

咪唑基配体及其金属配合物的合成与应用

邢宇博, 袁守怡, 张英杰, 董 鹏*

(锂离子电池及材料制备技术国家地方联合工程研究中心, 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

[摘要] 咪唑及其衍生物作为一类重要的配体分子, 可以通过不同的配位模式与众多主体金属离子作用, 形成主体-客体配合物。同时, 这些配合物在离子识别、荧光材料、药物设计、磁性材料、自组装、气体吸附和催化剂的研发等领域展现出广阔的应用前景。本文着重综述了咪唑基衍生物配体及其配合物的研究进展, 对一些此类新型配合物的合成方法与应用做了详细介绍, 并展望了未来发展的方向。

[关键词] 咪唑衍生物; 配位模式; 有机金属化学; 配合物

[中图分类号] O614; O614.8; O626.2 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1003-8884(2023)01-0042-30

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2023.01.009

0 引言

咪唑是 Debus 于 1858 年合成的, 但咪唑基衍生物早在 19 世纪 40 年代就已经被研究者发现^[1]。由于咪唑基化合物在医用药物、农用化学品、人造材料、人工受体、超分子配体、仿生催化等领域显示出极大的应用潜力, 对咪唑基化合物的研究和开发一直是一个十分活跃的研究课题^[2-6]。咪唑环是一种包含两个氮原子的、高极性的五元芳香环, 具有两个等价的互变异构体, 导致氢原子可以位于任何一个氮原子上^[7-9]。这种富电子的含氮杂环不仅可以作为质子的给予体或接受体, 也可以形成氢键、配位键、离子偶极、 $\pi-\pi$ 堆积、范德华力等多样化的弱相互作用。

咪唑及其衍生物具有重要的生理学作用, 广泛存在于组氨酸、维生素 B₁₂、DNA、血红蛋白等天然产物和人体新陈代谢的活性物质中^[10-13]。另外, 咪唑

类含氮杂环卡宾与 Fe、Cu、Ru 等过渡金属形成的化合物也已有报道^[14-16]。在金属有机合成领域中, 由于咪唑及其衍生物的存在使配合物可作为荧光分子^[17-22]、磁性分子^[23]、催化剂^[24]以及离子识别剂^[25-26]等的有效载体。这些因素均为新型含咪唑基及其衍生物的配合物的设计与合成提供了理论依据和实际应用基础。

然而, 如何通过实验条件实现对配体配位模式的控制和定向组装仍旧是配位化学研究的重点和难点^[27]。通过分析大量特定配体的配位行为以及配位条件, 总结特定配体的配位规律, 对我们合成目标配合物具有极其重要的理论指导意义。本文结合本课题组近年来的研究工作, 总结了近四年来国内外对咪唑基衍生物配体及其配合物的设计与合成、结构与功能等方面的研究进展, 分析了该类配体的配位行为, 并对今后该类配位聚合物的研究方向、应用前景进行了展望。

1 咪唑基配体及其配合物的合成

近年来, 我们课题组一直致力于采用有机羧酸和含氮杂环有机配体共同来组装过渡金属配合物, 并取得显著成果。通过大量的探索实验先后合成出具有抗菌活性的 Co(II) 配合物^[28], 以及具有反铁磁性的双核 Cu(II)^[29]、三维 Mn(II)-Na(II) 双核金属配合物^[30]。近期又合成发表了以八核锌簇为次级结构单元的三维金属配合物, 荧光性质研究表明: 该配合物显示出较强的发光性能, 是一种潜在的

[收稿日期] 2022-10-11

[第一作者] 邢宇博(1991—), 男, 山西临汾人, 博士, 研究方向为废旧锂离子电池回收及其功能化应用。

[通信作者] 董鹏(1980—), 男, 黑龙江鹤岗人, 教授, 工学博士, 研究方向为锂离子电池材料及回收利用, 学术专长涉及冶金物理化学、锂离子电池材料、固废资源化等方面。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(52204312); 云南省基础研究重点项目(202101AS070020)

[引用格式] 邢宇博, 袁守怡, 张英杰, 等. 咪唑基配体及其金属配合物的合成与应用[J]. 有色设备, 2023, 37(1): 42-71.

荧光材料^[31]。同时,我们小组在研究大量的咪唑基及其衍生物配合物的文献基础上,结合多次的实验探究,目前已合成并经结构表征出几种含此类配体

的 Mn(II)、Cu(II) 以及异核 Er(III)-Zn(II) 配合物,相关配合物的潜在性能还在研究当中。现将咪唑基衍生物及其配合物的综述如下。

表 1 已报道的基于咪唑构筑的配合物

| No. | Complexes | Synthesis method(conditions) | Structural feature | Ref. |
|-----|---|--|---------------------|------|
| 1 | [Fe ^{III} (Him) ₂ (hapen)]AsF ₆ | Evaporation(R. T., CH ₃ OH) | 1D chain | 31 |
| 2 | [Fe ^{III} (Him) ₂ (4-MeOhapen)]PF ₆ | Evaporation(R. T., CH ₃ OH) | 1D chain | 33 |
| 3 | [Fe ^{III} (Him) ₂ (5-MeOhapen)]PF ₆ | Evaporation(R. T., CH ₃ OH) | cyclic dimer | 33 |
| 4 | [Fe ^{III} (Him) ₂ (6-MeOhapen)]PF ₆ | Evaporation(R. T., CH ₃ OH) | cyclic dimer | 33 |
| 5 | [Cu(en)(Him) ₂][(VO ₃) ₂] | Solvothermal(150 °C, H ₂ O) | 3D chiral framework | 34 |
| 6 | [{VO(O ₂) ₂ (Him)} ₂ {μ-Cu(Him) ₄ }] | Stir and cool(5 °C, H ₂ O ₂ /H ₂ O) | 3D framework | 35 |
| 7 | [Cu(Him) ₄ (H ₂ O) ₂](bcpmtd)·4.5H ₂ O | Stir and reflux(H ₂ O) | 3D framework | 36 |
| 8 | <i>fac</i> -[Mn(CO) ₃ (Him) ₃]Br | Stir(R. T., CH ₂ Cl ₂) | mononuclear | 37 |

(Him = imidazole; H₂apen = *N,N'*-bis(2-hydroxyacetophenylidene) ethylenediamine; n-MeOhapen = *N,N'*-bis(n-methoxy-2-oxyacetophenylidene) ethylenediamine (n = 4, 5, 6); en = ethanediamine; bcpmtd = 1,3-bis(*p*-carboxyph-enylene-estermethylene) tetramethyldisil-oxane)

1.1 咪唑配合物

2014年,Kojima小组^[32]对Sunatsuki等人^[33]合成出的Fe(III)配位聚合物做了进一步研究。他们向该聚合物中加入NaAsF₆以及过量的咪唑,采用溶剂挥发法得到了自旋交叉的新型配合物1。磁化率-温度图以及穆斯堡尔谱图表明,1在HS(S = 5/2)和LS(S = 1/2)之间出现突跃式自旋转换并且伴有磁滞现象。随后,该研究小组^[34]用n-甲氧基-2-羟基-乙酰苯和乙二胺,以乙醇作溶剂,在加热的条件下合成出甲氧基处于不同取代位的三种新配体H₂(n-MeOhapen)。将合成的配体分别与FeCl₃反应生成中间产物,向中间产物加入过量的咪唑和NaPF₆生成八面体几何构型的目标产物2~4。室温下,2和3分别呈深红色和紫色;在液氮环境中,它们的颜色则变为蓝绿色和茶青色;4则无此现象。这是由于2和3发生了晶态自旋交叉导致的热色现象。

2014年,Kang等^[35]使用钒酸铵、乙二胺与Cu(II)反应生成原手性配合物[Cu(en)][(VO₃)₂]。此后向该配合物水溶液中加入咪唑得到手性产物5(图1)。单晶衍射研究表明,Cu(II)手性配合物的两个对称单元分别以一维螺旋链经手性中心连接形成三维网状结构。这种首先合成原手性化合物,再与非手性配体进行反应得到手性产物的合成方法对

手性晶体材料的研究和应用具有非常重要的借鉴作用。

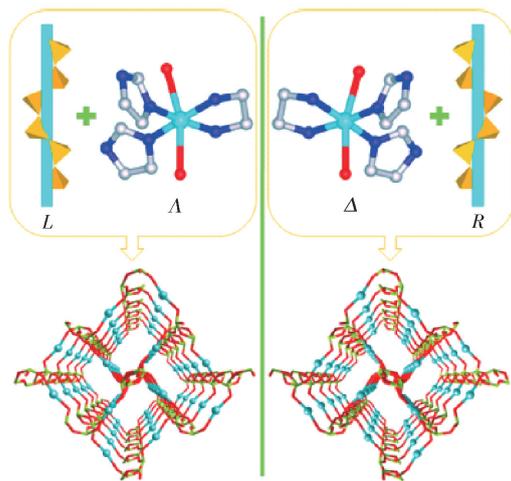


图 1 手性配合物 5^[35]

2014年,Žak等^[36]报道了将咪唑加入到V₂O₅与Cu(II)的混合溶液中,经冷却处理后得到配位聚合物6。⁵¹V核磁共振谱图中只出现了[VO(O₂)₂(Im)]⁻离子的特征峰,由于邻近顺磁性的Cu²⁺中心,所以峰值范围没有扩宽。2014年,Racles等^[37]用对苯二甲酸、1,3-二氯甲基-1,1,3,3-四甲基二甲硅醚和对苯二甲酸钠反应生成新型二羧酸化合物bcpmtd。对该配体进行冷凝处理后还得到它的环状

二聚体和低聚物。 CuCl_2 经 NaOH 处理后加入 bcpmtd 和咪唑,生成有微弱扭曲的八面体配合物 7。但是 bcpmtd 并没有参与配位,而是以去质子后的形式与配位的水分子及游离的水分子形成氢键,从而使配合物经氢键自组装成为三维超分子结构。2015 年, Burzlaff 等^[38] 将咪唑溶解在二氯甲烷中,然后向其中加入溴化五羰基合锰,室温下反应即可得到新型配合物 8。化合物 8 释放 2.5 当量的 CO 只需要 20 min,而且不需要光敏剂参与。他们认为这是溶剂影响下的脱羰作用,避免使用光照来引发 CO 的释放。

1.2 单咪唑基配体及其配合物

Cai 等^[39] 用 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Ca}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 分别与 L15 和 L16 反应得到配位聚合物 6 ~ 14。结构分析表明, $\text{Cd}(\text{II})$ 配合物一种表现为 $(4^2 \cdot 8^4)$ 拓扑结构,另一种表现为二维波状 4^4 拓扑结构已有报道^[40]。值得注意的是,配合物 14 的结构为一维亲水与疏水孔状结构交替排列,这样的结构使得其表现出对 N_2 和 H_2 的吸附、脱附行为,有望成为一种新型储氢材料。Zhang 等^[41] 用 $\text{Ba}(\text{II})$ 与配体 L17 在不同的醇溶剂中反应,合成出不同结构的聚合物 15 ~ 18。结构对比表明,在其它反应条件相同的情况下,改变反

应的溶剂环境对配位化合物结构有十分重要的影响;另外,化合物 L17 在反应过程中表现出了不同的配位模式。

2013 年, McKee 等^[42] 根据 Anorg^[43]、Tharmaraj^[44]、和 Moutiers^[45] 报道过的合成方法,由 3-氨基咪唑分别与水杨醛、5-咪唑甲醛加热回流合成出了席夫碱配体 L26 和 L71(多咪唑基衍生物)。然后他们又使用 2-咪唑甲醛、4-甲基-5-咪唑甲醛和 1-甲基-2-咪唑甲醛同 3-氨基咪唑反应生成新的席夫碱配体 L72 ~ L74(多咪唑基衍生物)。这些配体分别与 $\text{Ag}(\text{I})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 的高氯酸盐在室温下反应,得到高产率的金属配合物 19 ~ 21 以及 94 ~ 105,并且解析了配体 L26 和 L71 以及配合物 19 的单晶结构。研究表明,这些 $\text{Ag}(\text{I})$ 配合物都具有很好抗真菌活性。在细胞毒性试验中,配合物 95 没有引起细胞死亡。因此,该配合物在抗菌药物的合成方面具有潜在的应用价值。随后, Huang 等^[46] 进一步研究了席夫碱配体 L26。他们将其溶解在不同的溶剂中,与 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 室温下反应生成配合物 22 ~ 25。值得注意的是,该配体在这些配合物中表现出完全不同的配位模式,而且在形成配合物 25 时,配体 L26 发生了分解反应。

表 2 已报道的基于单咪唑基配体咪唑构筑的配合物

| No. | Complexes | Synthesis method(conditions) | Structural feature | Ref. |
|-----|--|---|--------------------------------------|------|
| 9 | $[\text{Pb}(\text{L15})_2(\text{H}_2\text{O})]$ | Solvothermal(125 °C, H_2O) | 1D wave-like chain | 38 |
| 10 | $[\text{Pb}(\text{L16})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(125 °C, H_2O) | 2D layer-like network | 38 |
| 11 | $[\text{Ca}_2(\text{L15})_2(\text{H}_2\text{O})]$ | Solvothermal(125 °C, H_2O) | 3D framework | 38 |
| 12 | $[\text{Ca}_2(\text{L16})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(125 °C, H_2O) | 2D framework | 38 |
| 13 | $[\text{Cd}(\text{L15})(\text{H}_2\text{O})]$ | Solvothermal(125 °C, H_2O) | 2D wave-like network | 38 |
| 14 | $[\text{Cd}_2(\text{L16})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(125 °C, H_2O) | 3D net with hydrophilic channels | 38 |
| 15 | $[\text{Ba}(\mu_5\text{-L17})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]$ | Solvothermal(170 °C, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$) | 3D framework | 40 |
| 16 | $[\text{Ba}(\mu_3\text{-L17})(\mu_1\text{-H}_2\text{O})]$ | Solvothermal(170 °C, $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$) | 3D framework with 1D parallel chains | 40 |
| 17 | $[\text{Ba}(\mu_5\text{-L17})(\mu_2\text{-O}_2)_{0.5}]$ | Solvothermal(170 °C, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) | 3D framework | 40 |
| 18 | $[\text{Ba}(\mu_3\text{-L17})(\mu_4\text{-L17})]$ | Solvothermal(170 °C, EtOH/DMF) | 3D framework | 40 |
| 19 | $[\text{Ag}(\text{L26})_2]\text{ClO}_4$ | Stir(R. T., CH_3OH) | Partial packing diagram | 41 |
| 20 | $[\text{Cu}(\text{L26})_4](\text{ClO}_4)_2$ | Stir(R. T., CH_3OH) | mononuclear | 41 |
| 21 | $[\text{Zn}(\text{L26})_2]\text{ClO}_4$ | Stir(R. T., CH_3OH) | mononuclear | 41 |
| 22 | $[\text{Cu}(\text{L26})_2] \cdot 2(\text{CH}_3\text{OH})$ | Evaporation(R. T., CH_3CN) | mononuclear | 45 |
| 23 | $[\text{Cu}_3(\text{L26})_4(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot (\text{NO}_3)_2$ | Evaporation(R. T., CH_3OH) | 1D chain | 45 |

续表 2

| No. | Complexes | Synthesis method(conditions) | Structural feature | Ref. |
|-----|---|--|---------------------------------|------|
| 24 | [Cd(L26) ₂ (N ₃) ₂] | Evaporation(R. T. , CH ₃ OH/CH ₃ CN) | 1D chain | 45 |
| 25 | [Cd(apim) ₂ Br ₃] | Evaporation(R. T. , CH ₃ OH/CH ₃ CN) | 1D chain | 45 |
| 26 | [Ag(L21) ₂][AgI] | Stir(60 °C , CH ₃ CN) | mononuclear | 46 |
| 27 | [Ag(L13) ₂][AgI] | Stir(60 °C , CH ₃ CN) | mononuclear | 46 |
| 28 | [Ag(L14) ₂][AgI] | Stir(60 °C , CH ₃ CN) | mononuclear | 46 |
| 29 | [Ag(L7) ₂][AgI] | Stir(60 °C , CH ₃ CN) | mononuclear | 46 |
| 30 | [Ag(L21)][AgI] | Stir(R. T. , CH ₂ Cl ₂) | mononuclear | 46 |
| 31 | [Ag(L36)]Cl | Stir(R. T. dark , CH ₂ Cl ₂) | mononuclear with carbene carbon | 48 |
| 32 | [Ag ₂ (L37)](PF ₆) ₂ | Stir(R. T. dark , CH ₂ Cl ₂) | dinuclear | 48 |
| 33 | [Ag ₂ (L38)](PF ₆) ₂ | Stir(R. T. dark , CH ₂ Cl ₂) | dinuclear | 48 |
| 34 | [Ag ₂ (L39)](PF ₄) ₂ | Stir(R. T. dark , CH ₂ Cl ₂) | dinuclear | 48 |
| 35 | [Ir(L52) ₂ (bpy)][PF ₆] | Stir and reflux(CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH) | mononuclear | 49 |
| 36 | [Ir(L52) ₂ (L20)][PF ₆] | Stir and reflux(CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH) | mononuclear | 49 |
| 37 | [Ir(L49) ₂ (L50)][PF ₆] | Stir and reflux(dark , CH ₂ Cl ₂) | mononuclear | 50 |
| 38 | [Ir(L49) ₂ (L68)][PF ₆] | Stir and reflux(dark , CH ₂ Cl ₂) | mononuclear | 50 |
| 39 | [Ir(L67) ₂ (L50)][PF ₆] | Stir and reflux(dark , CH ₂ Cl ₂) | mononuclear | 50 |
| 40 | [Ir(L67) ₂ (L68)][PF ₆] | Stir and reflux(dark , CH ₂ Cl ₂) | mononuclear | 50 |
| 41 | [Ag ₂ (L32) ₂ (Cl) ₂] | Stir and reflux(CH ₂ Cl ₂) | dinuclear | 51 |
| 42 | [Ag ₂ (L32) ₂ (I) ₂] | Stir and reflux(CH ₃ CN) | dinuclear | 51 |
| 43 | [Ag ₂ (μ-L32) ₂ (I) ₂] | Stir and reflux(Acetone) | dinuclear | 51 |
| 44 | [Ag ₂ (L33) ₂ (I) ₂] | Stir and reflux(CH ₃ CN) | dinuclear | 51 |
| 45 | [Ag ₂ (L34) ₂ (I) ₂] | Stir and reflux(CH ₃ CN) | dinuclear | 51 |
| 46 | [Ag ₂ (L34) ₂ (Cl) ₂] | Stir and reflux(CH ₂ Cl ₂) | dinuclear | 51 |
| 47 | [Cu(L41)(phen)](ClO ₄) | Stir(R. T. , CH ₃ OH) | mononuclear | 53 |
| 48 | [Cu(L42)(phen)](ClO ₄) | Stir(R. T. , CH ₃ OH) | mononuclear | 53 |
| 49 | [Cu(L44)(phen)](ClO ₄) ₂ | Stir(R. T. , CH ₃ OH) | mononuclear | 53 |
| 50 | [Cu(L43)(phen)](ClO ₄) ₂ | Stir(R. T. , CH ₃ OH) | mononuclear | 53 |
| 51 | [Cu(L45)(phen)](ClO ₄) ₂ | Stir(R. T. , CH ₃ OH) | mononuclear | 53 |
| 52 | [Co(L25) ₄ (SCN) ₂] | Evaporation(R. T. , CH ₃ CN/EtOH) | 3D framework | 55 |
| 53 | [Cu ₂ (L25) ₄ (SCN) ₄] | Evaporation(R. T. , CH ₃ CN/EtOH) | 3D framework | 55 |
| 54 | [Cd(L25) ₂ (SCN) ₂] | Evaporation(R. T. , CH ₃ CN/EtOH) | 3Dframework | 55 |
| 55 | [Zn(L28)(X) ₂ (H ₂ O)](X = Cl, Br, I) | Evaporation(CH ₃ OH) | 2D supramolecular plane | 56 |
| 56 | [Zn(L29)(X) ₂ (H ₂ O)](X = Cl, Br, I) | Evaporation(CH ₃ OH) | 2D supramolecular plane | 56 |
| 57 | [Zn(L30)(X) ₂ (H ₂ O)](X = Cl, Br, I) | Evaporation(CH ₃ OH) | 2D supramolecular plane | 56 |
| 58 | [Zn(L31)(X) ₂ (H ₂ O)](X = Cl, Br, I) | Evaporation(CH ₃ OH) | 2D supramolecular plane | 56 |

