Vol. 18, No. 1 Jan ,2002

六次甲基四胺 - 银(I)分子建筑研究的新进展

郑绍良 童明良 陈小明[×] (中山大学化学与化学工程学院,广州 510275)

本文总结银(1)—六次甲基四胺体系超分子建筑研究的进展,介绍各种有代表性的拓扑结构及其合成策略、超分子组装过 程中重要的影响因素和一些定向构筑的有效途径。

关键词:	一价银配合物	六次甲基四胺	超分子组装	拓扑结构
分类号:	0614, 123	0623 731		

近年来,配位聚合物的晶体工程和超分子化学 成为无机化学的重要研究热点和迅猛发展的领 域11-11。化学家利用配位键以及各种超分子作用力、 诸如氢键,芳香环堆积作用等,构筑拓扑结构和聚集 结构新颖的大量配位聚合物、并探索这些聚合物的 自组装、定向组装方法,探索它们在化学与材料科学 中的潜在应用, 甚至寻找具有美学价值的分子拓扑 结构。为了到达这些目标,大量的刚性或柔性、对称 或不对称有机桥连配体被用于将各种各样的金属离 子或金属原子簇连接成为维数不同,结构各异的超 分子聚集体。与此同时、这些配位聚合物在分子与 离子交换,吸附与选择性催化,光电子与磁性材料等 多方面的潜在应用价值也逐步显露出来 '3~5'。本文 将把焦点放在我们比较熟悉的一个研究课题,即以 银(I)—六次甲基四胺骨架为基础的配位聚合物体系 上。

六次甲基四胺 (hmt) 是一种潜在的四齿配体, Ag (I)原子可以作为线型二连接体、三角形三连接体 或四面体形四连接体、两者相互之间具有良好的键 合作用、因此适合于网络结构的自组装^{16,21},并可能 构筑出拓扑结构丰富多彩的超分子聚集体。近年 来,许多 Ag (I)-hmt 系列的配位聚合物合成与结构 已经被报道,其中多数化合物是通过自组装的方式 获得的¹⁸⁻²³¹。本文将对同行及我们的有关配位聚合 物结构进行简要的综述、介绍其中具有代表性的拓 扑结构和合成方法、合成过程中的一些影响因素.如 阴离子等,并着重介绍近期一些有趣的进展、尤其是 利用含有 [Ags(µa-hmt) s] 六角形结构单元的二维层 定向组装多孔三维超分子建筑的设计组装途径。

1 自组装的配位聚合物及其拓扑结构

有关 Ag(I)-hmt 体系的配位聚合物结构的报导 可追溯到 20 世纪 80 年代初。早期的工作主要集中 在利用简单的银盐与 hmt 进行自组装、构筑超分子 聚集体。已报导的有零维结构、如 [Ag₄(μ_4 -hmt) X₄] (X = Cl⁻, Br⁻)^[8]中的 [hmt · 4Ag (I)] 单元及 [Ag₅(μ_2 -hmt)₆] (PF_n) · 3CH₂Cl₂⁽¹³⁾中的笼状 [Ag₅ (hmt)₆] ⁵⁺阳离子:带状一维结构如 [Ag₂(μ_2 -hmt) (μ_3 -hmt) (H₂O) (SbF₆)]^[14]:含有六角形结构单 元的二维网结构如 [Ag₁(μ_5 -hmt) X] (X = NO₃⁻, ClO₄⁻, NO₂⁻或 S₂O₆⁻)^{18, 14, 16}] 及一些三维非穿插结 构^[11, -14, 16],其中 hmt 多以三连接的形式出现,而且, 在一定条件下、很容易与 Ag (I)原子形成含有 [Ag₅(μ_3 -hmt)₃]六角形结构单元,且稳定的波浪型二 维层。

