

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20051301857

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

钌苯及其衍生物催化芳香酮的氢转移氢化

Ruthenabenzenes and Their Derivations as Catalysts for
Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones

邹 方

指导教师姓名: 章 慧 教 授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2008 年 6 月

论文答辩时间: 2008 年 6 月

学位授予日期: 2008 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2008 年 6 月

Master Dissertation

**Ruthenabenzenes and Their Derivations as Catalysts for
Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones**

Fang Zou

Supervisor
Prof. Hui Zhang

*Department of Chemistry, Xiamen University,
Xiamen, 361005*

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，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的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

- 1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。
- 2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

摘 要

尽管“金属苯”被理论推测和成功合成迄今已 20 多年，也陆续有零散研究发现它们具有一些独特的光、电性能，但由于采用其他合成方法的烦琐和高难度以及所得金属苯化合物的稳定性问题，对其结构与性能关系的系统研究仍很少见报道，而对其潜在应用研究则刚刚起步。厦门大学夏海平教授及其课题组最近成功地合成了稳定的钉苯，该络合物为准八面体构型且含有两个单膦配体，与已发现的通式为 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}-\text{N})]$ ($\text{N}-\text{N}$ =双齿氮配体)的 Ru(II) 催化剂在结构上具有相似性，因此推测钉苯及其衍生物可能应用于某些催化性能研究。本论文主要考察了钉苯体系催化氢转移氢化的性能，并从脯氨酸出发设计合成了一对新的手性三齿氮配体，将其用于催化芳香酮的不对称转移氢化。主要研究内容和结果如下：

1. 首次将钉苯体系应用于催化芳香酮氢转移氢化反应。研究了反应温度、时间和碱添加量等对该体系催化性能的影响。发现在 82 °C 下，反应 36 h，苯乙酮转化率高达 96 %。接着考察了钉苯催化体系对不同苯基烷基酮底物 PhCOR 的催化性能，发现：随着烷基 R 从乙基 < 丙基 < 异丁基 < 环己基的逐渐增大，转化率逐渐降低，最后降至 62 %；对苯环上具有不同取代基的芳香酮底物的研究结果表明：对于给电子基团，如甲基和甲氧基，其转化率均很高，可达 99 %；而对于吸电子取代基氯，邻位取代时，转化率下降至 41 %；当间位取代和对位取代时，转化率却可高达 99 %。用简单的双齿配体 ampy(邻氨基甲基吡啶)与钉苯反应得到新的催化剂，它与钉苯体系相比催化活性有较显著提高。

2. 从天然 L-脯氨酸出发设计合成新的手性三齿氮配体，继而以 D-脯氨酸为原料获得其对映异构体，通过红外、质谱、核磁共振、旋光度和元素分析等对其进行了表征。将所得手性三齿氮配体与钉苯反应制备出一对新型手性钉苯络合物，以核磁共振(^{31}P NMR)、圆二色光谱和电导率测试等进行了表征。

3. 利用新手性三齿氮配体分别与钉苯和其它不同金属中心前驱体组成的混合催化体系，考察其对芳香酮底物的不对称氢转移氢化性能，结果表明，该配体与 $[\text{IrHCl}_2(\text{COD})_2]$ 组成的体系可有效地把多种芳香酮还原成相应的醇，但对映选择性均不高(最高 *e.e.* 值为 51 %)；改变碱添加量和配体用量均未能有效提高其对映选择性；降低底物与催化剂的用量至 10:1 时，对映选择性提高至 51 % *e.e.*。

关键词：钉苯；催化氢转移反应；脯氨酸衍生三齿氮配体。

Abstract

Although metallabenzenes were predicted and successfully synthesized 20 years ago, and then few researches on its photic and electric properties were reported; it was rarely found that metallabenzenes could be as catalysts for transfer hydrogenation of aromatic ketones and this was probably because most ruthenabenzenes are thermally labile at ambient temperature. Recently, Professor Haiping Xia's group has reported the synthesis of stable ruthenabenzenes $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_3)(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_3$. In the solid state, the ruthenabenzenes are air-stable, which is a significant essential for its potential application as catalysts since the complex contains two single phosphorus ligands, which is similar to a series of well-known ruthenium catalysts with a general formula as $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})](\text{N-N} = \text{bidentate nitrogen ligands})$. In this dissertation, we focus on the employments of ruthenabenzenes and their derivates as efficient catalysts for transfer hydrogenation of aromatic ketones and synthesis of a pair of new chiral nitrogen-containing tridentate ligands derived from proline and their applications in the asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones. The main results are obtained as follows:

