

学校编码: 10384
学号: 20520071151004

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

席夫碱及其钯、锌配合物的合成、结构和性质研究

**Studies on the Syntheses, Structures and Properties of Schiff
Base and Their Palladium(II), Zinc(II) Complexes**

徐勤娟

指导教师姓名: 林丽榕 副教授
专业名称: 无机化学
论文提交日期: 2010 年 5 月
论文答辩时间: 2010 年 6 月
学位授予日期: 2010 年 月

答辩委员会主席: _____
评 阅 人: _____

2010 年 5 月

Master Dissertation

**Studies on the Syntheses , Structures and
Properties of Schiff Base and Their
Palladium(II), Zinc(II) Complexes**

Qin-Juan Xu

Supervisor

Associate professor Li-Rong Lin

Department of chemistry, Xiamen University

Xiamen, 361005

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()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()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	
摘 要	I
Abstract	II
第一章 绪论	1
1.1 金属配合物发光原理	1
1.1.1 金属配合物的吸收类型.....	1
1.1.2 金属配合物光致发光的基本类型.....	1
1.2 发光金属配合物的类型和应用	3
1.2.1 发光金属配合物的类型.....	3
1.2.1.1 过渡金属 d^{10} 的配合物	3
1.2.1.2 铂系配合物.....	6
1.2.1.3 8-羟基喹啉配合物	7
1.2.1.4 稀土金属配合物.....	8
1.2.2 发光金属配合物的应用.....	9
1.2.2.1 在发光材料中的应用.....	10
1.2.2.2 在生物分析中的应用.....	10
1.2.2.3 在阴离子识别方面的应用.....	12
1.2.2.4 在其它方面的应用.....	16
1.3 本论文的研究设想和主要内容	17
参考文献	18
第二章 席夫碱钯配合物的合成、晶体结构与阴离子识别性质研究	28
2.1 引言	28
2.2 实验部分	28
2.2.1 主要试剂.....	28
2.2.2 主要仪器与试验方法.....	29

2.2.3 主体化合物的合成与表征.....	30
2.2.3.1 配体结构式.....	30
2.2.3.2 配合物合成方法与结构鉴定.....	30
2.2.3.3 热重分析.....	33
2.2.4 晶体结构分析.....	35
2.2.4.1 PTMBHPd晶体结构.....	36
2.2.4.2 DMABTSPd晶体结构.....	37
2.2.4.3 DMABPTSPd 晶体结构	38
2.3 主体化合物性质研究	40
2.3.1 紫外可见吸收光谱.....	40
2.3.1.1 三个配合物的紫外吸收光谱.....	40
2.3.1.2 配合物与阴离子的作用.....	41
2.3.2 荧光发射光谱.....	43
2.3.2.1 配合物和配体在各种溶剂中的荧光发射光谱比较.....	43
2.3.2.2 配合物与阴离子的作用.....	45
2.3.3 核磁滴定.....	47
2.3.4 圆二色性质.....	48
2.4 本章小结	49
参考文献	50
第三章 席夫碱锌配合物的合成、晶体结构及荧光性质研究.....	53
3.1 引言.....	53
3.2 实验部分	53
3.2.1 主要试剂.....	53
3.2.2 主要仪器与试验方法.....	54
3.2.3 主体化合物的合成及表征.....	54
3.2.3.1 配体和配合物结构式.....	54
3.2.3.2 配合物的合成及表征.....	55

3.2.4 热重分析.....	59
3.2.4 晶体结构分析.....	60
3.3 主体化合物性质研究	63
3.3.1 紫外可见吸收光谱.....	63
3.3.2 荧光发射光谱.....	66
3.3.3 与阴离子的作用.....	68
3.4 本章小结	68
参考文献	69
第四章 水杨醛席夫碱衍生物的阴离子识别研究	72
4.1 引言	72
4.2 实验部分	76
4.2.1 主要试剂.....	76
4.2.2 主要仪器与试验方法.....	77
4.2.3 主体化合物的合成与表征.....	77
4.2.3.1 主体化合物结构式.....	77
4.2.3.2 主题化合物合成及结构鉴定.....	77
4.3 结果讨论	79
4.3.1 阴离子诱导受体分子紫外可见吸收光谱的变化.....	79
4.3.2 阴离子诱导受体分子荧光光谱的变化.....	82
4.3.3 阴离子诱导的受体分子核磁共振氢谱的变化.....	86
4.4 其他工作	86
4.4.1 1,5-二(2,3-羟基苯甲醛)双缩二氨基硫脲的合成与性质研究	86
4.4.1.1 合成及晶体结构.....	86
4.4.1.2 阴离子诱导的DBTBD的光谱变化.....	88
4.4.2 1-(4-(二甲氨基)苯亚甲基氨基)-4-(2-甲基)苯基缩氨基硫脲合成及晶体 结构.....	89
4.5 本章小结	90

