

学校编码: 10384

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学 号: 20520060153204

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

银-氨基嘧啶衍生物配位聚合物和铂-汞、钯-汞异核  
金属双膦配合物的合成、结构研究与发光性质

Syntheses, Structures and Photoluminescences of  
Ag-aminopyrimidines Coordination Polymers and Pt-Hg &  
Pd-Hg Heterometallic Diphosphine Complexes

骆耿耿

指 导 教 师 姓 名: 黄荣彬教授  
郑兰荪教授

Prof. Richard Eisenberg

专 业 名 称: 无 机 化 学

论 文 提 交 日 期: 2009 年 11 月

论 文 答 辩 日 期: 2009 年 11 月

学 位 授 予 日 期: 2009 年 月

答 辩 委 员 会 主 席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2009 年 11 月



**Syntheses, Structures and Photoluminescences of  
Ag-aminopyrimidines Coordination Polymers and Pt-Hg &  
Pd-Hg Heterometallic Diphosphine Complexes**

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

By

**Geng-Geng Luo**

Supervised by

**Prof. Rong-Bin Huang, Prof. Lan-Sun Zheng**

**& Prof. Richard Eisenberg**

Department of Chemistry

Xiamen University

Nov., 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( )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

中文摘要	i
Abstract	iii
第一章 前言	1
1.1 配位化学概述	1
1.2 配位聚合物	1
1.2.1 配位聚合物的拓扑结构	2
1.2.2 影响配位聚合物自组装的主要因素	3
1.2.2.1 金属离子的影响	3
1.2.2.2 配体的影响	4
1.2.2.2.1 含氮杂环类配体的配位聚合物	4
1.2.2.2.2 含羧酸类配体的配位聚合物	8
1.2.2.2.3 含混合配体的配位聚合物	10
1.2.2.3 阴离子对配位聚合物的影响	11
1.2.2.4 反应物对比对配位聚合物结构的影响	12
1.2.2.5 溶剂对配位聚合物结构的影响	12
1.2.2.6 酸碱度对配位聚合物结构的影响	13
1.2.2.7 有机或无机模板分子对配位聚合物结构的影响	13
1.2.3 配位聚合物的合成和研究方法	14
1.2.3.1 配位聚合物的合成方法	14
1.2.3.1.1 溶液中自组装	14
1.2.3.1.2 水热或溶剂热法	14
1.2.3.1.1 离子液体中结晶法	15
1.2.3.2 配位聚合物的研究方法	16
1.2.4 配位聚合物的应用	16
1.3 本论文选题背景及研究内容	17
参考文献	19

<b>第二章 银离子与氨基嘧啶衍生物配位聚合物的结构调控</b> .....	<b>25</b>
<b>2.1 AgNO<sub>3</sub>与2-氨基嘧啶衍生物自组装</b> .....	<b>26</b>
2.1.1 实验部分.....	26
2.1.1.1 试剂信息.....	26
2.1.1.2 实验仪器及测试条件.....	26
2.1.1.3 化合物的合成.....	26
2.1.1.3.1 化合物[Ag(L <sub>1</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ] (1)的合成.....	26
2.1.1.3.2 化合物[Ag <sub>4</sub> (L <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] (2)的合成.....	26
2.1.1.3.3 化合物[Ag(L <sub>3</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ] (3)的合成.....	27
2.1.1.3.4 化合物[Ag <sub>3</sub> (L <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] (4)的合成.....	27
2.1.1.3.5 化合物[Ag(L <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ] (5)的合成.....	27
2.1.1.4 晶体结构测定.....	27
2.1.2 结果与讨论.....	29
2.1.2.1 晶体结构分析.....	29
2.1.2.1.1 化合物[Ag(L <sub>1</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ] (1).....	29
2.1.2.1.2 化合物[Ag <sub>4</sub> (L <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] (2).....	30
2.1.2.1.3 化合物[Ag(L <sub>3</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ] (3).....	32
2.1.2.1.4 化合物[Ag <sub>3</sub> (L <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] (4).....	33
2.1.2.1.5 化合物[Ag(L <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ] (5).....	35
2.1.2.2 化合物1-5的荧光性能.....	37
2.1.3 结论.....	37
<b>2.2 AgClO<sub>4</sub>与2-氨基嘧啶衍生物自组装</b> .....	<b>38</b>
2.2.1 实验部分.....	38
2.2.1.1 试剂信息.....	38
2.2.1.2 实验仪器及测试条件.....	38
2.2.1.3 化合物的合成.....	38
2.2.1.3.1 化合物[Ag <sub>2</sub> (L <sub>1</sub> ) <sub>3</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] (6)的合成.....	38
2.2.1.3.2 化合物[Ag <sub>2</sub> (L <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] (7)的合成.....	39
2.2.1.3.3 化合物[Ag <sub>5</sub> (L <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (8)的合成.....	39

