

综述

配位聚合物

张琳萍 侯红卫* 樊耀亭 程凤宏
(郑州大学化学化工学院, 郑州 450052)

配位聚合物是通过过渡金属和有机配体的自组装而形成的, 它结合了复合高分子和配位化合物两者的特点, 表现出其独特的性质, 在非线性光学材料、磁性材料、超导材料及催化等诸多方面都有极好的应用前景。本文根据有机配体种类的不同, 将配位聚合物分为五大类, 以便于对它们进行研究。

1. 含氮杂环类配体的配位聚合物;
2. 含 CN 有机配体的配位聚合物;
3. 含氧有机配体的配位聚合物;
4. 通过两种配体与一种金属组装成的配位聚合物;
5. 两种以上的金属与相应的配体组装而成的配位聚合物。

关键词: 配位化合物 聚合物 自组装

分类号: O 635.2

配位聚合物属于配位化合物, 由过渡金属和有机配体自组装而形成, 不同于 Si-O 类的无机聚合物。由于配位聚合物溶解度小, 又很难获得好的晶体, 因而限制了它们的发展。最近人们通过在体系中引入易溶的基团, 较好地克服了合成方面的困难, 促进了这类化合物的迅速发展^[1,2]。配位聚合物具有性质独特、结构多样化、含有大量的重金属离子、不寻常的光电效应、可使用的众多的过渡金属离子等特点, 所以它们在非线性光学材料、磁性材料、超导材料及催化等诸多方面都有极好的应用前景, 部分论文已对它们的磁性、催化和生物活性进行了研究报道^[3-9]。

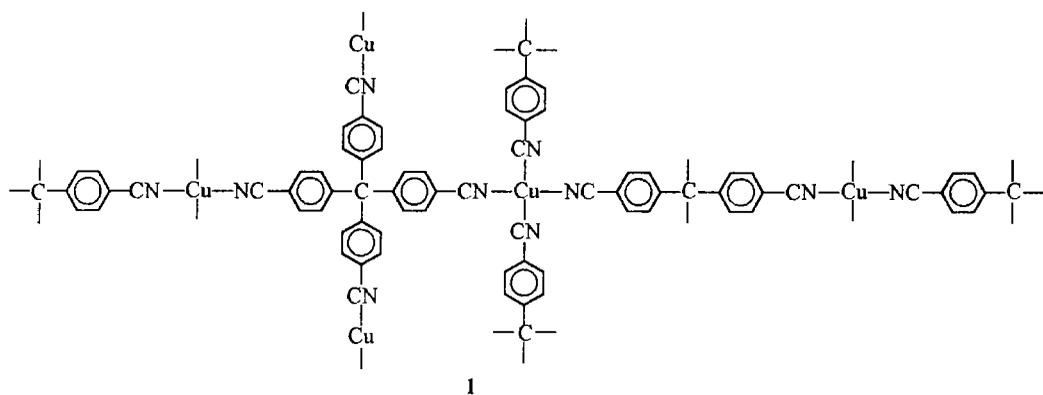
1989年, 澳大利亚的 Robson 教授在《J. A. C. S.》上发表了有关配位聚合物的第一篇论文^[10]。Robson 合成的第一个配位聚合物是通过 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4] \cdot \text{BF}_4$ 和 4, 4', 4'', 4'''-4 氰基苯基甲烷在硝基甲烷中反应制备的, 结构如 1。在该聚合物中每个 Cu(I) 离子与四个配体配位, 而每个配体又同四个 Cu(I) 离子键合, 形成了三维网状结构, Cu 处于四面体构型。

1994年日本的 Fujita 发现 Cd 同 4, 4'-连吡啶反应形成的聚合物 $[\text{Cd}(\text{bpy})_2] \cdot (\text{NO}_3)_2$ ^[11], 具有很好的催化活性, 它能加速氰基甲基硅烷化反应。这个聚合物是通过 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 和 4, 4'-连吡啶在 H₂O-EtOH 混合溶剂中反应获得的, 其结构如 2。在该聚合物中, 每个 Cd 与四个 4, 4'-连吡啶配位, 而每个 4, 4'-连吡啶又通过两个 N 原子与两个 Cd 键合, 形成二维平面结构, Cd

收稿日期: 1999-07-05。收修改稿日期: 1999-08-10。
国家自然科学基金资助项目(No. 29941001)。

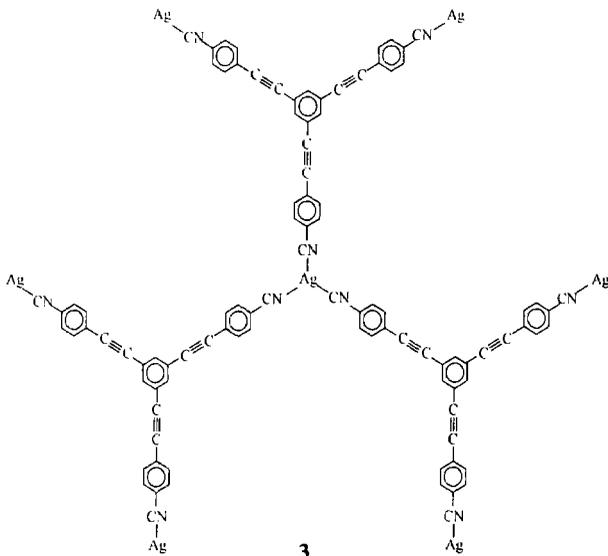
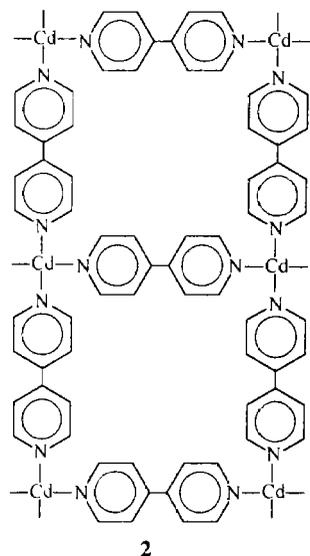
* 通讯联系人。

