

具有左手性螺旋链的两个三维钐配合物的合成、结构表征及性质研究

万洪祥 鞠伟伟 张宇 许 岩*

(材料化学工程国家重点实验室, 南京工业大学化学化工学院, 南京 210009)

摘要: 通过溶剂热合成法, 合成了两种具有左手性双螺旋链的钐配合物, $\text{Sm}(\text{HCO}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ (**1**) 和 $\text{KSm}(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_2$ (**2**)。在没有添加任何手性配体的情况下合成了含有左手性螺旋链的钐配合物 **1**; 在添加手性配体的情况下, 合成了含有左手性双重螺旋链的钐配合物 **2**。但是在化合物 **2** 中, 手性配体没有进入到无机骨架中去而是起诱导手性化合物形成的作用。化合物 **1** 结晶于四方晶系 $P4_1$ 空间群, 而化合物 **2** 结晶于三方晶系 $P3_1$ 空间群。单晶 X-射线衍射分析表明, 化合物 **1** 中含有两种 L 型 $[\text{Sm}-\text{O}]_n$ 螺旋链, 相邻的两种螺旋链通过共用 $\text{Sm}(\text{III})$ 进一步形成交叉的左手性双螺旋链; 化合物 **2** 中存在着由 $[\text{Sm}-\text{O}-\text{S1}-\text{O}]_n$ 以及 $[\text{Sm}-\text{O}-\text{S2}-\text{O}]_n$ 形成的左手性的螺旋链, 并且 2 个相邻的手性螺旋链通过共用 $\text{Sm}(\text{III})$ 形成了 1 个二重螺旋链, 2 个二重螺旋链相互缠绕并通过钾离子相连在一起形成了手性双螺旋链。此外, 我们还对化合物 **1** 和 **2** 的荧光性质以及二阶倍频效应进行了研究。

关键词: 溶剂热合成; 手性; 荧光; 二阶倍频效应

中图分类号: O614.33⁷

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)01-0085-08

DOI: 10.11862/CJIC.2014.074

Synthesis, Structures and Properties of the 3D Compounds Containing L -Chiral Helical Chains

WAN Hong-Xiang JU Wei-Wei ZHANG Yu XU Yan*

(State Key Laboratory of Materials-oriented Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Two compounds with L -Chiral helical chains have been solvothermal synthesized: $\text{Sm}(\text{HCO}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ (**1**) and $\text{KSm}(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_2$ (**2**). Complex **1** is synthesized without any chiral auxiliary, while complex **2** is the opposite. However, in **2**, chiral auxiliaries do not exist in the inorganic framework but work as the inducer in the formation of the complex. Single-crystal X-ray diffraction (XRD) demonstrates that complex **1** crystallizes in space group $P4_1$ and complex **2** crystallizes in space group $P3_1$. Complex **1** is constructed of two types of L - $[\text{Sm}-\text{O}]_n$ chains, every two different kinds of adjacent helical chains are connected by sharing $\text{Sm}(\text{III})$ ions to form Intertwined left-handed double helices. Compound **2** is constructed of two L -chiral helical chains: $[\text{Sm}-\text{O}-\text{S1}-\text{O}]_n$ and $[\text{Sm}-\text{O}-\text{S2}-\text{O}]_n$, the two adjacent helical chains are connected by sharing $\text{Sm}(\text{III})$ ions to form double helices chains, every two adjacent double helices chains are connected through K^+ linkages to form Intertwined left-handed double helices. The second-harmonic-generation efficiencies and fluorescence of **1** and **2** were studied. CCDC: 977312, **1**; 977313, **2**.

Key words: solvothermal synthesis; chirality; fluorescence; second-harmonic generation effect

收稿日期: 2013-07-12。收修改稿日期: 2013-12-04。

教育部博士点新教师(No.201033221120002)基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yanxu@njut.edu.cn

手性配合物由于其结构的多样性以及非线性光学、选择性分离、催化方面的广泛应用,引起了广大学者的研究兴趣^[1-3]。近年来,尽管很多学者在制备多维骨架材料这方面已经做出了巨大的努力,但是目前手性配合物大都是零维的。因此,多维手性配合物的设计和合成在材料和配位化学领域仍然是一个很大的挑战。随着信息时代的到来,非线性光学材料在光信息处理、光学存储、和高速光通讯等领域的应用前景受到越来越多的重视。二阶非线性光学效应是各种非线性效应中最重要也是研究的最多的一个领域,有效的二阶非线性光学材料不仅是要具有着较强的二阶非线性光学系数,而且在宏观上也要有着非中心对称的晶体结构,因此设计出具有二阶非线性光学性质的非中心对称的晶体材料一直困扰着学者。由于有机-无机杂化非线性光学材料突破了传统无机、有机材料的界限,在分子水平上将有机非线性分子与无机基质融为一体,使材料不仅兼有有机、无机材料两者的性能优势,而且能够实现功能的复合和协同优化,被认为是最有可能率先获得实际应用的新型非线性光学材料之一。因此合成有机-无机杂化非线性光学材料已成为非线性光学与材料科学领域的一大研究热点。

