

文章编号: 1000-5862(2018)03-0231-05

侧链含三联吡啶聚甲基丙烯酸甲酯 及其螯合物的制备与磁性能研究

罗 劲^{1,2}, 孙 毅², 陈朴青¹, 王 涛^{2*}, 孙维林³

(1. 江西师范大学分析测试中心 江西 南昌 330022; 2. 江西省化学生物学重点实验室 江西师范大学化学化工学院 江西 南昌 330022;

3. 浙江大学高分子科学与工程学系 浙江 杭州 310027)

摘要: 以 4'-(4-羟基苯基)-2,2':6',2''-三联吡啶为原料合成了均聚物聚[4'-(4-甲基丙烯酰氧基苯基)-2,2':6',2''-三联吡啶] (PmPhpy) 并制备了其与 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 及 Nd^{3+} 的高分子螯合物 PmPhpy- Co^{2+} 、PmPhpy- Ni^{2+} 和 PmPhpy- Nd^{3+} 。聚合物及螯合物结构通过核磁共振、红外光谱和 GPC 进行了表征验证。螯合物 PmPhpy- Co^{2+} 、PmPhpy- Ni^{2+} 和 PmPhpy- Nd^{3+} 的磁性能测试结果表明: PmPhpy- Co^{2+} 和 PmPhpy- Ni^{2+} 是有机软铁磁体, PmPhpy- Nd^{3+} 是有机软亚铁磁体。

关键词: 聚[4'-(4-甲基丙烯酰氧基苯基)-2,2':6',2''-三联吡啶]; 螯合物; 磁性能

中图分类号: O 632.1 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2018.03.03

0 引言

自 1987 年 Y. V. Korshak 等^[1]首次报道了侧链上含氮氧自由基的纯有机磁体聚 1,4-双(2,2,6,6-四甲基-4-羟基-1-氧自由基哌啶)丁二炔(PBIPPO), 有机高分子磁性材料经过近几十年的研究已经取得了一定的成果与进展, 也拓宽了磁性材料的潜在应用范围^[2]。相比于传统的磁性材料, 有机高分子磁性材料密度相对较低、磁损耗也较小、结构各异、合成方法多种及磁性能多样, 在民用、军工和航天等高科技领域具有广泛的应用前景^[3]。尽管如此, 有机高分子磁性材料的设计和合成仍然具有一定的挑战性^[4]。

由于 2,2':6',2''-三联吡啶作为 N 原子配体和许多主族、过渡及镧系金属具有很强的配位能力, 因此自 1930 年首次合成以来就受到广泛关注^[5], 而且 2,2':6',2''-三联吡啶及其螯合物表现出独特的电^[6]、光^[7]、磁^[8]及催化性质^[9]使得它们被广泛地应用于生物医学^[10]、电化学电池^[11]和光电转换材

料^[12]。为了进一步探寻具有高性能的磁性高分子螯合物, 本文通过自由基聚合合成了侧链含三联吡啶的均聚物聚[4'-(4-甲基丙烯酰氧基苯基)-2,2':6',2''-三联吡啶] (PmPhpy)。再以 PmPhpy 为配体制备了 3 种螯合物 PmPhpy- Ni^{2+} 、PmPhpy- Co^{2+} 及 PmPhpy- Nd^{3+} , 并测试研究了螯合物的磁性能。聚合物及其螯合物的合成路线见 Scheme 1。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Bruker Vector 22 傅里叶红外光谱仪 (KBr 压片), Bruker ^1H NMR AVANCE 400 型核磁共振仪 (CDCl_3 为溶剂), Arvato EA300 元素分析仪, Waters 1525/2414 凝胶渗透色谱法 (THF 为溶剂), IRIS In-trepid II XSP 型全谱等离子体发射光谱仪, PPMS-9T (Quantum Design) 测定仪 (温度范围为 5 ~ 300 K, 磁场强度范围为 -50 ~ 50 kOe)。