第一作者: 张琳萍, 女, 25岁, 硕士生; 研究方向: 配位聚合物化学。



位于四个 N 原子形成的正方形的中心。

1995 年, 美国的 Moore 教授在《Nature》上报道的 Ag 与 2, 4, 6 三(对氰基苯基乙炔基)苯形成的三维网状聚合物^[12], 它具有生物活性, 能够促进细胞增大。该聚合物呈蜂窝状骨架结构, 如 3, Ag 处于三角双锥的配位构型, 三个配体以三角平面方式与 Ag 配位, 另两个轴向配位位置由两个 NO₃⁻ 占据。

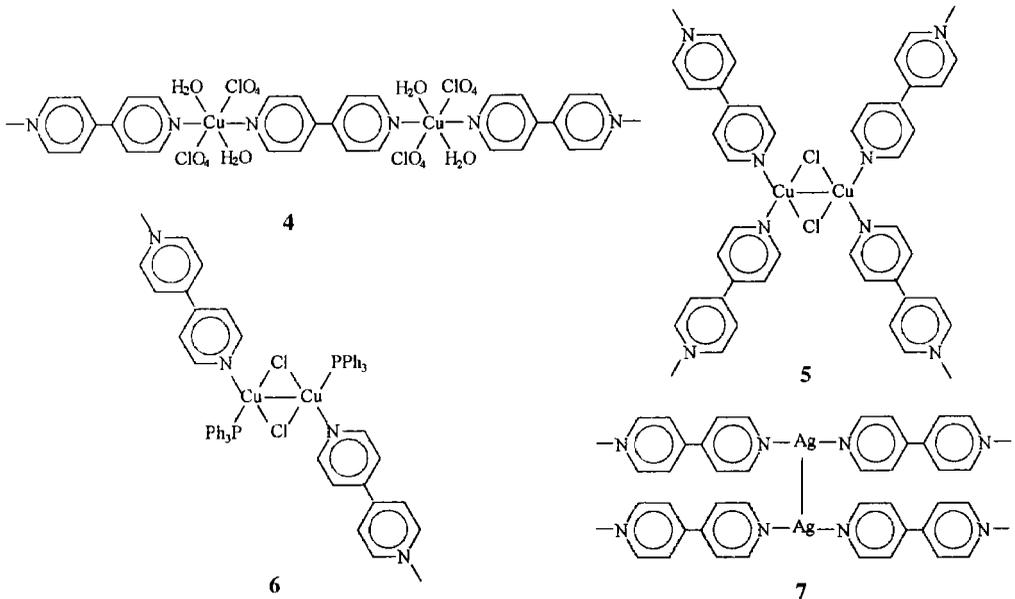


尽管目前关于配位聚合物方面的论文已有很多, 但仅有 Robson 教授在 1998 年对它们进行过总结^[13]。他根据聚合物框架结构的不同将其分为三大类: 一维链状聚合物, 二维网状聚合物和三维网状聚合物。这种分类方法使人能够对配位聚合物的空间结构一目了然, 但从配位聚合物的合成角度来看, 未免有些不足。在配位聚合物的合成过程中, 有机配体起着关键作用, 配体种类的不同不仅直接影响到聚合物的合成, 而且还涉及到聚合物的空间结构问题。因此, 将含不同有机配体的聚合物加以分类研究, 对配位聚合物的合成及其空间结构的研究将有一定的指导意义。本文中, 我们根据有机配体种类的不同将现有的配位聚合物分为五大类。