然而,通过控制反应条件(包括反应物的比例、 溶剂、结晶的过程等)、多种结构新颖的 Ag(I)-hnut 体系配合物不断出现。目前该体系的拓扑结构类型

收稿日期:2001-10-11。收修改稿日期:2001-11-13。

国家自然科学基金资助项目(No. 29971033)和高校骨干救师资助计划资助项目。

[★]通讯联系人。E-mail: cesexm@ zsu. edu. en

第一作者:郑绍良,男,27岁、博士生;研究方向:功能配合物与超分子组装。

第18 卷

已经大大丰富, 例如 Ag (I) -hmt 二维层的类型扩展 到六种之多, 如图 1 所示。尤为重要的是, 在一定的 条件下, 采取合理的合成策略, 可以达到配合物的定 向构筑的目的。



图 1 六种类型的二维层状结构

Fig. 1 Six types of the known 2-D Ag-hmt nets: hexagons (A);
squares (B); big hexagons (C); compressed hexagons (D); decagons and small hexagons (E); decagons (symbolised as rectangles) (F)

表 1 是对迄今为止已报导的 Ag (I) -hmt 系列配 位聚合物的小结。如果只考虑 Ag (I) -hmt 之间的作 用, 可将其分为以下几种形式:

(1) 零维结构;

(2) 三种形式的一维结构:带状,链状及双链状;

(3) 六种类型的二维层状结构;

(4)多种形式的三维非穿插结构。如三连接的三维网络结构 (3D-3C),四连接的三维网络结构 (3D-4C)和三、四连接的三维网络结构 (3D-3,4C)等。

2 一些定向组装的配位聚合物

1 用含六角形单元的二维层定向组装而成的三 维多孔空洞分子建筑

如前面所述, hmt 在一定条件下很容易与 Ag(I) 原子形成稳定的,含有[Ag₃(µ₃-hmt)₃]六角形结构单 元的波浪型二维层。图2展示的就是该二维层的结 构、其中每一个六角形单元由位于顶点的三个 Ag (I)原子和三个 hmt 配体组成。如果只考虑 Ag(I) -hmt



图 2 具有[Aga(443-hmt)3]六角形结构单元的二维层透视图

Fig 2 Top view of the 2-D infinite wavy layers with hexagonal units

之间的作用, Ag(I)原子和 hmt 配体都是三连接。然 而,实际上这里的 Ag(I)原子还可以与另一个配体 配位,形成四面体构型。

值得注意的是,在这种二维层中,每行中相邻的 Ag(I)原子相距 6.60Å。该距离刚好是芳香环之间形 成强的 π-π 堆积作用时面间距的两倍。当我们用芳 香类单羧酸替代 [Ag(μ-hmt) X](X=硝酸根等)二 维层中的易于离去的阴离子(如硝酸根)时.相邻 层侧面单羧酸根的芳香环插入空隙中.从而相互嵌 合,形成三维的超分子建筑。因此,当配合物 11~ 13^[4, 12, 16]报导后,我们就深信可以利用该二维层从



- 图 3 利用含有[Ag(μs-hmt)]六角形单元的二维层定向构 筑具有孔洞的三维超分子建筑的两种路径
- Fig. 3 Two routes for rational organisation of the 2-D hexagonal Ag(I)-hmt coordination layers into 3-D networks

. 19 .

表 1 已知的 Ag(1)-hmt 系列配位聚合物的结构类型

Table 1	Structurally	Characterised	Ag-hmt	Polymeric	Species
---------	--------------	---------------	--------	-----------	---------

