

稀土功能配合物的合成结构及、性质研究

陈明光

指导教师

陶军 教授

厦门大学

厦门大学博硕士学位论文摘要库

学校编码: 10384

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学号: 20520101151548

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

稀土功能配合物的合成、结构及性质研究

Syntheses, Structures and Properties of Rare Earth

Functional Complexes

陈 明 光

指导教师姓名: 陶 军 教 授

黄 荣 彬 教 授

郑 兰 荪 院 士

专 业 名 称: 无 机 化 学

论文提交日期: 2013 年 06 月

论文答辩日期: 2013 年 06 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2013 年 06 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库



**Syntheses, Structures and Properties of Rare Earth  
Functional Complexes**

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

By

Ming-Guang Chen

Directed by

Prof. Jun Tao

Department of Chemistry

Xiamen University

June, 2013

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 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的指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其它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等到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

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘 要.....	I
Abstract.....	III
测试方法和仪器.....	V
<b>第一章 绪论.....</b>	<b>1</b>
1.1 引言.....	1
1.2 分子基磁性材料.....	2
1.2.1 单分子磁体.....	3
1.2.2 单链磁体.....	13
1.3 磁制冷材料.....	14
1.3.1 磁热效应的测量方法.....	15
1.3.2 磁制冷材料的研究要素.....	15
1.3.3 磁制冷材料的分类.....	16
1.4 稀土配合物的荧光性质.....	18
1.4.1 稀土配合物的发光原理.....	19
1.4.2 特征稀土离子的能量转移.....	20
1.5 本论文的选题背景与研究内容.....	21
参 考 文 献.....	22
<b>第二章 稀土杂金属簇的合成、结构及磁性研究.....</b>	<b>35</b>
2.1 钴稀土杂金属簇的合成、结构及磁性研究.....	35
2.1.1 实验部分.....	36
2.1.2 结果与讨论.....	40
2.2 镍稀土杂金属簇的合成、结构及磁性研究.....	49
2.2.1 实验部分.....	49
2.2.2 结果与讨论.....	54
2.3 本章小结.....	59

参 考 文 献.....	61
<b>第三章 含有机配体的稀土配合物的合成、结构及性质研究.....</b>	<b>65</b>
<b>3.1 稀土<math>\beta</math>-二酮类配合物的合成、结构及磁性研究.....</b>	<b>65</b>
3.1.1 实验部分.....	65
3.1.2 结果与讨论.....	71
<b>3.2 过氧金属簇的合成、结构及磁性研究.....</b>	<b>83</b>
3.2.1 实验部分.....	83
3.2.2 结果与讨论.....	84
<b>3.3 本章小结.....</b>	<b>88</b>
参 考 文 献.....	89
<b>第四章 总结和展望.....</b>	<b>93</b>
在学期间发表的论文.....	95
致 谢.....	97

<b>Abstract in Chinese.....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract in English.....</b>	<b>III</b>
<b>Test Medthods and Instrutments.....</b>	<b>V</b>
<b>Charpter I Introductions.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Perface.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 The Molecule-based Magnetic Materials.....</b>	<b>2</b>
1.2.1 Single-molecule Magnets.....	3
1.2.2 Single Chain Magnets.....	13
<b>1.3 Magnetocaloric Materials.....</b>	<b>14</b>
1.3.1 The Methods of Magnetocaloric Effect.....	15
1.3.2 The Elements of Magnetocaloric Materials.....	15
1.3.3 The Kind of Magnetocaloric Materials.....	16
<b>1.4 The Fluorescence Properties of Rare earth Complexes.....</b>	<b>18</b>
1.4.1 The Illuminant Principle of Rare earth Complexes.....	19
1.4.2 The Energy Transfer of Rare earth Complexes.....	20
<b>1.5 The Background and Research Contents.....</b>	<b>21</b>
<b>Reference.....</b>	<b>22</b>
<b>Chapter II Assembly, Structures and Magnetic Properties of 3d-4f Complexes.....</b>	<b>35</b>
<b>2.1 Assembly, structures and magnetic properties of 3d-4f complexes based     on CoII ions ligand.....</b>	<b>35</b>
2.1.1 Experiment.....	36
2.1.2 Results and Discussion.....	40
<b>2.2 Assembly, structures and magnetic properties of 3d-4f complexes based     on NiII ions ligand.....</b>	<b>49</b>
2.2.1 Experiment.....	49

