

# 含2-苯并咪唑类配体及其在过渡金属配合物中配位形式的研究现状\*

陈春龙<sup>1</sup>, 苏成勇<sup>1</sup>, 康北笙<sup>1,2</sup>

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州510275;  
2. 稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京 100871)

**摘要:** 概述了线型及三角架型2个系列的含2-苯并咪唑基(BIm)多齿配体, 并讨论了它们与过渡金属配位前后的结构特征。

**关键词:** 2-苯并咪唑类配体; 配体设计; 过渡金属配合物; 结构特征

**中图分类号:** O641.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579(2002)05-0040-05

配位化学主要是研究金属离子(中心原子)和其它离子或分子(配体)相互作用的化学, 其研究对象是配合物。自从Werner创建配位化学至今100年来, 配位化学已渗透到化学、化工的各个分支学科, 甚至生物、医学、物理、材料科学和环境科学等领域, 以Lehn为代表的学者所倡导的超分子化学将成为今后配位化学发展的一个主要领域。自从Lehn于1987年首次提出超分子化学的概念至今, 超分子化学已取得了突飞猛进的发展。目前超分子化学已经成为化学、物理学、材料科学、生命科学的一个交叉前沿领域。选择设计具有特定拓扑性能的结构基元, 设计合成一些特定性质的配体是超分子合成中常用的方法之一, 从某种意义上讲, 正是由于能够设计合成出各种有不同角度的二齿或多齿配体, 才使得许多结构新颖的超分子化合物的合成成为可能, 促进了超分子化学的飞速发展。

由于2-苯并咪唑基团(BIm)在生物学、药理学及光电材料等方面的性质和应用<sup>[1]</sup>, 它常常被用来设计合成作为研究金属酶及蛋白模型化合物的模型配体<sup>[2]</sup>。同时由于2-苯并咪唑环的大范围 $\pi$ 电子共轭体系, 使得这类配体金属化合物的基元之间常常可以通过氢键及 $\pi \cdots \pi$ 堆积作用形成具有孔穴、孔道等结构新颖的超分子化合物<sup>3-5]</sup>, 因此近年来, 含2-苯并咪唑基(BIm)的配体及配合物的研究已成为许多化学家感兴趣的课题之一。本文以多个含2-苯并咪唑基(BIm)的配体为基础, 并按照所含BIm数目及配体的类型在调研了大量文献的基础上, 分析讨论了这类配体与过渡金属配位前后的结

构特征。

按照2-苯并咪唑基(BIm)的空间位置, 这类配体可分为线型及三角架型两类。

## 1 线型配体

在文献的调研中发现, 含BIm的线型配体通常以以下几种方式参与配位, 由于空间位阻等方面的原因, 这类配体在与过渡金属配位时常常只提供2个或3个配位点(图1)。

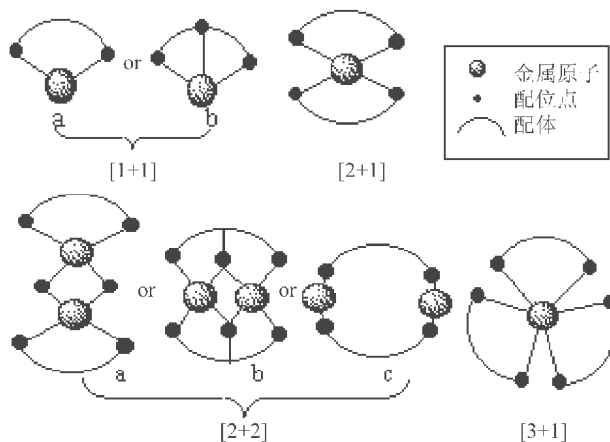


图1 线型配体参与配位方式

Fig 1 Coordination types of the linear ligands

按照配体所含BIm个数以及间隔基团(spacer)的不同, 这类配体通常又可以分为以下几类:

