



中性铜(I)卤结构单元及其配位聚合物化学

于杰辉 别海英 徐吉庆* 王铁钢

(吉林大学化学学院, 无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130023)

铜(I)卤簇合物的结构化学极其丰富多彩。一方面, 以单齿或是多齿螯合型有机配体为辅助配体, 铜(I)卤自身可形成多种结构类型的孤立的簇或是低聚物, 0 维的如菱形的二聚体、立方烷型的或是椅式的四聚体, 一维的如锯齿链或是楼梯链等等。若有机配体具有桥联性质, 将桥联孤立的簇或是低聚物形成高维聚合物。本文以文献工作为主, 结合自身工作, 介绍有关中性铜(I)卤簇化合物在结构方面的发展概况。

关键词: 中性 铜(I)卤 簇合物 配位聚合物 有机桥联配体
分类号: O614.121 O613.4

金属铜(I)的配位几何学的多样性和卤离子作为桥配体的潜在能力决定着铜(I)卤化合物的结构化学极其丰富多彩。一方面, 铜(I)卤自身可以形成通式为 Cu_xX_y 的多卤铜盐, 抗衡离子可以是 IA 族元素、冠醚包裹着的 IA 族元素、金属氨配合物^[1]、完全质子化的脂肪胺以及多种季铵盐、季磷盐或季砷盐。同时, 平衡阳离子的属性如其大小、形状以及所带电荷等是决定铜(I)卤阴离子簇构型的重要因素。而在有芳香胺、有机磷或有机砷存在的体系中, 铜(I)卤多是形成中性化合物, 其通式为 $(\text{CuX})_m\text{L}_n$ (L 指有机配体)。其中, 如果 L 为单齿或是多齿螯合配体, 将只起辅助作用, 铜卤自身成簇; 若 L 为多齿桥联配体, 将其连接孤立的铜卤簇或是低维的聚合物形成高维的配位聚合物。本文将重点以中性铜(I)卤化合物为研究对象, 期待着能够在结构方面获得点点可遵循的规律, 与大家共勉。

1 有机分子协同的中性铜(I)卤化合物

早期, 有较多的中性铜(I)卤化合物被报道, 但其合成思想比较简单: 一般采用直接法, 选择适当的有机溶剂, 实践 CuX 与单齿或是多齿螯合配体按一定

化学计量比的反应。所得化合物引人注目之处在于铜卤自身形成了多种骨架类型的簇或是聚合物, 而有机配体只是使金属配位饱和。这些化合物的问世, 为人们认识铜(I)卤的成簇能力及其结构特点提供了可靠数据。归纳这些化合物的结构特点, 我们认为构建铜卤骨架最基本的结构单元是环型的 Cu_2X_2 二聚体或是开环的二聚体 CuX_2 (如图 1 所示)。也就是说目前所报道的所有中性铜(I)卤化合物的铜卤部分都是以这两个结构单元为建筑块搭建起来的。以下所介绍的就是其铜卤部分所展示的结构类型及本研究小组的相关进展。

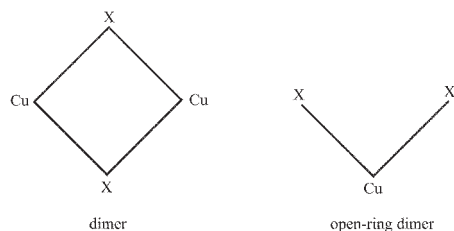


图 1 两个基本的结构单元

Fig.1 Two basic structural units

1.1 0 维的中性铜(I)卤化合物

目前所报道的 0 维的中性铜(I)卤簇尽管化合物较多, 但其结构类型比较单调 (如图 2 所示)。二核的

收稿日期: 2003-08-22。收修改稿日期: 2004-07-26。

国家自然科学基金资助项目 (No.20271021 和 20333070)。

* 通讯联系人。E-mail: xjq@mail.jlu.edu.cn

第一作者: 于杰辉, 男, 31 岁, 讲师; 研究方向: 原子簇合物化学。

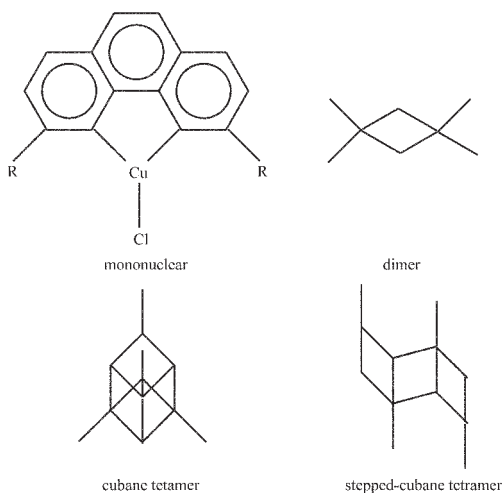


图 2 已见诸报道的 0 维的中性铜(I)卤簇结构

Fig.2 Molecular structures of 0-dimensional neutral copper(I) halide clusters reported previously

以菱形二聚体^[2]的形式存在,化学计量学可表示为 $(\text{CuX})_2\text{L}_2$ 或是 $(\text{CuX})_2(\text{L}')_4$ 。四核的以立方烷^[3]或是椅式四聚体^[4,2a]的形式存在,化学计量学为 $(\text{CuX})_4\text{L}_2$ 或是 $(\text{CuX})_2(\text{L}')_4$ 。单核的^[5]和三核的铜(I)卤簇^[6]也有零星报道。其中,单核的可描述为有机螯合配体与 CuX 1:1 的加合物,中心原子铜(I)采取平面三角形构型。迄今为止,未见有四核以上的 0 维中性铜(I)卤化合物的报道。

