

· 学科进展 ·

# 团簇化学发展的机遇与挑战

郑兰荪\*

(厦门大学化学化工学院, 厦门 361005)

**[摘要]** 本文基于在国家自然科学基金“创新研究群体”资助项目的研究成果,分别从活泼的含系列五边形的富勒烯、具有高对称性和开普勒结构的金属簇合物、高指数活性晶面裸露的纳米晶体等方面介绍了新型团簇及其相关纳米材料合成的研究进展,并综述了它们的性能和应用前景。这些研究成果在国际学术界产生重要影响,并带动了相关领域研究的发展。

**[关键词]** 团簇, 化学, 合成

原子团簇是具有确定组成与结构的无机分子和介观物质。因此,在实验上可以确定无误地表征团簇的结构,理论上可以对团簇的结构与性质进行准确计算,从而建立明确的构效关系,为认识纳米乃至固体表面结构提供明确无误的分子模型。团簇不仅具有分子材料易于功能化等特点,而且较大的团簇因为已达到纳米尺度、具有纳米材料的量子效应等特性,从而成为新材料创新的源泉。

我国是国际上较早重视团簇科学发展的国家之一,早在20世纪70年代,卢嘉锡先生和蔡启瑞先生就运用团簇科学思想,分别预测了固氮酶活性中心的结构。通过国家自然科学基金“团簇化学”创新研究群体项目6年的培育,我们在新型团簇的合成研究方面,总体上保持并增强了与国际同行竞争的领先的优势,并拓展了相关的功能纳米材料的研究,形成和取得了在国际上很有特色的研究方向与成果。

## 1 新型团簇的设计合成与组装

以氯稳定活泼富勒烯,是“团簇化学”创新研究群体最具特色的研究工作。通过这个独创的合成策略,我们实现了一系列含相邻五元环的活泼富勒烯的稳定化,表征和研究了它们的结构和性质,其中包括小于 $C_{60}$ 的富勒烯如 $C_{50}Cl_{10}$ ,  $C_{56}Cl_{10}$ ,  $C_{54}Cl_8$ ,  $C_{56}Cl_{12}$ 等<sup>[1-3]</sup>;  $C_{60}$ 的两个异构体的氯化物 $C_{2v}-C_{60}Cl_8$ 和 $C_s-C_{60}Cl_{12}$ <sup>[4]</sup>;三个五元环相邻的新型

富勒烯<sup>[5]</sup>;包含七元环的新型富勒烯 $C_{68}Cl_6$ <sup>[6]</sup>;及其他多种含有相邻五元环的氯化富勒烯和氢化富勒烯<sup>[7-9]</sup>,并进一步研究和发现了它们的结构规律和化学特性,为认识 $C_{60}$ 的形成机理提供了十分重要的证据。

上述研究成果已在*Nature Materials*, *Nature Chemistry*, *Nature Communications*, *J Am Chem Soc*等国际化学顶级期刊上发表,在国际学术界引起较大反响。*Nature Chemistry*的副主编Neil Withers博士以“Fullerenes: Buckyballs go flat”为题撰写了专文给予评述(doi:10.1038/nchem.65),认为“The existence of the rule-breaking  $C_{60}$  compounds, together with the fact they can be functionalized at specific sites, offers the promise of creating a new range of functional fullerene materials”。由于我们在新型富勒烯研究中所取得的重要进展和国际影响,曾应邀为*Nature Chemistry*撰写了综述文章“Stabilizing Fused-Pentagon Fullerene Molecules”<sup>[10]</sup>。

除了笼状的碳簇以外,我们还通过选择多齿螯合配体与稀土和过渡金属离子作用,也合成了一系列多层笼嵌套的高核金属簇合物<sup>[11-13]</sup>。其中外层由30个Ni(II)离子构成的32面体、内层由20个La(III)离子构成的正20面体的具有开普勒结构的双层混合多金属团簇发表后,美国“化学工程新闻”旋即以“Caged Beauty: Highly symmetric Keplerate