2.2.1.3.4 化合物 $[\text{Ag}(\text{L}_3)(\text{ClO}_4)]_n$ ( <b>9</b> )的合成	39
2.2.1.3.5 化合物 $[\text{Ag}(\text{L}_4)(\text{ClO}_4)]_n$ ( <b>10</b> )的合成	39
2.2.1.4 晶体结构测定	40
2.2.2 结果与讨论	41
2.2.2.1 晶体结构分析	41
2.2.2.1.1 化合物 $[\text{Ag}_2(\text{L}_1)_3(\text{ClO}_4)_2]$ ( <b>6</b> )	41
2.2.2.1.2 化合物 $[\text{Ag}_2(\text{L}_2)_4(\text{ClO}_4)_2]$ ( <b>7</b> )	42
2.2.2.1.3 化合物 $[\text{Ag}_5(\text{L}_2)_6(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ ( <b>8</b> )	42
2.2.2.1.4 化合物 $[\text{Ag}(\text{L}_3)(\text{ClO}_4)]_n$ ( <b>9</b> )	46
2.2.2.1.5 化合物 $[\text{Ag}(\text{L}_4)(\text{ClO}_4)]_n$ ( <b>10</b> )	47
2.2.2.2 化合物 <b>6-10</b> 的荧光性能	49
2.2.3 结论	49
<b>2.3 <math>\text{AgCF}_3\text{SO}_3(\text{AgCF}_3\text{CO}_2)</math>与 2-氨基嘧啶衍生物自组装</b>	<b>50</b>
2.3.1 实验部分	50
2.3.1.1 试剂信息	50
2.3.1.2 实验仪器及测试条件	50
2.3.1.3 化合物的合成	50
2.3.1.3.1 化合物 $[\text{Ag}(\text{L}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$ ( <b>11</b> )的合成	50
2.3.1.3.2 化合物 $[\text{Ag}_4(\text{L}_2)_4(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4]_n$ ( <b>12</b> )的合成	50
2.3.1.3.3 化合物 $[\text{Ag}(\text{L}_3)][\text{Ag}(\text{L}_3)(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ ( <b>13</b> )的合成	50
2.3.1.3.4 化合物 $[\text{Ag}_2(\text{L}_4)_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ ( <b>14</b> )的合成	51
2.3.1.3.5 化合物 $[\text{Ag}(\text{L}_4)(\text{CF}_3\text{CO}_2)]_n$ ( <b>15</b> )的合成	51
2.3.1.4 晶体结构测定	51
2.3.2 结果与讨论	53
2.3.2.1 晶体结构分析	53
2.3.2.1.1 化合物 $[\text{Ag}(\text{L}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$ ( <b>11</b> )和 $[\text{Ag}_4(\text{L}_2)_4(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4]_n$ ( <b>12</b> )	53
2.3.2.1.2 化合物 $[\text{Ag}(\text{L}_3)][\text{Ag}(\text{L}_3)(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ ( <b>13</b> )	55
2.3.2.1.3 化合物 $[\text{Ag}_2(\text{L}_4)_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ ( <b>14</b> )和 $[\text{Ag}(\text{L}_4)(\text{CF}_3\text{CO}_2)]_n$ ( <b>15</b> )	58