参考文献	91
第五章 全文工作总结和未来研究工作展望	94
附录一 钯配合物X-射线粉末衍射	96
附录二 锌配合物晶体结构参数	97
附录三	98
攻读硕士学位期间发表的文章	100
致 谢	101

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Contents	
Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	II
Chapter I Introduction	1
1.1 Photoluminescence principle of metal complex	1
1.1.1 Electronic transitions in metal complex.....	1
1.1.2 Luminescence category of metal complex.....	1
1.2 Luminescence metal complex and its applications	3
1.2.1 Luminescence metal complex.....	3
1.2.1.1 Transition d^{10} metal complex	3
1.2.1.2 Platinum d^8 complex	6
1.2.1.3 8-hydroxyquinoline metal complex	7
1.2.1.4 Lanthanide complex.....	8
1.2.2 The applications of luminescence metal complex	9
1.2.2.1 Applications in luminescence materials.....	10
1.2.2.2 Applications in bioanalysis	10
1.2.2.3 Applications in anion recognition	12
1.2.2.4 Applications in other aspects	16
1.3 Objectives of this dissertation	17
References	18
Chapter II Studies on syntheses, crystal structures and anion recognition of Palladium(II) complex	
2.1 Introduction.....	28
2.2 Experimental section	28
2.2.1 Reagents.....	28
2.2.2 Apparatus and experimental method.....	29
2.2.3 Syntheses and characterizations.....	30

2.2.3.1 Molecular structures of the ligands.....	30
2.2.3.2 Syntheses and characterizations of the metal complex.....	30
2.2.3.3 TGA analysis	33
2.2.4 Crystal structures	35
2.2.4.1 Crystal structure of PTMBHPd.....	36
2.2.4.2 Crystal structure of DMABTSPd.....	37
2.2.4.3 Crystal structure of DMABPTSPd.....	38
2.3 Properties of the host complex.....	40
2.3.1 UV absorbion spectra.....	40
2.3.1.1 UV absorbion spectra of the complex.....	40
2.3.1.2 The response of complex to anion	41
2.3.2 Fluorescence emission spectra.....	43
2.3.2.1 Comparison of fluorescence emission spectra of ligands and complexes in solvents.....	43
2.3.2.2 The response of complex to anion	45
2.3.3 ¹ HNMR titration.....	47
2.3.4 CD spectra.....	48
2.4 Summary of this chapter	49
References.....	50
Chapter III Syntheses, crystal structures and fluorensce properties of Zinc complex	53
3.1 Introduction.....	53
3.2 Experimental	53
3.2.1 Reagents.....	53
3.2.2 Apparatus and experimental method.....	54
3.2.3 Syntheses and characterizations.....	54
3.2.3.1 Molecular structures of the ligands and complexes.....	54
3.2.3.2 Syntheses and characterizations of the metal complex.....	55
3.2.4 TGA analysis.....	59

3.2.4 Crystal structures	59
3.3 Properties of the Zinc complexes	63
3.3.1 UV absorption spectra.....	63
3.3.2 Fluorescence emission spectra.....	66
3.3.3 The response of complex to anion	68
3.4 Summary of this chapter	68
References	69
Chapter IV Studies on anion recognition of salicylaldehyde thiourea shiff base.....	72
4.1 Introduction.....	72
4.2 Experimental	76
4.2.1 Reagents.....	76
4.2.2 Apparatus and experimental method.....	77
4.2.3 Syntheses and characterizations.....	77
4.2.3.1 Molecular structures of the host compounds	77
4.2.3.2 Syntheses and characterizations of the host compounds	77
4.3 Results and discussions.....	79
4.3.1 UV-Vis spectra response to anions of receptors.....	79
4.3.2 Fluorescence spectra response to anions of receptors	82
4.3.3 ¹ HNMR spectra response to anions of receptors	86
4.4 Others.....	86
4.4.1 Synthesis and properties of 1,5-bis(2,3-dihydroxybenzylidene) thiocarbonohydrazide	86
4.4.1.1 Syntheses and crystal structures.....	86
4.4.1.2 UV and fluorescence spectra response to anions of DBTBD	88
4.4.2 Synthesis and crystal structure 2-(4-(dimethylamino)benzylidene) -N-o-tolyhydrazinecarbothioamide	89
4.5 Summary of this chapter	90
References	91

Chapter V Summary of the thesis and outlook of research.....	94
Appendix I XRD spectra of Palladium(II) complexes	96
Appendix II Parameters of crystal structures of Zinc complexes...	97
Appendix III	98
Publications list during master study	100
Acknowledgement.....	101