1. Ruthenabenzenes $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_3)(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_3$ were applied as efficient catalysts for the transfer hydrogenation of aromatic ketones with high yields for the first time. Consequentially, the conversion for acetophenone was as high as 96% after reacting at 82 °C for 36h. It was found that the activity was delicately dependent on the steric bulk of the alkyl group of the substrate PhCOR. When the size of R increased from methyl to cyclohexyl, the conversion decreased rapidly from 96% to 62%. The position of the ring substituent could also influence hydrogenation results. The introduction of a methyl or chlorine in the ortho-position lead to a high conversion, no matter the substituent was electron-donating Me or electron-withdrawing Cl, while that to the para-position lowered the conversion lightly. Among all selected ketones, the best results were achieved in the reduction of 1,1-diphenyl- acetone, 2'-Methylacetophenone and 2'-Chloroacetophenone, all giving > 99% conversion. Finally, ruthenabenzenes was reacted with ampy [2-(aminomethyl)pyridine] to form a new catalytic system, which was much more reactive than the above ruthenabenzenes system.

2. A pair of new chiral nitrogen-containing tridentate ligands L(L)-1 and L(D)-2 [(R) and (S)-N-(pyridin-2-ylmethyl)pyrrolidine-2-carboxamide] derived from L-proline or D-proline were designed and synthesized from an easy way, which have been carefully characterized by IR, NMR, MS, EA and optical rotation. And then, they were reacted with ruthenabenzene respectively to prepare a pair of novel chiral ruthenabenzene complexes, which were characterized by ^{31}P NMR, CD spectra and electric conductivity.

3. The new tridentate ligands were reacted with kinds of Ru, Rh, or Ir precursor complexes in situ to generate different catalytic systems, which were employed in asymmetric transfer hydrogenation of prochiral aromatic ketones. As a result, $[\text{IrHCl}_2(\text{COD})]_2/\text{L(L)-1}$ system could exhibit best activity, which could reduce most aromatic ketones to corresponding alcohols with high yields up to about 90% but only low to moderate *e.e.*'s (up to 51%). Adjusting the amounts of the base or the chiral ligands had little effect on improving enantioselectivity, except the substrate-to-catalyst molar ratio was lowered.

Keywords: Ruthenabenzene; Transfer hydrogenation; Tridentate ligand derived from proline.

目 录

中文摘要	i
Abstract	ii
本文中有关化合物的缩写符号及结构式	iii
第一章 绪论	
1.1 金属苯简介	1
1.2 金属钌络合物在催化反应中的应用	2
1.2.1 催化氢化反应	3
1.2.2 催化氢转移反应	3
1.2.3 催化氧化反应	4
1.2.4 异构化反应	5
1.2.5 烯烃复分解反应	5
1.3 手性及不对称催化	7
1.4 手性配体	10
1.4.1 手性膦配体	11
1.4.2 手性含氮配体	13
1.4.2.1 手性双氮配体	13
1.4.2.2 手性三氮配体	14
1.4.2.3 手性四氮配体	14
1.4.3 手性胺膦配体	15
1.5 芳香酮的不对称催化氢化	15
1.6 本论文选题依据、研究目标和研究内容	16
参考文献	18
第二章 钌苯在芳香酮的催化氢转移氢化反应中的应用	
2.1 实验部分	23
2.1.1 试剂	23
2.1.2 仪器	24
2.1.3 实验步骤	24
2.1.3.1 催化反应的一般步骤	24