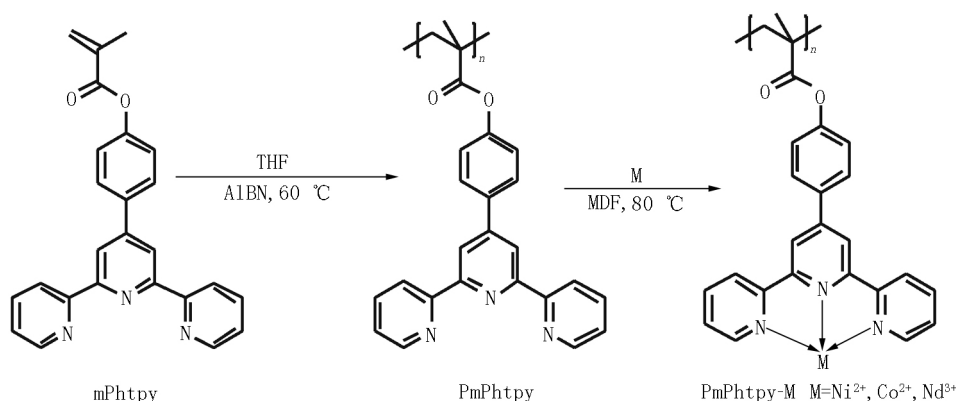
AIBN 经乙醇重结晶后使用, DMF 及 THF 需干燥除水重新蒸馏。所有化学试剂均为分析纯。

收稿日期: 2017-12-17

基金项目: 江西省自然科学基金(20161BAB203085)和江西省教育厅科学技术青年基金(GJJ150326)资助项目。

作者简介: 罗 劲(1986-) 男, 江西吉安人, 实验师, 博士, 主要从事芳杂环螯合物的合成与磁性能研究。E-mail: jinluo@jxnu.edu.cn

王 涛(1962-) 男, 江西吉安人, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事药物(绿色农药)分子设计、合成与化学生物学研究。E-mail: wangtao@jxnu.edu.cn



Scheme 1 聚合物及配合物的合成路线

1.2 合成方法

1.2.1 单体 4'-((4-甲基丙烯酰氧基苯基)-2,2':6',2''-三联吡啶 (mPhtpy) 的合成 参照文献[13]的方法合成单体 4'-((4-甲基丙烯酰氧基苯基)-2,2':6',2''-三联吡啶 (mPhtpy), 收率 85%.

m. p.: 150 ~ 151 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.71 (m, 6H, py-H), 7.96 (d, 2H, ph-H), 7.90 (t, 2H, py-H), 7.38 (t, 2H, py-H), 7.30 (d, 2H, ph-H), 6.41 (s, 1H, CH_2), 5.81 (s, 1H, CH_2), 2.11 (s, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 19.09 (CH_3), 119.46, 122.09, 122.82, 124.57, 128.21 (CH_2), 129.11, 136.53, 137.67, 149.71, 150.04, 152.38, 156.61, 166.36 ($\text{C}=\text{O}$); FT-IR (KBr) ν : 2 925 ~ 3 061 (m), 1 730 (s), 1 634 (w), 1 605 (m), 1 584 (s), 1 567 (s), 1 512 (s), 1 469 (s), 1 417 (m), 1 386 (s), 1 214 (m), 1 174 (s), 1 128 (s), 1 038 (m), 875 (s), 788 (s), 729 (m), 660 (s), 512 (m) cm^{-1} ; Anal. Calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ /%: C, 76.34; N, 10.69; H, 4.83; found /%: C, 75.98; N, 10.42; H, 4.80.

