

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520091151310

UDC

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

**Ag(I)/Cu(II)-多酸-多氮唑类配位聚合物的
水热合成及荧光性质研究**

**Syntheses, Fluorescent Properties of Ag(I)/Cu(II)-POMs-
azolate Coordination Polymers**

梁 敏 霞

指导教师姓名: 任 艳 平 教 授

专业名称: 分 析 化 学

论文提交日期: 2 0 1 2 年 6 月

论文答辩日期: 2 0 1 2 年 6 月

学位授予日期: 2 0 1 2 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2012年6月



**Syntheses, Fluorescent Properties of Ag(I)/Cu(II)-POMs-
azolate Coordination Polymers**

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Degree of Master Philosophy

By

Min-Xia Liang

Supervised by

Prof. Yan-Ping Ren

Department of Chemistry

Xiamen University

June, 2012

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(龙腊生教授、郑兰荪院士)课题(组)的研究成果,获得(龙腊生教授、郑兰荪院士)课题(组)经费或实验室的资助,在(任艳平教授)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 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

目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论.....	1
§1.1 多酸(POMs)及发展的概述.....	1
§1.2 多酸的有机、无机修饰.....	2
§1.3 多酸与有机分子形成的超分子化合物.....	6
§1.4 多酸与有机配体形成的多酸有机配合物.....	7
§1.5 多酸无机-有机官能团化.....	7
§1.6 多酸与金属离子和有机配体形成的配合物.....	8
§1.7 本论文的选题背景与研究内容.....	12
参考文献.....	14
第二章 Ag(I)-多酸-四氮唑配位聚合物的合成与结构.....	22
§2.1 氨基四氮唑与 Ag(I)和杂多酸配合物的合成与结构.....	24
2.1.1 实验部分.....	24
2.1.2 结果与讨论.....	26
§2.2 含弱作用的多酸-四氮唑-Ag(I)配合物的合成与结构.....	33
2.2.1 实验部分.....	33
2.2.2 结果与讨论.....	36
本章小结.....	47
参考文献.....	48
第三章 杂多酸及配体影响的含多酸的配合物合成和结构.....	55
§3.1 杂多酸调控的配合物的合成和结构.....	57
3.1.1 实验部分.....	57
3.1.2 结果与讨论.....	61
§3.2 配体调控的配合物的合成和结构.....	73
3.2.1 实验部分.....	73
3.2.2 结果与讨论.....	75
§3.3 含 Preyssler 型阴离子的配合物合成和结构.....	81
3.3.1 实验部分.....	81
3.3.2 结果与讨论.....	84
本章小结.....	91
参考文献.....	92
附录 1 论文中用到的配体.....	97
附录 2 在学期间发表的论文.....	98
致谢.....	99

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter I Introduction	1
§1.1 The introduction of POMs' development.....	1
§1.2 Organic/Inorganic Derivatives of Polyoxometalate Clusters.....	2
§1.3 Supermolecules composed of POMs and organic compounds.....	6
§1.4 Coordination polymers composed of POMs and organic compounds...	7
§1.5 Inorganic-organic functional of POMs.....	7
§1.6 POMs coordination polymers with POMs/metal ion/ligands.....	8
§1.5 The background and research contents.....	12
References	14
Chapter II Syntheses and structure of Ag(I)-POMs-tetrazole coordination polymers	22
§2.1 Syntheses and structure of 5-amino-tetrazole-Ag(I)-POMs compounds	24
2.1.1 Experimental section.....	24
2.1.2 Results and Discussion.....	26
§2.2 Syntheses and structure of Keggin POMs-tetrazole-Ag(I) coordination polymers with weak interactions.....	33
2.2.1 Experimental section.....	33
2.2.2 Results and Discussion.....	36
Conclusion	47
References	48
Chapter III Syntheses and structure of POMs coordination polymers with the effect of POMs/ligands	55
§3.1 Syntheses and structure of coordination polymers with POMs	

regulation	57
3.1.1 Experimental section	57
3.1.2 Results and Discussion	61
§3.2 Syntheses and structure of coordination polymers with ligand regulation	73
3.2.1 Experimental section	73
3.2.2 Results and Discussion	75
§3.3 Syntheses and structure of coordination polymers with Preyssler anion	81
3.3.1 Experimental section	81
3.3.2 Results and Discussion	84
Conclusion	91
References	92
Appendix 1	97
Appendix 2	98
Acknowledgements	99

