

学校编码: 10384

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学号: 20520141151503

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕士学位论文

偶氮苯桥连的双  $\beta$ -二酮稀土配合物的合成  
与光/热响应性质研究

Synthesis of Bis- $\beta$ -diketonate Rare Earth Complexes with  
Azobenzene Bridged and Studies of Their Photo / Thermal  
Response Properties

王旋

指导教师姓名: 林丽榕 副教授  
专业名称: 无机化学  
论文提交日期: 2017 年 月  
论文答辩日期: 2017 年 月  
学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席:

评阅人:

2017年5月

---

Master Dissertation

Synthesis of Bis- $\beta$ -diketonate Rare Earth Complexes with  
Azobenzene Bridged and Studies of Their Photo/Thermal  
Response Properties

Xuan Wang

Supervisor

Associate professor **Li-Rong Lin**

Department of Chemistry, Xiamen University

Xiamen, 361005

---

## 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

摘要.....	I
Abstract.....	II
第一章绪论 .....	1
1.1 $\beta$ -二酮稀土配合物的研究进展.....	1
1.1.1 单 $\beta$ -二酮类稀土配合物的相关概述 .....	2
1.1.2 双 $\beta$ -二酮类配体的相关概述 .....	5
1.1.3 双 $\beta$ -二酮稀土配合物的相关研究 .....	6
1.2 有关含有偶氮苯基团的稀土 $\beta$ -二酮配合物的研究 .....	10
1.3 有关偶氮苯的光致异构化的机理、性质研究和应用的概述 .....	14
1.4 本论文的主要构思、研究目的和研究内容 .....	20
参考文献 .....	22
第二章偶氮苯桥连的双 $\beta$ -二酮配体及稀土配合物的合成与表征 .....	32
2.1 引言 .....	32
2.2 化合物的结构式及合成路线 .....	33
2.3 实验主要用到的试剂和仪器 .....	34
2.3.1 实验主要用到的试剂.....	34
2.3.2 实验所用仪器.....	35
2.4 合成方法 .....	35
2.5 结果与讨论 .....	37
2.5.1 紫外可见吸收光谱.....	37
2.5.2 红外光谱分析.....	39
2.5.3 核磁共振波谱分析.....	40
2.5.4 晶体结构分析.....	41
2.5.5 XRD 分析 .....	48
2.5.6 热重分析.....	50

2.6 本章小结.....	51
参考文献 .....	52
第三章偶氮苯桥连的双 $\beta$ -二酮配体及其稀土配合物的光/热响应性质研究.....	54
3.1 引言 .....	54
3.2 紫外-可见吸收光谱的测试方法 .....	55
3.3 配体 L 和配合物 $\text{Ln}_2(\text{L})_3(\text{DMSO})_4$ 的光异构化行为研究 .....	55
3.3.1 配体 L 的光异构化行为.....	56
3.3.2 配合物 $[\text{Ln}_2\text{L}_3(\text{DMSO})_4]$ 的光异构化行为 .....	60
3.3.3 配体 L 和配合物 $[\text{Ln}_2\text{L}_3(\text{DMSO})_4]$ 在 PMMA 膜中的光异构化行为 .....	62
3.3.4 配体 L 和配合物 $[\text{Ln}_2\text{L}_3(\text{DMSO})_4]$ 的光异构化的暗回复行为 .....	63
3.3.5 配体 L 和配合物 $[\text{Ln}_2\text{L}_3(\text{DMSO})_4]$ 的热响应行为 .....	65
3.4 配体 L 和配合物 $[\text{Ln}_2\text{L}_3(\text{DMSO})_4]$ 的异构化量子产率 .....	68
3.4.1 光异构化量子产率和光异构化速率常数的计算方法.....	68
3.4.2 配体和配合物的光异构化量子产率和光异构化速率常数.....	69
3.4.3 配体和配合物的热异构化速率常数.....	71
3.4.4 配合物荧光性质讨论.....	73
3.5 本章小结 .....	75
附录.....	76
参考文献 .....	81
第四章全文总结与展望 .....	83
硕士期间发表的论文 .....	85
致谢.....	86

