

手性及非中心对称配位聚合物的组装

王锡森 宋玉梅 叶琼* 唐云志 瞿燕 游效曾 熊仁根*

(南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093. * 联系人, E-mail: xiongrg@nju.edu.cn)

摘要 结晶在非中心对称空间群中的化合物(如手性氨基酸等)不但与生命体系密切相关, 而且在催化和制药等工业中也有着广泛的应用. 一些与高新技术相关的物理特性, 诸如摩擦发光、非线性光学(如倍频效应)、压电性能、热电性能和铁电性能也要求它们结晶在非中心的空间群中. 而要获得具有这些性质的化合物, 通常可以通过以下几个途径: (1) 由不对称或弯曲的有机配体同金属离子组装获得非中心对称的配合物; (2) 通过外消旋的有机配体与金属离子的自组装发生自我拆分, 而获得手性的配合物; (3) 直接用光学纯的手性有机配体与金属离子自组装而获得非中心对称的配合物. 其中最重要的是运用具有多个手性中心的单一手性有机配体与金属离子自组装, 形成具有大孔洞的三维类沸石配位聚合物, 而达到拆分其他消旋化合物的目的.

关键词 非中心对称 手性 自组装 拆分 光电配合物

许多固体的物理性质, 例如热电、压电、铁电、二次谐波产生(SHG)和摩擦发光等都要求材料结晶在非中心对称的空间群中^[1-11]. 尽管这些性质在许多技术应用上有着实际的重要性, 包括无线电通讯、光开关和信息储存, 但是我们还是用类似于爱迪生发明的方法盲目地来寻找它们. 合理地构建结构有序的金属-有机非中心对称和手性固体仍然是材料化学家和合成化学家所面临的一个挑战. 近期通过晶体工程来组装非中心对称金属-有机配位聚合物和有机化合物的研究已经取得一些进展. 然而晶体工程还没有达到人们随心所欲的程度. 一种产生新颖的非中心对称金属-有机配位聚合物的方法, 就是金属盐与低对称配体为构筑块的原位合成方法. 这些在水热条件下产生的产物一般不能通过金属离子和配体直接在溶液反应中得到. 正是因为手性配位聚合物在催化不对称合成、分子识别和手性拆分等方面的应用以及非中心对称的晶体可能具有的二阶非线性光学(NLO)效应和铁电性能, 使得我们的研究重点落在如何构筑和组装手性和非中心对称的配位聚合物上.

目前, 人们设计与组装手性配位聚合物主要有以下一些方法: (1) 利用配体的不对称性, 同金属离子组装获得手性的配位聚合物, 必须指出的是该化合物在宏观上没有光学活性(单个的晶体除外), 但具有倍频效应. (2) 以消旋的手性配体为构筑块, 同金属离子自组装来获得手性的配位聚合物, 在这里, 自组装过程发生了自我拆分(self-resolution). (3) 以光学活性的配体为构筑块, 同金属离子自组装获得单

一手性(homochiral)配位聚合物. 这一类化合物不但具有光学活性, 还能进行手性拆分, 同时它们也可能具有二阶非线性效应(NLO 中的倍频效应(SHG)). 下面主要以近几年来我们组的工作来阐述如何用上述方法来构筑手性配位聚合物.

1 由不对称或弯曲的有机配体构筑非中心对称的配合物

利用不对称或弯曲的有机配体同金属离子组装获得非中心对称的配合物. 必须强调指出的是, 在以这些不对称、不具有光学活性的有机配体作为构筑块合成的晶体中, 单个晶体可能具有光学活性, 然而就全部晶体来说是没有光学活性的. 偏振光是各向异性的, 而激光是各向同性的, 因此无论单个晶体还是全部晶体有没有光学活性, 只要它结晶在非中心的空间群中, 原则上均可以产生倍频效应.

KDP(磷酸二氢钾)晶体材料长期以来在非线性光学方面一直广泛用于光的倍频、和频、差频和混频等, 是当今用于大功率激光器的一种重要的非线性激光晶体. 它在结构上具有典型的共价键特征, 是唯一具有金刚烷格子结构且有 NLO 响应的无机物(图 1). 如何构筑类 KDP 材料是当今材料化学家的一个具有挑战性的课题.

1.1 以 PEBC 为构筑块

以具有推-拉(Push-Pull)电子效应的配体(PEBC)为构筑块, 与 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在溶剂热条件下反应(方程式 1), 组装了具有类 KDP 结构的金刚烷三维配

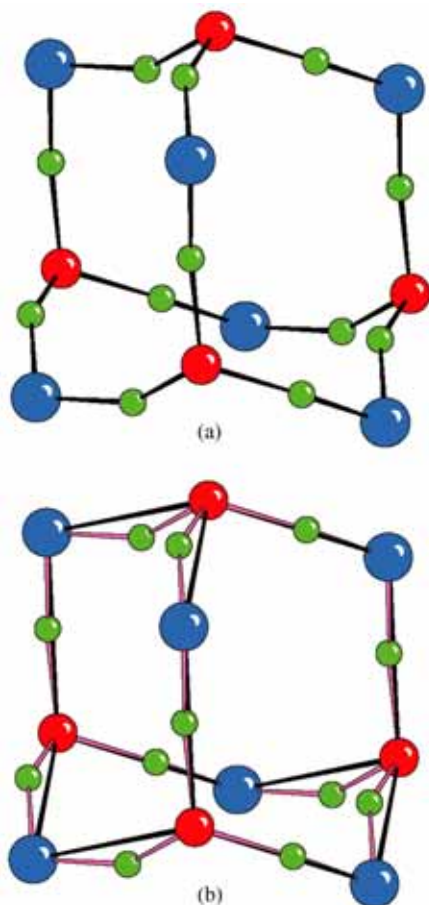


图1 KDP 金刚烷格子图

蓝色球为 K, 红色球为 P, 绿色球为 O. (b) 连接了 K 和 P 以便看出金刚烷格子

位聚合物。值得注意的是, 配体中的腈基原位水解变为羧基并与 Zn 离子配位, 构筑了一个类金刚烷格子(图 2)。每一个金刚烷格子和 7 个金刚烷格子相互贯穿(图 3), 导致了该化合物具有高的热稳定性和强的蓝色荧光。正是由于配体(PEBA)的不对称性, 该化合物结晶在手性的空间群中(C_2)。因此, 二阶非线性实验显示它具有强的 SHG 效应(约是 KDP 的 15 倍)^[12]。这类模拟 KDP 结构的有机-无机杂化的非线性光学材料综合了有机物易剪裁和无机物强度大等优点, 是目前材料研究的一个热点。

1.2 以偶氮类有机物为构筑块

偶氮类的共轭配体, 在其长链结构中含有一个明显的 $-N=N-$ 扭结, 因而在作为桥连配体连接多个金属中心的时候比 4,4'-联吡啶类配体更有可能得到低对称性的结构。而且偶氮类有机物是常用的染料, 因此以它作为配体的配合物可能具有特殊的光

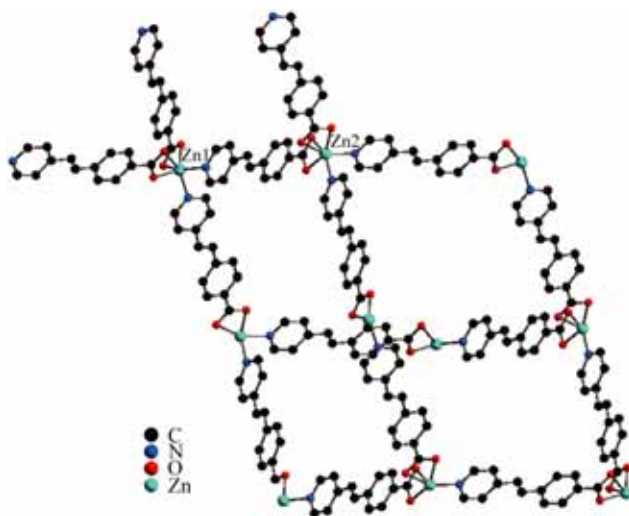
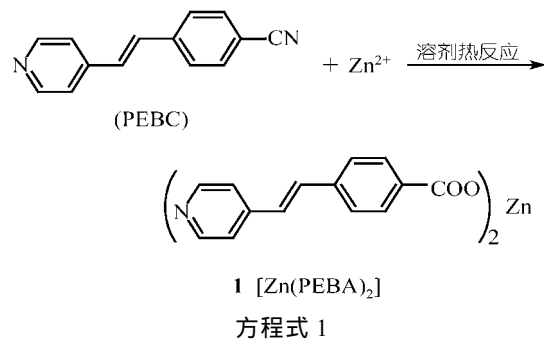


图2 化合物 1 的单个金刚烷格子图

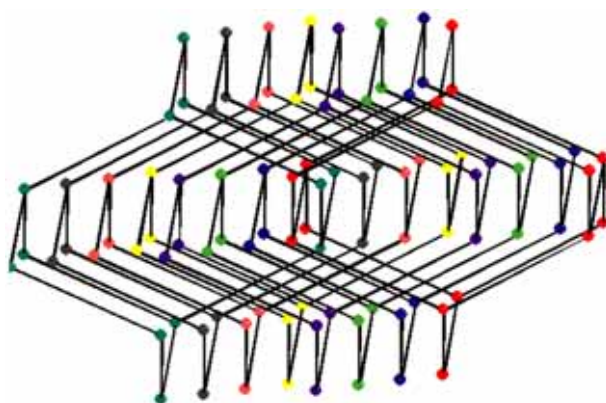
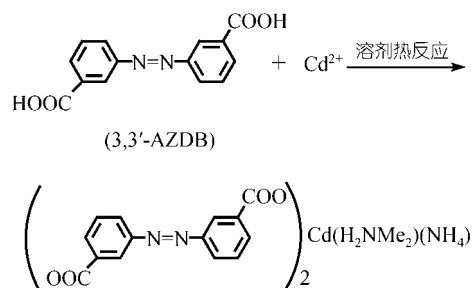


图3 化合物 1 的八重金刚烷贯穿格图

学性质。我们利用 3,3'-AZDB 与 $Cd(OH)_2$ 在水热条件下自组装得到化合物 2(方程式 2), 该化合物的结晶在手性空间群中(C_{222_1})。配合物 2 中, 每个配体分别用两个羧基与两个 Cd^{2+} 螯合配位, 每个 Cd^{2+} 也同时与 4 个配体配位, 即 Cd^{2+} 为八配位, 形成四角反棱柱的配位环境(图 4)。 $H_2N^+Me_2$ 和 NH_4^+ 作为阳离子客体

保持晶体的电中性. 虽然每个 Cd^{2+} 是八配位, 但从拓扑结构来看, 仍是与金刚烷类似的 4 个结点的连接形式. 用直线表示桥连配体就得到了金刚烷拓扑结构图. 尽管每个金刚烷格子的空间相对较大, 但每个金刚烷格子与其他 5 个金刚烷格子相互贯穿来稳定这样大孔洞的化合物使其不易坍塌(图 5). 该配合物也具有强的 SHG 效应, 约是 KDP 的 12 倍^[13].



方程式 2

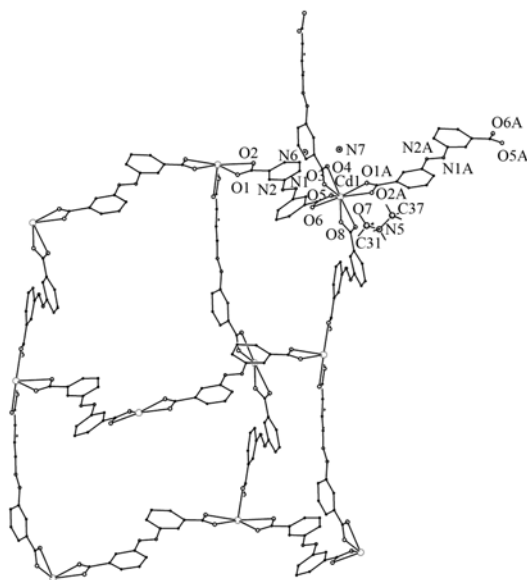


图 4 化合物 2 的单个金刚烷格子图

1.3 以含—NH 功能团的不对称配体为构筑块

利用含—NH 功能团的不对称配体 **L** 为构筑块与 $\text{Cu}[(\text{MeCN})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ 在水热条件下反应, 组装了第一个具有新颖的三角形空洞的手性配位聚合物 **3**(方程式 3), 化合物 **3** 是一个含有大的手性空洞的金属-有机配位聚合物, 因此在手性拆分、催化、磁性以及包合物化学中都将有潜在的应用前景. 晶体的二维结构如图 6 所示. 每个不对称单元中包含两个晶体学独立的 Cu 中心, 分别和来自配体的 3 个不同的 N

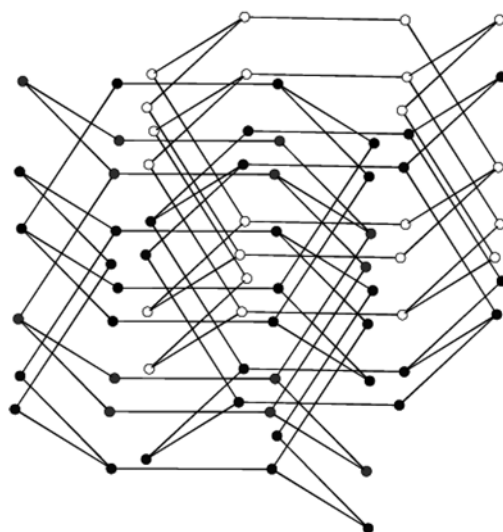
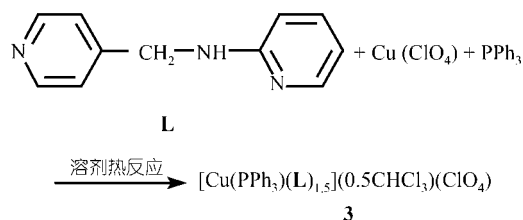


图 5 化合物 2 的六重螺旋贯穿的金刚烷拓扑结构图

原子以及一个 PPh_3 配位, 都是四配位的四面体结构, 6 个 Cu 原子 ($\text{Cu1--Cu2--Cu3--Cu4--Cu5--Cu6}$) 连接形成 2-D 六元环; 另外, 所有的 PPh_3 配体均位于 2-D 平面的上下方, 扭曲的桥连配体基本占据了 (Cu1--Cu3--Cu7) 组成的三角形区域, 从而导致了近乎等边的三角形空洞 (Cu1--Cu3--Cu5) 的形成. 化合物 **3** 的空间堆积图(图 7)进一步表明二维-三角形空洞的结构, 而且显然有足够的空间可用于填充客体小分子, 如光学活性的 2-丁醇. 另外, 荧光测试表明, 配合物的荧光发射强度比自由配体大概强 10 倍, 可能是由于形成配合物以后配体刚性的增强, 所以配合物 **3** 在制造发射蓝光的二极管材料中有潜在的应用^[13,14].