摘要

不同结构的有机配位聚合物在催化、吸附等方面具有广泛的应用前景。因此,选择多酸有机配位聚合物的构筑单元时,既要考虑构筑单元的反应性,还要考虑其结构的影响。杂多酸具有纳米尺寸、组成和结构的可调控性以及优良的催化活性,这吸引着人们将它们作为配位聚合物的重要基元之一。杂多酸、有机配体和金属离子的有机结合,丰富了杂多酸配合物的组成和结构单元;多酸-Ag(I)/Cu(II)-有机配合物中的有机配体、Ag(I)/Cu(II)、多酸可能发挥协同作用,使其具有催化、磁性、荧光等性质。

因此,我们在文献调研的基础上,以 Keggin 型、Dawson 型和 Preyssler 型阴离子($\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}^{14-}$)为基本构筑单元,选择多氮唑类配体及过渡金属盐(Ag(I)/Cu(II)),利用水热的方法合成了 14 种新的化合物,通过实验找到了这些配合物合成的最佳条件(反应物配比、溶剂、pH 和温度)。通过 IR,元素分析和单晶 X-射线衍射对晶体结构进行了表征;对化合物(14)中是否含 K^+ 进行了 XPS 表征;对化合物(6)和(13)中是否含 Na^+ 进行了原子吸收光谱表征;对化合物(8)、(12)、(13)的磁性以及化合物(3)、(4)、(14)的荧光性质进行了初步的研究。具体研究内容如下:

1. 氨基四氮唑与 Ag(I)和杂多酸配合物的合成与结构。由 5-氨基-1H-四氮唑(Hatz), AgNO_3 , $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{K}_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ 在水热条件下合成两个化合物(1), (2), 结构分析表明杂多酸的体积及电荷对配合物框架结构孔道的大小及方向有影响。

2. 含弱作用的多酸-四氮唑-Ag(I)配合物的合成与结构。用 5-苯基-1H-四氮唑(Hptz), AgNO_3 , $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 合成了三个具有 $\text{Ag(I)}\dots\pi$, $\text{Ag(I)}\dots\text{Ag(I)}$ 作用的化合物(3)-(5), 据我所知,同时具有这些作用含杂多酸的配位聚合物还是第一次发现。实验进一步说明了这些作用对合成结构多样性和新颖性的配合物具有重要作用。

3. 杂多酸、配体调控的配合物合成和结构。由 5-(2-吡啶基)-1H-四氮唑(H-2-phtz)与 Cu(II)及 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 合成了化合物(6), (7),

由 5-(4-吡啶基)-1H-四氮唑 (H-4-phtz) 与 Cu(II) 及 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{K}_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ 合成了化合物**(8)**-**(10)**, 5-(2-吡啶基)-1H-四氮唑 (H-2-phtz)/5-(4-吡啶基)-1H-四氮唑(H-4-phtz)与 Cu(II)及 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 合成了化合物**(11)**和**(12)**, 分析探讨了不同杂多酸和配体对产物结构的影响。磁性测定结果表明化合物**(8)**和**(12)**是反铁磁的。

4. 含 Preyssler 型阴离子($\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}^{14-}$)的配合物合成和结构。在水热条件下, 由 3-氨基-1H-1,2,4-三氮唑-5-羧酸 (Hatc) 与 Cu(II) 及 $\text{K}_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]/\text{K}_{12.5}\text{Na}_{1.5}[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 合成了化合物**(13)**, 磁性测定结果表明化合物**(13)**是反铁磁的, 由 5-苯基-1H-四氮唑 (Hptz) 与 AgNO_3 及 $\text{K}_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]/\text{K}_{12.5}\text{Na}_{1.5}[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 合成了化合物**(14)**, 探讨了 Preyssler 型阴离子对配合物结构的影响。

关键词: 水热合成 多金属氧酸盐 配位聚合物

Abstract

The organic networks have the structural diversity and a broad application prospects as functional materials (such as catalysis, adsorption). Polyoxometalates (POMs) have widely been regarded as molecular building unit for coordination polymers, on account of its electronic, magnetic, catalytic, and photochemical properties. Efforts have been focused on the construction of such kind of coordination polymers in the past decades. Up to now, various structures of POM-based coordination polymers have been assembled through POM covalently linked with transition metals and organic ligands, which may have conductive, fluorescent, magnetic and catalytic properties.

