

铕(Ⅲ)/镝(Ⅲ)苯并咪唑-5,6-二羧酸配位聚合物的合成和晶体结构

董丽娜 马 雪 查玉娥 李 夏*

(首都师范大学化学系, 北京 100048)

摘要: 水热法合成了配合物 $[\{\text{Ln}(\text{Hbmdc})(\text{bmdc})(\text{H}_2\text{O})_3\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$ ($\text{Ln}=\text{Eu}$, **1**; Dy , **2**; H_2bmdc =苯并咪唑-5,6-二羧酸), 用 X-射线单晶衍射分析确定了配合物的晶体结构。配合物为单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群。配合物 **1** 和 **2** 具有相似的一维链状结构。配体 H_2bmdc 以 2 种不同的类型与 Ln^{3+} 离子配位: 完全去质子化的 bmdc 配体和咪唑环上的氮原子被质子化的 Hbmdc 配体。 bmdc 配体的 2 个羧基采取双齿螯合/双齿螯合方式配位; Hbmdc 配体的 1 个羧基采取双齿螯合方式配位, 另 1 个羧基未参与配位。每个 Ln^{3+} 离子与 6 个羧基氧原子和 3 个水分子中氧原子配位, 形成 9 配位的扭曲单帽四方反棱柱体。相邻的 Ln^{3+} 离子通过 bmdc 配体桥联形成螺旋链状结构。链和链之间通过 π - π 堆积和氢键进一步连接成三维超分子结构。配合物 **1** 和 **2** 分别显示 Eu^{3+} 和 Dy^{3+} 离子的特征荧光。

关键词: 稀土配合物; 5,6-苯并咪唑二羧酸; 晶体结构

中图分类号: O614.33*8; O614.342

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)03-0516-07

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.029

Synthesis and Crystal Structure of Eu(Ⅲ)/Dy(Ⅲ) Coordination Polymers with Benzimidazole-5,6-dicarboxylate Acid

DONG Li-Na MA Xue CHA Yu-E LI Xia*

(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

Abstract: The complexes $[\{\text{Ln}(\text{Hbmdc})(\text{bmdc})(\text{H}_2\text{O})_3\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$ ($\text{Ln}=\text{Eu}$ **1**, Dy **2**; H_2bmdc =benzimidazole-5,6-dicarboxylic acid) have been obtained by hydrothermal method and characterized by X-ray single-crystal diffraction. The two complexes belong to monoclinic system, $P2_1/c$ space group. Complexes **1** and **2** have similar 1D chain structures. Ln^{3+} ion is nine-coordinated by six oxygen atoms of carboxylate groups and three oxygen atom of water molecules. Ln^{3+} ions are linked by bmdc ligands to form a 1D helical chain. The right- and left-handed chains are further connected to form 3D network via interchain hydrogen bonds and π - π stacking interactions. The two complexes behave characteristic fluorescence of Eu^{3+} and Dy^{3+} ions, respectively. CCDC: 883519, **1**; 883518, **2**.

Key words: rare earth complex; benzimidazole-5,6-dicarboxylate acid; crystal structure

0 引 言

金属配位聚合物作为一种新型分子功能材料具有多样的自组装结构和新颖的拓扑结构, 在催化、磁学、发光、气体吸附和分离等领域有广泛的应用前景^[1-4]。有机多功能配体和金属离子中心是构筑

结构新颖的功能配位聚合物的关键。有机羧酸类是良好的配体, 以多种配位方式与金属离子配位, 使得金属-羧酸配合物具有多种有趣的结构, 如零维、一维链状、二维层状、三维网状结构^[5-18], 以及新颖的螺旋和穿插结构^[5-8]。低维结构通过分子间氢键或 π - π 堆积作用可进一步组装成高维超分子结构。含氮

收稿日期: 2012-06-16。收修改稿日期: 2012-09-15。

国家自然科学基金(No.21071101)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xiali@mail.cnu.edu.cn