我们研究小组以 1,10-phen 为辅助配体,在水热条件下合成出 2 个三核的铜(I)卤中性簇: $(\text{CuX})_3$ (1,10-phen)₂ (X=Br **1**^[7], I **2**^[8])。其分子结构如图 3。

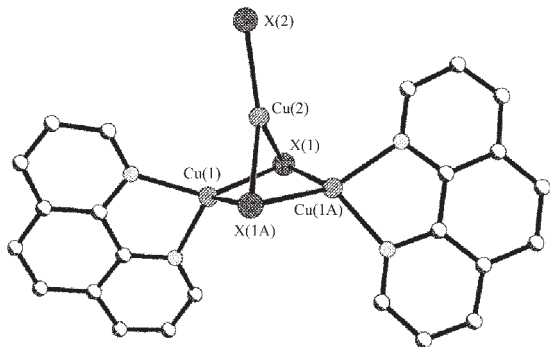


图 3 孤立的三核中性铜(I)卤簇的分子结构

Fig.3 Molecular structure of discrete neutral trinuclear clusters

簇中含有 2 个独立的 $\text{Cu(I)}\cdot\text{Cu(1)}$ 采取四面体构型,被一个 1,10-phen 分子螯合的同时,同 2 个 $\mu_3\text{-X}$ 键连; Cu(2) 处于平面三角形场中,其中 2 个位置被上

述的 $\mu_3\text{-X}$ 占据,另端连一个 X 原子。尽管簇的结构新颖,事实上可看作是以二聚体为螯合型的辅助配体(2 个 $\mu_3\text{-X}$ 作为给体提供电子对)与 CuX 1:1 的加合物。

1.2 一维的铜(I)卤中性簇

在中性铜(I)卤化合物中,相继有 8 种链的模式被报道(如图 4 所示)。其中,(a)和(b)所示为具有最多报道的锯齿链和楼梯链^[9,2b]。锯齿链的特点是组成链的同一原子处在同一条直线上,而楼梯链的形成可以看作是两条同步的锯齿链的无限延展。另外,个别化合物呈现了几种颇为罕见的链的排布方式。(c)为“城墙”链^[10]。与锯齿链不同的是,只有间隔位置的同一原子才处于同一条直线上。(d)为 Cu_3X_3 六方形的线性排列,与楼梯链不同的是由两条错步的锯齿链组成^[11]。(e)为六方形的纵向排列^[10]。(f)为楼梯链左右各连接一条六方形链的无限延伸^[11]。(g)和(h)分别为椅型的或是立方烷型的四聚体的线性排列^[12,13]。

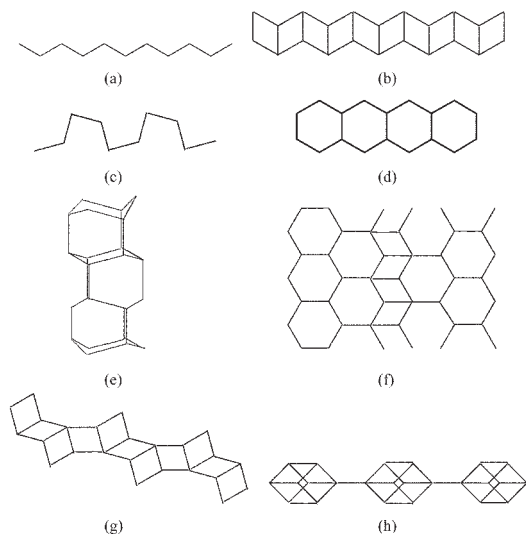


图 4 已见诸报道的八种中性铜(I)卤链模式

Fig.4 Eight kinds of neutral copper(I) halide chain modes reported previously

我们研究小组以混合价态的铜为前驱首次合成出了 2 种新的链模式。图 5 所示为化合物 $[\text{Cu}_4\text{Br}_2\text{I}_3(1,10\text{-phen})_2]$ (**3**)^[7] 的一维链结构。以 Cu(II) 配阳离子为模板剂,诞生了一条新的铜(I)碘链,可简单地描述为椅型的四聚体与菱形的二聚体的交替排列。这种以簇间的共价的 Cu-X 键为桥,交替的连接 2 个不同的簇繁衍成链,代表着簇合物化学的新进展。具体地,模板中心五配位的 Cu(II) 采取三角双锥构型,连接模板与链的 $\mu_2\text{-Br}$ 处于其赤道面上。组成四聚体

的 Cu(I) 皆采取四面体构型, 相关的 X 原子都是 μ_3 -I。而与二聚体有关的 Cu(I) 处于平面三角形场中, 其中的 X 原子为 μ_2 -I。值得注意的是有一个额外的 μ_2 -Br 出现在四聚体的两翼, 导致该化合物具有罕见的混卤链。

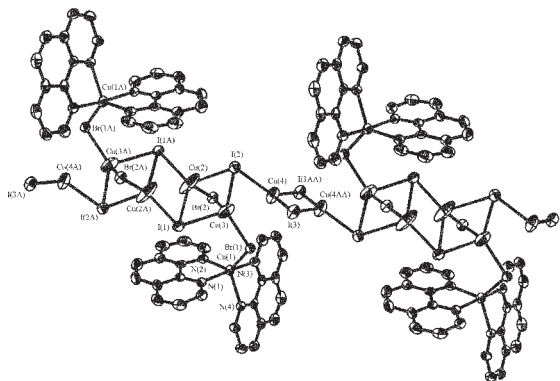


图 5 化合物 $[\text{Cu}_4\text{Br}_2\text{I}_3(1,10\text{-phen})_2]$ 的 1 维链结构
Fig.5 One-dimensional chain structure of compound $[\text{Cu}_4\text{Br}_2\text{I}_3(1,10\text{-phen})_2]$