方程式 3

1.4 具有摩擦发光的化合物

摩擦发光是一个古老的现象, 自 17 世纪被人类发现以来, 物理学家与化学家就在积极探讨该现象的产生与物质结构之间的关系. 一般来说, 摩擦发光也要求物质结晶于非中心对称的空间群中. 我们以二酮类配体与稀土元素自组装得到了配合物 **4**(方程式 4), 该化合物结晶于非中心对称的空间群 ($Pca2_1$) 中, 是迄今为止所报道的摩擦发光强度最强的一个

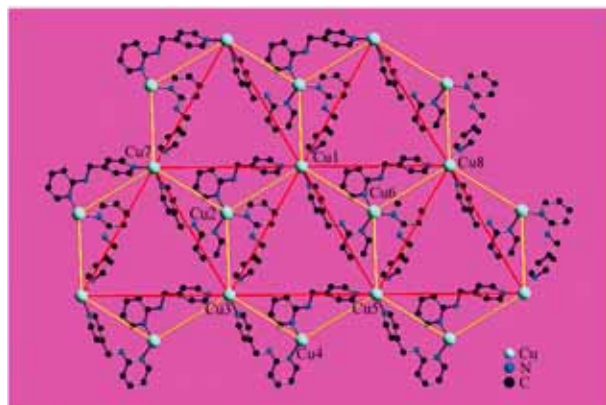


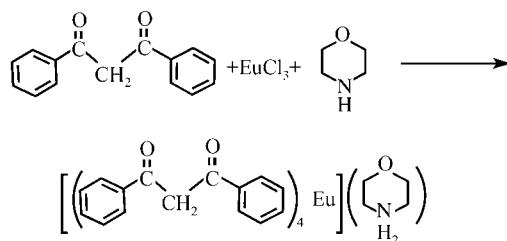
图6 化合物3的二维结构图

表示六元环(Cu1-Cu2-Cu3-Cu4-Cu5-Cu6)组成三角形空洞(Cu1-Cu3-Cu5), 高氯酸根离子、氢原子以及 PPh₃ 被省略



图7 化合物3的空间堆积图

高氯酸根离子被省略

4
方程式4

化合物(图8)^[15,16]

类似地, 我们又引入有机胺类配体, 与二酮类配体合成得到了化合物5和6(方程式5), 并且在文献报道35年后首次从单晶结构上鉴定表征一个经典的具有强摩擦发光效应的化合物7(图9). 这三个化合物都结晶在非中心对称的空间群中, 具有类似的结构, 中心原子均是八配位环境, 而且三者明显都是离子

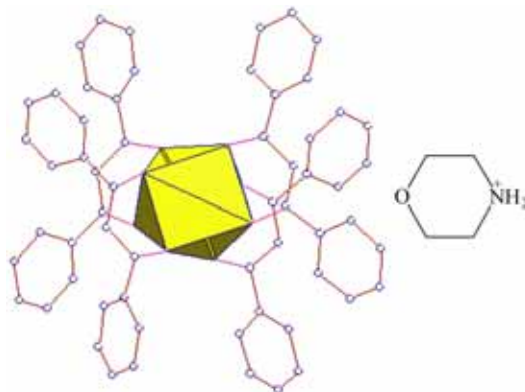
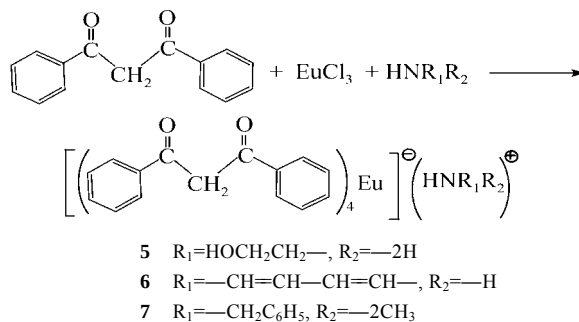


图8 化合物4的晶体结构图

型的化合物, 电荷分离程度高, 所以摩擦发光强度也基本相当. 另外, 值得注意的是它们都有强的 SHG 响应, 说明晶体材料中不存在中心对称的堆积. 总之, 化合物5, 6和7都具有和目前报道的室温下有最大摩擦发光强度的化合物EuDM(D=dibenzoylmethide, M=morpholinium)相似的光谱.



方程式5

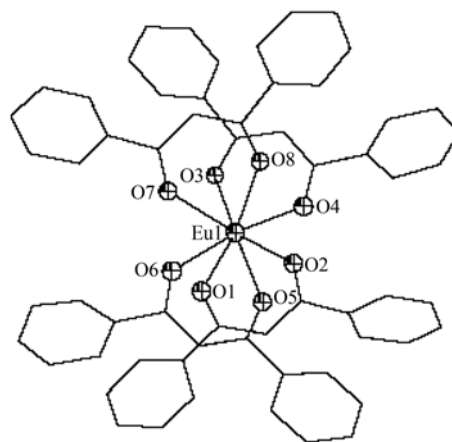
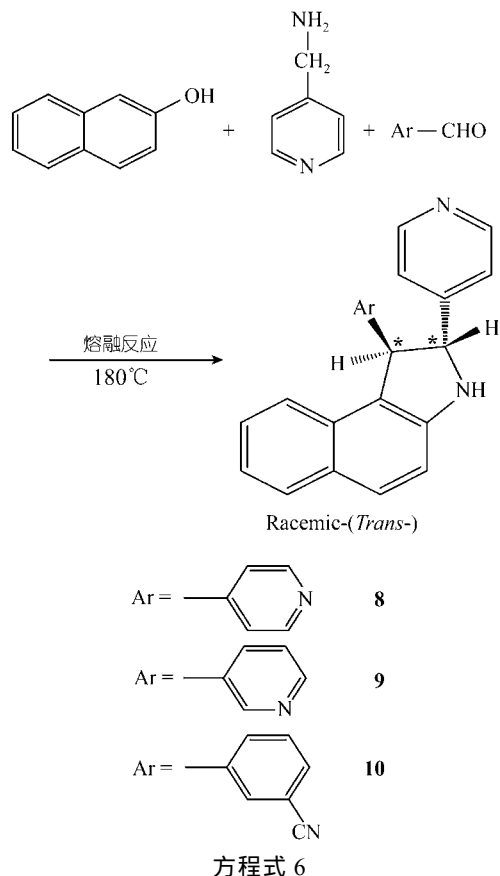


图9 化合物7的阴离子晶体结构图

1.5 具有多个手性中心的有机配体自组装

多个手性中心的有机配体能通过自组装以保证化合物最终结晶在非中心甚至手性的空间群中,从而获得一些有趣的光电功能化合物. 我们组最近发现的类 Betti 碱的反应, 如方程式 6 所示, 将以下 3 种化合物放于 180 ° 下熔融反应, TLC 跟踪反应, 最终通过柱层析分离获得了一系列新颖的区别于 Betti 碱且具有两个手性中心的有机化合物. 令人惊奇的是, 这些化合物都结晶在了非中心的空间群中, 并显示了很好的 SHG 响应. 如化合物 8 和 9 都结晶在 Pca_2_1 空间群里, 二者结构非常相近, 分子间氢键是由一个分子的 NH 基团和另一个分子中离萘环远的 4-吡啶基环上的氮之间形成的, 而离萘环近的 4-吡啶基或者 3-吡啶基上的氮原子均没有参加氢键的作用(图 10 和 11).



与以上两种化合物不同的是, 虽然参与氢键作用的基团仍然是 4-吡啶基, 但是化合物 10 结晶在了另一非中心的空间群 Cc 中(图 12). 由于化合物 8, 9 和 10 都是结晶在非中心空间群的, 三者都有较强的 SHG 响应, 均可作为很好的倍频材料. 同时, 3 个化

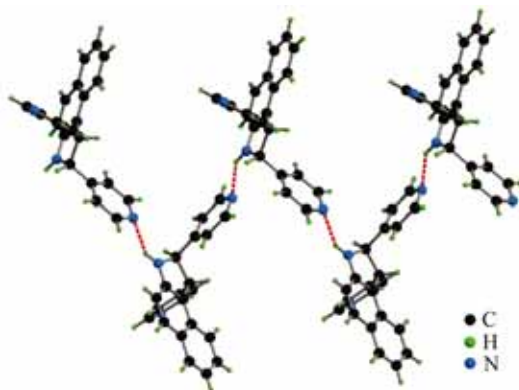


图 10 化合物 8 一维链氢键作用图

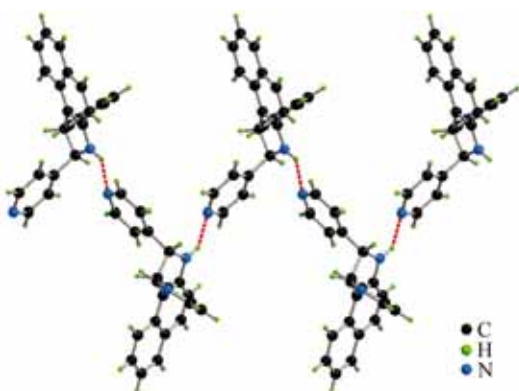


图 11 化合物 9 一维链氢键作用图

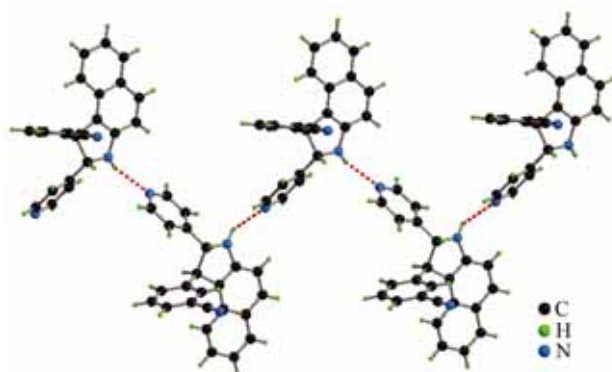


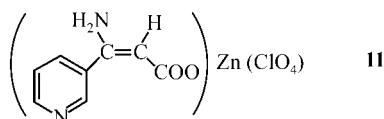
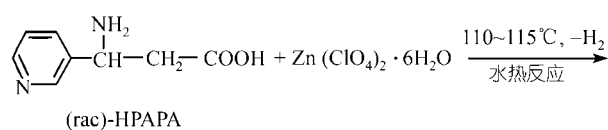
图 12 化合物 10 一维链氢键作用图

合物的空间群属于极性点群, 初步测试表明, 它们也都具有潜在的铁电性^[17].

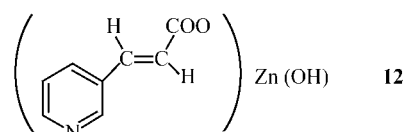
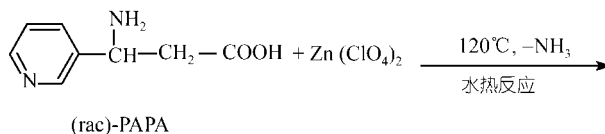
1.6 以外消旋 3-吡啶-3-氨基丙酸为构筑块

由外消旋的配体 3-吡啶-3-氨基丙酸和金属离子在水热条件下组装, 发生原位反应, 得到了一些新颖的非中心配位聚合物.

将外消旋的配体 3-吡啶-3-氨基丙酸和 $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 在 110~115 ° 水热合成条件下, 不但形成了自我拆分, 更有趣的是配体发生了脱氢反应(方程式 7),



方程式 7



方程式 8

最后配合物 11 结晶在手性空间群 $P2_12_12_1$ 中^[18]。

从配合物的不对称单元图中我们可以看出, 每一个 Zn 原子和羧酸的两个氧原子、氨基的氮原子以及吡啶环上的氮原子配位来形成一个变形的四面体结构(图 13)。而每一个配体作为四齿配体和 Zn 原子相连, 其中有两齿(氨基的氮原子和羧酸的一个氧原子)和一个 Zn 原子螯合, 形成一个六元环。并由此来形成了(10, 3a)网状拓扑结构(图 14)^[18]。

将外消旋的配体 3-吡啶-3-氨基丙酸和 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 120 °C 水热合成条件下, 不但形成了自我拆分(方程式 8), 和以上不同的是发生了脱氨反应, 最后配合物 12 也结晶在手性空间群 $P2_12_12_1$ 中^[18]。

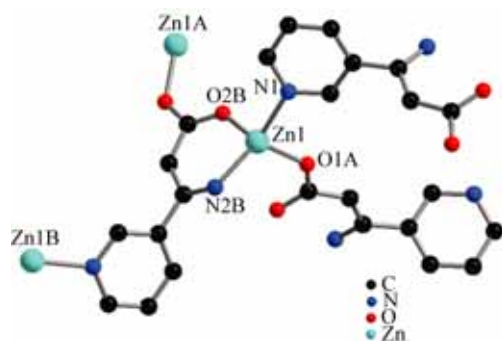


图 13 化合物 11 的不对称单元图

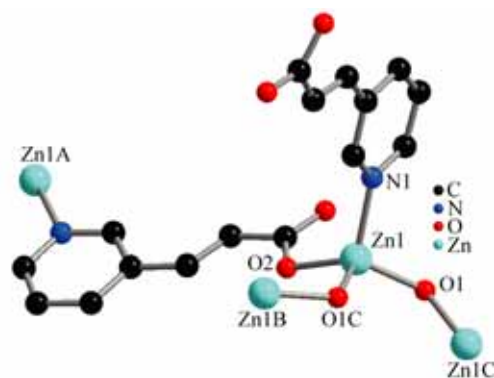


图 15 化合物 12 的不对称单元图

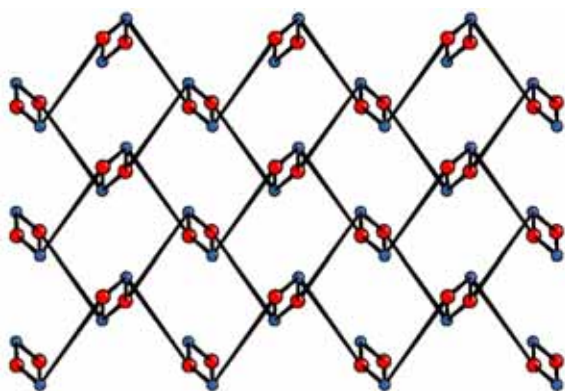


图 14 化合物 11 的二维平面简化图
红色的为 Zn, 蓝色的为简化的配体

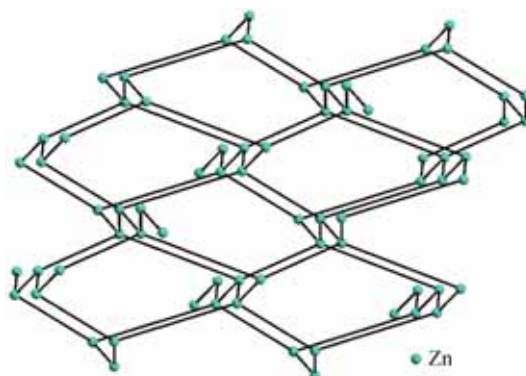
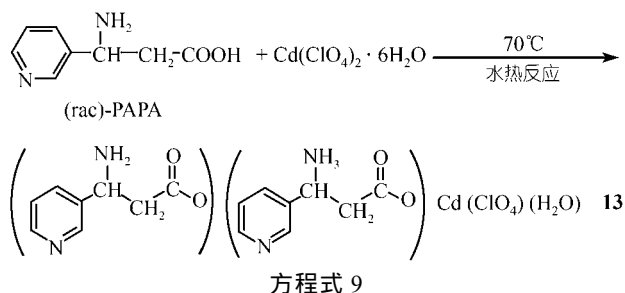


图 16 化合物 12 的三维金刚烷格子
图中球体为 Zn 原子

从配合物 12 的不对称单元图中我们可以看出(图 15), 每个 Zn 原子周围的配位原子是两个羟基的氧原子、吡啶环上的氮原子以及羧酸上的一个氧原子, 由此来形成一个变形的四面体结构, 与化合物 11 不同的是, 配体此时只作为一个二齿配体来连接 Zn 原子, 由此来形成了一个变形的三维金刚烷结构(图 16)^[18]。

化合物 13 是配体(HPAPA)和 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在加入甲醇做溶剂的溶剂热合成条件下保持 70 °C 一周后获得的配位聚合物(方程式 9), 这个化合物具有一个阳离子型网状结构。如果我们从 ab 平面上来观察可以更好地理解这个网状结构, 与纸面垂直的配体(轴向)不同于在纸面上和 Cd 配位的配体, 因为纸面



上的配体是氨基已经质子化的配体(图 17). 在这个化合物的拓扑结构中, 配体和金属配位存在两种配位形式, 一种是三齿桥连的, 而另外一种却是二齿桥连的. 同时, 化合物中质子化的氨基、高氯酸根和水之间存在很强的氢键(图 18). 由于化合物 13 结晶在空间群 Cc , 此空间群不但是非中心的, 还是极性的点群, 也就对应了此化合物不但有 SHG 响应, 而且还有铁电性^[18].