1 配位聚合物的分类

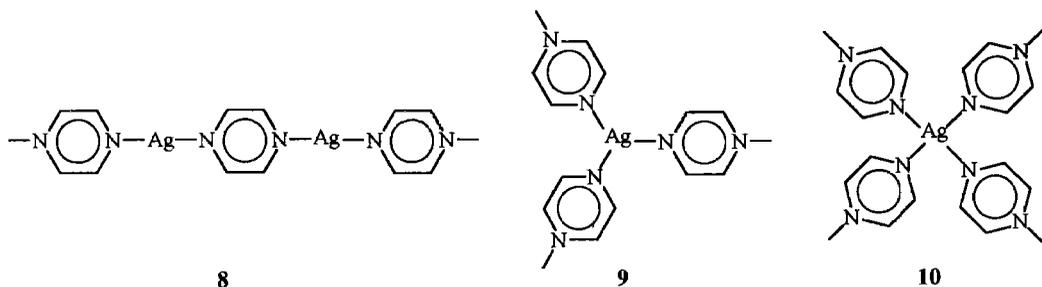
1.1 含氮杂环类配体的配位聚合物

该类聚合物是通过吡啶及其衍生物与过渡金属盐反应获得的。含氮杂环类配体种类繁多, 其中 4, 4'-bpy 是最常用的二齿配体, 它不仅与 Cd 盐反应生成二维网状聚合物, 还能与 Cu、Zn、Co、Ag 的盐反应生成配位聚合物^[14-21], 但这些金属同 4, 4'-bpy 形成的配位聚合物并没有象 $[\text{Cd}(\text{bpy})_2] \cdot (\text{NO}_3)_2$ 一样, 有加速氰基甲基硅烷基化的催化效应。含 4, 4'-bpy 的配位聚合物都具有笼效应, 在催化和分离方面有很好的应用前景。Co、Zn 的聚合物与 Cd 的结构一样^[18], 而 Cu、Ag 所形成的配位聚合物的结构却与前者不同。中山大学的陈小明教授用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 4, 4'-bpy 在 50°C 回流状态下加入 $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 得到聚合物 $[\text{Cu}(4, 4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ClO}_4)_2]$ ^[14], 在该聚合物中, Cu 和 4, 4'-bpy 一起形成线型大分子, 这些线型大分子通过 H_2O 和 ClO_4^- 、 H_2O 和游离的 4, 4'-bpy 形成的弱氢键连接形成复杂的三维网状结构(其线型大分子结构如 4), 该聚合物具有较好的磁性。CuCl 和 4, 4'-bpy 反应得到聚合物 $[\text{Cu}(4, 4'\text{-bpy})\text{Cl}]$, 其结构如 5^[15], 在这个聚合物的结构单元中, 每个 Cu 配位了两个 4, 4'-bpy 和两个 Cl^- , 两个 Cu 通过两个 Cl 桥键相连; 每个 4, 4'-bpy 又键合了两个 Cu, 把各个结构单元连在一起, 形成二维网状聚合物。聚合物 $[(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(4, 4'\text{-bpy})_2]$ 是由 $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_3$ 和 4, 4'-bpy 反应得到的^[16], 如 6, 其中 Cu 仍是四配位的, 有一个 4, 4'-bpy、一个 PPh_3 基团和两个 Cl^- , 两个 Cu 通过两个 Cl 桥键相连, 该配位聚合物是通过 4, 4'-bpy 把各个结构单元连在一起而形成的。另外, Cu^+ 和 4, 4'-bpy 直接反应可以得到聚合物 $[\text{Cu}(4, 4'\text{-bpy})_2(\text{PF}_6)]$ ^[17]。Ag 盐与 4, 4'-bpy 所形成的聚合物的结构类型也不少。呈 T 型结构的聚合物 $[\text{Ag}(4, 4'\text{-bpy})] \cdot \text{NO}_3$ (7) 中, 每个 Ag 与两个 4, 4'-bpy 配位, 并通过 4, 4'-bpy 形成了一条长链, 各长链之间又通过 $\text{Ag}-\text{Ag}$ 金属键而组成三维网状结构^[19-20]。另一个 Ag 的聚合物 $[\text{Ag}(4, 4'\text{-bpy})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 为二维网状结构^[21]。



吡嗪(py_z)也是常用的简单配体。 AgBF_4 与吡嗪按不同的配比在乙醇中反应可得到组成和空间结构不同的聚合物^[22]。 AgBF_4 与吡嗪的摩尔比为 1:1 时, 得到聚合物 $[\text{Ag}(\text{pyz})](\text{BF}_4)$, 如 8, 在该聚合物中, 每个 Ag 与两个 pyz 配位, 每个 pyz 又键合了两个 Ag, 形成一维链状结构。 AgBF_4 与吡嗪的摩尔比为 1:2 时, 得到如 9 所示的聚合物 $[\text{Ag}_2(\text{pyz})_3](\text{BF}_4)_2$, 它具有二维空间网状结构, 这个聚合物中, 每个 Ag 与三个 pyz 配位, 每个 pyz 又同两个 Ag 键合。当 AgBF_4 与吡

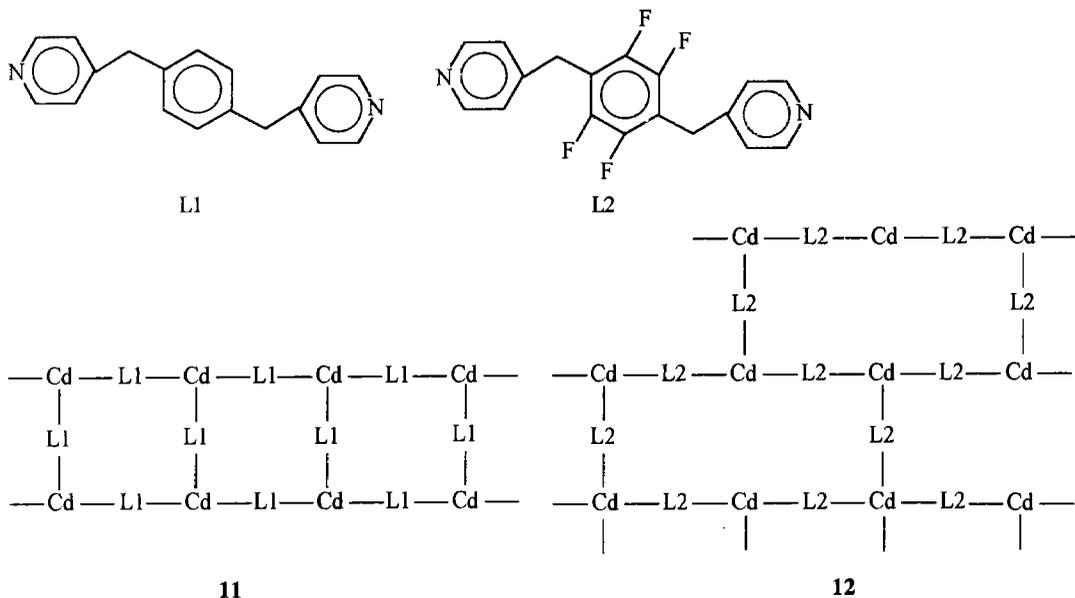
嗞的摩尔比为 1: 4 时, 得到的聚合物是 $[Ag(py\dot{z})_3](BF_4)$, **10**, 每个 Ag 与四个 pyz 配位, 而这四个 pyz 中, 有两个 pyz 键合了两个 Ag, 另两个 pyz 仅与一个 Ag 配位, 这个三维网状聚合物是通过两个 pyz 把各个结构单元联结而形成的。另外, 吡嗞还能与 Cu、Zn、Co 的盐反应生成配位聚合物^[23~27]。



嘧啶与 $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$ 反应生成具有三维网状结构的 $[Cu(pyrimidine)_2] \cdot BF_4$ 。在该聚合物中, 每个 Cu 都呈现四面体配位, 也就是说, 有四个嘧啶与 Cu 配位, 每个嘧啶又键合了两个 Cu^[28]。嘧啶基萘与 $Cd(NO_3)_2$ 在甲醇-水的混合溶剂中反应生成一维链状的配位聚合物, 其中每个 Cd 配位了两个配体、两个 NO_3^- 和两个 CH_3OH , 配体通过两个 N 原子分别与两个 Cd 键合^[29]。