从根据已经报道的制备手性配合物的文献中我们可以发现,通常有两种合成策略可以达到制备手性配合物的目的:第一种是通过加入手性配体的方法制备^[4-13];第二种是在没有加入任何手性配体的情况下,通过自发的合成来达到制备手性配合物的目的^[14-27]。此外,如果相邻的两个手性单元之间存在有选择性的和可延伸的纯手性连接,那么就可以形成更高维的手性配合物,进而自发组装成多维手性配合物的几率也会增加。在这里手性单元之间连接的区别在于,是由配位键相互连接的还是由氢键的相互作用而连接的^[22]。

构建有机-无机杂化骨架一般是选择合适的有机配体,与无机骨架通过自组装连接起来,无机骨架的构建主要来自两个方面:金属阳离子和含氧阴离子。最近几年对有机-无机杂化材料的研究有大量的文献报道,主要集中在磷酸盐、锗酸盐、砷酸盐、亚硒酸盐及硫酸盐等方面。在此,我们课题组致力于在关注没有添加任何手性配体的情况下,制备含有手性螺旋链的三维稀土硫酸盐。与过渡金属元素相比,稀土离子具有较大的离子半径,稀土原子与氧原子之间可以形成 8、9、10 以及 12 配位,而且,高配位数

使得稀土离子具有形成高电荷密度的可能性,并且, Ln-O 键的键长比过渡金属与氧的键长相比也更长一些^[27-36]。由于稀土元素形成多面体结构的灵活性,进而导致了结构中存在不同的螺旋链^[34-39]。近年来陆续报道了一些含有手性螺旋链的稀土硫酸盐,但是关于 Sm 的手性螺旋链的硫酸盐却还未见报道。在本文中,我们用 DMF 或水和乙醇做溶剂合成了含有左手螺旋链的稀土硫酸盐配合物:Sm(HCO₂)(SO₄)(H₂O) (1)和 KSm(H₂O)(SO₄)₂(2)。通过单晶 X 射线衍射,我们测定了两种化合物的结构,并通过红外、热重进行表征,此外,还对其固体荧光以及非线性光学性质进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氧化钐(Sm₂O₃)、L-苹果酸、KCl、无水乙醇、浓盐酸(质量分数 36.5%)、浓硫酸(质量分数 98%)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、四甲基氢氧化铵(质量分数 25%)均为分析纯,未经提纯处理,实验用水为去离子水。

Bruker Apex2 CCD 单晶 X-射线衍射仪; Nicolet 470FT-IR 红外光谱仪 (KBr 压片); Diamond TG 分析仪(氮气氛围,加热速度 10 °C·min⁻¹); FP-6500 型荧光光谱仪。美国光谱物理公司 Nd:YAG 脉冲激光器(波长 1064 nm,脉宽 10 ns)。

1.2 化合物 1 和 2 的合成

取 Sm₂O₃(0.2517 g, 0.72 mmol)、HCl(0.4 mL, 0.48 mmol, 36%~38%)、H₂O (10 mL, 555.56 mmol)、H₂SO₄ (0.3936 g, 3.94 mmol, 98%)、DMF (0.8961 g, 12.26 mmol)和四甲基氢氧化铵(0.3263 g, 0.89 mmol, 25%)混合,物质的量之比为 1.5:1:1157.4:8.2:25.5:1.9。室温下搅拌 40 min 后,测得 pH 为 2.0。将其转移至 24 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,在 180 °C 烘箱中反应 6 d 后,取出自然冷却至室温,用无水乙醇洗涤,过滤,干燥,得到黄色块状晶体 1(0.1938 g,产率 43.4%,按 Sm 计算)。

将 Sm₂O₃ (0.186 6 g, 0.535 1 mmol)、L-苹果酸 (0.400 9 g, 2.989 8 mmol)、KCl (0.256 2 g, 3.436 mmol)、浓硫酸(0.056 6 g, 0.577 1 mmol)、5 mL 的蒸馏水以及 5 mL 的无水乙醇混合,用浓盐酸将溶液的 pH 值调节到 1.0,室温下搅拌 2 h,最后,将溶液密封在一个 25 mL 有聚四氟乙烯衬里的反应釜中,在 75 °C 下反应 4 d。产物用无水乙醇洗涤并在室温