	compound		network"	r+l
]	$\left[\operatorname{Ag}_{4}(\mu_{-}\operatorname{hnt})X_{4}\right](X = \operatorname{CI}^{+}, \operatorname{Br}^{+})$	0-D		[9]
2	$[Ag_4(\mu_4-hm1)(\mu_4-\eta^2-nda)_2] + 2H_2O$	0- D		[23]
3	$[Ag_3(\mu_2-hmt)_6](PF_6) + 3CH_2Cl_2$	0-D	D., cage	[13]
4	$[Ag_{2}(\mu_{2}-hmt)(\mu_{2}-hmt)(H_{2}O)(SbF_{t})]$	1-D	ribbons	[]4]
5	$[Ag_{2}(\mu-hmt);(\mu-b)-\eta^{2}-hma)] + 2H_{2}O + MeCN$	1-D	chuins	[23]
6	$[Ag(\mu_2-hmt)(L)(H_2O)](L = hb_B, aba)$	i-D	chains	[18]
7	$[Ag_2(\mu_2-hmt)_2(bca)(H_2O)_2] + H_2O$	1-D	chains	[18]
8	$[Ag(\mu_2-bont)(ina)] + 0.5H_2O$	1-D	chains	[18]
9	$[Ag(\mu_2-tont) Lsa)]$	l-D	double-chains	[18]
10	$[Ag_2(\mu_2-hm()_2(bds)] + 4H_3O$	1-D	double-chains	[18]
11	[Ag(µ3-lon()] (ClO4)	2-D	hexagons	[12]
12	$[Ag_2(\mu_3-hmt)_2](S_2O_8) + 2H_2O_1$	2-D	hexagons	[[6]
13	$\{Ag(\mu_{3}-hint)L\}(L = NO_{3}^{-}, NO_{2}^{-})$	2-D	hexagons	[8, 16]
14	$[Ag_2(\mu_3-hmt)_2(CF_2SO_2)(H_2O)](CF_2SO_2) + H_2O$	2-D	terragons	[}7]
15	$[Ag(\mu_3-hmt)(L)] + aH_2O(L = p-nba, m-nba, dnba)$	2-D	hexagons	[19]
16	$[Ag_3(\mu_3-hmt)_2(L)] + nH_2O(L = fa, adp, ppa)$	2-D	hexagons	[15, 19]
17	$[Ag(\mu_1-hmt)(L)] + nH_2O + mEtOH(L = \alpha-hma, \beta-hma, noa)$	2-D	hexagons	[19]
18	${Ag_2(\mu_0-h_mt)_2(MeCN)}(CIO_*)_0$	2-D	hexagons	[22]
19	$[Ag(\mu_1-hm_1)(L)] + nH_2O(L = ma, ba, sal)$	2-D	hexagons	[22]
20	$[Ag_2(\mu_4-hmt)(L)] + nH_1O(L = SO_4^{2+}, NO_1^{-}, ox^{2+})$	2-D	squares	[16]
21	$[Ag_3(\mu_1-hm_1)(Tos)_2]$	2-D	squares	[17]
22	$[Ag:i\mu_4-bmt](\eta^2-bna)(MeCN)](hna) = H_2O$	2-D	squares	[23]
23	$[Ag_3(\mu_0-hmt)_2(H_2O)_4](PF_6)_1$	2-D	big hexagons	[17]
24	$[Ag(\mu_c-bmt)(cin)] + 2H_2O$	2-D	compressed hexagons	[20]
25	$[Ag_2(\mu_0-hint)(sal)_2]$	2-D	decagons and small hexagons	[20]
26	$[Ag_2(\mu_2\text{-hmt})(\mu_3\text{-hmt})(ssa)]$	2-D	decagons	[20]
27	$[Ag_{4}(\mu_{3}\text{-}hmt)_{1}(H_{2}O)](PF_{6})_{4} + 3EtOH$	3-D	3-C	[13]
28	$[Ag(\mu_3-hunt)](PF_8) + H_2O$	3-D	3-C	[10]
29	$[Ag_2(\mu_2hmt)(NO_1)_2]$	3-D	4-C	[11]
30	$[Ag_{12}(\mu_4-hmt)_6(\mu_2-HPO_4)+\mu_2-H_2PO_4+_3(H_2PO_4)+(H_2O_3)](H_3PO_4)+10.5H_2O_4$	3-D	4-C	[16]
31	$[Ag_1(\mu_4-Imt)_2(H_2O)_2](CIO_4)_2$	3-D	3, 4-C	[12]
32	$[Ag_1(\mu_2-hmt)_2(H_2O)_2](SO_4)(HSO_4) + 2H_2O$	3-D	3.4-C	[16]
33	$[Ag_{11}(\mu_4-hmt)_6(H_2O)_{10}](PF_6)_{11} + 4H_2O$	3-D	3.4-C	[]4]
34	$[Ag_2(\mu_4-hmt)(\mu_2-O_2CMe)](MeCO_2) + 4. SH_3()$	3-D	3, 4-C	[10]
35	$[Ag_2(\mu_4\text{-hmt})(\mu_4\text{-L})] + nH_2O(L = mal, oga, mpa)$	3-D	3.4-C	[16,21]
36	$[Ag_{2}(\mu_{4}-hmt)(\mu_{2}-ba)_{1}]$	3-D	3, 4-C	[]6[]
37	$[Ag_4(\mu_4-hm_1)_3(H_2O)](SO_4)(NO_2)_2 + 3H_2O$	3-D	3.4-C	[16]