具有一维线性结构的聚合物 $[Cd(L1)_{1.5}](NO_3)_2$ 可通过配体 L1 与 $Cd(NO_3)_2$ 反应而获得^[30], 如 **11**。从整体结构来看, 它呈梯形结构, 每个 Cd 与三个 L1 配位, 每个配体又键合了两个 Cd。

与 L1 结构相似的配体 L2 同 $Cd(NO_3)_2$ 反应也可得到配位聚合物, 但其空间结构与 L1 和 $Cd(NO_3)_2$ 生成的聚合物差别很大^[31]。该聚合物呈转型结构, 有一半的 Cd 与三个配体配位, 而另一半的 Cd 与四个配体配位, 每个配体键合两个 Cd, 它的结构单元也是 $[Cd(L2)_{1.5}](NO_3)_2$, 如 **12**。

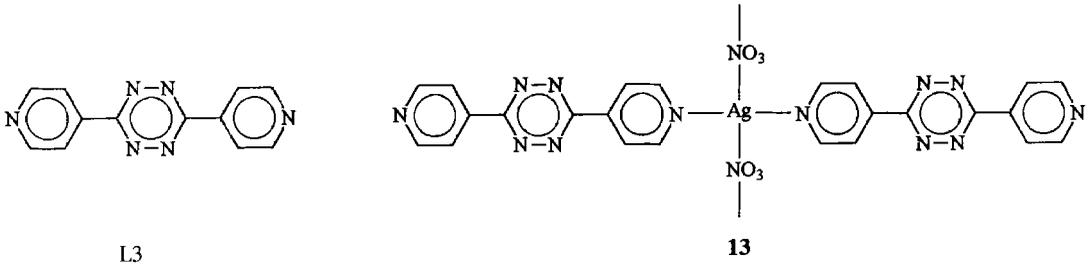


11

12

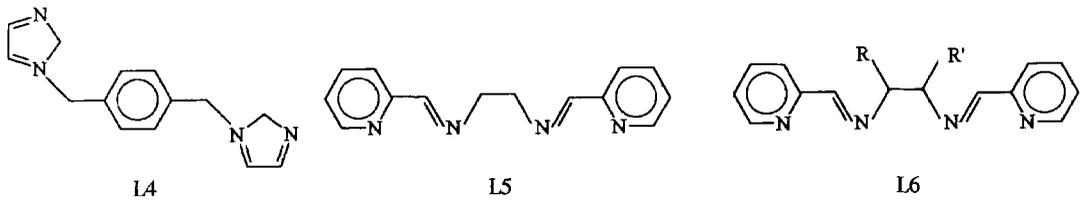
配体 1, 2-二吡啶基乙烷, 有顺反两种结构, 这两种构型同时存在于聚合物 $[Cd(cis-L)(anti-L)_2(NO_3)_4]$ 中(L 为 1, 2-二吡啶基乙烷)^[32]。 $Co(NO_3)_2$ 与该配体反应也能生成相应的聚合物^[33]。

$AgNO_3$ 与配体 L3(pytz) 在乙腈-二氯甲烷混合溶液中反应得到聚合物 $[Ag(pytz)NO_3]$ ^[34]。该聚合物呈三维链状结构, 如 13。每个 Ag 与两个 NO_3^- 、两个 L3 配位, 这两个 NO_3^- 和两个 L3 又都作为二桥基键合了其它的 Ag。

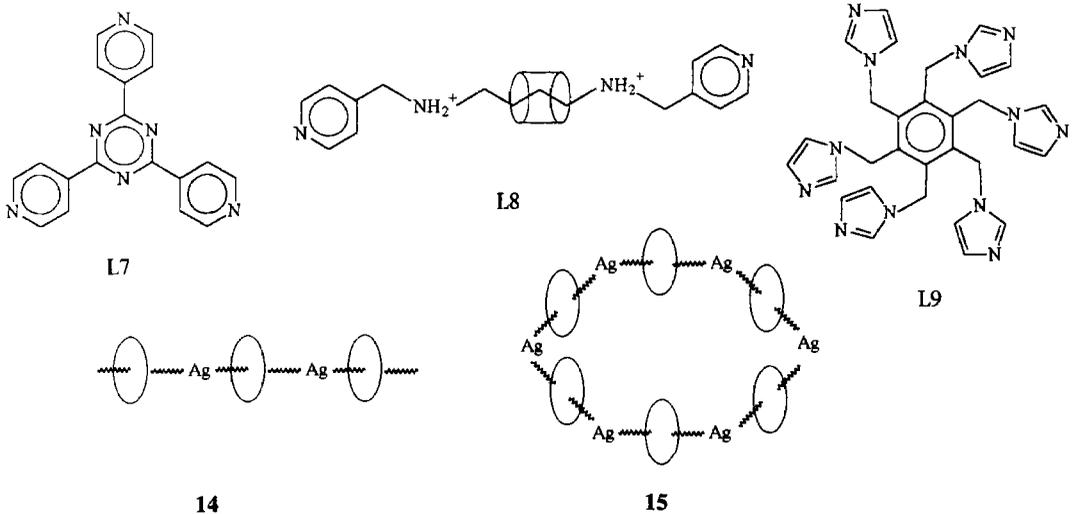


在甲醇-水混合溶液中分别用 $Zn(NO_3)_2$ 、 $AgNO_3$ 与配体 L4(bix) 反应得聚合物 $[Zn(bix)_2(NO_3)_2] \cdot 4.5H_2O$ 和 $[Ag(bix)_3(NO_3)]$ 。 $[Zn(bix)_2(NO_3)_2] \cdot 4.5H_2O$ 呈二维平面结构^[35]; $[Ag(bix)_3(NO_3)]$ 有两种空间构型, 一种是一维链状结构, 另一种是二维平面结构^[36]。