续表 2

| No. | Complexes | Synthesis method(conditions) | Structural feature | Ref. |
|-----|--|---|-----------------------------------|------|
| 59 | [Cu(L23) ₂ (H ₂ O) ₄] | Solvothermal(80 °C, H ₂ O/CH ₃ CN) | mononuclear | 58 |
| 60 | [Cu ^{II} Cu ^I (L23)(H ₂ O) ₂] ₂ ·3H ₂ O | Solvothermal(120 °C, H ₂ O/CH ₃ CN) | 1D chain | 58 |
| 61 | [Cu(L23)(Cl)] | Solvothermal(120 °C, H ₂ O/DMF) | 2D network | 58 |
| 62 | [Cu ₃ (L23)] ₂ ·7·8H ₂ O | Solvothermal(120 °C, H ₂ O/DMA) | 3-foldinterpenetr-ated 3D net | 58 |
| 63 | [Cd(L23) ₂ (H ₂ O)] ₂ ·2H ₂ O | Evaporation(CH ₃ OH/H ₂ O) | 3D framework | 58 |
| 64 | [Cd(L23) ₂] | Solvothermal(80 °C, H ₂ O/DMF) | 3D framework | 58 |
| 65 | [Cd(L23) ₂] ₂ ·2DMF | Solvothermal(80 °C, DMF) | 3D framework | 58 |
| 66 | [Cd ₂ (L23) ₄] ₂ ·H ₂ O | Solvothermal(80 °C, EtOH/DMF) | 3D framework | 58 |
| 67 | [Zn(L23) ₂] ₂ ·H ₂ O | Solvothermal(80 °C, H ₂ O/DMF) | 3D framework | 58 |
| 68 | [Zn(L23) ₂] ₂ ·C ₂ H ₅ OH·DMF | Solvothermal(80 °C, EtOH/DMF) | 3D framewrk | 58 |
| 69 | [Co(L23) ₂] ₂ ·2DMF | Solvothermal(80 °C, DMF) | 3D framework | 58 |
| 70 | [Cu(L6) ₂ (H ₂ O) ₂] ₂ ·2H ₂ O | Evaporation(R. T., CH ₃ OH/H ₂ O) | 3D framework | 59 |
| 71 | [Bi(THF)(L5)(μ-I) ₂] ₂ | Evaporation(R. T., THF) | dinuclear | 60 |
| 72 | [PdI(L5)(μ-I)(μ-L5)PdI ₂] | Evaporation(R. T., THF) | dinuclear | 60 |
| 73 | [Cu ₄ (L48) ₄] ₂ ·(DMAC)·3H ₂ O | Solvothermal(160 °C, DMAC/H ₂ O) | 2D network | 61 |
| 74 | [Cu(L48) ₂ (H ₂ O) ₂] ₂ ·(NO ₃) ₄ ·(H ₂ O) ₂ | Solvothermal(100 °C, DMAC/H ₂ O) | 1D chain | 61 |
| 75 | [Zn(L48) ₂ (H ₂ O) ₂] ₂ ·(NO ₃) ₂ ·(H ₂ O) ₅ | Solvothermal(100 °C, DMAC/H ₂ O) | 1D chain | 61 |
| 76 | [Zn(L48)(NO ₃)(H ₂ O)] ₂ ·(NO ₃) | Solvothermal(100 °C, DMAC/H ₂ O) | 2D framework | 61 |
| 77 | [Ag ₃ (L35) ₃ (NH ₃) ₃] ₂ ·2(nds) | Sonochemical(EtOH/H ₂ O) | metallacycle and chain | 62 |
| 78 | [Ag ₃ (L35) ₃ (CF ₃ CO ₂) ₂] ₂ ·CF ₃ CO ₂ | Sonochemical(EtOH/H ₂ O) | metallacycle and chain | 62 |
| 79 | [Ag ₂ (L35) ₂ (NH ₃) ₂] ₂ ·2(ClO ₄) | Sonochemical(EtOH/H ₂ O) | metallacycle | 62 |
| 80 | [Ag(L35) ₂] ₂ ·2(NO ₃) | Sonochemical(EtOH/H ₂ O) | metallacycle | 62 |
| 81 | [Ag ₂ (L35) ₂] ₂ ·2(ClO ₃) | Sonochemical(EtOH/H ₂ O) | metallacycle | 62 |
| 82 | [Ir(L47) ₂ (tftap)] | Reflux(135 °C, ethoxyethanol) | mononuclear | 63 |
| 83 | [Co(L24) ₂](ClO ₄) ₂ ·H ₂ O | Evaporation(R. T., CH ₃ OH/CH ₃ CN) | mononuclear | 64 |
| 84 | [Ni(L24) ₂](ClO ₄) ₂ ·H ₂ O | Evaporation(R. T., CH ₃ OH/CH ₃ CN) | mononuclear | 64 |
| 85 | [Cu(L24) ₂](ClO ₄) ₂ | Evaporation(R. T., CH ₃ OH/CH ₃ CN) | mononuclear | 64 |
| 86 | [Mn(L18)(H ₂ O)] ₂ ·2H ₂ O | Solvothermal(150 °C, EtOH/H ₂ O) | 3D framework with 1D open channel | 65 |
| 87 | [Ba(L18) ₂ (H ₂ O) ₃] ₂ ·2H ₂ O | Solvothermal(150 °C, EtOH/H ₂ O) | 2D network | 65 |
| 88 | [Ir(dfppy) ₂ (L53)] ₂ ·2CH ₃ OH | Evaporation(ethoxyethanol) | 1D helical chain | 68 |
| 89 | [Ir(dfppy) ₂ (L54)] | Evaporation(ethoxyethanol) | mononuclear | 68 |
| 90 | [Zn(L55) ₂] | Solvothermal(110 °C, H ₂ O/CH ₃ OH) | 3D homochiral supramolecul-ar | 70 |
| 91 | [Co(L55) ₂] ₂ ·(H ₂ O) | Solvothermal(90 °C, EtOH/DMF) | 1D ribbon | 70 |
| 92 | [Cu(μ-L55) ₂ (H ₂ O) ₅] | Solvothermal(120 °C, H ₂ O) | 2D network | 70 |
| 93 | [Fe(L40) ₃] ³⁺ | In-situ(EtOH/H ₂ O) | mononuclear | 71 |

(apim = (3-aminopropyl)imidazole; bpy = 2,2'-bipyridine; phen = 1,10-phenanthroline; tftap = 2-(3-(trifluoromethyl)-1H-1,2,4-triazol-5-yl)pyridine; dfppyH = 2-(2,4-difluorophenyl)-pyridine)

2013年, Longo等^[47]采用Wilson小组^[48]以及自己前期使用的配体L7、L13、L14和L21与氧化银合成出新型配合物26~29, 结果表明这四种配合物有类似的结构。对配体L21中的羟基实现去质子化与醋酸银生成配合物30。研究表明, 在含有10% D₂O的DMSO-d₆溶液以及100% DMSO-d₆溶液中, 所有配合物都能够稳定长达24 h。这些具有双配位基的含N杂环化合物所产生的螯合效应使得配合物稳定性增强。2013年, Tang等^[49]报道了由(2-碘苯基)-1-吡唑、咪唑以及氯甲基苯合成化合物L36, 经由一系列与氧化银的反应生成配合物31~34和106~107。由43~34及106的X单晶衍射结果分析得出, Ag(I)的配位环境取决于吡唑上取代基变化。配合物33中两个Ag(I)之间的距离小于其范

德华半径, 二者具有微弱的相互作用。2013年, Zhao等^[50]用苊在NaIO₄、RuCl₃条件下生成苊-4,5-二酮, 后与苯甲醛、苯胺和醋酸铵反应合成咪唑基衍生物L52。用7-二甲氨基-2-氧基-2-苯并咪喃-羧基醛同1,10-邻二氮杂菲-5,6-二酮反应生成配体L20。IrCl₃与L52反应生成氯桥中间产物后, 与bpy应生成能够捕获可见光的环状金属化配合物35; 和L61反应生成了配合物36。配合物35在可见光区表现出很强的吸收性(在466 nm处 $\epsilon = 51\,500\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), 而36在此区域内吸收很弱。随后, Su等^[51]用L48和L49作为主配体, L50、L68为辅助配体分别与Ir(III)反应后得到了类似的配合物37~40。紫外-可见吸收光谱和光致荧光谱研究表明这些化合物都具有很强的荧光活性。计算研究表明, 相

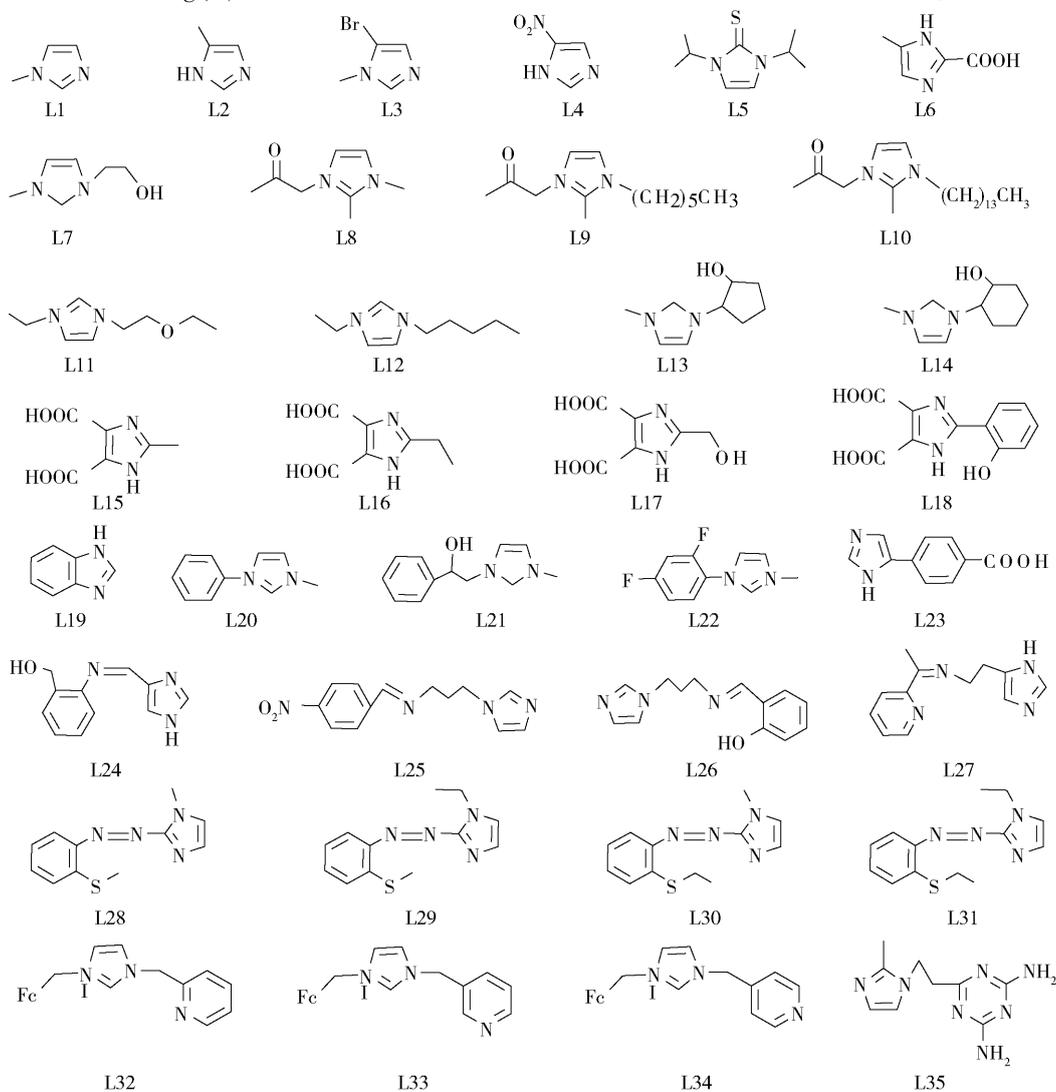


图2 单咪唑基配体结构图

比于 37 其它化合物拥有更好的空穴传输性质。2013 年, Tang 等^[52] 采用 Vasam^[53] 报道过的合成方法, 用甲基吡啶咪唑与 $\text{FcCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{I}$ (Fc 为二茂铁基) 反应, 得到的产物经超声波或硅胶柱层析处理合成了 L32 ~ L34。在黑暗条件下与 Ag_2O 在不同溶剂中反应生成配合物 41 ~ 46。化合物 45 在室温下静置几天得到配合物 46。这些化合物在炔属烃、乙醛和胺的耦合反应中表现出高度的催化活性, 产率最高可达 96%, 具有潜在的应用价值。

2014 年, Akbarsha 等^[54] 使用本研究小组曾报道的席夫碱型配体 L41 ~ L45^[55] 和 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 在三乙胺环境中反应, 常温下即可得到一系列配合物, 然后加入 phen 完美合成出相对应的 $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物 47 ~ 51。然而, 进一步研究只得到 47 和 51 的晶体结构。在抗乳腺癌实验研究中, 48 表现出高于其它几种配合物的抗癌活性, 这将对抗癌药物的研发有重要的借鉴作用。Zhang 等^[56] 经水杨醛得到 4-硝基苯甲醛与 N-(3-氨基丙基) 咪唑反应后经减压蒸发得到席夫碱配体 L25。然后与 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 在 KSCN 存在的条件下反应合成了单核结构配合物 52、双核结构 53 以及一维双链多核结构聚合物 54。低温下化合物 54 的 $\chi_m T$ 在 10K 时增加到最大值 $0.81 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, 说明其具有铁磁相互作用。Sinha 等^[57] 采用本研究小组^[58] 的合成方法, 得到配体 L28 ~ L31, 以甲醇为溶剂将其同 ZnX_2 反应生成化合物 55 ~ 58。紫外线照射下的光化学异构现象研究表明: 在配合物 55 ~ 58 中, 随着 X 电负性的减小, 化合物顺反异构转化速率增大。

2014 年, Song 等^[59] 选用化合物 L23 为配体, 以六种不同的配位模式与 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 在不同的条件下反应得到相应的配合物 59 ~ 69。结构分析表明, $\text{Cu}(\text{II})$ 配位聚合物(59 ~ 62) 都为不连续的三维网络; $\text{Cd}(\text{II})$ 配合物(63 ~ 66) 分别为双节点 4-连接的 (8^6) 、单节点的 $(6^5 \cdot 8)$ 、单节点 4-连接双层相互渗透的 dia (6^6) 、五层相互渗透的 dia 网状结构(图 3); 68 与 65 和 69 表现出相同的结构与晶型。对 62、63 和 66 进行了气体吸附研究, 结果表明它们对 N_2 和 CO_2 都表现出了较好的吸附性能。Wang 等^[60] 使用含羧基咪唑配体 L23 与 CuCl_2 以 2:1 的化学计量比, 室温下搅拌得到配合物 70。配合物在固态荧光光谱中出现两个独特的峰, 分别对应配体-金属电子转移、配体自身发射所产

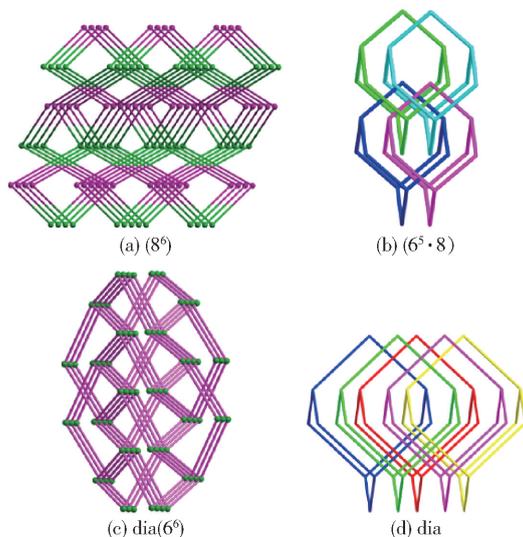


图 3 配合物 63 ~ 66 的拓扑结构^[59]: (a) (8^6) ; (b) $(6^5 \cdot 8)$; (c) dia (6^6) ; (d) dia

生的峰位。

2015 年, Braunstein 等^[61] 由杂环化合物 L5 出发, 与 BiI_3 反应生成 $\text{P2}_1/c$ 空间群化合物 71。在相似的反应条件下, 化合物 71 与 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 反应产生了新的 $\text{P2}_1/c$ 空间群配合物 72, 这表明 71 是一种金属转移试剂, 而且 L5 与 Pd 的键合方式也未曾报道过。这两种配合物的结构特点说明 L5 的供电性能强于之前研究过的硫酮。Jin 等^[62] 用化合物 L48 做配体与 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 在加入不同量硝酸和不同温度条件下, 合成了配合物 73 ~ 76。结构分析认为, L48 在这些化合物中表现出不同的配位模式。值得注意的是, 配合物 73 形成过程中还发生了 $\text{Cu}(\text{II})$ 与 $\text{Cu}(\text{I})$ 的氧化还原反应; 75 和 76 由于配体间的电子转移会发出深绿色的荧光。2015 年, Zheng 等^[63] 选用咪唑-三嗪化合物 L35 做配体, 与氧化银分别在 H_2nds 、 CF_3COONa 、 NaClO_4 、 NaClO_3 存在的条件下, 超声波处理混合溶液过程中滴加氨水, 生成了同分异构体共存的闭环多核金属配合物 77 ~ 80。此外, L35 和 AgNO_3 混合后在超声波条件下滴加氨水后, 合成出配合物 81。单晶衍射表明产物前三种配合物(77 ~ 79) 属于 $\text{P2}_1/C$ 单斜空间群; 后两种配合物(80, 81) 属于 $\text{P}\bar{1}$ 空间群, 并且二者是同晶型结构。这些配合物都是借助芳环之间的 $\pi-\pi$ 堆积作用或小分子溶剂配体的氢键作用力成维(以 78 结构为例, 图 4)。 CF_3COO^- 和 nds^{2-} 阴离子使配合物产生螺旋链状同分异构体共存的闭环多核金属

