



Mo(W)/Cu(Ag,Au)/S 原子簇聚合物的研究进展

张有才¹ 梁凯¹ 陈秋云² 郑和根^{*,1,3} 忻新泉¹

(¹ 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

(² 黄山学院化学系, 黄山 245021)

(³ 结构化学国家重点实验室, 中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350002)

摘要: 本文将 Mo(W)/Cu(Ag,Au)/S 原子簇聚合物分成了四类, 简要的总结了近年来在这类原子簇聚合物的构筑方面的一些成果, 以期找到这类原子簇聚合物构筑的规律, 并在此基础上对这类原子簇聚合物的构筑进行了展望。另外, 本文还介绍了这类原子簇聚合物的三阶非线性光学性质的研究进展, 并展望了其今后进一步研究的方向。

关键词: 原子簇化合物; 聚合物; 三阶非线性光学性质

中图分类号: O614.61; O614.12; O612.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)06-0783-09

Recent Progress on Mo(W)/Cu(Ag,Au)/S Heterothiometallic Polymeric Clusters

ZHANG You-Cai¹ LIANG Kai¹ CHEN Qiu-Yun² ZHENG He-Gen^{*,1,3} XIN Xin-Quan¹

(¹ State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

(² Department of Chemistry, Huangshan College, Huangshan 245021)

(³ State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Science, Fuzhou 350002)

Abstract: Mo(W)/Cu(Ag,Au)/S polymeric clusters with many fascinating configurations can be prepared by liquid or solid state reaction methods. In this contribution, Mo(W)/Cu(Ag,Au)/S polymeric clusters are categorized into four main groups: (1) cluster monomers; (2) one-dimensional chains; (3) two-dimensional sheets; (4) three-dimensional networks. They are discussed in detail respectively with an outline of the recent accomplishments on the construction of these polymeric clusters. Moreover, results from recent studies suggest that polymerization can provide an enhancement of optical effects, in further to develop this research field, a tour of constructing these polymeric clusters is embarked on by employing various organic ligands as linkers. The effect of factors such as skeletons, heavy metals, polymerization and ligands is summarized on the nonlinear optical properties of polymeric clusters and the attractive building blocks (pentanuclear square blocks and tetranuclear nest-shaped blocks) for polymeric systems. The future prospects on the construction and NLO properties of these polymeric clusters are briefly described.

Key words: cluster compounds; polymers; nonlinear optical properties

近年来, 基于配位共价键的配位聚合物因其在催化、传导、多孔以及磁性材料中具有潜在的应用价

值而日益成为晶体工作者研究的一个非常重要的领域^[1]。文献中报道的配位聚合物大多是以金属离子

收稿日期: 2005-02-20。收修改稿日期: 2005-04-28。

国家自然科学基金资助项目(No.20171020, 10104007)。

*通讯联系人。E-mail: zhenghg@nju.edu.cn

第一作者: 张有才, 男, 24岁, 硕士; 研究方向: 原子簇聚合物化学。

为节点,有机配体为桥,通过金属离子和各种有机配体反应而形成一维、二维或三维等多种多样的结构。但是以原子簇化合物单体为节点的配位聚合物(图1)的报道却很少,这类聚合物因为结合了超分子和原子簇化合物的性质而成为目前研究的热点之一。

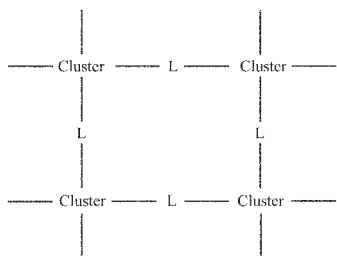


图 1 原子簇聚合物结构示意图

Fig.1 A scheme of polymeric cluster

Mo(W)/Cu(Ag,Au)/S 原子簇化合物由于其多变

的结构和生物活性以及在催化反应中良好的催化性能而得到迅猛发展^[2]。过去的 20 年中,人们合成并研究了约 300 多个含有 $[MXS_3]^{2-}$ ($M=Mo, W; X=O, S$) 单体的原子簇化合物^[3]。在合成中,一般用含硫金属盐单元 $[MXS_3]^{2-}$ 和中性化合物 $M'X'$ ($M'=Cu^+, Ag^+, Au^+; X'=Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NCS^-$) 通过配体的配位作用而得到。由于 X' 的桥联效应,一个 $[MXS_3]^{2-}$ 四面体单元通过直接与 M' 或 $M'X'$ 结合最终可以形成从二核到十核的原子簇化合物骨架结构(图 2)。由于存在着可以作为电子接受体的异核金属(M')和可以作为电子给予体的硫族元素(O,S),这个异核金属化过程可以看作是原子簇聚合物前驱体的形成过程。前驱体的配位层如图 3 所示,从中可以看出,骨架配体主要是些在内层与中心金属 M 结合的硫族元素(O,S),而外围配体(卤离子、 CN^- 、 NCS^- 或一些有机多齿配体)