2.2.2.2 化合物 11-15 的荧光性能	60
2.2.3 结论	60
参考文献	61
<b>第三章 对称性芳香羧酸配体对银-氨基嘧啶衍生物体系结构调控的影响</b>	<b>67</b>
<b>3.1 实验部分</b>	<b>67</b>
3.1.1 试剂信息	67
3.1.2 实验仪器及测试条件	67
3.1.3 化合物的合成	68
3.1.3.1 化合物 $[\text{Ag}_3(\text{BTC})(\text{APYM})_2]_n$ (16)的合成	68
3.1.3.2 化合物 $[\text{Ag}(\text{BTC})_{1/3}(\text{ADMP})]_n$ (17)的合成	68
3.1.3.3 化合物 $[\text{Ag}(\text{BDC})_{1/2}(\text{ADMP})]_n$ (18)的合成	68
3.1.4 晶体结构测定	69
<b>3.2 结果与讨论</b>	<b>70</b>
3.2.1 化合物 16-18 的合成讨论	70
3.2.2 晶体结构分析	71
3.2.2.1 化合物 $[\text{Ag}_3(\text{BTC})(\text{APYM})_2]_n$ (16)	71
3.2.2.2 化合物 $[\text{Ag}(\text{BTC})_{1/3}(\text{ADMP})]_n$ (17)	74
3.2.2.3 化合物 $[\text{Ag}(\text{BDC})_{1/2}(\text{ADMP})]_n$ (18)	75
3.2.3 化合物 16-18 的荧光性能	77
<b>3.3 结论</b>	<b>78</b>
参考文献	78
<b>第四章 <math>\text{Pt}^+</math>-<math>\text{Hg}^{2+}</math>和 <math>\text{Pd}^+</math>-<math>\text{Hg}^{2+}</math> 异金属双膦配合物的元件组装</b>	<b>84</b>
<b>4.1 实验部分</b>	<b>84</b>
4.1.1 试剂信息	84
4.1.2 实验仪器及测试条件	84
4.1.3 配合物的合成	85
4.1.3.1 配合物 $[\text{HgPt}_2(\text{dppp})_2(\mu_3\text{-Cl})_2\text{I}_2](\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})(19)$	85



4.1.3.2 配合物 Pt(dppp)(NCS) <sub>2</sub> ( <b>20</b> )的合成	85
4.1.3.3 配合物 Hg <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -Cl) <sub>2</sub> (dppp) <sub>2</sub> I <sub>4</sub> ( <b>21</b> )的合成	85
4.1.3.4 化合物 Ag <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> ( <b>22</b> )和 Ag <sub>2</sub> I <sub>2</sub> (Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> ( <b>23</b> )	85
4.1.4 晶体结构测定	86
<b>4.2 结果与讨论</b>	<b>89</b>
4.2.1 Pt <sup>+</sup> -Hg <sup>2+</sup> ( <b>19</b> ), Pd <sup>+</sup> -Hg <sup>2+</sup> ( <b>21</b> )异核金属配合物的合成讨论	89
4.2.2 晶体结构分析	90
4.2.2.1 配合物 [HgPt <sub>2</sub> (dppp) <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -Cl) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ](DMF)(H <sub>2</sub> O) ( <b>19</b> )的结构	90
4.2.2.2 配合物 Pt(dppp)(NCS) <sub>2</sub> ( <b>20</b> )的结构	91
4.2.2.3 配合物 Hg <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -Cl) <sub>2</sub> (dppp) <sub>2</sub> I <sub>4</sub> ( <b>21</b> )的结构	93
4.2.3 异核金属配合物的活性元件组装机理	94
4.2.3.1 Pt <sup>+</sup> -Hg <sup>2+</sup> 异核三金属配合物的组装机理	94
4.2.3.2 Pd <sup>+</sup> -Hg <sup>2+</sup> 异核四金属配合物的组装机理	95
4.2.3.3 双核银化合物 <b>22</b> , <b>23</b> 的单晶结构	98
4.2.4 异核金属配合物的发光性能	99
<b>4.3 本章小结</b>	<b>100</b>
<b>参考文献</b>	<b>101</b>
<b>第五章 基于卤代 BODIPY 衍生物为光敏剂的可见光解水释氢</b>	<b>105</b>
<b>5.1 实验部分</b>	<b>108</b>
5.1.1 试剂信息	108
5.1.2 实验仪器及测试条件	109
5.1.3 化合物 <b>24-28</b> 的合成	110
5.1.4 光催化水释氢实验	111
5.1.5 含 BDPI 敏化剂体系的量子产率测定	111
<b>5.2 结果与讨论</b>	<b>112</b>
5.2.1 晶体结构分析	112
5.2.2 BDPX (X = H( <b>24</b> ), Br( <b>25</b> ), I( <b>26</b> ))的前线轨道结构	113
5.2.3 光催化水释氢研究	114
5.2.3.1 BDPX(X = H, Br, I)-TEOA-Pt/TiO <sub>2</sub> 多相光催化体系	114