"only the Ag-hmt interactions are considered

abbreviations: aba = 4-aminobenzoate, adp = adipate, ba = benzoate, bca = 4,4'-biphenyldicarboxylate, bda = butanedicate, bna = 2, 2' -dihydroxy-1, 1'-binaphthalene-3, 3'-dicorboxylate, bsa = benzeuesulfinate, ein = einnamate, duba = 3, 5-di-mirobenzoate, fa = fumarate, hba = 4-hydroxybenzoate, hint = hexamethylenetetramine. α -hna = 1-hydroxy-2-naphthate, β -haa = 3-hydroxy-2-naphthate, ina = isonicomiate, nia = malonate, mal = maleate, impa = m-phthalate, m-nha = 3-mirobenzoate, p-nba = 4-mirobenzoate, nda = 2, 6-naphthalenedicathoxylate, noa = 2-naphthoxyacetate, oga = diglycolate, ox = oxalate, ppa = p-phthalate, sal = salleylate, sas = sulfosalleylate, and tos = p-toluenesolfionate

两条不同路径构筑具有孔洞的三维超分子建筑 (图 3)。其一是通过用芳香类单羧酸根替代 [Ag(μs-hmt)X]二维层中的阴离子,使二维层通过芳 香环的 π-π堆积作用形成三维的超分子建筑。其二 是直接利用线型二羧酸根替代 [Ag(μs-hmi) X]二维 网中的阴离子,从而通过配位键将相邻的二维层连 接起来, 使之形成三维网络结构, 这里二羧酸根相当 于分子柱, 其长度大小可以调节网络结构中孔洞的 大小。配合物系列 15^[19](图 4)和 16^[15,19](图 5)就是 通过这种设计方法得到的。

尽管如此、[Agiμ₃-hmt)]二维层中六角形单元 存在着不同的连接方式,而且不同的侧边配体配位



图 4 [Ag1µs-hmt)1p-mba)]沿 a 轴方向(左)和 c 轴方向(右)的网络的投影图 Fig. 4 Perspective plots of the 3-D network viewed along the a-axis (left) and c-axis (nght) in [Ag(µ,-hmt)(p-mba)]



图 5 [Ag2(µ1-hmt)2(L)](L=fa1左1, adp(右1)网络的投影图 Fig. 5 Perspective plots of the 3-D coordination networks in [Ag2(µ1-hmt)2(L)](L=fa(left), adp(right1))

能力也有不同。例如、配合物 17~19^[19,22]中,可能是 由于 Ag(I)原子与侧边配体的结合能力比较弱. 侧 边配体均呈倾斜配位;而且由于侧边配体空间位阻 的不同、其倾斜方向也有可能不同、因此得到的三维 网络结构不同,如图 6 所示。有趣的是、这些二维层 的侧边羧酸根的芳香环相互倾斜,靠近,形成带有微 孔(孔径约 500pm)的新颖二维层结构。