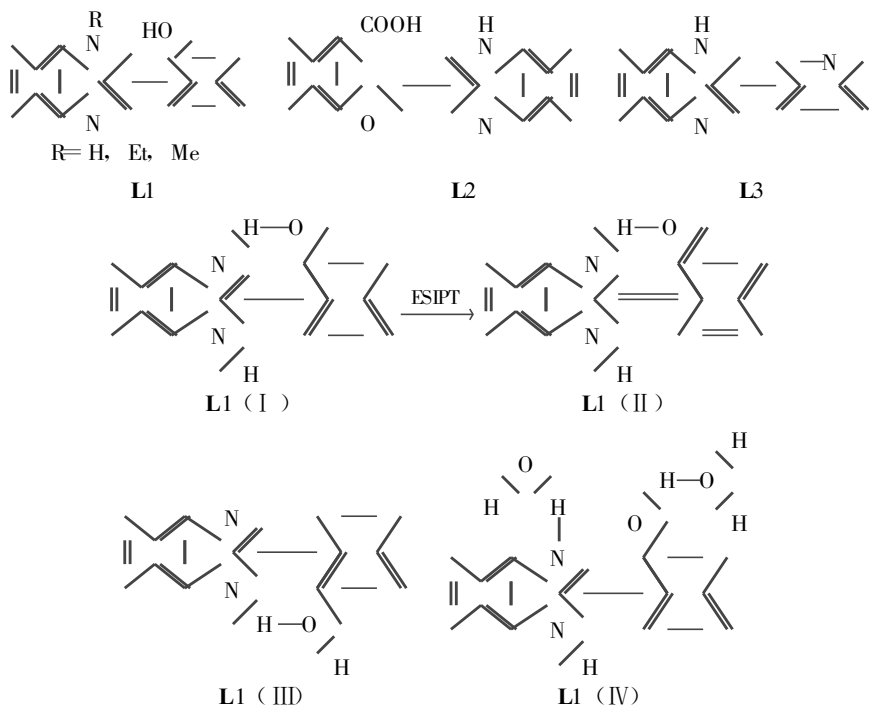
### 1.1 含1个BIm

配体L1(R=H)通常可以以图2的4种形式存在溶液中, 常被用于活化态下分子内质子转递

\* 收稿日期: 2002-06-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29973059); 广东省自然科学基金资助项目(001232)

作者简介: 陈春龙(1979年生), 男, 博士研究生; 通讯联系人: 苏成勇; E-mail: chen Chunlong2000@yahoo.com.cn



(ESIPt) 现象的研究。当羟基氧上的质子不是与端基上的氮形成氢键的时候, 如: L1 (III), 分子间的质子传递过程受到了明显的阻碍; 当在质子性溶剂中或者是在非质子性溶剂中加入少量的水时, 也会因为形成了诸如 L1 (IV) 的化合物而分子间这种质子的传递受到了破坏。在近些年中, ESIPt 反应领域已进行了许多有趣的研究, 这不仅是由于在分子层次上认识超快速反应的重要性, 而且是因为 ESIPt 下进行转换的分子涉及紫外稳定聚合物、激光染料等方面广泛的应<sup>[6,7]</sup>, 所以继续对这类配体进行研究具有特别的意义。该配体与过渡金属配位时, 配体分子通常趋向于形成 L1 (I), 通过氧及 BIm 上的氮提供二个配位点与金属离子配位, 形成 [2+1] 或 [3+1] 的配合物<sup>[8]</sup>。

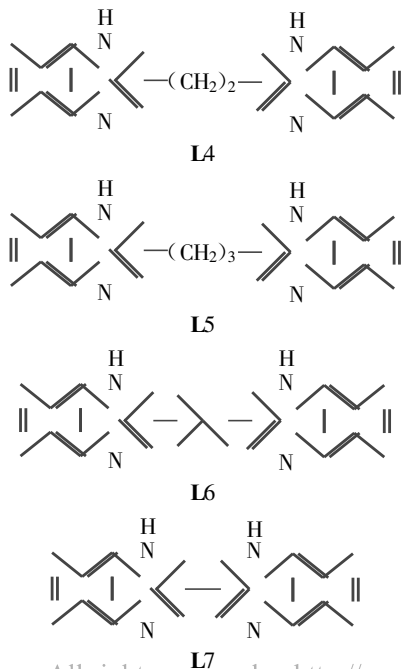
对于配体 L2, 它的晶体结构显示, 羧酸上的羟基与 BIm 上的氮形成一个很强的分子内氢键, 这个配体设计形成氢键的位置正好占据于此分子的中间点<sup>[9]</sup>, 这对于许多生物小分子的研究具有很重要的意义。配体 L3 在与过渡金属配位时, 提供 BIm 上的氮与吡啶环的氮二个配位点。由于二个配位点之间距离和角度的关系, 配体中的氮通常只能是与两个不同的金属离子配位。Su 等<sup>[10]</sup> 在研究 L3 与银的配合物发现, 阴离子的不同, 是控制这种 [2+2] c 型配合物单元构筑成一维、二维的空间结构的主要原因。