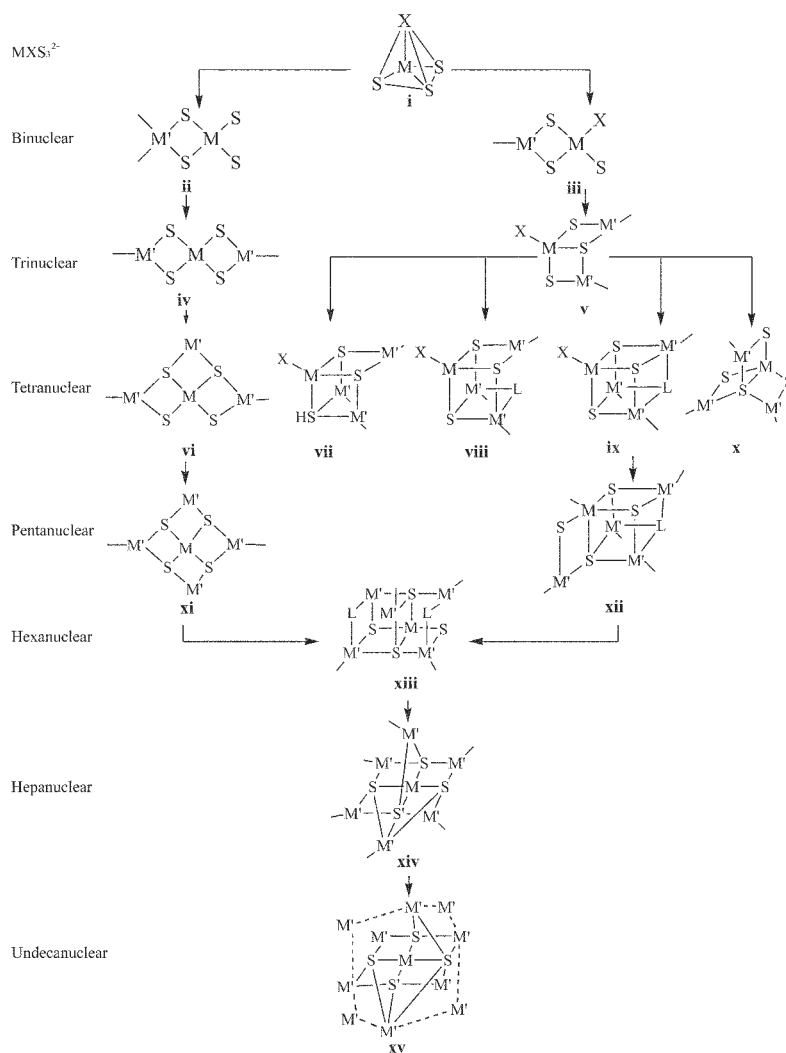


图 2 作为构建单元的 15 个原子簇化合物骨架

Fig.2 Fifteen cluster blocks as fundamental building units

则主要在外层与 M' 配位。前驱体通过分子间配位作用可进一步聚合形成原子簇聚合物,聚合的过程与前驱体的骨架及其外围的配体都有很大关系。一般来说,Mo(W)/Cu(Ag,Au)/S 原子簇聚合物可以分为下面四大类:簇合物单体、一维(1D)长链、二维(2D)层状、三维(3D)网状。

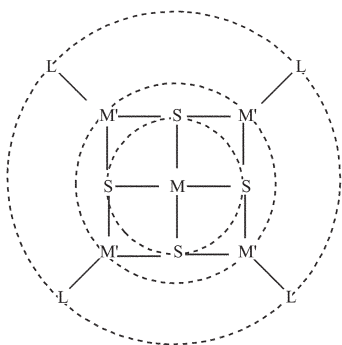


图3 异核含硫金属原子簇化合物的配位层

Fig.3 Coordination spheres in heterothiometallates

自1994年首次发现一些含硫原子簇化合物具有较好的三阶非线性光学性质以来^[4],人们系统地研究了Mo(W)/Cu(Ag,Au)/S原子簇化合物的几何结构、不同取代配体与其三阶非线性光学性质的关系,总结出影响过渡金属含硫原子簇化合物三阶非线性光学性质的4个因素:(1)骨架结构效应,即原子簇化合物的光学非线性、自聚焦和自散焦性质随骨架结构变化而变化;(2)重原子效应,即较重原子构成的骨架比较轻原子构成的同样骨架有更好的三阶非线性光学性质;(3)聚合效应,即原子簇聚合物较原来的原子簇化合物单体有更好的非线性光学性质;(4)配体效应,即外围配体对其三阶非线性光学性质有一定的影响。本文将简要介绍近期在Mo(W)/Cu(Ag,Au)/S簇聚合物的合成以及其三阶非线性光学性质的研究等方面的一些进展。

1 簇合物单体

Mo(W)/Cu(Ag,Au)/S原子簇单体大致可以分为三类: $[MS_4M'_n]$ ($n=1\sim10$) (如 $(Bu_4N)_3[MoS_4Ag_3BrI_3]$ ^[5]); $[MOS_3M'_n]$ ($n=1\sim3$) (如 $(Et_4N)_2[(CuCN)MoOS_3]$ ^[6], $[WOS_3Cu_2(PPh_3)_4]$ ^[7]); $[M_m(XS_3)_a(S_4)_bM'_n]$ ($m=2\sim8, n=1\sim12, a=0\sim4, b=0\sim4, X=O, S$) (如 $(Et_4N)_4[WS_4Cu_{10}Br_{12}]$ ^[8], $(Et_4N)_2[Mo_2Cu_5O_2S_6(S_2CNMe_2)_3]$ ^[9])。

值得关注的是鸟巢状四核原子簇单体(如 $(Pr_4N)_3[MS_4Cu_3Cl_5]$ ($M=Mo, W$) **1a**^[10]; $[MOS_3Cu_3(4-pic)_6]Br$ ($M=$

Mo, W) **1b**^[11])(图4, **1a**、**1b**)和平面五核原子簇单体(如 $(Et_4N)_3[Cu_4(NCS)_5WS_4]$ **1c**^[12]; $[MS_4Cu_4(SCN)_2(Py)_6]$ ($M=Mo, W$) **1d**^[13])(图4, **1c**、**1d**),它们是原子簇聚合物的主要构筑单元。

原子簇单体 $(Et_4N)_2[(WS_4)Ag_8(SBu-t)_8]$ **1e**^[14](图4, **1e**)中,8个Ag通过2个 Ag_4 平面形成1个扭曲的八元环。平面五核原子簇单体 $(Et_4N)_2[WS_4(CuBp)_4]$ ($Bp=H_2B(pyrazolyl)_2$) **1f**^[15](图4, **1f**)是由4个CuBp单元和1个 WS_4 单元通过S桥联而构成,4个Cu均采用四配位方式。若用配体 Me_2NCS_2 代替Bp,就可得到结构类似的原子簇单体 $(Et_4N)_2[MoCu_4S_4(S_2CNMe_2)_4]$ ^[16]。原子簇单体 $(Bu_4N)_2[MoOS_3)_4Cu_{12}(dtp)_6]$ ($dtp=diethyldithiophosphato$) **1g**^[17](图4, **1g**)中含有4个类立方烷状结构的 $[MoOS_3Cu_3]$ 单元,其中的2个单元通过 μ_4-S 形成1个封闭的双立方烷状结构的 $[Mo_2O_2S_6Cu_6]^{2+}$ 单元,6个dtp-分别采用单齿和双齿配位方式在Cu间形成桥联。

$[MoO_{0.75}S_{3.25}Cu_3Cl(bipy)_2]$ **1h**^[18]和 $[WOS_3Cu_3Br(bipy)_2]$ **1i**^[19](图4, **1h**、**1i**)是2个含2,2'联吡啶配体的具有鸟巢状结构的原子簇单体。在这2个化合物中,1个Cu采用三配位的方式,另2个Cu采用四面体配位方式。该结构有别于其他含 $[MOS_3Cu_3]$ 的鸟巢状原子簇单体,如在 $[MOS_3Cu_3X(Py)_3]$ ($X=I, SCN, Br$)^[20-22](图4, **1j**)鸟巢状原子簇单体结构中,3个Cu均为四面体配位。化合物**1h**和**1i**都具有较好的三阶非线性光学性质,其性质可与其他类型原子簇单体相比拟。