图 6 所示为我们研究小组所合成的 2 个化合物 $[(\text{CuX})_2(1,10\text{-phen})]$ ($\text{X}=\text{Cl}$ **4**^[14], Br **5**) 的链结构。该链由两条错步的锯齿链组成, 每条锯齿链均由一个独立的 Cu(I) 原子和一个 X 原子构成。其中, 被 1,10-phen 分子所螯合的 Cu 采取四面体构型, 同时键连两个 μ_3 -X。而组成另一条锯齿链的为平面三角形的 Cu 和 μ_2 -X。该铜卤链与 8 种已知链模式中的 (d) 模式极其相似, 其实两者间存在着差异。为了便于比较, 我们给出展示 (d) 模式的化合物的完整的链结构 (见图 7)。由于螯合配体与金属间的配位情况不同, 即前者只与其中的一个金属配位, 而后者配位于不同金属, 导致组成六方形链的每条锯齿链的具体内容是不一样的。以四面体 Cu 所处的链为例, 就前者而言, 其上的卤为 μ_3 -X, 而文献化合物上的卤为 μ_2 -X。

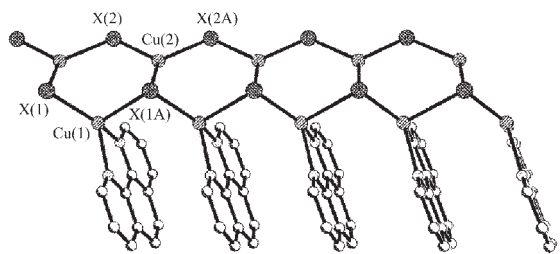


图 6 化合物 $[\text{Cu}_2\text{X}_2(1,10\text{-phen})]$ 的 1 维链结构
Fig.6 One-dimensional chain structure of compounds $[\text{Cu}_2\text{X}_2(1,10\text{-phen})]$

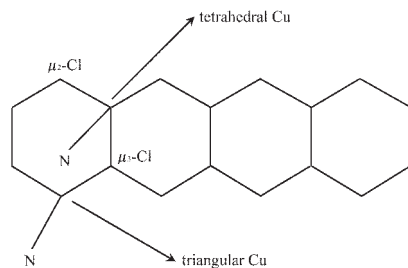


图 7 化合物 $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{dpiz})]$ 的一维链结构
Fig.7 One-dimensional chain structure of compound $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{dpiz})]$

1.3 二维的铜(I)卤中性簇

图 8 所示为止目前为止所报道的唯一一例由铜卤自身所形成的中性二维层^[15,10]。层的形成可简单描述为以 Cu_3X_3 六方形为单元, 沿二维空间的无限延展。由于每个六方形采取椅式构型, 导致二维层并不是平面的, 而是一个类“城墙”式的褶皱层。

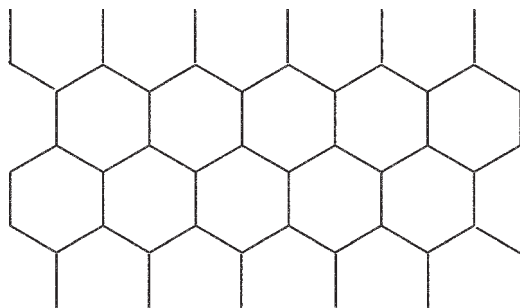


图 8 已见诸报道的唯一一例 2 维的中性铜(I)卤层结构
Fig.8 Unique two-dimensional sheet of neutral copper halide reported previously

1.4 三维的铜(I)卤中性簇

迄今, 尚未有有关由铜卤自身所形成的具有三维网状结构的中性簇的报道。可以设想, 如果这样的化合物存在, 它应该是具有孔道结构的网络化合物。

2 有机分子桥联的中性铜(I)卤配位聚合物

近来, 以具有桥联性质的有机刚性配体与金属形成的配合物为建筑块, 构筑具有特殊拓扑结构的非致密相, 屡有报道。最近, 这一思想也被成功运用于铜卤素簇的合成。一旦单齿或是多齿螯合配体被桥联配体所替代, 孤立的铜卤簇或是低维聚合物将被连接起来, 形成更高维的配位聚合物; 也有形成新颖的铜卤簇的可能。图 9 所示为已经使用的各种类型的有机配体。