5.2.3.1.1 BDPH-TEOA-Pt/TiO <sub>2</sub> 体系·····	114
5.2.3.1.2 BDPX(X=Br, I)-TEOA-Pt/TiO <sub>2</sub> 体系·····	116
5.2.3.1.3 多相光催化分解水制氢气反应机理·····	118
5.2.3.2 BDPX(X=H, Br, I)-TEOA-Co.均相光催化体系·····	119
5.2.3.2.1 BDPX(X=H, Br, I)-TEOA-Co.体系释氢研究·····	119
5.2.3.2.2 荧光猝灭实验·····	122
5.2.3.2.3 BDPI-TEOA-Co.(27)体系光照前后的紫外可见光谱·····	123
5.2.3.2.4 均相光催化分解水制氢气反应机理·····	124
5.3 本章小结·····	124
参考文献·····	126
<b>第六章 总结和展望</b> ·····	<b>128</b>
6.1 国内工作总结与展望·····	128
6.2 国外工作总结与展望·····	129
附录 1 化合物 25, 26 的核磁氢谱·····	131
附录 2 化合物 30, 31 的核磁氢谱、吸收及发射光谱·····	132
攻读博士期间发表的论文·····	134
致谢·····	135

**Table of Contents**

<b>Abstract in Chinese</b> .....	<b>i</b>
<b>Abstract in English</b> .....	<b>iii</b>
<b>Chapter I Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Brief introduction of coordination chemistry</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 Coordination polymers</b> .....	<b>2</b>
1.2.1 Topological structures of coordination polymers.....	3
1.2.2 Main factors of influence on coordination polymers.....	3
1.2.2.1 Metal-ion-dependent.....	3
1.2.2.2 Ligand-dependent.....	4
1.2.2.2.1 Coordination polymers containing N-donor ligands.....	4
1.2.2.2.2 Coordination polymers containing O-donor ligands.....	8
1.2.2.2.3 Coordination polymers containing mixed ligands.....	10
1.2.2.3 Counter-ion-dependent.....	11
1.2.2.4 Influence of the ratio of ligands to metal ions on the structures of coordination polymers.....	12
1.2.2.5 Solvent-dependent.....	12
1.2.2.6 pH-dependent.....	13
1.2.2.7 Influence of the organic or inorganic molecules as templates on the structures of coordination polymers.....	13
1.2.3 Synthesis and structural characterization of coordination polymers.....	14
1.2.3.1 Synthesis of coordination polymers.....	14
1.2.3.1.1 Self assembly in solution.....	14
1.2.3.1.2 Hydrothermal or solvothermal methods.....	14
1.2.3.1.1 Crystallization in ionic liquid.....	15
1.2.3.2 Structural characterization of coordination polymers.....	16
1.2.4 Application of coordination polymers.....	16
<b>1.3 The working-out of the subject</b> .....	<b>17</b>
<b>References</b> .....	<b>19</b>
<b>Chapter II Structural study in the self-assembly system of silver(I) aminopyrimidyl derivatives</b> .....	<b>25</b>