$(n-Bu_4N)_3[MoS_4Ag_3Cl_4]$ **1k**和 $(Et_4N)_3[WOS_3Cu_3I_4]$ **1l**^[23](图4, **1k**、**1l**)是2个具有立方烷结构的原子簇单体。化合物**1k**中 $[MoS_4Ag_3Cl_4]$ 是1个稍微扭曲的立方体,其4个金属原子和4个非金属原子是统计分布的。化合物**1l**中有2个不同的I原子。这2个原子簇单体都具有较强的光吸收效应,但它们折射效应都很弱。

2个含 PPh_2Py 的原子簇单体 $[MAu_2S_4(Ph_2Py)_2]$ ($M=Mo, W$) **1m**^[24](图4, **1m**)具有相同的分子结构,都由2个 $[Au(Ph_2Py)]$ 基团通过1个 $[MS_4]$ ($M=Mo, W$)联结成为线型结构。化合物 $[MoAu_2S_4(Ph_2Py)_2]$ 具有微弱的三阶非线性光学性质,化合物 $[WAu_2S_4(Ph_2Py)_2]$ 具有较强的非线性光学吸收和自聚焦效应,说明较重原子构成的骨架比较轻原子构成的同样骨架有更好的三阶非线性光学性质,即表现为较强的重原子效应。

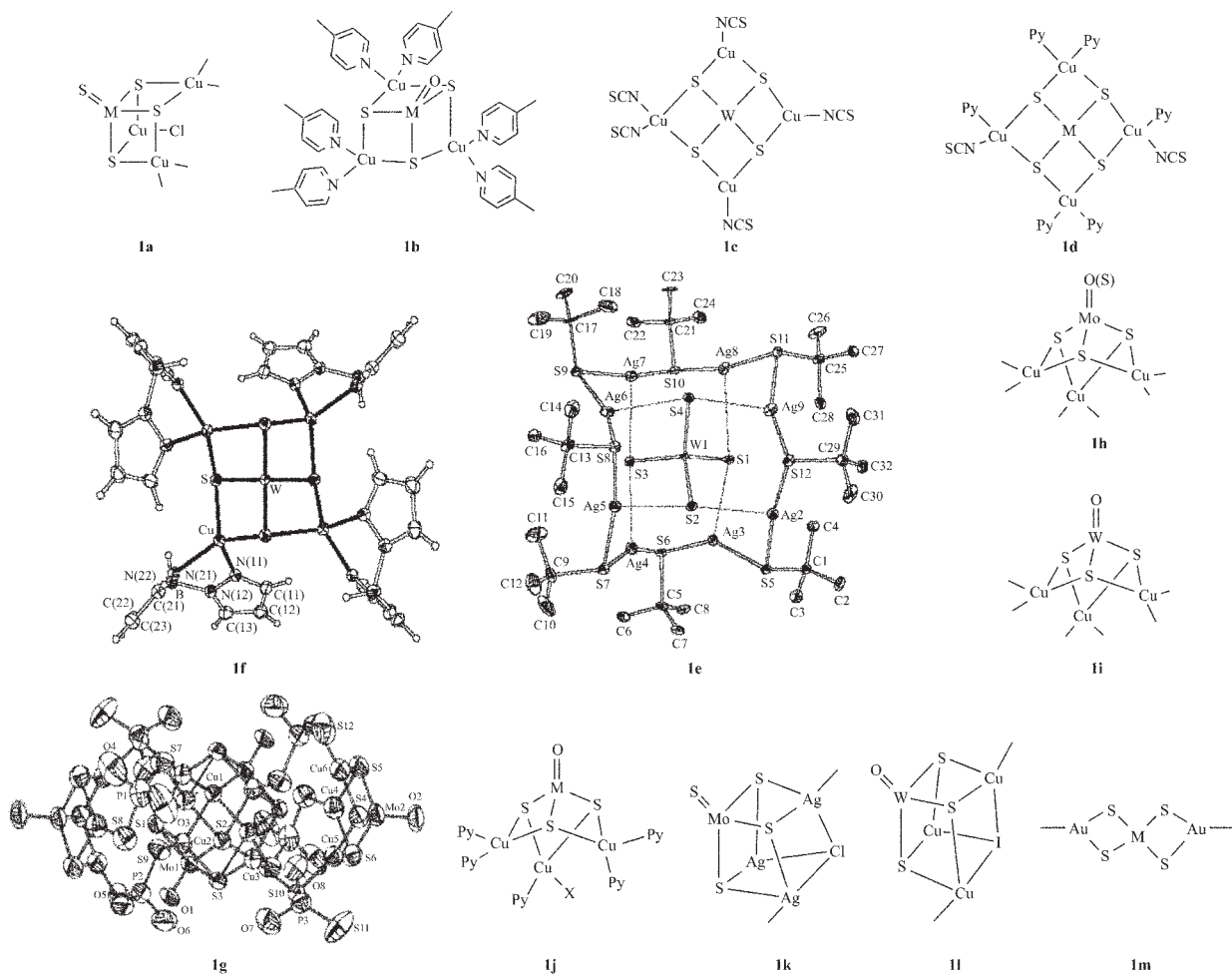


图 4 13 个原子簇化合物单体结构

Fig.4 Structures of thirteen cluster monomers

2 一维原子簇聚合物

已知的 Mo(W)/Cu(Ag, Au)/S 原子簇聚合物大部分都具有一维链状结构。根据它们构建模式的不同, 可以分为两类: 外围配体桥联聚合和骨架配体桥联聚合。

2.1 外围配体桥联聚合

卤离子、 CN^- 、 SCN^- 、bipy 和 dtp⁻ 是常见的构成原子簇聚合物的外围配体。其中, 卤离子为外围配体的原子簇聚合物一般为线性结构 ($[(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{WS}_3\text{Ag}_2\text{Br}]_n$ **2a**^[25], $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{MoS}_4(\text{CuBr})_4] \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ **2b**^[26]) (图 5, **2a**、**2b**), CN^- 为外围配体的原子簇聚合物容易形成 ZigZag 结构 ($[(\text{Me}_4\text{N})_2(\text{CuCN})_2\text{MoS}_4]_n$ **2c**^[27], $[\text{WOS}_3\text{Cu}_3(\text{CN})(\text{Py})_3] \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$ **2d**^[28]) (图 5, **2c**、**2d**), 而 SCN^- 为外围配体的原子簇聚合物则倾向于形成以簇合物二聚体为构筑单元的链状结构 ($\{(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{CuNCS})_3\text{WS}_4]\}_n$ **2e**^[29], $\{(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{Cu}_4(\text{NCS})_5\text{WS}_4]\}_n$ **2f**^[29]) (图 5, **2e**、**2f**)。

