

ZnCl₂ 与 POM 的合成和结构*

吴文士^① 董美斌^② 李宋贤^②

(^①华侨大学应用化学系, 泉州 362011; ^②福州大学化学系, 福州 350002)

摘要 ZnCl₂ 与 POM(3-甲基-4-硝基吡啶-1-氧)生成 1:2 加成物 [Zn(POM)₂Cl₂], C₁₂H₁₂Cl₂N₄O₆Zn, 晶体属三斜晶系, 空间群为 P $\bar{1}$. 晶胞参数为 $a=11.7554(11)\times 10^{-10}\text{m}$, $b=12.3574(7)\times 10^{-10}\text{m}$, $c=6.5922(4)\times 10^{-10}\text{m}$, $\alpha=102.732(5)^\circ$, $\beta=92.074(6)^\circ$, $\gamma=110.124(6)^\circ$, $V=876.2\times 10^{-30}\text{m}^3$, $M_r=444.53$, $Z=2$, $D_x=1.70\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{CuK}\alpha)=52.90\text{cm}^{-1}$, $F(000)=452$, $T=297\text{K}$. 用 3575 个 $I\geq\sigma(I)$ 的独立衍射精修结构, 最终偏差因子 $R=0.0054$. 晶体中存在分离的单核络合物 [Zn(POM)₂Cl₂], Zn 原子呈畸变四面体配位, Zn-Cl 和 Zn-O 的平均键长分别为 $2.205\times 10^{-10}\text{m}$ 和 $1.989\times 10^{-10}\text{m}$.

关键词 氯化锌, POM(3-甲基-4-硝基吡啶-1-氧), 加成物, 晶体结构

分类号 O 743.51

为探索新的二阶非线性光学材料, 近年来曾报道一系列 II B 族金属卤化物(MX₂)与有机配体络合物的合成、结构及其倍频性能. 以 MCl₂ 加成物为例, 具有明显倍频活性的加成物有 [Cd(NH₂CSNH₂)₂Cl₂], [Cd(NH₂CSNH₂)₂Cl₂]·H₂O, [M(CH₂CHCH₂NHCSNH₂)₃Cl₂](M 为 Cd, Hg) 和 [Cd(NPO)₂Cl₂](NPO 为 4-硝基吡啶-1-氧)等^[1-4]. 它们是 1:1 或 1:2 甚至是 1:3 的加成物, 均属非心对称空间群, 倍频强度为 KDP 的 2, 3 倍到 40 多倍, 性能相差悬殊. ZnCl₂ 与硫脲的 1:2 加成物为 [Zn(NH₂CSNH₂)₂Cl₂], 也具有倍频活性, $I_{2\omega}/I_{\omega, \text{SiO}_2}$ 为 0.2^[1]. 考虑 POM 是著名的有机倍频材料^[5], 同时又可以作为有机配体, 因此, 研究 MX₂ 和 POM 的加成物是有意义的. 本文报道 [Zn(POM)₂Cl₂] 的合成与晶体结构, 并讨论加成物分子结构特征.

1 实验部分

1.1 加成物制备

按下列步骤合成配体 POM: 以冰醋酸为介质, 在 70℃ 下, 用质量分数为 30% 的 H₂O₂ 氧化 3-甲基吡啶, 反应 24 h 得 3-甲基吡啶-1-氧, 而后以浓 H₂SO₄ 为介质, 在 100℃ 下, 用发烟硝酸硝化 5 h 得产物 POM(3-甲基-4-硝基吡啶-1-氧).

将产物 POM 用氯仿溶解, 减压蒸馏, 再用丙酮进行三次重结晶. 称取 $1.0\times 10^{-2}\text{mol}$ 的 POM 溶于丙酮中, 然后称取 $5.0\times 10^{-3}\text{mol}$ ZnCl₂ 溶于水中, 将两溶液混合, 静置数天后即可得到适合于 X 光结构分析的单晶. 用 DSC-7 型差示扫描热分析仪测得熔点为 158.4℃.