杂环羧酸配体如咪唑羧酸、吡啶羧酸和苯并咪唑羧酸类配体被广泛用于构筑配位聚合物。苯并咪唑-5,6-二羧酸是刚性的多齿配体,具有氮和羧基氧原子多个配位点,可以多种配位模式与金属离子配位,因而可构筑结构丰富有趣的配位聚合物^[12-18]。而且该配体具有大的共轭体系,构筑的金属配位聚合物表现出良好的热稳定性和发光性质。稀土离子具有较大离子半径,较高配位数和独特的发光性质,使得稀土配合物成为研究的热点。我们选用铈(III)/镝(III)作中心,以苯并咪唑-5,6-二羧酸为配体在水热反应条件下得到2个具有螺旋结构的一维配位聚合物 $[\{\text{Ln}(\text{Hbmdc})(\text{bmdc})(\text{H}_2\text{O})_3\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$ ($\text{Ln}=\text{Eu}$, **1**; Dy , **2**; H_2bmdc =苯并咪唑-5,6-二羧酸)。本文报道配合物的合成、晶体结构及性质。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

苯并咪唑-5,6-二羧酸,硝酸铈,硝酸镝均为分析纯试剂,使用前未进行纯化。

德国 Bruker Smart 1000 CCD 单晶面探仪,室温 296(2) K,石墨单色化 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)为光源。德国 Elementar 公司 Vario EL III 型元素分析仪;利用 KBr 压片技术通过 Bruker EQUINOX-55 红外光谱仪在 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 范围内进行扫描得配合物的红外光谱。使用日立 F-4500 型荧光分光光度仪记录配合物固体样品的室温荧光光谱。德国 Bruker DTG-60AH 差热-热重分析仪,以 Al_2O_3 为参比,空气气氛中,升温速度为 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,由室温到 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 范围记录配合物的差热-热重分析。

1.2 配合物的合成

配合物 **1** 的合成:取 $0.1\ \text{mmol}\ \text{Eu}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.15\ \text{mmol}$ 苯并咪唑 5,6-二羧酸和 $10\ \text{mL}$ 去离子水,置于 $25\ \text{mL}$ 反应釜中,用 $1.0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{NaOH}$ 溶液调节该混合溶液的 pH 值为 4~5,密封,保持 $170\ ^\circ\text{C}$ 加热 3 d,再缓慢降至室温。过滤,得到无色透明块状晶体,产率约为 40%。元素分析按 $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Eu}$ (669.35),计算值(%):C 32.30, H 3.16, N 8.37;实测值(%):C 32.02, H 2.96, N 8.65。IR 主要吸收峰(cm^{-1})为:3 400br、1 425s、1 380vs、1 269m、1 194vs、857m、790s、634m、506w、435w。

配合物 **2** 的合成方法同配合物 **1**,用 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 代替 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$,得到无色透明块状晶体,产率约为 36%。元素分析按 $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Dy}$ (679.89),计算值(%):C 31.80, H 3.11, N 8.24;实测值(%):C 31.54, H 2.98, N 8.51。IR 主要吸收峰(cm^{-1})为:3 407br、1 429s、1 377vs、1 261m、1 189vs、867m、787s、629m、508w、430w。

1.3 晶体结构测定

选取 $0.30\ \text{mm}\times 0.30\ \text{mm}\times 0.27\ \text{mm}$ (**1**)和 $0.27\ \text{mm}\times 0.27\ \text{mm}\times 0.23\ \text{mm}$ (**2**)的单晶,在 Bruker Smart 1000 CCD X-射线衍射仪上,使用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)收集衍射强度数据。晶体结构由直接法解出^[19],所有非氢原子坐标采用直接法和差值傅立叶合成法获得。对全部非氢原子坐标及各向异性热参数基于 F^2 进行全矩阵最小二乘法精修^[20]。水分子上的氢原子通过差值傅立叶合成法获得,其余氢原子均为理论加氢。主要晶体学数据列于表 1,主要的键长和键角列于表 2。

CCDC:883519, **1**;883518, **2**。

表 1 配合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据和结构精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement for the complexes **1** and **2**

Complex	1	2
Empirical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Eu}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Dy}$
Formula weight	669.35	679.89
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a / nm	1.109 78(17)	1.106 52(19)
b / nm	0.898 76(14)	0.895 04(16)
c / nm	2.303 0(4)	2.301 3(4)
$\beta / (^\circ)$	95.289(2)	95.170(3)
Volume / nm^3	2.287 3(6)	2.269 9(7)
Z	4	4