原子簇聚合物 $(\text{Et}_4\text{N})[\text{WS}_4\text{Cu}_4(\text{dtp})_3]_n$ (dtp=diethyl dithiophosphato) **2g**^[17] (图 5, **2g**) 中, 阴离子部分以平面五核原子簇单元 $[\text{WS}_4\text{Cu}_4]$ 为节点, 通过 3 个 dtp⁻ 桥联而形成一维长链。配体 dtp⁻ 有 2 种配位方式, 其中 2 个 dtp⁻ 分别与邻近的 $[\text{WS}_4\text{Cu}_4]$ 单元上 2 个 Cu 相联, 另外一个 dtp⁻ 则在邻近 $[\text{WS}_4\text{Cu}_4]$ 单元上的 4 个 Cu 之间形成双桥。

以 4,4'-联吡啶为桥联配体的一维链状原子簇聚合物 $\{(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{MoO}_2\text{S}_6\text{Cu}_6\text{Br}_4(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ **2h** 和 $\{(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{WO}_2\text{S}_6\text{Cu}_6\text{Br}_4(4,4'\text{-bipy})_3]\}_n$ **2i** (待发表结果) (图 5, **2h**、**2i**) 具有相似的结构, 阴离子部分分别以鸟巢状原子簇单元 $[\text{MoOS}_3\text{Cu}_3]$ 和 $[\text{WOS}_3\text{Cu}_3]$ 为构筑块, 4,4'-bipy 为桥联配体, 形成了有趣的 Zigzag 结构, 其中 4,4'-bipy 以单桥和平行双桥的方式交替相连, 这在一维配位聚合物的结构中是少有的, 显示了原子簇单体作为聚合物节点的独特之处。实际上, **2h** 和 **2i** 可以看作原子簇化合物骨架 **vii** 通过 4,4'-

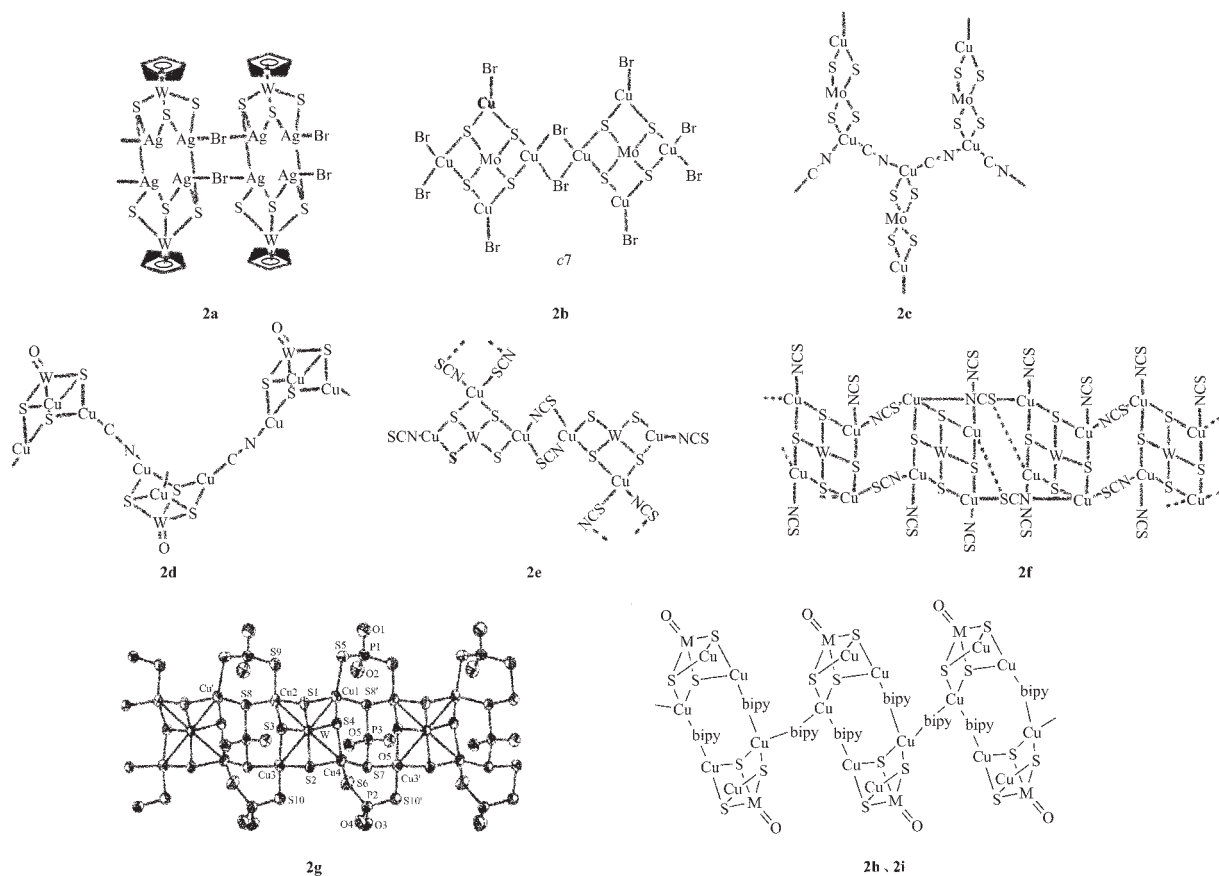


图5 8个外围配体桥联聚合形成的一维原子簇聚合物结构

Fig.5 Structures of eight peripheral ligands bridging assemblies

bipy桥联而得到。这2个原子簇聚合物均表现出较强的三阶非线性吸收和折射效应。**2h**表现为自散焦效应,而**2i**则表现出自聚焦效应。

2.2 骨架配体桥联聚合

含硫原子簇聚合物骨架中S作为配体有很多种

方式,包括: t -S, μ -S, μ_3 -S 和 μ_4 -S等。骨架配体S的多种多样配位方式带来了一维原子簇聚合物结构的多样性(如 $[\text{AgMS}_4 \cdot \gamma\text{-MePyH}]_n$ 和 $[\text{AgMoS}_4 \cdot \alpha\text{-MePyH}]_n$ ($M=\text{Mo}, \text{W}$) **2j**^[30](图6, **2j**)。原子簇聚合物 $[\text{Me}_4\text{N}]_2[(\text{WOS}_3\text{Ag})_2]$ **2k**^[31](图6, **2k**)中存在2个配位方式不同