厦门大学博硕士论文摘要库

摘要

发光金属配合物一直是无机光化学领域的研究热点之一，设计和合成发光颜色可调控的稳定的金属配合物具有重要的理论和现实意义。发光金属配合物在 LEDs 材料，生物分析荧光探针，气敏、光敏传感，光催化产氢和离子识别中有着很广泛的应用。席夫碱衍生物是一类由醛或酮和胺、肼、脒及其衍生物缩合而成的化合物，是一类含有多个配位点的配体。通过在醛或酮和胺、肼、脒引入不同的发光基团就可以得到不同发光性质的金属配合物。

四配位的钡配合物在有机催化和生物活性方面有独特的应用，本文设计合成了一类缩氨基硫脲席夫碱钡的配合物，并获得了其晶体结构。研究了此类配合物紫外可见吸收光谱和荧光发射光谱以及阴离子加入对其光谱性质的影响，并对阴离子诱导配合物的荧光发射增强作用进行了探究，为该类席夫碱钡配合物的潜在应用提供了基础理论数据。

水杨醛类席夫碱具有多种配位方式，利用此类配体可以得到多种功能性配合物。本文合成了三个多羟基的席夫碱，得到了一系列八核锌配合物并获得了晶体结构。研究了此类物质的荧光性质及热稳定性，对设计合成在光致发光材料方面具有应用价值的席夫碱锌配合物提供了实验依据。

水杨醛缩硫脲类席夫碱具有多个氢键结合位点，是一类经典的阴离子识别受体。在此基础上本文设计合成了三个水杨醛衍生物缩二氨基硫脲席夫碱，并通过质谱、核磁共振氢谱、元素分析、红外光谱等对其进行表征。研究了有机相中此类受体分子对各种阴离子的响应，发现 1-(2-羟基苯甲醛)-5-(2-甲氧基苯基苯甲醛)双缩二氨基硫脲 (HBMTBD) 和 1,5-二(2,3-二羟基苯甲醛)双缩二氨基硫脲 (HBTBD) 对低浓度的 SO_4^{2-} 有选择性响应，并通过一系列实验研究了阴离子和受体分子的作用机制，系阴离子和受体分子之间以静电吸引起协同作用的氢键模式，创新性的实现了中性受体分子在质子性溶剂中对碱性较弱的 SO_4^{2-} 的选择性识别作用。

关键词：金属配合物 荧光 席夫碱 阴离子识别

Abstract

Luminescence metal complexes are a fascinating class of molecules that have found applications in many areas of photochemistry, LED materials, bio-analysis, gas-sensitive or photo-sensitive sensor, photocatalytic and ion recognition. Therefore, the design and synthesis of light-emitting color adjustable and stable metal complexes has important theoretical and practical significance. Schiff base derivatives, prepared by condensation of aldehydes or ketones with amines, hydrazine, urea and its derivatives, is a class of ligands with multiple coordination points. Metal complexes with different luminescent properties can be obtained by introducing different chromophores into the ligands.

Many Palladium(II) square-planar complexes have been synthesized owing to the large variety of applications involved as catalysts and the discovery of the anticancer activity of some of them. Herein, a class of thiosemicarbazide and Pd(II) complexes are obtained. Pd(II)-thiosemicarbazide complexes are detailedly studied by UV and fluorescence spectra. The complexes, DMABTSPd (Bis(2-(4-(dimethylamino)benzylidene)hydrazinecarbothioamide)palladium(II)) and DMABPTSPd(Bis(2-(4-(dimethylamino)benzylidene)-N-phenylhydrazinecarbothioamide)palladium(II)) were found fluorescence enhancement response to F^- , SO_4^{2-} , Ac^- and $H_2PO_4^-$. The mechanism of anion binding mode proposed provides experimental evidence for its further applications.

Ligands derived from 3-hydroxysalicylaldehyde and several simple diamines which can bind metal ions with their inner N_2O_2 and outer O_4 sites were used to prepare octanuclear zinc(II) complexes and obtained such octanuclear zinc(II) complexes crystal structures. The UV and fluorescence spectra of such ligands and their complexes were studied, and the strong fluorescence properties and thermal stability of the complexes at room temperature provide a basic experimental evidence to the design of photoluminescence materials.

Salicylaldehyde thiourea Schiff base with multiple hydrogen binding sites, is a group of classic anion receptors. In this paper, three bis-thiosemicarbazone Schiff base

are synthesized and characterized by ^1H NMR, EA, Mass, IR. The UV and fluorescence spectra of such receptor molecules were found sensitive to low concentrations of SO_4^{2-} . A series of experiments show that the mechanism of the interactions between anions and receptors is in essence of the hydrogen bonding interactions assisted by electrostatic interactions. Selective recognition of the weaker alkaline SO_4^{2-} was realized by the neutral receptors in protic solvents.

Key words: Metal complex Fluorescence Schiff base Anion recognition

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

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