 2. Synthesis of unsymmetric dinuclear zinc(II) complex $[\text{Zn}_2(\text{ida})(\text{phen})_3(\text{NO}_3)] \cdot \text{NO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (7) | 42 |
| 3.2.2 Characterizations of mononuclear and unsymmetric dinuclear mixed-ligand zinc(II) complexes | 43 |
| 1. Spectroscopic analyses of mixed-ligand zinc(II) complexes | 43 |
| 2. Thermal analyses of mixed-ligand zinc(II) complexes | 46 |
| 3. Structure analyses of mixed-ligand zinc(II) complexes | 47 |
| 3.2.3 Synthetic discussion and transformation | 56 |
| Summary of this chapter | 57 |

Chapter Four: Synthesis, Characterization and thermal decompositions of titanium(IV) iminodiacetate complexes

Section 1 Synthetic, structural and spectroscopic characterizations of titanium(IV) iminodiacetate complex at different pH values and molar ratio

4.1.1 Syntheses of Polynuclear iminodiacetato oxo-titanium(IV) complex.....59

4.1.2 Spectroscopic characterizations of Polynuclear iminodiacetato oxo-titanium(IV) complex.....59

1. Spectroscopic analyses of titanium(IV) iminodiacetate complex.....59

2. Thermal decomposition of titanium(IV) iminodiacetate complex.....61

3. Structure analyses of titanium(IV) iminodiacetate complex.....62

4.1.3 Synthetic discussion66

Section 2 Studies the preparations of TiO₂ Nanopowder via the Ti(IV)-H₂ida-H₂O₂ route

4.2.1 Preparation of TiO₂ nanopowder.....67

4.2.2 Characterizations of TiO₂ nanopowder.....67

1. FT-IR spectra analyses.....67

2. UV/DRS spectra analyses.....68

3. Thermal analyses.....69

4. XRD patterns analyses.....70

5. TEM images analyses.....71

6. XPS spectra analyses.....72

Summary of this chapter.....74

Chapter Five: Results and discussions

5.1 Work summary.....75

5.2 Prospect.....76

Appendix 1.....79

Appendix 2.....95

References.....97

Acknowledges.....113

厦门大学博硕士学位论文摘要库

文中使用的缩写和代码

| 配合物 | 缩写 | 代码 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|----|
| 亚氨基二乙酸 | H ₂ ida | |
| 1,10-邻菲罗啉 | phen | |
| (NH ₄) _n [Zn(Hida)Cl ₂] _n | | 1 |
| K _n [Zn(Hida)Cl ₂] _n | | 2 |
| [Zn(ida)(H ₂ O) ₂] _n | | 3 |
| [Zn(ida)] _n | | 4 |
| [Zn(Hida) ₂] _n · 4nH ₂ O | | 5 |
| [Zn(ida)(phen)(H ₂ O)] · 2H ₂ O | | 6 |
| [Zn ₂ (ida)(phen) ₃ (NO ₃)] · NO ₃ · 5H ₂ O | | 7 |
| (H ₃ O) ₅ {K ₆ [Ti ₆ O ₉ (ida) ₆]Cl ₅ } · 13H ₂ O (8) | | 8 |

厦门大学博硕士论文摘要库

摘 要

氨基酸是蛋白质的重要组成部分，在维持生命代谢过程中具有特殊的作用，而过渡金属是人体所必需的微量元素，在生长发育，新陈代谢等生命过程中起着极为重要的作用。氨基酸类配体可以与金属作用得到具有特殊性质和活性化合物，通过设计和合成具有潜在应用价值的功能金属配合物，采用现代分析手段深入研究它们的结构、性质及应用，必将成为一个引人注目的课题。同时这类配合物也必在功能材料、遗传工程和生命科学等领域具有巨大的应用前景。