1.7 原位合成四唑配合物

在溶剂热合成条件下, 总能合成一些新奇的且在一般溶液条件下无法合成的化合物, 同时伴随发

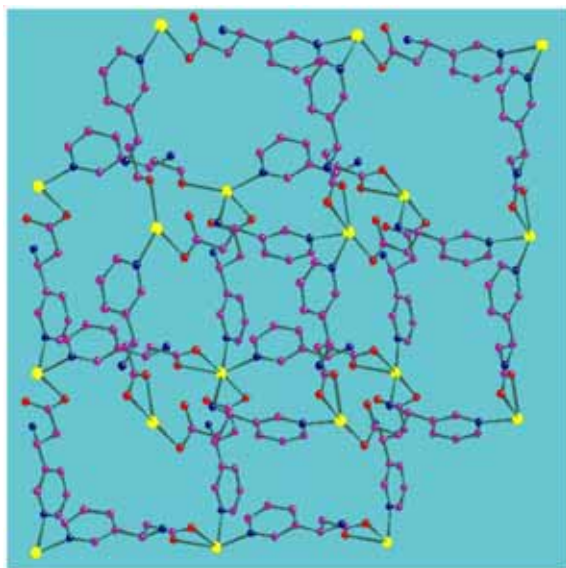


图 17 化合物 13 的二维平面截面相互连接图

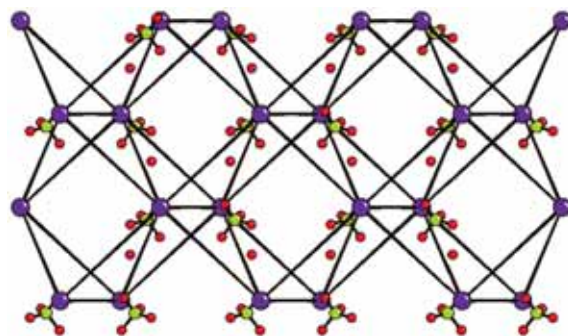


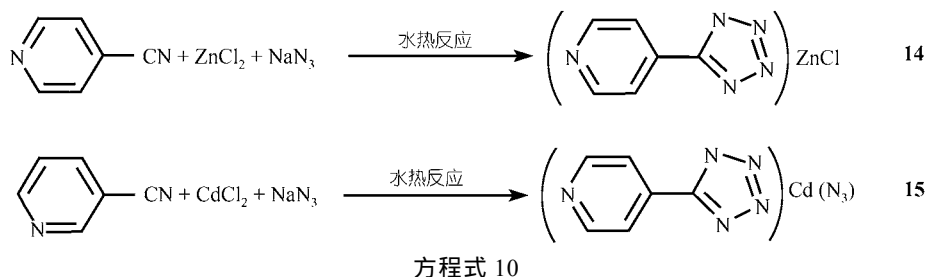
图 18 化合物 13 的三维结构简化图

紫色球、绿色球、红色球分别为 Cd 原子、氯原子和氧原子, 配体简化为直线

生脱氢、脱氨、氧化、还原或环加成等反应. 基于对非中心对称材料的原位合成的兴趣, 我们特别地研究了诺贝尔奖得主 Sharpless 的四唑合成法. 在 Sharpless 四唑合成法的启发下, 在已有研究的基础上, 利用溶剂热方法, 成功地捕获了 Sharpless 5-取代四唑合成反应中的中间体, 并对它们的晶体结构及其性质进行了研究. 这些中间体结构的确定, 可能为该反应的反应机理的解释以及有机化学家优化该反应提供有力的佐证. 令我们惊奇的是, 在高温捕获的中间体, 大都结晶在非中心对称空间群中并具有强的 SHG 效应, 这些性质在四唑-金属配位化学中是前所未有的.

在水热条件下, 利用吡啶腈与氯化锌或氯化镉在叠氮化钠存在下反应(方程式 10), 生成了两个三维网状结构化合物 14 和 15(图 19 和 20). 化合物 14 和 15 均具有三维结构且均结晶于非中心的空间群(分别是 Pc 和 $P3_121$), 因而它们都是 SHG 活性的. 尤其是化合物 15 具有较大的粉末 SHG 响应, 可能是由于吡啶环能够作为电子受体而同时四唑环作为电子给体, 所以晶体中存在良好的电子给-受体(D-A)体系, 而这样的电子不对称体系对于晶体显示出强的非线性光学活性无疑是至关重要的^[19].

同时, 在水热合成条件下, 大的有机腈与氯化锌



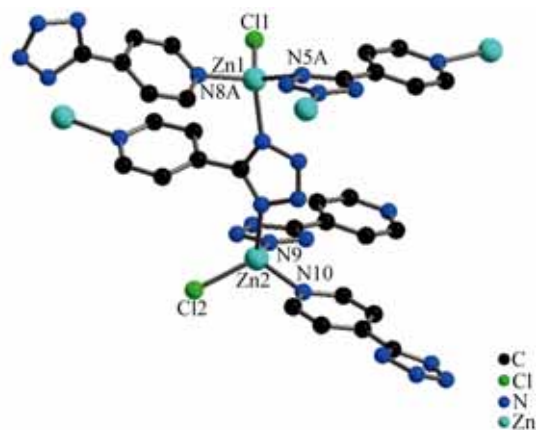


图 19 化合物 14 的不对称单元图

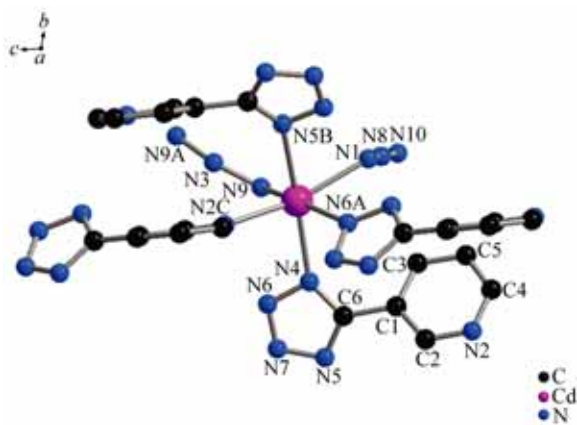


图 20 化合物 15 的不对称单元图

以及叠氮化钠也会发生[2+3]环加成反应,得到了3个原位合成四唑配合物(方程式11)^[20]。有趣的是,化合物18合成中不但进行了环加成反应,而且还发生了脱氢反应,失去了两个手性中心,也可能是由于配体的扭曲,最终导致配聚物仍然结晶在非中心的空

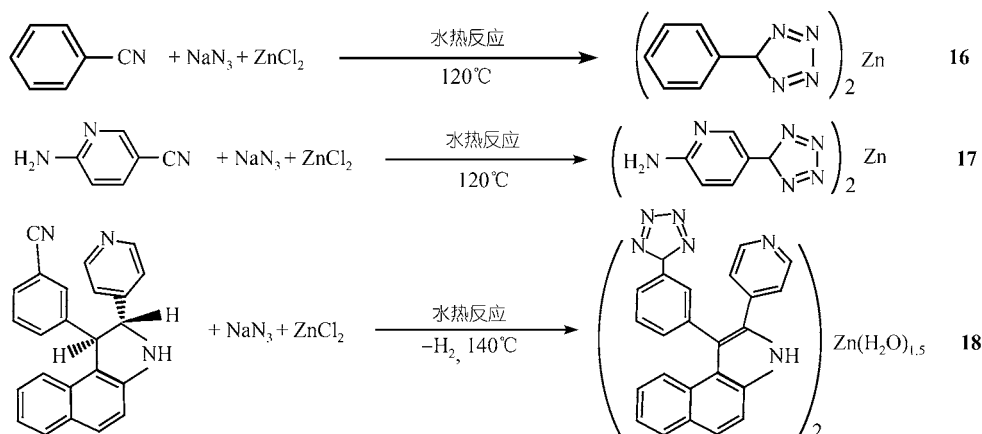
中是否存在推-拉电子效应以及给-吸电子中心的多少都和最终化合物所表现出来的 SHG 响应强度密切相关(方程式12)。分子中推-拉电子效应越强,供-吸电子中心越多都会导致化合物 SHG 响应的加强,所以三个化合物中 SHG 响应最强的是化合物18。

从化合物16的不对称单元结构可以看出,Zn原子中心和来自4个配体的四唑环上的氮原子配位,形成一个变形的四面体的结构(图21),根据Zn原子周围的配体苯环的方向的不同,发现有3种不同的Zn原子中心。同时每个四唑以1,4-位氮原子和两个不同Zn原子连接,从而形成一个金刚烷的结构(图22)。

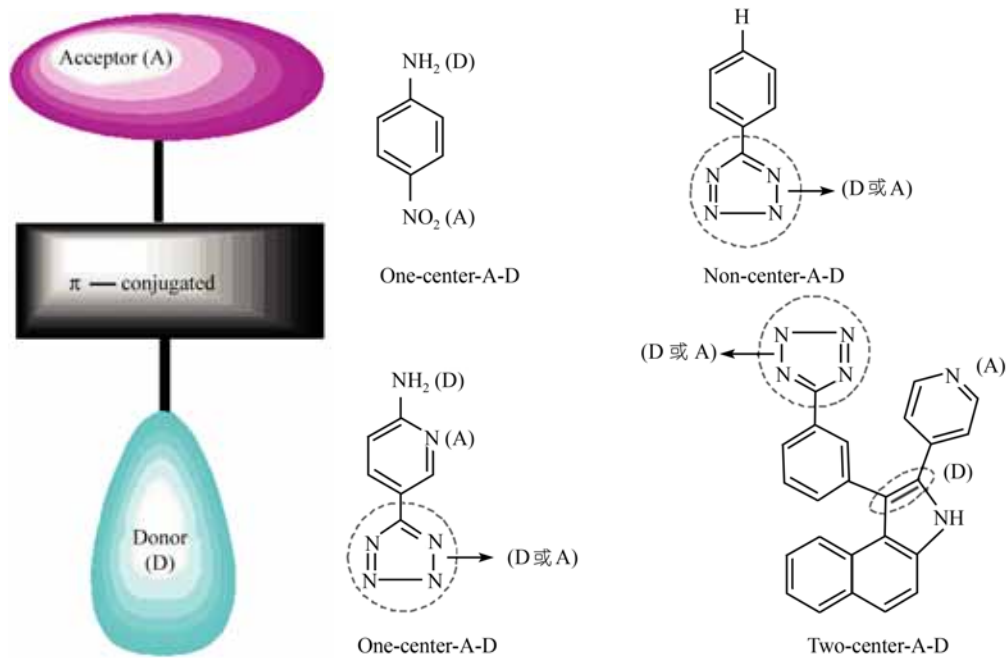
化合物17和化合物16类似,吡啶环上的氨基和氮原子并没有参加配位,四唑配体作为二齿配体连接不同的Zn原子(图23),也形成了一个KDP结构(图24)。所不同的是,化合物16具有两种不一样的类KDP结构,而化合物17却只有一种类KDP结构。

化合物18四唑环上的氮原子只有一个参与了配位,配体的吡啶环上的氮原子在另一端连接另一Zn原子(图25),从而配体在此配聚物中也是二齿的,化合物因此而形成了一个二维平面结构。化合物的拓扑结构是一个很标准的(4,4)网状结构(图26)。荧光测试表明,这三个化合物在室温下显示蓝色荧光,因此可以作为潜在的蓝色荧光材料。

和化合物17有着类似结构的化合物19,是间位吡啶腈在加入ZnCl₂, NaN₃以水做溶剂在105℃下水热合成的。吡啶环上的氮原子也并没有参与配位,而只有四唑环上的1,4-位氮原子参与了配位,以Zn原子为中心形成了一个四面体结构。每个四唑配体作为二齿配体连接两个Zn原子(图27),并由此形成了化合物19的三维类金刚烷的结构(图28)。由于化合