<b>Contents</b>	
<b>Chinese abstract</b> .....	I
<b>English abstract</b> .....	II
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
<b>1.1 Research progress of rare earth <math>\beta</math>-diketonate complexes</b> .....	1
1.1.1 Overview of mono- $\beta$ -diketonate rare earth complexes.....	2
1.1.2 Overview of bis- $\beta$ -diketone ligands.....	5
1.1.3 Studies on bis- $\beta$ -diketonate rare earth complexes.....	6
<b>1.2 Studies on rare earth <math>\beta</math>-diketonate complexes containing azobenzene groups</b> .....	10
<b>1.3 Overview of mechanism and properties of photoisomerization of azobenzene and its application</b> .....	14
<b>1.4 The main idea, purpose and research content of this thesis</b> .....	20
<b>References</b> .....	22
<b>Chapter 2 Synthesis and characterization of bis-<math>\beta</math>-diketone ligands and their rare earth complexes with azobenzene bridging</b> .....	32
<b>2.1 Introduction</b> .....	32
<b>2.2 Structural formula and synthesis of compounds</b> .....	33
<b>2.3 Reagents and instruments used in the experiment</b> .....	34
2.3.1 Reagents used in the experiments.....	34
2.3.2 Instruments used in the experiments.....	35
<b>2.4 Synthesis methods</b> .....	35
<b>2.5 Results and discussion</b> .....	37
2.5.1 UV-Visible absorption spectra.....	37
2.5.2 Infrared spectroscopy analyses.....	39
2.5.3 Analyses of nuclear magnetic resonance spectroscopy.....	40

2.5.4 Crystal structure analyses .....	41
2.5.5 XRD analyses.....	48
2.5.6 Thermogravimetric analyses.....	50
<b>2.6 Summary of this chapter .....</b>	<b>51</b>
<b>References .....</b>	<b>52</b>
<b>Chapter 3 Study on the photo / thermal response properties of azobenzene bridged bis-<math>\beta</math>-diketone ligand and their rare earth complexes .....</b>	<b>54</b>
<b>3.1 Introduction.....</b>	<b>54</b>
<b>3.2 Test method for UV - Vis absorption spectra .....</b>	<b>55</b>
<b>3.3 Studies on the photoisomerization of ligand L and complexes <math>\text{Ln}_2(\text{L})_3(\text{DMSO})_4</math>.....</b>	<b>55</b>
3.3.1 Photoisomerization of ligand L.....	56
3.3.2 Photoisomerization of complexes $[\text{Ln}_2\text{L}_3(\text{DMSO})_4]$ .....	60
3.3.3 Photoisomerization of ligand L and complexes $[\text{Ln}_2\text{L}_3(\text{DMSO})_4]$ in PMMA films .....	62
3.3.4 The dark recovery behavior of the photoisomerization of ligand L and complexes $[\text{Ln}_2\text{L}_3(\text{DMSO})_4]$ .....	63
3.3.5 Thermal response properties of ligand L and complexes $[\text{Ln}_2\text{L}_3(\text{DMSO})_4]$ .....	65
<b>3.4 Isomerization quantum yields of ligand L and complex <math>[\text{Ln}_2\text{L}_3(\text{DMSO})_4]</math>.....</b>	<b>68</b>
3.4.1 Calculation method of the photoisomerization quantum yield and rate of photoisomerization.....	68
3.4.2 Photoisomerization quantum yields and photoisomerization rate constants of ligand L and complexes $[\text{Ln}_2\text{L}_3(\text{DMSO})_4]$ .....	69
3.4.3 Thermal isomerization rate constants for ligand and complexes.....	71
3.4.4 Discussion on the fluorescence properties of complexes .....	73



<b>3.5 Summary of this chapter</b> .....	75
<b>Appendix</b> .....	76
<b>References</b> .....	81
<b>Chapter 4 Summary and prospect of the full paper</b> .....	83
<b>The paper published during the master 's degree</b> .....	85
<b>Acknowledgments</b> .....	86

厦门大学博硕士论文摘要库

## 摘要

稀土  $\beta$ -二酮配合物是一类最受广泛研究的稀土配位化合物的分子基材料。这主要基于  $\beta$ -二酮配体作为一种经典的螯合配体,通过烯醇式与稀土金属离子进行配位,可以螯合形成稳定的六元环而赋予动力学活性的稀土配合物具有一定的稳定性,且由于  $\beta$ -二酮配体中具有高摩尔吸收系数,能与中心稀土离子之间发生高效能量传递,使得配合物当有紫外光照射时能发出稀土离子的特征荧光,从而稀土  $\beta$ -二酮类配合物在荧光器件材料、磁学材料、催化、分子识别与吸附等方面具有广泛的应用前景。因此,对新型稀土  $\beta$ -二酮配合物的开发及其性能研究具有重要的实际意义。