结构; ClO_4^- 、 NO_3^- 和 ClO_3^- 离子使化合物形成二聚体的闭环多核金属结构。2015年,Hwang等^[64]使用三氟乙酸乙酯与胍生成三氟乙酸盐胍,然后加入乙酸钠和2-氰基吡啶生成配体 tftap。与此同时还用二

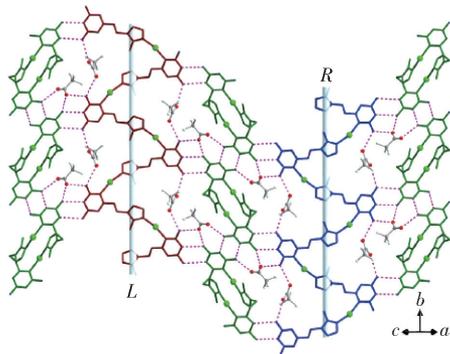


图4 配合物78借助氢键形成二维结构^[63]

苯基乙二酮、乙醛和甲胺在乙酸钠与 InCl_3 存在的条件下,合成出咪唑基参与反应的咪唑基衍生物L47。化合物L47与 IrCl_3 反应生成 $\mu\text{-Cl}$ -桥聚体后加入 tftap 合成了具有蓝绿磷光性的 $\text{Ir}(\text{III})$ 配合物82。将11%浓度的82添加到发光二极管中,该装置的最大亮度达到 6304 cd m^{-2} ,这远大于国际照明委员会所规定的标准(1000 cd m^{-2})。

2015年,Büyükgüngör等^[65]用4-醛基咪唑同氨基苯甲醇反应首次合成出席夫碱型配体L24,分别与 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 的高氯酸盐反应生成同构性的配合物83~85。计算研究表明三种化合物自由基清除活性依次增大。Li等^[66]使用Shatunov课题组^[67]合成的咪唑衍生物L18作为配体,分别与 $\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{Ba}(\text{II})$ 在加入三乙胺的乙醇和水的混合溶液中反应,合成出了具有(3,4)-节点的三维无相互渗透网状结构的配位聚合物86,以及二维层状菱形格结构的配合物87。结构对比表明了相同反应条件下中心金属离子以及配体的配位模式对构建配合物结构有很大影响。Ward等^[68]从2-羟基苯甲醛、苯胺、1,2-二-(2',5'-二甲基-3'-噻吩基)-乙二酮出发,在 $\text{NH}_4\text{Ac}/\text{HAc}$ 条件下采用一锅法合成出配体L53和L54。用Slugovc小组^[69]合成出的氯桥二聚物分别与二者反应,得到了配合物88和89。研究表明,两者都没有光致变色现象。一是因为 $\{\text{Ir}(\text{dfppy})_2\}^+$ 能够吸收激发能,使得配体失去光致变色性;二是两者都没有足够的空间使二甲基噻吩环旋转形成具有光学活性的反式平行构象。Han等^[70]报道了用纯手性L-组氨酸同1,8-萘二甲酸酐

反应制备出光学活性配体L55,然后分别与 $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 进行配位合成出同构物90和91,二者都是由一维带状经氢键和 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用产生出三维纯手性超分子结构。研究表明L49在与 Cu^{2+} 反应过程中,发生了脱氢反应,然后与金属离子配位形成由一维亲水孔道结构经 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用构成的三维配位聚合物92。

2016年,Torto等^[71]结合Tshentu^[72]与他们课题组的成果,用(2'-吡啶基)-2-咪唑同4-乙烯基苄氯反应合成了配体L40,然后与 $\text{Fe}(\text{III})$ 以3:1的比率在乙醇和水的混合溶液中反应生成配位聚合物93。将化合物93固定在聚乙烯苄氯纳米纤维上,对抗坏血酸和多巴胺的进行检测中发现,该装置表现出很好的灵敏性与稳定性。

1.3 多咪唑基配体及其配合物

Zhang等^[73]用咪唑取代二氯乙基醚中的氯原子生成一种新的配体L78。在水热和CA、OX等不同羧基配体存在的条件下,L78分别与 $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 形成羧基配体和L78共同组装的新型配合物108~117。羧基配体的使用构筑出了由零维二聚到三维空间的多样结构,表明了配体中羧基的增加导致形成了高维数的配合物。三种结构相近的羧基配体所生成的化合物,对比研究了配体中不同位置的羧基以及存在取代基时相同位置的羧基对形成配合物结构的影响。另外,在此次实验条件下, $\text{Cd}(\text{II})$ 表现出比 $\text{Zn}(\text{II})$ 更多的配位数。这种倾向对我们今后的研究有重要的指导意义。随后,该研究小组^[74]又用咪唑取代了与1,5-二溴戊烷反应合成了另一种新型配体L77。在水热条件下,同样引入不同的羧基化合物,用L77和L78与 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 合成出具有良好单晶结构的化合物119~127。并且本次实验也出现了,相同条件下 $\text{Cd}(\text{II})$ 表现出比 $\text{Zn}(\text{II})$ 更多的配位数的倾向。2012年,该课题组^[75]用对羟基苯甲酸和4-溴甲基-(2'-羧基)-联苯合成了新型含羧基配体cpbe,并使用本课题组前阶段合成的配体L53^[76]、L51^[77],与 $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 生成配位化合物128~133。 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 配合物在相同条件下的化合物是同晶型配合物,具有相似的二维层状结构。结构分析表明,中心金属离55~58中,随着X电负性的减小,化合物顺反异构转化速率增大。

Sun等^[78]选用咪唑基衍生物L95分别与草酸、

对苯二甲酸等羧酸组成混合配体,同 Mn(II)、Zn(II)、Co(II)、Ni(II) 反应,得到了相应的配位聚合物 134 ~ 139。化合物 135 的荧光性质研究表明,室温下该物质会发出强烈且明亮的蓝光。吸附研究表明 136 对水蒸气表现出较好的吸附性能。2013 年 Sun 等^[79] 使用苯环对咪唑 1 位进行取代后得到

化合物 L96,分别引入间苯二甲酸、邻苯二乙酸等羧酸组成混合配体,同 Zn(II) 在同温但不同溶剂条件下反应合成出六种不同结构的配位聚合物 140 ~ 145。结构分析表明,140、141、143 以及 144 分别表现出(4,6)-连接的 sun1、(3,4)-连接的 sun2、(3,4)-连接的 srd、(3,4)-连接的 sun3 网状结构;142 为

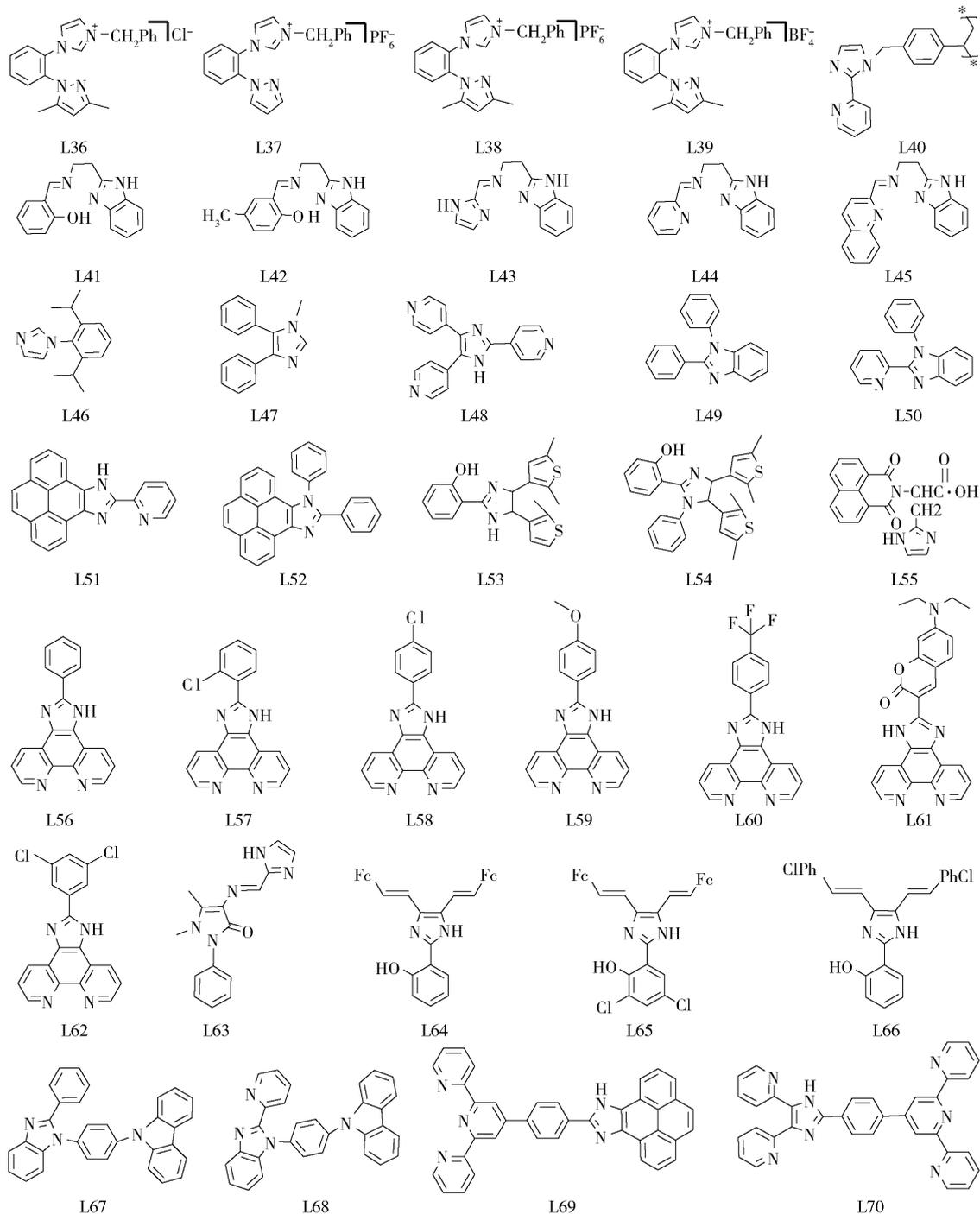


图 5 单咪唑基配体结构图

表 3 已报道的基于多咪唑基配体咪唑构筑的配合物

| No. | Complexes | Synthesis method | Structural feature | Ref. |
|-----|---|---|------------------------------|------|
| 94 | $[\text{Ag}(\text{L71})_2]\text{ClO}_4$ | Stir(R. T. , CH_3OH) | 1D chain | 41 |
| 95 | $[\text{Ag}(\text{L72})_2]\text{ClO}_4$ | Stir(R. T. , CH_3OH) | mononuclear | 41 |
| 96 | $[\text{Ag}(\text{L73})_2]\text{ClO}_4$ | Stir(R. T. , CH_3OH) | mononuclear | 41 |
| 97 | $[\text{Ag}(\text{L74})_2]\text{ClO}_4$ | Stir(R. T. , CH_3OH) | mononuclear | 41 |
| 98 | $[\text{Cu}(\text{L71})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Stir(R. T. , CH_3OH) | mononuclear | 41 |
| 99 | $[\text{Cu}(\text{L72})_2](\text{ClO}_4)_2$ | Stir(R. T. , CH_3OH) | mononuclear | 41 |
| 100 | $[\text{Cu}(\text{L73})_2](\text{ClO}_4)_2$ | Stir(R. T. , CH_3OH) | mononuclear | 41 |
| 101 | $[\text{Cu}(\text{L74})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Stir(R. T. , CH_3OH) | mononuclear | 41 |
| 102 | $[\text{Zn}(\text{L71})_2](\text{ClO}_4)_2$ | Stir(R. T. , CH_3OH) | mononuclear | 41 |
| 103 | $[\text{Zn}(\text{L72})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Stir(R. T. , CH_3OH) | mononuclear | 41 |
| 104 | $[\text{Zn}(\text{L73})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ | Stir(R. T. , CH_3OH) | mononuclear | 41 |
| 105 | $[\text{Zn}(\text{L74})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Stir(R. T. , CH_3OH) | mononuclear | 41 |
| 106 | $[\text{Ag}_2(\text{L102})](\text{PF}_6)_2$ | Stir(R. T. dark , CH_2Cl_2) | dinuclear | 48 |
| 107 | $[\text{Ag}_2(\text{L104})](\text{PF}_4)_2$ | Stir(R. T. dark , CH_2Cl_2) | dinuclear | 48 |
| 108 | $[\text{Zn}(\text{L78})(\text{ca})_2]$ | Solvothermal(160 $^\circ\text{C}$, H_2O) | centrosymmetric dimer | 73 |
| 109 | $[\text{Zn}(\text{L78})(\text{ox})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(160 $^\circ\text{C}$, H_2O) | 2D network | 73 |
| 110 | $[\text{Zn}_2(\text{L78})_2(m\text{-bdc})_2]$ | Solvothermal(160 $^\circ\text{C}$, H_2O) | 2D network | 73 |
| 111 | $[\text{Cd}(\text{L78})(m\text{-bdc})]$ | Solvothermal(160 $^\circ\text{C}$, H_2O) | 2Dsql net | 73 |
| 112 | $[\text{Cd}(\text{L78})(5\text{-OH-}m\text{-bdc})]$ | Solvothermal(160 $^\circ\text{C}$, H_2O) | 2Dsql net | 73 |
| 113 | $[\text{Zn}(\text{L78})(5\text{-OH-}m\text{-bdc})]$ | Solvothermal(160 $^\circ\text{C}$, H_2O) | 3Dsql net | 73 |
| 114 | $[\text{Zn}_2(\text{L78})_2(p\text{-bdc})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(160 $^\circ\text{C}$, H_2O) | 3D interpenetrated framework | 73 |
| 115 | $[\text{Cd}_3(\text{L78})(p\text{-bdc})]$ | Solvothermal(160 $^\circ\text{C}$, H_2O) | 3D framework | 73 |
| 116 | $[\text{Cd}_3(\text{L78})_2(\text{btc})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(160 $^\circ\text{C}$, H_2O) | 3D framework | 73 |
| 117 | $[\text{Zn}(\text{L78})(\text{btca})_{0.5}]$ | Solvothermal(160 $^\circ\text{C}$, H_2O) | 3D framework | 73 |
| 118 | $[\text{Co}(\text{L77})(\text{bdc})]$ | Solvothermal(140 $^\circ\text{C}$, H_2O) | 2D layer | 74 |
| 119 | $[\text{Co}(\text{L77})(m\text{-bdc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(140 $^\circ\text{C}$, H_2O) | 2D double layers | 74 |
| 120 | $[\text{Co}(\text{L77})(5\text{-OH-}m\text{-bdc})]$ | Solvothermal(140 $^\circ\text{C}$, H_2O) | 2Dsql net | 74 |
| 121 | $[\text{Co}(\text{L77})(\text{DL-ca})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(140 $^\circ\text{C}$, H_2O) | 3D framework | 74 |
| 122 | $[\text{Co}(\text{L77})(\text{btca})]$ | Solvothermal(140 $^\circ\text{C}$, H_2O) | 3D framework | 74 |
| 123 | $[\text{Co}_2(\text{L78})_2(\text{odta})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(160 $^\circ\text{C}$, H_2O) | 2D double layers | 74 |
| 124 | $[\text{Zn}_2(\text{L78})_2(\text{odta})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(160 $^\circ\text{C}$, H_2O) | 2D double layers | 74 |
| 125 | $[\text{Cd}(\text{L78})(\text{odta})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(160 $^\circ\text{C}$, H_2O) | 2D chiral layers | 74 |
| 126 | $[\text{Zn}_2(\text{L78})_2(\text{hfpd})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(160 $^\circ\text{C}$, H_2O) | 3D framework | 74 |
| 127 | $[\text{Cd}(\text{L78})(\text{btba})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]$ | Solvothermal(160 $^\circ\text{C}$, H_2O) | 1D chain | 74 |