方程式 11



方程式 12

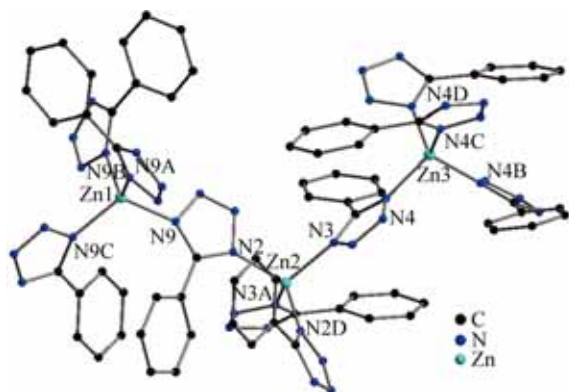


图 21 化合物 16 的晶体结构图

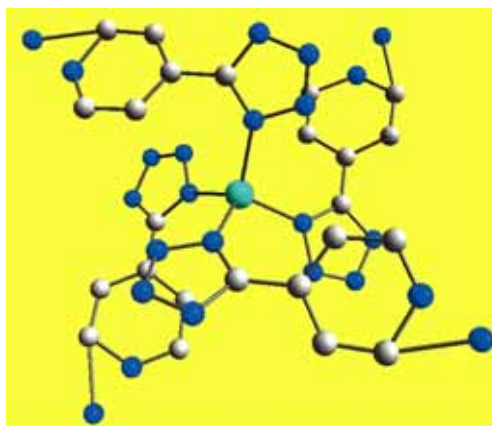


图 23 化合物 17 的晶体结构图

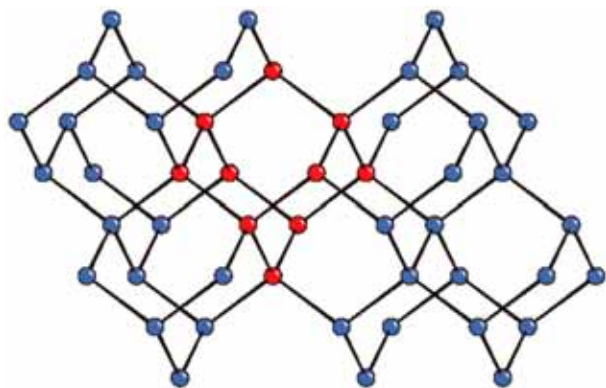


图 22 化合物 16 的三维类金刚烷格子图

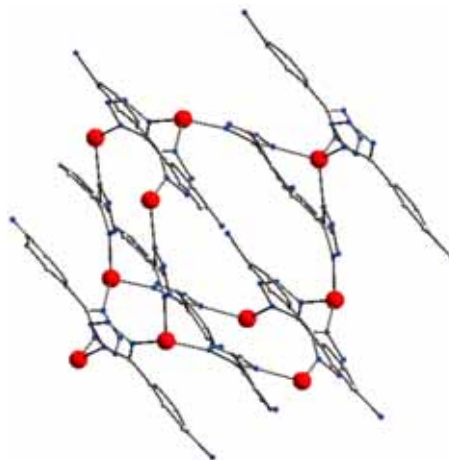


图 24 化合物 17 的金刚烷格子图

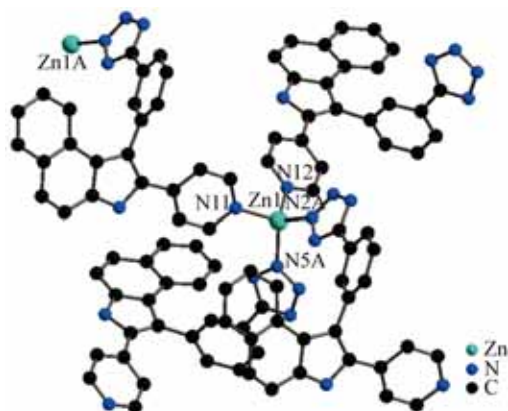


图 25 化合物 18 的晶体结构图

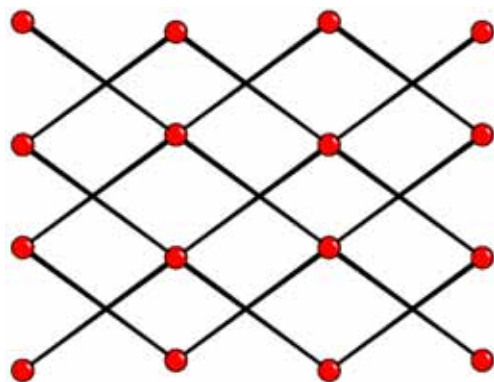
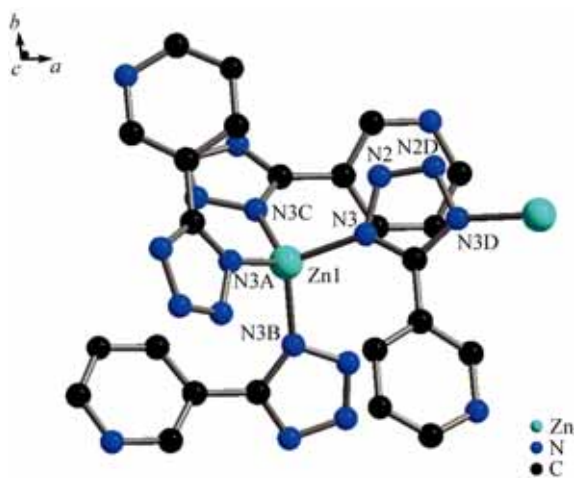
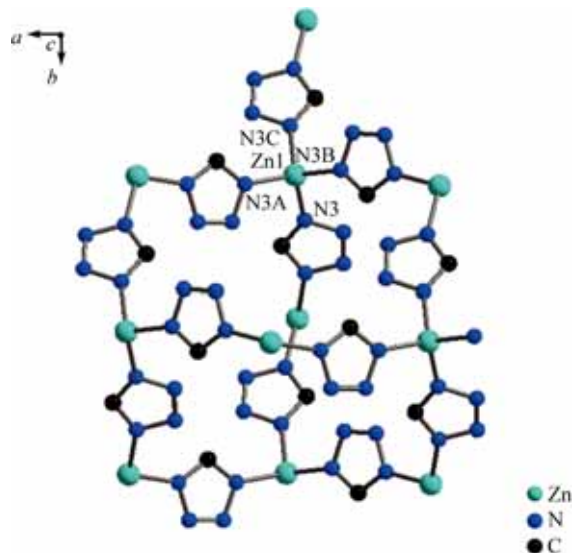
图 26 化合物 18 的二维平面简化图
红色球为 Zn 原子, 配体简化为直线

图 27 化合物 19 的不对称单元图

物 19 同样也落在了非中心的空间群里, 经测定其 SHG 响应约为尿素的 0.4 倍, 同时, 它的高热稳定性以及在一般溶剂中的难溶性, 都确保了化合物可以作为很好的 SHG 材料^[20-22]。

图 28 化合物 19 的金刚烷格子图
间位吡啶被省略

具有两个手性中心的含羧基配体和金属自组装形成的化合物 20(方程式 13)中, 由于配体存在一个非常好的多中心推拉电子体系, 导致电荷分布不平衡, 由此化合物 17 结晶在极性的点群里, 因此化合物展现了很好的 SHG(80 倍于尿素)响应和潜在的铁电性. 同时还可以作为很好的蓝色荧光材料. 从图 29 看出, 每一个 Cd 中心和两个来自两个配体的四唑上的氮原子、两个来自两个配体的吡啶环上的氮原子以及两个水分子上的氧配位, 形成一个稍微变形的八面体结构, 在这里, 配体作为一个二齿配体连接 Cd 离子形成了一维链状结构(图 30)^[23]。

2 以消旋的手性配体为构筑块, 同金属离子自组装获得手性的配位聚合物

手性是自然界普遍存在的现象. 如果一个立体结构或者点阵与其镜像不能完全重合, 就像我们的左右手一样, 貌似两手一致却无法叠合的现象, 我们称之为手性. 在化学中组成相同但空间结构互成镜像的分子叫手性分子. 而从结构对称性上来看, 手性分子既没有 σ (对称面) 也没有 I (对称中心) 或者 I_{4n} (四重反轴). 两个互为外消旋体的物质之间化学性质是极其相近, 但是在物理性质诸如气味、熔点以及在个别溶剂中的溶解度等方面还是存在差别的, 甚至于两者对人体的作用也存在差异. 因此, 自从 1848 年 Louis Pasteur 发现自我拆分现象以后, 越来越多的科学家从事于各类外消旋体的自我拆分工作, 但是无

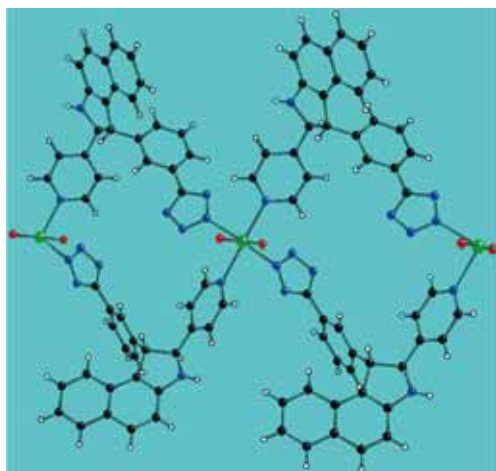
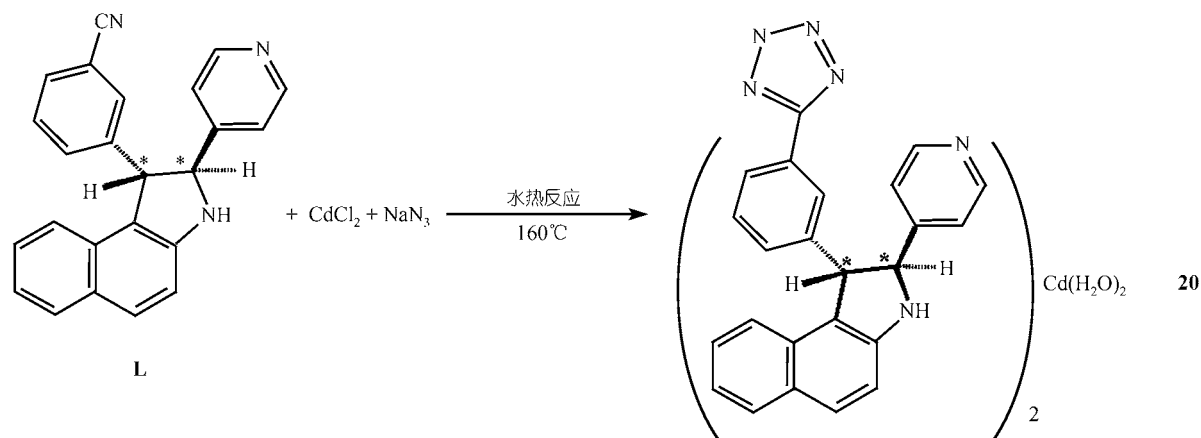


图 29 化合物 20 的晶体结构图

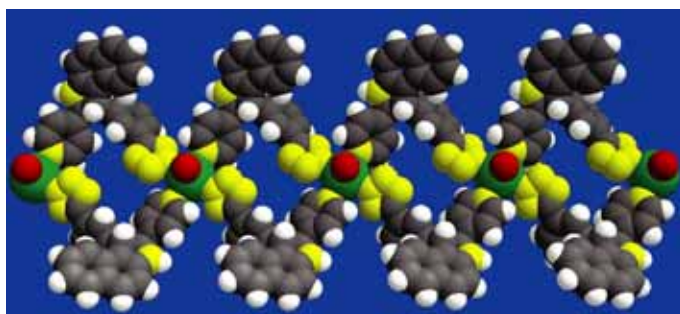


图 30 化合物 20 的一维链空间堆积图

论如何, 要从外消旋的起始物拆分出大量具有光学活性的手性晶体物质仍然是一大难题.

近年来, 人们发现通过熔融法或者快速机械搅拌的方法可以导致物质的聚集结晶, 从而获得了很好的物质拆分效果(ee 值很高). 这可能由于在物质的熔融或者搅拌自我拆分中, 第一个结晶出来的手性分子作为晶核, 诱导了分子的手性, 从而破坏了物质的手性对称状态. 例如, 熔融态的 1,1'-联萘以及通过机械搅拌从水溶液中结晶 NaClO_3 就是两个通过外界影响来进行外消旋体的自我拆分的很好例子. 我们小组在上述工作的影响下, 通过物质的自组装也发现了一些外消旋物质的自我拆分现象. 现举例说明如下.

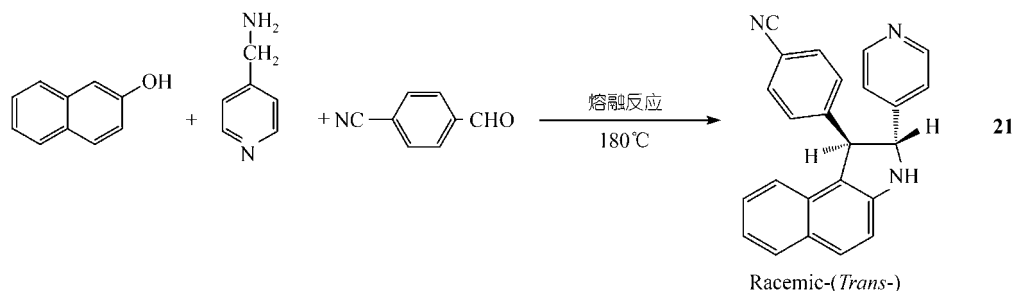
2.1 外消旋的有机配体通过自我组装结晶在手性的空间群里, 从而达到自我拆分的目的

如前文已经介绍的前文类似 Betti 碱的反应, 将

2-萘酚, 4-吡啶甲基胺和对氰基苯甲醛在 180 ° 下熔融反应(方程式 14), 获得的具有两个手性中心的外消旋化合物在溶液法结晶过程中发生了自我拆分.

从 21 的晶体结构中发现, 一个不对称单元的分子通过氰基和相邻分子的 NH 基团形成了很强的氢键, 和以上所述的化合物 8, 9 和 10 不同的是, 吡啶基团并没有参与氢键作用, 如图 31 所示, 沿 b 轴化合物 21 形成了一个很好的一维链状结构. 在这个化合物中, 含有多个手性中心和分子间很强的氢键超分子作用, 使它很好地结晶在了手性的空间群($P2_1$)中, 从而导致了物质的自我拆分. 因此, 化合物显示很强的 SHG 效应, 约为尿素的 12 倍, 因此可作为很好的倍频材料^[17].

化合物 22 是通过 Michael 加成反应得到的(方程式 15), 也很好地区分在手性的空间群 $P2_1$ 中, 由此通过结晶也将外消旋化合物得到了很好的拆分, 再一



方程式 14

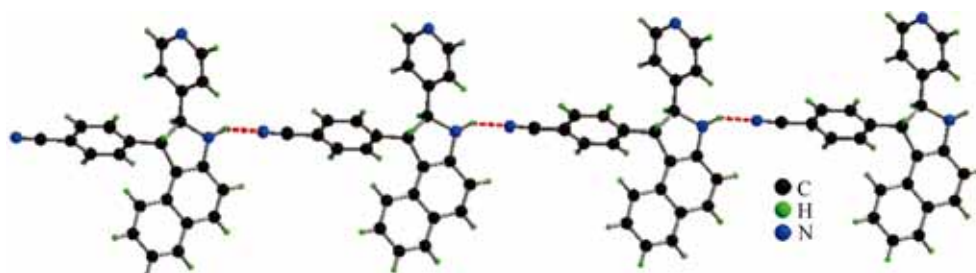
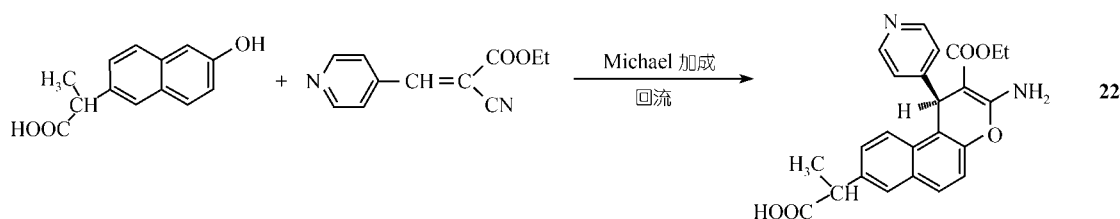


图 31 化合物 21 的一维链氢键作用图

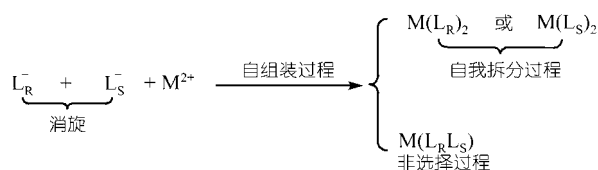


方程式 15

次证明了分子的多个手性中心以及弱的超分子相互作用使物质更有可能结晶在手性空间群得以拆分。晶体在 bc 平面上,通过分子间氢键作用形成了一个二维平面(图 32)。同样,这个物质也具有 SHG(约为尿素的 1.5 倍),但不是很强,这可能是由于它不具有很好的供吸电子体系。另外,由于此化合物结晶在 10 个极性点群之一(C_2),因而该化合物还展现了很好的铁电性^[17]。