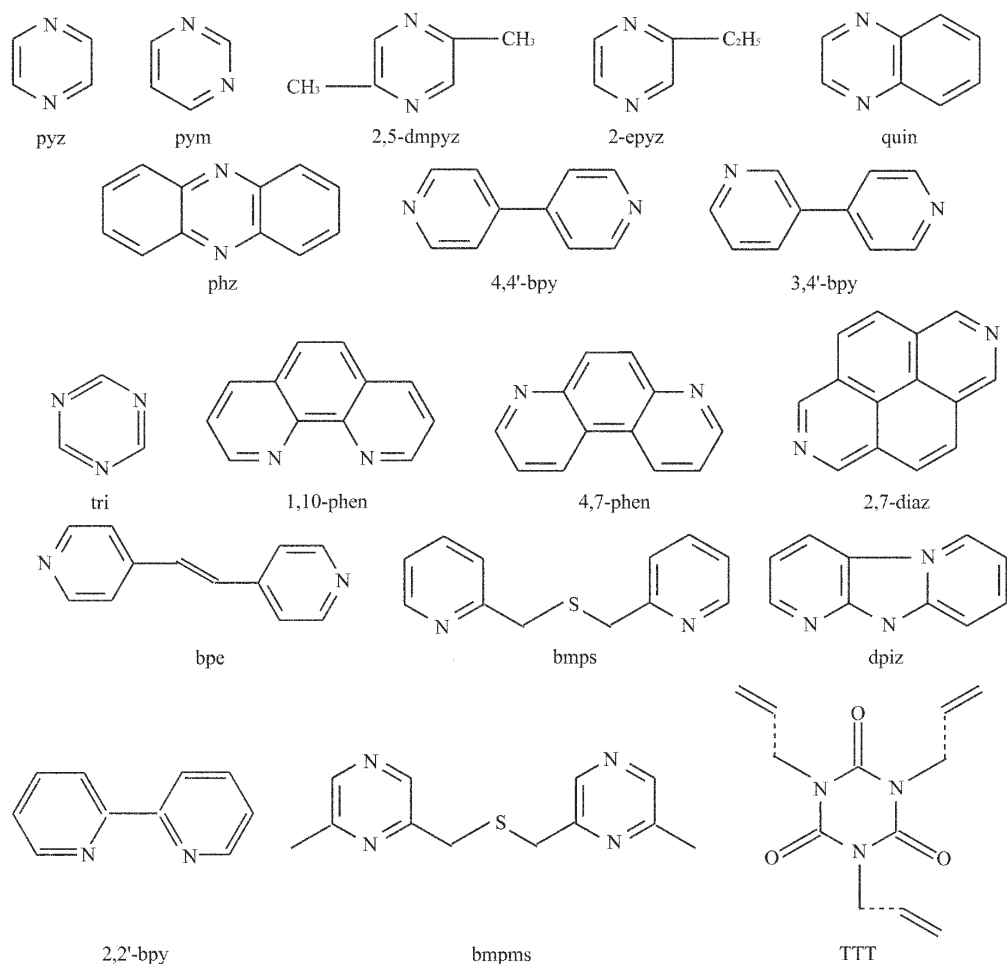


图 9 有机配体

Fig.9 Organic ligands

2.1 一维链状配位聚合物

桥联配体连接已知的孤立的铜卤簇如菱形的二聚体 $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{phz})]^{[16]}$ 、椅式的四聚体 $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{pyn})_5]^{[17]}$ 和立方烷型的四聚体 $[\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{TTT})_2]$ [见图 10(a)] $^{[18]}$ 成链状聚合物的均有报道；而连接已知的铜卤链成链状配

位聚合物的也有一例报道：如 $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{bmps})]$ 的链结构由配体 bmps 桥连两条“城墙”链而形成[图 10(b)] $^{[19]}$ 。配体 2-epyz 构筑链状聚合物 $[\text{Cu}_3\text{Br}_3(2\text{-epyz})_2]^{[20]}$ 的同时，产生了新的孤立的铜溴簇：六方形的三核簇 Cu_3Br_3 ，椅式构型[图 10(c)]。