2.2.2 Results and Discussion.....	54
<b>2.3 Conclusion.....</b>	<b>59</b>
<b>Reference.....</b>	<b>61</b>
<b>Chapter III Synthesis, Structures and Properties of Rare earth Complexes Containing Organic Ligands.....</b>	<b>65</b>
<b>3.1 Synthesis, Structures and Magnetic Properties of Rare earth <math>\beta</math>-diketone Complexes.....</b>	<b>65</b>
3.1.1 Experiment.....	65
3.1.2 Results and Discussion.....	71
<b>3.2 Synthesis, Structures and Characterizations of Complexes based on <math>\mu(6)</math> Peroxide Group.....</b>	<b>83</b>
3.2.1 Experiment.....	83
3.2.2 Results and Discussion.....	84
<b>3.3 Conclusion.....</b>	<b>88</b>
<b>Reference.....</b>	<b>89</b>
<b>Chapter IV Summary and Outlook.....</b>	<b>93</b>
<b>Appendix.....</b>	<b>95</b>
<b>Acknowledgements.....</b>	<b>97</b>

## 摘要

稀土功能配合物因其电子结构的特殊性而具有光、电、磁等特性受到极大的关注，其中尤以单分子磁体和磁制冷材料两个领域研究最为活跃。本文正是围绕这两个领域展开研究，合成了具有不同结构和性质的稀土功能配合物，并对它们的晶体结构和磁学性质进行了表征和研究。同时针对稀土功能配合物的发光现象也做了一些研究，初步探讨了 $\beta$ -二酮类有机配体对不同稀土离子的选择性。本论文主要分为以下几个方面：

第一章：主要以分子基磁性材料、磁制冷材料以及稀土配合物的荧光性质三个方面进行介绍，系统的介绍了它们的研究进展和发展方向。

第二章：以金属盐为原料通过溶剂热的方法成功合成了系列 3d-4f 九核杂稀土簇，并对它们的晶体结构和磁学性质进行了表征和研究。晶体结构表明，配合物中不含有机配体，只是通过金属阴离子自组装而成的。磁性研究表明，金属 Co(II)离子的配合物比金属 Ni(II)离子的配合物表现了更好的频率依赖现象，且 [Co<sub>5</sub>Eu<sub>4</sub>]稀土簇表现出了非常罕见的单分子磁体行为。另外含有稀土 Gd(III)离子的两个配合物具有较好的磁热效应。

第三章：通过选取两个结构相似的 $\beta$ -二酮类有机配体成功合成了四例六核稀土簇，并对它们的晶体结构和性质进行了表征和研究。晶体结构表明，由于配体取代基不同，导致六核稀土簇两端的稀土离子的配位数分别表现为七配位和八配位两种模式。磁性研究表明，配合物 **3** 表现了较为明显的反铁磁耦合，而配合物 **4** 则表现出来顺磁耦合的行为。光学性质表明，四例六核稀土簇均有类似于光致变色现象，且稀土 Eu(III)离子配合物荧光效率明显比稀土 Tb(III)离子配合物的荧光效率要高。与此同时，我们在探讨实验合成条件的过程中还成功合成了一例具有手性空间群的四核稀土簇和一例单核钴配合物。在第二节中，我们对合成的两例过氧配合物进行了简单的表征和磁性研究。配合物 **7** 为亚铁磁相互作用，而配合物 **8** 则表现为反铁磁相互作用。通过对这两例配合物的磁热比较，稀土 Gd(III)离子的引入有效地提高了配合物 **8** 的磁热性能。

第四章：对本论文的工作进行了总结和展望。

**关键词：** 稀土配合物；单分子磁体；磁热效应； $\beta$ -二酮类有机配体

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

厦门大学博硕士学位论文摘要库