续表 3

| No. | Complexes | Synthesis method | Structural feature | Ref. |
|-----|--|--|---------------------|------|
| 128 | $[\text{Zn}_3(\text{L76})_2(\text{cpbe})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(170 °C, (Et) ₃ N/H ₂ O) | 3D framework | 75 |
| 129 | $[\text{Cd}(\text{L76})_{0.5}(\text{cpbe})(\text{H}_2\text{O})]$ | Solvothermal(130 °C, EtOH/H ₂ O) | 2D layer | 75 |
| 130 | $[\text{Zn}(\text{L78})(\text{cpbe})]$ | Solvothermal(120 °C, DMF/H ₂ O) | 2D layer | 75 |
| 131 | $[\text{Co}(\text{L78})(\text{cpbe})]$ | Solvothermal(120 °C, DMF/H ₂ O) | 2D layer | 75 |
| 132 | $[\text{Cd}(\text{L78})(\text{cpbe})]$ | Solvothermal(120 °C, DMF/H ₂ O) | 2D layer | 75 |
| 133 | $[\text{Ni}(\text{L78})(\text{cpbe})]$ | Solvothermal(120 °C, DMF/H ₂ O) | 2D layer | 75 |
| 134 | $[\text{Mn}(\text{L95})(\text{ox})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(180 °C, H ₂ O) | 2D network | 78 |
| 135 | $[\text{Zn}_2(\text{L95})(\text{p-bdc})(\mu_2\text{-OH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(170 °C, H ₂ O) | 3D framework | 78 |
| 136 | $[\text{Co}(\text{L95})(\text{obe})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(160 °C, H ₂ O) | 2D network | 78 |
| 137 | $[\text{Ni}(\text{L95})(\text{pbe})]$ | Solvothermal(160 °C, H ₂ O) | 2D network | 78 |
| 138 | $[\text{Co}(\text{L95})(\text{pbe})(\text{H}_2\text{O})_2]$ | Solvothermal(160 °C, H ₂ O) | 1D chain | 78 |
| 139 | $[\text{Co}_4(\text{L95})_2(\text{pbe})]$ | Solvothermal(210 °C, H ₂ O) | 3D framework | 78 |
| 140 | $[\text{Zn}_8(\text{L96})_5(\text{m-bdc})_8(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{DMF} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(120 °C, DMF/H ₂ O) | 3D framework | 79 |
| 141 | $[\text{Zn}_3(\text{L96})_2(\text{bpdc})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(120 °C, DMF/H ₂ O) | 3D framework | 79 |
| 142 | $[\text{Zn}(\text{L96})(\text{obe})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(120 °C, DMF/H ₂ O) | 1D SWMONT | 79 |
| 143 | $[\text{Zn}_6(\text{L96})_2(\text{obe})_3] \cdot \text{DMA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(120 °C, DMA/EtOH/H ₂ O) | 3D framework | 79 |
| 144 | $[\text{Zn}_2(\text{L96})_2(\text{pma})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(120 °C, DMF/H ₂ O) | 3D framework | 79 |
| 145 | $[\text{Zn}_2(\text{L96})(\mu\text{-L96})(\text{pma})(\mu\text{-pma})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(120 °C, H ₂ O /DMSO) | 2D layer | 79 |
| 146 | $[\text{Co}(\text{L82})(\text{sdba})]$ | Solvothermal(160 °C, H ₂ O) | 3D framework | 80 |
| 147 | $[\text{Co}_2(\text{L82})_{1.5}(\text{sa})(\text{H}_2\text{O})]$ | Solvothermal(140 °C, H ₂ O) | 3D framework | 80 |
| 148 | $[\text{Co}(\text{L82})_{0.5}(\text{fba})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(140 °C, H ₂ O) | 3D framework | 80 |
| 149 | $[\text{Ag}(\text{L90})(\text{CF}_3\text{COO})]$ | Evaporation(R. T., CH ₃ CN/H ₂ O) | 1D chain | 81 |
| 150 | $[\text{Ag}(\text{L91})(\text{CF}_3\text{COO})]$ | Evaporation(R. T., CH ₃ CN/H ₂ O) | 1D double-strand | 81 |
| 151 | $[\text{Ag}(\text{L90})(\text{NO}_3)]$ | Evaporation(R. T., CH ₃ CN/H ₂ O) | 1D cosinelike chain | 81 |
| 152 | $[\text{Ag}(\text{L91})(\text{NO}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Evaporation(R. T., CH ₃ CN/H ₂ O) | 1D wavelike chain | 81 |
| 153 | $[\text{Ag}(\text{L90})(\text{ClO}_4)]$ | Evaporation(R. T., CH ₃ CN/H ₂ O) | 1D linear chain | 81 |
| 154 | $[\text{Ag}(\text{L91})] \cdot \text{ClO}_4$ | Evaporation(R. T., CH ₃ CN/H ₂ O) | 1D zigzag chain | 81 |
| 155 | $[\text{Ag}(\text{L90})(\text{CH}_3\text{CN})] \cdot \text{PF}_6$ | Evaporation(R. T., CH ₃ CN/H ₂ O) | 1D linear chain | 81 |
| 156 | $[\text{Ag}(\text{L91})] \cdot \text{PF}_6 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ | Evaporation(R. T., CH ₃ CN/H ₂ O) | 1D wavelike chain | 81 |
| 157 | $[\text{Cd}_3(\text{L101})(\mu\text{-L101})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Stir(70 °C, DMF) | 3D framework | 82 |
| 158 | $[\text{Cu}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{24}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4)_2] \cdot (\text{L76}) \cdot (\mu\text{L76})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(150 °C, H ₂ O) | 1D chain | 83 |
| 159 | $[\text{Ni}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{24}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4)_2] \cdot (\text{L76}) \cdot (\mu\text{L76})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(150 °C, H ₂ O) | 1D chain | 83 |

续表 3

| No. | Complexes | Synthesis method | Structural feature | Ref. |
|-----|--|--|----------------------|------|
| 160 | $[\text{Cu}_6(\text{L75})_{12}(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2(\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}\text{O}_2)] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(140 °C , H ₂ O) | 3D framework | 84 |
| 161 | $[\text{Cu}_3(\text{I})\text{Cu}_3(\text{II})(\text{L75})_{12}(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2(\text{PMo}_{12}\text{O}_{34})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(140 °C , H ₂ O) | 3D framework | 84 |
| 162 | $[\text{Ni}_6(\text{L75})_{12}(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2(\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}\text{O}_2)] \cdot \text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(140 °C , H ₂ O) | 3D framework | 84 |
| 163 | $[\text{Co}_3(\text{II})\text{Co}_2(\text{III})(\text{L76})_2(\mu\text{-L76})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(110 °C , H ₂ O) | 3D framework | 84 |
| 164 | $[\text{Cd}_3(\text{L97})_2(\text{SO}_4)_2(\text{NO}_3)] \cdot (\text{NO}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ | Solvothermal(150 °C , H ₂ O) | 1D chain | 85 |
| 165 | $[\text{Co}_3(\text{L97})_2(\text{oda})_{2.5} \cdot \text{Cl}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(150 °C , H ₂ O) | 2D sheet | 85 |
| 166 | $[\text{Co}_3(\text{L97})_2(\text{obdda})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(150 °C , H ₂ O) | 2D double layer | 85 |
| 167 | $[\text{Co}_2(\text{L97})_2(\text{pma})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{Cl}$ | Solvothermal(150 °C , H ₂ O) | 2D sheet | 85 |
| 168 | $[\text{Co}(\text{L79})_{0.5}(\text{bcp})]$ | Solvothermal(170 °C , H ₂ O) | 2D entangled network | 86 |
| 169 | $[\text{Mn}_{1.5}(\text{L79})_{0.5}(\text{bcp})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{L79})_{0.5}$ | Solvothermal(170 °C , H ₂ O) | 3D framework | 86 |
| 170 | $[\text{Mn}_{0.5}(\text{L79})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{bcp})$ | Solvothermal(170 °C , H ₂ O) | 2Dsql sheet | 86 |
| 171 | $[\text{Fe}(\text{L82})_{0.5}(\text{bcp})_{0.5}(\text{HCOO})_{0.5}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(170 °C , H ₂ O) | 3D framework | 86 |
| 172 | $[\text{Ni}_{2.5}(\text{L82})_2(\text{bcp})(\mu\text{-bcp})(\text{H}_2\text{O})_3]$ | Solvothermal(170 °C , H ₂ O) | 3D framework | 86 |
| 173 | $[\text{Ni}(\text{L83})_{1.5}(\text{bcp})(\text{H}_2\text{O})_2]$ | Solvothermal(170 °C , H ₂ O) | 1D ladder chain | 86 |
| 174 | $[\text{Cu}(\text{L86})_{0.5}(\text{pta})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(170 °C , H ₂ O) | 3D framework | 87 |
| 175 | $[\text{Co}(\text{L87})(\text{pta})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(170 °C , H ₂ O) | 2D sheet | 87 |
| 176 | $[\text{Cd}(\text{L83})_{0.5}(\text{pta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(170 °C , H ₂ O) | 3D framework | 87 |
| 177 | $[\text{Zn}(\text{L81})_{0.5}(\text{pta})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(170 °C , H ₂ O) | 3D framework | 87 |
| 178 | $[\text{Zn}_2(\text{L76})_2(\text{cpfa})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(120 °C , EtOH/H ₂ O) | 2D layer | 88 |
| 179 | $[\text{Zn}_2(\text{L86})_2(\text{cpfa})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(120 °C , EtOH/H ₂ O) | 3D framework | 88 |
| 180 | $[\text{Zn}_2(\text{L86})_2(\text{cpfa})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(120 °C , EtOH/H ₂ O) | 2Dsql sheet | 88 |
| 181 | $[\text{Zn}_2(\text{L87})_2(\text{cpfa})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(120 °C , EtOH/H ₂ O) | 2D sheet | 88 |
| 182 | $[\text{Cd}(\text{L79})(\text{dtda})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(95 °C , DMF/H ₂ O) | 3D framework | 89 |
| 183 | $[\text{Co}(\text{L82})(\text{dtda})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(95 °C , DMF/H ₂ O) | 1D chain | 89 |
| 184 | $[\text{Ni}(\text{L82})(\text{dtda})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMF}$ | Solvothermal(95 °C , DMF/H ₂ O) | 2Dsql sheet | 89 |
| 185 | $[\text{Ni}(\text{L87})(\text{dtda})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]$ | Solvothermal(95 °C , DMF/H ₂ O) | 2Dsql sheet | 89 |
| 186 | $[\text{Cd}(\text{L87})(\text{suc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(150 °C , H ₂ O) | 3D framework | 90 |
| 187 | $[\text{Cd}(\text{L87})(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})]$ | Solvothermal(150 °C , H ₂ O) | 3D framework | 90 |
| 188 | $[\text{Cd}(\text{L87})(\text{sdba})]$ | Solvothermal(150 °C , H ₂ O) | 3D framework | 90 |
| 189 | $[\text{Cd}(\text{L87})(\text{cba})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(150 °C , H ₂ O) | 3D framework | 90 |
| 190 | $[\text{Eu}(\text{L98})(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})] \cdot (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ | Evaporation(R. T. , CH ₃ OH) | dimer structure | 91 |
| 191 | $[\text{Tb}(\text{L98})(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})] \cdot (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ | Evaporation(R. T. , CH ₃ OH) | Dimmer structure | 91 |
| 192 | $[\text{Co}(\text{L86})(\text{ada})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Solvothermal(160 °C , H ₂ O) | 2D sheet | 92 |

续表 3

| No. | Complexes | Synthesis method | Structural feature | Ref. |
|-----|--|---|--------------------|------|
| 193 | [Co(L86)(adc)] | Solvothermal(160 °C, H ₂ O) | 2D sheet | 92 |
| 194 | [Co(L82)(ada)]·H ₂ O | Solvothermal(160 °C, H ₂ O) | 2D sheet | 92 |
| 195 | [Co ₂ (L82)(adc) ₂] | Solvothermal(160 °C, DMF/CH ₃ OH/H ₂ O) | 2D sheet | 92 |
| 196 | [Cd ₂ (L80)(abtc)(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O | Solvothermal(100 °C, DMF/H ₂ O) | 3D framework | 93 |
| 197 | [Mn ₂ (L88) ₂ (abtc)] | Solvothermal(100 °C, DMF/H ₂ O) | 3D framework | 93 |
| 198 | [Cd ₂ (L88) ₂ (abtc)] | Solvothermal(100 °C, DMF/H ₂ O) | 3D framework | 93 |
| 199 | [Zn ₂ (L79) ₂ (abtc)] | Solvothermal(120 °C, DMF/H ₂ O) | 3D framework | 93 |
| 200 | [Zn ₂ (L83) ₂ (abtc)]·2H ₂ O | Solvothermal(120 °C, DMF/H ₂ O) | 3D framework | 93 |
| 201 | [Cd(L89) _{0.5} (ndc)]·1.5H ₂ O | Solvothermal(120 °C, DMF/CH ₃ CN) | 3D framework | 94 |
| 202 | [Zn(L83)(ndc)]·H ₂ O | Solvothermal(120 °C, dioxine/H ₂ O) | 3D framework | 94 |
| 203 | [Zn(L79)(ndc)]·2H ₂ O | Solvothermal(120 °C, DMF/NMP/H ₂ O) | 3D framework | 94 |
| 204 | [Cu(L79) _{0.5} (bdp)] _{0.5} ·H ₂ O | Solvothermal(120 °C, H ₂ O/CH ₃ OH) | 2D sheet | 95 |
| 205 | [Co _{1.5} (L79) ₂ (bdp)(H ₂ O)]·3H ₂ O | Solvothermal(150 °C, DMF/H ₂ O) | 1D chain | 95 |
| 206 | [Co ₂ (L79) ₂ (bdp)]·H ₂ O | Solvothermal(150 °C, DMF/H ₂ O) | 3D framework | 95 |
| 207 | [Mn(L79) _{1.5} (bdp) _{0.5} (H ₂ O) _{1.5}]·0.5H ₂ O | Solvothermal(120 °C, DMF/H ₂ O) | 3D framework | 95 |
| 208 | [Fe(L79)(bdp)(H ₂ O)]·H ₂ O | Solvothermal(170 °C, DMF/H ₂ O) | 3D framework | 95 |
| 209 | [Tb ₃ (L100)(μ ₃ -OH) ₇]·H ₂ O | Solvothermal(165 °C, H ₂ O) | 2D layer | 96 |

(ca = cinnamate anion; ox = oxalate anion; m-bdc = 1,3-benzenedicarboxylate anion; 5-OH-*m*-bdc = 5-OH-1,3-benzenedicarboxylate anion; *p*-bdc = 1,4-benzenedicarboxylate anion; btc = 1,3,5-benzenetricarboxylate anion; btca = 1,2,3,4-butanetetracarboxylate anion; bdc = 1,2-benzenedicarboxylic acid; DL-ca = DL-camphoric acid; odta = 4,4'-oxidiphthalic acid; hfpd = 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic acid; btba = 1,2,3,4-benzenetetracarboxylic acid; cpbe = (4-carboxylphenyl)(4-(2'-carboxylphenyl)benzyl) ether; ohea = 1,2-phenylenediacetic acid; pbea = 1,4-phenylene-diacetic acid; bpdc = 4,4'-biphenyldicarboxylic acid; pma = pyromellitic acid; sdba = 4,4'-dicarb-oxybiphenylsulfone; sa = 3,3',4,4'-diphenylsulfonetetracarboxylate acid; fba = 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)bis(benzoic acid); oda = octanedioic acid; obbda = 4,4'-(2,2'-oxybis(ethane-2,1-di-yl))bis(oxy)dibenzoic acid; bcp = 3,5-bis(4-carboxyphenoxy)benzoic acid; pta = 6-(4-pyridyl)-terephthalic acid; cpfa = (R)-4-(4-(1-carboxyethoxy)phenoxy)-3-fluorobenzoic acid; dtda = 2',5'-dimethoxy-[1,1',4',1''-terphenyl]-4,4'-dicarboxylic acid; suc = succinic acid; sdba = sulfonyldibenz-oic acid; cba = 4,4'-carbonyldibenzoic acid; ada = 1,3-adamantanedicarboxylic acid; adc = 1,3-adamantanedicarboxylic acid; abtc = 3,3',5,5'-azobenzenetetracarboxylate; ndc = naphthalene-2,6-dicarboxylic acid; bdp = 2,6-bis(3,5-dicarboxyphenyl)pyridine)

单层金属-有机纳米电子管状结构;145 是二维 3,3I4 层状波形结构。这些结构上的差异表明,羧基配体和溶剂在配合物结构的形成过程中具有十分重要的影响。

2013 年, Wang 等^[80]用 H₂SDBA、H₄SA 等羧酸做羧基配体,向其中分别加入 L82 后与 Co(II) 反应,合成出了具有 CdSO₄ 型拓扑结构的配合物 146

(图 7)、未曾报道过的施莱夫利符号为 (4·6⁴·8)₂ (4³·6³)₂ (4⁴·6¹⁰·8) 的聚合物 147、以及螺旋形柱状开放结构配合物 148。众所周知,只有无对称中心结构化合物才有可能表现出二阶非线性光学活性。对化合物 146 的初步实验结果表明其可能成为潜在光学材料。Huang 等^[81]报道了用不同的 Ag(I) 盐分别与配体 L90 和 L91 在乙腈和氨水混合溶剂中反

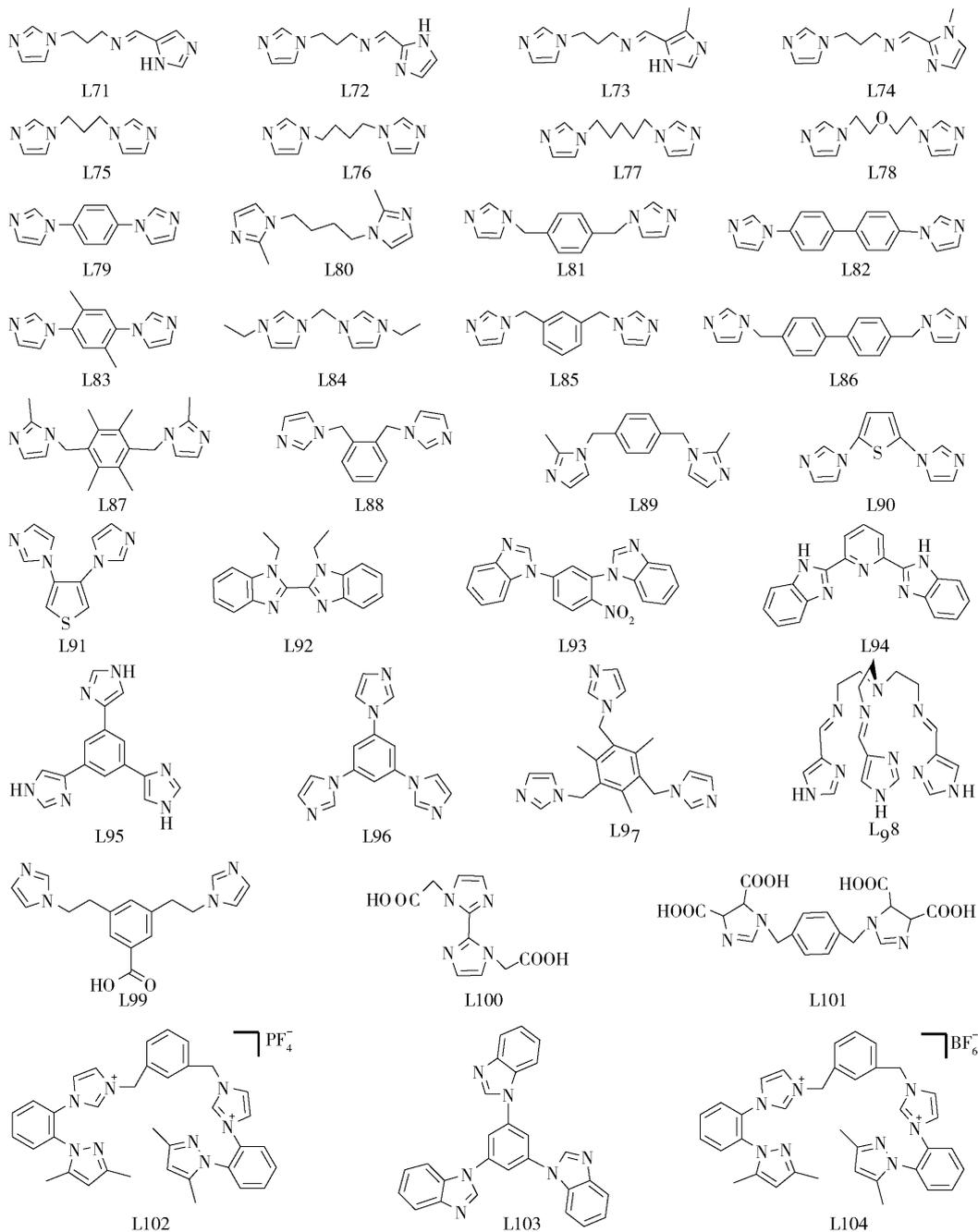


图6 单咪唑基配体结构图

应,室温下合成配合物 149 ~ 156。从结构对比分析中我们可以的出,相同金属离子的不同无机盐对其形成配合物的结构有重要的影响。导电性能研究表明,配合物 150 中出现的罕见的银与噻吩中硫的 Ag-S 配位键,增强了其导电性能。Su 等^[82]用 4,5-二氧基咪唑和 1,4-二氯基苯合成了新型配体 L101。在二甲胺盐酸盐存在的去离子水溶液中,与 Cd(II) 经水热法形成配合物 157。结构分析表明该化合物