Based on the research of literatures, the Keggin/Dawson/Preyssler anion ($\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}^{14-}$) are adopted as the basic building blocks and fourteen new compounds are synthesized by introducing azolate ligands and transition metal salt (Ag(I)/Cu(II)) under the hydrothermal conditions, and the synthetic conditions (ratio of raw materials, solvents, pH and temperature) are studied. All these compounds have been structurally characterized by IR, elemental analyses and X-ray single crystal diffractions, the compound **(14)** by XPS and the compounds **(6)** and **(13)** by atomic absorption spectra (AAS). We study the magnetic properties of the compounds **(8)**, **(12)**, **(13)** and fluorescence of the compounds **(3)**, **(4)**, **(14)**. Specific contents as follows:

1. The syntheses and structures of 5-amino-tetrazole-Ag(I)-polyoxometalates (POMs) compounds. Two compounds **(1)** and **(2)** are synthesized with 5-amino-1H-tetrazole monohydrate, AgNO_3 and $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{K}_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ under hydrothermal syntheses. The structure analyses show that the pores size and direction of compounds are affected by the volume and charge of heteropolyoxometalates.

2. The syntheses and structure of POMs-tetrazole-Ag(I) coordination polymers with weak interactions. Three compounds **(3)**-**(5)** are obtained with

5-phenyl-1H-tetrazole, AgNO_3 and $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{H}_4\text{Si}-\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, which are found for the first time with $(\text{Ag}^{\text{I}})\dots\pi$ and $(\text{Ag}^{\text{I}})\dots(\text{Ag}^{\text{I}})$ interactions. These interactions play an important role in synthesizing these compounds with structural diversity and novelty.

3. POMs and Ligands affect the syntheses and structure of coordination polymers. Seven compounds (**6**)-(**12**) are synthesized with 5-(2-pyridyl)-1H-tetrazole/5-(4-pyridyl)-1H-tetrazole, Cu (II) and POMs. Through the analysis of structure, the influence of POMs and ligands on the structure of these compounds is discussed. Magnetic testing indicates that the compounds (**8**) and (**12**) are antiferromagnetism.

4. The syntheses and structures of coordination polymers with Preyssler anion ($\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}^{14-}$). Two new compounds (**13**), (**14**) are obtained by 3-amino-1H-1, 2, 4-triazole-5-carboxylic acid hydrate/5-phenyl-1H-tetrazole, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AgNO}_3$ and $\text{K}_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]/\text{K}_{12.5}\text{Na}_{1.5}[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{-O}_{110}]\cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Magnetic testing indicates that the compound **13** is antiferromagnetism. The effect of Preyssler anion to the structures of compounds are discussed.

Keywords: Hydrothermal Syntheses; Polyoxometalates(POMs); Coordination Polymers

第一章 绪论

§1.1 多酸(POMs)及发展的概述

多金属氧酸盐 (Polyoxometalates, 简称 POMs) 是一大类含高氧化态过渡金属的金属-氧簇合物, 又称为多酸。其组成元素从最初的 V、Mo 和 W 等丰产元素已拓展到现在的涵盖元素周期表上的几十种元素, 但是就其应用性来讲, 含 V、Mo 和 W 的金属-氧簇合物应用较为广泛。这些高价的多金属氧酸盐具有强酸性和强氧化性, 因此随着研究的不断深入, 其应用范围也在不断的扩大, 它们在高效催化材料、电磁材料等领域中有着广泛的研究与应用^[1-8]。杂多酸阴离子通常用 $[X_xM_mO_y]^{q-}$ 表示, 其中 X 为杂原子(中心原子), M 为配原子(多原子)。用作杂原子的元素包括全部的第一系列过渡元素, 几乎全部的第二、三系列过渡元素, 再加上 B、Al、Ga、Si、Ge、Sn、P、As、Sb、Bi、Se、Te、I 等, 而 Mo、W、V、Nb、Ta 则作为配位原子, 具有不同价态的杂原子与具有不同价态的配位原子结合组成了种类繁多的杂多酸配合物。王恩波等编著的《多酸化学导论》一书^[2]及有关文献中对经典多酸的分类、结构、合成方法及其物理化学性质都做了详尽的描述, 不再赘述。随着科学技术水平的发展和人们认识的逐渐深化, POMs 化学得到了迅速的发展。由于 POMs 配合物丰富的拓扑结构、独特性质和潜在的多方面应用背景, 吸引着越来越多的人从不同角度对其进行研究。