下干燥 24 h。得到无色长条状晶体 **2**(0.206 1 g, 产率为 48.2%, 以 Sm 为基础来计算)。

1.3 晶体结构解析

两种单晶均在显微镜下挑选, 使用环氧树脂将晶体粘在毛细玻璃丝的顶端, 晶体衍射数据在德国 Bruker APEX II-CCD 单晶 X-射线衍射仪上室温收集, 采用 Mo 靶 $K\alpha$ 射线做衍射源($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)。

化合物的结构使用 SHELX-97 软件包, 采用直接法解析, 并用最小二乘法基于 F^2 进行精修。所有的非氢原子均做了各向异性修正。有机分子的 H 采用理论加氢的方法确定, 水上的 H 直接在差傅里叶图中找到。化合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据列在表 1 中, 选择性键长列在表 2 中。

CCDC: 977312, **1**; 977313, **2**。

表 1 化合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据
Table 1 Crystallographic data of compounds **1** and **2**

Compound	1	2
Empirical formula	CH ₃ O ₇ SSm	H ₂ KO ₉ S ₂ Sm
Formula weight	309.44	399.59
Temperature / K	296(2)	296(2)
Wavelength / nm	0.071 073	0.071 073
Crystal system	Tetragonal	Trigonal
space group	$P4_1$	$P3_12_1$
Unit cell dimensions	$a=0.692\ 94(4)\ \text{nm}$ $b=0.692\ 94(4)\ \text{nm}$ $c=1.162\ 52(16)\ \text{nm}$	$a=0.693\ 69(8)\ \text{nm}$ $b=0.693\ 69(8)\ \text{nm}$ $c=1.283\ 3(2)\ \text{nm}$
Volume / nm ³	0.558 20(9)	0.534 81(13)
Z, Calculated density / (Mg·m ⁻³)	4, 3.682	3, 3.722
Absorption coefficient / mm ⁻¹	10.873	9.428
$F(000)$	572	561
Crystal size / mm ³	0.17×0.16×0.16	0.13×0.13×0.12
Theta range for data collection	2.94°~26.47°	3.39°~26.74°
Limiting indices	$-8 \leq h \leq 8$; $-13 \leq l \leq 14$; $-8 \leq k \leq 8$	$-7 \leq k \leq 8$; $-8 \leq h \leq 8$; $-15 \leq l \leq 16$
Reflections collected / unique	4 116/1 100($R_{\text{int}}=0.038\ 4$)	3 927/732($R_{\text{int}}=0.028\ 7$)
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.275 1 and 0.259 4	0.397 5 and 0.373 7
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Data / parameters	1 100/92	732/61
Goodness-of-fit on F^2	1.137	1.080
Final R indices($I > 2\sigma(I)$)	$R_1=0.020\ 8$, $wR_2=0.051\ 0$	$R_1=0.022\ 6$, $wR_2=0.079\ 0$
R indices(all data)	$R_1=0.020\ 9$, $wR_2=0.051\ 0$	$R_1=0.022\ 6$, $wR_2=0.079\ 0$
Flack parameter	-0.07(2)	0.01(4)

表 2 化合物 **1** 和 **2** 的部分键长和键角
Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for compound **1** and compound **2**

Compound 1					
Sm(1)-O(4)#1	0.2340(5)	Sm(1)-O(1)#2	0.2397(8)	Sm(1)-O(2)#3	0.2410(5)
Sm(1)-O(3)	0.2420(5)	Sm(1)-O(1W)	0.2473(5)	Sm(1)-O(5)#4	0.2564(5)
Sm(1)-O(6)	0.2590(5)	Sm(1)-O(5)#5	0.2648(5)	Sm(1)-O(6)#5	0.2680(6)
S(1)-O(3)	0.1448(5)	S(1)-O(1)	0.1463(7)	S(1)-O(4)	0.1464(5)
S(1)-O(2)	0.1477(5)				

Continued Table 2

Compound 2					
Sm(1)-O(2)	0.2438(4)	Sm(1)-O(2)#6	0.2438(4)	Sm(1)-O(4)#7	0.2441(3)
Sm(1)-O(4)#8	0.2441(3)	Sm(1)-O(1W)	0.2482(6)	Sm(1)-O(1)#9	0.2521(3)
Sm(1)-O(1)#10	0.2521(3)	Sm(1)-O(3)#9	0.2535(3)	Sm(1)-O(3)#10	0.2535(3)
S(1)-O(2)	0.1456(4)	S(1)-O(4)	0.1473(4)	S(1)-O(1)	0.1475(3)
S(1)-O(3)	0.1475(4)				

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $y-1, -x+2, z-1/4$; #2 $-y+2, x, z+1/4$; #3 $x, y-1, z$; #4 $x+1, y, z$; #5 $y, -x+1, z-1/4$ for **1**. #6 $y, x, -z$; #7 $x, y+1, z$; #8 $y+1, x, -z$; #9 $-x+y+1, -x+1, z-1/3$; #10 $-x+1, -x+y+1, -z+1/3$ for **2**