2.2 以消旋的有机配体为构筑块,自组装获得手性的化合物

如方程式 16 所示,如果金属离子只和其中一种手性(R 或 S)的配体配位,则配合物的自组装过程发生了自我拆分(self-resolution)现象,从而生成了单一手性配合物,这样便实现了配体的自我拆分;否则,当金属离子同时和两个互为外消旋体的配体配位,则形成了杂手性的配合物,金属离子和配体配位过



方程式 16

程就不存在选择性了。由于最终配合物都结晶在手性空间群里,也就导致每个化合物具有 SHG 响应。

以消旋 β -氨基酸配体为构筑块,同金属离子组装获得一些手性的配位聚合物,在这里必须指出的是,这个自组装过程发生了自我拆分现象(方程式 17)。

将外消旋的配体 3-吡啶-3-氨基丙酸和 $Zn(NO_3)_2$ 在 70 溶剂热合成条件下,配体也形成了自我拆分,同时,配体既没有发生脱氢也没有发生脱氨反应,而是保持不变(方程式 18)。最后配合物 23 也结晶在手性空间群 $P2_12_12_1$ 中。此化合物的配位形式是和化合

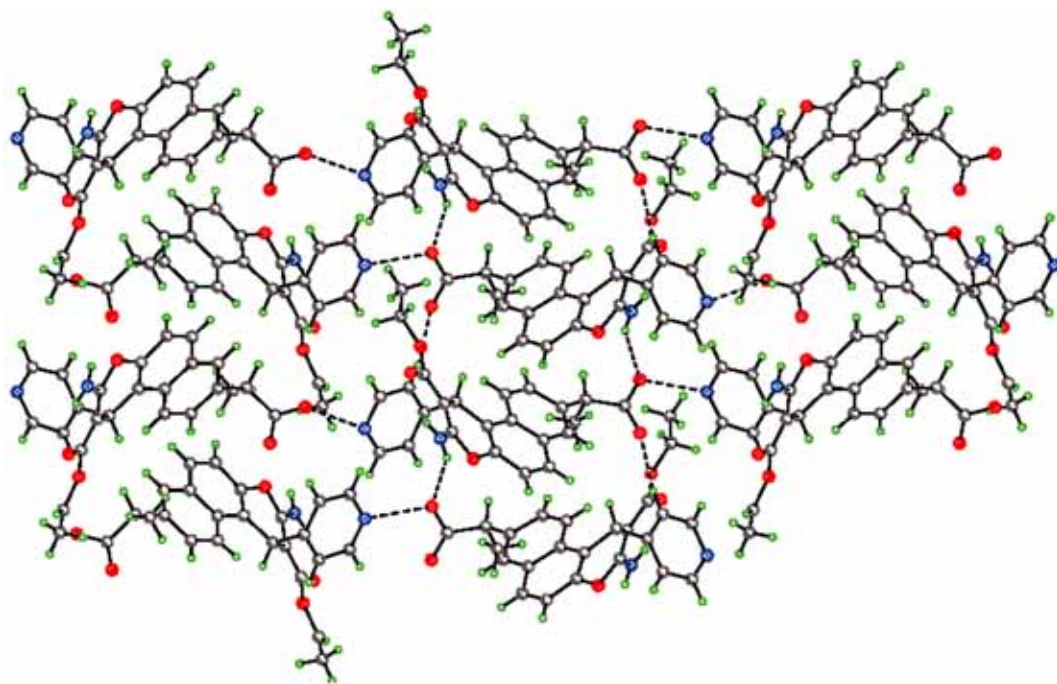
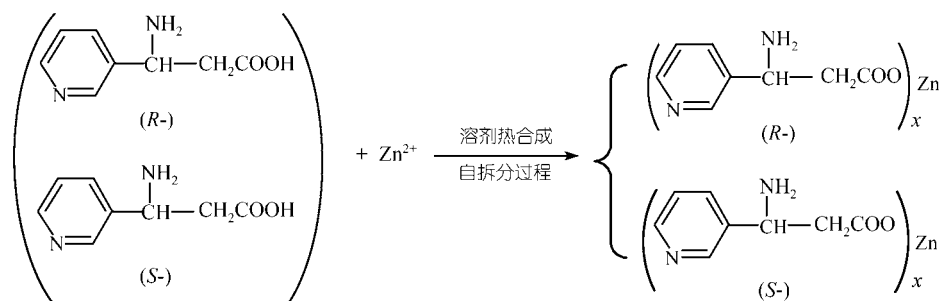
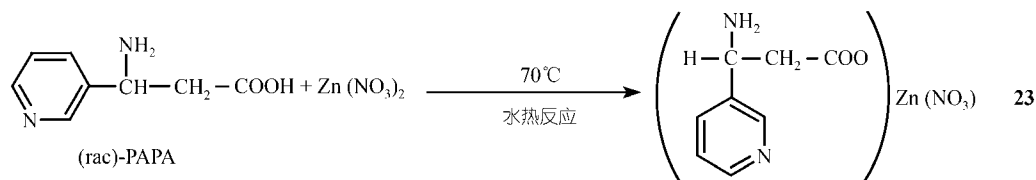


图 32 化合物 22 的二维平面氢键作用图



方程式 17



方程式 18

物 11 类似的, 每个 Zn 原子和 3 个配体以及一个来自 NO_3^- 的氧原子相连, 可见这个化合物中 Zn 是作为一个五配位的原子(图 33)。同时, 它的拓扑结构和化合物 11 也是一样的, 同样是(10, 3a)网状拓扑结构^[18]。

以我们组发现的类似 Betti 碱反应的产物为构筑块, 和金属离子自组装来合成单一手性的配位聚合物, 然后通过 CD 谱鉴定, 机械分离了不同旋光手性的配聚物, 最后用 EDTA 分解配位聚合物, 获得了光

学活性的有机配体, 取得了很好的拆分效果(方程式 19)^[24]。

有趣的是, 通过改变溶剂热反应中的溶剂, 对配体的拆分获得了不同的 ee 值。(2-丁醇是+0.6, 乙醇是-0.4)。(R,R-)的配体和金属配位所形成的晶体结晶在一个特殊的对映体空间群 $P6_122$ 中。Cd 原子周围的配位环境是一个变形的八面体, 其中, 来自 4 个吡啶环的 4 个氮原子组成了一个赤道平面, 而该八面体的轴

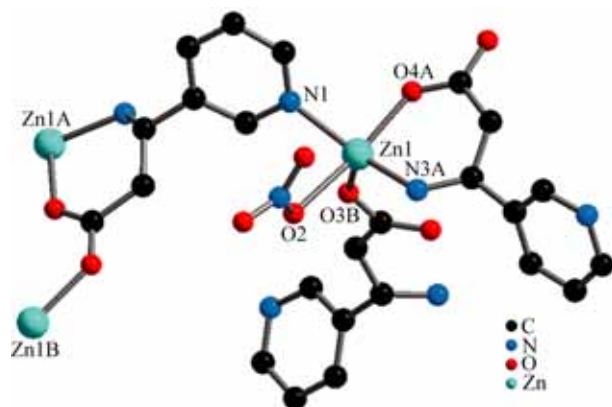


图 33 化合物 23 的不对称单元图

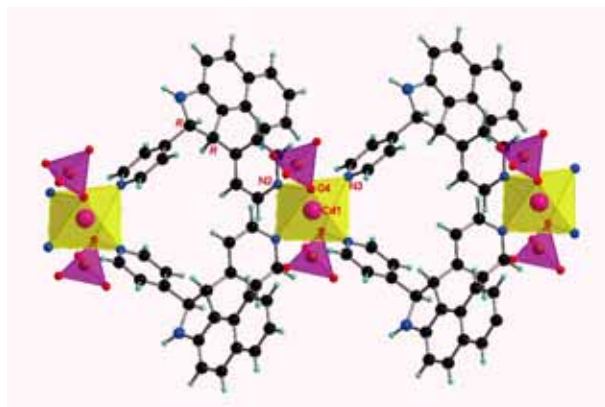
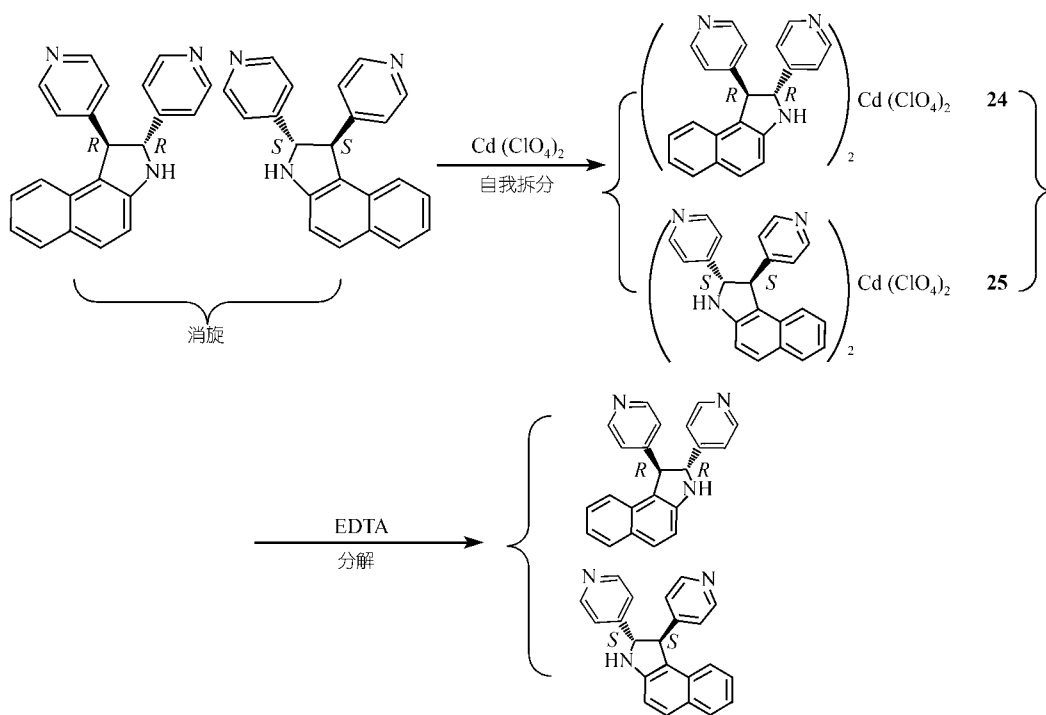


图 34 化合物 24 的不对称单元图



方程式 19

向位置却被分别来自两个 ClO_4^- 的两个氧原子所占据。同时，配体分子通过两个吡啶环上的氮原子作为二齿配体和 Cd 进行桥连配位，由此也形成了配聚物的一维链状结构(图 34)。在 c 轴方向上的相邻链的相互作用使得这个晶体结构非常有趣。在链上连续的萘基间的孔洞可以允许其他类似的相邻链整齐地插入，鉴于配体是手性的，这些槽可以看成是手性的，其手性和配合物链的手性应该是匹配的，这样最终将导致这个化合物中所有的链都具有同一手性(图 35)。有趣的是，(S,S)-配体和 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 自组装形成的配合物结晶在和上述配合物相对应的对映体空间群 $P6_522$

中。同时，从图 36 可以看出，整个晶体只含有单一手性的配体(S,S-)，而没有另一对映体(R,R-)的配体。由此可见，化合物 24 和 25 是一对光学对映体且互成镜像(图 37)。

3 单一手性的配体

由非手性的有机配体作为构筑块组装的手性配位聚合物，单个晶体可能是手性的，但从全部晶体来说不是单一手性的，这就限制了这类材料的应用。由单一手性(光学纯)的有机配体作为构筑块组装的单一手性配位聚合物，全部晶体都是单一手性的，这就增加了它们在许多不对称催化反应、手性拆分以及铁

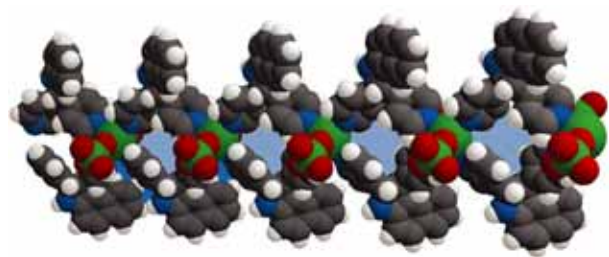


图 35 化合物 24 的一维链图

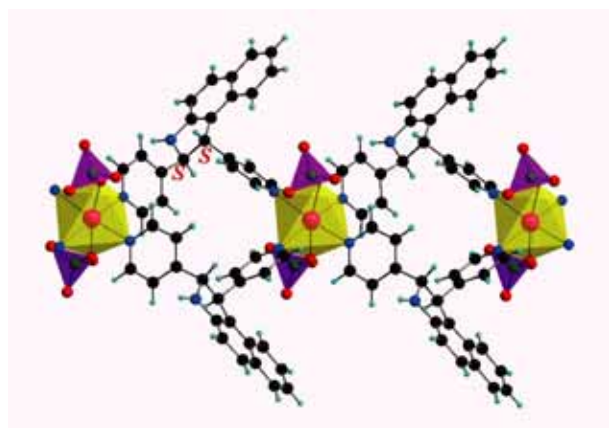


图 36 化合物 25 的不对称单元图

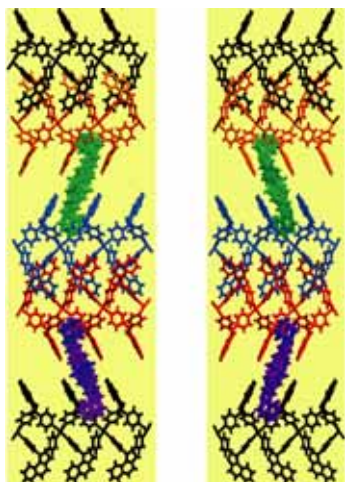


图 37 化合物 24 和 25 对应的镜面图

电材料等领域的应用. 因此设计并合成单一手性的配位化合物是当今研究的热点之一, 我们采用光学纯的乳酸乙酯、奎宁以及氨基酸作为构筑块, 成功地组装了一些具有二阶非线性、铁电以及荧光等性质的单一手性配位聚合物.