1.2.2 均聚物聚 [4'-((4-甲基丙烯酰氧基苯基)-2,2':6',2''-三联吡啶] (PmPhtpy) 的合成 向干燥的 20 mL 聚合瓶中依次加入 0.796 g 单体 mPhtpy、3.28 mg AIBN、5 mL 无水 THF, 待固体溶解完全后液氮冷冻熔融脱气 3 次, 60 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌反应 16 h. 反应液在无水乙醚中沉淀 3 次, 过滤, 得白色固体均聚物 PmPhtpy, 40 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 48 h, 收率 81%.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.01 ~ 8.36 (m, 14H, py-H, ph-H), 2.51 (s, 3H, CH_3), 1.27 ~ 1.96 (m, 2H, CH_2); FT-IR (KBr) ν : 2 931 ~ 3 504 (m), 1 750 (s), 1 645 (m), 1 606 (m), 1 585 (s), 1 568 (m), 1 509 (s), 1 468 (m), 1 416 (m), 1 388 (m), 1 206 (m), 1 169 (s), 1 110 (m), 1 016 (m), 880 (w), 792 (s), 741 (m), 660 (w), 518 (w) cm^{-1} ; GPC (THF): 重均分子量为 19 000, 数均分子量为

14 000, 分子量分布为 1.36.

1.2.3 聚 [4'-((4-甲基丙烯酰氧基苯基)-2,2':6',2''-三联吡啶] 金属离子配位聚合物 (PmPhtpy- Ni^{2+} 、PmPhtpy- Co^{2+} 及 PmPhtpy- Nd^{3+}) 的合成 在氩气保护下, 向 25 mL 单口烧瓶中加入 0.425 g (0.001 mol) PmPhtpy 和 5 mL 无水 DMF, 待聚合物完全溶解后, 再加入 0.001 mol 金属离子 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 NdCl_3), 80 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌反应 24 h. 反应液用无水乙醚沉淀, 抽滤, 固体用大量的去离子水洗涤数次, 直至其滤液用 BaCl_2 溶液检测无白色沉淀, 50 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 48 h.

螯合物 PmPhtpy- Ni^{2+} : 蓝色固体, 收率 63%; Ni 的质量分数为 5.16%; FT-IR (KBr) ν : 3 383 (s), 2 927 (w), 1 750 (s), 1 654 (m), 1 606 (m), 1 585 (s), 1 568 (m), 1 509 (s), 1 468 (m), 1 416 (m), 1 388 (m), 1 206 (m), 1 169 (s), 1 110 (m), 1 016 (m), 880 (w), 792 (s), 741 (m), 660 (w), 518 (w) cm^{-1} .

螯合物 PmPhtpy- Co^{2+} : 红色固体, 收率 65%; Co 的质量分数为 7.16%; FT-IR (KBr) ν : 3 420 (s), 2 928 (w), 1 750 (s), 1 660 (m), 1 606 (m), 1 585 (s), 1 568 (m), 1 509 (s), 1 468 (m), 1 416 (m), 1 388 (m), 1 206 (m), 1 169 (s), 1 110 (m), 1 016 (m), 880 (w), 792 (s), 741 (m), 660 (w), 518 (w) cm^{-1} .

螯合物 PmPhtpy- Nd^{3+} : 灰色固体, 收率 60%; Nd 的质量分数为 7.05%; FT-IR (KBr) ν : 3 420 (s), 2 928 (w), 1 750 (s), 1 655 (m), 1 606 (m), 1 585 (s), 1 568 (m), 1 509 (s), 1 468 (m), 1 416 (m), 1 388 (m), 1 206 (m), 1 169 (s), 1 110 (m), 1 016 (m), 880 (w), 792 (s), 741 (m), 660 (w), 518 (w) cm^{-1} .

2 结果与讨论

2.1 波谱性质

在单体 mPhtpy 的核磁共振谱图中, 甲基丙烯基

中甲基氢的吸收峰在 $\delta = 2.11$, 亚甲基氢的吸收峰出现在 $\delta = 5.81$ 及 $\delta = 6.41$. 甲基碳的共振吸收峰在 $\delta = 19.09$, 不饱和双键 2 个碳的吸收峰在 $\delta = 128.21$ 及 $\delta = 136.53$, 而酯键上羰基碳的吸收峰出现在 $\delta = 166.36$.