2.1.3.2 金属络合物的合成.....	24
2.2 钉苯对芳香酮催化氢转移氢化.....	24
2.2.1 反应温度的影响.....	25
2.2.2 碱添加量的影响.....	25
2.2.3 反应时间的影响.....	26
2.3 其它芳香酮的氢化.....	27
2.3.1 不同苯基烷基酮的催化氢转移氢化.....	27
2.3.2 苯环含取代基的芳香酮的催化氢转移氢化.....	28
2.4 不同金属钉络合物催化苯乙酮氢转移氢化性能比较.....	29
2.5 ampy 取代的钉苯络合物对芳香酮催化氢转移.....	29
2.5.1 反应温度的影响.....	30
2.5.2 碱添加量的影响.....	30
2.5.3 反应时间的影响.....	31
2.5.4 其它芳香酮的氢化.....	32
2.6 本章小结.....	33
参考文献.....	34
第三章 手性三齿氮配体及其钉苯络合物立体选择性合成与表征	
3.1 研究背景.....	36
3.2 实验部分.....	37
3.2.1 试剂.....	37
3.2.1 仪器.....	37
3.3 手性配体及其钉苯络合物的合成及表征.....	38
3.3.1 脯氨酸衍生手性含氮三齿配体的合成和表征.....	38
3.3.2 手性钉苯络合物的合成及非水溶剂中电导率的测定.....	39
3.3.2.1 手性钉苯络合物的合成.....	39
3.3.2.2 手性钉苯络合物非水溶剂中电导率的测定.....	39
3.3.3 手性钉苯络合物立体结构研究.....	40
3.3.3.1 ¹³ P NMR 谱图研究.....	40
3.3.3.2 UV-Vis 与 CD 光谱研究.....	40
3.4 本章小结.....	43
参考文献.....	44
第四章 新型手性三齿氮配体在不对称催化中的应用	
4.1 研究背景.....	45

4.2 实验部分	47
4.2.1 试剂.....	47
4.2.2 仪器.....	48
4.2.3 实验步骤.....	48
4.2.3.1 金属络合物的合成.....	48
4.2.3.2 催化反应的一般步骤.....	49
4.3 苯乙酮的不对称转移氢化	50
4.3.1 中心金属的筛选.....	51
4.3.2 反应温度的影响.....	52
4.3.3 碱添加量的影响.....	53
4.3.4 反应时间的影响.....	54
4.3.5 配体用量对反应的影响.....	55
4.3.6 底物与催化剂用量比对反应的影响.....	55
4.4 其它芳香酮的氢化不对称转移氢化	55
4.5 本章小结	56
参考文献	56
第五章 全文小结和未来研究工作展望	57
附录 I MS 谱图	59
附录 II NMR 谱图	60
附录 III IR 谱图	62
附录 IV GC 谱图	63
附录 V 在学期间发表论文	66
致 谢	67

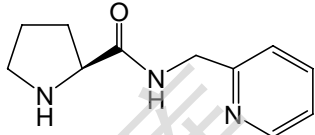
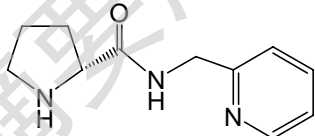
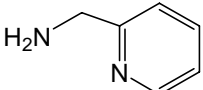
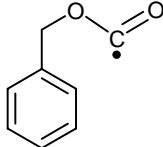
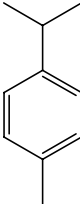
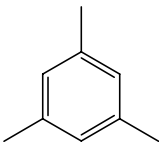
Contents

Abstract in Chinese	i
Abstract in English	ii
List of Abbreviations	iii
1. Introduction	
1.1 Brief Generalization on Metallabenzene	1
1.2 Applications of Ruthenium Complexes as Catalysts	2
1.2.1 Applications in Hydrogenation Reactions.....	3
1.2.2 Applications in Transfer Hydrogenation Reactions.....	3
1.2.3 Applications in Oxygenation Reactions	4
1.2.4 Applications in Isomerization Reactions.....	5
1.2.5 Applications in Olefin Metathesis	5
1.3 Studies on Chirality and Asymmetric Catalysis	7
1.4 Development of Chiral Ligands	10
1.4.1 Chiral Phosphorus Ligands	11
1.4.2 Chiral Nitrogen-containing Ligands	13
1.4.2.1 Chiral Bidentate Nitrogen-containing Ligands	13
1.4.2.2 Chiral Tridentate Nitrogen-containing Ligands	14
1.4.2.3 Chiral Tetradentate Nitrogen-containing Ligands	14
1.4.3 Chiral Aminophosphine Ligands	15
1.5 Asymmetric catalytic hydrogenation of aromatic ketones	15
1.6 The purpose and content of the article	16
References	18
2. Applications of Ruthenabenzenes as Efficient Catalysts for Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones	
2.1 Experimental Section	23
2.1.1 Materials.....	23
2.1.2 Instrumentation	24
2.1.3 Procedures of Experiments.....	24
2.1.3.1 General Procedure for the Transfer Hydrogenation of Ketones.....	24
2.1.3.2 Synthesis of Organometallic Complexes.....	24
2.2 Conditions of Transfer Hydrogenation of Acetophenone	24
2.2.1 Influence of Temperature.....	25
2.2.2 Influence of Addition of KOH.....	25