### 1.2 含 2 个 BIm

众多的研究表明, 在杂环化合物的配位化学中, 含 2 个 BIm 的配体常常作为非常有用的工具来进行生物体系的模拟<sup>[11,12]</sup>。按照间隔基团的不同,

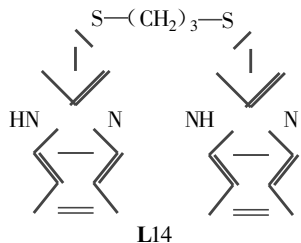
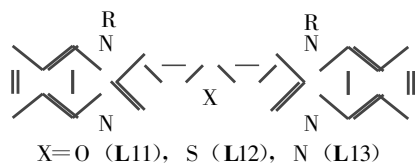
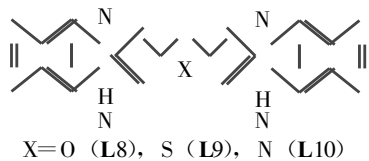
含 2 个 BIm 的配体又可分为以下几类:

(1) 间隔基团为烷烃类: 以配体 L4-L7 为例, 这类柔性配体通常仅提供 BIm 上的 2 个氮来参与配位, 充当 1 个二齿配体。由于它们间隔基团长度的不同, 配体表现出不同的性质, 随着间隔基团碳链的增长, 配体分子变得具有高度的柔性。在与过渡金属配位时, 通常形成 [2+1]、[2+2] 或 [3+1] 型配合物<sup>[12,2]</sup>。对于配体 L5, Albada 等<sup>[2]</sup> 提到, 由于它所呈现高柔性的性质, 在与金属铜(II) 配位的时候, 当阴离子为不太强配位性的四氟硼酸根、高氯酸根以及硝酸根时, 通常形成 1 个二核的 [2+2] 型配合物, 而当阴离子为强配位性的卤素等离子时, 则形成单核 [1+1] 型配合物;



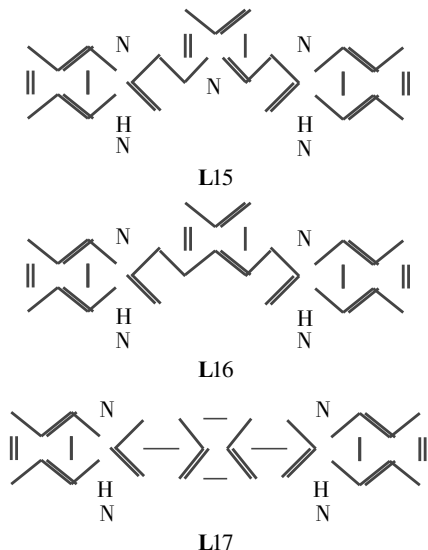
在与氯化镍进行配位时, 则形成了一个高产率的以氯为桥联的双核 [2+2] 配合物, 由于有柔性配体螯合环的存在, 这个配合物呈现铁磁偶合的特性。