2.2 基于[Ag(μ₂-hmt)]_α链的链状、梯形、方格状配 位聚合物

早期的报导 Ag-hmt 体系中, 二连接的 hmt 并不 多^[13,14]。然而, 我们发现, 向 Ag₂O 与羧酸或亚磺酸配 体及 hmt 的反应体系滴加浓氨水, 有利于二连接 hmt的结构的生成。而且,当羧酸根以非共面的扭曲 一扭曲桥连方式配位时、有利于以双链为基元结构 的配合物形成^[1n]。因此,我们可以通过选择合适的 单羧酸和二羧酸,构筑一系列基于[Ag(μ₂-hmt)]。链 的配位聚合物。表1中的配合物系列6~10¹¹⁸就是 基于[Ag(μ₂-hmt)]。链的链状、梯形、方格状配位聚 合物(图7)。当我们用联苯二甲酸根或4-吡啶甲酸 根,而不是用链状配合物6中的单羧酸根配体时.就 得到如基于 [Ag(μ₂-hmt)] = 链的梯形或方格状配合 物(7 或 8);同样的,当我们用丁二酸根,而不是用双 链状配合物9中的苯亚磺酸根时、则得到具有双链 状的方格状配合物 10。该系列配位聚合物的合成进



= lateral ligands

- 图 6 [Ag(µn-hmt)]二维层中六角形结构单元存在的四种 连接构型
- Fig. 6 Four interconnection fashions of the hexagonal units in two-dimensional [Ag(μ_1 -hmt)] layers



- 图 7 基于[Ag(µ2-hmt)]。链的链状、梯形、方格状配位 聚合物 6~10 的结构模式
- Fig. 7 Structural motifs of the coordination polymers $6 \sim 10$ containing $[Ag(\mu_2-hmt)]_{-}$ chains

一步表明,利用一定的合成策略和晶体工程的方法, 根据已知的化学知识和特定配合物的结构。可以合 成特定结构配位聚合物。

具有芳香环 π 配位的配位聚合物 3

由于银盐与六次甲基四胺不同的反应条件下可 以自组装出多种多样的拓扑结构,并可以通过台理 选择配体来定向构筑特定结构的目标产物 另外,我 们还知道利用溶剂扩散的方法是获得芳香环 ㅠ 配 位银配合物有效途径[24]。因此,通过选择多环芳香 类化合物配体,我们就可能在银-六次甲基四胺网 络结构的基础上构筑具有芳香环 π 配位的芳香羧 酸银配合物。



- 图 8 配合物 5 中 2,6- 萘二酸的 µ-0- 桥联 二齿 r² 的 配位模式
- Fig. 8 Perspective view showing the unique μ -O-bridging -bidentate- η^2 -coordination fashion of the 2, 6naphthalenedicarboxylate ligands in complex 5

我们用 2、6- 萘二酸银, 2, 2'- 二羟基 -1, 1'- 联 萘-3、3'-二酸银及1-羟基-2-萘酸银和六次甲基四 胺通过溶剂扩散的方法首次合成了一系列具有芳香 环 π 配位的芳香羧酸银配合物[33]。晶体结构研究表 明、在该类配合物中六次甲基四胺表现出不同的配 位模式,从而具有不同的 Ag(I)-hmt 网络结构。而芳 香羧酸根除了一般的羧酸根配位方式外、芳香羧酸 根的芳香环同时参予与 Ag (I)的配位 [Ag-C 2, 433 (6)-2.710(9)Å],如图 8 的 2,6- 萘二酸根表现出的 μ-O- 桥联 · 二齿 - η² 的配位模式 (μ-O-bridgingbidentate-n²-coordination mode)。该类配合物的结构 性质,如 Ag-π配位方式, Ag-C 键长,配合物的光谱 性质及电学,磁学性质,均与一般的有机银配合物相 类似、但其合成条件温和,结构稳定。因此、这一方法 成为制备结构稳定的多维有机金属配合物的新途 径。

4 小 结

配位聚合物组装过程的影响因素是多方面的。 除了金属离子配位趋向和配体性质[20]的影响外, 配 位阴离子11,有机和无机模板分子11.25.241、溶剂系统、 溶液 pH 值^{126]}也有重要影响。有关 Ag(I)-hmt 体系