为了详细了解金属氨基酸类配合物的化学本质，本文选择了以亚氨基二乙酸为配体，以锌、钛为金属源，再引入含氮芳香环配体邻菲罗啉，从合成化学的角度出发，分离、光谱和结构表征了一系列配合物 **1~8**: $(\text{NH}_4)_n[\text{Zn}(\text{Hida})\text{Cl}_2]_n$ (**1**), $\text{K}_n[\text{Zn}(\text{Hida})\text{Cl}_2]_n$ (**2**), $[\text{Zn}(\text{ida})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**3**), $[\text{Zn}(\text{ida})]_n$ (**4**), $[\text{Zn}(\text{Hida})_2]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ (**5**), $[\text{Zn}(\text{ida})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**6**), $[\text{Zn}_2(\text{ida})(\text{phen})_3(\text{NO}_3)] \cdot \text{NO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**7**), $(\text{H}_3\text{O})_5\{\text{K}_6[\text{Ti}_6\text{O}_9(\text{ida})_6]\text{Cl}_5\} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (**8**)。主要结果如下：

1. 在配位聚合物 **1~5** 中，**1, 2** 和 **3** 为一维链状结构，**4** 为二维网状结构，**5** 为三维穿插孔洞结构。在酸性条件下合成的配合物 **1, 2** 和 **5** 中锌(II)都是四配位，呈现扭曲四面体构型，亚氨基二乙酸配体的以单齿桥连羧基与锌原子配位，而质子化的亚氨基没有参与配位；而在偏中性条件下合成的配合物 **3** 中锌(II)为六配位，呈现扭曲八面体构型，亚氨基二乙酸配体通过亚氨基和两个羧基与中心金属四齿配位；配合物 **4** 中锌(II)为五配位，呈现扭曲三角双锥构型，亚氨基二乙酸配体通过其亚氨基和双齿桥连羧基与中心金属五齿配位。

2. 在邻菲罗啉-亚氨基二乙酸-锌(II)三元混配配合物 **6, 7** 中锌(II)都是六配位，亚氨基二乙酸配体在配合物 **6** 中通过亚氨基和两个羧基与锌原子三齿配位，而在双核锌配合物 **7** 中亚氨基二乙酸配体通过亚氨基和两个羧基与锌原子五齿配位，其中有一个羧基以三齿桥连配位模式连接两个锌原子，从而形成不对称双核结构。另外，在配合物 **6, 7** 晶体空间结构中分别存在四环不共面水分子簇和离散十核共面水簇，氢键和邻菲罗啉分子间的 π - π 堆积这些非共价键作用对组装三维超分子结构发挥重要作用。

3. 多核亚氨基二乙酸钛配合物 **8** 是在溶液 pH 值(3.0~7.0)范围内分离得到，亚氨基二乙酸配体通过亚氨基和羧基与中心金属三齿配位，同时每个钛原子通过三个桥氧

原子连接形成 Ti_6O_9 中心结构单元。

4. 配合物 **1~8** 的合成和表征表明, 溶液的 pH 值和反应物摩尔比对产物的分离起着重要的作用。此外配位聚合物 **1~5** 中亚氨基二乙酸与锌的配位模式随着 pH 值改变而改变, 锌原子配位数随 pH 值增加逐渐变大。核磁共振光谱表明在低 pH 值分离的四配位的锌配位聚合物 **1, 2** 和 **5** 在水溶液完全解离为配体, 而在较高 pH 值分离的配位聚合物 **3** 和 **4** 在水溶液中可能部分解离为单体配合物。

5. 通过对所得锌配位聚合物进行详细的热分解研究表明, 结构和组成确定的单分子前驱体热分解可以得到良好的晶型的 ZnO 纳米粒子, 并对其进行相应的表征和光学性质研究。此外, 以亚氨基二乙酸钛配合物为前驱体, 通过凝胶-溶胶法可以获得氮掺杂的纳米 TiO_2 粉体, 并对其进行相应的表征。

关键词: 锌; 钛; 亚氨基二乙酸; 配位聚合物; ZnO 纳米粒子; TiO_2 粉体

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