(2) 间隔基团为醚类: 以配体 L8—L14 为例, 这几类配体共同的特点是: 与过渡金属进行配位时, 配体分子在提供 BIm 上氮的同时, 醚类链上的氧、硫或氮作为潜在的配位点有时也与金属离子进行配位<sup>[13, 14]</sup>, 所以有时则不再是以二齿配体的形式出现在配合物中。通常情况下, 对于前两类“T”字型配体 (L8—L13), 当 BIm 位于顺式的位置时, 其配合物通常是 [1+1] 型结构。虽然当硫原子作为单一的潜在配位点时, 它对于诸如 Hg(II)、Ag(I) 等软金属有很高的亲和力, 但在配体 L9、L12 和 L14 的配合物中, 由于可参与配位原子氮的竞争, 只有银对醚硫原子呈现出弱的亲和力, 这样导致了 N—Ag—N 的直线型、N<sub>2</sub>—Hg—Br<sub>2</sub> 的四面体构型<sup>[13]</sup>, 但作为一个潜在的配位点, 硫醚原子有时也会以配位的形式出现在配合物中<sup>[15]</sup>。所以在通常情况下, 由于空间位阻的作用, 这类配体的过渡金属配合物只是简单的 [1+1] a 或 [1+1] b<sup>[13, 15]</sup> 的单核结构, 只是有时也以 [2+2] a 型<sup>[13]</sup> 和 [2+1]<sup>[14]</sup> 型的结构出现。

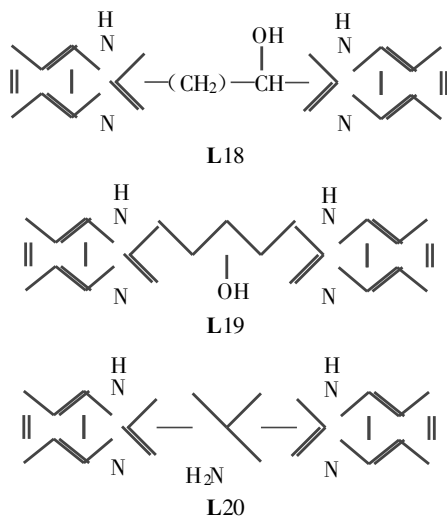


(3) 间隔基团 (spacer) 为芳环类: 以配体 L15, L16, L17 为例, 它们共同的特点是: 间隔基团都是刚性比较大的苯环或吡啶环, 通常在与过渡金属配位时, 2 个 BIm 分别提供 1 个氮而充当 1 个二齿配体, 形成 [2+1] 型或 [2+2] c 型配合物<sup>[16, 17]</sup>。对于配体 L15, 有时则由于吡啶环上氮的配位, 而形成 [1+1] b 型的单核配合物<sup>[18]</sup>。在超分子化学中, 分子自组织的一个基本的特点是利用基本的模型基元所含的结构信息, 来引导自组装反应, Ruttimann

等<sup>[17]</sup>通过对 L5、L15、L16 等配体的 Cu(I) 配合物的比较, 发现了在固态的晶体结构中, 吡啶环上的氮的弱作用力是使 L15 与 Cu(I) 形成螺旋结构的主要原因, 对于配体 L16, 由于没有诸如配体 L15 类似的氮的弱作用, 使得在形成 [2+2] 型二核化合物时, 只能是非螺旋结构。



(4) 间隔基团为其它类: 以配体 L18, L19, L20 为例, 间隔基团分别含有羟基和氨基, 这一类配体通常亦是随着间隔基团碳链的增长而变得具有更强的柔性, 由于间隔基团有配位点的引入, 在与过渡金属进行配位时, 常常以三齿配体的形式出现在配合物中, 形成 [2+2], [1+1] 和 [2+1] 型的配合物<sup>[19, 20]</sup>。