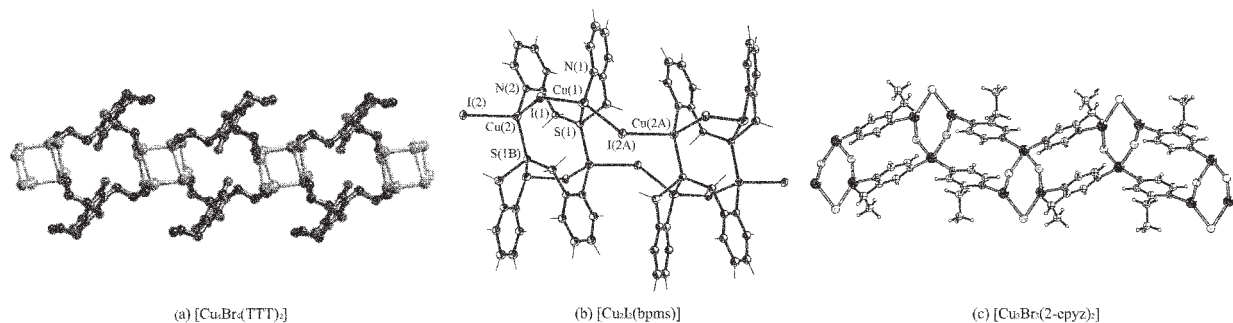


图 10 1 维的配位聚合物

Fig.10 One-dimensional coordination polymers

2.2 二维层状配位聚合物

较为常见的就是有机分子桥连锯齿链或是楼梯链成二维层状聚合物[图 11(a)和图 11(b)]所示。桥联锯齿链的代表化合物是 $[\text{CuX}(\text{pyz})]$ ($\text{X}=\text{Cl}^{[21]}, \text{Br}^{[22]}$)和 $[\text{CuI}(2,7\text{-diaz})]^{[23]}$ 。桥联楼梯链的代表化合物是 $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{quin})]^{[22,23]}$ 、 $[\text{Cu}_2\text{X}_2(4,4'\text{-bpy})]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}^{[24]}, \text{I}^{[23]}$)、 $[\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{pyz})]$ ($\text{X}=\text{Cl}^{[25]}, \text{Br}^{[26]}, \text{I}^{[23]}$)、 $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{bpe})]$ 、 $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{pym})]$ 、 $[\text{Cu}_2\text{I}_2(4,7\text{-phen})]^{[23]}$ 、 $[\text{Cu}_2\text{X}_2(2,5\text{-dmpyz})]$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}^{[27]}$)、 $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(2\text{-epyz})]^{[20]}$ 和 $[\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{phz})]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}^{[16]}$)。而化合物 $[\text{CuCl}(4,4'\text{-bpy})]^{[28]}$ 、 $[\text{CuBr}(3,4'\text{-bpy})]^{[29]}$ 和 $[\text{CuI}(\text{dtpcp})]$ ($\text{dtpcp}=2,11\text{-dithia [3.3]paracyclophane}^{[30]}$)展示了如图 11(c)所示的层模式:首先,配体连接菱形的二聚体成链;接着,组成菱形的每个 Cu(I)反向分别同另一个桥联配体配位,进而以配体为桥,同邻近的链连接成层。另外,还有几种较为特殊的层状化合物见诸报道(见图 12),如 2,5-dmpyz 桥联孤立的二聚体形成的二维层(图 12a)^[27],其成层原因在于组成菱形的是四面体的 Cu(I)。而 2 种特殊的多功能桥联配体 bmpms 和 TTT 的使用,成功获得了两种新型层状聚合物 $[\text{Cu}_6\text{I}_6(\text{bmpms})_2]$ (图 12b)^[31]和 $[\text{Cu}_6\text{Br}_6(\text{TTT})_2]$ (图 12c)^[18]。令人心悦的是两个核数超过 4 的铜(I)卤簇的产生:梯型的六聚体 Cu_6I_6 和六棱柱型的六聚体 Cu_6Br_6 。

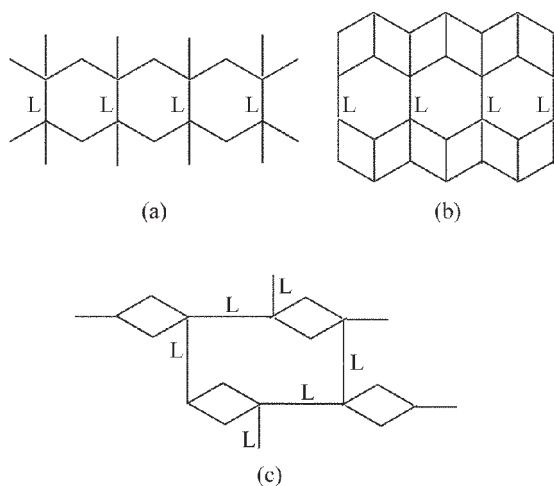


图 11 有机配体桥连孤立的簇或 1 维的链所形成的三种 2 维层模式

Fig.11 Three layer modes formed via organic bridging ligands linking the discrete clusters or one-dimensional chains

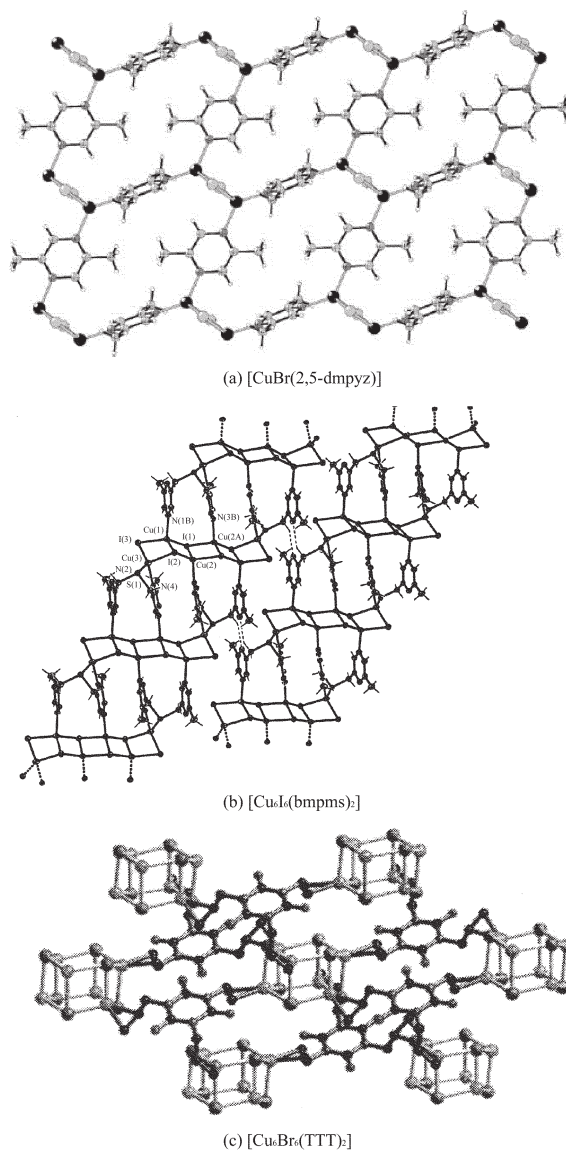


图 12 2 维的配位聚合物层

Fig.12 Two-dimensional coordination polymers

2.3 三维网络配位聚合物

具有三维网络结构的化合物也有零星报道(见图 13)。1999 年,英国人 Black 使用三齿桥连配体三嗪合成出 4 个三维化合物^[10]。化合物 $[\text{Cu}_3\text{X}_3(\text{tri})]$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$)的三维网络由三嗪连接“筒”型的 $[\text{Cu}_3\text{X}_3]_\infty$ 链而形成(图 13a);化合物 $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{tri})]$ 的三维网络由三嗪以二齿的模式连接类“城墙”层而形成(图 13b);化合物 $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{tri})]$ 的三维网络由每个三嗪连接一条“筒”型链和两条“城墙”链繁衍而形成(图 13c)。2002 年,德国人 Näther 分别使用 2,5-dmpyz 和 2-epyz 成功获得两个三维化合物 $[\text{CuCl}(2,5\text{-dmpyz})]$ (图 13d)^[27]和

