

基于多元醇类配体的稀土金属簇合物的合成、结构与磁性研究

周杨

指导教师

龙腊生 教授

孔祥建 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: 20520141151515

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

基于多元醇类配体的稀土金属簇合物的合成、
结构和磁性研究

Syntheses, Structures and Magnetic Properties of Polyalcohol
Ligands-Based Lanthanide Metal Clusters

周 杨

指导教师姓名: 龙腊生 教 授

孔祥建 教 授

专 业 名 称: 无 机 化 学

论文提交日期: 2017 年 5 月

论文答辩日期: 2017 年 5 月

学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2017年5月



**Syntheses, Structures and Magnetic Properties of Polyalcohol
Ligands-Based Lanthanide Metal Clusters**

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

By

Yang Zhou

Supervised by

Prof. La-Sheng Long & Prof. Xiang-Jian Kong

Department of Chemistry

Xiamen University

May, 2017

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

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 引言.....	1
1.2 稀土金属簇合物	2
1.3 配体控制稀土水解法合成稀土金属簇合物	7
1.4 本论文的选题背景和研究内容	10
参考文献	11
第二章 基于氨基多元醇配体的稀土金属簇合物的合成、结构和磁性研究.....	17
2.1 基于三（羟甲基）甲基甘氨酸配体的 Ln_{15} 稀土簇合物的合成、结构和磁性研究	18
2.2 基于 1,3-双[三(羟甲基)甲基氨基]丙烷配体的 LnCo_3 稀土过渡金属簇合物的合成、结构和磁性研究	28
本章小结	38
参考文献	38
第三章 基于烷烃多元醇配体的稀土金属簇合物的合成、结构和磁性研究.....	46
3.1 基于肌醇配体的 Dy_2 簇合物的合成、结构和磁性研究	47
3.2 基于肌醇配体的 Ln_3 簇合物的合成、结构和磁性研究	57
3.3 基于 1,2,3-环己三醇配体的 Ln_{37} 稀土金属簇合物的合成、结构和磁性研究.....	69
本章小结	77
参考文献	78
附录 I 在学期间发表的论文	84

致 谢.....85

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter I Introduction	1
1.1 Preface.....	1
1.2 Lanthanide metal clusters	2
1.3 Ligand-controlled assembly of lanthanide metal clusters	7
1.4 The background and contents.....	10
References	11
Chapter II Syntheses, Structures and Magnetic properties of amino Polyalcohols ligands-based 4f clusters	17
2.1 Syntheses, Structures and Magnetic properties of Tricine-based Ln ₁₅ clusters	18
2.2 Syntheses, Structures and Magnetic properties of 1,3-Bis[tris(hydroxymethyl)methylamino]propane-based LnCo ₃ clusters...28	28
Conclusion	38
References	38
Chapter III Syntheses, Structures and Magnetic properties of alkane Polyalcohols ligands-based 4f clusters	46
3.1 Syntheses, Structures and Magnetic properties of myo-inositol-based Dy ₂ clusters	47
3.2 Syntheses, Structures and Magnetic properties of myo-inositol-based Ln ₃ clusters	57
3.3 Syntheses, Structures and Magnetic properties of 1,2,3-Cyclohexanetriol-based Ln ₃₇ clusters	69
Conclusion	77

References	78
Appendix I Published paper during the study period	84
Acknowledgements	85

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

稀土金属簇合物由于其丰富的纳米尺寸的分子结构，以及它们在光、电、磁和催化等领域表现出来的独特性质，在近几十年里引起人们广泛的关注。对于稀土金属簇合物的设计合成是对其研究的一个重要方面，其中，合成的难点之一在于稀土离子水解反应的控制，而配体调控恰恰对于攻克这个难点有着不可或缺的作用。因此选择合适的配体至关重要，而多元醇由于其特殊的多羟基组分，能够在反应中起到一个类似缓冲液的作用，能在较高 pH 下有效地控制稀土离子的水解反应。基于此，本论文选用了多个多元醇类配体来合成了一系列的稀土金属簇合物，并研究了它们的结构及磁学性质。论文的具体内容如下：