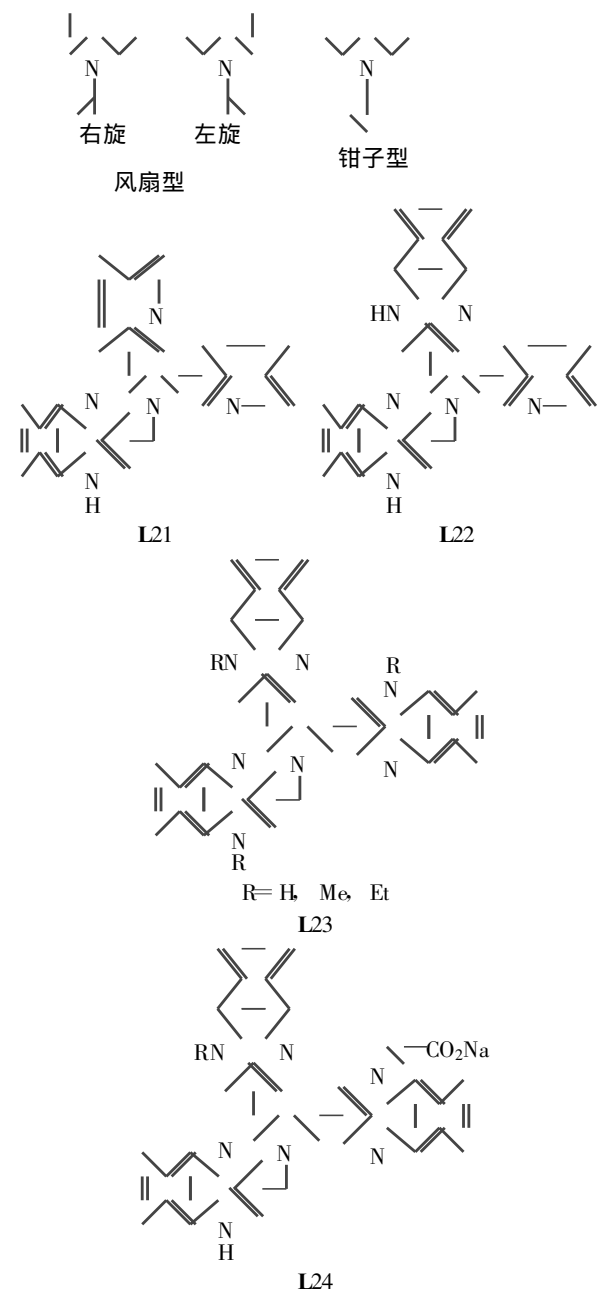
## 2 三角架型配体

三角架配体在与过渡金属配位时, 由于配体所提供配位数的不同以及 3 个支脚所发生的不同方向的偏转, 其配合物构象往往是丰富多变的。

### 2.1 顶端是氮的三角架型配体

以配体 L21—L24 为例, 这类柔性三角架型配

体共同的特点是: 配体具有多个配位点, 3个支脚可以有多种多样的翻转及偏移方向, 使其具有丰富多样的配位方式, 在其配合物中, 通常是顶端氮和3个支脚芳环上的氮同时与过渡金属进行配位, 表现出典型的三角架形式的配位方式, 配位后, 配体可以以两种构型: 钳子型<sup>[3]</sup>, 左旋或右旋的风扇型<sup>[4]</sup>存在其配合物中。

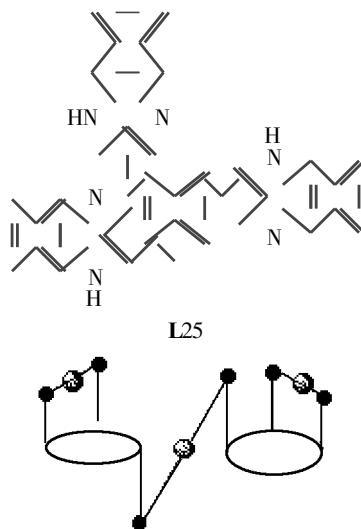


对这一类三角架型配体3个支脚长度及支脚的类型进行合理的设计, 可以构筑出许多结构新颖的超分子化合物。另外由于3个支脚的不同方向的偏转, 可以合理地调节其偏转的方向, 以非手性的配体基元, 如L23, 设计构筑手性的配合物<sup>[4]</sup>。对于配体L24, 由于配位点羧酸根的引入, 使得这个配体配位时通常提供4个以上的配位点, 一方面表现出三角架型的配位方式, 配体的3个支脚的芳环相

互之间平均分开, 形成风扇型的空间构象, 另一方面利用其支脚上所带的羧基将配位单元串联起来, 形成了一个封闭的配位结构<sup>[5]</sup>。

## 2.2 顶端是苯环三角架型配体

以目前文献中报道的L25<sup>[21, 22]</sup>为例, 三角架配体L25在与过渡金属配位时, 理论上3个支脚BIm偏向同一个方向与一个金属离子配位, 以三齿配体的形式存在于配合物中。但由于配体顶端苯环所具有的刚性, 从而呈现出与前一类配体L21—L24的配合物类型很大的不同, 文献中也未曾有3个支脚BIm上的氮同时与一个金属配位的报导。这一类配合物通常是2个支脚BIm上的氮在与一个过渡金属离子进行配位的同时, 第3个支脚BIm上的氮同另一个配体支脚BIm上的氮与另外一个金属离子进行配位<sup>[21]</sup>, 或者是根本就不参与配位, 而形成单核化合物<sup>[22]</sup>。