双螺旋状聚合物 $(\pm)[Ag_2(L5)_2](BF_4)_2$ 是由 $AgBF_4$ 与配体 L5 反应得到的, 在 L5 上引入两个基团得配体 L6, 它与 Ag 反应则形成单螺旋状 C_7 聚合物 $M-[Ag\{(R, R')-L6\}]NO_3 \cdot 2H_2O$ ^[37]。



配体 L7(tpz) 与 $ZnSiF_6$ 可形成二维网状结构聚合物 $[Zn(tpz)_2(SiF_6)(H_2O)_2(MeOH)]$ 。其



中, 每个 Zn 与两个 L7、两个 H₂O、一个 SiF₆、一个 MeOH 配位, 每个 L7 与三个 Zn 键合^[38]。

不同的 Ag 盐与配体 L8 反应形成的配位聚合物的结构也不一样。据报道 Ag(CH₃C₅H₄SO₃) 与 L8 反应生成的聚合物呈一维链状结构, 如 14; AgNO₃ 与 L8 反应生成的聚合物则呈二维网状结构, 如 15^[39]。

L9 是一种结构较为复杂的吡啶类配体, 可与 Cd 盐反应生成二维网状聚合物 [Cd(L9)F₂] · 14H₂O^[40]。

1.2 含有 CN 有机配体的聚合物

从我们所掌握的文献看, 仅有几个含 CN 的有机配体与过渡金属形成了配位聚合物。

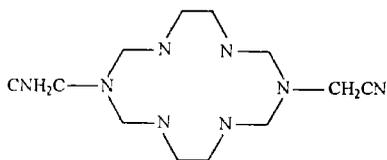
Robson 报道的第一个配位聚合物(如图 1), 配体是 4, 4', 4'', 4'''-4 氰基苯基甲烷^[10]。

1995 年 Moore 报道了 Ag 与 2, 4, 6-三(对氰基苯基乙炔基)苯形成的三维蜂窝状结构配位聚合物^[12], 它具有生物活性, 能够促进细胞增大。

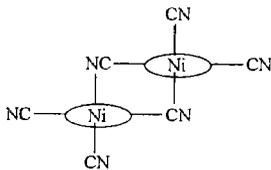
2, 4, 6-三(间氰基苯基乙炔基)苯与 2, 4, 6-三(对氰基苯基乙炔基)苯是同分异构体, 它与 Ag 形成的是二维网状的配位聚合物, Ag 处于三角平面构型, 每个 Ag 与三个配体配位, 每个配体又结合了三个 Ag。

大环配体 L10 同 Ni 形成的三维网状聚合物中, 有三个配体与 Ni 配位, 每个 Ni 除与大环上的 N 配位外, 还与 L10 上的 CN 配位, 每个配体又通过 CN 与两个 Ni 键合^[42], 如 16。配体 L11 与 Cu、Zn 均可形成三维空间结构的聚合物。配体通过 CN 与金属配位, 每个金属与两个 L11 配位, 每个 L11 键合四个金属^[43]。

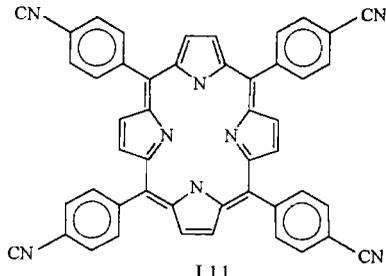
C(CN)₃⁻ 与 Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd; N(CN)₂⁻ 与 Co、Ni、Cu 等金属的盐反应都能生成三维聚合物^[44], 并且论文中也对这些聚合物的磁性进行了研究。



L10



16



L11

1.3 含氧有机配体的聚合物

所谓含氧有机配体, 是指配体中的氧参与配位, 起着桥连金属与配体的作用。

OX²⁻ (草酸根), 是最简单的含氧有机配体, 能同很多金属盐反应生成具有二维、三维结构的聚合物 [M^{II}₂(OX)₃]²⁻ 和 [M^IM^{II}(OX)₃]²⁻^[45-46], 其结构如 17。

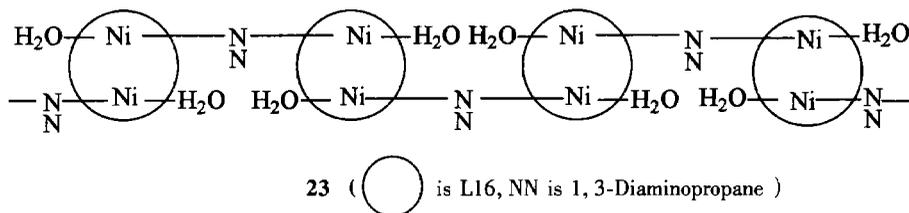
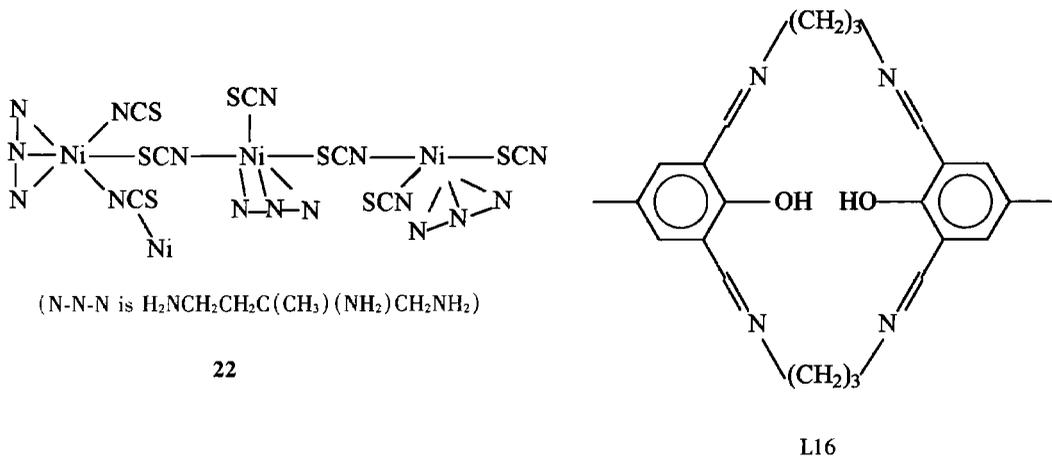
3-pyOH 也是一简单的含氧有机配体。1997 年曾报道了用 Cu(OMe)₂·3-pyOH 和三氟乙酸在乙腈中反应, 获得聚合物 [Cu(3-pyOH)₂(O₂CCF₃)₂] 的论文^[47], 其结构如 18。在该聚合物中, Cu 与两个 CF₃CO₂²⁻、四个 3-pyOH 配位, Cu 处于八面体的配位构型中, 四个 3-pyOH 中, 两个是 N 原子参与配位, 另两个是 O 原子参与配位, 每个 3-pyOH 分别用 O 和 N 原子键合了两个 Cu, CF₃CO₂²⁻ 上的 O 又与 3-pyOH 上的 H 形成氢键, 整个聚合物呈三维网状结构。将该聚合物溶于四氢呋喃, 得到聚合物 [Cu(3-pyOH)₂(O₂CCF₃)₂(thf)₂]^[48], 它具有良好的磁性。