\* Email: lszheng@xmu.edu.cn

本文于2013年11月20日收到。

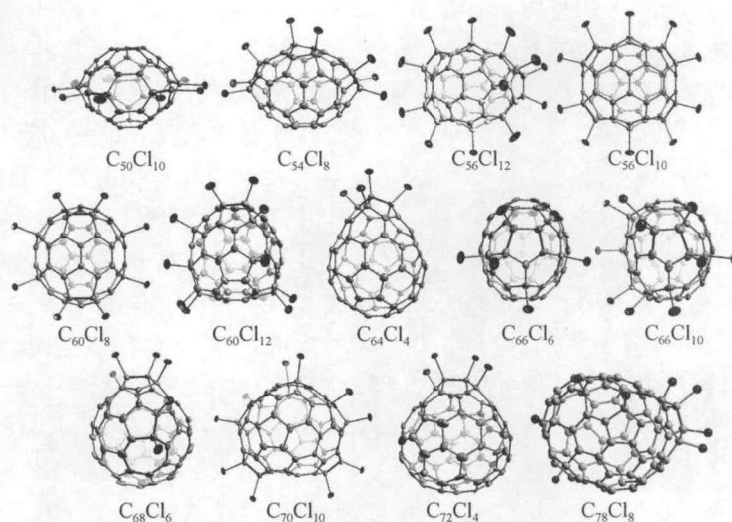


图 1 相邻五元环富勒烯的分子结构图

boasts intriguing magnetic properties”为题,在其 Latest News 专栏中予以报道。随后, *Nature Nanotechnology* 的主编 Rodgers 博士对该研究作了题为“Magnetic clusters: Round and round”的 Research Highlights,并评论:中国化学家制备出了非同寻常的混合金属团簇……它具有分子可能的最高对称性……并显示出奇特的磁性质 (Chemists in China have made a remarkable mixed metal cluster... Both of these shapes possess the highest symmetry that is possible for molecules... Metallic clusters that contain concentric shells of lanthanum and nickel atoms display unique magnetic properties)。同时,德国著名化学家 Müller 教授在 *Nature* 的 Journal Club 专栏也就此作了题为“A chemist finds beauty in molecules that resemble an early model of the Solar System”的 Research Highlights,评论道: ... Scientists have still turned up some surprising highly symmetrical structures. A recent report from researchers at Xiamen University in China describes a cluster in which beauty cages beauty...

我们合成的 108 核四层立方结构的混合金属团簇  $Gd_2Ni_6@Gd_{20}@Gd_{32}@Ni_{48}$ , 是目前报道核数最高的过渡金属-稀土混合金属团簇,磁性研究结果表明该团簇分子中金属间显示出强的反铁磁性偶合,被“Nature China”作了题为“Heterometallic Clusters: Making Russian Dolls: Scientists in Xiamen have synthesized a metallic cluster containing a four shells that fit inside each other like Russian nested dolls”的 Research Highlights。由于我们在这些类

富勒烯金属簇合物研究中所取得的成果与影响,已应 *Acc. Chem. Res.* 的邀请撰写并发表了相关的综述论文“Keeping the Ball Rolling-Fullerene-like Molecular Clusters”<sup>[14]</sup>。近期又合成了首例具有四层稀土金属离子相互嵌套的开普勒结构,  $Ln_8@Ln_{48}@Ln_{24}@Ln_{24}$ 。从内到外,四层结构分别为一个柏拉图多面体和三个阿基米德多面体,其中  $Gd_{104}$  簇合物是目前报道的磁热效应最大的稀土簇合物<sup>[15]</sup>。我们还合成了其他具有磁制冷效应的高核稀土-过渡金属簇合物,如 48 核管状结构的  $Gd_{36}Ni_{12}$  簇合物、52 核碗状结构的  $Gd_{42}M_{10}$  ( $M = Ni, Co$ ) 簇合物等<sup>[16-17]</sup>。