2.2.3 Influence of Reaction time.....	26
2.3 Results of Transfer Hydrogenation of Other Aromatic Ketones.....	27
2.4.1 Influence of Alkyl Groups.....	27
2.4.2 Influence of Various Substituted Group on Benzene-Ring.....	28
2.4 Comparison with other Ruthenium Complexes on Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones ·	29
2.5 Ampy-substituted Ruthenabenzene for the Transfer Hydrogenation of Ketones	29
2.5.1 Influence of Temperature.....	30
2.5.2 Influence of Addition of KOH.....	30
2.5.3 Influence of Reaction time.....	31
2.5.4 Result of Other Aromatic Ketones.....	32
2.6 Summary of this Chapter.....	33
References.....	34
3.Synthesis and CD Spectra of Novel Chiral Ruthenabenzene Complexes	
3.1 Research Background.....	36
3.2 Experimental Section.....	37
3.2.1 Materials.....	37
3.2.2 Instrumentation	37
3.3 Synthesis and Characteration of Chiral Nitrogen-containing Tridentate Ligand and Novel Chiral Ruthenabenzene Complexes	38
3.3.1 Synthesis and Characteration of Chiral Nitrogen-containing Tridentate Ligand Derived from Proline	38
3.3.2 Synthesis of Novel Chiral Ruthenabenzene Complexes.....	39
3.3.2.1 Procedure for Synthesis of Novel Chiral Ruthenabenzene Complexes	39
3.3.2.2 Conductance of Novel Chiral Ruthenabenzene Complexes in Methanol.....	39
3.3.3 Stereoisomers of Novel Chiral Ruthenabenzene Complexes.....	40
3.3.3.1 ¹³ P NMR Spectra.....	40
3.3.3.2 UV-Vis and CDSpectra.....	40
3.4 Summary of this Chapter.....	43
References.....	44
4. Asymmetric Transfer Hydrogenation by Chiral Nitrogen-containing Tridentate Ligand	
4.1 Research Background.....	45
4.2 Experimental Section.....	47
4.2.1 Materials.....	47
4.2.2 Instrumentation	48
4.2.3 Procedures of Experiments.....	48
4.2.3.1 Synthesis of Organometallic Complexes	48

4.2.3.2 Catalytic Experiment.....	49
4.3 Results and Discussion of Asymmetric Transfer Hydrogenation of Acetophenone.....	50
4.3.1 Selection of Metal Complexes.....	51
4.3.2 Influence of Temperature.....	52
4.3.3 Influence of Addition of KOH.....	53
4.3.4 Influence of Reaction time.....	54
4.3.5 Influence of the Amount of Chiral Ligand	55
4.3.6 Influence of Ratio between Metallic Complexes and Chiral Ligand	55
4.4 Asymmetric Transfer Hydrogenation of Other Aromatic Ketones.....	55
4.5 Summary of this Chapter.....	56
References.....	56
5. Conclusions and Prospects for Further Investigation.....	57
Appendix I MS Spectra	59
Appendix II NMR Spectra	60
Appendix III IR Spectra.....	62
Appendix IV GC Spectra.....	63
Appendix V Publications during Master Study.....	66
Acknowledgement.....	67

论文中有关化合物的缩写或简称

缩写或简称	英文名称(或分子式)	结构式
L(L)-1	(S)-N-(pyridin-2-ylmethyl)pyrrolidine-2-carboxamide	
L(D)-1	(R)-N-(pyridin-2-ylmethyl)pyrrolidine-2-carboxamide	
ampy	2-(aminomethyl)pyridine	
Cbz	benzyloxycarbonyl	
<i>p</i> -cymene	1-methyl-4-(1-methylethyl)benzene	
mesitylene	1,3,5-trimethylbenzene	

第一章 绪论

1.1 金属苯简介

1825年, Faraday 发现了典型的芳香族化合物—苯^[1]。1865年, kekulè 引入了“芳香性”这一术语来描述这类化合物的结构、成键和独特性能^[2-3]。其后, “芳香性”被大量运用于解释和预测芳香族化合物的分子结构、化学与物理性质等的研究, 逐渐发展成有机化学的基石之一。一个多世纪以来, 芳香化学一直是最受关注的研究领域之一。许多芳香族化合物, 包括苯环上的一个 CH 基团被等电子杂原子 (N、P、As、O⁺、S⁺) 取代之后所生成苯的同系物, 都被证实具有“芳香性”(即 π 电子离域、高热力学稳定性、低化学反应性以及抗磁环电流等特性)^[4]。