Co、Ni、Zn 等与 1, 3, 5-苯三甲酸反应生成结构如 19 的二维结构的配位聚合物^[49]。在其形成的聚合物中, 每个配体与三个金属离子配位, 每个金属离子连有两个配体。

于八面体配位构型, 六个配位原子是: 来自配体的三个 N 原子、一个端基 SCN 的 N、一个桥基 SCN 的 N 和一个桥基 SCN 的 S^[57], 其结构如 22。

大环配体(L 16)、1, 3 丙二胺(H₂N(CH₂)₃NH₂) 与 Ni(ClO₄)₂ 反应, 生成的产物结构是配体 L 16 的环里面配位了两个 Ni, 每个 Ni 又同时配位了一个 H₂O 和一个 1, 3 丙二胺, 每个丙二胺再连结另外配体环里的 Ni, 形成一维链状结构^[58], 如 23。

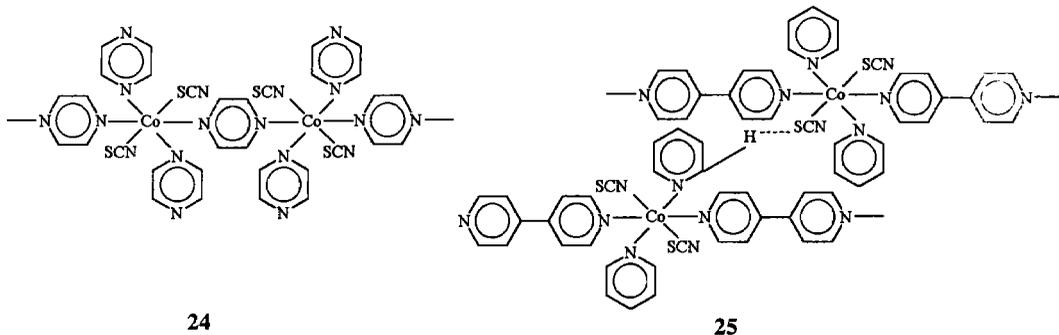
Mn(II) 与 N₃⁻、2, 2'- 连啉啉在不同的条件下反应可分别得到二维、三维结构的聚合物, 这



几个聚合物的磁化率也已测定, 它们在磁性材料方面有着极好的潜在用途^[59-60]。另外, 它和 4, 4'- 连吡啶或啉啉与过渡金属反应也能形成具有二维结构的聚合物, 如 [Cu₂(bpyrimidine)(bpy)₂]₂(ClO₄) 和 [Cu₂(bpyrimidine)(pym)₂]₂(ClO₄)^[61]。

配体 pyz 与 Co(SCN)₂ 反应生成二维网状聚合物 [Co(NCS)₂(pyz)₂], 其结构如 24。在该聚合物中, 有四个 pyz、两个 SCN⁻ 与 Co 配位, 每个 pyz 又与两个 Co 键合^[27]。

我们最近用 Co(NO₃)₂、KSCN、4, 4'-bpy 和 py 在乙腈中反应得到了一种新型的配位聚合物 [Co(SCN)₂(py)₂(4, 4'-bpy)], 25。Co 处于八面体配位, 各个结构单元通过 4, 4'-bpy 连在一



起形成线型大分子, 这些线型大分子通过 SCN 与 py 上的氢形成的弱氢键组合成三维网状的配位聚合物。

4, 4'-bpy 和 pyz 与 Cu 盐反应也可得到配位聚合物 $[\text{Cu}(4, 4'\text{-bpy})(\text{pyz})]^{[62]}$ 。Cu 原子位于平面四边形的配位环境中, 它与两个 4, 4'-bpy 和两个 pyz 配位, 并在同一平面上无限延伸。

三维网状聚合物 $[\text{Cu}(3\text{-Clpy})_2(\text{N}_3)_2]$ 是由配体 NaN_3 、3-氯吡啶(3-Clpy) 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 反应获得的^[63]。在该聚合物中, Cu 与两个 3-Clpy、四个 N_3^- 配位, Cu 处于扭曲的八面体构型中, 每个 3-Clpy、 N_3^- 又分别键合了两个 Cu。经测定该聚合物具有铁磁性。