单体 mPhtpy 均聚后, 所得到的聚合物 PmPhtpy 通过红外、核磁及 GPC 进行了表征. 对比单体和聚合物的核磁氢谱发现, 乙烯基 $\text{CH}_2=\text{C}$ 上的不饱和质子在 $\delta = 5.84$ 和 $\delta = 6.41$ 的吸收峰完全消失, 聚合物 PmPhtpy 的 CH_2 以及侧链 CH_3 上的氢吸收峰出现在 $\delta = 1.27 \sim 1.96$ 和 $\delta = 2.51$. 在红外谱图中, 最显著的变化是由乙烯基 $\text{CH}_2=\text{C}$ 所引起的出现在 1634 cm^{-1} 处的伸缩振动吸收峰已经消失不见. 同时, 由于共轭体系的降低, $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰从 1730 cm^{-1} 蓝移至 1750 cm^{-1} , 而且聚合物中出现了 $\text{C}=\text{N}$ 键的吸收峰 1645 cm^{-1} . 聚合物 PmPhtpy 的分子量是通过 GPC 来测定的, 其数均分子量在 14 000 左右, 分子量分布为 1.36.

三联吡啶环由于含有 3 个氮原子使得其很容易与金属离子进行螯合形成稳定的螯合物. 图 1 为螯合物 PmPhtpy- Ni^{2+} 、PmPhtpy- Co^{2+} 及 PmPhtpy- Nd^{3+} 的红外光谱图. 从图 1 可观察到的最大变化在于 PmPhtpy 吡啶环中亚胺键 ($\text{C}=\text{N}$) 的振动吸收峰从 1645 cm^{-1} 位移至螯合物 PmPhtpy- Ni^{2+} 、PmPhtpy- Co^{2+} 及 PmPhtpy- Nd^{3+} 中 1654 , 1660 和 1655 cm^{-1} 处, 这说明金属离子已经与三联吡啶环单元发生了螯合作用.

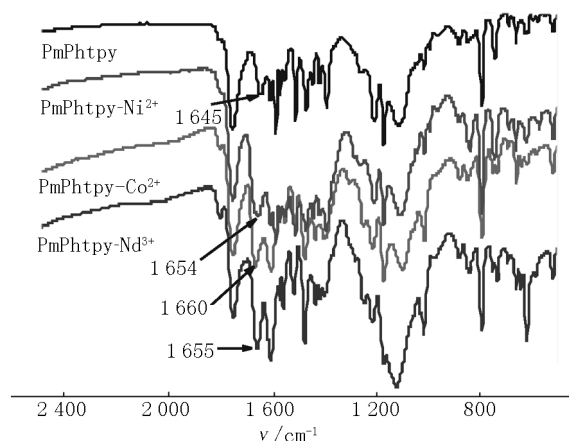


图 1 聚合物 PmPhtpy、螯合物 PmPhtpy- Ni^{2+} 、PmPhtpy- Co^{2+} 及 PmPhtpy- Nd^{3+} 的红外光谱图

2.2 螯合物的磁性能

图 2 为当外加磁场为 30 kOe 时, PmPhtpy- Co^{2+} 的磁化率的倒数 (χ^{-1}) 及磁化率和温度的乘积 (χT) 与温度 (T) 的关系曲线. 从图 2 可见, 在 125 ~ 300 K