2 结果与讨论

2.1 晶体合成

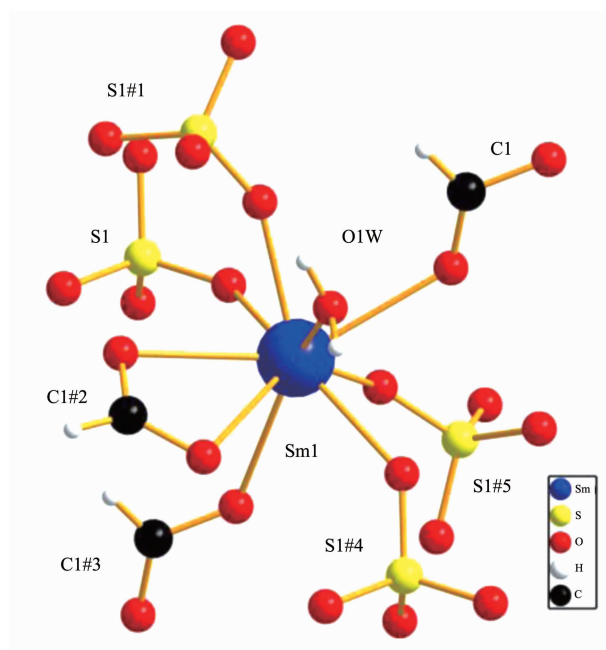
在溶剂热合成过程中,有很多的因素可以影响到实验的结果,如:反应物的物质的量比、pH 值、溶剂、反应温度和时间等。在本文中,在配合物(**1**)的制备过程中,DMF 不止作为溶剂,它在高温下分解得到的 HCOOH 充当了辅助配体。我们尝试在反应物中加入 HCOOH,但是得到了另一种针状晶体。四甲基氢氧化铵和 HCl 虽然最终没有进入到配合物中,但是如果不加入它我们没有法得到这种手性配合物。我们也尝试用 $\text{SmCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 来替换 Sm_2O_3 和 HCl,但是产量很低。我们尝试不同的反应温度和反应时间,最终还是无法很好的提高产率。如果把温度

增加到 190 °C 以上,这时的产率将会非常的低。

在配合物(**1**)的制备过程中,*L*-苹果酸分子虽然没有进入到无机骨架中去,但是在不添加 *L*-苹果酸的情况下,却没有得到此配合物。当我们改变温度、pH、反应物的浓度时,收率均不很理想。

2.2 晶体结构

单晶结构分析表明:在化合物 **1** 的不对称结构单元中包括 10 个晶体学上独立的非氢原子:1 个 Sm^{3+} 、1 个甲酸根、1 个硫酸根和 1 个水分子。如图 1 所示,, Sm^{3+} 与 9 个氧原子进行配位,其中 4 个氧原子来自 4 个 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 、4 个氧原子来自 3 个 $[\text{HCO}_2]^-$,最后 1 个 O 原子来自于配位水分子。每个硫酸根周围连接着 4 个 Sm 原子,硫酸根上的 O 原子都是 μ_2 -O。甲酸根通过 2 个 μ_3 -O 与 3 个 Sm 原子相连,有 2 种



Symmetry codes: #1: $-1+y, 2-x, -0.25+z$; #2: $y, 1-x, -0.25+z$; #3: $1+x, y, z$; #4: $x, -1+y, z$; #5: $2-y, x, 0.25+z$

图 1 化合物 **1** 中 Sm^{3+} 的配位模式

Fig.1 Coordination mode of Sm^{3+} in compound **1**

不同的配位方式,一种是 2 个羧基氧以螯合方式与同 1 个 Sm 原子配位,另一种是 2 个羧基氧分别与不同的 Sm 原子配位。化合物 **1** 的结构可以看成是由 SO_4^{2-} 、 HCOO^- 连接左旋的 $\text{L}[\text{Sm}-\text{O}]_n$ 链构建而成。在化合物 **1** 中,Sm-O 键长范围在 0.234 0(5)~0.268 0(6) nm 之间,所有的 S 原子都是四配位,S-O 键的键长在 0.144 8(5)~0.147 7(5) nm 之间。所有的键长键角与已报道的文献相类似^[39]。

在配合物 **1** 中,含有 2 种左旋 $[\text{Sm}-\text{O}]_n$ 链,分别为由 Sm 和 O_5 及 Sm 和 O_6 连接形成,如图 2 中所示。2 种左螺旋链中心轴都是四重螺旋轴(4_1),而相邻的 2 个螺旋链则通过共用 Sm(III)进一步连接形成交叉的左旋双螺旋链。2 个相邻的交叉双螺旋链由硫酸根和甲酸根连接,形成了三维的手性拓扑结构,