1.5 两种以上的金属与相应的配体组装而成的聚合物

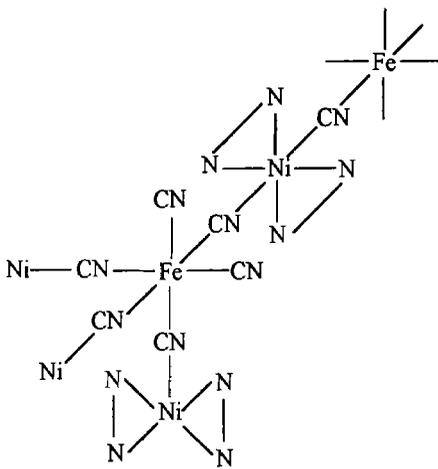
日本的 M. Ohba 在这方面做了很多工作, 在《J. A. C. S.》、《J. C. S.》、《Angew. Chem.》等刊物上发表了一系列的论文。其中一篇是关于聚合物 $[\text{Ni}(\text{L})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 的, 该类聚合物中, 配体 L 是乙二胺, 三甲基二胺等^[64], 结构如 26。

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 与 Cu、Mn、Ni、Cr 的简单配合物在水-甲醇的混合溶液中反应, 也得到具有一维、二维、三维空间结构的聚合物^[65-66], 这类聚合物是通过 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 把各个单元连在一起。

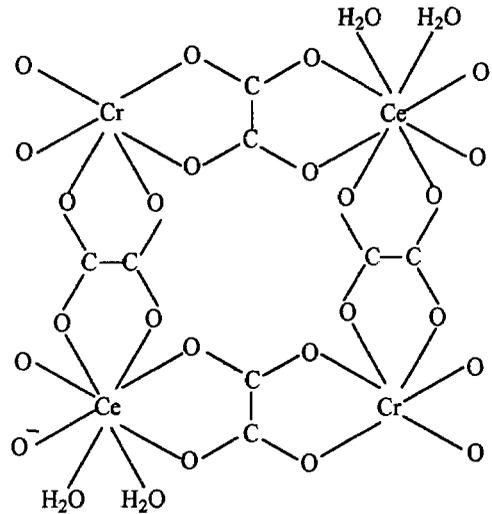
另外, 用镧系金属的氯化盐 LnCl_3 (Ln= Sm、Er、Eu、Yb) 和配合物 $\text{M}(\text{CN})_4^{2-}$ (M= Ni、Pd、Pt) 在 DMF 中反应也得到该类聚合物 $\{(\text{DMF})_{10}\text{Ln}[\text{M}(\text{CN})_4]_3\}_n$ ^[67], 它们以及 $[\text{Ni}(\text{L})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 在材料和催化方面有很大用途。

$[\text{Cr}(\text{OX})_3]^{3-}$ 与稀土金属盐反应得到含两种金属离子的化合物 $[\text{LnCr}(\text{OX})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 其结构如 27。每个 OX^{2-} 与两个不同的金属配位, 每个金属配位了两个 OX^{2-} 和两个 H_2O , 形成三维网状聚合物^[46]。

2 结 论



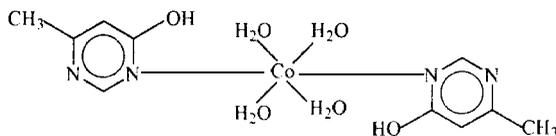
26



27

根据以上对配位聚合物的分类研究, 我们可得到如下结论: 配位聚合物中有机配体的选择都具有一致性, 即都选择有对称结构的化合物, 对称结构可简称为配位原子处在相同的配位环境中的结构, 这样有利于连成聚合物。我们曾使用一个结构不对称的配体 4-甲基-6-羟基嘧

啉与 Co、Zn 等金属离子反应, 所得到的晶体并不是我们期望的配位聚合物, 而只是一种简单的配位化合物 $M(L)_2(H_2O)_4$ (L 为 4-甲基-6-羟基啉), 结构如 28。由此可见, 参加配位的原子的配位能力稍有差别就可能不能形成配位聚合物。因此, 选用和合成具有对称结构的新有机配体, 有利于配位聚合物研究的进一步发展。



28

参 考 文 献

- [1] Desiraju G. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, **107**, 2541.
- [2] Robson R., Abrahams B. F., Batten S. R., Gable R. W. *Supramolecular Architecture, American Chemical Science Washington, DC.*, **1992**, chapter 12.
- [3] Gatteschi D. *Adv. Mater.*, **1994**, **6**, 635.
- [4] Kinoshita M. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1994**, **33**, 5718.
- [5] Stumpf H. O., Ouahab L., Pei Y., Grandjean D., Kahn O. *Science*, **1993**, **261**, 447.
- [6] Ohba M., Maruono N., Okawa H., Enokl T., Latour J. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**, 11566.
- [7] Ohba M., Fukita N., Okawa H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 1733.
- [8] Ohba M., Okawa H., Ito T., Ohto A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1545.
- [9] Ohba M., Okawa H., Fukita N., Hashimoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**, 1011.
- [10] Hoskins B. F., Robson R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, **111**, 5962.
- [11] Fujita M., Kwon Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**, 1151.
- [12] Gardner G. B., Venkaraman D., Moore J. S., Lee S. *Nature*, **1995**, **374**, 792.
- [13] Batten S. R., Robson R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, **37**, 1460.
- [14] Chen X. M., Tong M. L., Lou Y. J., Chen Zh. N. *Aust. J. Chem.*, **1996**, **49**, 835.
- [15] Yaghi O. M., Li G. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, **34**, 207.
- [16] Lu L., Gerardo M., Crisci G., Niu T. Y. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**, 5140.
- [17] Leonard R., Subramanian S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 1325.
- [18] Losier P., Zaworotko M. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, **35**, 2779.
- [19] Yaghi O. M., Li H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**, 295.
- [20] Robinson F., Zaworotko M. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 2413.
- [21] Carlucci L., Coani G. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 2755.
- [22] Carlucci L., Ciani G., Proserpio D. M., Sironi A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**, 4562.
- [23] Ooijen V. E., Reedijk J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, **100**, 5569.
- [24] Hoskins B. F., Robson R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, **112**, 5962.
- [25] Robson R., Abrahams B. F., Batten S. R., Gable R. W., Hoskins B. F., Liu J. *Supramolecular Architecture, American Chemical Science Washington DC.*, **1992**, Chapter 19.
- [26] Otieno T., Retting S. J., Thompson R. C., Trotter J. *Inorg. Chem.*, **1993**, **32**, 1607.
- [27] Lu J., Paliwala T., Lim S. C., Yu C., Niu T., Jacobson A. *J. Inorg. Chem.*, **1997**, **36**, 923.
- [28] Keller S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, **36**, 247.