时 χ^{-1} 与 T 的关系遵循居里-外斯定律, 线性拟合后外推与 T 轴交于 18 K, 即顺磁居里-外斯温度为 18 K. 在温度 $T < 125\text{ K}$ 时 χ^{-1} 与 T 的关系便不遵循居里-外斯定律. 顺磁居里-外斯温度为正值, 这表明 PmPhtpy- Co^{2+} 在低温区表现出一定的铁磁有序性. 因此, PmPhtpy- Co^{2+} 在低温下表现为铁磁性. 当温度 $T > 100\text{ K}$ 时, 随着温度的升高 χT 缓慢增加, 这表明在 100 ~ 300 K 范围内螯合物 PmPhtpy- Co^{2+} 表现出顺磁性. 当温度 $T \leq 100\text{ K}$ 时 χT 随着温度的降低便开始急速下降. 这说明在 $T = 100\text{ K}$ 时, 磁化强度已经趋于饱和, 所以当温度 $T \leq 100\text{ K}$ 时, 随着温度的降低, 曲线快速下降.

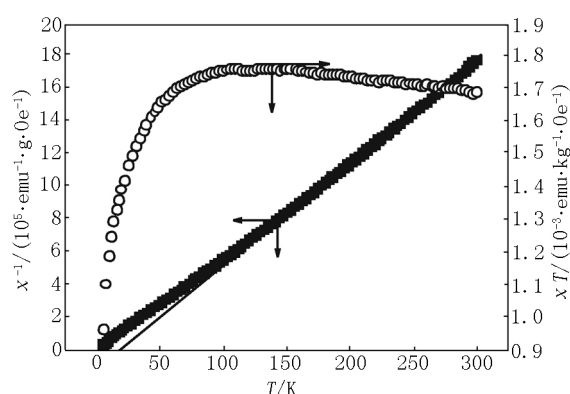


图 2 PmPhtpy- Co^{2+} 的磁化率的倒数 (χ^{-1}) 以及磁化率和温度的乘积 (χT) 与温度 (T) 的关系曲线

图 3 为当 $T = 5\text{ K}$ 时 PmPhtpy- Co^{2+} 的磁滞回线, 由图 3 可知, 曲线呈典型的“S”型, 剩余磁化强度 M_r 为 $0.00434\text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 矫顽力 H_c 为 19.5 Oe, 这说明 PmPhtpy- Co^{2+} 是有机软铁磁体.

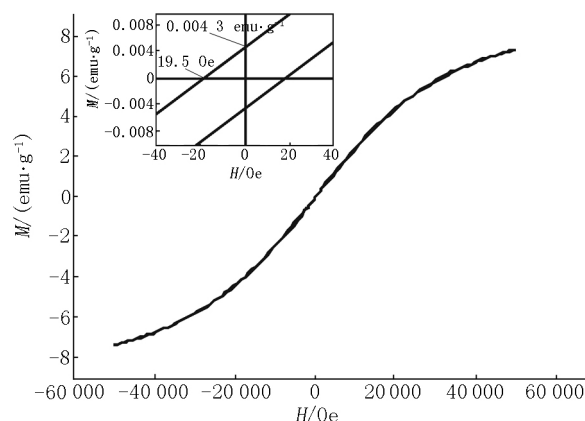


图 3 当 $T = 5\text{ K}$ 时 PmPhtpy- Co^{2+} 的磁滞回线

图 4 是当外加磁场为 30 kOe 时, PmPhtpy- Ni^{2+} 的磁化率的倒数 (χ^{-1}) 以及磁化率和温度的乘积 (χT) 与温度 (T) 的关系曲线. 从图 4 中 2 条曲线可知, 其变化规律与 PmPhtpy- Co^{2+} 的 χ^{-1} 及 χT 与 T 的关系曲线非常相似 (见图 2). 只是在温度为 175 ~ 300 K 时 χ^{-1} 与 T 的关系遵循居里-外斯定律, 顺磁

居里-外斯温度为 40 K,比 PmPhtpy-Co^{2+} 的 18 K 还是要高一些. 同样在温度 $T < 175$ K 时,磁化率倒数与温度的关系也不遵循居里-外斯定律. 顺磁居里-外斯温度为正值,这表明 PmPhtpy-Ni^{2+} 在低温区也表现出一定的铁磁有序性. 因此, PmPhtpy-Ni^{2+} 在低温下表现为铁磁性.