## 3 结语

从以上不同的含BIm配体及其在配合物中结构特点比较发现, 含BIm基的配体在与金属离子进行配位时, 通常情况下, BIm只是提供一个氮参与配位, 由于BIm中还存在着氢键的给体, 因此在配合物中表现出丰富的氢键及 $\pi \cdots \pi$ 堆积作用。对于含BIm的直线型配体, 所含BIm个数的不同通常是决定配合物结构的主要因素。在三角架型配体方面, 所提供配位点的差异及间隔基团的不同则是不同结构形成的主要因素, 虽然分子间的堆积作用, 以及桥联基团的作用会增加配合物的稳定性, 但不是决定其结构的主要因素。合理地设计这一类含BIm的配体, 进一步丰富其过渡金属配合物的结构模型, 将有利于更好地为研究具有特定功能的超分子材料及了解某些生物酶的催化机理提供理论基础, 从而推动配位化学的发展。

## 参考文献:

- [ 1 ] SANTRA S, DOGRA S K. Excited state intramolecular proton transfer in 2-(2'-N-palmitoyl-aminophenyl) benzimidazole: effect of carbonyl group[ J ]. Journal of molecular structure, 1999, 476: 223-233.
- [ 2 ] ALBADA G A V, KOLNAAR J J A, SMEETS W J J, et al. Synthesis, x-ray crystal structure and magnetism of [ NiCl<sub>2</sub> { bis(2-benzimidazolyl)propane }<sub>2</sub> ]<sup>+</sup> (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>2</sub><sup>-</sup> a second example of a ferromagnetically coupled five-coordinated high-spin dichloro-bridged nickel( II ) dimer[ J ]. Eur J Inorg Chem, 1998, 1337-1341.
- [ 3 ] YANG X P, SU C Y, KANG B S, et al. Studies on lanthanide complexes of the complexes of the ligand N, N-bis(2-benzimidazolylmethyl) N-(2-pyridylmethyl) amine. Crystal structures and luminescence properties[ J ]. J Chem Soc Dalton trans, 2000, 19: 3253-3260.
- [ 4 ] SU C Y, KANG B S, YANG Q G, et al. Doubly interpenetrating stereoisomeric three-dimensional frameworks of tripodal neodymium( III ) complexes from potentially spacer-controlled enantioselective self-assembly[ J ]. J Chem Soc Dalton Trans, 2000, 1857-1862.
- [ 5 ] SU C Y, YANG X P, KANG B S, et al. Th-symmetric nanoporous network built of hexameric metallacycles with disparate cavities for guest inclusion[ J ]. Angew Chem Int Ed, 2001, 40: 1725-1728.
- [ 6 ] SARKAR N, DATTA A, DAS S, et al. Dual emission of 2-(2'-hydroxyphenyl) benzimidazole in reverse micelle[ J ]. Journal of photochemistry A: Chmeistry, 1997, 109: 259-265.
- [ 7 ] PRIETO F R, PENEDO M, MOSQUERS M. Solvent control of molecular structure and excited-state proton-transfer processes of 1-methyl-2-(2'-hydroxyphenyl) benzimidazole[ J ]. J Chem Soc Faraday Trans, 1998, 94: 2775-2782.
- [ 8 ] CRANE J D, SINN E, TANN B. Homoleptic cobalt( II ) and cobalt( III ) complexes of the sterically demanding bidentate ligand N-ethyl 2-(2'-hydroxy-3'-methylphenyl) benzimidazole [ J ]. Polyhedron, 1999, 18: 1527-1532.
- [ 9 ] GNDUOUE R D, NABULSIN A R, FRONEZEK F R. Structural model of a short carboxyl-imidazole hydrogen bond with a nearly centrally located proton: Implications for the Asp His dyad in serine proteases[ J ]. J Am Chem Soc, 1990, 112: 7816-7817.
- [ 10 ] SU C Y, YANG X P, LIAO S, et al. Anion-controlled assembly of low-dimensional silver( I ) complexes of 2-(3-pyridyl) benzimidazole (PyBIm) [ J ]. Inorg Chem Comm, 1999, 2: 383-385.
- [ 11 ] BEI F L, JIAN F F, YANG X J, et al. 1, 4-Bis(2-benzimidazolyl) benzene[ J ]. Acta Cryst, 2000, C56: 718-719.