3.1 以光学纯的乳酸乙酯作为构筑块

以 L-乳酸乙酯为构筑块, 在水热条件下, 以异尼

古丁酸作为辅助配体, 与高氯酸锌反应生成了化合物 26(方程式 20). 从 26 的结构图中可以看出, 锌中心与 6 个氧原子配位, 构成了变形的八面体构型的配位形式. 乳酸配体通过羧基和羟基以 μ_3 桥联方式与两个锌中心配位(图 38). 在 b 轴形成一条三中心桥联形式的无限链. 异尼古丁酸配体通过吡啶环上的氮原子以及羧基与无限链相连, 从而形成非常狭窄的层柱状二维框架结构(图 39). 化合物 26 结晶于手性空间群 $P2_12_12_1$ 中. 实验证明化合物 26 具有

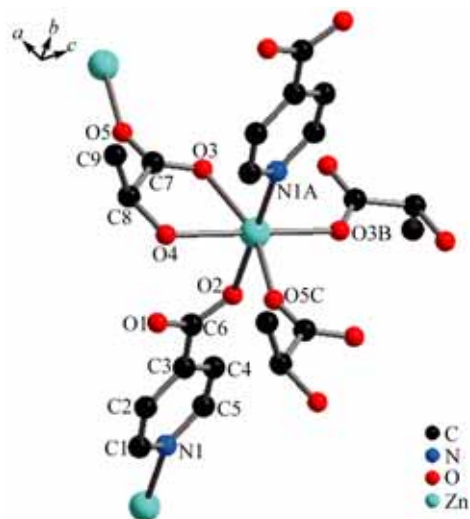
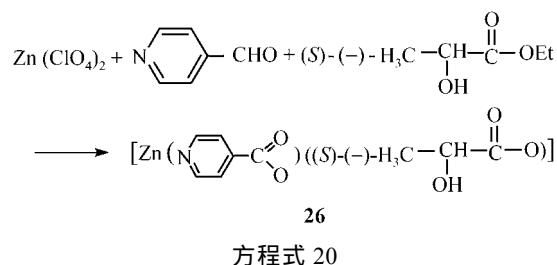


图 38 化合物 26 的不对称单元图

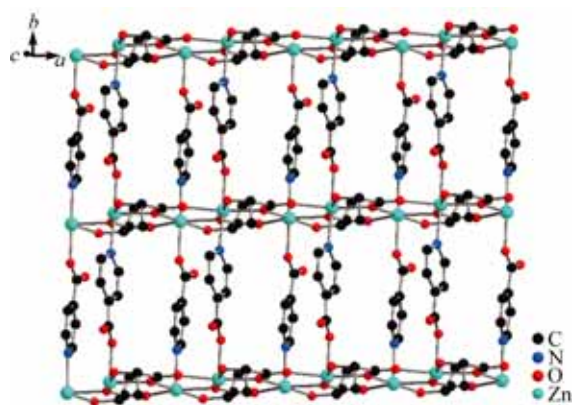


图 39 化合物 26 的二维框架结构图

SHG效应, 约为尿素的1.2倍. 另外, 26在200 nm以下保持热稳定性并不溶于常见的溶剂中, 因此, 化合物26是潜在的倍频材料^[25].

3.2 以光学纯的奎宁作为构筑块组装单一手性配位聚合物

铁电材料要求物质结晶在极性点群中, 为此我们重点以手性配体作为构筑块来寻找可以结晶在相应极性点群中的配位聚合物. 奎宁, 这一手性生物碱, 因其具有多个手性中心, 同时含有可以配位的氧原子、氮原子以及烯烃基团, 成为我们研究的重点.

在水热条件下奎宁与一价铜卤化物进行反应, 生成了两个离子型的单一手性的化合物 27($\text{Cu}_5\text{Cl}_9 \cdot (\text{H}_2\text{Quinine})_2$)和28($\text{Cu}_3\text{Br}_7 \cdot (\text{H}_2\text{Quinine})_2(\text{H}_2\text{O})$)(方程式21). 化合物27中含有一条由 $[\text{Cu}_5\text{Cl}_9]^{4-}$ 构成的一维聚合链, 这条聚合链包含构成为 $\text{Cu}_4\text{Cl}_6^{2-}$ 的金刚烷型聚合体, 而相同的两个聚合体由 $\text{Cu}_4\text{Cl}_6^{2-}$ 相桥连(图40).

在结构中有3种配位环境不同的铜离子, 其中两个为3配位, 而另一个为4配位. 奎宁上的两个氮原子都被 H^+ 质子化而没有参与配位. Cu(I)-Cl 簇合物所带的负电荷恰好与结构中质子化的奎宁配位体所带正电荷平衡. 同时, 奎宁上的这两个氢质子与簇合物 $\text{Cu}_4\text{Cl}_6^{2-}$ 中的氯原子形成氢键, 从而使27堆积为单一手性三维网格结构. 化合物27与28的结构很类似(图41), 质子化奎宁的作用与27中的也一样, 其所带正电荷平衡了 $[\text{Cu}_3\text{Br}_7]^{4-}$ 链上的负电荷. 氢键作用也使其堆积为单一手性三维网格结构. 化合物27和28均结晶于属于极性点群(C_2)的手性空间群 C_2 . 初步研究发现27和28都具有SHG效应, 强度约为KDP的4倍. 27和28也都具有潜在的铁电性. 其中化合物27的电滞回线图表示其为典型的铁电体: 剩余极化(P_r)为 $0.28 \mu\text{C}/\text{cm}$, 矫顽场(E_c)为 $16 \text{ kV}/\text{cm}$, 自发极化(P_s)约为 $2.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 据我们所知, 化合物27是第一个展

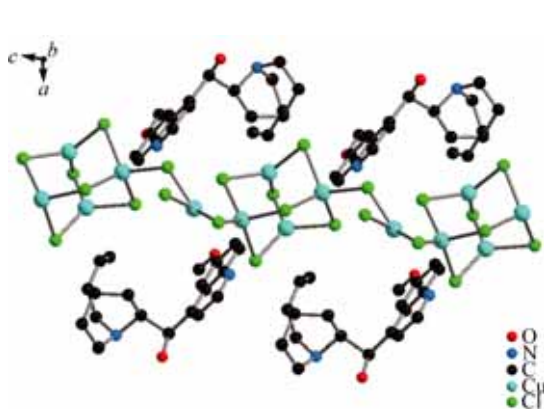
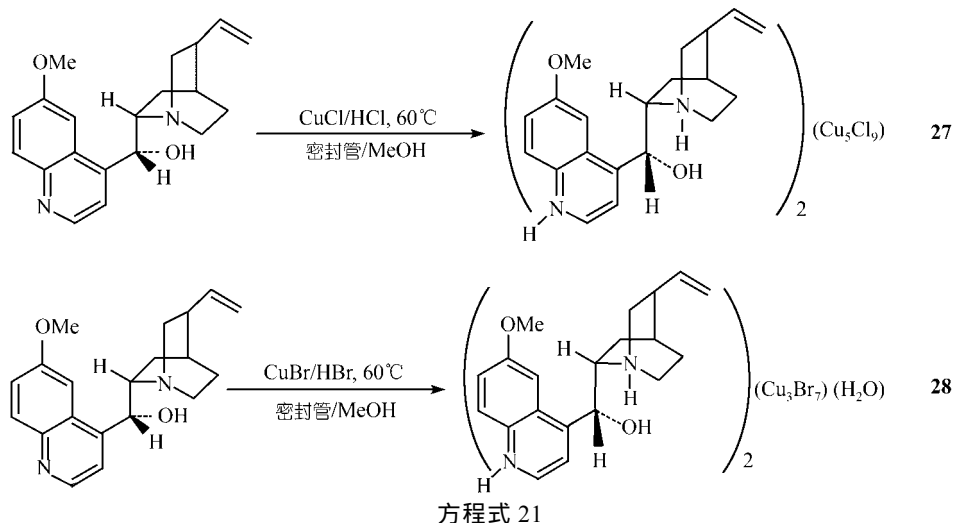


图40 化合物27的晶体结构

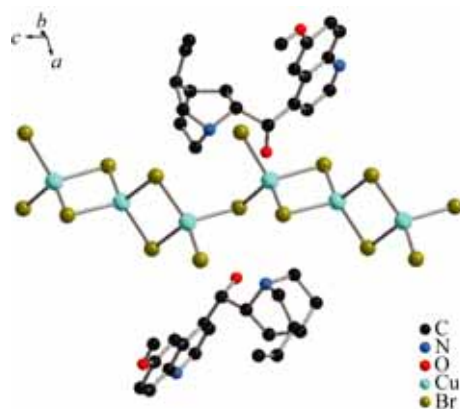


图41 化合物28的晶体结构

现铁电性的具有类金刚烷格子的单一手性金属有机配位聚合物^[26,27].

令人惊奇的是, 手性药物奎宁与一价铜卤化物在乙醇溶液中反应生成另外两个二维含烯烃配位的单一手性配位聚合物 $\text{Cu}_8\text{Cl}_{10}(\text{H-quinine})_2$ (29) 和 $\text{Cu}_8\text{Br}_{10}(\text{H-quinine})_2$ (30) (方程式 22), 奎宁由于被质子化而仅作为二齿配体参与配位. 有一个二重轴从不规则聚集体 $[\text{Cu}_8\text{X}_{10}]^{2-}$ 中心穿过, 其终端的铜原子(Cu1)与喹啉环上的氮原子、烯烃基团以及桥联的氯原子配位. 其余的铜原子(Cu2, Cu3, Cu4)分别以平面三角形、四面体、直线等构型与卤原子进行配位(图 42). 每一个不规则聚集体 $[\text{Cu}_8\text{Cl}_{10}]^{2-}$ 通过质子化奎宁与另外 4 个不规则聚集体 $[\text{Cu}_8\text{X}_{10}]^{2-}$ 联接. 因此, 化合物形成一个二维层状结构(图 43), 相邻的层与层之间以 AA 方式排列, 据我们所知, 化合物 29 和 30 是第一例含有烯烃-铜(I)的单一手性配位聚合物. 由于化合物 29 结晶在手性的空间群 C_2 , 属于极性点群 C_2 , 因此化合物 29 可能具有铁电性质, 实验证明化合物 35 是典型的铁电体: 剩余极化(P_r)为 $0.23 \mu\text{C}/\text{cm}$, 矫顽场(E_c)为 $10 \text{ kV}/\text{cm}$ ^[26,27].

3.3 以光学纯的氨基酸作为构筑块组装单一手性配位聚合物

在水热条件下, (S)-3-氰基苯丙氨酸与 ZnCl_2 或

CdCl_2 反应生成了两个单一手性的配位聚合物 31 和 32(方程式 23), 晶体结构分析表明, 化合物 31 是一个单一手性的三维配位聚合物, 其中锌原子中心与 4 个配体配位形成五配位的三角双锥体构型, 这种配位方式与通常四配位的锌原子的配位方式不同(图 44). 每个配体作为五齿配体与 4 个锌原子中心相连, 从而形成单一手性的三维网状结构(图 45). 若将金属原子和配体均简化为一个等价的点, 则该化合物形成具有 SrAl_2 格子拓扑结构的单一手性的三维网状结构. 化合物 32 与化合物 31 具有相同的结构, 不同的是化合物 32 中的孔洞包含水分子而化合物 31 不包含. 热稳定分析表明, 在 400 °C 以前, 化合物 31 与 32 均能稳定存在. 化合物 31 和 32 均结晶于手性空间群 $P2_12_12_1$ 中, 都具有 SHG 效应, 约为尿素的 1.02 倍. 因此, 化合物 31 和 32 是潜在的倍频材料^[28].

在水热条件下, 4-磺氨基-L-苯丙氨酸与氢氧化锌或氢氧化铜反应生成两个单一手性配位聚合物 33 和 34(方程式 24), 它们是第一个含有磺酸基团的单一手性金属有机配位化合物. 晶体结构分析, 化合物 33 与化合物 34 具有相同的结构. 金属原子中心的配位环境为变形的三角双锥体构型, 每个配体作为三齿配体与两个金属原子相连(图 46), 从而形成了一个单一手性一维链状结构(图 47). 值得注意的是, 未配

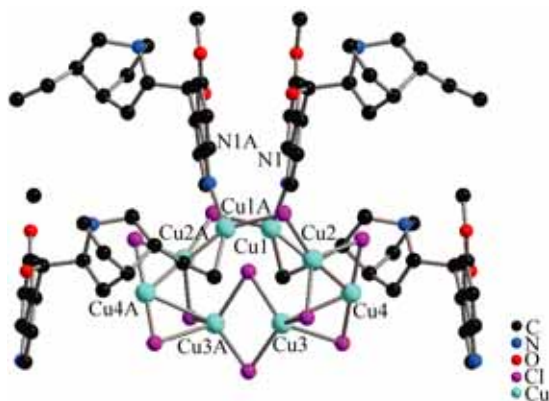
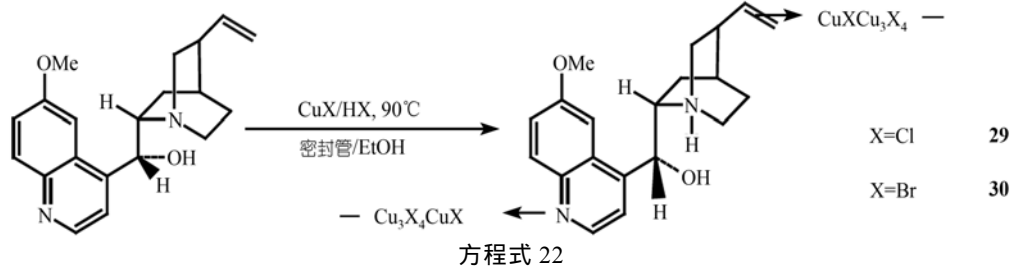


图 42 化合物 29 的不对称单元图

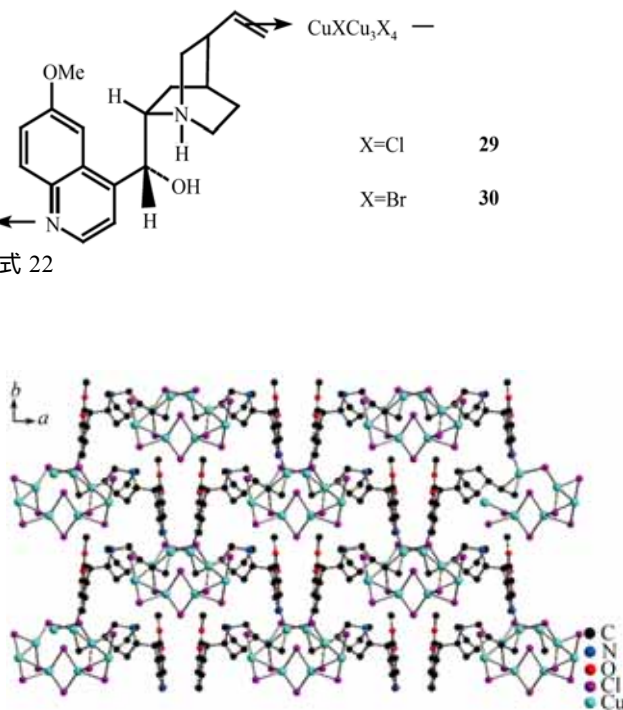
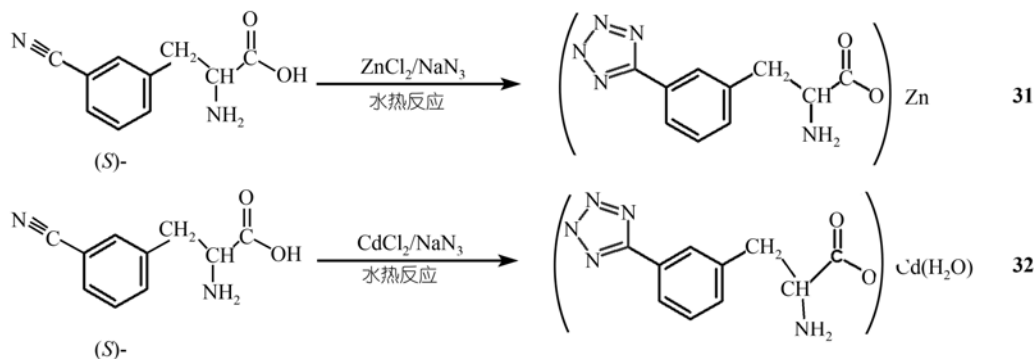