本文在双  $\beta$ -二酮配体中引入具有光响应性质的偶氮苯基团,构建具有光响应性质的双核稀土  $\beta$ -二酮配合物,期望开发出具有多功能性质的稀土  $\beta$ -二酮配合物。本论文各章节的主要内容如下:

第一章为绪论,从单/双  $\beta$ -二酮配体两个方面阐述稀土  $\beta$ -二酮配合物的研究进展,举例介绍了  $\beta$ -二酮类稀土配合物的重要应用,介绍了新型的偶氮苯衍生的稀土  $\beta$ -二酮配合物的基本概况,并给出了本论文的研究设想和意义。

第二章设计合成了一种新型的偶氮苯基团桥连的双  $\beta$ -二酮配体 4,4'-(4,4,4-三氟-1,3-丁二酮)偶氮苯(L),并用该配体与  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  三种稀土离子合成了相应偶氮苯桥连的三个双  $\beta$ -二酮稀土配合物  $\text{Ln}_2\text{L}_3(\text{DMSO})_4$ 。用红外,核磁,元素分析, XRD 等实验手段表征了配合物的纯度,用热重分析表征了配合物的稳定性,通过 X-射线单晶衍射获得配合物的单晶结构,证明了其双核三螺旋的结构。

第三章主要讨论了配体 4,4'-(4,4,4-三氟-1,3-丁二酮)偶氮苯(L)及三个双  $\beta$ -二酮稀土配合物  $\text{Ln}_2\text{L}_3(\text{DMSO})_4$  在乙醇和乙腈两种溶剂中的光致异构化行为,通过方程得到了光异构化速率常数和光量子产率,讨论了它们的热致异构化性质及其配体和配合物在聚甲基丙烯酸甲酯中的光响应性质,最后讨论了这三个双  $\beta$ -二酮稀土配合物不发光的理论原因。

第四章对本论文工作进行了简要的总结和展望。

**关键词:** 双  $\beta$ -二酮稀土配合物; 偶氮苯; 光/热致异构化

## Abstract

The rare earth  $\beta$ -diketonate complex is one of the most widely studied molecular-based materials. This is mainly based on the  $\beta$ -diketone ligand as a classical chelate ligand, it can chelate with rare earth metal ions to form a stable six-membered ring by enol form and to give kinetic lability of rare earth complexes with certain stability. In the rare earth  $\beta$ -diketonate complexes, the  $\beta$ -diketone ligand can highly transfer its energy to the rare earth ions owing to its high molar absorption coefficients, and they can emit the characteristic fluorescence of rare earth ions when exposed with ultraviolet light. Hence, they have wide application prospects in the fields of fluorescent device materials, magnetic materials, catalysis, molecular recognitions and adsorption. Therefore, the development of novel rare earth  $\beta$ -diketonate complexes and their performance research have important practical significance.

In this paper, an azobenzene group with photoresponsive property was introduced into the bis- $\beta$ -diketone ligand to construct a dual-core rare earth  $\beta$ -diketonate complex with photoresponsive property. It is desirable to develop rare earth  $\beta$ -diketonate complexes with multifunctional properties. The main contents of this paper are as follows:

The first chapter is the introduction. The research progress of rare earth  $\beta$ -diketonate complexes is elaborated from mono/bis  $\beta$ -diketone ligands two aspects. The important applications of  $\beta$ -diketonate rare earth complexes are briefly introduced. The basic profiles of rare earth  $\beta$ -diketonate complexes derived from azobenzene are introduced, and the research ideas and significance of this paper are present.

In the second chapter, a novel bis- $\beta$ -diketone ligand of 4,4'-(4,4,4-trifluoro-1,3-butanedione) azobenzene(L) and its  $\text{Ln}_2\text{L}_3(\text{DMSO})_4(\text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+})$  complexes were synthesized. The purity of the complexes was characterized by IR,  $^1\text{HNMR}$ , elemental analysis and XRD. The stability of the

complex was characterized by thermogravimetric analysis. And the single crystal structures of the complexes were obtained by X-ray single crystal diffraction. The structure of complexes proved to be binuclear triple helix.

In the third chapter, we discuss the photoisomerization behavior of 4,4'-(4,4,4-trifluoro-1,3-butanedione) azobenzene ligand (L) and its three bis- $\beta$ -diketonate rare earth complexes  $\text{Ln}_2\text{L}_3(\text{DMSO})_4$  in ethanol and acetonitrile, respectively. Their isomerization rate constants and photoisomerization yields were obtained. The thermo-isomerization property and their photoresponsiveness of the ligand and its complexes in the polymer polymethyl methacrylate film were discussed. Finally, we discuss the theoretical reason for the non-luminescence of these three bis- $\beta$ -diketonate rare earth complexes.