<b>2.1 Structural diversity in the (AgNO<sub>3</sub>-2-aminopyrimidyl derivatives) system</b>	<b>26</b>
2.1.1 Experimental section	26
2.1.1.1 Reagents	26
2.1.1.2 Device and instruments	26
2.1.1.3 Synthesis of the compounds	26
2.1.1.3.1 Synthesis of the compound [Ag(L <sub>1</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ] ( <b>1</b> )	26
2.1.1.3.2 Synthesis of the compound [Ag <sub>4</sub> (L <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] ( <b>2</b> )	26
2.1.1.3.3 Synthesis of the compound [Ag(L <sub>3</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ] ( <b>3</b> )	27
2.1.1.3.4 Synthesis of the compound [Ag <sub>3</sub> (L <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> ( <b>4</b> )	27
2.1.1.3.5 Synthesis of the compound [Ag(L <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ] ( <b>5</b> )	27
2.1.1.4 X-ray crystallography	27
2.1.2 Results and discussion	29
2.1.2.1 Single-crystal structural characterization	29
2.1.2.1.1 The compound [Ag(L <sub>1</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ] ( <b>1</b> )	29
2.1.2.1.2 The compound [Ag <sub>4</sub> (L <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] ( <b>2</b> )	30
2.1.2.1.3 The compound [Ag(L <sub>3</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ] ( <b>3</b> )	32
2.1.2.1.4 The compound [Ag <sub>3</sub> (L <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> ( <b>4</b> )	33
2.1.2.1.5 The compound [Ag(L <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ] ( <b>5</b> )	35
2.1.2.2 The photoluminescence of the compounds 1-5	37
2.1.3 Conclusion	37
<b>2.2 Structural diversity in the (AgClO<sub>4</sub>-2-aminopyrimidyl derivatives) system</b>	<b>38</b>
2.2.1 Experimental section	38
2.2.1.1 Reagents	38
2.2.1.2 Device and instruments	38
2.2.1.3 Synthesis of the compounds	38
2.2.1.3.1 Synthesis of the compound [Ag <sub>2</sub> (L <sub>1</sub> ) <sub>3</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>6</b> )	38
2.2.1.3.2 Synthesis of the compound [Ag <sub>2</sub> (L <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>7</b> )	39
2.2.1.3.3 Synthesis of the compound [Ag <sub>5</sub> (L <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ( <b>8</b> )	39
2.2.1.3.4 Synthesis of the compound [Ag(L <sub>3</sub> )(ClO <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> ] ( <b>9</b> )	39
2.2.1.3.5 Synthesis of the compound [Ag(L <sub>4</sub> )(ClO <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> ] ( <b>10</b> )	39