是一种三维 6 节点结构,但是中心 Cd 原子是两种不同的配位环境,去质子化配体 L101 的两种不同配位模式的羧基团及与其相连的杂环几乎是共平面的。室温下,固态荧光光谱表明 157 能够发射出强烈的蓝紫荧光。

2014 年,Zhou^[83]等报道了在 Na_2MoO_4 和 H_3PO_4 环境下,用 L76 与 Cu(II)、Ni(II) 合成出超分子有机-无机的混合物材料 158 和 159,二者都具有“三

明治型”结构单元。其中 Cu(II) 化合物属于 P21 单斜空间群,单元结构包含三个具有不同六配位环境 Cu(II);而 Ni(II) 符合 P-1 三斜空间群,每个单元由两个六配位的和两个四配位的 Ni(II)。但二者都是由游离的 L76 将其一维链连接成二维超分子层,然后经氢键形成三维超分子化合物。电化学研究表明,两种化合物都表现出独特的氧化还原性能并且在分解亚硝酸盐的反应中表现出良好的电化学催化活性。Huang 等^[84]在 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 存在的条件下,选用咪唑衍生物 L75 为配体分别与 Cu(II)、Ni(II) 反应生成 P-3 三方晶系空间群化合物 160 ~ 162。与此同时,在 $H_3PW_{12}O_{40}$ 体系中,用 L76 同 Co(II) 反应生成多金属氧酸盐为模版的超分子 P-1 三斜空间群化合物 163。烯烃的环氧化催化研究发现,化合物 160 和 163 经过四次循环使用,对 1-己烯、环己烯、1-辛烯的环氧化催化产率仍能达到 97%、92%、91% 和 96%、89%、86%。2014 年, Lu 等^[85]选用 L97 做配体,与 Cd(II)、Co(II) 反应,通过向体系中添加硝酸以及辛二酸等不同的有机酸,采用水热法得到了配合物 164 ~ 167。羧基配体的使用构筑出了由一维到二维空间的多样结构,进一步表明了配体中羧基的增加导致形成了高维数的配合物。化合物 165 ~ 167 荧光性质研究表明,在 458 nm、513 nm 处出现的发射峰是配体内电子转移引起的。

Zhang 等^[86]用咪唑基衍生物 L82、L79 和 L83 作为配体,与 Co(II)、Mn(II)、Fe(II)、Ni(II) 在加入 H_3BCP 和 NaOH 的条件下,经水热法合成得到新型配位聚合物 168 ~ 173。化合物 169 和 171 分别为独特的 $(3 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 6^2 \cdot 7)_2(3 \cdot 6 \cdot 7^4)_2(3^2 \cdot 4^2 \cdot 5^2 \cdot 6^2 \cdot 7^6 \cdot 9)$ 以及 $(4^5 \cdot 6)(4^8 \cdot 6^7)(4^9 \cdot 6^3 \cdot 8^3)_2$ 拓扑结构;磁性研究发现二者均表现出反铁磁性。进一步研究表明^[87], L83 以及 L81、L86 和 L87 与上述相同或相似的咪唑基衍生物,换用 H_2pta 作为羧基配体,在相同的条件下与 Cu(I)、Co(II)、Cd(II)、Zn(II) 反应得到了相应的配合物 174 ~ 177。室温下配合物 176 和 177 分别表现出强烈的紫色与绿色荧光,预示着其在荧光材料领域潜在的应用价值。随后, Ng 等^[88]从 (R) - (+) - 2-(4-羟基苯氧基) - 丙酸和 3,4-二氟苜蓿出发,经两步反应得到具有手性的羧基配体 H_2cpfa 。选择三种咪唑衍生物 L76、L86 和 L87 作为第二种配体,分别与 Zn(II) 反应合成出配位聚

合 178 ~ 181。结构分析表明,179 表现出相似的二维 4-连接的波层状 sql 结构;180 是两层 (4,4) -sql 相互渗透的网状结构;181 则为右手双螺旋链状结构。这些结构上的差异说明咪唑基衍生物对 Zn(II) 的配位数及配合物结构的形成起到一定的调节作用。Zheng 等^[89]用 L82、L79、L87 三种不同的咪唑基衍生物和羧基化合物 H_2dtda 做配体,与 Cd(II)、Co(II)、Ni(II) 在 DMF/ H_2O 中经水热法合成得到配位聚合物 182 ~ 185。荧光活性研究表明,配合物 182 在 418 nm 处有强烈的发射峰,衰变寿命 $\tau_1 = 9.14$ ns (47.65%)、 $\tau_2 = 1.37$ ns (52.35%),将会成为潜在的荧光材料。Qin 等^[90]使用本课题组合成出的多咪唑基衍生 L87 作为配体,并且选用丁二酸、对苯二甲酸等几种不同的二羧酸为共同配体,分别与 Cd(II) 经水热反应生成具有四层、五层相互渗透 dia 拓扑结构的配位聚合物 186 和 187,以及通过霍普夫连接形成不同三维结构的聚合物 188 和 189。这些化合物的结构差异表明二羧基配体对配位聚合物结构形成具有重要影响。此次实验为设计合成出预想结构的晶体材料提供了实验依据。

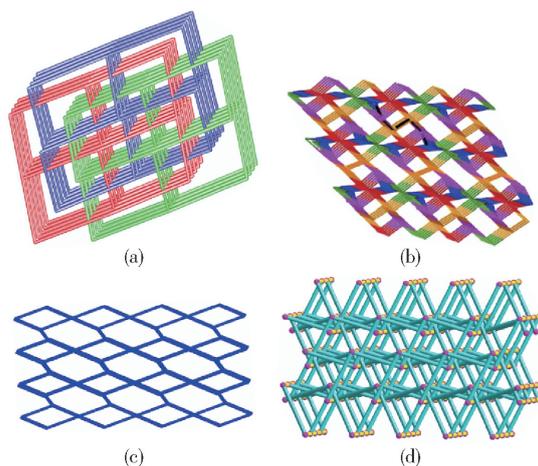


图 7 配合物 146 (a, $CdSO_4$ 型)^[80]; 165 (b, 3,4-连接网络)^[85]; 196 (c, sqc27)^[93]; 203 (d, $6^5 \cdot 8$ -hxg-d-4Cccm) 的拓扑结构^[94]

2015 年, Mrozinski 等^[91]报道了用三-(2'-氨基) - 胺与 4-甲酰基咪唑在室温下反应生成配体 L98。然后在加入 C_6H_5COONa 和 $NaClO_4$ 的甲醇溶液的条件下,分别与 Eu(II) 和 Tb(II) 反应合成出具有反棱镜结构的配位聚合物 190 和 191。磁性研究表明,配合物 191 表现出磁各向异性;而且在 1000G 的偏移场出现异相位的信号,具有缓慢的磁

化弛豫。2015年, Das等^[92]改变以往使用叔丁基锂合成L86的方法, 率先采用氢化钠法合成出咪唑基衍生物L86。然后他们还选用了另一种含咪唑基有机物L82以及含羧基金刚烷为配体混合使用, 分别与Co(II)反应得到不同结构的配位聚合物192~195。结构分析得出, Co(II)配合物分别为施莱夫利(4⁴, 6²)的单节点4-连接网状结构、4-连接的二维波状片层结构、二维sql拓扑结构。柔性配体与刚性配体混合使用为金属有机配位聚合物研究领域提供了新的思路。

2015年, Taş等^[93]选用L79、L83、L80、L88四种咪唑基衍生物作为配体, 与Cd(II)、Mn(II)、Zn(II)分别加入H₄abtc混合溶解, 向混合体系中滴加HNO₃, 将溶液倒入反应釜经加热反应后得到混合配体配位聚合物196~200。化合物196具有罕见的sqc27拓扑结构(图7)。进一步研究表明, 被氧化后的H₄abtc在聚合物中表现出多样的配位模式。Sun等^[94]采用2,6-萘二甲酸为羧基配体与L79、L83、L89三种咪唑基衍生物同Cd(II)、Zn(II)反应生成配位聚合物201~203。配合物203表现出极其稀少的(6⁵·8)-h_{xg}-d4Cccm拓扑结构(图7)。荧光研究表明, 这些化合物发射的荧光可能来自经Cd(II)、Zn(II)影响后配体H₂ndc内π*→π或π*→n跃迁。Zhang等^[95]用L79和另一种羧基化合物H₄bdp作为混合配体, 在不同的溶剂、温度和pH条件下, 分别与Cu(II)、Co(II)、Mn(II)、Fe(II)反应得到相应的新型配位聚合物204~208。磁性研究表明, 206和208两个邻近的阳离子之间呈现反铁磁性。

2015年, Yang等^[96]从2,2'-二咪唑出发, 与溴乙酸乙酯经两步反应合成出酯化咪唑基衍生物, 后者水解得到含羧基的咪唑基配体L100。Tb(III)同L100在NaOH存在的条件下反应得到配位聚合物209。研究表明, 当209配合物中掺杂有聚甲基丙烯酸甲酯后, 不仅会大大延长Tb(III)荧光活性寿命, 而且混合材料具有稳定的绿色荧光性质。这在光学转换功能塑料薄膜研究领域很有价值。

1.4 咪唑类配体的配合行为

金属有机功能配合物的结构与性质受多种因素的影响, 例如中心离子与有机配体的比例^[97]、配体的结构^[98]、溶剂种类^[99]、以及溶液的pH^[100]等。在这些因素中, 桥连配体的选择对配合物结构与性质

起着至关重要的作用^[101]。在诸多有机配体中, 咪唑等杂环上具有sp²N原子, 表现出较强的配位能力。咪唑及其衍生物与Zn(II)、Co(II)等配位时, M—IM—M键角约为145°, 这传统分子筛中Si—O—Si键角接近。因此, 这类配体有利于形成具有类沸石结构的聚合物(210~212)。多齿含氮配体中, 未配位的氮原子可以充当氢键受体原子, 含氮杂环也可形成π-π堆积, 从而促使氢键和π-π堆积驱动的超分子结构的形成^[102]。

另外, 柔性的—(CH₂)_n—基团、—(CH₂)_n—O—(CH₂)_n—基团、—O—(CH₂)_n—O—基团引入到刚性的咪唑配体中, 得到一系列含有柔性基团的芳香杂环有机配体(L7~L12, L25~L27, L71~L86), 其优点在于: (1) 这些配体可以通过旋转、扭曲的方式满足所需的配位环境, 降低空间位阻对合成高维聚合物的阻碍作用, 进而可以得到结构新颖、性质独特的金属功能配合物(19~25, 29, 52~54); (2) 由于这些不同长度的柔性基团的存在, 可以有效地进行间隔距离的调控, 实现从总体效应及协同作用来控制分子聚合体的构筑和功能(158~163, 108~133, 178); (3) 这类配体往往可以去质子化, 相对于六元环中的N, 咪唑五元环中的N电子更容易失去质子, 失去质子后其碱性增强, 碱性的强弱可以用来评估和金属离子成键的强度, 因为配位键可看作弱的路易斯酸和碱之间作用的结果。因此这类配体组装的金属配合物往往有着较高的热化学稳定性^[103]。

咪唑和氮唑衍生物芳香环中的碳原子被一个或多个氮原子所取代, 氮原子上的孤对电子与芳环结合后, 让这类有机物成为理想配体。但是, 由于一个氮配位点只能沿着孤对电子指向的方向与一个金属离子配位, 所以, 咪唑衍生物与金属离子的配位模式也较为简单, 多形成一维链状和二维层状结构的聚合物。虽然借助于芳环之间的π-π堆积作用以及小分子溶剂配体的氢键作用力, 低维结构可以形成高维的超分子网状结构(52~54, 77~79, 168~170, 134~145), 当客体分子排空后, 超分子结构容易产生坍塌, 从而失去原有的空隙^[104]。

最后, 通过分析上述大量咪唑类配合物的实验数据, 我们可以得出咪唑基及单咪唑基衍生物主要是通过改变溶剂种类与中心金属离子形成不同结构的配合物; 而多咪唑基衍生物常常与有机羧酸组成

混合配体与金属离子共同组装配合物,不仅是因为其具有高度的可调控性,更重要的是由于其中一个配体的微小改变都能够引起配合物的结构与性质发生多样的变化。这与研究者们近年来发现使用混合配体是一种合成目标配合物的有效方式相吻合^[105-107]。然而,配体对配合行为的影响机理目前的研究还处于起步阶段。

2 咪唑基配合物的应用

2.1 气体吸附

2014 年,Choi 等^[108]对不同形态的沸石咪唑框架化合物 210~212 的气体吸附行为作了研究。化合物 210~212 的 BET 比表面积分别为 150 m²/g、25 m²/g 和 4 m²/g,这表明化合物对 N₂ 的吸附主要在外表面,吸附量的大小主要取决于吸附质的粒状大小。在不同温度下对化合物 210~212 进行 CO₂ 吸附实验表明,相比于 211 和 212,化合物 210 的吸附等温线在 0~75 °C 范围内都很清晰。210 的粉煤灰状混乱结构结构导致了这种吸附行为。2015 年,

Yildiz 等^[109]用 L15 与不同的金属盐作用得到五种具有孔状结构的金属配合物 213~217。氮气吸附法表明这些化合物的孔径在 2~50 nm 之间,根据 IUPAC 规定的孔隙宽度等级标准,它们都属于介孔材料。其中化合物 216 对 N₂ 和 H₂ 表现出高度的吸附活性。在 77 K,0.6 atm 条件下,化合物 216 对 N₂ 的吸附体积为 39.689 4 cc/g;在 298 K,200 bar 时,对 H₂ 的吸附体积为 334 cc/g,相当于 2.85 wt.%。这是因为化合物 216 拥有较小的孔径(2.6 nm)以及较大的 BET 比表面积(90.339 m²/g)。

2015 年,El-Kaderi 等^[110]报道了苯基咪唑型配合物 218 和 219(图 8)。研究发现在合成过程中加入 2 当量的 0.22 mol/L 的盐酸,得到的化合物 220 和 221 的 BET 比表面积比原来分别增加了 92%、47%。经盐酸催化合成的 220、221 在标准大气压下对 CO₂、CH₄、N₂ 表现出更高的吸附活性。相对 CH₄ 和 N₂ 而言,四种化合物均对 CO₂ 有高度的吸附活性。在标准大气压下,273 K 时 220 对 CO₂ 的吸附量为 152.3 mg/g;298 K 时吸附量为 102.2 mg/g。用

表 4 已报道的应用于不同领域的咪唑基配合物

| Gas adsorption | | | |
|----------------|--|---------------------------------|------|
| No. | Complexes | Surface area(m ² /g) | Ref. |
| 210 | ZIF-7-S | 150 | 108 |
| 211 | ZIF-7-D | 25 | 108 |
| 212 | ZIF-7-R | 4 | 108 |
| 213 | [W(L15Na)(OH) ₂ (Cl) ₂] | 18.540 | 109 |
| 214 | [Mo(L15Na)(H ₂ O) ₂ (Cl) ₂] | 11.927 | 109 |
| 215 | [Ce ₂ (L15Na)(L15)(OH) ₂] | 52.266 | 109 |
| 216 | [Sm ₂ (L15Na)(L15)(OH) ₂ (H ₂ O)] | 90.339 | 109 |
| 217 | [Sn(L15Na)(Cl) ₂] | 10.136 | 109 |
| 218 | BILP-15 | 448 | 110 |
| 219 | BILP-16 | 435 | 110 |
| 220 | BILP-15(AC) | 862 | 110 |
| 221 | BILP-16(AC) | 643 | 110 |
| 222 | [Zn ₂ (L81) ₂ (abtc)]·2DMF·8H ₂ O | — | 111 |
| 223 | [Zn ₂ (L48)(aip) ₂]·2.5DMF·2H ₂ O | 317 | 112 |
| 224 | [Ni ₃ (L103) ₂ (btc) ₂ (H ₂ O) ₆]·5EtOH·H ₂ O | 297.63 | 113 |
| 225 | [Cd(L93)(m-bdc)(H ₂ O)]·2H ₂ O | — | 114 |

续表 4

| Catalysis | | | |
|----------------------|--|--|------|
| No. | Complexes | TOF or yield/% (reaction) | Ref. |
| 226 | [Ru(Him)(bda)(DMSO)] | 137.6 s ⁻¹ (water oxidation) | 115 |
| 227 | [Ru(L1)(bda)(DMSO)] | 146.2 s ⁻¹ (water oxidation) | 115 |
| 228 | [Ru(L2)(bda)(DMSO)] | 150.8 s ⁻¹ (water oxidation) | 115 |
| 229 | [Ru(L3)(bda)(DMSO)] | 176.5 s ⁻¹ (water oxidation) | 115 |
| 230 | [Ru(L4) ₂ (bda)(DMSO)] | 3.4 s ⁻¹ (water oxidation) | 115 |
| 231 | [Ru(L3) ₂ (bda)(DMSO)] | 4.5 s ⁻¹ (water oxidation) | 115 |
| 232 | [Ru(Him)(dmde)Cl ₂] | 6 000 h ⁻¹ (isomerization of allylic alcohols) | 116 |
| 233 | [Ru(L19)(dmde)Cl ₂] | ~ 1 600 h ⁻¹ (isomerization of allylic alcohols) | 116 |
| 234 | [Ru(L1)(dmde)Cl ₂] | ~ 1 500 h ⁻¹ (isomerization of allylic alcohols) | 116 |
| 235 | [Ru(L11)(ph)Cl ₂] | 172 h ⁻¹ (transfer hydrogenation) | 117 |
| 236 | [Ru(L11)(<i>p</i> -cym)Cl ₂] | 94 h ⁻¹ (transfer hydrogenation) | 117 |
| 237 | [Ru(L11)(C ₆ Me ₆)Cl ₂] | 84 h ⁻¹ (transfer hydrogenation) | 117 |
| 238 | [Ru(L84)(<i>p</i> -cym)Cl] | 102 h ⁻¹ (transfer hydrogenation) | 117 |
| 239 | [Ru(L12)(<i>p</i> -cym)Cl ₂] | 110 h ⁻¹ (transfer hydrogenation) | 117 |
| 240 | [Pd(L46)](OAc) ₂ | 87% (Suzuki-Miyaura) | 118 |
| 241 | [Pd(L8)(pyridine)Cl ₂] | 94% (Mizoroki-Heck) | 119 |
| 242 | [Pd(L9)(pyridine)Cl ₂] | 98% (Mizoroki-Heck) | 119 |
| 243 | [Pd(L10)(pyridine)Cl ₂] | 94% (Mizoroki-Heck) | 119 |
| Ion recognition | | | |
| No. | Complexes | Aim ion(s) | Ref. |
| 244 | [Ru(L69)(tpy-NaPh)] | F ⁻ , OAc ⁻ , CN ⁻ | 26 |
| 245 | [Ru(L69)(L88)] | F ⁻ , OAc ⁻ , CN ⁻ | 26 |
| 246 | [Ru(L69) ₂] | F ⁻ , OAc ⁻ , CN ⁻ | 26 |
| 247 | [Os(L69) ₂] | F ⁻ , OAc ⁻ , CN ⁻ | 26 |
| 248 | [Ru(L51)(bpy) ₂] | F ⁻ , OAc ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ | 120 |
| 249 | [Os(L51)(bpy) ₂] | F ⁻ , OAc ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ | 120 |
| 250 | [Ru(L70)(bpy) ₂] | F ⁻ , OAc ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HSO ₄ ⁻ , Fe ²⁺ | 121 |
| Fluorescent material | | | |
| No. | Complexes | Synthesis method | Ref. |
| 251 | [Ir(L49)(ppy) ₂] | Stir(240 °C, glycerol) | 122 |
| 252 | [Ir(L20)(ppy) ₂] | Theoretical simulation | 123 |
| 253 | [Ir(L22)(ppy) ₂] | Theoretical simulation | 123 |
| 254 | [Ir(L22)(ppy)(mefpp)] | Theoretical simulation | 123 |
| 255 | [Ir(L22)(mefpp) ₂] | Theoretical simulation | 123 |
| 256 | [Ir(L22)(ppy)(paorpp)] | Theoretical simulation | 123 |
| 257 | [Ir(L22)(paorpp) ₂] | Theoretical simulation | 123 |
| 258 | [Ir(L92)(ppy) ₂]PF ₆ | Stir(150 °C, 1,2-ethanediol) | 124 |
| 259 | [Ir(L56)(ppy) ₂] | Reflux(DMC/CH ₃ OH) | 125 |
| 260 | [Ir(L59)(ppy) ₂] | Reflux(DMC/CH ₃ OH) | 125 |