续表 1

Calculated density / (g·cm ⁻³)	1.944	1.99
Absorption coefficient / mm ⁻¹	2.825	3.375
<i>F</i> (000)	1 328	1 340
Crystal size / mm	0.30×0.30×0.27	0.27×0.27×0.23
θ range for data collection / (°)	3.10 to 27.48	3.11 to 27.49
Limiting indices	$-14 \leq h \leq 12, -11 \leq k \leq 11, -29 \leq l \leq 29$	$-14 \leq h \leq 14, -11 \leq k \leq 8, -29 \leq l \leq 29$
Reflections collected	20 762	20 595
Independent reflection	5 235 ($R_{\text{int}}=0.035$ 7)	5 190 ($R_{\text{int}}=0.028$ 9)
Data / restraints / parameters	5 235 / 18 / 390	5 190 / 18 / 390
Goodness-of-fit on F^2	1.003	1.002
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.025$ 8, $wR_2=0.058$ 4	$R_1=0.021$ 3, $wR_2=0.047$ 1
R indices (all data)	$R_1=0.029$ 6, $wR_2=0.060$ 5	$R_1=0.024$ 9, $wR_2=0.048$ 8
Largest difference peak and hole / (e·nm ⁻³)	1 003 and -583	492 and -420

表 2 配合物 1 和 2 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths(nm) and angles(°) for complex 1 and 2

Complex 1					
Eu(1)-O(10)	0.236 7(2)	Eu(1)-O(11)	0.238 8(2)	Eu(1)-O(7)A	0.241 06(19)
Eu(1)-O(1)	0.243 41(19)	Eu(1)-O(5)	0.245 2(2)	Eu(1)-O(6)	0.248 18(19)
Eu(1)-O(9)	0.248 4(2)	Eu(1)-O(8)A	0.249 97(18)	Eu(1)-O(2)	0.256 5(2)
O(8)A-Eu(1)-O(2)	111.90(6)	O(7)A-Eu(1)-O(1)	125.63(6)	O(7)A-Eu(1)-O(5)	82.91(6)
O(1)-Eu(1)-O(5)	81.77(7)	O(11)-Eu(1)-O(8)A	72.89(7)	O(7)A-Eu(1)-O(8)A	53.17(6)
O(1)-Eu(1)-O(8)A	149.49(7)	O(5)-Eu(1)-O(8)A	124.37(6)	O(6)-Eu(1)-O(8)A	138.93(6)
O(6)-Eu(1)-O(2)	107.83(6)	O(7)A-Eu(1)-O(2)	73.84(6)	O(1)-Eu(1)-O(2)	52.26(6)
O(5)-Eu(1)-O(2)	80.27(6)				
Complex 2					
Dy(1)-O(10)	0.232 64(17)	Dy(1)-O(11)	0.235 19(18)	Dy(1)-O(7)B	0.237 38(16)
Dy(1)-O(1)	0.239 33(18)	Dy(1)-O(5)	0.241 15(17)	Dy(1)-O(9)	0.244 74(17)
Dy(1)-O(6)	0.245 24(17)	Dy(1)-O(8)B	0.246 64(17)	Dy(1)-O(2)	0.254 47(17)
O(7)B-Dy(1)-O(5)	82.43(6)	O(1)-Dy(1)-O(5)	82.60(6)	O(7)B-Dy(1)-O(1)	126.20(6)
O(7)B-Dy(1)-O(6)	133.93(6)	O(1)-Dy(1)-O(6)	67.90(6)	O(5)-Dy(1)-O(6)	54.10(5)
O(8)B-Dy(1)-O(2)	112.61(5)	O(7)B-Dy(1)-O(8)B	53.99(5)	O(1)-Dy(1)-O(8)B	148.93(6)
O(5)-Dy(1)-O(8)B	124.65(6)	O(6)-Dy(1)-O(2)	108.00(6)	O(6)-Dy(1)-O(8)B	138.19(6)
O(7)B-Dy(1)-O(2)	73.64(6)	O(1)-Dy(1)-O(2)	52.88(5)	O(5)-Dy(1)-O(2)	79.46(6)

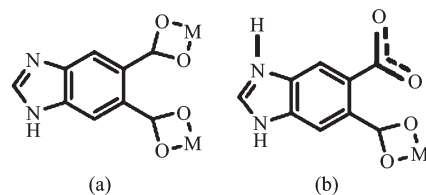
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: **1**: A: $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; **2**: B: $-x+1, y-1/2, -z+1/2$.