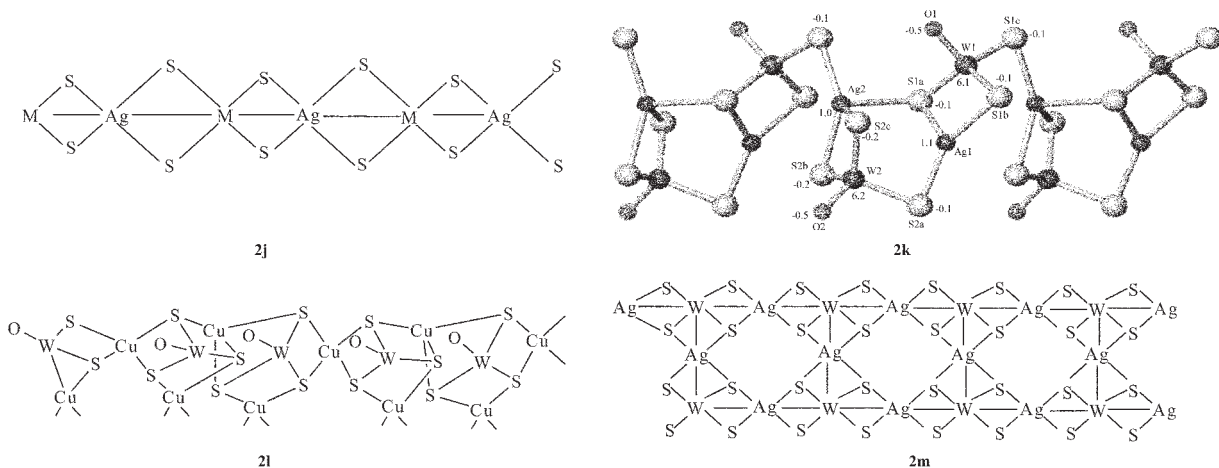


图6 4个以骨架配体桥联的原子簇聚合物

Fig.6 Four skeletal S ligands(μ -S) bridging assemblies

但结构相似的 $[\text{WOS}_3\text{Ag}]$ 单元,它们通过骨架 S 桥联而形成一维阴离子长链 $[(\text{WOS}_3\text{Ag})_2]^{2-}_n$ 。

$[\text{W}_2\text{O}_2\text{S}_6\text{Cu}_4(\text{NCMe})_4]_n$ **2l**^[32]和 $\{(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{W}_2\text{Ag}_3\text{S}_8]\}_n$ **2m**^[33](图 6, **2l**, **2m**)是 2 个以骨架 S 作为桥联配体的一维原子簇聚合物。在 **2l** 中,溶剂分子 MeCN 直接与 Cu 原子配位,这种配位方式在 Mo(W)/Cu(Ag, Au)/S 体系中第一次被发现。聚合物 **2l** 为一维螺旋状结构,在 W 原子处转折,其长链沿 *c* 轴方向伸展,可以看作是由原子簇化合物骨架 **vii** 通过共享 Cu 原子而聚合得到。聚合物 **2m** 为梯形结构,通过 Ag 桥联结起来形成双螺旋状结构,这个结构可以由原子簇化合物骨架 **i** 通过 S-桥和共享 Ag 原子而得到。原子簇聚合物 **2l** 和 **2m** 均具有良好的非线性光学性质,都表现为自聚焦效应。

3 二维原子簇聚合物

如同骨架配体桥联聚合的一维原子簇聚合物,具有多种配位方式的骨架 S 在各个方向延伸也可以形成二维原子簇聚合物(如 $[\text{Cu}_2\text{WS}_4]_n$ **3a**^[34])。二维原子簇聚合物中较常见的构筑单元是鸟巢状四核原子簇化合物骨架 **vii**(如 $\{(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{MOS}_3\text{Cu}_3(\mu_2\text{-I})_3]\}_n$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) **3b**^[35])和平面五核原子簇化合物骨架 **xi**(如 $\{(\text{Ph}_4\text{P})_2[(\text{CuNCS})_4\text{WS}_4]\}_n$ **3c**^[36])。另外,七核原子簇化合物骨架 **xiv** 也可以通过 $\mu_2\text{-X}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$)形成二维网状结构(如 $[\text{MoS}_4\text{Cu}_6\text{X}_4\text{Py}_4]_n$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) **3d**^[37])(图 7, **3a**~**3d**)。

$\{(\text{Et}_4\text{N})[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6\text{Cu}_6\text{I}_3(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ **3e**^[38](图 8, **3e**)是以鸟巢状原子簇单体 $(\text{Et}_4\text{N})[\text{MoOS}_3\text{Cu}_3\text{I}_3]$ 和双鸟巢状原子簇单体 $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cu}_6\text{I}_6]$ 为节点,通过 4,4'-bipy 桥联的二维原子簇聚合物。与作