续表 4

| Continued Table 4 | | | |
|--------------------------------------|---|--|-----|
| 261 | [Ir(L60)(ppy) ₂] | Reflux(DMC/CH ₃ OH) | 125 |
| 262 | [Ir(L58)(ppy) ₂] | Reflux(DMC/CH ₃ OH) | 125 |
| 263 | [Ir(L57)(ppy) ₂] | Reflux(DMC/CH ₃ OH) | 125 |
| 264 | [Ir(L62)(ppy) ₂] | Reflux(DMC/CH ₃ OH) | 125 |
| Self-assembly of functional material | | | |
| 265 | [AlZn(L99) ₆ (c-P6) ₆ (c-P12) ₁₂] | Stir(CD ₂ Cl ₂) | 126 |
| 266 | [Cu ₄ (L27)] ⁴⁺ | Stir(H ₂ O) | 127 |
| Drug design | | | |
| 267 | [Ru(L64)(bpy) ₂]PF ₆ | Stir(R. T., EtOH/H ₂ O) | 128 |
| 268 | [Ru(L65)(bpy) ₂]PF ₆ | Stir(R. T., EtOH/H ₂ O) | 128 |
| 269 | [Ru(L66)(bpy) ₂]PF ₆ | Stir(R. T., EtOH/H ₂ O) | 128 |
| 270 | [Co(L63)Cl ₂] | Stir(CH ₃ OH) | 129 |
| 271 | [Ni(L63)Cl ₂] | Stir(CH ₃ OH) | 129 |
| 272 | [Cu(L63)Cl ₂] | Stir(CH ₃ OH) | 129 |
| 273 | [Zn(L63)Cl ₂] | Stir(CH ₃ OH) | 129 |
| 274 | [Pd(Him) ₂ (valp) ₂] | Stir(EtOH) | 130 |

(ZIF = zeolitic imidazolate framework; BILP = benzimidazole-liked polymers; aip = 5-aminoisophtalic acid; bda = 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylate; ph = benzene; p-cym = p-cymene; C₆Me₆ = hexamethylbenzene; tpy-NaPh = 4'-(2-naphthyl)-2,2':6',2'-terpyridine; bpy = 2,2'-bipyridine; ppy = 2-phenylpyridine; mefpp = 2-(3,5-difluorophen-yl)pyridine; paorpp = 2-(2,4-difluorophenyl)pyridine; c-P6 = 6-porphyrin ring; c-P12 = 12-porphyrin ring; valp = valproic acid)

这几种化合物对 CO₂/N₂、CO₂/CH₄这两种混合气体进行选择性吸附研究,这些该化合物都未表现出好的吸附选择性。2015年, Demiral 等^[111]用 H₄abtc 和 L65 做配体与 Zn(II) 反应得到化合物 222。为了研究孔穴中客体分子对气体吸附产生的影响,他们对 222 进行不同的活化处理。室温下将 222 浸入 MeOH 一周, 105 °C 真空加热 24 h 除去全部溶剂分子后得到 222a; 105 °C 条件下直接加热只除去水分子后得到 222b。在 77 K, 1 bar 条件下, N₂ 气法表明 222a 和 222b 的孔容分别为 0.05 cm³/g、0.07 cm³/g; BET 比表面积分别为 25.63 m²/g、78.25 m²/g。273 K, 1 bar 条件下 222a 和 222b 对 CO₂ 的吸附值分别为 18.43 cm³/g(3.26%)、48.40 cm³/g(9.50%), 其 Langmuir 表面积分别为 167.4 m²/g、350.7 m²/g。化合物 222b 中包含有客体分子,对 CO₂ 的吸附量却高于 222a,这表明了化合物柔性孔穴结构中的客体分子对气体吸附具有重要作用。2015年, Lu 等^[112]

得到了 Zn(II) 的柱层化合物 223,孔径大小为 5.1 × 9.18 Å²。84 在 195 K 时对 CO₂ 吸附行为是 I 型吸附,表明它们都是微孔材料,CO₂ 吸附量为 121.7 cm³/g, BET 比表面积为 317 m²/g, 吸附热为 29.5 kJ/mol。显然,化合物 223 对 CO₂ 表现出高度吸附性能,这与其本身拥有较大的孔径和 BET 比表面积是密不可分的。结构分析认为,化合物 223 中配体 L48 作为层间连接拥有 π-π 堆积产生的“侧臂”,这增加了 223 结构的刚性。另外,223 孔道中的咪唑部分以及未配位的吡唑基也促进了其与 CO₂ 的相互作用。化合物 223 在 77 K, 1 atm 条件下对 N₂ 的吸收现象都不明显,但对 H₂ 的吸附量高达 55.7 m³/g, 并且出现了滞后作用,表明 H₂ 与主体结构间存在强烈的相互作用。

2016年, Mukherjee 等^[113]用 L103 和 H₃btc 与 Ni²⁺ 反应得到配合物 224。微孔化合物 224 在低温低压条件下,对 CO₂/CH₄ 具有选择性吸附作用。在

198 K, 0.6 atm 时, 化合物 224 对 CO_2 的吸附量为 100 mL/g, BET 比表面积达到 297.63 m^2/g 。而对 CH_4 以及 77 K 时的 Ar 、 N_2 、 H_2 则无明显的吸附作用。这是由于 CO_2 具有较大的四极矩, 从而在孔穴内部产生静电相互作用而导致的。在 273 K 和 298 K 条件测得化合物 224 对 CO_2 的吸附等温线, 当压力超过 700 torr 时对 CO_2 的吸附量分别为 55 mL/g、40 mL/g。随后, 该小组^[114]用 L93、 H_2bdc 同 $\text{Cd}(\text{II})$ 反应制得了配位化合物 225。微孔化合物 225 表现出

与化合物 224 相似的气体吸附性质, 在 198 K, 0.6 atm 时, 化合物 225 对 CO_2 的吸附量为 80 mL/g, 最大等温吸附能为 40 kJ/mol。而对 CH_4 以及 77 K 时的 Ar 、 N_2 、 H_2 则无明显的吸附作用。测得 273 K 和 298 K 条件下化合物 225 对 CO_2 的吸附量分别 30 mL/g、23 mL/g。相比于其它气体, CO_2 较大的四极矩 ($1.34 \times 10^{-39} \text{ cm}^2$) 所产生的静电相互作用使其具有了这些吸附特性。

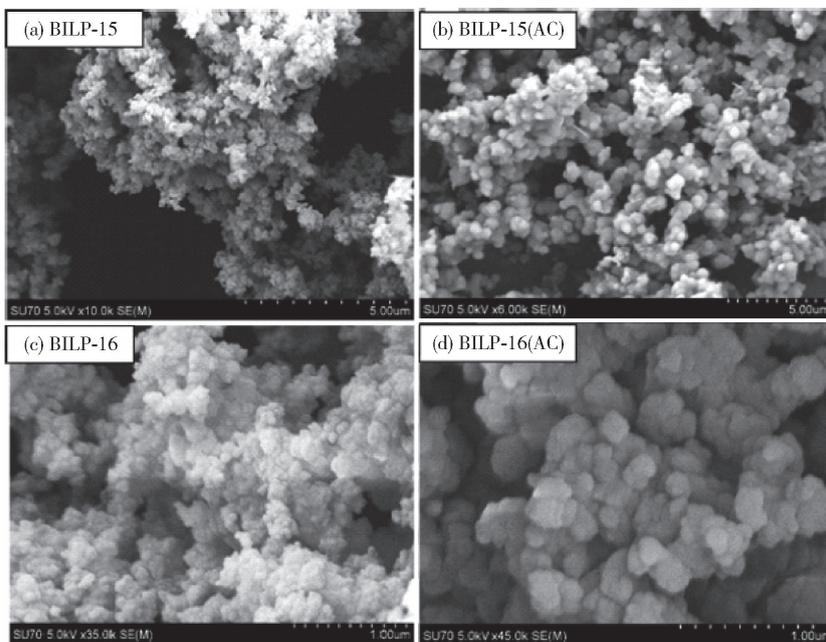


图 8 配合物 218 ~ 221 的扫描电镜图[110]

2.2 催化剂

Sun 小组^[115]用 $\text{Ru}(\text{II})$ 配合物 226 ~ 231 作为催化剂, 对 Ce^{IV} 为氧化剂下的水的氧化进行了研究。实验表明反应中 226 ~ 231 的交换频率超过 100 s^{-1} , 显示出配合物具有高度的催化活性, 其中 229 达到了 176.5 s^{-1} 。同时, 通过密度泛函计算模拟和动力学研究从理论上证明了上述结论。Vicent 等^[116]将 $\text{Ru}(\text{IV})$ 配合物 232 ~ 234 用于对烯丙醇氧化还原异构化反应的催化。在水溶液中, 选用 3-辛烯醇为反应物, 相对于 232 和 233, 234 表现出更高的催化活性。室温下, 使用 0.02 mol% 的 233, 收率达到 >99% 仅用了 5 分钟, 转化频率为 6 000 h^{-1} 。计算研究表明反应中溶剂水作为配体与 Ru 配位形成另一个反应催化活性点, 这使得配合物变为双官能团催化剂。2013 年, Papish 等^[117]在室温下合成

出 Ru 的新型配合物 235 ~ 239, 并对酮的转移氢化作用进行了催化研究。他们选择乙酰苯与 2-丙醇为底物模型, 碱性条件下用 235 ~ 239 分别对其进行氢转移催化反应。相对于其他配合物, 235 表现出更高的转换频率 (172 h^{-1})。反应机理表明, 芳基的易变性影响氢化转移的速率。

2015 年, Lin 等^[118]以铁磁流体为磁性载体合成了具有磁性可分离的 Pd 催化剂 240, 结果表明对 Suzuki-Miyaura 偶联反应表现出十分高的催化活性。他们将催化剂 240 用于乙醇/水混合溶液 70 $^{\circ}\text{C}$ 苯硼酸与溴苯的偶联反应, 转换数超过 87 000。经过 21 次循环使用, 催化活性有微小的降低, 但在产物与反应残留物中没有 Pd 的泄露。2015 年, Lee 等^[119]用 Pd 两性离子配合物 241 ~ 243 作为催化剂, 研究了对 Mizoroki-Heck 反应的催化活性。研究表明, 当反

应底物为 4-碘乙酰苯和 *n*-丁基丙烯酸酯时, 催化剂表现出高的反应活性和循环利用率; 底物变为 4-溴

乙酰苯后催化剂的作用明显下降。

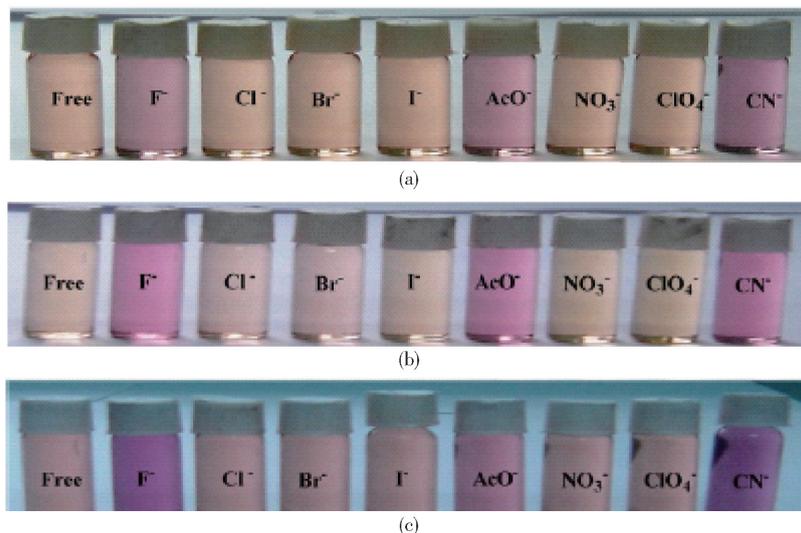


图 9 配合物 244 (a), 245 (b) 和 247 (c) 对阴离子的识别^[26]

2.3 离子识别

2013 年, Baitalik 等^[26]从 4,5-二酮茚和吡啶苯甲醛出发, 同 Ru(II) 和 Os(II) 合成了基于三联吡啶-咪唑配体的配合物 244 ~ 247, 并研究了其对阴离子识别性能。将 244 和 247 溶解在 DMSO, 245 溶解在乙腈中, 分别向其中滴加不同的阴离子 (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OAc^- , NO_3^- , ClO_4^- , CN^-), 只有 F^- 、 OAc^- 、 CN^- 能引起颜色变化 (图 9)。用紫外可见光谱仪对滴加离子前后的吸收光谱做了对比。谱图分析表明, 加入 10 当量的 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 时, 244、246 和 247 的吸收峰并没有发生移动; 当加入同量的 F^- 、 OAc^- 、 CN^- , 三者的吸收峰均有明显移动, 且加入 F^- 和 CN^- 所引起的移动更加明显。随后, 该研究小组^[120]从已报道合成的氯桥化合物^[121-122]出发与 L51 在高氯酸银存在的条件下合成了 248 和 249, 同时采用上述相同的方法研究了二者对阴离子的识别。在上述阴离子的基础上, 此次研究又加入了 HSO_4^- 、 $H_2PO_4^-$ 和 OH^- 离子。研究结果表明, $H_2PO_4^-$ 通过氢键的形式使配合物 248 和 249 具有荧光活性; 而 F^- 、 OAc^- 由于将咪唑基去质子化是二者的荧光活性消失, 并且用计算的方法证明了这个结论。进一步研究表明^[123], 使用上述氯桥化合物与新配体 L70 在同样地条件下得到配合物 250, 然后用上述方法做阴离子识别实验得到相似的结论。唯一不同的是, HSO_4^- 也能使 250 具有

荧光活性。与此同时, 还对 250 进行了阳离子检测 (Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+})。实验结果表明, 250 对 Fe^{2+} 具有高度的选择性, 并且表现出明显的肉眼可识别的颜色变化 (橘黄色变为深紫红色)。

2.4 荧光材料

2014 年, Yang 等^[124]对另一种 Ir(III) 配合物 251 的 OLEDs 性能进行了研究。通过向自制的 OLEDs 装置中分别滴加 6wt%、10wt%、12wt% 量的配合物, 该装置的有效衰减从 23% 减小到 3.4%, 电流效率、亮度分别高达 26.7 cd/A、27 000 cd/m²。他们认为复杂的能级和费对称的配体抑制了三重态-三重态消灭, 从而导致较小的有效衰减。2015 年, Bai 小组^[125]对一系列 Ir(III) 配合物 252 ~ 257 在有机发光二极管 (OLEDs) 中的性能进行了研究。计算结果表明, 苯环上 2,4 位氟原子的引入提高了电子运输能力, 进而增强了 OLEDs 的性能。同时, 相比其他几种化合物, 257 具有最高的量子产率。2015 年, Wang 等^[126]将 Ir(III) 配合物 258 作为荧光转换材料, 用在基于 InGaN 的发光二极管 (OLEDs) 性能研究。他们将 258 的粉末混合在环氧树脂中, 得到浓度分别为 6wt%、8wt% 和 10wt% 的混合物, 然后将其并入没有磷光剂的 InGaN 薄片上, 接通电流后三种浓度的混合物都得到几乎一致的发射光谱。当正向电流为 20 mA, 选用 8wt% 的混合物为荧光转换

材料时,LEDs表现出最大功率效率 13.1 lm W^{-1} 。2015年,Sleiman等^[127]研究了用Ir(III)配合物259~264做为指示剂检测四重态的鸟嘌呤DNA序列,二者结合会发出很强的荧光;而单重态与双重态的鸟嘌呤DNA序列则检测不到此现象。另外,他们还用这些配合物作为选择性荧光染料,在琼脂糖凝胶中进行电泳实验。实验结果表明,它们不仅能够识别四重态和双链的鸟嘌呤DNA结构,而且还能检测识别出四重态的同质异象体。

2.5 自组装功能材料

2015年,Anderson等^[128]先将六吡啶基模板T6与Al的六元卟啉环1:1混合,然后在 CD_2Cl_2 存在的条件下加入等当量Zn的十二元卟啉环配合物和咪唑衍生物L99,经共价自组装后形成同轴嵌套Russian Doll型纳米环265。研究表明,在40 ps内出现六元环向十二元环的能量迁移。这种具有模板导向功能纳米材料的出现将提供给我们一种放大共价纳米结构的新方式。

2015年,Alves等^[129]用Cu(II)配合物266与苯丙氨酸二肽缩氨酸自组装成膜后固定在玻璃电极表面,成为一种新型仿生传感器,实现了不涉及酶作用对氧气还原的监测。实验表明,传感器对溶液中氧气检测的最低限度是 0.1 mg/L ,重复十次实验所产生的误差低于9%。这为高效 O_2 测定传感器的制作提供了实例。

2.6 药物设计

Nair等^[130]分别用Ru(II)配合物267~269研究了对DNA的氧化裂解活性。这为新型化疗药物的合成提供了实验基础。用浓度为 $24 \mu\text{M}$ 的化合物267~269分别与质粒DNA(pUC19)作用发现,化合物267和化合物268能够提高核酸酶活性,但二者却不能增强光核酸酶活性,化合物269恰恰与之相反。这是由于化合物269只有一氧化还原金属中心,而化合物267和化合物268除了三者共有的金属Ru,还有共轭结合的Fe。