如图 3。在化合物的晶体结构中也存在 $[\text{Sm}-\text{HCOO}]_n$ 一维链状结构,如图 4 所示,O-Sm-O 键角为 $133.9(2)^\circ$,而 O-C-O 键角为 $119.6(7)^\circ$ 。

单晶 X-射线结构解析表明,在化合物 **2** 的不对称结构单元中,包括 8 个晶体学上独立的非氢原子,其不对称结构单元包括 1 个 Sm^{3+} ,1 个 K^+ ,2 个硫酸根,以及 1 个配位水,如图 5 所示。 Sm^{3+} 周围被 6 个硫酸根和 1 个水分子包围,并通过和这些基团上的氧原子成键而达到九配位,其中的 8 个氧来自于硫酸根,1 个氧来自配位水分子。每个 K^+ 周围都含有 6 个硫酸根,并通过和硫酸根上的 8 个氧原子成键而达到八配位。每个硫酸根周围都有 3 个 Sm^{3+} 和 3 个 K^+ 包围,硫酸根上的每个氧原子都同时和 1 个 Sm^{3+} 和 1 个 K^+ 相连,硫酸根上 2 个氧原子以螯合的方式

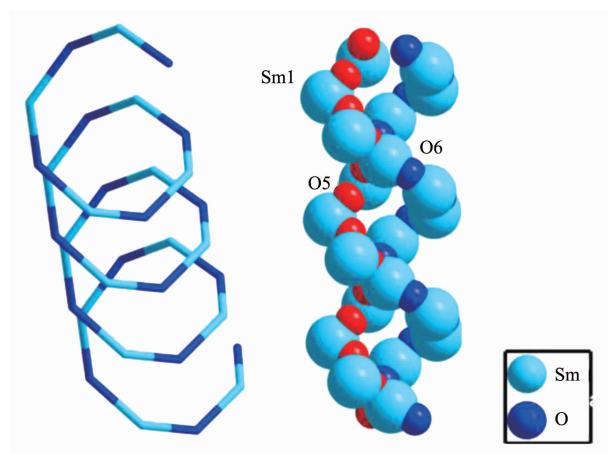
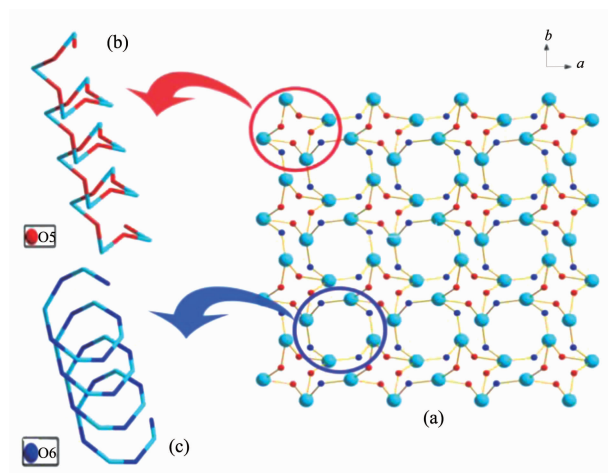


图 2 化合物 **1** 中的左手性双螺旋链

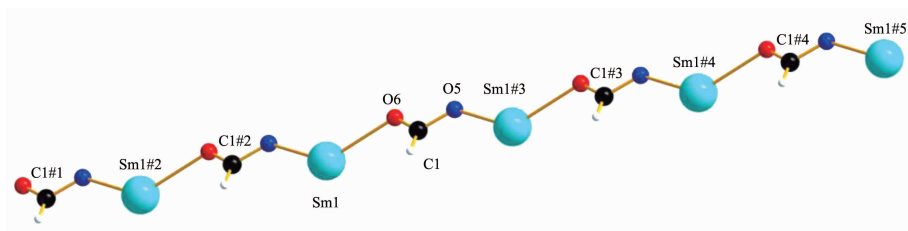
Fig.2 Intertwined left- double-helices in the compound **1**



S and C atoms and water molecules are removed for clarity

图 3 化合物 **1** 的三维框架结构

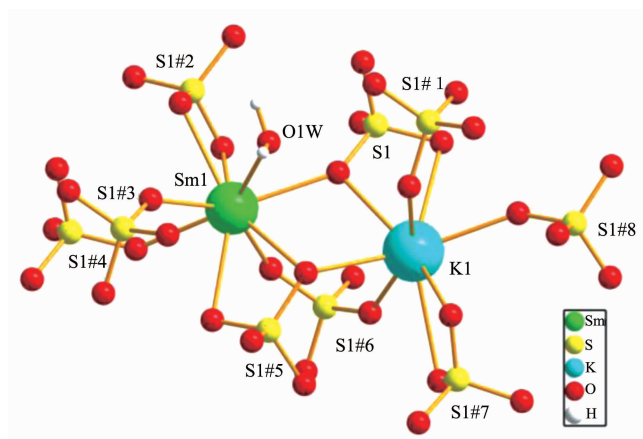
Fig.3 3D framework of compound **1**



Symmetry codes: #1: $2+x, y, z$; #2: $1+x, y, z$; #3: $-1+x, y, z$; #4: $-2+x, y, z$; #5: $-3+x, y, z$