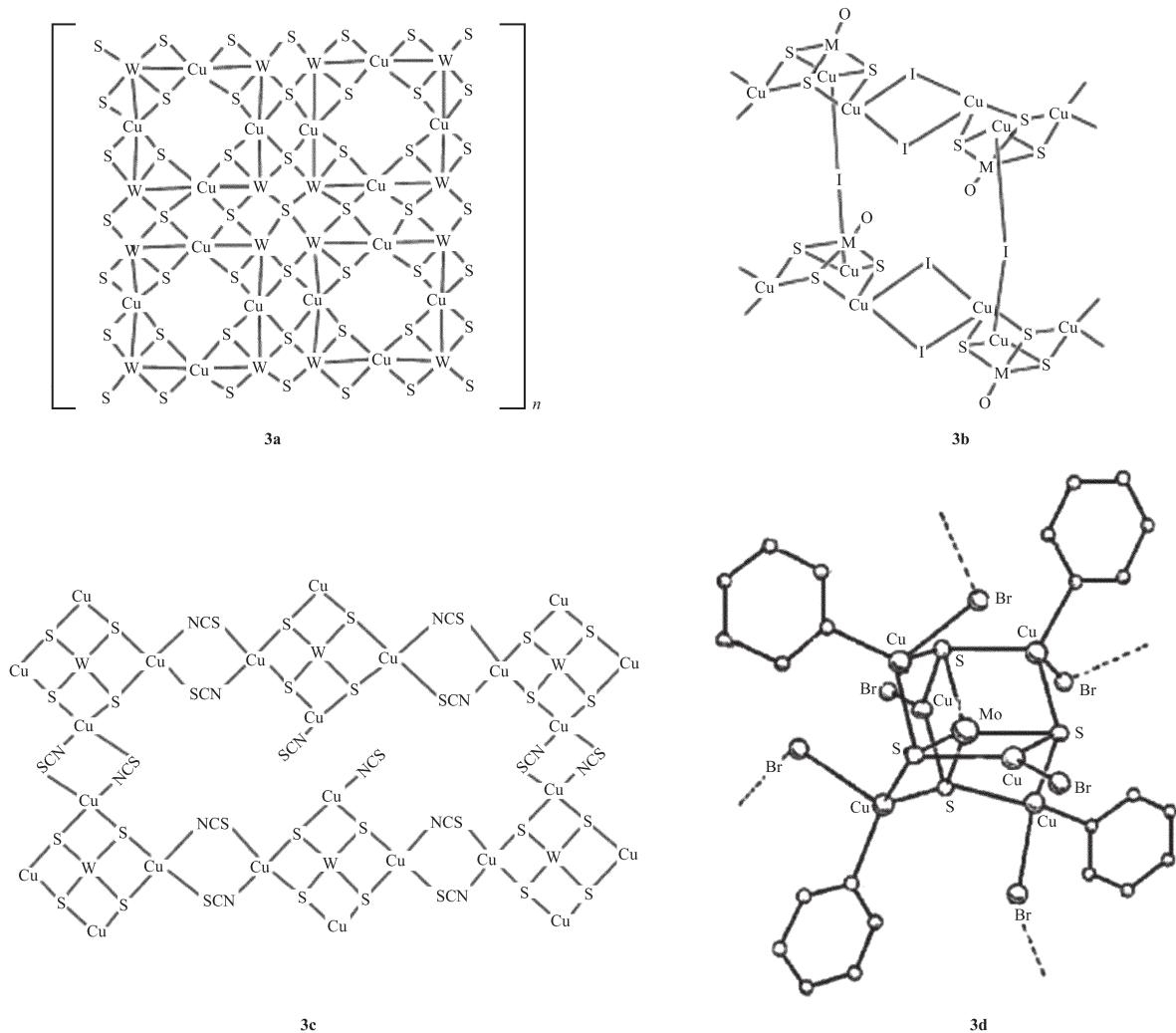


图 7 4 个二维网状原子簇聚合物结构

Fig.7 2D network in four polymeric clusters

为其构筑单元的原子簇单体相比,原子簇聚合物 **3e** 表现出更好的光限制效应。

$\{(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{MoOS}_3\text{Cu}_3(\mu_2\text{-I})_3]\}_n$ **3f**(图 8, **3f**)和 $\{(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{WOS}_3\text{Cu}_3(\mu_2\text{-I})_3]\}_n$ **3g**^[39]结构相似,分别以鸟巢状原子簇单元 $[\text{MoCu}_3\text{OS}_3]$ 和 $[\text{WCu}_3\text{OS}_3]$ 为节点,通过 $\mu_2\text{-I}$ 联接而形成二维结构。其中3个Cu均采用四配位方式,所有的I都作为 μ_2 -桥基。这2个原子簇聚合物虽具有相似的结构,却表现出不同的NLO行为。**3f**表现出自散焦,而**3g**则表现出自聚焦,这可能是由于重原子效应而产生的所谓的“光学转换”。

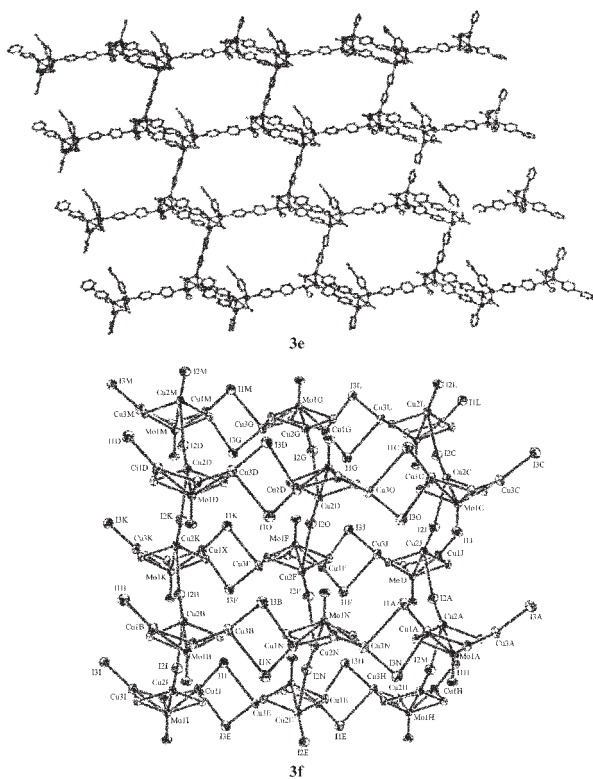


图8 二维网状原子簇聚合物 **3e** 和 **3f**

Fig.8 2D polymeric clusters **3e** and **3f**

二维三重交叉的原子簇聚合物 $[\{\text{MoO}_2\text{S}_6\text{Cu}_6(4,4'\text{-bipy})_3\text{I}_2\}_n]$ **3h**和二维层状原子簇聚合物 $[\{\text{W}_2\text{S}_8\text{Cu}_8\text{I}_4(\text{bpe})_2(\text{py})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ **3i**(待发表结果)(图 9, **3h**, **3i**)最近被合成出来。**3h**的阳离子部分以鸟巢状原子簇单元 $[\text{MoOS}_3\text{Cu}]$ 为构筑块,4,4'-bipy为桥联配体,形成了二维蜂窝状(6,3)结构,同时在整个晶胞中,发生了三重交叉。原子簇聚合物**3i**是中性的,分子以平面五核原子簇单元 $[\text{WS}_4\text{Cu}_4]$ 为构筑块,1,2-双(4-吡啶基)乙烷为桥联配体,形成了二维层状(4,4)结构,层与层之间互相交叠,无穿插现象发生。因此,**3h**和**3i**可以看作分别由原子簇化合物骨架 **vii** 和 **xi** 通过配