The fourth chapter gives a brief summary and prospect of the work of the dissertation.

**Keywords:** Rare earth bis- $\beta$ -diketonate complex; Azobenzene; Photo / thermal isomerization

## 第一章 绪论

我国是稀土大国，储量丰富。稀土在超导材料<sup>[1]</sup>、磁性材料<sup>[2-4]</sup>、发光材料<sup>[5, 6]</sup>、催化材料<sup>[7]</sup>、燃料电池<sup>[8]</sup>、涂层材料<sup>[9]</sup>、电子陶瓷<sup>[10]</sup>等新材料领域具有广泛的应用，因此人们对具有特殊性质的稀土材料的研究一直十分活跃<sup>[11-13]</sup>。稀土材料中除少数直接使用稀土金属外，大多数是使用稀土元素的化合物。在稀土化合物中，以氧化物和复合氧化物的合成和应用最多，因为稀土与氧的亲合力很强；其次为卤化物和复合卤化物，它们是制备其他稀土化合物和稀土金属的原料；再次为硫化物、氮化物、硼化物和稀土配合物<sup>[14-16]</sup>。其中稀土配合物在制备高效的催化材料<sup>[17]</sup>，高分子基质<sup>[18]</sup>，研制新型的药物<sup>[19]</sup>，荧光分子传感器<sup>[20]</sup>，磁性材料<sup>[21]</sup>等方面具有重要的应用前景，如席夫碱和脲类、喹啉酮类稀土配合物和稀土杂多配合物具有抗肿瘤、抗菌、抗毒性等药物的作用<sup>[22-24]</sup>； $\beta$ -二酮类稀土配合物在荧光器件材料、磁学材料、催化、分子识别与吸附等方面具有广泛的应用前景<sup>[25-27]</sup>。 $\beta$ -二酮类配体作为一种经典的螯合配体，因其不仅是含有多配位氧原子的一类配体而且分子内的亚甲基中的氢原子受到两侧羰基的影响，使得化合物有酮式和烯醇式两种互变异构体，通过烯醇式与稀土金属离子进行配位，可以螯合形成稳定的六元环而赋予动力学活性的稀土配合物具有一定的稳定性，且由于稀土- $\beta$ -二酮配体中具有高摩尔吸收系数，能与中心稀土离子之间发生高效能量传递，使得配合物当有紫外光照射时稀土离子能发出它的特征荧光<sup>[28-31]</sup>。因此有关稀土- $\beta$ -二酮类配合物的设计合成、结构与性能研究在配位化学、晶体工程和材料科学等多个领域的研究中长期以来一直受到广大科学工作者的广泛关注。

本章结合本论文研究的主要内容，首先简要概述了 $\beta$ -二酮类稀土配合物的研究进展，举例说明 $\beta$ -二酮类稀土配合物在若干领域中的重要应用，以及偶氮苯功能化的 $\beta$ -二酮稀土配合物研究概况，并对有关偶氮苯化合物的研究做一些简要论述，最后简要阐述本论文的主要构思、研究目的和研究内容。

### 1.1 $\beta$ -二酮稀土配合物的研究进展

随着人们对  $\beta$ -二酮稀土配合物的不断探究，迄今为止所研究的  $\beta$ -二酮稀土配合物，根据与稀土离子配位的  $\beta$ -二酮配体的种类，大致可以分为两大类：单  $\beta$ -二酮类稀土配合物和双  $\beta$ -二酮类稀土配合物。

### 1.1.1 单 $\beta$ -二酮类稀土配合物的相关概述

稀土  $\beta$ -二酮化合物是 1,3-二羰基化合物与稀土金属离子的螯合物，其中的  $\beta$ -二酮化合物分子内存在酮式—烯醇式两种异构体(图 1.1)，也是由于异构化现象的存在使其自身包含了多功能团(羰基羟基、 $\alpha$ -位置活泼氢原子、不饱和双键)。  $\beta$ -二酮化合物作为金属配合物中的一种配体，因其分子内的烯醇式-酮式异构化转变<sup>[32]</sup>，赋予了其许多独特的光化学和配位化学性质，使得  $\beta$ -二酮化合物具有广泛的应用价值<sup>[33]</sup>。稀土- $\beta$ -二酮配合物在分离稀土离子元素<sup>[34, 35]</sup>、光致发光的研究领域<sup>[36]</sup>、制备新的显示材料<sup>[37]</sup>、高分子荧光材料<sup>[38]</sup>、稀土探针<sup>[39]</sup>等方面都展现出了极大的应用潜力，因此稀土- $\beta$ -二酮配合物的研究受到了令人瞩目的关注<sup>[40, 41]</sup>。