我们还合成了其他类型的高核团簇,如以阴离子为模板合成笼状高核银簇。这些银簇的尺寸随着阴离子体积的增大而增大,以多酸离子为模板时,合成了 60 核的银簇,并发现了电化学条件下多酸-银簇中核壳之间的电子传递现象<sup>[18-20]</sup> 通过选择配体保护的方式,合成了  $Au_{20}$ ,  $Ag_{44}$ ,  $(AuAg)_{44}$  等一系列具有不同尺寸及金属内核结构和不同表面结构的纳米团簇,相关单晶结构的解析为有机配体保护金属纳米颗粒的表面组成及结构提供了新的分子模型,发现了金属纳米颗粒的表面结构与其内核的组成以及配体的结构密切相关,可以实现配体保护下纳米团簇内部催化金属原子的裸露,甚至是非手性配体保护下手性金属团簇的有效制备,还具有手性识别、活化惰性 C-H 键等功能<sup>[21-24]</sup>。

将团簇分子加以有序组装,可以调控、丰富与稳定它们的性能,使之成为功能分子材料。如利用四面体状磁性钴、镍簇的结构导向性,在其四面体的顶点进行选择性配位取代,控制组装得到具有特定

拓扑结构的三维化合物,并可以实现材料磁性的变化。我们还组装出了具有笼状结构的手性超分子体系,并有望在分离技术中加以利用<sup>[25-26]</sup>。

## 2 纳米晶体的可控生长

“团簇化学”创新研究群体在纳米晶体的合成和研究中利用表面配位化学等方法,实现了对不同晶面生长速率的调控,从而实现对纳米晶体形貌的调控。如以CO为还原剂和表面保护剂,合成了尺寸均一的六边形超薄钯纳米片,片的厚度固定在1.8 nm,其边长在20 nm—200 nm间可控,可在水中高度分散形成均一的蓝色溶液,展示出了独特的表面等离子共振(SPR)光谱性质,对近红外光有强的吸收,所吸收的近红外光100%被转化为热,可应用于肿瘤的近红外光热疗,并拥有很高的电催化活性<sup>[27]</sup>。它们还可以通过 $\text{Fe}^{3+}$ 氧化刻蚀成花状钯纳米

介晶,通过外缘生长制备厚度可调的核壳型Pd@Ag纳米片等,拥有更为优越的传质、近红外光热疗效力和光热稳定性<sup>[28-29]</sup>。同时引入 $\text{H}_2$ ,通过氢化钯的形成制备了裸露表面为Pd{111}的四脚叉Pd纳米晶<sup>[30]</sup>。通过使用甲醛分子合成了具高能{110}面的Pd内凹纳米四面体,结合使用 $\text{I}^-$ 和降低 $\text{Pd}^{2+}$ 的还原速度合成了具五重孪晶结构和各项异性反应性的微米长Pd纳米线,利用甲胺分子合成了由24个风筝形的{411}晶面围成的Pt纳米八角叉等的,它们都具有独特的催化活性<sup>[31-35]</sup>。此外,通过无机和有机离子协同吸附制备具有高指数晶面裸露的三十八面体的纳米晶体,利用 $\text{Cu}^{2+}$ 辅助合成成功制备了具有{hkl}高指数晶面裸露的Au-Pd纳米晶,还通过调控溶液过饱和度的方法有效地调控纳米晶体的表面结构<sup>[36]</sup>。