- [ 12 ] ALBADA G A V, MUTIKAINEN I, RIGGIO I, et al. X-ray crystal structures, spectroscopic and magnetic measurements of dinuclear alkoxo-bridged copper( II ) compounds with substituted bis(2-benzimidazolyl) alkane ligands. First X-ray structure of a copper( II ) dinuclear propoxo-bridged compound[ J ]. Polyhedron, 2002, 21: 141-146.
- [ 13 ] MATTHEWS C J, CLEGG W, HEATH S L, et al. Coordination of Zn( II ), Cd( II ), Hg( II ), and Ag( I ) by bis( benzimidazole ) ligands[ J ]. Inorg Chem, 1998, 37: 199-207.
- [ 14 ] GILBERT J G, ADDISON A W, BUTCHER R J. Some nickel( II ) complexes with pentadentate and tridentate heterocyclic N- and S-donor ligands[ J ]. Inorg Chim Acta, 2000, 308: 22-30.
- [ 15 ] VAIDYANATHAN M, BALAMURUGAN R, SIVAGNARAM U, et al. Synthesis, structure, spectra and redox of Cu( II ) complexes of chelating bis( benzimidazole ) thioether ligands as models for electron transfer blue copper proteins [ J ]. J Chem Soc Dalton Trans, 2001: 3498-3506.
- [ 16 ] HASEGAWA M, RENZ F, HARA T, et al. Fluorescence spectra of Fe( II ) spin crossover complexes with 2, 6-bis( benzimidazole-2'-yl) pyridine [ J ]. Chemical Physics, 2002, 277: 21-30.
- [ 17 ] RUTTIMANN S, PIGUET C, BERNARDINELLI G, et al. Self-assembly of dinuclear helical and nonhelical complexes with copper( I ) [ J ]. J Am Chem Soc, 1992: 4230-4237.
- [ 18 ] SANI S B, BEHM H J, BEURSKENS P T, et al. Copper( II ) and zinc( II ) coordination compounds of tridentate bis( benzimidazole ) pyridine ligands[ J ]. J Chem Soc Dalton Trans, 1988: 1429-1435.
- [ 19 ] ZIPPEL F, AHLERS F, WERNER R, et al. Structural and functional models for the dinuclear copper active site in catechol oxidases[ J ]. Inorg Chem, 1996, 35: 3409-3419.
- [ 20 ] ALBADA G A V, REEDJIK J, TURPEINEN V, et al. A novel type of tetranuclear cluster with the trinucleating ligand 1, 2-Bis( benzimidazol-2-yl) -1 hydroxyethane[ J ]. Inorg Chim Acta, 1989, 163: 213-222.
- [ 21 ] SUN W Y, FAN J, OKAMURA T A, et al. Self-assembly of frameworks with specific topologies[ J ]. Chem Eur J, 2001, 7: 2557-2562.
- [ 22 ] SUN W Y, XIE J, MEI Y H, et al. Synthesis and crystal structure of three-coordinated silver( I ) and copper( I ) complexes with N2P binding set containing a novel tripodal ligand: 1, 3, 5-tris( benzimidazole-2-ylmethyl) benzene[ J ]. New J Chem, 2000, 24: 519-522.

## Recent Advances in 2-Benzimidazolyl Ligands and Structural Characteristics in Their Transition Metal Complexes

CHEN Chun long<sup>1</sup>, SU Cheng yong<sup>1</sup>, KANG Bei sheng<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China;

2. State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, Beijing 100871, China)

**Abstract:** Two series of ligands containing benzimidazolyl group (s) were reviewed; linear and tripodal. The structural characteristics of ligands before and after coordination with transition metals were discussed.

**Key words:** 2-benzimidazolyl ligand; ligand design; transition metal complex; structural characteristic