体桥联聚合而得到。两者的三阶非线性光学性质有所不同,**3h**表现出很弱的光吸收效应,而**3i**则表现出较强的光吸收和折射效应。

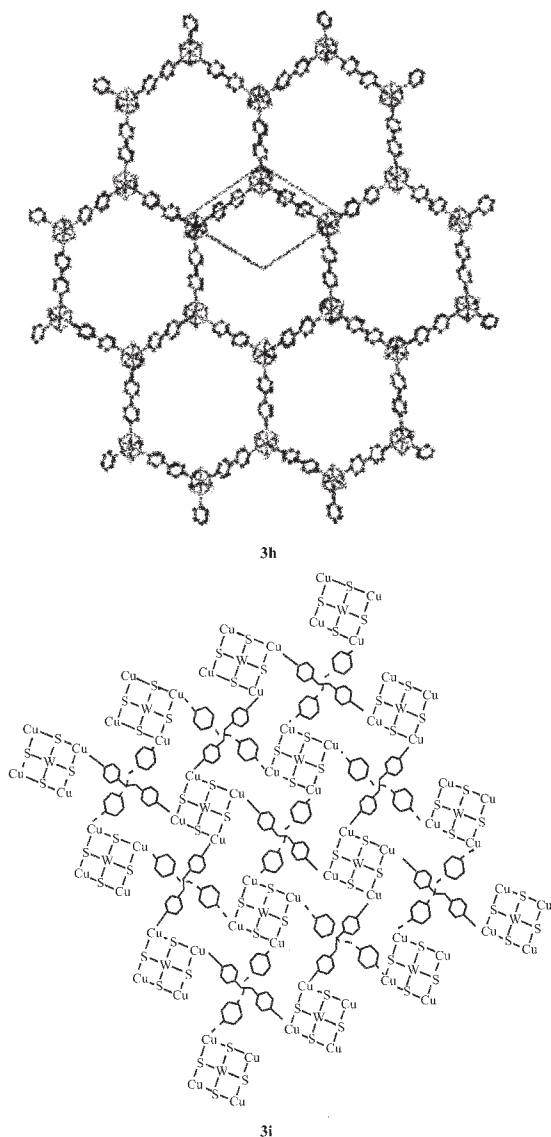


图9 二维原子簇聚合物 **3h** 和 **3i**

Fig.9 2D polymeric clusters **3h** and **3i**

4 三维原子簇聚合物

迄今为止报道的三维原子簇聚合物都是以平面五核原子簇化合物骨架 **xi** 为构筑块,如 $\{(\text{Me}_4\text{N})_2[(\text{CuNCS})_4\text{WS}_4]\}_n$ **4a**^[40]和 $\{(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{MS}_4)(\text{CuCN})_4]\}_n$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$) **4b-1**^[41](图 10, **4a**, **4b-1**)。**4a**以平面五核原子簇单元 $[\text{Cu}_4\text{WS}_4]$ 为节点,通过NCS-桥联形成三维网状结构,其中所有的Cu均采用四配位方式。与**4a**不同,**4b**中平面五核原子簇单元 $[\text{Cu}_4\text{WS}_4]$ 则通过CN-桥联聚合而形成三维穿插结构。沿 *c* 轴观察

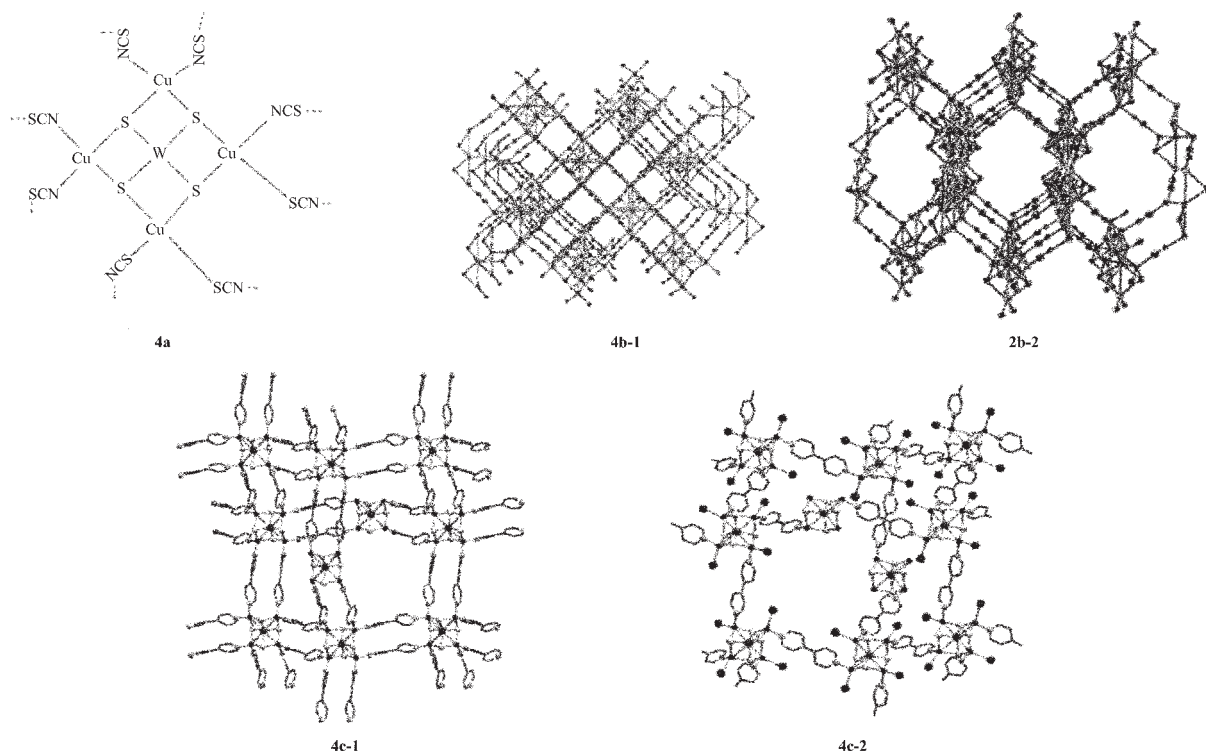


图 10 5 个三维原子簇聚合物结构

Fig.10 Diamondoid structures of five 3D polymeric clusters

4c-1 is the diamondoid structure of the cationic **4c**: $\{\text{WS}_4\text{Cu}_4(4,4'\text{-bipy})_4\}_n^{2+}$; **4c-2** is the diamondoid structure of the anionic **4c**: $\{\text{WS}_4\text{Cu}_4\text{I}_4(4,4'\text{-bipy})_2\}_n^{2-}$

的晶胞堆积图(图 10, **4b-2**)表明 **4b** 形成了六边形纳米孔道,被大量的维持电荷平衡的 $(\text{Et}_4\text{N})^+$ 占据着。