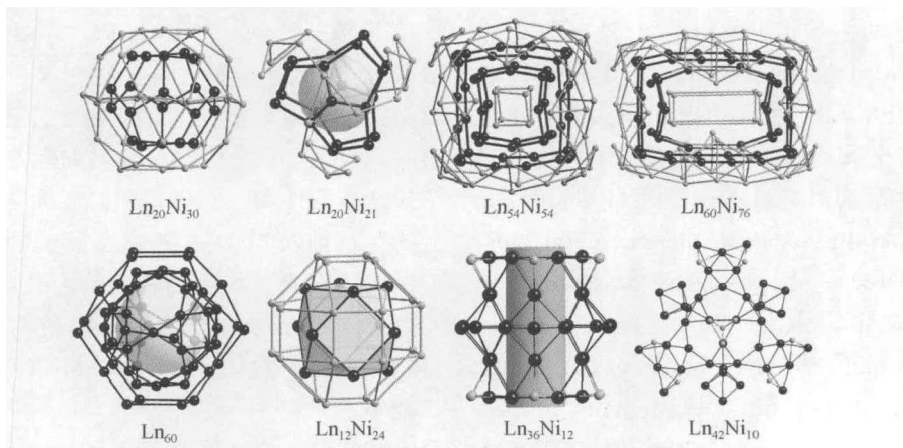


图2 类富勒烯多层嵌套金属簇合物

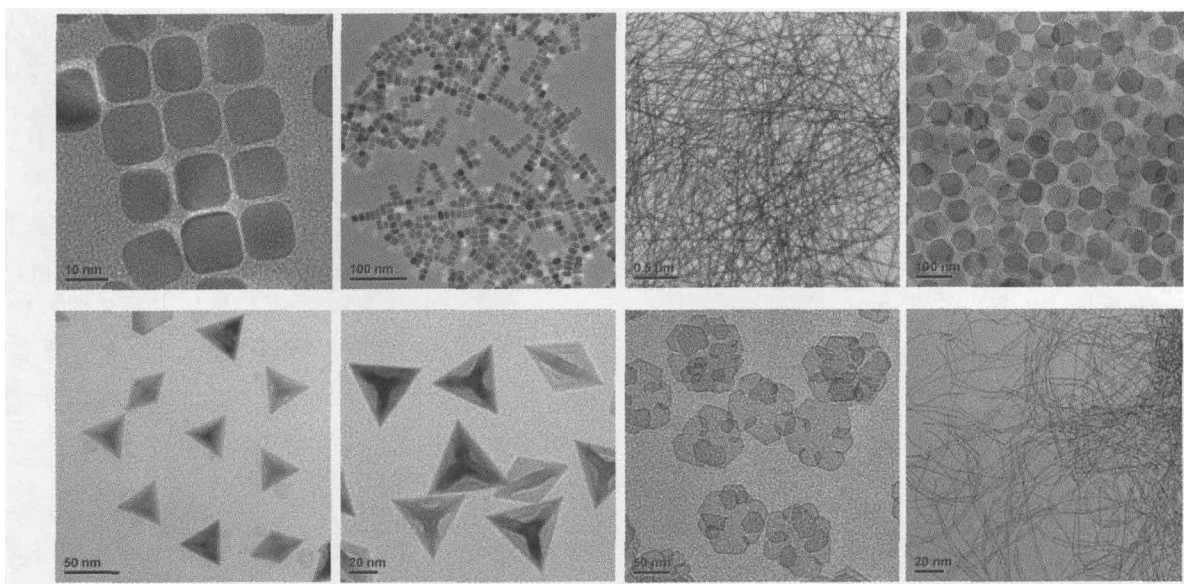


图3 配位小分子调控贵金属纳米晶体的表面结构

在调控金属氧化物的表面结构与性能的研究中,我们同样取得突出进展,如利用氟离子的特异吸附合成出高活性晶面{001}面在表面积中所占比例高达89%的TiO<sub>2</sub>纳米片,仅用有机胺并结合在有机体系中引入少量水的方法合成具高能裸露晶面TiO<sub>2</sub>纳米薄片{001}与纳米晶{100},发现它们的光催化性能明显高于商用的高效P<sub>25</sub>二氧化钛<sup>[13,37]</sup>。还利用Cl<sup>-</sup>的特异吸附作用合成出一种完全由高活性晶面{221}组成的SnO<sub>2</sub>八面体纳米晶体,它们对于乙醇的响应灵敏度和选择性有了很大改善<sup>[38]</sup>。以金属氧化物纳米晶体为牺牲模板合成了兼具纳米晶体性能和金属-有机框架材料选择性的复合材料<sup>[39-40]</sup>。

### 3 团簇及其相关材料的性能调控

通过配位作用增强金簇合物的刚性设计合成了在常温下固态和溶液中均能发强光的磷光材料,我们合成了首个具有荧光性能并具有核-壳结构的Ag-S簇<sup>[41]</sup>。通过建立可以变温测定单晶铁电、介电和导电性质的系统,首次从实验上证明了限域条件下的水(水簇链)可作为铁电体<sup>[42]</sup>,著名Physorg.com和Physics inventions网站分别以“Scientists create one-dimensional ferroelectric ice”和“Scientist have developed one dimensional ferroelectric ice”为题对该工作进行了报道。