图 4 由 Sm^{3+} 和 HCO_2^- 组成的一维链

Fig.4 1D chain constructed by Sm^{3+} ions and HCO_2^- groups



Symmetry codes: #1: $y, -1+x, -z$; #2: $1-x, 1-x+y, 1/3-z$; #3: $y, x, -z$; #4: $x, 1+y, z$; #5: $1-x+y, 1-x, -1/3+z$; #6: $1+y, x, -z$; #7: $x-y, -y, -1/3-z$; #8: $1-x+y, -x, 1/3+z$

图 5 化合物 2 中 Sm^{3+} 和 K^+ 的配位模式

Fig.5 Coordination mode of Sm^{3+} and K^+ in compound 2

与 1 个 Sm^{3+} 原子配位, 另外 2 个氧原子以螯合的方式与 1 个 K^+ 原子配位。化合物 2 的结构可以看成是由左旋的 $[\text{Sm-O-S-O}]_n$ 和 K^+ 构建而成的。在化合物 2 中, Sm-O 键长在 $0.243\ 8(4)\sim 0.253\ 5(3)\text{ nm}$, S-O 键长为

$0.145\ 6(4)\sim 0.147\ 5(4)\text{ nm}$, O-S-O 的键角为 $105.3(2)^\circ\sim 112.4(2)^\circ$, O-Sm-O 的键角为 $55.24(10)^\circ\sim 145.54(12)^\circ$ 。所有的键长和键角与已报道的文献相类似^[34-39]。

在配合物 2 中, 含有一种左旋 $[\text{Sm-O-S-O}]_n$ 链,

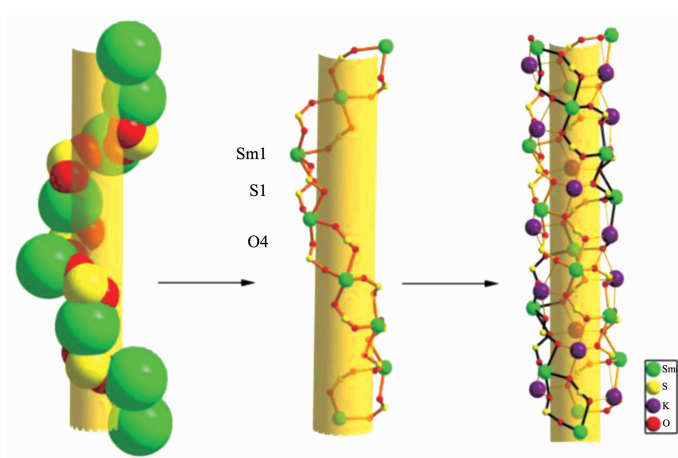


图 6 化合物 2 的左手性双螺旋链

Fig.6 Intertwined left- double-helices of the compound 2

是由 Sm、O 和 S 连接而形成的左旋链, 相邻的 2 个不同的左螺旋链通过共用 Sm(III) 进一步形成左手性双重螺旋链, 左旋的双重螺旋链, 再通过 K^+ 和双重螺旋链上的硫酸根作用, 进而形成了由双螺旋链缠绕的管状结构, 如图 6 所示。在 c 轴方向上, 每个双螺旋链周围都 6 个相同的双螺旋链, 通过共用硫酸根和 Sm^{3+} 形成了三维结构, 如图 7 所示。

2.2 红外光谱以及热重分析

我们对化合物 **1** 和 **2** 做了红外吸收光谱的测定, 在化合物 **1** 的红外吸收峰中, $3\ 506\ cm^{-1}$ 附近是 OH 的伸缩振动峰, $2\ 976\ cm^{-1}$ 附近是 C-H 的伸缩振动峰, $1\ 569$ 和 $1\ 708\ cm^{-1}$ 左右的吸收分别为甲酸根的对称和不对称伸缩振动峰, $1\ 350\ cm^{-1}$ 附近是 C-O 的弯曲振动峰, $1\ 105\ cm^{-1}$ 附近是 S-O 伸缩振动峰, $608\ cm^{-1}$ 附近是 Sm-O 的伸缩振动峰。而化合物 **2** 也具有除了有机配体外的特征吸收。