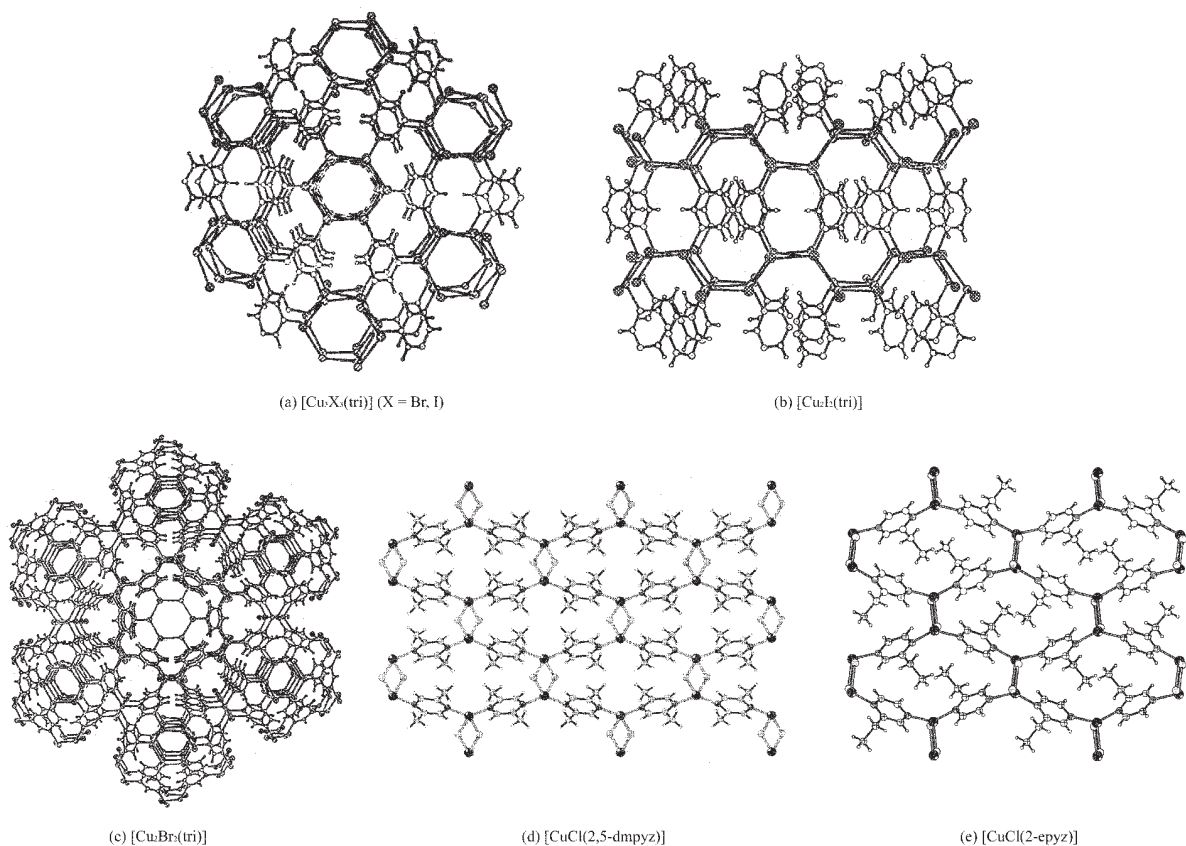


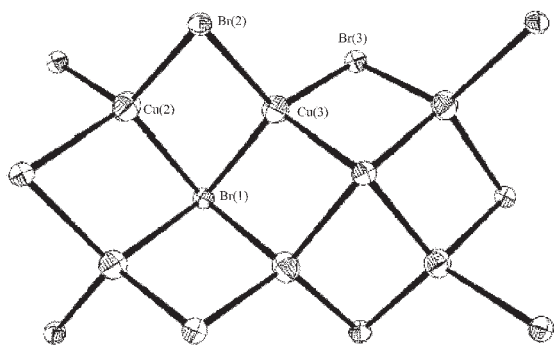
图 13 3 维的配位聚合物网络

Fig.13 Three-dimensional network coordination polymers

$[\text{CuCl}(2\text{-epyz})]$ (图 13e)^[20]: 首先, 配体桥联(CuCl)链(前者为锯齿链, 后者为“城墙”链)成层, 同时, 层间邻近的(CuCl)链通过共价的 Cu-Cl 键相互作用将化合物组装成三维网络。

3 金属配合物阳离子作为桥联接低维聚合物形成高维聚合物

d^9 组态的 Cu(II) 由于姜-泰勒效应, 八面体场能级重排, 分裂成四方场。因此, Cu(II) 化合物中多存在着较弱的 Cu-X 半配位键 (指轴向较长的 Cu-X 键), 可被利用繁衍低维化合物形成高维聚合物。属于这一类型的化合物已有些许报道, 如聚合物 $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{CuI}_2]_2$ ^[32], $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Cu}_2\text{I}_4]$ 和 $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Cu}_3\text{Br}_7]$ ^[33]。近来, Zubietta 科研小组使用混价的 Cu 作为前驱, 以 2,2'-bpy 辅助, 用水热法合成出一个以菱形的二核铜(II)氧簇为桥的二维层状化合物 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(2,2'\text{-bpy})_2][\text{Cu}_4\text{Br}_6]$ ^[34]。图 14 所示为 $[\text{Cu}_4\text{Br}_6]^{2-}$ 阴离子链结构, 其由两条共边的 CuBr_4 四面体链共边繁衍而成, 链中的 Br 采取四棱锥形的 μ_4 -桥连方式。