多酸阴离子可以发生以下反应 (1) 多酸与有机基团的作用, 如多酸亚胺类衍生物; (2) 多酸与金属离子的作用形成配合物或分立结构的配合物; (3) 多酸阴离子的表面氧原子与有机金属基团中的金属配位, 即多酸的有机金属衍生化; (4) 多酸阴离子为强的电子受体与含有共轭 π 键的有机电子给体作用形成电荷转移配合物或氢键和其它弱作用形成超分子化合物; (5) 有机配体直接配位于多酸中的配原子上; (6) 多酸与过渡金属离子和有机配体形成配合物。下面先来简单了解多酸的各种反应及其产物。

§1.2 多酸的有机、无机修饰

人们通过实验发现对经典多酸进行修饰,可以得到具有潜在用途的化合物。对多酸进行组成及结构修饰是 POMs 化学的一个研究热点。

1.2.1 多酸的有机修饰

多酸的有机修饰,实际上是含特殊的多酸官能团的有机化合物可以发生类似有机物的经典有机化学反应。在诸多的有机修饰中,有机亚胺衍生物引起人们的极大兴趣,因为有机 π 电子能把它们的结合力延伸到无机框架中形成强的 d- π 键。有机亚胺衍生物是有机-无机杂化材料的一个重要分支。

多酸亚胺衍生物实质上多酸作为一种特殊的官能团的有机化合物,应当可以发生类似有机物的经典有机化学反应。多酸亚胺衍生物的应用包括取代、加成、聚合、消去、氧化、还原反应,例如 Heck 偶联反应,双脱氢的偶联反应。多酸有机亚胺衍生物代表性的研究学者是 Maatta, Errington, Proust, 和美国的彭中华。Maatta 课题组通过 X 射线衍射给出了多酸亚胺衍生物的结构^[14], Proust 在这一方面做了综述^[15]。要是使亚胺基上的 N 原子取代多阴离子上的 O 原子,所需条件苛刻,合成配合物的产率低,还掺杂无法提纯的问题,2004 年彭中华课题组与清华大学的魏永革合作发明了一种方法,利用二环己基碳二亚胺(DCC)催化剂,简化了反应条件,提高了反应速率,并得到了较高的产率^[16]。魏永革课题组在 2008 年报道了^[17]使用 DCC 催化剂,使亚胺基上的 N 原子取代 POMs 上的桥联 O 原子,得到了三个配合物 $[\text{Mo}_6\text{O}_{16}(\text{2,6-Me}_2\text{-NC}_6\text{H}_3)_2(\mu_2\text{-2,6-Me}_2\text{-NC}_6\text{H}_3)]^{2-}$ (3-Ar-III) 和 $[\text{Mo}_6\text{O}_{14}(\text{2,6-Me}_2\text{-NC}_6\text{H}_3)_4(\mu_2\text{-2,6-Me}_2\text{-NC}_6\text{H}_3)]^{2-}$ (5-Ar-II, 5-Ar-I 与 5-Ar-II 是同构的),亚胺取代桥联 O 原子的结构,如图 1.1 所示。该课题组又在 2012 年合成了两个缺位的有机亚胺衍生物,这个工作实现了多酸亚胺衍生物共价修饰研究领域的拓展,由同多酸到缺位同多酸及缺位杂多酸的转化,如图 1.2 所示^[18]。