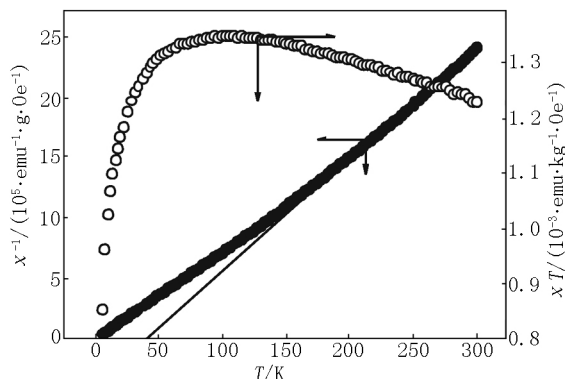


图4 当外加磁场为 30 kOe 时, PmPhtpy-Ni^{2+} 的磁化率的倒数(χ^{-1})以及磁化率和温度的乘积(χT)与温度(T)的关系曲线

图5为当 $T = 5$ K 时 PmPhtpy-Ni^{2+} 的磁滞回线,由图5可知,曲线呈“S”型,剩余磁化强度 M_r 为 $0.0028 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,矫顽力 H_c 为 15.09 Oe,这说明 PmPhtpy-Ni^{2+} 是有机软铁磁体.

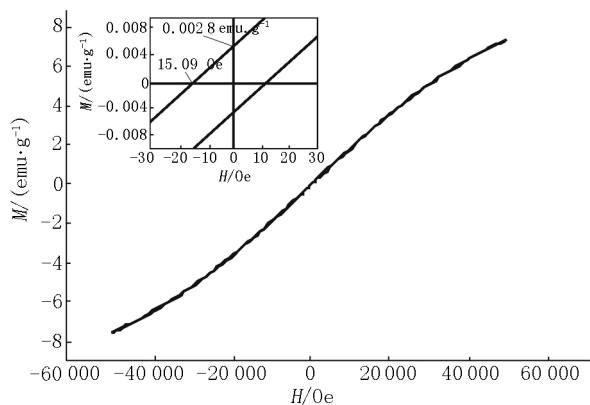


图5 当 $T = 5$ K 时 PmPhtpy-Ni^{2+} 的磁滞回线

图6是当外加磁场为 30 kOe 时,螯合物 PmPhtpy-Nd^{3+} 的磁化率的倒数以及磁化率和温度的乘积与温度的关系曲线. PmPhtpy-Nd^{3+} 的 χT 与温度的关系曲线与 PmPhtpy-Ni^{2+} (见图4)及 PmPhtpy-Co^{2+} (见图2)完全不同. 随着温度的降低, χT 也随之降低,在 $T = 175 \sim 300$ K 时其值减小得比较缓慢,当温度 $T < 175$ K 时便开始迅速下降. 这是反铁磁体的特性,即体系内存在未成对电子呈现反平行排列的磁耦合作用. 当温度 $T > 225$ K 时,磁化率倒数与温度的关系遵循居里-外斯定律. 线性拟合后外推与 T 轴交于 -16 K,即顺磁居里-外斯温度为 -16 K. 顺磁居里-外斯温度为负值,这也表明 PmPhtpy-Nd^{3+} 在温

度低于奈耳温度 $T_N = 225$ K 时,内部自旋子表现为反铁磁性相互作用. 当 $T < T_N$ 时, χ^{-1} 值随着温度的继续降低幅度变小但没有增加的趋势. 这表明螯合物 PmPhtpy-Nd^{3+} 中的未成对电子之间存在磁耦合相互作用而不同于简单的反铁磁体中未成对电子之间的交换作用,呈现出亚铁磁性质^[14].