2.2.1.4 X-ray crystallography.....	40
2.2.2 Results and discussion.....	41
2.2.2.1 Single-crystal structural characterization.....	41
2.2.2.1.1 The compound $[\text{Ag}_2(\text{L}_1)_3(\text{ClO}_4)_2]$ ( <b>6</b> ).....	41
2.2.2.1.2 The compound $[\text{Ag}_2(\text{L}_2)_4(\text{ClO}_4)_2]$ ( <b>7</b> ) .....	42
2.2.2.1.3 The compound $[\text{Ag}_5(\text{L}_2)_6(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ ( <b>8</b> ).....	42
2.2.2.1.4 The compound $[\text{Ag}(\text{L}_3)(\text{ClO}_4)]_n$ ( <b>9</b> ).....	46
2.2.2.1.5 The compound $[\text{Ag}(\text{L}_4)(\text{ClO}_4)]_n$ ( <b>10</b> ).....	47
2.2.2.2 The photoluminescence of the compounds <b>6-10</b> .....	49
2.2.3 Conclusion.....	49
<b>2.3 Structural diversity in the <math>(\text{AgCF}_3\text{SO}_3(\text{AgCF}_3\text{CO}_2)</math>-2-aminopyrimidyl derivatives)system.....</b>	<b>50</b>
2.3.1 Experimental section.....	50
2.3.1.1 Reagents.....	50
2.3.1.2 Device and instruments.....	50
2.3.1.3 Synthesis of the compounds.....	50
2.3.1.3.1 The compound $[\text{Ag}(\text{L}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$ ( <b>11</b> ).....	50
2.3.1.3.2 The compound $[\text{Ag}_4(\text{L}_2)_4(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4]_n$ ( <b>12</b> ) .....	50
2.3.1.3.3 The compound $[\text{Ag}(\text{L}_3)][\text{Ag}(\text{L}_3)(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ ( <b>13</b> ).....	50
2.3.1.3.4 The compound $[\text{Ag}_2(\text{L}_4)_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ ( <b>14</b> ).....	51
2.3.1.3.5 The compound $[\text{Ag}(\text{L}_4)(\text{CF}_3\text{CO}_2)]_n$ ( <b>15</b> ).....	51
2.3.1.4 X-ray crystallography.....	51
2.3.2 Results and discussion.....	53
2.3.2.1 Single-crystal structural characterization.....	53
2.3.2.1.1 The compounds $[\text{Ag}(\text{L}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$ ( <b>11</b> ) and $[\text{Ag}_4(\text{L}_2)_4(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4]_n$ ( <b>12</b> ).....	53
2.3.2.1.2 The compound $[\text{Ag}(\text{L}_3)][\text{Ag}(\text{L}_3)(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ ( <b>13</b> ).....	55
2.3.2.1.3 $[\text{Ag}_2(\text{L}_4)_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ ( <b>14</b> ) and $[\text{Ag}(\text{L}_4)(\text{CF}_3\text{CO}_2)]_n$ ( <b>15</b> ) .....	58
2.3.2.2 The photoluminescence of the compounds <b>11-15</b> .....	60
2.2.3 Conclusion.....	60
<b>References.....</b>	<b>61</b>
<b>Chapter III Influence of symmetric benzene-polycarboxylate acids on the structures of previous silver-aminopyrimidyl</b>	

<b>derivative system</b> .....	<b>67</b>
<b>3.1 Experimental section</b> .....	<b>67</b>
3.1.1 Reagents.....	67
3.1.2 Device and instruments.....	67
3.1.3 Synthesis of the compounds.....	68
3.1.3.1 Synthesis of the compound $[\text{Ag}_3(\text{BTC})(\text{APYM})_2]_n$ ( <b>16</b> ).....	68
3.1.3.2 Synthesis of the compound $[\text{Ag}(\text{BTC})_{1/3}(\text{ADMP})]_n$ ( <b>17</b> ).....	68
3.1.3.3 Synthesis of the compound $[\text{Ag}(\text{BDC})_{1/2}(\text{ADMP})]_n$ ( <b>18</b> ).....	68
3.1.4 X-ray crystallography.....	69
<b>3.2 Results and discussion</b> .....	<b>70</b>
3.2.1 The discussion on synthesis of compounds <b>16-18</b> .....	70
3.2.2 Single-crystal structural characterization.....	71
3.2.2.1 The compound $[\text{Ag}_3(\text{BTC})(\text{APYM})_2]_n$ ( <b>16</b> ).....	71
3.2.2.2 The compound $[\text{Ag}(\text{BTC})_{1/3}(\text{ADMP})]_n$ ( <b>17</b> ).....	74
3.2.2.3 The compound $[\text{Ag}(\text{BDC})_{1/2}(\text{ADMP})]_n$ ( <b>18</b> ).....	75
3.2.3 The photoluminescence of the compounds <b>16-18</b> .....	77
<b>3.3 Conclusion</b> .....	<b>78</b>
<b>References</b> .....	<b>78</b>
<b>Chapter IV Unit construction of heterometallic complexes</b> .....	<b>84</b>
<b>4.1 Experimental section</b> .....	<b>84</b>
4.1.1 Reagents.....	84
4.1.2 Device and instruments.....	84
4.1.3 Synthesis of the complexes.....	85
4.1.3.1 Synthesis of the complex $[\text{HgPt}_2(\text{dppp})_2(\mu_3\text{-Cl})_2\text{I}_2](\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$ ( <b>19</b> ).....	85
4.1.3.2 Synthesis of the complex $\text{Pt}(\text{dppp})(\text{NCS})_2$ ( <b>20</b> ).....	85
4.1.3.3 Synthesis of the complex $\text{Hg}_2\text{Pd}_2(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{dppp})_2\text{I}_4$ ( <b>21</b> ).....	85
4.1.3.4 Synthesis of complexes $\text{Ag}_2\text{Br}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ ( <b>22</b> ) and $\text{Ag}_2\text{I}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ ( <b>23</b> ).....	85
4.1.4 X-ray crystallography.....	86
<b>4.2 Results and discussion</b> .....	<b>89</b>
4.2.1 The discussion on the synthesis of heterometallic complexes.....	89
4.2.2 Single-crystal structural characterization.....	90
4.2.2.1 The complex $[\text{HgPt}_2(\text{dppp})_2(\mu_3\text{-Cl})_2\text{I}_2](\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$ ( <b>19</b> ).....	90