2 结果与讨论

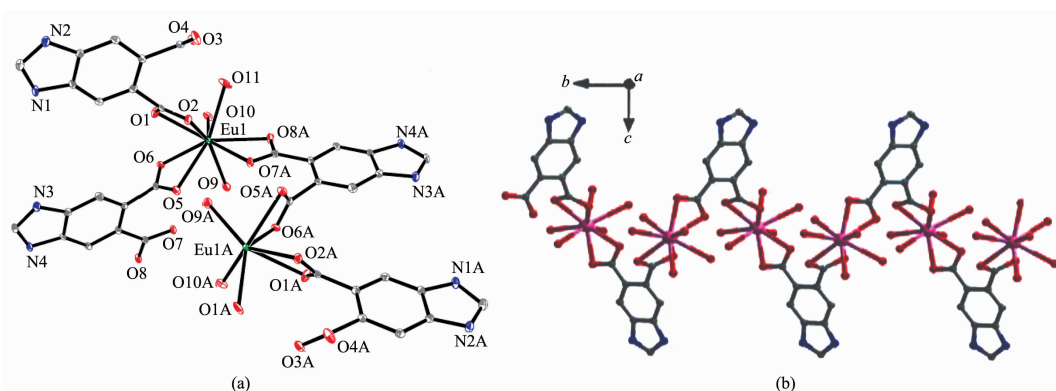
2.1 配合物 $\{[\text{Ln}(\text{Hbmdc})(\text{bmdc})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的晶体结构

配合物 **1** 和 **2** 具有相似的结构, 仅以配合物 **1** 为例分析配合物的晶体结构。配合物 $\{[\text{Eu}(\text{Hbmdc})(\text{bmdc})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**) 具有无限的一维(1D)链状结构。 H_2bmdc 配体以 bmdc 和 Hbmdc 两种不同的类

型与 Eu^{3+} 离子配位(Scheme 1)。 bmdc 做桥联配体, 完



Scheme 1 Coordination modes and of H_2bmdc in complex **1**



(a) Coordination environment of Eu(III) ion at the 5% probability level; All hydrogen atoms and free H₂O molecular are omitted for clarity; Symmetry code: A: $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; (b) 1D chain structure for clarity Hbmdc ligands are omitted for clarity

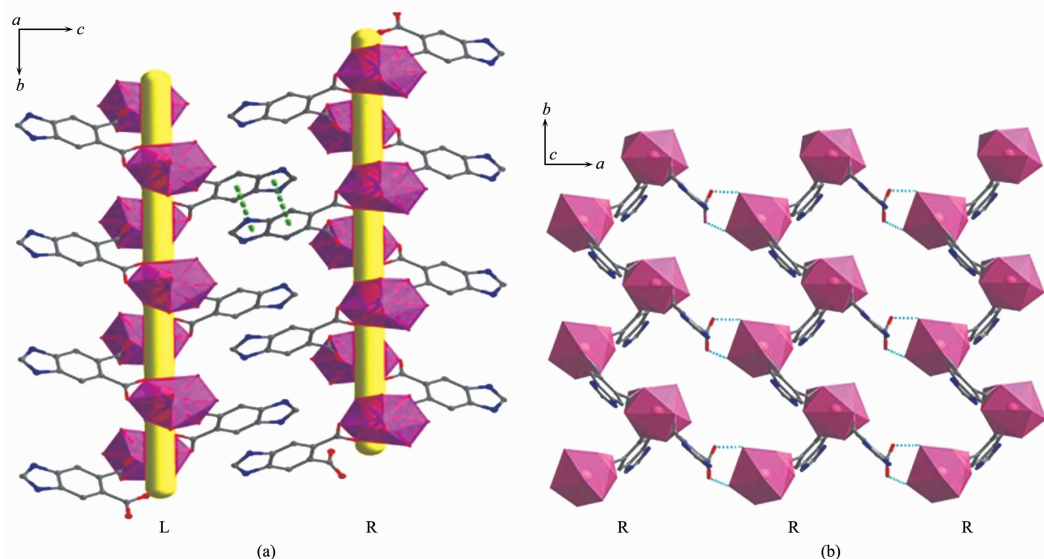
图1 配合物1的结构

Fig.1 View structure of 1

全去质子化,均以双齿螯合/双齿螯合方式配位;Hbmdc做端基配体,1个羧基采取双齿螯合方式配位,另1个羧基未参与配位,未配位的羧基氢转移到了咪唑环的氮原子上。在配合物1中,每个Eu³⁺离子与6个羧基氧原子和3个水分子中氧原子配位(图1a),其中2个螯合羧基属于bmdc配体,1个螯合羧基属于Hbmdc配体。Eu³⁺离子的配位环境可描述为扭曲的单帽四方反棱柱,原子O1、O5、O10、O9和O2、O11、O7A、O8A分别构成四方反棱柱的上底和下底,原子偏离上下平面的平均距离分别为0.00930和0.01270 nm,上底和下底的二面角为12.9°。原子O6占据帽的位置。Eu-O(羧基)的平均键