$[\{\text{WS}_4\text{Cu}_4(4,4'\text{-bipy})_4\} \{\text{WS}_4\text{Cu}_4\text{I}_4(4,4'\text{-bipy})_2\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ **4c**^[42](图 10, **4c**) 也是以原子簇化合物骨架 **xi** 为构筑单元的三维原子簇聚合物,其阳离子部分以平面五核原子簇单元 $[\text{WS}_4\text{Cu}_4]$ 为构筑块,4 对平行的 4,4'-bipy 为桥联配体,形成了二重穿插的类金刚烷结构,阴离子部分以平面五核原子簇单元 $[\text{WS}_4\text{Cu}_4\text{I}_4]$ 为构筑块,4 个 4,4'-bipy 为桥联配体,也形成了二重穿插的类金刚烷结构。**4c** 表现出较强的三阶非线性光学吸收和折射效应。

5 总结与展望

以上结果表明,鸟巢状四核原子簇化合物骨架和平面五核原子簇化合物骨架在原子簇聚合物的结构中最常用的构筑单元,通过这些构筑单元可以构造出一维、二维和三维等多种类型的原子簇聚合物。另外,由于重原子效应,含 Se 原子簇聚合物将会比类似结构的含硫原子簇聚合物具有更优良的三阶

非线性光学性质。因此通过改变构筑单元和外围配体,将会出现更多更新颖具有更好三阶非线性光学性质的原子簇聚合物。

参考文献:

- [1] (a)Zaworotko M J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**,**37**(9): 1211~1213
(b)Chui S S Y, Lo S M F, Williams I D, et al. *Science*, **1999**, **283**(5405):1148~1150
(c)Caulder D L, Raymond K N. et al. *Acc. Chem. Res.*, **1999**, **32**(11):975~982
- [2] Simhon E D, Baenziger N C, Draganjic M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**,**103**:1218~1219
- [3] (a)Sarkar S, Mishra S B S, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **1984**,**59**: 239~264
(b)Hou H W, Xin X Q, Shi S, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, **153**:25~56
- [4] (a)Shi S, Ji W, Xin X Q, et al. *J. Phys. Chem.*, **1995**,**99**:4050~4053
(b)Shi S, Ji W, Xin X Q, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **1995**,**39**: 298~303

- (c)Zheng H G, Shibahara T, Xin X Q, et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**:2357~2361
- [5] Cai J H, Weng L H, Xin X Q, et al. *Chin. J. Struct. Chem.*, **1993**,**12**:22~25
- [6] Gheller S F, Hambley T W, Wedd A G, et al. *Inorg. Chem.*, **1984**,**23**:2519~2528
- [7] Shi S, Ji W, Xin X Q, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**,**116**:3615~3616
- [8] Hong M C, Cao R, Lu J X, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1997**,**258**:25~32
- [9] Liu H Q, Cao R, Hong M C, et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**:023~1026
- [10] Jeannin Y, Bernes S, Robert F, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, **198**:493~505
- [11] Zhang C, Song Y L, Xin X Q, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, **311**:25~32
- [12] Manoli J M, Marzak S, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1988**,**150**:257~268
- [13] Zheng H G, Leung W H, Xin X Q, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1999**,**294**:73~78
- [14] Li J R, Li Z H, Wu X T, et al. *Polyhedron*, **2005**,**24**:481~485
- [15] Sadr M H, Clegg W, Bijanzade H R, et al. *Polyhedron*, **2004**, **23**:637~641
- [16] Cao R, Zhang Q F, Hong M C, et al. *Polyhedron*, **1998**,**18**:333~339
- [17] Li Z H, Du S W, Wu X T, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**,**43**:4776~4777
- [18] Zhou J L, Zheng H G, Xin X Q, et al. *Transition Metal Chemistry*, **2004**,**29**:185~188
- [19] Hu Y H, Zheng H G, Xin X Q, et al. *Chinese J. of Inorg. Chem.*, **2003**,**19**(2):215~218
- [20] Ge P, Tang S H, Xin X Q, et al. *J. Phys. Chem.*, **1997**,**B**,**101**(1):27~31
- [21] Hou H W, Xin X Q, et al. *J. Coord. Chem.*, **1995**,**35**:299~306
- [22] Zheng H G, Chen J X, Xin X Q, et al. *Synth. React. Inorg. Met. -Org. Chem.*, **2000**,**30**(4):761~775
- [23] Zhou J L, Zheng H G, Xin X Q, et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**,**630**:609~612
- [24] Zhou J L, Zheng H G, Xin X Q, et al. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, **2005**,**631**(1):182~186
- [25] Lang J P, Kawaguchi H, Tatsumi K, et al. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**:6447~6449
- [26] Nicholson J R, Flood A C, Garner C D, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**:1179~1180
- [27] Muller A, Dartmann M, Clegg W, et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1981**,**20**:1060~1061
- [28] Hou H W, Zheng H G, Xin X Q, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**:2953~2957
- [29] Manoli J M, Marzak S, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1988**,**150**:257~268
- [30] Lang J P, Li J G, Xin X Q, et al. *Polyhedron*, **1993**,**12**:801~806
- [31] Shamsur Rahman A B M, Boller H, Klepp K O, et al. *Solid State Sciences*, **2004**,**6**:533~537
- [32] Zheng H G, Zhou J L, Xin X Q, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**:2754~2758
- [33] Zhou J L, Zheng H G, Xin X Q, et al. *Cryst Eng Comm.*, **2003**,**5**(12):62~64
- [34] Pruss E A, Snyder B S, Stacy A M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**,**32**:256~257
- [35] Hou H W, Wei Y L, Song Y L, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, **357**(2):421~428
- [36] Potvin C, Marzak S, et al. *Inorg. Chem.*, **1987**,**26**:4370~4374
- [37] Lang J P, Xin X Q, et al. *J. Coord. Chem.*, **1994**,**33**:99~105
- [38] Zhang Q F, Niu Y Y, Xin X Q, et al. *Chem. Commun.*, **2001**, (12):1126~1127
- [39] Hou H W, Wei Y L, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**,**357**:421~428
- [40] Manoli J M, Marzak S, et al. *Chem. Commun.*, **1986**:1557~1558
- [41](a)Zhang Q F, Leung Wa H, Xin X Q, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**,**39**(3):417~426
- (b)Zhang C, Song Y L, Xin X Q, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**:2823~2826
- [42] Liang K, Zheng H G, Xin X Q, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:5776~5779