我们研究了因分子内单键旋转形成的“分子马达”组装成的有机铁电体,通过介电性能测量了因氢键阻滞分子马达旋转的能垒<sup>[43]</sup>;以配位场、压力、温度、光等化学和物理外场,调控双稳态分子配合物分子中金属离子的自旋态,从而调控了配合物的磁性,并应邀在Chem Soc Rev上发表了长篇综述<sup>[44-45]</sup>。并合成了首例全部金属中心完全自旋转变的正方形四核自旋交叉化合物,并研究了其溶剂诱导的单晶到单晶转变性质<sup>[46]</sup>。

为提高金属纳米颗粒催化剂的稳定性,我们提出并发展了包裹型M@中空介孔纳米催化反应器和多重负载型纳米金属催化剂的制备方法,制备了内包有贵金属纳米颗粒的硅铝酸盐中空介孔球<sup>[47]</sup>。通过表面配位调控纳米晶-有机界面及催化性能,发现所合成的Pt<sub>3</sub>Co纳米截角八面体纳米晶表面保护有机胺的不同碳链长度直接影响它们的催化选择性<sup>[48]</sup>。

在生物医学性能方面,我们设计合成了T1-T2协同增强双模式磁共振造影材料,进而合成了高性能T2磁共振造影材料。通过对磁性纳米结构的

形貌控制,得到具有内凹八角叉结构的氧化铁纳米材料,提高了磁核有效直径,其T2造影效果是普通球状氧化铁纳米颗粒的6倍,为高性能T2暗场磁共振成像造影剂的设计合成开辟了新的思路<sup>[49-50]</sup>。

“团簇化学”创新研究群体的理论研究一直与实验研究紧密结合,预测和解析了合成团簇及相关材料的结构及其规律,并对无机主族元素簇/化合物跨空间电子离域效应和同芳香性进行了系统研究<sup>[51-52]</sup>。

### 4 研究展望

虽然“团簇化学”创新研究群体在一些重要团簇领域取得了国际领先的成果,但是目前国际团簇科学正朝着高核化和功能化方向发展。团簇的成簇原子数越高,团簇的结构与性能越趋近于纳米晶体乃至大块固体,进而能够为认识和研究后者提供更为准确的分子模型;团簇的功能化使得团簇更趋近于实际应用,能够发展成为兼具分子材料和纳米材料特点的新型功能材料<sup>[53-63]</sup>。面对新的挑战和机遇,国家自然科学基金委员会已经设立了“团簇体系的协同效应和作用机理”的重大项目,科技部也已启动了“团簇多级结构的构筑与功能调控”重大基础研究计划项目,已经召开的题为“结构与功能:团簇化学发展的挑战与机遇”的香山科学会议,均就我国团簇化学的进一步发展做出了新的思考与部署。今后我国团簇化学仍应保持和发展在团簇合成上的特色和优势,注重合成反应的可设计性和可控性,通过系统的合成研究,总结各种团簇体系的形成机理和结构规律,并以此指导新团簇的设计合成;要通过对团簇体系协同效应的研究,实现团簇性能的结构调控,争取在团簇及其材料的功能化与应用方面取得突破性的进展。

### 参 考 文 献

- [1] Xie SY, Gao F, Lu X, et al. Capturing the labile fullerene [50] as C<sub>50</sub>Cl<sub>10</sub>. Science, 2004, 304 (5671): 699-699.
- [2] Tan YZ, Han X, Wu X, et al. An entrant of smaller fullerene, C-56 captured by chlorines and aligned in linear chains. J Am Chem Soc, 2008, 130: 15240-15241.
- [3] Han X, Zhou SJ, Tan YZ, et al. Crystal structures of Saturn-like C<sub>50</sub>Cl<sub>10</sub> and pineapple-shaped C<sub>64</sub>Cl<sub>4</sub>: Geometric implications of double- and triple-pentagon-fused chlorofullerenes. Angew Chem Int Ed, 2008, 47: 5340-5343.
- [4] Tan YZ, Liao ZJ, Qian ZZ, et al. Two I-h-symmetry-breaking C<sub>60</sub> isomers stabilized by chlorination. Nature Mater, 2008, 7: 790-794.