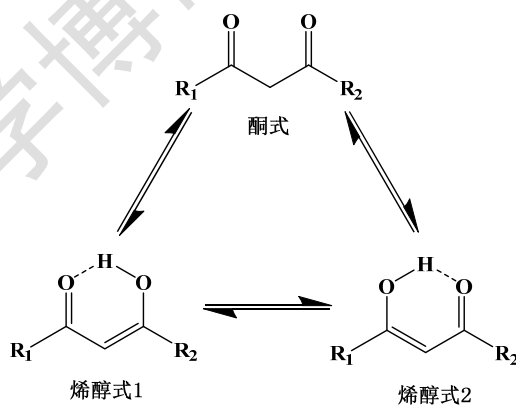


图 1.1  $\beta$ -二酮的酮式和烯醇式的结构互变

最初，克莱森通过在碱性条件下缩合丙酮和乙酸乙酯的反应方法制得了最简单的一种  $\beta$ -二酮化合物：1,3-二羰基化合物—乙酰丙酮<sup>[42]</sup>。事实上之后所有的  $\beta$ -二酮化合物都可以看作是乙酰丙酮的甲基被取代的衍生物，羰基上的取代基可以是烷基，氟取代烷基，芳基和杂环等，如图 1.2 所示，列举出了一些有代表性的  $\beta$ -二酮配体<sup>[33, 43-49]</sup>。此外，还可以通过改变  $R_1, R_2$  官能团的种类也可以丰富配体

的配位模式并调控配合物的发光性能，并由此衍生出大量的  $\beta$ -二酮配体<sup>[50-52]</sup>。

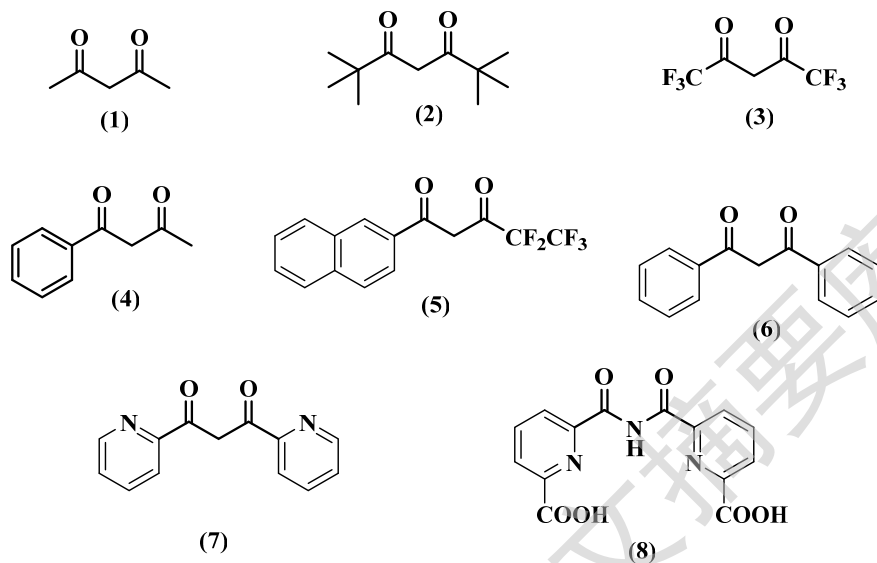


图 1.2 一系列有代表性的单  $\beta$ -二酮配体化合物((1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8))