由于配合物 **2** 里面不含有有机部分, 我们只对配合物 **1** 做了热重。热重分析表明, 配合物 **1** 的总失

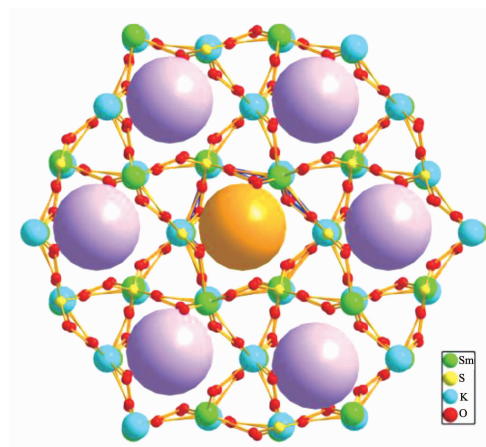


图 7 化合物 **2** 的三维框架结构

Fig.7 3D framework of compound **2**

重为 42.68%(理论计算值为 43.62%)。在 $40\sim 340\ ^\circ C$ 之间失重 5.70%(理论计算值为 5.82%), 对应着配位水分子的失去; 在 $340\sim 1\ 100\ ^\circ C$ 之间失重 36.98%(理论计算值为 37.80%), 归因于为配合物中甲酸根和硫酸根的分解所致。

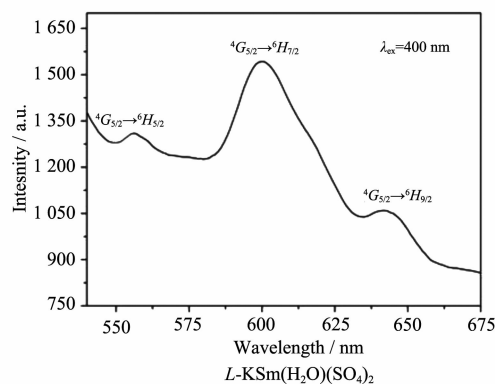
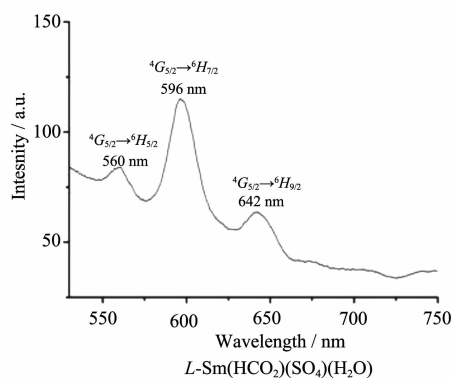


图 8 化合物 **1** 和 **2** 的固态荧光光谱图

Fig.8 Solid-state emission spectra of mixture of **1** and **2** at room temperature (excited at 400 nm)

2.3 荧光以及二阶非线性性质

化合物 **1** 和 **2** 室温下的固态荧光光谱如图 10 所示, 在激发波长 400 nm 下, 由于配合物 **1** 和配合物 **2** 的荧光光谱基本相同, 如图 8 所示, 在此以配合物 **1** 为例解释说明。在室温下, 配合物固体荧光发射光谱显示了 Sm^{3+} 在 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J (J=5/2, 7/2, 9/2)$ 的特征跃迁: 560 nm 为 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$; 596 nm 为 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$; 642 nm 为 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ 。这和文献报道 Sm 的化合物的荧光性质相吻合^[39]。

另外我们还对化合物 **1** 和 **2** 做了的二阶非线性光学性质的测试。化合物的倍频效应的测试采用美国光谱物理公司 Nd:YAG 脉冲激光器, 波长为

1 064 nm, 脉宽为 10 ns, 频率为 10 Hz, 对样品进行激光照射。2 个配合物在激光的照射下都产生了较强的绿色倍频光, 其倍频效应都为尿素的 0.6 倍, 为中等强度的倍频效应。这一数据比我们之前报道的 $(C_4N_2H_{12})_3[Ln_3(OH)(SO_4)_7][Ln=Sm(1), Eu(2) \text{ and } Tb(3)]^{[40]}$ 的 0.4 倍略高。

3 结 论

本文通过溶剂热法合成了 2 种具有左手性螺旋链的手性配合物, $Sm(HCO_2)(SO_4)(H_2O)$ (**1**) 和 $KSm(H_2O)(SO_4)_2$ (**2**), 并通过 X-射线单晶衍射、元素分析、红外光谱、热重分析对其结构进行表征。在没有添加任