2014年,Arish等^[131]用3-醛基咪唑和4-氨基安替比林合成出席夫碱衍生物L63,然后在甲醇溶液中分别与Co(II)、Ni(II)、Cu(II)、Zn(II)的盐酸盐反应得到化合物270~273。化合物271有中等的抗菌活性,化合物272则表现出高度抗真菌活性,而化合物270和化合物273对两种微生物的有很低的抗性。另外,相比其他两种化合物,化合物

272和化合物273对宫颈癌细胞(HeLa)和大肠癌细胞(HCT116)具有有效的抑制作用。从二者的 IC_{50} 值来看,两者对HCT116癌细胞的抑制活性明显高于宫颈癌细胞。2015年,Tavakol等^[132]把丙戊酸钠加入咪唑和Pd(II)乙醇溶液中生成化合物274。抗癌活性研究表明,274表现出较高的抗癌活性(HeLa、肝癌、肺癌、口腔癌细胞)。与顺铂类抗癌药物相比,274的抗癌活性高于前者。

2.7 咪唑类配合物类型对其功能的影响

过渡金属钪、钪的配合物由于其良好的催化性能广泛应用于各种催化领域^[133-138],而铱的配合物由于中心金属离子紧邻 $\pi-\pi^*$ 和金属到配体的电荷转移带来的自旋轨道耦合重金属效应导致其内部量子效率几乎统一,是一种常用的荧光材料^[139-140]。

上述咪唑类配体与钪、钪形成的配合物都在特定的反应中表现出较高的催化性能,另外其多配位点与中心金属形成的螯合环增加了催化剂的稳定性(226~243);同时与铱形成的的配合物也表现出铱类配合物高度荧光活性的性质(251~264)。配合物在气体吸附、离子识别、自组装、药物设计等领域的应用与配合物类型之间的关系目前科研领域还没有相应的报道。

3 总结与展望

近年来,咪唑及其衍生物由于良好的配位性能成为配合物合成领域中的焦点配体,但其与传统金属形成配合物的方法主要依赖于水热合成法和扩散法。另外,基于含咪唑基及其衍生物的配合物在气体吸附、催化剂、荧光材料等方面的应用还未完全开发和利用。因此,合成方法方面,由于水热合成法具有反应时间长、能耗较高等缺点,今后此类配合物合成将借鉴超声波合成法及目前配合物合成领域兴起的更为简单、高效的微波合成法;应用方面,对一些重要的化学反应的催化机理、合成对新型高能燃料氢气具有高度吸附-脱附活性以及能够提高荧光材料活性与效率的配合物将成为研究重点。

总之,探索简单、高效、低能耗的含咪唑基及其衍生物的配合物的合成方法、不断开发含咪唑基及其衍生物的配合物应用空间以及研究咪唑基及其衍生物的配位行为和配位条件仍是研究者们不断努力的方向。

[参考文献]

- [1] DEBUS H. Ueber die einwirkung des ammoniaks auf glyoxal[J]. Justus Liebig's Annalen der Chemie, 1858, 107(2): 199–208.
- [2] HILL R A. Marine natural products[J]. Annual Reports Section 'B' (Organic Chemistry), 2009, 105: 150–166.
- [3] FORTE B, MALGESINI B, Piutti C. A submarine journey: The pyrrole-imidazole alkaloids[J]. Marine drugs, 2009, 7(4): 705–753.
- [4] JIN Z. Muscarine, imidazole, oxazole, and thiazole alkaloids[J]. Natural product reports, 2011, 28(6): 1143–1191.
- [5] GAO G, XIAO R, YUAN Y. Efficient imidazolium catalysts for the benzoin condensation[J]. Journal of Chemical Research, 2002, 6: 262–263.
- [6] JIANG H Y, ZHOU C H, LUO K. Chiral imidazole metalloenzyme models: Synthesis and enantioselective hydrolysis for α -amino acid esters[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 260(1–2): 288–294.
- [7] HOFMANN K. Imidazole and Its Derivatives, Volume 6, Part 1[M]. John Wiley & Sons, 2009.
- [8] MOLINA P, TÁRRAGA A, OTÓN F. Imidazole derivatives: A comprehensive survey of their recognition properties[J]. Organic & Biomolecular Chemistry, 2012, 10(9): 1711–1724.
- [9] SUNDBERG R J, MARTIN R B. Interactions of histidine and other imidazole derivatives with transition metal ions in chemical and biological systems[J]. Chemical reviews, 1974, 74(4): 471–517.
- [10] ALEKSANDROVA E V, KRAVCHENKO A N, KOCHERGIN P M. Properties of haloimidazoles[J]. Chemistry of Heterocyclic Compounds, 2011, 47: 261–289.
- [11] NARASIMHAN B, SHARMA D, KUMAR P. Biological importance of imidazole nucleus in the new millennium[J]. Medicinal Chemistry Research, 2011, 20: 1119–1140.
- [12] SHALINI K, SHARMA P K, KUMAR N. Imidazole and its biological activities: A review[J]. Der Chemica Sinica, 2010, 1(3): 36–47.
- [13] BHATNAGAR A, SHARMA P K, KUMAR N. A review on “Imidazoles”: Their chemistry and pharmacological potentials[J]. Int J PharmTech Res, 2011, 3(1): 268–282.
- [14] BLOM B, TAN G, ENTHALER S. Bis-N-heterocyclic carbene (NHC) stabilized η^6 -arene iron(0) complexes: synthesis, structure, reactivity, and catalytic activity[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(48): 18108–18120.
- [15] LIU B, PAN S, LIU B. Di-, tri-, and tetranuclear copper (I) complexes of phenanthroline-linked dicarbene ligands[J]. Inorganic Chemistry, 2014, 53(19): 10485–10497.
- [16] SUNDBURG R, SHEPHERD R, TAUBE H. Carbon-bound imidazolium ylides as ligands in ruthenium(II) and ruthenium(III) complexes[J]. Journal of the American Chemical Society, 1972, 94(18): 6558–6559.
- [17] FENG X, MA L F, LIU L. A series of heterometallic three-dimensional frameworks constructed from imidazole-dicarboxylate: structures, luminescence, and magnetic properties[J]. Crystal growth & design, 2013, 13(10): 4469–4479.
- [18] FENG X, FENG Y Q, CHEN J J. Reticular three-dimensional 3d4f frameworks constructed through substituted imidazole-dicarboxylate: syntheses, luminescence and magnetic properties study[J]. Dalton Transactions, 2015, 44(2): 804–816.
- [19] YAN Z H, HAN L L, ZHAO Y Q. Three mixed-ligand coordination networks modulated by flexible N-donor ligands: syntheses, topological structures, and temperature-sensitive luminescence properties[J]. CrystEngComm, 2014, 16(37): 8747–8755.
- [20] RYBAK J C, HAILMANN M, MATTHES P R. Metal-organic framework luminescence in the yellow gap by co-doping of the homoleptic imidazolate $[Ba(Im)_2]$ with divalent europium[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(18): 6896–6902.
- [21] ZHANG Y, GUO B, LI L. Construction and properties of six metal-organic frameworks based on the newly designed 2-(p-bromophenyl)-imidazole dicarboxylate ligand[J]. Crystal growth & design, 2013, 13(1): 367–376.
- [22] YAZDANI A, JANZEN N, BANEVICIUS L. Imidazole-based $[2+1]$ Re(I)/ ^{99m}Tc (I) complexes as isostructural nuclear and optical probes[J]. Inorganic Chemistry, 2015, 54(4): 1728–1736.
- [23] SHINTOYO S, MURAKAMI K, FUJINAMI T. Crystal field splitting of the ground state of terbium (III) and dysprosium (III) complexes with a triimidazolyl tripod ligand and an acetate determined by magnetic analysis and luminescence[J]. Inorganic Chemistry, 2014, 53(19): 10359–10369.
- [24] ESEOLA A O, GÖRLS H, WOODS J A O. Cyclometal-

- lation, steric and electronic tendencies in a series of Pd (II) complex pre-catalysts bearing imidazole – phenol ligands and effects on Suzuki – Miyaura catalytic efficiencies [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 406: 224 – 237.
- [25] LI J, PENG Q, OLIVER A G. Comprehensive Fe-ligand vibration identification in $\{\text{FeNO}\}_6$ hemes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(52): 18100 – 18110.
- [26] MAITY D, BHAUMIK C, MONDAL D. Ru (II) and Os (II) complexes based on terpyridyl-imidazole ligand rigidly linked to pyrene: synthesis, structure, photophysics, electrochemistry, and anion-sensing studies[J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(24): 13941 – 13955.
- [27] 贾盈盈, 李洋, 周瑞莎, 等. 咪唑二羧酸及其衍生物构筑配合物的研究进展[J]. *化学进展*, 2016, 28(4): 482.
- [28] LIU Y, WANG J, YANG R. Hydrothermal synthesis, crystal structure and antimicrobial activity of the nicotinate cobalt complex[J]. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2013, 5(12): 515 – 519.
- [29] LIU Y, YANG R, WANG J. Synthesis, crystal structure and magnetic property of a new binuclear copper (ii) complex containing water clusters[J]. *Journal of Cluster Science*, 2014, 25: 1567 – 1576.
- [30] LIU Y, MENG B, WANG X. Synthesis, crystal structure and magnetic property of a new three-dimensional mn-na heteronuclear coordination complex based on 3, 5-pyrazoledicarboxylic acid[J]. *Journal of Cluster Science*, 2016, 27: 1253 – 1261.
- [31] MENG B F, LIU Y Q, XING Y B. Octanuclear zinc (II) carboxylate framework based on 1,4-naphthalenedicarboxylic acid [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2016, 73: 142 – 146.
- [32] FUJINAMI T, KOIKE M, MATSUMOTO N. Abrupt spin transition with thermal hysteresis of iron (III) complex $[\text{FeIII}(\text{Him})_2(\text{Hapen})]\text{AsF}_6$ (Him = imidazole, H2Hapen = N,N'-bis (2-hydroxyacetophenylidene) ethylenediamine) [J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(4): 2254 – 2259.
- [33] KOIKE M, MURAKAMI K, FUJINAMI T. Syntheses, three types of hydrogen-bonded assembly structures, and magnetic properties of $[\text{FeIII}(\text{Him})_2(\text{hapen})]\text{Y} \cdot \text{solvent}$ (Him = imidazole, hapen = N,N'-bis (2-hydroxyacetophenylidene) ethylenediamine, Y = BPh^{4-} , $\text{CF}_3\text{SO}_3^{3-}$, PF_6^- , ClO_4^- , and BF_4^-) [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2013, 399: 185 – 192.
- [34] FUJINAMI T, IKEDA M, KOIKE M. Syntheses, hydrogen-bonded assembly structures, and spin crossover properties of $[\text{FeIII}(\text{Him})_2(\text{n-MeOhapen})]\text{PF}_6$ (Him = imidazole and n-MeOhapen = N,N'-bis (n-methoxy-2-oxyacetophenylidene) ethylenediamine); n = 4, 5, 6 [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2015, 432: 89 – 95.
- [35] DONG H, HU H, LIU Y. Obtaining chiral metal-organic frameworks via a prochirality synthetic strategy with achiral ligands step-by-step [J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(7): 3434 – 3440.
- [36] BYSTRICKY R, ANTAL P, TATIERSKY J. Peroxido complexes of vanadium(V) as ligands. Crystal structures of $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6][\{\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{OH})\}_2\{\mu\text{-Cd}(\text{NH}_3)_4\}]$ and $[\{\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{im})\}_2\{\mu\text{-Cu}(\text{Im})_4\}]$ (Im = imidazole) [J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(10): 5037 – 5043.
- [37] ZALTARIOV M F, VLAD A, CAZACU M. A Novel siloxane-containing dicarboxylic acid, 1,3-bis (p-carboxyphenylene-ester-methylene) tetramethyldisiloxane, and its derivatives: ester macrocycle and supramolecular structure with a copper complex[J]. *Tetrahedron*, 2014, 70(16): 2661 – 2668.
- [38] STRINITZ F, TRAUTNER P, PFEIFFER H. Synthesis and characterization of heteroscorpionate-based manganese carbonyl complexes as CO-releasing molecules[J]. *Tetrahedron*, 2015, 71(19): 2951 – 2954.
- [39] GU Z G, LIU Y T, HONG X J. Construction of metal-imidazole-based dicarboxylate networks with topological diversity: thermal stability, gas adsorption, and fluorescent emission properties[J]. *Crystal growth & design*, 2012, 12(5): 2178 – 2186.
- [40] FANG R Q, ZHANG X M. Diversity of coordination architecture of metal 4,5-dicarboxyimidazole[J]. *Inorganic chemistry*, 2006, 45(12): 4801 – 4810.
- [41] CAI S L, ZHENG S R, WEN Z Z. Construction of Ba (II) coordination polymers based on imidazole-based dicarboxylate ligands: structural diversity tuned by alcohol solvents[J]. *Crystal growth & design*, 2012, 12(7): 3575 – 3582.
- [42] MCGINLEY J, MCCANN M, NI K. Imidazole Schiff base ligands: Synthesis, coordination complexes and biological activities[J]. *Polyhedron*, 2013, 55: 169 – 178.
- [43] LU X H, HUANG Y Q, KONG L Y. Syntheses, structures and luminescent properties of three silver(I) complexes with a novel imidazolecontaining schiff base ligand

- [J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2007, 633(11–12): 2064–2070.
- [44] KALANITHI M, RAJARAJAN M, THARMARAJ P. Synthesis, spectral, and biological studies of transition metal chelates of N-[1-(3-aminopropyl) imidazole] salicylaldimine [J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2011, 64(5): 842–850.
- [45] OUADI A, GADENNE B, HESEMANN P. Task-specific ionic liquids bearing 2-Hydroxybenzylamine units: Synthesis and americium-extraction studies [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2006, 12(11): 3074–3081.
- [46] QIAN H F, DAI Y, GENG J. A flexible multidentate Schiff-base ligand having multifarious coordination modes in its copper (II) and cadmium (II) complexes [J]. *Polyhedron*, 2014, 67: 314–320.
- [47] NAPOLI M, SATURNINO C, CIANCIULLI E I. Silver (I) N-heterocyclic carbene complexes: Synthesis, characterization and antibacterial activity [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2013, 725: 46–53.
- [48] ARNOLD P L, RODDEN M, DAVIS K M. Asymmetric lithium (I) and copper (II) alkoxy-N-heterocyclic carbene complexes; crystallographic characterisation and Lewis acid catalysis [J]. *Chemical communications*, 2004(14): 1612–1613.
- [49] CHENG C H, CHEN D F, SONG H B. Synthesis and catalytic activity of N-heterocyclic carbene silver complexes derived from 1-[2-(pyrazol-1-yl) phenyl] imidazole [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2013, 726: 1–8.
- [50] YI X, YANG P, HUANG D. Visible light-harvesting cyclometalated Ir (III) complexes with pyreno [4, 5-d] imidazole C⁺N ligands as triplet photosensitizers for triplet-triplet annihilation upconversion [J]. *Dyes and Pigments*, 2013, 96(1): 104–115.
- [51] SHAN G G, LI H B, SUN H Z. Enhancing the luminescence properties and stability of cationic iridium (III) complexes based on phenylbenzoimidazole ligand: a combined experimental and theoretical study [J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(31): 11056–11065.
- [52] LI Q, LI X, YANG J. Synthesis and structural characterization of N-heterocyclic carbene silver complexes derived from N-ferrocenylmethyl-N'-(pyridylmethyl) imidazolium iodides [J]. *Polyhedron*, 2013, 59: 29–37.
- [53] LIN I J B, VASAM C S. Preparation and application of N-heterocyclic carbene complexes of Ag(I) [J]. *Coordination chemistry reviews*, 2007, 251(5–6): 642–670.
- [54] RAJARAJESWARI C, GANESHPANDIAN M, PALANIANDAVAR M. Mixed ligand copper (II) complexes of 1, 10-phenanthroline with tridentate phenolate/pyridyl/(benz) imidazolyl Schiff base ligands: Covalent vs non-covalent DNA binding, DNA cleavage and cytotoxicity [J]. *Journal of inorganic biochemistry*, 2014, 140: 255–268.
- [55] RAJARAJESWARI C, LOGANATHAN R, PALANIANDAVAR M. Copper (II) complexes with 2NO and 3N donor ligands: synthesis, structures and chemical nuclease and anticancer activities [J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(23): 8347–8363.
- [56] QI Z P, SUN J J, ZHU L L. Synthesis and properties of three coordination compounds with a monodentate Schiff-base ligand [J]. *Polyhedron*, 2014, 81: 646–652.
- [57] SAHA S, MITRA P, SINHA C. Synthesis, structure and photochromism of zinc (II) complexes of alkylthioarylamidazoles [J]. *Polyhedron*, 2014, 67: 321–328.
- [58] BANERJEE D, RAY U, JASIMUDDIN S K. Copper (II) complexes of thioether containing an azoimidazolyl system. X-ray structure of Cu (SEtaaiNEt)Cl₂ (SEtaaiNEt = 1-ethyl-2-{(o-thioethyl) phenylazo} imidazole) [J]. *Polyhedron*, 2006, 25(6): 1299–1306.
- [59] CHEN S S, LIU Q, ZHAO Y. New metal-organic frameworks constructed from the 4-imidazole-carboxylate ligand: structural diversities, luminescence, and gas adsorption properties [J]. *Crystal growth & design*, 2014, 14(8): 3727–3741.
- [60] LUO Y H, WANG Y, ZHAO J. A thermally labile copper (II) complex with hetero N-and O-donor ligands: Crystal structure, Hirshfeld surfaces, thermal and luminescent properties [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 122: 246–251.
- [61] JAGENBREIN M, MONAKHOV K Y, BRAUNSTEIN P. A dinuclear Bi (III) complex of a 1,3-disubstituted imidazole-2-thione and its use as a transmetallation agent toward Pd (II) [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2015, 796: 11–16.
- [62] WANG J J, ZHANG R C, ZHANG D J. Modulated preparation and structural diversification of metal-organic frameworks based on 4, 4', 4''-(1H-imidazole-2, 4, 5-triyl) tripyridine ligand [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2015, 427: 240–247.
- [63] MEI H X, ZHANG T, WANG D F. Metallacycles or co-existence of isomeric metallacycle and chain: Anion-dependent luminescent Ag complexes of a flexible diamine-