“金属苯”(Metallabenzene)是苯环上部分碳原子被过渡金属取代所形成的一系列“金属杂环己三烯”化合物的总称。与传统的含杂原子芳香化合物(例如吡啶、咪唑、噻吩等)不同的是, 金属苯中过渡金属原子的 p 轨道参与配体的 σ 成键, 过渡金属的 $d(\pi)$ 轨道参与配体的 π 成键[主族元素由 $p(\pi)$ 轨道参与 π 成键]^[5-8]。

1979年, 理论化学家 Thorn 和 Hoffmann 最先将 Hückel 规则运用到金属苯的理论推测上, 预言了如图 1.1 中所示的三类金属杂环(其中, L = 含孤对电子的中性配体, X = 卤素)应该存在着离域键并可能显示出一些芳香性。他们认为, 六元环上的 4 个电子来自于五碳骨架上的 p 轨道, 另外 2 个电子来自于金属饱和的 d_{xz} 轨道, 因此, 金属苯符合 Hückel 的“芳香性”定义^[9]。

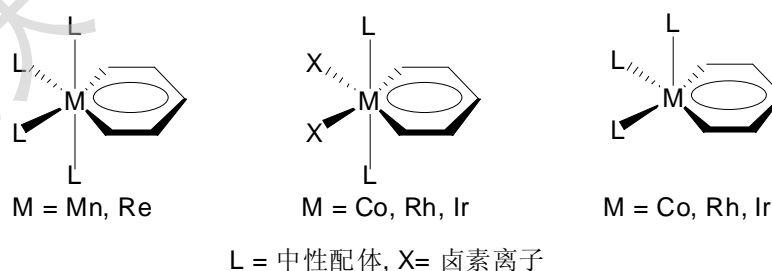


图 1-1 理论推测具芳香特性的三类金属苯

稳定的金属苯的合成和表征是金属苯化学研究的重要组成部分。自 1982 年, Elliott 等通过硫羰基钼络合物与乙炔环化反应制得了首例稳定的“金属苯”以来, 已有 Os、Ir、Ru、Fe、Mo、Ni、Pt 等多种过渡金属被用于构筑金属苯^[10-12]。我校夏海平教授及其课题组最近在稳定的金属(钌、钨、铱)苯的合成和表征方面进行了具有国际先进水平的创新性研究, 建立了一种简捷的、“一锅煮”合成金属苯的有效方

法^[13-14]。其中合成钌苯的方法如图 1-2 所示。

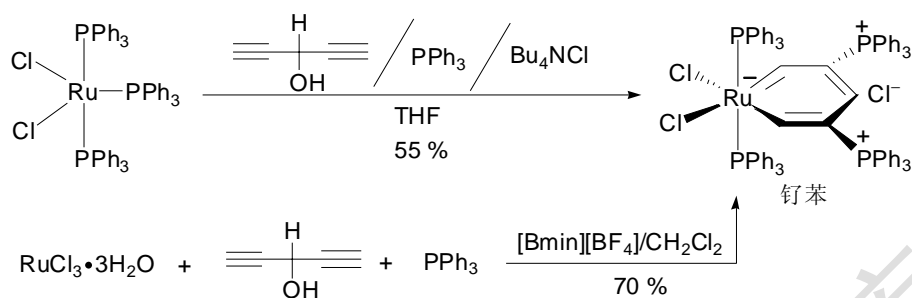


图 1-2 “一锅煮”法简便合成钌苯的两种途径

在固体状态下,钌苯非常稳定(甚至在 100 °C 的空气氛中加热 5 小时也不分解),因此对其进行配体取代反应具有可操作性;钌苯具有准八面体构型且含有两个单磷配体,与已发现的一系列具有通式 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}-\text{N})]$ (N-N=双齿氮配体)的 Ru(II) 络合物的优秀催化剂非常相似^[15-17],可能将其应用于催化性能研究。为叙述简便,本论文将图 1-2 所示的简单钌苯称为“钌苯”,任何以其为母体的取代产物均称为“钌苯络合物”。