长为0.2474 nm, Eu-O(水)的平均键长为0.2413 nm, O-Eu-O键角范围为52.26(6)°~149.68(7)°。EuO₉单元通过bmdc配体连接沿b轴形成了1D螺旋链(图1b)。Eu与Eu之间的距离为0.6357(5) nm, Eu-Eu-Eu之间的夹角是89.97°。配体中氮原子没有参与配位,使bmdc配体能更好的连接不对称单元[Eu(Hbmdc)(bmdc)(H₂O)₃],提高了链的螺旋性。

晶体结构堆积中存在左右两种螺旋链。沿a轴方向看,左螺旋链中bmdc配体的苯环和咪唑环与右螺旋链中bmdc配体的咪唑环和苯环质心距离均是0.3785 nm,从而使左右螺旋链之间存在着 π - π 堆积效应(图2a)。沿c轴方向看,相邻同手性螺旋链



(a) View of the left/right-handed helical chains and π - π stacking interactions shown in green dash lines; (b) 4-connectivity between helical chains by hydrogen bonds

图2 配合物1的堆积图

Fig.2 Packing diagram of complex 1

之间通过 Hbmdc 配体上的羧基氧原子与相邻链中配位水分子之间存在氢键作用: O10-H10B...O3, 0.267 1 nm, 172.32°; O11-H11B...O4, 0.265 3 nm, 179.4°, 从而形成 2D 网(图 2b)。这个 2D 网可以简化成在 *ab* 面上的四链接拓扑结构, [EuO₉] 单元作为链接点, 连接邻近的 4 个单元, 其中 2 个通过桥联的 bmdc 配体连接, 另 2 个通过氢键连接。未配位

的水分子与配位水分子、bmdc 和 Hbmdc 配体的羧基氧原子、咪唑环上的氮原子之间存在丰富的氢键作用。氢键键长范围为 0.265 4(3)~0.301 1(3) nm(表 3)。氢键将左右手螺旋链连接起来, 进而形成 3D 外消旋超分子结构。

在配合物 $\{[\text{Dy}(\text{Hbmdc})(\text{bmdc})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**) 中, Dy-O (羧基) 和 Dy-O (水) 的平均键长分别为

表 3 配合物 **1** 和 **2** 的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bonding parameters and for complex **1** and **2**

D-H...A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠DHA / (°)
Complex 1				
N1-H1...O12A	0.087(4)	0.197(4)	0.265 4(3)	174(4)
N2-H2...O13B	0.092(4)	0.178(4)	0.269 4(3)	174(4)
N4-H4...O13C	0.089(4)	0.192(4)	0.278 5(3)	165(4)
O9-H9a...O7	0.086(3)	0.208(3)	0.292 5(3)	167(3)
O9-H9b...O12D	0.085(3)	0.214(3)	0.290 9(3)	149(3)
O10-H10a...O14	0.086(2)	0.187(2)	0.271 0(3)	168(3)
O10-H10b...O3	0.086(3)	0.182(4)	0.267 1(3)	172(3)
O11-H11a...O3	0.085(3)	0.193(3)	0.277 3(3)	173(3)
O11-H11b...O4	0.085(3)	0.181(3)	0.265 3(3)	179(4)
O12-H12a...N3A	0.085(3)	0.190(2)	0.273 3(3)	163(3)
O12-H12b...O8E	0.086(2)	0.194(2)	0.275 0(3)	156(3)
O13-H13a...O1	0.086(3)	0.241(4)	0.295 1(3)	122(3)
O13-H13a...O6	0.086(3)	0.199(3)	0.280 6(3)	158(3)
O13-H13b...O4F	0.086(3)	0.179(3)	0.264 4(3)	170(3)
O14-H14a...O2F	0.086(5)	0.223(4)	0.308 2(3)	171(4)
O14-H14b...O5D	0.086(2)	0.215(3)	0.301 1(3)	175(4)
Complex 2				
N1-H1...O12A	0.096(3)	0.169(3)	0.264 7(3)	173(3)
N2-H2...O13B	0.093(3)	0.176(3)	0.268 9(3)	175(3)
N4-H4...O13C	0.085(3)	0.196(3)	0.278 7(3)	166(3)
O9-H9a...O7	0.085(3)	0.207(3)	0.291 3(3)	172(3)
O9-H9b...O12D	0.085(3)	0.213(3)	0.290 3(3)	152(3)
O10-H10a...O14	0.085 8(17)	0.186 3(17)	0.270 9(3)	168(3)
O10-H10b...O3B	0.085(2)	0.183(3)	0.267 4(3)	168(3)
O11-H11a...O3	0.085(2)	0.193(2)	0.277 1(3)	171(2)
O11-H11b...O4B	0.085(2)	0.181(18)	0.265 1(3)	175(3)
O12-H12a...N3A	0.086(2)	0.190(2)	0.273 2(3)	162(3)
O12-H12b...O8E	0.086(17)	0.190 1(18)	0.273 2(2)	162(2)
O(13)-H(13a)...O(1)	0.086(3)	0.243(4)	0.293 6(2)	119(3)
O13-H13a...O6	0.086(3)	0.197(3)	0.280 6(2)	164(3)
O13-H13b...O4F	0.086(3)	0.180(3)	0.264 3(3)	167(3)
O14-H14a...O2F	0.085(4)	0.226(4)	0.309 0(3)	167(3)
O14-H14b...O5D	0.086(2)	0.216(2)	0.301 1(3)	172(3)