1. 利用氨基多元醇配体 *tricine*，通过常规回流法，得到了两个 Ln_{15} 稀土簇合物，主要研究其结构和磁学性质，其中 Gd_{15} 表现出较大的磁热效应，而 Dy_{15} 则显示出慢弛豫的行为；利用氨基多元醇配体 *bis-tris propane*，通过合适的反应条件，合成了一系列混合价态的 Ln-Co 簇合物，我们发现氨基多元醇对于螯合稀土及过渡金属离子起到了关键作用。

2. 基于含有六个羟基的肌醇配体，在不同的反应条件下分别得到了两个不同构型的 Dy_2 簇合物和三个 Ln_3 同系物，其中两个 Dy_2 簇合物具有显著的单分子磁体的性质，并且在合成中我们发现，反应物比例的微小变化将对结构产生较大影响，进而影响其磁学性质。

3. 基于含有三个羟基的环己三醇配体，利用配体对稀土离子水解的控制，以及在参与配位时对簇合物中心金属框架的保护作用，合成了一系列双笼状的 Ln_{37} 同系物，这也是目前合成的最大奇数个数的稀土金属簇合物。其中， Gd_{37} 簇合物表现出良好的磁热效应。

关键词：稀土；簇合物；多元醇；磁性

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

Due to the nanoscale molecular structures and beautiful topological skeletons, and their unique properties exhibited in so many fields, such as optical, electric, magnetic and catalytic, the lanthanide metal clusters have aroused widespread concern. Among the studies of the lanthanide metal clusters, the most important is the design and synthesis based on the target property. And one of the difficulties in the synthesis is the controlling of the hydrolysis reaction of lanthanide ions. Ligand-control method is the identified good way to overcome this problem. In this method, the point is choosing a suitable and critical ligand. As a multiple hydroxyl ligand, polyalcohol ligand can play a similar role with buffer, which can control the pH of the reaction as high as possible under the premise of no sediment. Based on the above, this article adopts a plurality of polyalcohol ligands to synthesize a series of lanthanide metal clusters and studies on the relationships between their structures and magnetic properties. The main contents are as follows:

1. We chose amino acid polyalcohol ligands to obtain two Ln_{15} clusters, and studied their structures and magnetic properties. Between them, the Gd_{15} exhibited large magnetocaloric effect and the Dy_{15} showed the property of single molecular magnets (SMMs); Under appropriate reaction condition, we chose amino polyalcohol ligand to synthesize a series of mix-valenced Ln-Co clusters. We also found that the ligand played an important role in chelating the lanthanide metal ions and the transition metal ions.

2. Based on myo-inositol ligand with six hydroxyl groups, we obtained two different configurations Dy_2 clusters and three Ln_3 clusters with the same structure. Among them, the Dy_2 clusters showed significant SMM properties. During the synthesis, we found that little change of the reactant ratio and reaction condition had a great influence on the products' structures, and furthermore affected their magnetic

properties.

3. Using the ligand 1,2,3-Cyclohexanetriol to control the hydrolysis of the lanthanide metal ions and protect the stability of the metal core of the clusters, we got three double-cage-like Ln_{37} clusters with the same structures. The Ln_{37} compound is by far the largest odd-numbered lanthanide cluster synthesized to date. Magnetic characterization found that the Gd_{37} cluster shows a large magnetocaloric effect.