1.2 金属钌络合物在催化反应中的应用

贵金属在催化领域占有极其重要的地位,目前已有许多钯、铑催化剂都已经得到工业化应用^[18]。钌催化剂由于与底物难于匹配,所以其发展滞后于钯和铑催化剂。直到 20 世纪 80 年代,已经报道使用钌催化剂的合成方法仅限于氧化反应、加氢反应、氢转移反应等少数几种。然而,由于钌的 $4d^75s^1$ 外层电子结构,具有多变的氧化态,在每一种氧化态下又可能具有多种几何构型,这就为合成结构迥异的钌络合物提供了基础。此外,可用于制备钌络合物的配体种类非常丰富,这些配体大致可以分为以下五类:含氧类、羰基类、叔膦类、环戊二烯基类、芳香烃类和二烯类^[19-20]。多样的配体与具有多种氧化态的钌配位,形成了各种键型的金属有机钌络合物,例如,夹心型、半夹心型、卡宾、原子簇络合物等。钌络合物一般具有高电子转移能力、高路易斯酸性、低氧化还原电位等特点。

近年来,钌催化剂由于其催化性能优异,价格便宜等优点发展很快,该领域的研究已逐渐成为一个热点^[21]。日本的 Noyori 教授因为在应用手性钌络合物进行不对称催化氢化方面的杰出工作,美国加州理工学院的 Grubbs 教授由于成功地开发了一系列钌卡宾络合催化剂并将它们应用于烯烃复分解反应中的贡献,而分

别与他人分享 2001 年和 2005 年诺贝尔化学奖。由此，钌催化剂的研究引起了国内外研究者的广泛关注，其研究不仅限于一般的加氢和氧化反应，还广泛应用于有机合成的各种反应中，并在特定的不对称加氢、环氧化、异构化、烯烃复分解反应中都发挥着重要的作用。在合成反应中充分体现了其化学选择性、对映选择性、高活性、高转化率、反应条件温和的特点。与此同时，实验室的成果也逐渐转移到工业应用中，在精细化工、医药产业方面都已经有了许多成功的范例；而且在一些药物中间体、天然产物等的合成中起着不可替代的作用。

1.2.1 催化氢化反应

许多均相和非均相的钌络合物都能催化不同反应底物的氢化，包括烯烃、醛和酮。例如， $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ 是催化末端烯烃氢化活性最好的催化剂(图 1-3)^[22]。

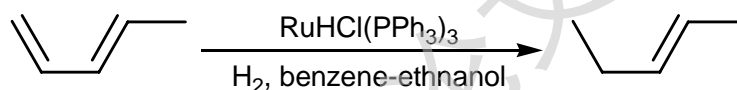


图 1-3 $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ 催化 1,3-戊二烯氢化

此外，由于金属钌对杂原子化合物强烈的亲合作用，低价钌金属络合物是氢化还原羰基化合物、羧酸、酯和硝基化合物的有效催化剂，并且具有很好的化学选择性和对映选择性。1995 年，Noyori 教授首次将 Ru-BINAP 络合物用于前手性底物 β -羟基酮的不对称氢化(图 1-4)，获得高达 92 % *e.e.* 的对映选择性。与手性铑催化剂相比，Ru-BINAP 催化剂在 α, β -不饱和羧酸、酮、碳酸酯、内胺、烯丙基醇的不对称氢化中都得到了很高的产率和 *e.e.* 值，这标志这不对称氢化的重大进步。如今，Ru-BINAP 催化剂已经成功地应用于工业不对称合成消炎药萘普生、异喹啉碱类劳单素等^[23]。

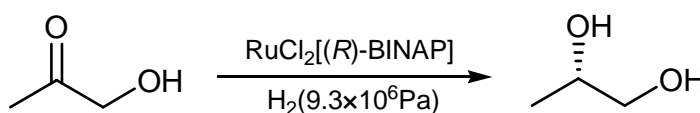


图 1-4 Ru-BINAP 催化 β -羟基酮氢化

1.2.2 催化氢转移反应

氢转移反应是指通过一个有机氢源供氢来氢化有机底物的反应(参见 1.5)。氢源可以是伯醇、甲酸，也可以是分子本身的氢。由于低价钌络合物的低氧化还原电势和对杂原子化合物的高的亲合性，能催化烯烃、 α, β -不饱和酮、醛、亚胺、喹啉、卤素化合物的氢转移反应，转化成相应的醇。1995 年，Noyori 等^[24]将

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