维普资讯 http://www.cqvip.com

第18卷

配位聚合物的研究成果进一步表明通过改变配位阴 离子, 或金属 - 配体比例, 或溶液 pH 值, 或溶剂系 统、都可能获得不同的网络结构。例如、同样用 AgNO₂和 hmt 反应, 只是改变 Ag/hmt 的比例, 就得 到两种不同的配合物: [Ag2(μ4-hmt)(NO2)2]是具有 四角形单元的二维层状结构, 而 $[Ag(\mu_3-hmt)(NO_3)]$ 是具有六角形结构单元的二维层状结构[16]。与之相 类似, AgClO₄(得到配合物 11^[12]和 31^[12]), AgNO₃(得 到配合物 13¹⁸¹ 和 29¹¹¹¹)及 AgPF₆(得到配合物 3¹¹³, 23[17], 27:131, 28[10]和 33[14])都可是利用不同的金属 -配体比例构筑不同的网络结构。而 $[Ag_2(\mu-hmt)]$ $(SO_4)(H_2O)$] • 4H₂O 和 $[Ag_3(\mu_4-hmt)_2(H_2O)_2](SO_4)$ (HSO4)・2H2O则是利用配阴离子在不同的溶液 pH 值里配位能力的差异构筑不同的网络结构[11]。一般 来说、配位阴离子的配位能力将很大程度上决定了 形成什么样的网络结构。所以、我们可以利用一定 的合成策略,设计合成基于含[Ag₃(μ₃-hmt)₃]六角形 结构单元的二维层的三维多孔超分子建筑[10]、或设 计合成基于[Ag(μ2-hmt)]。链、结构不同的配位聚合 物[18]。这些结果表明,通过合理选择反应条件,有可 能达到配合物的定向构筑的目的。

参考文献

- [1] (a)Batten S. R., Robson R. Angew. Chem., Int. Ed., 1998, 37, 1460;
 - (b) Yaghi O. M., Li H., Davis C., Richardson D., Groy T. L. Acc, Chem. Res., 1998, 31, 474;
 - (c)Blake A. J., Champness N. R., Hubberstey P., Li W. -S., Withersby M. A., Schröder M. Coord. Chem. Rev., 1999, 183, 117;
 - (d) Hagrman P. J., Hagrman D., Zubieta J. Angew. Chem., Int. Ed., 1999, 38, 2639.
- [2] Aakeröy C. B., Seddon K. R. Chem. Soc. Rev., 1993, 397.
- [3] (a)Zaworotko M. J. Chem. Commun., 2001, I;
 - (b)Liang Y. -C., Cao R., Su W. -P., Hong M. -C., Zhang
 W. -J. Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 3304.
- [4] (a)Li H., Eddaoudi M., O'Keeffe M., Yaghi O. M. Nature, 1999, 402, 276;
 - (b) Chui S. S. Y., Lo S. M. F., Charmant J. P. H., Orpen A. G., Williams I. D. Science, 1999, 283, 1148;
 - (c)Noro S. -I., Kitagawa S., Kondo M., Seki K. Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39, 2081; and refs cited therein.
- [5] (a) Mauiner F. A., Cortes R., Lezama L., Rojo T Angeu.

Chem., Int. Ed. Engl., 1996. 35, 78.