- [29] Ezuhara T., Endo K., Hayashido O., Aoyama Y., *New J. Chem.*, **1998**, 183.
- [30] Fujita M., Nagao S., Ogata K., Ogura K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, **115**, 1574.
- [31] Fujita M., Ibukuro F., Hagihara H., Ogura K. *Nature*, **1994**, **367**, 720.
- [32] Fujita M., Kwon Y. J., Zawa M. M., Ogura K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**, 197.
- [33] Hennigar T. L., MacQuarrie D. C., Losier P., Rogers R. D., Zaworotko M. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, **36**, 972.
- [34] Matthew A., Alexander J., Neil R., Petter H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, **36**, 2327.
- [35] Hoskin B. F., Robson R., Slizys D. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, **36**, 2336.
- [36] Hoskin B. F., Robson R., Slizys D. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**, 2952.
- [37] Bowyer P., Porter K. A., Pae A. D., Willis A. C., Wild S. B. *Chem. Commun.*, **1998**, 1153.
- [38] Abrahams B. F., Batten S. R., Hamit H., Hoskins B. F., Robson R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1996**, 1313.
- [39] Whang D., Kim K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**, 451.
- [40] Hoskins B. F., Robson R., Slizys D. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, **36**, 2752 .
- [41] Venkataraman D., Gardner G. B., Stephen L., Moore J. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**, 11600.
- [42] Suh M. P., Shim B. Y., Yoon T. S. *Inorg. Chem.* **1994**, **33**, 5509.
- [43] Kumar R. K., Balasubramanian S., Goldberg I. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**, 541.
- [44] Gable R. W., Hoskin B. F., Robson R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 762.
- [45] Decurtins S., Schmalte H., Dellaux R. *New J. Chem.*, **1998**, 117.
- [46] Decurtins S., Gross M., Schmalte H., Ferlay S. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**, 2443.
- [47] Kawata S., Breeze S. R., Wang S., Greedan J. E. *Chem. Commun.*, **1997**, 717.
- [48] Breeze S. R., Wang S. *Inorg. Chem.*, **1993**, **32**, 5981.
- [49] Yaghi O. M., Li H., Groy T. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**, 9096.
- [50] Chen Z. N., Zhang H. X., Su C. Y., Zhou Z. Y., Zhen g K. C., Kan g B. S. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**, 3877.
- [51] Goodgame D. M. L., Menzer S., Simith A. M., Williams D. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, **107**, 605.
- [52] Goodgame D. M. L., Menzer S., Simith A. M., Williams D. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, **34**, 574.
- [53] Zafar A., Yang J., Geib S. J., Hamilton A. D. *Tetrahedron Lett.*, **1996**, **37**, 2327.
- [54] Aoyama Y., Endo K., Anzai T., Yamaguchi Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**, 5562.
- [55] Batten S. R., Hoskins B. F., Robson R. *New J. Chem.*, **1998**, 173.
- [56] Sugiura K. S., Mikami S., Tanaka T., Sawada M., Manson J. L., Miller J. S., Skata Y. *Chem. Lett.*, **1997**, 1071 .
- [57] Escuer A., Kumar S. R., Mautner F., Vicente R. *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, **269**, 313.
- [58] Asokan A., Varghese B., Caneschi A., Manohoran P. T. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**, 228.
- [59] Munno G. D., Julre M., Viau G., Lloret F., Faus J., Viterbo D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, **35**, 1807.
- [60] Cortes R., Lezama L., Pizarro J. L., Arriortua M. I., Rojo T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, **35**, 1810.
- [61] Chen Z. N., Fu D. G., Yu K. B., Tang W. X. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 1917.
- [62] Tong M. L., Chen X. M., Yu X. L., Mak C. W. *J. Am. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 5.
- [63] Escuer A., Vicente R., Fallah S. E., Gojer A. S., Mautner F. A. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**, 4466.
- [64] Fukita N., Ohba M., Okawa H., Matsuda K., Lwamura H. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**, 842.
- [65] Miyasaka H., Ieda H., Matsumoto N., Re N., Crescenzi R., Floriani C. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**, 255.
- [66] Colacio E., Oominguez Vera J. M., Ghazi M., Kivekas R., Klinga M., Moreno J. M. *Chem. Commun.*, **1998**,

10, 71.

[67] David W. K., Liu J. P., Edward A. M., Sheldon G. S. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**, 4828.

Coordination Polymers

ZHANG Lir-Ping HOU Hong-Wei FAN Yao-Ting CHENG Feng-Hong

(*Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052*)

Coordination polymers are a kind of novel supramolecular compounds, formed by the self-assembly of transition metals and organic ligands. They represent a new and active area of coordination chemistry because of their special roles in magnetic materials, nonlinear optical materials, catalysis, etc. In order to undertake further research, we classify the existing coordination polymers into five categories:

1. heterocyclic coordination polymers;
2. CN-containing coordination polymers;
3. oxygen-ligand-containing coordination polymers;
4. coordination polymers containing two kinds of organic ligands;
5. coordination polymers with two kinds of metals.

Keyword: coordination compounds polymers self assembly