图 14 1 维 $[\text{Cu}_4\text{Br}_6]^{2-}$ 链Fig.14 Chain structure of anion $[\text{Cu}_4\text{Br}_6]^{2-}$

我们研究小组同样以混价的铜为前驱, 以 1, 10-phen 替代 2,2'-bpy, 且采用水热技术, 首次合成出 1 个以四核的铜(II)氧簇为桥的二维层状化合物 $[\text{Cu}_4(\text{OH})_4(1,10\text{-phen})_4][\text{Cu}_8\text{Br}_{12}]$ (6)(见图 15)。所有不带对称码的原子组成该化合物的不对称单元, 并通过一个对称中心形成单胞(空间群 $P\bar{1}$)。单胞间存在着两种相互作用: 首先, 通过 $\mu_2\text{-Br}(6)$ 单胞被连接成链; 其次, 邻近的链通过 $\mu_3\text{-O}(2)$ 繁衍成层。具体的

是:组成 $[\text{Cu}_8\text{Br}_{12}]^+$ 链的 4 个 Cu(I)中,Cu(3)和 Cu(6)采取平面三角形构型,而 Cu(4)和 Cu(5)处于四面体场中;6 个溴离子中,Br(1),Br(5)和 Br(6)是 μ_2 -Br,而 Br(2),Br(3)和 Br(4)是三角锥型的 μ_3 -Br。作为桥的铜氧簇采取椅式构型,簇由 2 个独立的 Cu(II)组成,皆采取四棱锥构型。

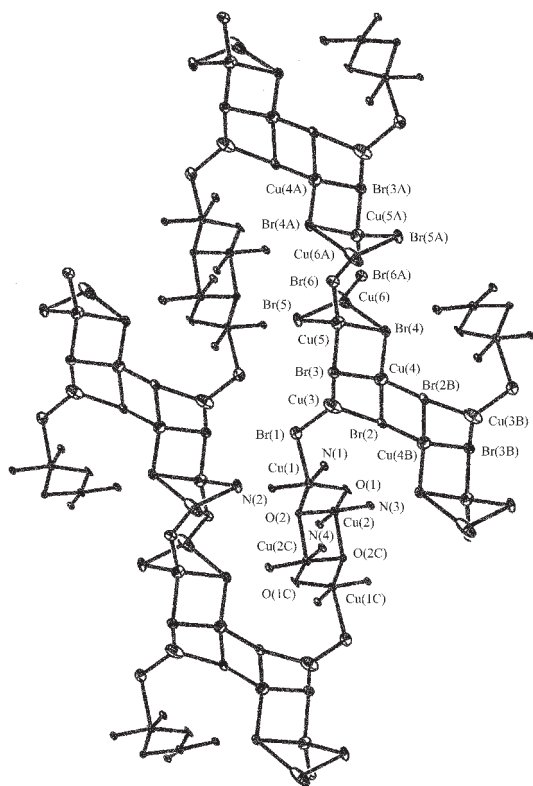
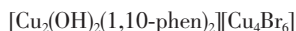


图 15 化合物 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(1,10\text{-phen})_2][\text{Cu}_4\text{Br}_6]$ 的二维层

Fig.15 Two-dimensional sheet of compound



一种新型的配体的使用将合成出一个系列的铜(I)卤簇化合物,如我们研究小组所选择的 1,10-phen 分子,所形成的铜(I)卤簇骨架可能是已知的,也有可能是新型的;单齿配体辅助的银卤簇已有报道,但是卤化银与多齿螯合或者是桥连配体的反应,尚较少研究。尽管铜卤簇的结构有较多的报道,但很少涉及性能的研究。因此,寻觅新型的有机配体、定向设计合成银卤簇化合物、以及探索铜卤簇的功能特性,是今后这一领域的发展方向之一。

参 考 文 献

[1] Yu J. H., Jia H. B., Pan L. Y., Yang Q. X., Wang T. G., Xu J. Q., Cui X. B., Liu Y. J., Li Y. Z., Lu C. H., Ma T. H. J.

Solid State Chem., **2003**,**175**,152.

[2] (a)Skelton B. W., Waters A. F., White A. L. *Aust. J. Chem.*, **1991**,**44**,1207;

(b)Rath N. P., Maxwell J. L., Holt E. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**,2449;

(c)Rath N. P., Holt E. M., Tanimura K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**,2303.

(d)Yu J. H., Lu Z. L., Xu J. Q., Bie H. Y., Lu J., Zhang X. *New J. Chem.*, **2004**,**28**,940.

[3] (a)Churchill M. R., Kalra K. *Inorganic Chemistry*, **1973**,**13**, 1065;

(b)Rath N. P., Holt E. M., Tanimura K. *Inorg. Chem.*, **1985**, **24**,3934;

(c)Schramm V. *Inorg. Chem.*, **1978**,**17**,714;

(d)Raston C. L., White A. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**,2153;

(e)Dyason J. C., Healy P. C., Engelhardt L. M., Pakawatchai C., Patrick V. A., Raston C. L., White A. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**,831.

[4] (a)Churchill M. R., Kalra K., Donovan D. J. *Inorganic Chemistry*, **1975**,**14**,617;

(b)Nardin G., Randaccio L. *Acta Cryst.*, **1974**,**B30**,1377.

[5] (a)Healy P. C., Pakawatchai C., White A. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**,2531;

(b)Pallenberg A. J., Koenig K. S., Barnhart D. M. *Inorg. Chem.*, **1995**,**34**,2583.

[6] Nartin G., Randaccio L., Zangrando E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**,2566.