Symmetry code: **1**: A: $-x+1, -y+1, -z+1$; B: $-x+2, y+1/2, -z+1/2$; C: $-x+1, -y+2, -z+1$; D: $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; E: $x, y-1, z$; F: $x, y+1, z$; **2**: A: $-x+1, -y+1, -z+1$; B: $-x+2, -y+1, -z+1$; C: $-x+1, -y+2, -z+1$; D: $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; E: $x, y-1, z$; F: $x, y+1, z$.

0.244 04 nm 和 0.232 64 nm, O-Dy-O 键角范围为 $52.88(5)^\circ \sim 149.09(6)^\circ$ 。Dy 与 Dy 之间的距离为 0.632 2(5) nm, Dy-Dy-Dy 之间的夹角是 90.12° 。在 **2** 中, Dy-O(羧基)、Dy-O(水)和 Dy...Dy 的距离比配合物 **1** 中 Eu-O(羧基)、Eu-O(水)和 Eu...Eu 的相应距离要短,这是由于 Dy^{3+} 离子的半径比 Eu^{3+} 离子的小。

2.3 配合物的荧光光谱

固体配合物 **1** 在紫外光的照射下发出较强的红色荧光。室温下,以 350 nm 为激发波长,配合物 **1**

在 400~700 nm 范围内的发射光谱表现出 Eu^{3+} 离子的特征发射(图 3a)。最强发射峰位于 616 nm,为 Eu^{3+} 离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁,使得配合物 **1** 发红色荧光。第二强发射峰位于 591 nm,对应 Eu^{3+} 离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁发射。位于 579 nm 的弱发射峰为 Eu^{3+} 离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 跃迁发射。以 350 nm 为激发波长测得配合物 **2** 的发射光谱,在 483 和 575 nm 处出现 2 个发射峰,分别对应于 Dy^{3+} 离子的 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ 和 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ 跃迁(图 3b)。