- [5] Tan YZ, Li J, Zhu F, et al. Chlorofullerenes featuring triple sequentially fused pentagons. *Nature Chem*, 2010, 2: 269—273.
- [6] Tan YZ, Chen RT, Liao ZJ, et al. Carbon arc production of heptagon-containing fullerene [68]. *Nature Commun*, 2011, 2: 420.
- [7] Weng QH, He QA, Liu T, et al. Simple Combustion Production and Characterization of Octahydro [60] fullerene with a Non-IPR C-60 Cage. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(43): 15093—15095.
- [8] Tan YZ, Zhou T, Bao JA, et al. *C<sub>72</sub>Cl<sub>4</sub>: A Pristine Fullerene with Favorable Pentagon-Adjacent Structure*. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(48): 17102—17104.
- [9] Tan YZ, Li J, Zhou T, et al. Pentagon-Fused Hollow Fullerene in C-78 Family Retrieved by Chlorination. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(36): 12648—12652.
- [10] Tan YZ, Xie SY, Huang RB, et al. The stabilization of fused-pentagon fullerene molecules. *Nature Chem*, 2009, 1(6): 450—460.
- [11] Kong XJ, Ren YP, Long LS, et al. A keplerate magnetic cluster featuring an icosidodecahedron of Ni(II) ions encapsulating a dodecahedron of La(III) ions. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(22): 7016—7017.
- [12] Kong XJ, Ren YP, Chen WX, et al. A Four-Shell, Nesting Doll-like 3d-4f Cluster Containing 108 MetalIons. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 2398—2401.
- [13] Han XG, Kuang Q, Jin MS, et al. Synthesis of Titania Nanosheets with a Large Percentage of Exposed (001) Facets and Related Photocatalytic Properties. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 3152.
- [14] Kong XJ, Long LS, Zheng ZP, et al. Keeping the Ball Rolling: Fullerene-like Molecular Clusters. *Accounts Chem Res*, 2010, 43(2): 201—209.
- [15] Peng JB, Kong XJ, Ren YP, et al. Beauty, Symmetry, and Magnetocaloric Effects—Four-shell Keplerates with 104 Lanthanide Atoms. *Nature Communications*, in revision.
- [16] Peng JB, Ren YP, Kong XJ, et al. A 48-Metal Cluster Exhibiting a Giant Magnetocaloric Effect. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 10649—10652.
- [17] Peng JB, Zhang QC, Zheng YZ, et al. High-Nuclearity 3d-4f Cluster-Based Chains as Enhanced Magnetic Coolers and Molecular Magnets. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 3314—3317.
- [18] Bian SD, Jia JH, Wang QM. High-nuclearity silver clusters templated by carbonates generated from atmospheric carbon dioxide fixation. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(10): 3422—3423.
- [19] Bian SD, Wu HB, Wang QM. A facile template approach to high-nuclearity silver(I) alkynyl clusters. *Angew Chem, Int Ed*, 2009, 48: 5363—5365.
- [20] Qiao J, Shi K, Wang QM. A giant silver alkynyl cage with sixty silver(I) ions clustered around polyoxometalate templates. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 1765.
- [21] Wan XK, Lin ZW, Wang QM. Au<sub>20</sub> nanocluster protected by hemilabile phosphines. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(6): 14750—14752.
- [22] Pei XL, Yang Y, Lei Z, et al. Geminal tetrauration of acetonitrile: hemilabile-phosphine-stabilized Au<sub>8</sub>Ag<sub>4</sub> cluster compounds. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(17): 6435—6437.
- [23] Bian SD, Jia JH, Wang QM. High-nuclearity silver clusters templated by carbonates generated from atmospheric carbon dioxide fixation. *J Am Chem Soc*, 2013, 131(10): 3422—3423.