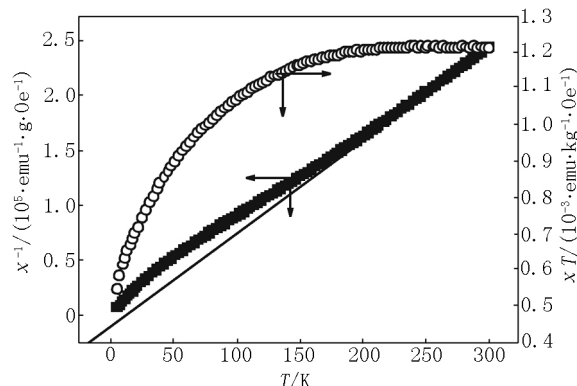


图6 当外加磁场为 30 kOe 时,螯合物 PmPhtpy-Nd^{3+} 的磁化率的倒数(χ^{-1})以及磁化率和温度的乘积(χT)与温度(T)的关系曲线

图7为当 $T = 5$ K 时 PmPhtpy-Nd^{3+} 的磁滞回线,由图7可知,“S”形曲线以及较小的磁损耗(剩余磁化强度 M_r 为 $0.00231 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,矫顽力 H_c 为 19.51 Oe),这说明 PmPhtpy-Nd^{3+} 是一种有机软亚铁磁体.

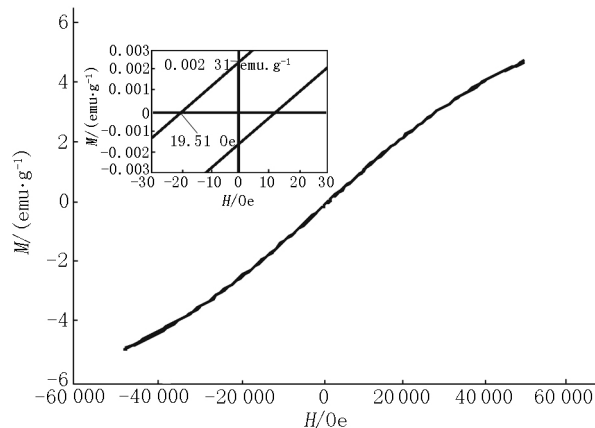


图7 当 $T = 5$ K 时 PmPhtpy-Nd^{3+} 的磁滞回线

3 结论

本文设计合成了单体 4'-(4-甲基丙烯酰氧基苯基)-2,2':6',2''-三联吡啶 (mPhtpy) 和聚合物 PmPhtpy . 聚合物 PmPhtpy 分别与 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 及 Nd^{3+} 螯合制备了金属螯合物 PmPhtpy-Ni^{2+} 、 PmPhtpy-Co^{2+} 和 PmPhtpy-Nd^{3+} . 通过 FT-IR、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、GPC 和元素分析等测试方法对单体、聚合物及螯合物进行了表征. 对 3 种螯合物的磁性能进

行了测试,结果表明:低温下螯合物 PmPhtpy-Ni^{2+} 和 PmPhtpy-Co^{2+} 是软铁磁体,而 PmPhtpy-Nd^{3+} 是软亚铁磁体。