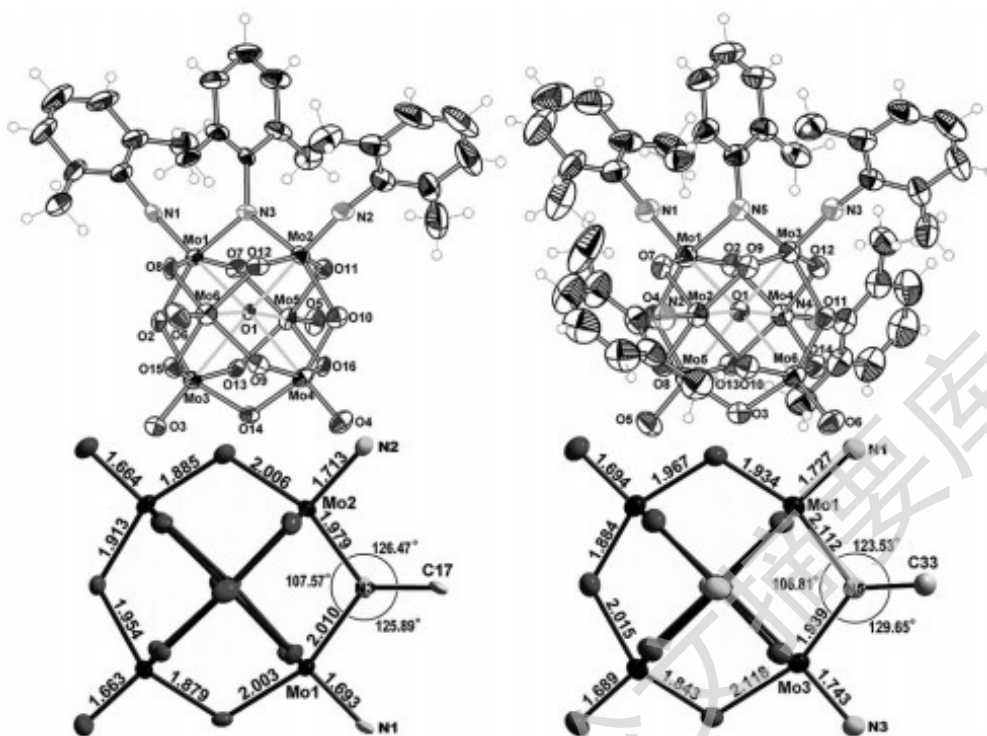


图 1.1 3-Ar-III 的阴离子结构图(左)和 5-Ar-II 的阴离子结构图(右)

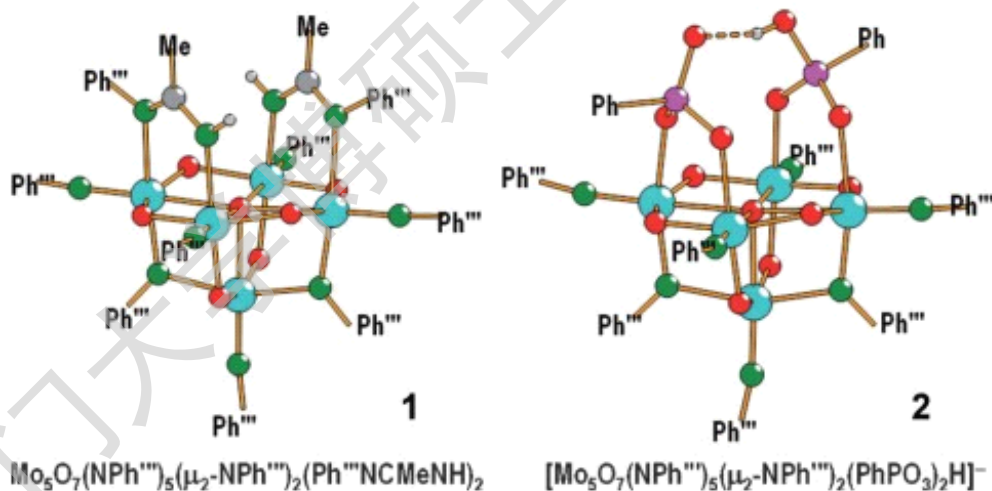


图 1.2 有机亚胺取代的 **1** 六核钼酸盐及 **2** 苯基硫酸盐衍生物

前面简单介绍了 POMs 有机衍生化研究情况。通过文献检索我们发现用于有机衍生化研究的 POMs 种类有限，主要是钼氧簇合物，最重要的影响因素是反应过程中的催化剂，虽然也得到了一些有机衍生物如多酸亚胺衍生物，但是这些配合物的性质研究的还是很少。在不远的将来，我们期待 POMs-有机杂化材料能在性质方面的研究会有所突破。