- [24] Yang HY, Wang Y, Huang HQ, et al. All-thiol-stabilized Ag<sub>44</sub> and Au<sub>12</sub>Ag<sub>32</sub> nanoparticles with single-crystal structures. *Nature Commun*, 2013, 4: 2422.
- [25] Bai YL, Tao J, Huang RB, et al. The designed assembly of augmented diamond networks from predetermined pentanuclear tetrahedral units. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 5344—5347.
- [26] Wu HB, Wang QM. Construction of heterometallic cages with tripodal metalloligands. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 7343—7345.
- [27] Huang X, Tang S, Mu X, et al. Freestanding palladium nanosheets with plasmonic and catalytic properties. *Nature Nanotech*, 2011, 6: 28.
- [28] Huang XQ, Tang S, Yang J, et al. Etching growth under surface confinement: an effective strategy to prepare mesocrystalline Pd nanocorolla. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(40): 15946—15949.
- [29] Huang X, Tang S, Liu B, et al. Enhancing the photothermal stability of plasmonic metal nanoplates by a core-shell architecture. *Adv Mater*, 2011, 23: 3420—3425.
- [30] Stoyanov ES, Gunbas G, Hafezi N, et al. The R<sub>3</sub>O<sup>+</sup>...H<sup>+</sup> + hydrogen bond: toward a tetracoordinate oxadionium (2+) ion. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(1): 707—714.
- [31] Huang XQ, Tang S, Zhang H, et al. Controlled formation of concave tetrahedral/trigonal bipyramidal palladium nanocrystals. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(39): 13916—13917.
- [32] Huang X, Zhang H, Guo C, et al. Simplifying the creation of hollow metallic nanostructures: one-pot synthesis of hollow palladium/platinum single-crystalline nanocubes. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 4808—4812.
- [33] Huang XQ, Zheng NF. One-pot, high-yield synthesis of 5-fold twinned Pd nanowires and nanorods. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(13): 4602—4603.
- [34] Huang XQ, Zhao Z, Fan J, et al. Amine-assisted synthesis of concave polyhedral platinum nanocrystals having {411} high-index facets. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(13): 4718—4721.
- [35] Zhang L, Zhang J, Kuang Q, et al. Cu(2+)-assisted synthesis of hexoctahedral Au-Pd alloy nanocrystals with high-index facets. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(43): 17114—17117.
- [36] Lin HX, Lei ZC, Jiang ZY, et al. Supersaturation-dependent surface structure evolution: from ionic, molecular to metallic micro/nanocrystals. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(25): 9311—9314.
- [37] Wu B, Guo C, Zheng NF, et al. Nonaqueous production of nanostructured anatase with high-energy facets. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(51): 17563—17567.
- [38] Zhan WW, Kuang Q, Zhou JZ, et al. Semiconductor@metal-organic framework core-shell heterostructures: a case of ZnO@ZIF-8 nanorods with selective photoelectrochemical response. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(5): 1926—1933.
- [39] Jia JH, Wang QM. Intensely luminescent gold(I)-silver(I) cluster with hypercoordinated carbon. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(46): 16634—16635.
- [40] Li G, Lei Z, Wang QM. Luminescent molecular Ag-S nanocluster [Ag(62)S(13)(SBu(t))(32)](BF(4))(4). *J Am Chem Soc*, 2010, 132(50): 17678—17679.