- otriazine-imidazole ligand[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2015, 1091: 57–64.
- [64] JANG J H, KIM H U, LEE S B. Blue-green phosphorescent imidazole-based iridium (III) complex with a broad full width at half maximum for solution-processed organic light-emitting diodes[J]. *Synthetic Metals*, 2015, 203: 180–186.
- [65] DEMIR S, GÜDER A, YAZICILAR T K. Syntheses, crystallographic, mass-spectroscopic determination and antioxidant studies of Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes of a new imidazol based Schiff base[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 150: 821–828.
- [66] WANG J F, SHI B B, LI G. Preparations and characterizations of two MOFs constructed with hydroxylphenyl imidazole dicarboxylate [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2015, 26(9): 1059–1064.
- [67] LEBEDEV A V, LEBEDEVA A B, SHELYUDYAKOV V D. Synthesis and N-alkylation of 2-alkyl-and 2-arylimidazole-4,5-dicarboxylic acid esters[J]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2007, 77(5): 949–953.
- [68] CAO D K, WEI R H, LI X X. Heteroleptic Ir (III) complexes based on 2-(2, 4-difluorophenyl)-pyridine and bishienylethene: structures, luminescence and photochromic properties [J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(9): 4289–4296.
- [69] KAPPAUN S, EDER S, SAX S. Organoiridium quinolinolate complexes: Synthesis, structures, thermal stabilities and photophysical properties [J]. 2007, 26: 4207–4215.
- [70] YU L, HUA X N, JIANG X J. Histidine-Controlled Homochiral and Ferroelectric Metal-Organic Frameworks [J]. *Crystal Growth & Design*, 2015, 15(2): 687–694.
- [71] MUDABUKA B, OGUNLAJA A S, TSHENTU Z R. Electrospun poly (vinylbenzyl chloride) nanofibres functionalised with tris-(2, 2'-pyridylimidazole) iron (III): a test strip for detection of ascorbic acid and dopamine[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 222: 598–604.
- [72] GERBER T I A, HOSTEN E, MAYER P. Synthesis and characterization of rhenium (III) and (V) pyridylimidazole complexes [J]. *Journal of coordination chemistry*, 2006, 59(3): 243–253.
- [73] WEI G H, YANG J, MA J F. Syntheses, structures and luminescent properties of zinc (II) and cadmium (II) coordination complexes based on new bis (imidazolyl) ether and different carboxylate ligands [J]. *Dalton Transactions*, 2008 (23): 3080–3092.
- [74] ZHANG L P, MA J F, YANG J. 1D, 2D, and 3D metal-organic frameworks based on bis (imidazole) ligands and polycarboxylates: syntheses, structures, and photoluminescent properties[J]. *Crystal growth & design*, 2009, 9(11): 4660–4673.
- [75] ZHANG Y, YANG J, YANG Y. Syntheses, structures, and luminescent properties of a series of coordination compounds based on (4-carboxylphenyl) (4-(2'-carboxylphenyl) benzyl) ether and different N-donor ligands [J]. *Crystal growth & design*, 2012, 12(8): 4060–4071.
- [76] YANG J, MA J F, LIU Y Y. Four novel 3D copper (II) coordination polymers with different topologies[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*. , 2005, 2005(11): 2174–2180.
- [77] ZHANG L P, YANG J, MA J F. A series of 2D and 3D metal-organic frameworks based on different polycarboxylate anions and a flexible 2, 2'-bis (1H-imidazolyl) ether ligand[J]. *Crystengcomm*, 2008, 10(10): 1405–1415.
- [78] CHEN S S, CHEN Z H, FAN J. Synthesis and characterization of metal complexes with mixed 4-imidazole-containing tripodal ligand and varied dicarboxylic acid [J]. *Crystal growth & design*, 2012, 12(5): 2315–2326.
- [79] SUN D, YAN Z H, BLATOV V A. Syntheses, topological structures, and photoluminescences of six new Zn (II) coordination polymers based on mixed tripodal imidazole ligand and varied polycarboxylates [J]. *Crystal growth & design*, 2013, 13(3): 1277–1289.
- [80] ZHOU H, LIU G X, WANG X F. Three cobalt (II) coordination polymers based on V-shaped aromatic polycarboxylates and rigid bis (imidazole) ligand: syntheses, crystal structures, physical properties and theoretical studies[J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(7): 1377–1388.
- [81] HU B, TAO T, BIN Z Y. Architectural diversity for anion-mediated self-assembly of four pairs of silver (I) polymeric isomers having linear and V-shaped imidazole/thiophene/imidazole bridging spacers [J]. *Crystal growth & design*, 2014, 14(1): 300–309.
- [82] YUAN G, SHAO K Z, HAO X R. Synthesis, structure, and photoluminescent property of a trinuclear CdII complex based on semi-rigid bis (imidazole-4, 5-dicarboxylate) ligand [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2014, 42: 15–19.

- [83] ZHANG H, YU K, LV J H Assembly of three organic-inorganic hybrid supramolecular materials based on reduced molybdenum (V) phosphates[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2014, 217: 22–30.
- [84] LI N, MU B, LV L. Assembly of new polyoxometalate-templated metal-organic frameworks based on flexible ligands[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, 226: 88–93.
- [85] WANG Y, QI Y, LI Q. Four coordination networks constructed by MII/titb units (titb = 1,3,5-tris(imidazol-1-ylmethyl)-2,4,6-trimethylbenzene) pillared by “rods” [J]. *Polyhedron*, 2015, 87: 237–244.
- [86] FAN L, FAN W, SONG W. Structural diversity and magnetic properties of six metal-organic polymers based on semirigid tricarboxylate ligand of 3,5-bis(4-carboxyphenoxy) benzoic acid[J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43(42): 15979–15989.
- [87] FAN L M, FAN W L, LI B. Syntheses, structures, topologies, and luminescence properties of four coordination polymers based on bifunctional 6-(4-pyridyl)-terephthalic acid and bis(imidazole) bridging linkers[J]. *RSC advances*, 2015, 5(19): 14897–14905.
- [88] YE H T, REN C Y, HOU G F. Syntheses, structures, and second-order nonlinear optical properties of chiral zinc (II) coordination polymers based on (R)-4-(4-(1-Carboxyethoxy)phenoxy)-3-fluorobenzoic acid and effect of the second ligand with imidazole group [J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(7): 3309–3318.
- [89] ZHANG C L, HAO H, SHI Z Z. Four new metal-organic frameworks based on a rigid linear ligand: synthesis, optical properties and structural investigation[J]. *CrystEngComm*, 2014, 16(25): 5662–5671.
- [90] MU Y J, XIE J X, RAN Y G. A series of entangled Cd (II) coordination polymers assembled from different dicarboxylate acids and a flexible imidazole-based ligand[J]. *Polyhedron*, 2015, 89: 20–28.
- [91] SHINTOYO S, FUJINAMI T, MATSUMOTO N. Synthesis, crystal structure, luminescent and magnetic properties of europium(III) and terbium(III) complexes with a bidentate benzoate and a tripod N₇ ligand containing three imidazole, [LnIII(H₃L) benzoate] (ClO₄)₂ · H₂O · 2MeOH (LnIII = EuIII and TbIII) [J]. *Polyhedron*, 2015, 91: 28–34.
- [92] MANNA P, DAS S K. Perceptive approach in assessing rigidity versus flexibility in the construction of diverse metal-organic coordination networks; synthesis, structure, and magnetism[J]. *Crystal Growth & Design*, 2015, 15(3): 1407–1421.
- [93] ARLCL M, YESILEL O Z, TAS M. Coordination polymers assembled from 3,3',5,5'-azobenzene tetracarboxylic acid and different bis(imidazole) ligands with varying flexibility[J]. *Crystal Growth & Design*, 2015, 15(6): 3024–3031.
- [94] YAN Z H, WANG W, ZHANG L L. Crystal structures, topologies and luminescent properties of three Zn(II)/Cd(II) coordination networks based on naphthalene-2,6-dicarboxylic acid and different bis(imidazole) linkers[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(21): 16190–16198.
- [95] FAN L M, FAN W L, LI B. Structural diversity of five coordination polymers based on 2,6-bis(3,5-dicarboxyphenyl)pyridine ligand; solvothermal syntheses, structural characterizations, and magnetic properties[J]. *CrystEngComm*, 2015, 17(25): 4669–4679.
- [96] ZHANG H J, FAN R Q, WANG X M. Preparation, characterization, and properties of PMMA-doped polymer film materials: a study on the effect of terbium ions on luminescence and lifetime enhancement[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(6): 2871–2879.
- [97] YAN J X, QIN Y Y, CHENG J K. Tuning different kinds of entangled networks by varying N-donor ligands: from self-penetrating to multi-interpenetrating [J]. *Crystal Growth and Design*, 2014, 14(3): 1047–1056.
- [98] CHANG X H, QIN J H, HAN M L. Exploring the structural diversities and magnetic properties of copper(II) and manganese(II) complexes based on 5-methoxyisophthalate and flexible bis(imidazole) ligands[J]. *CrystEngComm*, 2014, 16(5): 870–882.
- [99] CHEN Y, LI H X, LIU D. Solvent Effects on the assembly of [Cu₂I₂]- or [Cu₄I₄]-based coordination polymers: isolation, structures, and luminescent properties [J]. *Crystal Growth and Design*, 2008, 8(10): 3810–3816.
- [100] WU S T, LONG L S, HUANG R B. pH-dependent assembly of supramolecular architectures from 0D to 2D networks[J]. *Crystal growth & design*, 2007, 7(9): 1746–1752.
- [101] WANG X L, LUAN J, LIN H Y. Assembly, structures and properties of four Cu(II) coordination polymers based on a semi-rigid bis-pyridyl-bis-amide ligand and different polycarboxylates [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2014, 1074: 441–448.
- [102] 杨嫣. 芳香羧酸和柔性含氮配体构筑的配位聚合物

- 的研究[D]. 长春:东北师范大学, 2014.
- [103] 韩刚. 刚性氮杂环配体构筑的聚合物的合成及性质的研究[D]. 郑州:郑州大学, 2013.
- [104] 周杰. 基于氮杂环和羧酸混合配体的金属配合物的合成、结构及性质研究[D]. 昆明:云南大学, 2014.
- [105] KAN W Q, YANG J, LIU Y Y. Effect of organic anions on the self-assembly of Zn(II)-containing coordination polymers based on trigonal N-donor ligands[J]. *CrystEngComm*, 2012, 14(20): 6934–6945.
- [106] LUO L, LV G C, WANG P. pH-Dependent cobalt(II) frameworks with mixed 3,3',5,5'-tetra(1H-imidazol-1-yl)-1,1'-biphenyl and 1,3,5-benzenetricarboxylate ligands: synthesis, structure and sorption property[J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(45): 9537–9543.
- [107] WU H, LV X L, YANG C L. Diverse topologies of seven d 10 coordination polymers constructed from a long ligand and different carboxylates[J]. *CrystEngComm*, 2014, 16(6): 992–1000.
- [108] CAI W X, LEE T, LEE M. Thermal structural transitions and carbon dioxide adsorption properties of zeolitic imidazolate framework-7 (ZIF-7)[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(22): 7961–7971.
- [109] ERDEM O, YILDIZ E. Synthesis and hydrogen gas storage properties of metal complexes including dicarboxylic acid derivatives[J]. *Inorganic Chemistry. Acta*, 2015, 438: 1–4.
- [110] ALTARAWNEH S, IALAMOGLU T, SEKIAKARDES A K. Effect of acid-catalyzed formation rates of benzimidazole-linked polymers on porosity and selective CO₂ capture from gas mixtures[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(7): 4715–4723.
- [111] ARLCL M, YESILEL O Z, TAS M. Effect of solvent molecule in pore for flexible porous coordination polymer upon gas adsorption and iodine encapsulation[J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54(23): 11283–11291.
- [112] LEE L W, LUO T T, LO S H. Pillared-bilayer zinc(II)-organic laminae: pore modification and selective gas adsorption[J]. *CrystEngComm*, 2015, 17(33): 6320–6327.
- [113] AGARWAL R A, MUKHERJEE S. Two-dimensional flexible Ni(II)-based porous coordination polymer showing single-crystal to single-crystal transformation, selective gas adsorption and catalytic properties[J]. *Polyhedron*, 2016, 105: 228–237.
- [114] AGARWAL R A, MUKHERJEE S. One dimensional coordination polymers of Cd(II) and Zn(II): Synthesis, structure, polar packing through strong inter-chain hydrogen bonding and gas adsorption studies[J]. *Polyhedron*, 2016, 106: 163–170.
- [115] WANG L, DUAN L, STEWART B. Toward controlling water oxidation catalysis: tunable activity of ruthenium complexes with axial imidazole/DMSO ligands[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(45): 18868–18880.
- [116] DIEZ J, GIMENO J, LLEDOS A. Imidazole based ruthenium(IV) complexes as highly efficient bifunctional catalysts for the redox isomerization of allylic alcohols in aqueous medium: water as cooperating ligand[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(10): 2087–2099.
- [117] DEPASQUALE J, KUMAR M, ZELLER M. Variations on an NHC theme: which features enhance catalytic transfer hydrogenation with ruthenium complexes[J]. *Organometallics*, 2013, 32(4): 966–979.
- [118] WANG Z, YU Y, ZHANG Y X. A magnetically separable palladium catalyst containing a bulky N-heterocyclic carbene ligand for the Suzuki-Miyaura reaction[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17: 413–420.
- [119] WANG Y P, LEE H M. Catalytic application of zwitterionic palladium complexes in Mizoroki-Heck reactions using ionic liquid as solvent[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2015, 791: 90–98.
- [120] MARDANYA S, KARMAKAR S, MAITY D. Ruthenium(II) and osmium(II) mixed chelates based on pyrenyl-pyridylimidazole and 2,2'-bipyridine ligands as efficient DNA intercalators and anion sensors[J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 54(2): 513–526.
- [121] SULLIVAN B P, MEYER T J. Mixed phosphine 2,2'-bipyridine complexes of ruthenium[J]. *Inorganic chemistry*, 1978, 17(12): 3334–3341.
- [122] LAY P A, SARGESON A M, TAUBE H. Cis-bis(2,2'-bipyridine-N,N') complexes of ruthenium(III)/(II) and osmium(III)/(II)[J]. *Inorganic Syntheses*, 1986, 24: 291–299.
- [123] DAS S, KARMAKAR S, MARDANYA S. Synthesis, structural characterization, and multichannel anion and cation sensing studies of a bifunctional Ru(II) polypyridyl-imidazole based receptor[J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43(9): 3767–3782.
- [124] HAN L L, ZHANG D Y, WANG J. Efficiency phosphorescent OLEDs with a low roll-off based on a hetero-triplet iridium complex[J]. *Dyes and Pigments*, 2015, 113:

649 – 654.

- [125] KANG G J, REN X F, BAI S Y. Theoretical investigation on the electronic structure and phosphorescent properties of a series of blue iridium (III) complexes with the 2-phenylpyridine ligands [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2015, 785: 44 – 51.
- [126] TANG H J, MENG G Y, CHEN Z Y. A new cationic iridium (III) complex applied as the luminescence conversion material in InGaN-based light-emitting diodes [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, 26(5): 2824 – 2829.
- [127] CASTOR K J, METERA K L, TEFASHE U M. Cyclometalated iridium (III) imidazole phenanthroline complexes as luminescent and electrochemiluminescent G-quadruplex DNA binders [J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54(14): 6958 – 6967.
- [128] ROUSSEAU S A L, GONG J Q, HAVER R. Self-assembly of Russian doll concentric porphyrin nanorings [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(39): 12713 – 12718.
- [129] SOUSA C P, COUNTINHO-NETO M D, LIBERATO M S. J. Self-assembly of peptide nanostructures onto an electrode surface for nonenzymatic oxygen sensing [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(2): 1038 – 1046.
- [130] SATHYARAJ G, KIRUTHIKA M, WEYHERMULLER T. Oxidative cleavage of DNA by ruthenium(II) complexes containing a ferrocene/non-ferrocene conjugated imidazole phenol ligand [J]. *Organometallics*, 2012, 31(19): 6980 – 6987.
- [131] JOSEYPHUS R S, SHIJU C, JOSEPH J. Synthesis and characterization of metal complexes of Schiff base ligand derived from imidazole-2-carboxaldehyde and 4-aminoantipyrine [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 133(4): 149 – 155.
- [132] TABRIAI L, CHINIFOROSHAN H, TAVAKOL H. New mixed ligand palladium(II) complexes based on the anti-epileptic drug sodium valproate and bioactive nitrogen-donor ligands; Synthesis, structural characterization, binding interactions with DNA and BSA, in vitro cytotoxicity studies and DFT calculations [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 141: 16 – 26.
- [133] DUAN L, FISCHER A, XU Y. Isolated seven-coordinate Ru(IV) dimer complex with [HOHOH]-bridging ligand as an intermediate for catalytic water oxidation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(30): 10397 – 10399.
- [134] ZONG R, THUMMEL R P. A new family of Ru complexes for water oxidation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(37): 12802 – 12803.
- [135] TONG L, DUAN L, XU Y. Structural modifications of mononuclear ruthenium complexes: a combined experimental and theoretical study on the kinetics of ruthenium-catalyzed water oxidation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(2): 445 – 449.
- [136] ELLIS W C, MCDANIEL N D, BERNHARD S. Fast water oxidation using iron [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(32): 10990 – 10991.
- [137] ANDERSON K W, BUCHWALD S L. General catalysts for the Suzuki-Miyaura and sonogashira coupling reactions of Aryl Chlorides and for the coupling of challenging substrate combinations in water [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(38): 6173 – 6177.
- [138] SAITO B, FU G C. Alkyl-Alkyl suzuki cross-couplings of unactivated secondary Alkyl halides at room temperature [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(31): 9602 – 9603.
- [139] LAMANSKY S, DJUROVICH P, MURPHY D. Highly phosphorescent bis-cyclometalated iridium complexes: synthesis, photophysical characterization, and use in organic light emitting diodes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(18): 4304 – 4312.
- [140] NEVE F, CRIISPINI A, SERRONI S. Novel Dinuclear Luminescent compounds based on iridium (III) cyclometalated chromophores and containing bridging ligands with Ester-Linked chelating sites [J]. *Inorganic Chemistry*, 2001, 40(6): 1093 – 1101.

Synthesis and Application of Imidazolyl-based Ligand and its Metal Complexes

XING Yu-bo, YUAN Shou-yi, ZHANG Ying-jie, DONG Peng*

Abstract: As a kind of extremely imperative ligand molecules, complexes containing the imidazolyl and its derivatives, can form host-guest compound with a considerable number of host metallic ions by different coordination modes. Simultaneously, these compound show extensive application prospect in many fields, such as ion recognition, fluorescent material, drug design, magnetic material, self-assembly, gas adsorption and catalyst exploitation. The present review mainly focused on the research progress of complexes containing the imidazolyl and its derivatives during, with details regarding with the synthetic methods and applications of novel compounds, proposing the prospects for future development trend.

Key words: Imidazole derivatives; Coordination modes; Organometallic chemistry; Complexes ▲

期刊投稿系统上线通知

为加快稿件处理速度,缩短稿件出版周期,方便广大作者投稿及查询稿件处理情况,本刊已开通“腾云”期刊全流程采编系统,投稿网址为 <https://yssb.cbpt.cnki.net/>。

首次投稿的作者请先注册,注册登录后即可向本刊投稿并查询稿件处理状态。请勿重复注册,否则可能导致您的信息查询不完整。

《有色设备》编辑部