- (b) Tong M. -L., Chen X. -M., Ye B. -H., Ji, L. -N. Angeu, Chem. Int. Ed., 1999, 38, 2237;
- (c)Shen Z., Zuo J. -L., Gan S., Song Y., Che C. -M., Fun H. -K., You X. -Z. Angew. Chem., Int. Ed., 2000, 39, 3633.
- [6] (a) Abrahams B. F., Hoskins B. F., Rohson R. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 3606;
 - 1b) Inoue K., Hayamizu T., Iwamura H. Hashizume D., Ohashi Y. J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 1803.
- [7] Desiraju G. R. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1995, 34, 2311.
- [8] Michelet A., Voissat B., Khudadad P., Rodier N. Acta Grystallogr., Sect. B, 1981, 37, 2171.
- [9] (a) Mak T. C. W. Inorg. Chim. Acta., 1984, 84, 19;
 (b) Mak T. C. W. Jiegou Huaxue (Chin. J. Struct. Chem.), 1985, 4, 16.
- [10]Carlucci L., Ciani G., Proserpio D. M. Sironi A. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 12861
- [11] Yaghi O. M., Li H., O'Keeffe M. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1997, 453, 127
- [12]Carlucci L., Ciani G., Gudenberg W. V., Proserpto D. M., Sironi A. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1997, 631.
- [13] Carlucci L., Ciani G., Proscribo D. M., Sirom A. Inorg. Chem., 1997, 36, 1736.
- [14]Bertelli M., Carlucer L., Ciani G., Proserpto D. M., Stroni
 A. J. Mater. Chem., 1997, 7, 1271.
- [15] (a) Tong M. -L., Zheng S. -L., Chen X. -M. Proceedings of 2 nd China-Korea Joint Symposium on Inorganic Chemistry, Nanjing, p29, October, 1998;
 - (b)Bu W. M., Ye L., Fan Y. C. Inorg. Chem. Commun., 2000, 3, 194.
- [16] (a) Tong M. -L., Zheng S. -L., Chen X. -M. Chem. Commun., 1999, 561;
 - (b)Tong M. -L., Zheng S. -L., Chen X. -M. Chem. Eur. J., 2000, 6, 3729.
- [17] Carlucci L., Ctani G., Proserpio D. M., Rizzato S. J. Solid State Chem., 2000, 152, 211.
- [18] Zheng S. -L., Tong M. -L., Yu X. -L., Chen X. -M. J. Chem. Soc. Dation Trans., 2001, 586.
- [19]Zheng S. -L., Tong M. -L., Fu R. -M., Chen X. -M., Ng S.
 W. Inorg. Chem., 2001, 40, 3562.
- [20]Zheng S. -L., Tong M. -L., Zhu H. -L., Fang Y., Chen X. -M. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2001, 2049
- [21] ZHENG Shao-Liang(郑绍良), TONG Ming-Liang(董明良), FANG Yue(方 明), CHEN Xiao-Ming(陈小明) Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sin.), 2001, 59(9), 1442.

维普资讯 http://www.cqvip.com

- [22]Zheng S. -L., Tong M. -L., Zhu H. -L., Chen X. -M. New J. Chem., 2001, 1425.
- [23]Zheng S. -L., Tong M. -L. Tan S. -D. Wang Y. Shi, J. -X. Tong Y. -X., Le H. K., Chen X. -M. Organometallics, 2001, in press.
- [24] (a) Munakata, M., Wu L. P., Ning G. L. Coord. Chem. Rev., 2000, 198, 171;
- (b)Zhong J. C., Munakata M., Kuroda-Sowa T., Maekawa M., Suenaga Y., Konaka. H. Inorg. Chem., 2001, 40, 3191.
- [25] Tong M. -L., Ye B. -H., Chen X. -M., Ng S W Inorg. Chem., 1998, 37, 2645.
- [26]Carlucei L., Ciani G., Proserpio D. M., Stront A Angew Chem., Int. Ed. Engl., 1995, 34, 1895.

Recent Progress in Construction of the Molecular Architectures Based on Ag(I)-Hexamethylenetetramine Nets

ZHENG Shao-Liang TONG Ming-Liang CHEN Xiao-Ming*

(School of Chemistry and Chemical Engineering. Zhongshan University, Guangzhou 510275)

This review briefly summarises recent progress on the construction of silver (I) -hexamethylenetetramine (hmt) networks. The interesting topologies, synthetic approaches and the important factors that influence on the structures, as well as some designed construction approaches are described.

	Keywords:	silver (1)	hexamethylenetetramine	supramolecular assembly	topology
--	-----------	------------	------------------------	-------------------------	----------