- [41] Han X, Jin MS, Xie SY, et al. Synthesis of tin dioxide octahedral nanoparticles with exposed high-energy {221} facets and enhanced gas-sensing properties. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 9180—9183.
- [42] Zhao HX, Kong XJ, Li H, et al. Transition from one-dimensional water to ferroelectric ice within a supramolecular architecture. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 3481—3486.
- [43] Zhang QC, Wu FT, Xu H, et al. Modulating the Rotation of a Molecular Rotor through Hydrogen-Bonding Interactions between the Rotator and Stator. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 1—5.
- [44] Li B, Wei RJ, Tao J, et al. Solvent-induced transformation of single crystals of a spin-crossover (SCO) compound to single crystals with two distinct SCO centers. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(5): 1558—1566.
- [45] Tao J, Wei RJ, Huang RB, et al. Polymorphism in spin-crossover systems. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 703—737.
- [46] Wei RJ, Huo Q, Tao J, et al. Spin-crossover Fe(II) 4 squares: two-step complete spin transition and reversible single-crystal-to-single-crystal transformation. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 8940—8943.
- [47] Fang X, Liu Z, Hsieh MF, et al. Hollow mesoporous aluminosilica spheres with perpendicular pore channels as catalytic nanoreactors. *ACS Nano*, 2012, 6: 4434—4444.
- [48] Wu B, Huang H, Yang J, et al. Selective hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes catalyzed by amine-capped platinum-cobalt nanocrystals. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 3440—3443.
- [49] Zhou Z, Huang D, Bao J, et al. A synergistically enhanced T(1)-T(2) dual-modal contrast agent. *Adv Mater*, 2012, 24: 6223—6228.
- [50] Zhao Z, Zhou Z, Bao J, et al. Octapod iron oxide nanoparticles as high-performance T<sub>2</sub> contrast agents for magnetic resonance imaging. *Nature Commun*, 2013, 4: 2266.
- [51] Zhang Q, Yue S, Lu X, et al. Homoconjugation/homoaromaticity in main group inorganic molecules. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(28): 9789—9799.
- [52] Liang X, Wu X, Dong T, et al. The dinitrogen-ligated triaurum cation, aurodiazenylium, auronitrenium, auroammonia, and auroammonium. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 2166—2170.
- [53] Jadzinsky PD, Calero G, Ackerson CJ, et al. Structure of a thiol monolayer-protected gold nanoparticle at 1.1 angstrom resolution. *Science*, 2007, 318(5849): 430—433.
- [54] Whetten RL, Price RC, Nano-golden order. *Science*, 2007, 318(5849): 407—408.
- [55] Müller A, A chemist finds beauty in molecules that resemble an early model of the Solar System. *Nature*, 2007, 447: 1035.
- [56] Cossaro A, Mazzarello R, Rousseau R, et al. X-ray diffraction and computation yield the structure of alkanethiols on gold(111). *Science*, 2008, 321(5891): 943—946.
- [57] Li ZY, Young NP, Vecce MDI, et al. Three-dimensional atomic-scale structure of size-selected gold nanoclusters. *Nature*, 2008, 451(7174): 46—49.
- [58] Lee CF, Leigh DA, Pritchard RG, et al. Hybrid organic-inorganic rotaxanes and molecular shuttles. *Nature*, 2009, 458(7236): 314—318.
- [59] Mulder DW, Boyd ES, Sarma R, et al. Stepwise [FeFe]-hydrogenase H-cluster assembly revealed in the structure of HydA(Delta EFG). *Nature*, 2010, 465(7295): 248—U143.
- [60] Kurotobi K, Murata Y. A Single Molecule of Water Encapsulated in Fullerene C<sub>60</sub>. *Science*, 2011, 333: 613—616.
- [61] Alan L. Balch. H<sub>2</sub>O in a Desert of Carbon Atoms. *Science*, 2011, 333: 531—532.
- [62] Wang L, Liu BB, Li H, et al. Long-Range Ordered Carbon Clusters: A Crystalline Material with Amorphous Building Blocks. *Science*, 2012, 337: 825—828.
- [63] Wiig JA, Hu YL, Lee CC, et al. Radical SAM-Dependent Carbon Insertion into the Nitrogenase M-Cluster. *Science*, 2012, 337(6102): 1672—1675.

## Development of Cluster Chemistry: Opportunities and Challenges

Zheng Lansun

(College of Chemistry And Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** Supported by the the Foundation for Innovative Research Groups of the National Natural Science Foundation of China, a series of novel clusters as well as related nano-materials, such as labile fused-pentagon fullerenes, high nuclear metal cluster compounds with high symmetry and Kepler structure; highly reactive nanocrystals with exposed high index lattice plane, have been synthesized. Their novel properties and applications have also been studied and explored. These results have had significant impact on the international academic communities, and have led the development of the relevant fields.

**Key words** Cluster, Chemistry, Synthesis