4 参考文献

- [1] Korshak Y V, Medvedeva T V, Ovchinnikov A A, et al. Organic polymer ferromagnet [J]. Nature, 1987, 326 (6111): 370-372.
- [2] 何天白, 胡汉杰. 功能高分子与新技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [3] 顾振军, 王寿泰. 聚合物的电性和磁性 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1991.
- [4] 周霞, 孙维林, 沈之荃. 聚丙烯酸双(乙氧羰基)甲酯及其螯合物的合成与磁性能检测 [J]. 高分子学报, 2014 (9): 1251-1256.
- [5] Lin Weihong, Sun Weilin, Yang Jun, et al. Fabrication of magnetic thin films by a layer-by-layer self-assembly approach [J]. J Phys Chem C, 2009, 113 (39): 16884-16895.
- [6] Wu Kaiqiang, Guo Jian, Yan Jiangfeng, et al. Ruthenium (II) bis(terpyridine) electron transfer complexes with alkynyl-ferrocenyl bridges: synthesis, structures, and electrochemical and spectroscopic studies [J]. Dalton Trans, 2012, 41 (36): 11000-11008.
- [7] Harihara P, Mohan R, Dhananjaya P, et al. Synthesis of main-chain metallo-copolymers containing donor and acceptor bis-terpyridyl ligands for photovoltaic applications [J]. Macromol Rapid Commun, 2012, 33 (6/7): 528-533.
- [8] Padhi S K, Saha D, Sahu R, et al. Synthesis, structure, optical and magnetic properties of $[\text{CrL}(\text{X})_3]$, $\{\text{L} = 4'-(2\text{-pyridyl})-2,2':6',2''\text{-terpyridine}; \text{X} = \text{Cl}^-, \text{N}_3^-, \text{NCS}^-\}$ [J]. Polyhedron, 2008, 27 (6): 1714-1720.
- [9] Manuel G C, Tato F, Bunuel E, et al. Fe-catalysed Kumada-type alkyl-alkyl cross-coupling. Evidence for the intermediacy of Fe(I) complexes [J]. Chem Sci, 2013, 4 (3): 1098-1104.
- [10] Anthonysamy A, Balasubramanian S, Shanmugaiah V, et al. Synthesis, characterization and electrochemistry of 4'-functionalized 2,2':6',2''-terpyridine ruthenium (II) complexes and their biological activity [J]. Dalton Trans, 2008, 16 (16): 2136-2143.
- [11] Bolink H J, Capelli L, Coronado E, et al. Observation of electroluminescence at room temperature from a ruthenium(II) bis-terpyridine complex and its use for preparing light-emitting electrochemical cells [J]. Inorg Chem, 2005, 44 (17): 5966-5968.
- [12] Rawling T, Austin C, Buchholz F, et al. Ruthenium phthalocyanine-bipyridyl dyads as sensitizers for dye-sensitized solar cells: dye coverage versus molecular efficiency [J]. Inorg Chem, 2009, 48 (7): 3215-3227.
- [13] Luo Jin, Sun Weilin, Shen Zhiquan, et al. Designed magnetic multilayer thin films fabricated via the layer-by-layer assembly of polycyanofullerenes [J]. J Appl Polym Sci, 2014, 131 (17): 40681-40687.
- [14] Lin Weihong, Sun Weilin, Yang Jun, et al. Preparation and magnetic properties of multilayer films based on self-assembly [J]. J Phys Chem C, 2008, 112 (46): 18217-18223.

The Synthesis and Magnetic Properties of Metal Complexes of Polymethyl Methacrylate Containing Terpyridine

LUO Jin^{1,2}, SUN Yi², CHEN Puqing¹, WANG Tao^{2*}, SUN Weilin³

(1. Analytical & Testing Center, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China; 2. Jiangxi Province Key Laboratory of Chemical Biology, College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China; 3. Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou Zhejiang 310027, China)

Abstract: Poly [4'-(4-methacryloylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine] and its three complexes PmPhtpy-Co^{2+} , PmPhtpy-Ni^{2+} , PmPhtpy-Nd^{3+} are synthesized using 4'-(4-methacryloylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine as the substrate. Their structures are fully confirmed by ^1H NMR, FT-IR, and GPC. The magnetic behavior is measured as a function of the magnetic field strength at 30 kOe and as a function of temperature (5-300 K). The magnetic hysteresis loops of the complexes show a typical "S" shape at 5 K, which suggested soft ferromagnetic properties.

Key words: poly [4'-(4-methacryloylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine]; complexes; magnetic properties

(责任编辑: 刘显亮)