何手性配体的情况下,合成了含有左手性螺旋链的稀土硫酸盐配合物 **1**。化合物 **1** 中含有 2 种 L 型[Sm-O]_n 螺旋链,相邻的 2 种螺旋链通过共用 Sm(III) 进一步形成交叉的左手性双螺旋链;虽然在制备配合物 **2** 的过程中加入了 L-苹果酸,但其却没有作为配体参与到无机骨架当中去而是起到了诱导作用。化合物 **2** 中存在着由[Sm-O-S1-O]_n 以及[Sm-O-S2-O]_n 形成的两种左手性的螺旋链,并且 2 个相邻的手性螺旋链通过共用 Sm(III) 形成了 1 个二重螺旋链,2 个二重螺旋链相互缠绕并通过钾离子相连在一起形成了独特的手性双螺旋链。本文对 2 个化合物都进行了荧光性质的测试,并且其固态荧光光谱图都表现出了 Sm³⁺ 的特征荧光。另外,化合物 **1** 和 **2** 的非线性光学性质表现出了中等强度的二阶倍频效应,表明这两个化合物具有潜在的荧光以及非线性光学应用前景。

参考文献:

- [1] Hagrman P J, Hagrman D, Zubieta J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**:2638-2684
- [2] Judd D A J, Nettles J H, Nevins N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**:886-897
- [3] Muller A, Peters F, Pope M T, et al. *Chem. Rev.*, **1998**, **98**:239-272
- [4] Fang X K, Anderson T M, Hill C L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, **44**:3540-3544
- [5] Xin F B, Pope M T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**:7731-7736
- [6] Kumaiga H, Inoue K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**:1661-1664
- [7] Long D L, Burkholder E, Cronin L. *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, **36**:105-121
- [8] Minguet M, Luneau D, Lhotel E, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, **41**:586-589
- [9] Inoue K, Imai H, Ghalsasi P S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **40**:4242-4245
- [10] Zelewskv A, von Knof U. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**:302-322
- [11] Long D L, Kogerler P, Farrugia L J, et al. *Chem. Asian J.*, **2006**, **1**:352-357
- [12] Kortz U, Savelieff M G, Ghali F Y A, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, **41**:4070-4073
- [13] Fang X K, Anderson T M, Hou Y, et al. *Chem. Commun.*, **2005**:5044-5046
- [14] Cheetham A K, Ferey G, Loiseau T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**:3268-3292
- [15] Coronado E, Galan-Mascaros J R, Gomez-García C J, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**:113-120
- [16] Han S J, Manson J L, Kim J, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**:4182-4185
- [17] Katsuki I, Motoda Y, Sunatsuki Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**:629-640
- [18] Ezuhara T, Endo K, Aoyama Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**:3279-3282
- [19] Tabellion F M, Seidel S R, Arif A M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **40**:1529-1532
- [20] Perez-García L, Amabilino D B. *Chem. Soc. Rev.*, **2002**, **31**:342-356
- [21] Sasa M, Tanaka K, Bu X H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**:10750-10751
- [22] Gao E Q, Bai S Q, Wang Z M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**:4984-4985
- [23] Tan H Q, Li Y G, Zhang Z M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**:10066-10067
- [24] Sporer C, Wurst K, Amabilino D B, et al. *Chem. Commun.*, **2002**:2342-2343
- [25] Cheetham A K, Ferey G, Loiseau T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**:3268-3292
- [26] Soghomonian V, Chen Q, Haushalter R C, et al. *Science*, **1993**, **259**:1596-1599
- [27] Zhang D, Lu Y, Zhu D R, et al. *Inorg. Chem.*, **2013**, **52**:3253-3258
- [28] Doran M, Norquist A J, OHare D. *Chem. Commun.*, **2002**:2946-2947
- [29] Wickleder M S. *Chem. Rev.*, **2002**, **102**:2011-2088
- [30] Wang D, Yu R, Xu Y, et al. *Chem. Lett.*, **2002**, **11**:1120-1121
- [31] Xing Y, Zhan S, Li G H, et al. *Dalton. Trans.*, **2003**, **5**:940-943
- [32] Dan M, Behera J N, Rao C N R. *J. Mater. Chem.*, **2004**, **14**:1257-1265
- [33] Dolzhenkova E F, Shekhovtsov A N, Tolmachev A V, et al. *J. Cryst. Growth*, **2001**, **233**:473-476
- [34] Xing Y, Liu Y L, Shi Z, et al. *Solid State Chem.*, **2003**, **174**:381-385
- [35] Perles J, Fortes-Revilla C, Gutierrez-Puebla E, et al. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**:2701-2706
- [36] Xu Y, Ding S H, Zheng X F. *J. Solid State Chem.*, **2007**, **180**:2020-2025
- [37] Ye N, Stone-Sundberg J L, Hruschka M A, et al. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**:2687-2692
- [38] Ju W W, Zhang D, Zhu D R, et al. *Inorg. Chem.*, **2012**, **51**:13373-13379
- [39] LÜ Yun (吕赞), ZHANG Deng (张登), FAN Xin-Rong (范新蓉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2013**, **29**:2623-2630
- [40] Zhou W L, Xu Y, Han L J, et al. *Dalton Trans.*, **2010**, **39**:3681-3686