[7] Yu J. H., Xu J. Q., Ye L., Ding H., Xu J. N., Jia H. B., Wang T. G., Mu Z. C., Yang G. D. *Journal of Cluster Science*, **2003**,**14**,1.

[8] Yu J. H., Shi Z., Xu J. Q., Chu D. Q., Jing W. J., Ding H., Hua J., Xu J. N., Cui X. B., Wang T. G., Zhang L. J., Li C. B., Zeng Q. X. *Polish J. Chem.*, **2001**,**75**,1785.

[9] (a)Aakeröy C. B., Beatt A. M., Leinen D. S., Lorimer K. R. *Chem. Commun.*, **2000**,935;

(b)Aakeröy C. B., Beatt A. M., Lorimer K. R. *J. Chem. Soc., Dalton Thans.*, **2000**,3869;

(c)Yu J. H., Xu J. Q., Ye L., Ding H., Jing W. J., Wang T. G., Xu J. N., Jia H. B., Mu Z. C., Yang G. D. *Inorganic Chemistry Communications*, **2002**,**5**,572.

[10]Black A. J., Brooks N. R., Champness N. R., Cooke P. A., Deveson A. M., Fenske D., Hubberstey P., Li W. S., Schröder M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**,2103.

[11]Lu J. Y., Cabrera B. R., Wang R. J., Li J. *Inorg. Chem.*, **1998**,**37**,4480.

[12]Massaux M., Ducreux G., Chevalier R., Le Bihan M. T. *Acta*

- Crystallogr. Sect. B*, **1978**, **34**, 1863.
- [13] Healy P. C., Kildea J. D., Skelton B. W., White A. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1983**, 1905.
- [14] Yu J. H., Shi Z., Xu J. Q., Cui X. B., Ding H., Jing W. J., Chu D. Q., Hua J., Xu J. N., Wang T. G. *Chinese Journal of Chemistry*, **2002**, **20**, 560.
- [15] Begley M. J., Eisenstein O., Hubberstey P., Jackson S., Russell C. E., Walton P. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 1935.
- [16] Munakata M., Kuroda-Sowa T., Maekawa M., Honda A., Kitagawa S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 2771.
- [17] Graham A. J., Healy P. C., Kilden J. D., White A. H. *Aust. J. Chem.*, **1989**, **42**, 177.
- [18] Xue X., Wang X. S., Xiong R. G., You X. Z., Abrahams B. F., Che C. M., Ju H. X. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2002**, **41**, 2944.
- [19] Caradoc-Davies P. L., Hanton L. R., Hodgkiss J. M., Spicer M. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1581.
- [20] Näther C., Jeß I. *Journal of Solid State Chemistry*, **2002**, **169**, 103.
- [21] Moreno J. M., Suarez-Varela J., Colacio E., Avila-Rosón J. C., Hidalgo M. A., Martin-Ramos D. *Can. J. Chem.*, **1995**, **73**, 1591.
- [22] Graham P. M., Pike R. D., Sabat M., Bailey R. D., Pennington W. T. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**, 5121.
- [23] Black A. J., Brooks N. R., Champness N. R., Cooke P. A., Crew M., Deveson A. M., Hanton L. R., Hubberstey P., Fenske D., Schröder M. *Cryst. Eng. Comm.*, **1999**, **2**, 181.
- [24] Lu J. Y., Cabrera B. R., Wang R. J., Li J. *Inorg. Chem.*, **1999**, **38**, 4608.
- [25] Kawata S., Kitagawa S., Kumagai H., Iwabuchi S., Katada M. *Inorganica Chimica Acta*, **1998**, **267**, 143.
- [26] Persky N. S., Chow J. M., Poschmann K. A., Lacuesta N. N., Stoll S. L., Bott S. G., Obrey S. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**, 29.
- [27] Näther C., Greve J., Jeß I. *Solid State Science*, **2002**, **4**, 813.
- [28] Yaghi O. M., Li G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, **34**, 207.
- [29] Fan H. K., Raj S. S. S., Xiong R. G., Zuo J. L., Yu Z., Zhu X. L., You X. Z. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1711.
- [30] Munakata M., Wu L. P., Kuroda-Sowa T., Maekawa M., Suenaga Y., Nakaqawa S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 1525.
- [31] Amooore J. J. M., Hanton L. R., Spicer M. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**, 1056.
- [32] Freckmann B., Tebbe K. F. Z. *Naturforsch.*, **1980**, **B35**, 1319.
- [33] Hammond R. P., Chesnut D. J., Zubieta J. A. *Journal of Solid State Chemistry*, **2001**, **158**, 55.
- [34] Hammond R. P., Cavaluzzl M., Haushalter R. C., Zubieta J. A. *Inorg. Chem.*, **1999**, **38**, 1288.

Structural Units and Coordination Polymer Chemistry of Neutral Copper(I) Halide Cluster

YU Jie-Hui BIE Hai-Ying XU Ji-Qing* WANG Tie-Gang

(College of Chemistry and State Key Laboratory of Inorganic

Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Copper halide clusters show a variety of frameworks in the structure chemistry. On one hand, with the monodentate or bidentate chelate organic ligands as the ancillary ones, copper(I) halides can form oligomeric (normally dimers or tetramers) and polymeric (zigzag or staircase chains) frameworks themselves. On the other hand, once the ligands possess bridging nature, these discrete clusters, 1-dimensional or 2-dimensional polymers will be further propagated into high-dimensional sheets or networks. Based on the literature and our group's works, this article introduces mainly the evolutive survey of copper(I) halide clusters in the structure chemistry.

Keywords: neutral copper(I) halide cluster coordination polymer organic bridging ligand