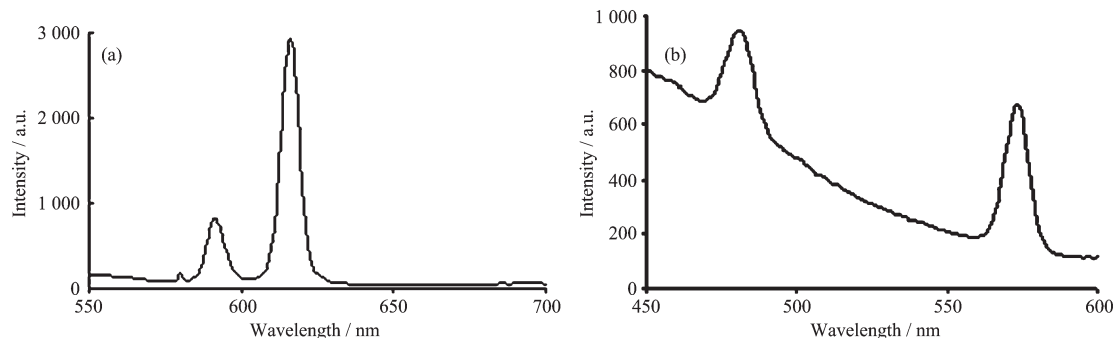


图3 配合物的发射光谱(a) **1**; (b) **2**

Fig.3 Emission spectra of (a) **1**; (b) **2**

2.4 配合物的差热-热重分析

由室温到 1 000 $^\circ\text{C}$ 记录了配合物的差热-热重分析。配合物的热分解是分步进行的。在配合物 **1** 和 **2** 的 DTA 曲线上 124 和 141 $^\circ\text{C}$ 分别有一个小的吸热峰,对应的 TG 曲线失重率分别为 15.15% 和 15.45%,相当于失去配合物中水分子(理论值分别为 16.14% 和 15.88%)。在 417 和 460 $^\circ\text{C}$ 分别出现一个大的放热峰,对应的 TG 曲线上有失重,相当于配合物 **1** 和 **2** 中配体的氧化分解。在 550 $^\circ\text{C}$ 以后 TG 曲线趋于平滑,总失重率分别为 70.44% 和 71.34%,说明配合物 **1** 和 **2** 氧化分解完全,最终残余物分别为 Eu_2O_3 和 Dy_2O_3 (理论总失重率分别为 73.70% 和 72.60%)。

3 结论

以 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和苯并咪唑-5,6-二羧酸水热反应得到了 2 个配合物 $[\text{Ln}(\text{Hbmdc})(\text{bmdc})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}$ **1**, Dy **2**; H_2bmdc =苯并咪唑-5,6-二羧酸)。配合物 **1** 和 **2** 具有一维螺旋链状结构。bmdc 做桥联配体,以双齿螯合/双齿螯合方式连接 Ln^{3+} 离子;Hbmdc 做端基配体,以 1 个双齿螯合羧基配位。相邻的链通过 π - π 堆积和氢键作用,构筑成三维超分子结构。配合物 **1** 和 **2** 显示较好的热稳定性和稀

土离子的特征荧光。

参考文献:

- [1] Wong-Foy A G, Matzger A J, Yaghi O M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*:3494-3495
- [2] Kitagawa S, Kitaura R, Noro S. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*(18):2334-2375
- [3] Carlos L D, Ferreira R A S, Bermudez V d Z, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*(2):536-549
- [4] James S L. *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, *32*:276-288
- [5] Li X J, Weng X L, Tang R J, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, *10*(7):3228-3236
- [6] Guo J, Ma J F, Liu B, et al. *J. Coord. Chem. Rev.*, **2011**, *11*(8):3609-3621
- [7] Yi L, Yang X, Lu T B, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *5*(3): 1215-1219
- [8] Liu Y, Qi Y, Lü Y Y, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *9*(11): 4797-4801
- [9] GU Ya-Kun(顾雅琨), QIU Xiao(邱晓), SONG Jin-Hao(宋金浩), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, *27*(6):1143-1149
- [10] CHE Guang-Bo(车广波), WANG Shan-Shan(王珊珊), LI Xiu-Ying(李秀颖), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji*

- Huaxue Xuebao*), **2011**,**27**(10):2081-2087
- [11]JIANG Yong(蒋勇), QIU Xiao(邱晓), LI Xia(李夏). *Acta Chim. Sinica*(*Huaxue Xuebao*), **2012**,**70**(3):303-310
- [12]Liu Y R, Li L, Yang T, et al. *CrystEngComm*, **2009**,**11**(12): 2712-2718
- [14]Wei Y Q, Yu Y F, Sa R J, et al. *CrystEngComm*, **2009**,**11**(6): 1054-1060
- [15]Sun Y G, Yu W, Wang L, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2010**,**13**(4):479-483
- [16]GAO Qian(高倩), XIE Ya-Long(谢亚勃), ZHANG Chao-Yan(张超艳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2009**,**25**(5):924-928
- [17]Wang Z X, Wu Q F, Liu H J, et al. *CrystEngComm*, **2010**, **12**:1139-1146
- [18]Zhang L X, Fan C J, Liu P, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2010**,**13**(8):914-918
- [19]Sheldrick G M. *SHELX-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution*, University of Gottingen, **1997**.
- [20]Sheldrick G M. *SHELXL 97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, **1997**.