4.2.2.2 The complex Pt(dppp)(NCS) <sub>2</sub> ( <b>20</b> )	91
4.2.2.3 The complex Hg <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -Cl) <sub>2</sub> (dppp) <sub>2</sub> I <sub>4</sub> ( <b>21</b> )	93
4.2.3 The self-assembly mechanism of heterometallic complexes by unit construction	94
4.2.3.1 The self-assembly mechanism of Pt <sup>+</sup> -Hg <sup>2+</sup> heterometallic complex	94
4.2.3.2 The self-assembly mechanism of Pd <sup>+</sup> -Hg <sup>2+</sup> heterometallic complex	95
4.2.3.3 Single-crystal structural characterization of compounds <b>22</b> , <b>23</b>	98
4.2.4 The photoluminescence of heterometallic complexes	99
<b>4.3 Conclusion</b>	<b>100</b>
<b>References</b>	<b>101</b>
<b>Chapter V BODIPY and its halogenated derivatives for visible light-driven hydrogen production from water</b>	<b>105</b>
<b>5.1 Experimental section</b>	<b>108</b>
5.1.1 Reagents	108
5.1.2 Device and instruments	109
5.1.3 Synthesis of the compounds <b>24-28</b>	110
5.1.4 Hydrogen evolution experiments	111
5.1.5 Quantum yield measurement	111
<b>5.2 Results and discussion</b>	<b>112</b>
5.2.1 Single-crystal structural characterization	112
5.2.2 Frontier orbitals of BDPX (X = H ( <b>24</b> ), Br ( <b>25</b> ), I ( <b>26</b> ))	113
5.2.3 Hydrogen evolution studies	114
5.2.3.1 BDPX(X= H,Br,I)-TEOA-Pt/TiO <sub>2</sub> heterogenous catalytic system	114
5.2.3.1.1 BDPH-TEOA-Pt/TiO <sub>2</sub> system	114
5.2.3.1.2 BDPX(X=Br, I)-TEOA-Pt/TiO <sub>2</sub> system	116
5.2.3.1.3 heterogenous catalytic mechanism of visible light-driven hydrogen production from water	118
5.2.3.2 BDPX(X=H, Br, I)-TEOA-Co.homogenous catalytic system	119
5.2.3.2.1 BDPX(X=H,Br,I)-TEOA-Co.hydrogen evolution studies	119
5.2.3.2.2 Quenching experiments	122
5.2.3.2.3 UV-vis spectra of BDPI-TEOA-Co.( <b>27</b> ) system	123
5.2.3.2.4 homogenous catalytic mechanism of visible light-driven	

hydrogen production from water.....	124
<b>5.3 Conclusion.....</b>	<b>124</b>
<b>References.....</b>	<b>126</b>
<b>Chapter VI Summary and outlook.....</b>	<b>128</b>
<b>6.1 Summary and outlook of the dissertation for my domestic research.....</b>	<b>128</b>
<b>6.2 Summary and outlook of the dissertation for my foreign research.....</b>	<b>129</b>
<b>Appendix 1.....</b>	<b>131</b>
<b>Appendix 2.....</b>	<b>132</b>
<b>Appendix 3.....</b>	<b>134</b>
<b>Acknowledgements.....</b>	<b>135</b>



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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库