图 43 化合物 29 的二维层状结构图



方程式 23

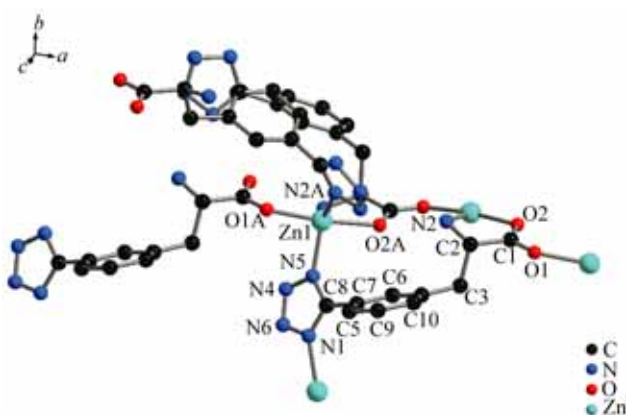


图 44 化合物 31 的不对称单元图

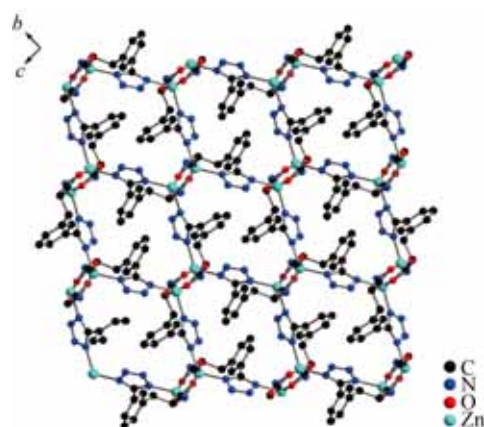
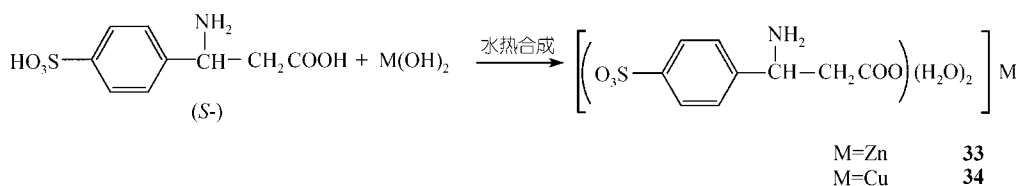


图 45 化合物 31 的三维网状结构图(a 轴)

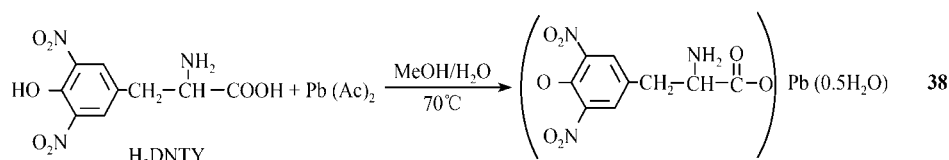
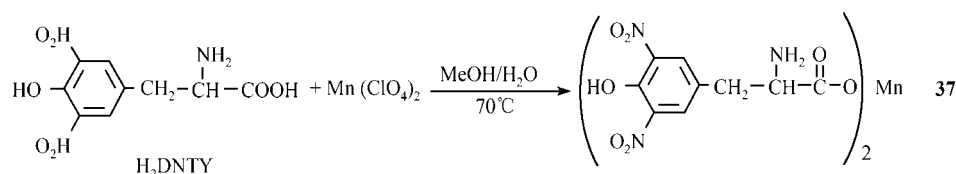
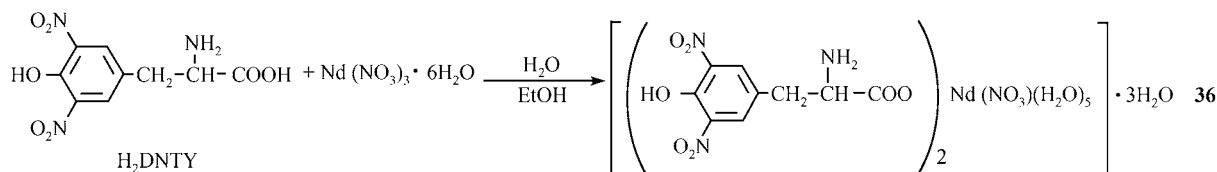


方程式 24

位的磺酸根的键长与键角没有发生变化, 并且未配位的磺酸根上的氧原子与水分子或氨基之间存在着很强的氢键作用从而形成三维网状结构, 由此可以说明磺酸基团作为主要的超分子基团通过强的氢键形成手性的超分子化合物. 化合物 33 和 34 结晶于手性空间群 $P2_12_12_1$ 中. 实验证明化合物 34 具有 SHG 效应, 其强度约等于尿素, 分别是配体 4-磺酸基-L-苯丙氨酸 8~10 倍和双-L-苯丙氨酸锌的 4~6 倍, 这可能是由于磺酸基团能通过氢键形成强的超分子聚集体和手性, 为设计优良的倍频材料提供了一条新的途径^[29].

KDP 与 TGS 是两个常见的铁电体, 这两个物质

都结晶于极性点群, 同时分子中存在着强的氢键作用. 我们认为氨基酸类化合物可以作为很好的有机配体来构筑具有铁电性的配位聚合物. 因此用 SnCl_2 和 HCl 还原(S)-2-氨基-(4'-硝基-4-苯基)-2-氨基丁酸得到(S)-4-(4'-氨基苯基)-2-氨基丁酸的过程中, 意外地分离出了化合物 35($\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2(\text{CH})(\text{NH}_3)-\text{COOH}(\text{SnCl}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3$)(方程式 25), 化合物 35 是第一个晶体学确证的氨基酸三氯化锡盐, 从其不对称单元中可以看出, 有两个独立的 SnCl_3^- , Sn 离子的配位环境可以描述为伪三角锥. 有意义的是在结构中, 两个氨基均被酸化生成 NH_3^+ , 同时羧基也以酸的形式存在并没有参与配位. 这种情况与 TGS 非常相似



方程式 26

含有一个与Nd配位的硝酸根及5个配位水和3个未参与配位的水分子。硝基、羧基、水分子的大量存在使得36中存在着强烈的分子间分子内氢键作用,而 π - π 作用则使得分子堆积得更为紧凑并形成三维的网状结构;化合物37中,锰原子的配位数为6,呈现出变形的八面体配位结构(图50),每一个配体作为三齿配体连接两个金属中心,从而形成二维四方格子的拓扑结构(图51)。研究表明结构中形成的孔洞不能包含任何客体分子,相邻的层与层以AA堆积方式进行堆积。化合物38中,铅原子的配位数为4,每一个配体作为四齿配体连接3个金属中心,同时每一个金属中心与3个配体相连形成一个单一手性的三维配位聚合物(图52)。表现出第一个单一手性且类似于ThSi₂格子的三维网络结构(图53)。据我们所知,它们是首例利用3,5-二硝基酪氨酸组装的金属配合物。初步的SHG(二阶谐波产生)检测表明36和37具有SHG响应,且强度大约分别是尿素的SHG响应强度的5倍和6倍。而38没有SHG响应(遵循Kleinman对称要求)。和3,5-二硝基酪氨酸相比,配合物的SHG响应强度大大增强的原因大概是由于在同一化合物中引入具有推-拉电子体系的有机生色基团将优化其有机部分、无机部分以及分子间氢键三者之间的电荷分离效果^[31]。

4 具有手性拆分功能的单一手性配位聚合物

设计并组装具有手性拆分、催化等功能的有机-

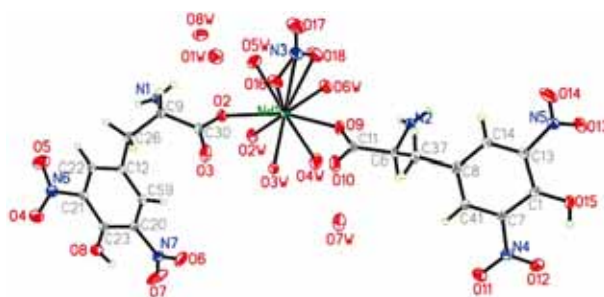


图49 化合物36的晶体结构图

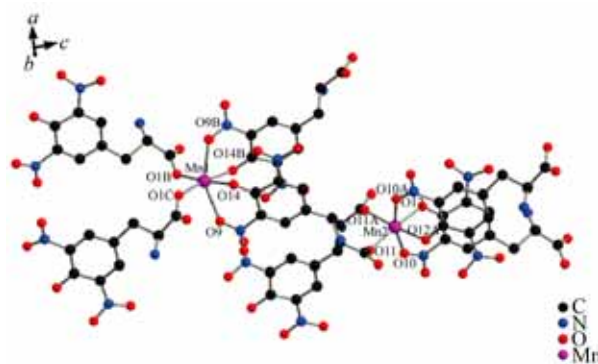


图50 化合物37的不对称单元图

无机杂化类沸石是目前研究的热点领域之一,同时,以单一手性的有机配体作为构筑块组装多孔材料用以手性拆分、不对称合成与催化反应,对化学家来说是一个巨大的挑战。到目前为止,具有手性拆分和不对称催化功能的化合物大多具有二维层状结构的特点。Kim报道了一个由多个平面六边性为拓扑单元的

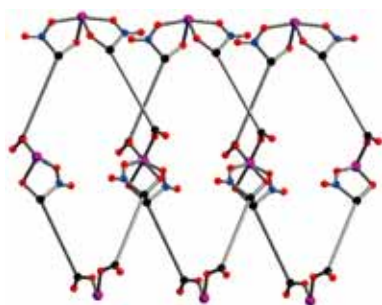


图 51 化合物 37 的简化二维方格图

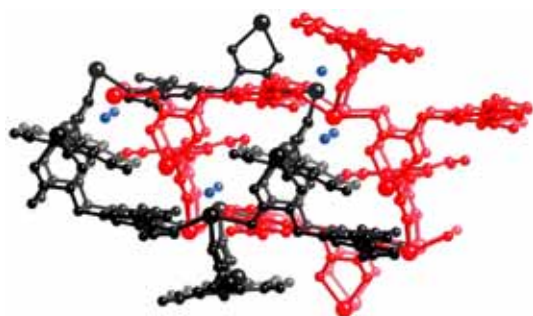
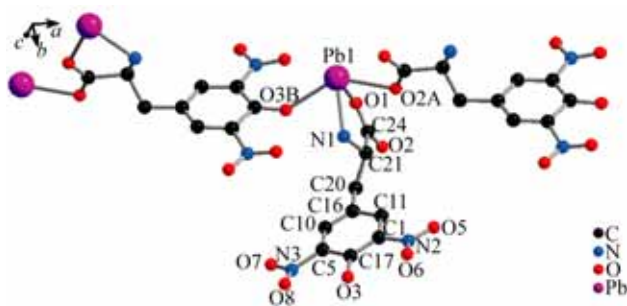
图 53 化合物 38 的两重贯穿的 ThSi₂ 格子图

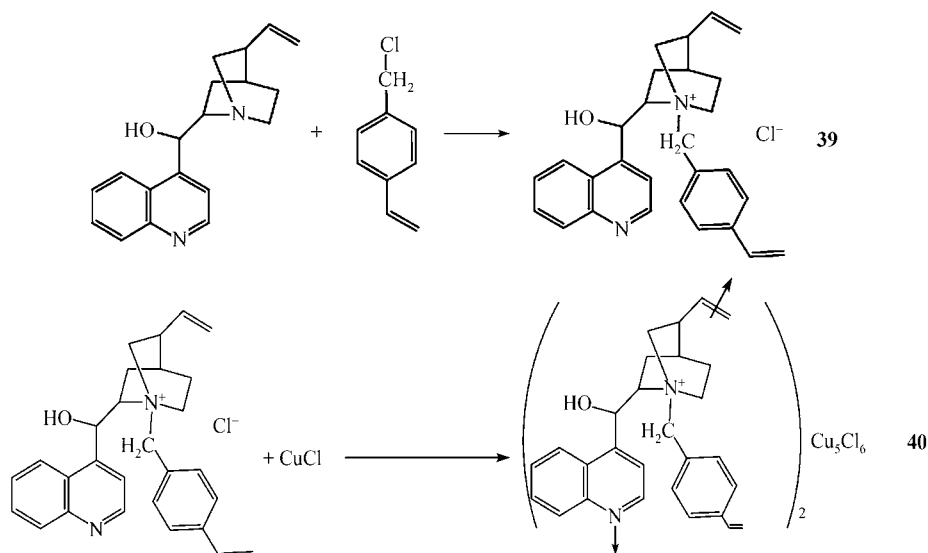
图 52 化合物 38 的不对称单元图

二维手性配位聚合物, 该化合物可以拆分手性的[Ru(2,2'-bipy)₃]Cl₂(bipy=bipyridine), ee值约为 66%.

以手性药物奎宁定作为原料, 与对乙烯基苄溴反应生成相转移催化剂 39, 在水热条件下, 以化合物 39 作为构筑块, 与氯化亚铜反应生成一个具有二维层状结构的单一手性配位聚合物 40(方程式 27). 晶

体结构分析表明, 化合物 40 以[Cu₅Cl₆]⁻离子聚集体作为节点, 相转移催化剂配体以喹啉环上氮原子以及奎宁环上的烯基团作为配位点与两个[Cu₅Cl₆]⁻离子聚集体相连, 对乙烯基苯基团上的双键没有参加配位(图 54). 5 个铜原子由 4 个 μ₂-Cl 和两个 μ₃-Cl 相连形成两个共顶点的三角形的[Cu₅Cl₆]⁻离子聚集体, 共顶点的铜原子与 4 个氯原子配位形成四面体构型, 其余的 4 个铜原子与两个氯原子以及氮原子或烯基团配位形成平面三角形构型, 并以此向外拓展形成一个二维方格框架结构(图 55). 值得注意的是相邻的层与层之间不是交错的, 而是以 AA 类型进行堆积的, 并且相邻的层之间夹合乙醇分子. 初步的手性拆分实验表明, 化合物 40 可以选择性夹合(R)-2-丁醇, ee值约为 25%. 化合物 40 是第一个具有手性拆分功能的单一手性烯基铜配位聚合物^[32,33].