1.2.1 多酸的无机修饰

用过渡金属离子(如 $M = \text{Mn(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cr(III)}, \text{Fe(III)}, \text{Pt(IV)}, \text{Pd(IV)}, \text{Au(III)}$)来取代 POMs 机构中的 Mo 或 W 形成多元取代多金属 POMs, 如 $[\text{XMW}_{11}\text{O}_{40}]^n$, 这样不仅可以引入潜在的催化中心, 还可以引入磁性金属。

饱和的 Keggin 结构和 Dawson 结构多酸阴离子深度降解时, 可失去不同个数的 MO_6 基团, 形成不同的缺位杂多酸, 这种多酸具有一定的配位能力, 可与金属离子作用得到其衍生物。Hill 课题组报道了 $\text{Pt(IV)}^{[19]}, \text{Pd(IV)}^{[20]}, \text{Au(III)}^{[21]}$ 单取代的缺位杂多酸配合物, Cronin 课题组报道了混合价态 Mn 取代的配合物^[22], 稀土离子^[23]取代的或者异金属^[24](如 3d-4f)取代的配合物, 德国的 Kortz 课题组 2005 年报道了一个含 20 个 Cu 轮型结构的巨阴离子 $[\text{Cu}_{20}\text{Cl}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{25-}$, 这个笼型结构的配合物在主-客体化学、离子交换、气体储存、催化以及药物等方面可能具有潜在用途^[25]。Kortz 在 2009 年报道了 $[\text{Cu}_{20}\text{Cl}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{25-}$ 分子中间的 Cl 可由 I⁻ 或者 Br⁻ 取代的晶体配合物^[86], 验证了卤素阴离子交换的能量比 $[\text{X}^n\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{(15-n)}$ 中间阳离子 (Na^+ 可以由 Ca^{2+} 、Ln(III) 等取代) 交换的能量要高。王恩波课题组对缺位 $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$ 分子有一定的研究, 该课题组报道了^[26-29] 一系列由 $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$ 分子组装的二聚、三聚、四聚等的配合物, 并得到了一些多酸无机修饰的配合物。福建物构所的杨国昱课题组深入研究了缺位的 $\{\text{PW}_9\}$ 分子, 该课题组^[30-33] 报道了一系列以 $\{\text{PW}_9\}$ 分子为前驱体的配合物。这些缺位的杂多酸通过组装可以得到一些新的经过修饰的含多酸的配合物。

随着多酸无机修饰的发展, 人们也越来越关注异金属(如 3d-4f)取代的配合物, 异金属含多酸的配合物中的各个金属部分可能协同发挥多金属的性质。Santiago 在水热条件下得到了一些含多酸的 3d-4f 配合物^[34]。除了催化和光学性质, 人们更关注的是这些配合物的磁性。王恩波课题组得到了两个含有六个 3d-4f 异金属离子的配合物^[35], $(\text{H}_2\text{en})_6\text{Na}_{15}\text{K}_9[\text{Dy}_6\text{Fe}_6(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{38})_6] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ (1) 和 $\text{K}_{13}\text{Na}_{17}[\text{H}_2\text{en}]_3[\text{Tb}_6\text{Fe}_6(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{38})_6] \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ (2), 化合物 1 和 2 是同构的, 如图 1.3 所示。这两个化合物是反铁磁的, 反应中的有机配体、pH 值及反应温度对配合物的形成起到了重要的作用。总的来说, 全球研究含多酸的 3d-4f 配合物的课题组不多, 在不远的将来也许可以发挥这些配合物的应用潜能。

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