稀土- $\beta$ -二酮配合物在分离稀土离子元素方面应用，如 Katsuhiko Tsunashima 课题组<sup>[53]</sup>对  $\beta$ -二酮萃取分离稀土配合物的研究十分活跃，2016 年报道了有关使用  $\beta$ -二酮对离子液体萃取体系中萃取稀土配合物的萃取特性和稳定性的评价，研究了在苯甲酰三氟丙酮(Hbfa)/三乙基-戊基磷双(三氟甲基-磺酰基)酰胺([P<sub>2225</sub>][TFSA])的混合体系中不同稀土物质的萃取行为(主要研究了 Nd<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup>两种稀土离子)。通过梯度分析不管水相中的酸性介质的种类如何，提取的复合物的化学计量显示稀土金属离子:  $\beta$ -二酮配体为 1:3。此外，还通过 [bfa] 阴离子浓度梯度分析，计算分别得到了 [Nd(bfa)<sub>3</sub>] 和 [Dy(bfa)<sub>3</sub>] 的螯合形成常数，其中 [Dy(bfa)<sub>3</sub>] 的螯合常数较大，表明 [Dy(bfa)<sub>3</sub>] 在离子液体体系中比 [Nd(bfa)<sub>3</sub>] 更稳定。又通过 DFT 计算的模型，发现 Dy-O 的平均键长小于 Nd-O 的 0.321 Å，因此与 Nd<sup>3+</sup> 离子相比，Dy<sup>3+</sup> 离子与 [bfa] 阴离子结合能力更强。最后结构证明在 Hbfa / [P<sub>2225</sub>][TFSA] 体系中可以优先提取出 [Dy(bfa)<sub>3</sub>] 化合物，达到稀土离子分离的目的。

稀土- $\beta$ -二酮配合物在光致发光领域的研究，如 2017 年，Lippy F. Marques 等人<sup>[54]</sup>报道了一种新的稀土- $\beta$ -二酮配合物([Eu(btfa)<sub>3</sub>(dmbpy)])的合成，结构表征，晶体结构，实验的和理论的光致发光性质。如图 1.3 所示，单晶 X 射线衍射显示

[Eu(btfa)<sub>3</sub>(dmbpy)]配合物的结构, 其中 Eu(III)离子由氧和氮原子八个配位形成扭曲的正方形多棱面及配合物发光激发及发射光谱。观察到通过配体的发光敏化比 Eu(III)离子吸收层面的直接激发更有效, 但是对于配合物的相关发光性质的研究, 主要是简单的发射光谱的研究, 能量转移机理仍然不清楚。他们根据该配合物有关的有机发光二极管(OLEDs)研究结果, 制造了两种不同的高效器件配置, 其中一种器件的最大电流效率为 3.9 cd / A, 最大亮度为 193 cd / m<sup>2</sup>, 结果表明了该复合物作为分子光转换器材料来制造新的 OLEDs 具有潜在的应用。

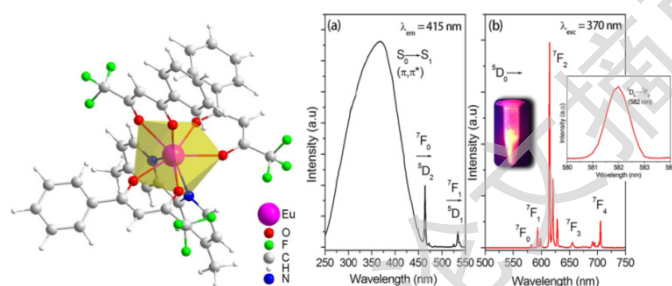


图 1.3 [Eu(btfa)<sub>3</sub>(dmbpy)]配合物的单晶结构和发光激发及发射光谱

稀土-β-二酮配合物在生物探针方面的应用研究, 如 2012 年, ShuangSheng Zhou 课题组<sup>[55]</sup>, 合成了两种新的具有姜黄素(HCUR)和吡啶的稀土配合物和含有稀土络合物分子标记的细胞成像, 如图 1.4 所示。所得到的两种配合物在 DMSO

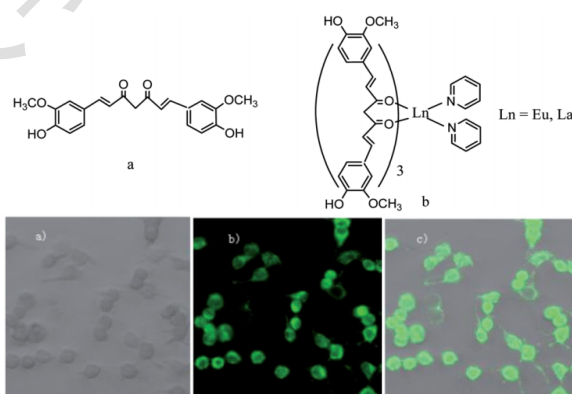


图 1.4 姜黄素(HCUR)的结构及其稀土配合物和细胞成像

溶液中在 700-860 nm 范围内表现出明显的双光子吸收, 同时对它们的单/双光子激发荧光性质进行了详细调查, 与游离配位体相比, 呈现出单/双光子激发荧光



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