通过上述一些手性化合物的探索, 我们总结了



方程式 27

一些经验, 要获得具有拆分功能的类沸石, 单一手性的配体应具有以下一些特点: (1) 集疏水基团和亲水基团为一体; (2) 具有负一价阴离子特性并具有中性的配位原子, 在同二价金属离子组装时避免了阴离子进入空腔; (3) 具有多个不对称手性中心, 更好地建立丰富的手性记忆区域. 能满足上述条件的配体就是奎宁经氧化获得的奎特宁, 以它为构筑块, 同氢氧化镉自组装获得了单一手性的类沸石 **41** (方程式 28). 镉离子与两个氮原子以及两个羧基配位形成变形的八面体

构型. 化合物 **41** 中有两种不同配位方式的配体, 一种是用羧基以及喹啉环上的氮原子与金属原子配位; 另一种是用羧基以及奎宁环上的氮原子与金属原子配位 (图 56). 每一个镉原子与 4 个奎特宁配体相连, 每个配体与两个金属中心相连, 并向空间拓展形成具有金刚烷拓扑结构的三维单一手性配位聚合物 (图 57). 手性拆分实验表明, 三维手性的化合物 **41** 能选择性地拆分消旋的 2-丁醇 (包络(S)-2-丁醇) 和 2-甲基-1-丁醇 (包络(S)-2-甲基-1-丁醇), ee 值约为 98% (图 58). 化合物 **41**

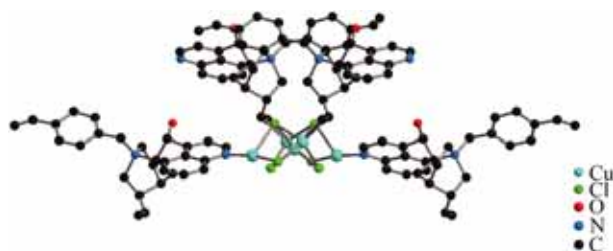


图 54 化合物 40 的不对称单元图

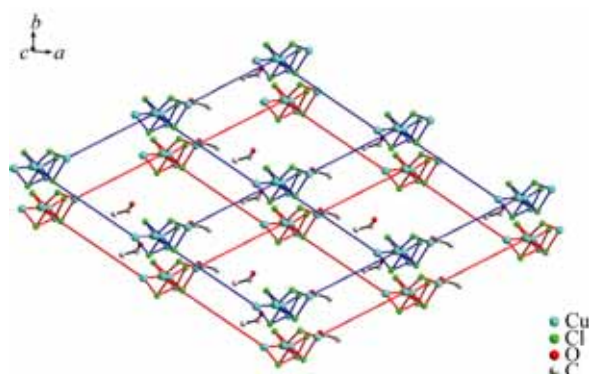
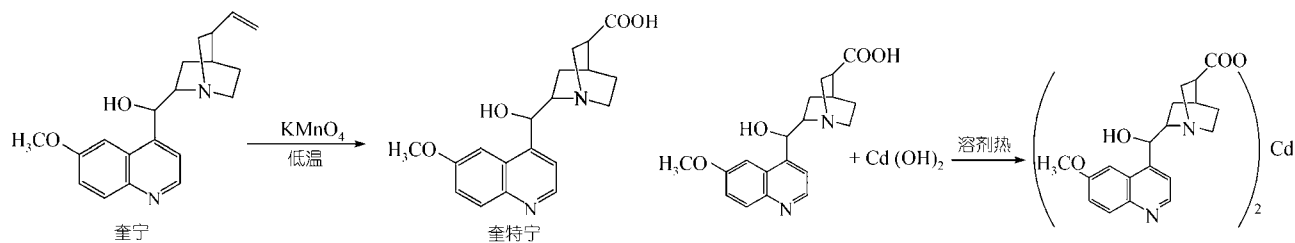


图 55 乙醇分子被夹合到化合物 40 的层与层之间



方程式 28

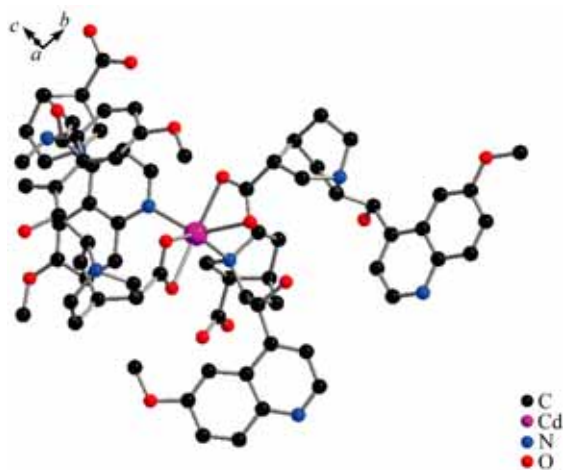


图 56 化合物 41 的不对称单元图

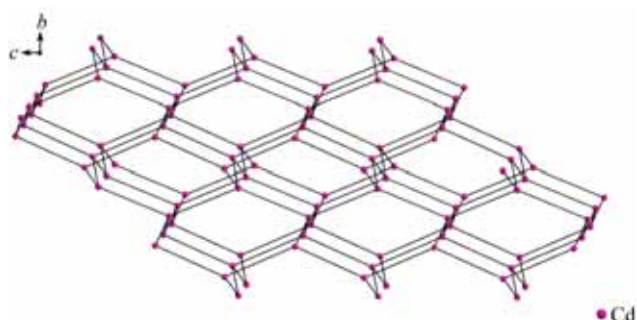


图 57 化合物 41 的简化金刚烷格子

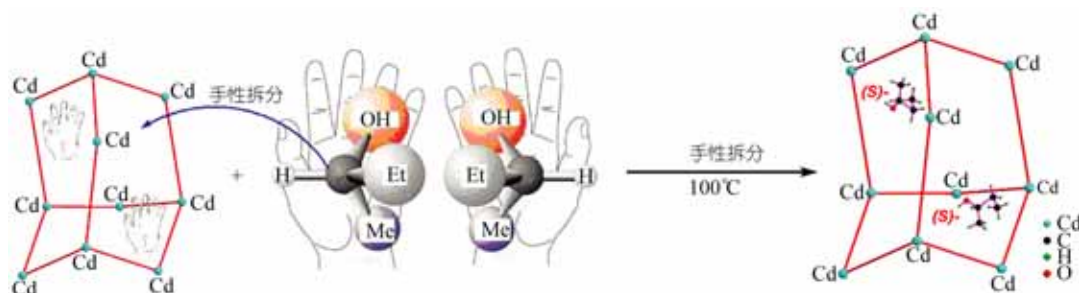


图 58 化合物 41 拆分消旋的 2-丁醇的示意图

是第一个具有手性拆分功能的单一手性类沸石^[34]。

目前,就我们所知,想要获得能拆分大体积有机分子的类沸石还是相当困难的。最近我们引入了轴手性的配体为构筑块,可望拆分体积大的有机分子,该工作正在进行之中。

5 小结

本文从如何有效地构筑非中心对称、手性以及单一手性配位聚合物出发,以本课题组近年来设计并合成的一些非中心对称、手性以及单一手性配位聚合物为例,阐述了构建非中心对称、手性以及单一手性配位聚合物的 3 条途径,并对它们的结构、光电性质和手性拆分等进行了总结。

毫无疑问,正是因为手性配位聚合物在催化不对称合成、分子识别和手性拆分等方面的应用以及非中心对称的晶体可能具有的二阶非线性光学(NLO)效应和铁电性能,所以手性配位聚合物是当前有机化学和无机化学研究领域中的热点课题之一,其强大的活力源自于在无线电通讯、光存储和信息交流等领域的应用有着实际的重要性。手性配体设计是手性配位聚合物研究中永恒的课题,因为没有一种配体或手性配位聚合物是通用的,因此发展新型手性配体和手性配位聚合物仍是未来的重要任务之一。同时,已经发现的具有手性拆分功能的手性配位聚合物的选择性和拆分效率等方面的问题有待更深入的研究。发展手性配体应遵循的一个重要原则是:拆分效率和选择性高,适用范围广,结构简单,原料易得。我们有理由相信,在不远的将来会有更多结构新颖并且性能优异的单一手性类沸石出现。

致谢 本工作为国家“973”计划(批准号: G2000077500)、国家自然科学基金和国家杰出青年基金(批准号: 2025103)资助项目。

参 考 文 献

- 1 Leininger S, Olenyuk B, Stang P J. Self-assembly of discrete cyclic nanostructures mediated by transition metals. *Chem Rev*, 2000, 100(3): 853~908[DOI]
- 2 Ma B Q, Gao S, Su G, et al. Cyano-bridged 4f-3d Coordination Polymers with a unique two-dimensional topological architecture and unusual magnetic. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(2): 434~437[DOI]
- 3 Gao E Q, Bai S Q, Wang Z M, et al. Two-dimensional homochiral manganese(II)-azido frameworks incorporating an achiral ligand: Partial spontaneous resolution and weak ferromagnetism. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(17): 4984~4985
- 4 Shi X, Zhu G S, Qiu S L, et al. Zn-2[(S)-O₃PCH₂NHC₄H₇CO₂]₂: A homochiral 3D zinc phosphonate with helical channels. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(47): 6482~6485[DOI]
- 5 Wu B, Zhang W J, Yu S Y, et al. Synthesis and structure of a helical polymer [Ag(R,R-DIOP)(NO₃)]_n {DIOP=(4R,5R)-trans-4,5-bis[(diphenylphosphino) methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxalane}. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1997, (11): 1795~1796
- 6 Hong M C, Su W P, Cao R, et al. Assembly of silver(II) polymers with helical and lamellar structures. *Chem Eur J*, 2000, (6): 427~431
- 7 Zhou Y M, Zhu H G, Chen Z X, et al. A large 24-membered-ring germanate zeolite-type open-framework structure with three-dimensional intersecting channels. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(11): 2166~2168[DOI]
- 8 Sasa M, Tanaka K, Bu X H, et al. Spontaneously resolved chiral interpenetrating 3-D nets with two different zinc coordination polymers. *J Am Chem Soc*, 2001, 123 (43): 10750~10751[DOI]
- 9 Wang Y T, Tong M L, Fan H H, et al. Homochiral crystallization of helical coordination chains bridged by achiral ligands: can it be controlled by the ligand structure. *Dalton Trans*, 2005, (3): 424~426
- 10 Sun J Y, Weng L H, Zhou Y M, et al. QMOF-1 and QMOF-2: Three-dimensional metal-organic open frameworks with a quartzlike. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41(23): 4471~4473[DOI]
- 11 Wu C D, Lu C Z, Lu S F, et al. Synthesis, structures and properties

- of a series of novel left- and right-handed metal coordination double helicates with chiral channels. *Dalton Trans*, 2003, (16): 3192~3198
- 12 Xiong R G, Zuo J L, You X Z, et al. Opto-electronic multifunctional chiral diamondoid-network coordination polymer: bis{4-[2-(4-pyridyl)ethenyl]-benzoato}zinc with high thermal stability. *Chem Commun*, 2000, (20): 2061~2062
- 13 Chen Z F, Xiong R G, Abrahams B F, et al. An unprecedented six-fold anion-type chiral diamondoid-like eight-coordinate Cd() coordination polymer with a second-order nonlinear optical effect. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2001, (17): 2453~2455
- 14 Chen Z F, Xiong R G, Zhang J, et al. The first chiral 2-D molecular triangular grid. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2000, (22): 4010~4012
- 15 Zeng X R, Xiong R G, You X Z, et al. Triboluminescent spectrum and crystal structure of a europate complex with the most intensely triboluminescent emission at ambient temperature. *Inorg Chem Commun*, 2000, 3(7): 341~344[DOI]
- 16 Xiong R G, You X Z. Synthesis and characterization of the firstly observed two brilliantly triboluminescent lanthanide complexes: 2-hydroxyethylammonium and pyrrolidinium tetrakis(dibenzoylmethide) europate(). Crystal structure of one brilliantly triboluminescent acentric complex: dimethylbenzylammonium tetrakis(dibenzoylmethide) europate. *Inorg Chem Commun*, 2002, 5(9): 677~681[DOI]
- 17 Zhao H, Li Y H, Wang X S, et al. Noncentrosymmetric organic solids with very strong harmonic generation response. *Chem Eur J*, 2004, 10(10): 2386~2390[DOI]
- 18 Qu Z R, Zhao H, Wang Y P, et al. Synthesis of novel chiral and acentric coordination polymers by the reaction of zinc or cadmium salts with racemic 3-pyridyl-3-aminopropionic acid. *Chem Eur J*, 2004, 10(1): 54~60
- 19 Xiong R G, Xue X, Zhao H, et al. Novel, acentric metal-organic coordination polymers from hydrothermal reactions involving in situ ligand synthesis. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41(20): 3800~3803[DOI]
- 20 Ye Q, Li Y H, Song Y M, et al. A second-order nonlinear optical material prepared through in situ hydrothermal ligand synthesis. *Inorg Chem*, 2005, 44(11): 3618~3625[DOI]
- 21 Xie Y R, Zhao H, Wang X S, et al. 2D chiral uranyl(VI) coordination polymers with second-harmonic generation response and ferroelectric properties. *Eur J Inorg Chem*, 2003, (20): 3712~3715
- 22 Wang L Z, Qu Z R, Zhao H, et al. Isolation and crystallographic characterization of a solid precipitate/intermediate in the preparation of 5-substituted 1H-tetrazoles from nitrile in water. *Inorg Chem*, 2003, 42(13): 3969~3971[DOI]
- 23 Ye Q, Tang Y Z, Wang X S, et al. Strong enhancement of second-harmonic generation (SHG) response through multi-chiral centers and metal-coordination. *Dalton Trans*, 2005, (9): 1570~1573
- 24 Ye Q, Wang X S, Zhao H, et al. Simultaneous resolution of a novel chiral coordination polymer through supramolecular interactions and solvent symmetry breaking. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2005, 15(9): 1595~1602[DOI]
- 25 Xiong R G, Zuo J L, You X Z, et al. Synthesis and crystal structure of a chiral two-dimensional metal-organic coordination polymer: (S(-)-lactate)(isonicotinato)zinc(). *New J Chem*, 1999, 23(11): 1051~1052[DOI]
- 26 Zhao H, Qu Z R, Ye Q, et al. Ferroelectric copper quinine complexes. *Chem Mater*, 2003, 15(22): 4166~4168[DOI]
- 27 Qu Z R, Chen Z F, Zhang J, et al. The first highly stable homochiral olefin-copper() 2D coordination polymer grid based on quinine as building block. *Organometallics*, 2003, 22(14): 2814~2816[DOI]
- 28 Qu Z R, Zhao H, Wang X S, et al. Homochiral Zn and Cd coordination polymers containing amino acid-tetrazole ligands. *Inorg Chem*, 2003, 42(24): 7710~7712[DOI]
- 29 Xie Y R, Xiong R G, Xue X, et al. Two chiral coordination polymers: Preparation and X-ray structures of mono(4-sulfo-L-phenylalanine)(diaqua) zinc() and copper() complexes. *Inorg Chem*, 2002, 41(12): 3323[DOI]
- 30 Li Y H, Qu Z R, Zhao H, et al. A novel TGS-like inorganic-organic hybrid and a preliminary investigation of its possible ferroelectric behavior. *Inorg Chem*, 2004, 43(13): 3768~3770[DOI]
- 31 Ye Q, Li Y H, Wu Q, et al. The first metal (Nd^{3+} , Mn^{2+} , and Pb^{2+}) coordination compounds of 3,5-dinitrotyrosine and their nonlinear optical properties. *Chem Eur J*, 2005, 11(7): 988~994[DOI]
- 32 Xie Y R, Wang X S, Zhao H, et al. Unprecedented Homochiral Olefin-Copper() 2D Coordination Polymer Grid Based on Chiral Ammonium Salts as Building Blocks. *Organometallics*, 2003, 22: 4396~4398[DOI]
- 33 Ye Q, Wang X S, Zhao H, et al. Highly stable olefin-Cu() coordination oligomers and polymers. *Chem Soc Rev*, 2005, 34(3): 208~225[DOI]
- 34 Xiong R G, You X Z, Abrahams B F, et al. Enantioseparation of racemic organic molecules by a zeolite analogue. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(23): 4422~4425[DOI]

(2005-06-28 收稿, 2005-08-30 收修改稿)