Key words: lanthanide; cluster; polyalcohol; magnetic property

第一章 绪论

1.1 引言

从配位化学理论提出到现在,已经过去了 100 多年,配位化学这门学科也成为了现在最活跃的学科之一,从开始的研究各种基团形成配合物的特点及他们的成键、结构、反应、分类和制备,到现在研究已经深入到了工业、农业、生命科学、自然科学与环境科学等领域^[1-4]。科学家们的研究也从开始的单金属配合物逐渐发展为现在的多金属配合物,主要是因为多金属配合物中金属离子间、金属离子与配体之间以及配体与配体间存在多种相互作用^[5, 6],使得多金属配合物能呈现出丰富多样甚至意想不到的特殊性质。基于此,金属簇合物成为人们近几十年的研究热点^[7-20]。

金属簇合物不仅仅具有纳米尺寸的分子结构和丰富的拓扑结构,而且在光学、电学、磁学和催化等领域都展现出其独特的优势。然而对金属簇合物的结构和性质之间的内在联系却难以解释,这主要由于簇合物的合成本身就相对困难,实验得到的金属簇合物往往和设计的合成产物相去甚远,导致我们也无法定向合成特定结构的金属簇合物,更加无法得到一个特定性质的簇合物,这就为研究金属簇合物提出了一个研究挑战,即是通过定向设计合成得到目标结构,并且确定目标结构能够表现出目标性质,显然这还需要相当长一段时间的努力。

随着对金属簇合物的研究越来越多,其研究领域也拓展得越来越宽,从当初过渡金属簇合物的蓬勃发展,到现在稀土及稀土-过渡金属簇合物越来越引起人们的兴趣和重视,这主要是因为它们在光、电、磁、催化和分子识别等领域的优异表现。而相对于过渡金属簇合物,稀土金属簇合物的合成方面还面临着疑问和困难,目前所报道的稀土金属簇合物寥寥可数。因此本论文将从稀土金属簇合物开始进行介绍,进而介绍并研究配体控制法合成稀土金属簇合物。

1.2 稀土金属簇合物

之前,人们把含有金属-金属键的多核金属配合物称为簇合物^[6]。如今,随着无机化学领域中对簇合物研究的深入和拓展,簇合物不再单单是传统上狭义的定义了,它还包括了通过非金属原子桥连金属而形成的多核金属配合物,这也大大丰富了金属簇合物的研究内容。由于金属簇合物中含有多个金属原子和一些桥连作用的非金属原子,它们之间相互作用和影响使得金属簇合物具有了更加丰富的物理和化学性质。稀土金属是镧系元素和第III副族的钪、钇两种元素的统称。稀土元素中的4f轨道可以填充0到14个不同个数的电子,使得它们在电子结构、原子及离子半径等方面又有着显著的不同,所以不同的稀土元素又有着各自独特的特性^[21],这些不同的特性又能够被广泛应用于新材料的开发和研究,展现它们在光、电、磁性和催化材料领域的独特魅力^[15, 21-36]。4f轨道未充满的稀土元素,可以产生出多种多样的电子能级,而不同能级之间可以形成繁多的电子跃迁,进而生成各种不同的吸收和发射光谱,使其成为优良的光学材料^[21, 28, 29];稀土元素丰富的电子构型,较多的电子数,也使其被广泛研究和应用在磁热材料和单分子材料等领域^[30-36];在催化上,根据洪特规则,当原子或离子层处于全空,半充满和充满状态时是稳定的^[5],所以处在这几种状态的稀土元素容易得失电子,发生不同的价态之间的转变,从而可以被应用于催化研究上,而且稀土金属簇合物由于多个金属间的协同作用,使其比单一金属的稀土金属簇合物在催化上更具有优势^[22-27]。

稀土金属簇合物由于其各种丰富多样、美妙奇特的拓扑结构和在多个领域上的广泛应用,已经引起了越来越多的化学家的研究兴趣^[37],然而,相对于过渡金属簇合物和稀土-过渡金属簇合物,稀土金属簇合物的研究却相对滞后^[11, 33-35, 38-48]。首先,是因为稀土金属离子自身独特的核外电子结构,使得4f轨道上的电子在与配体上的原子进行配位的时候,配体场的影响很小,从而难以用配位化学中的理论来对其结构进行合理的解释;其次,由于稀土离子的高配位数,配位情况极易受到各种外界因素的影响,使其产物结构难以预测。

而在稀土金属簇合物中,高核的稀土簇合物实际上是很少的,这也体现出了稀土簇合物合成上的困难。这主要是因为稀土离子在溶液中的水解反应是难以控

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