* 本文 1995-08-28 收到; 福建省自然科学基金资助项目

1.2 晶体结构测定

选取 0.60 mm × 0.50 mm × 0.45 mm 单晶进行衍射实验,使用 CAD-4 衍射仪(CuK α , λ 为 1.5418×10^{-10} m),在 θ 小于等于 50° 范围内收集到 3 602 个独立衍射,其中 I 大于 $3\sigma(I)$ 的 3 575 个可观察衍射用于结构修正. 强度数据经 L_p 因子和 ψ 扫描吸收校正. 在 Micro VAX I 计算机上运行 SDP 程序包⁽⁶⁾,以 MULIAN-82 程序解出全部非氢原子坐标,然后从差分 Fourier 图求得全部氢原子坐标,对非氢原子采用各向异性热参数和对氢原子采用各向同性热参数进行全矩阵加权最小二乘修正,并考虑了二次消光校正($g = 1.93 \times 10^{-5}$),最后偏离因子 $R = 0.054$, $R_w = 0.066$, $w = [1.0 + \sigma^2(F_o) + (0.01F_o)^2]^{-1}$. 最终差值电子密度图上最高峰和最低峰分别为 $9.55 \times 10^{29} \text{ e} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $-2.78 \times 10^{29} \text{ e} \cdot \text{m}^{-3}$. 晶体学参数见摘要,非氢原子坐标列于表 1,重要键长 l 和键角 φ 值列于表 2,3,附有原子标号的分子结构透视图见附图.

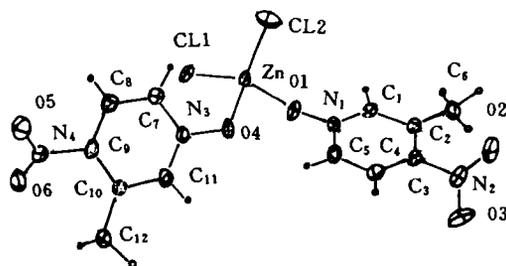
附图 [Zn(POM)₂Cl₂] 分子结构透视图

表 1 非氢原子坐标和热参数

原子	x	y	z	$B_{eq}^{\text{①}}$
Zn	-0.264 00(4)	0.024 62(4)	-0.262 33(7)	3.035(9)
Cl1	-0.352 14(9)	0.199 36(8)	-0.336 6(2)	4.81(2)
Cl2	-0.126 2(1)	-0.118 1(1)	-0.477 9(2)	6.08(3)
O1	-0.397 7(2)	-0.023 3(2)	-0.187 9(5)	4.46(6)
O2	-0.329 1(4)	-0.500 3(3)	0.036 0(7)	7.27(9)
O3	-0.355 8(4)	-0.383 0(2)	0.339 6(5)	7.71(9)
O4	-0.181 9(3)	0.049 8(1)	0.007 5(4)	4.56(6)
O5	0.087 9(3)	0.403 5(3)	0.140 8(7)	8.40(1)
O6	-0.079 6(3)	0.517 4(3)	0.300 7(6)	6.06(8)
N1	-0.381 7(2)	-0.117 5(2)	-0.108 4(5)	3.27(6)
N2	-0.349 8(3)	-0.402 9(3)	0.151 4(6)	5.15(8)
N3	-0.141 0(3)	0.140 1(2)	0.054 3(4)	3.22(6)
N4	-0.014 2(3)	0.422 2(3)	0.205 4(6)	4.48(7)
C1	-0.433 4(3)	-0.195 4(3)	-0.203 1(6)	3.31(7)
C2	-0.428 2(3)	-0.291 7(3)	-0.124 5(6)	3.32(6)
C3	-0.363 9(3)	-0.302 8(3)	0.055 0(6)	3.51(7)
C4	-0.312 8(3)	-0.222 8(3)	0.152 0(6)	4.07(8)
C5	-0.320 9(3)	-0.129 3(3)	0.065 8(7)	3.91(8)
C6	-0.492 9(4)	-0.371 8(3)	-0.232 5(7)	4.69(9)
C7	-0.068 5(3)	0.155 0(3)	-0.083 2(6)	3.76(8)
C8	-0.027 0(3)	0.247 0(3)	-0.029 8(6)	3.69(7)
C9	-0.059 6(3)	0.322 9(3)	0.159 8(6)	3.26(7)
C10	-0.132 7(3)	0.307 9(3)	0.304 7(5)	3.10(6)
C11	-0.170 1(3)	0.212 0(3)	0.242 2(5)	3.10(6)
C12	-0.167 7(4)	0.382 1(3)	0.519 3(6)	4.34(9)

① $B_{eq} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$

表2 主要键长($\times 10^{-10}\text{m}$)

原子			l	原子			l
Zn	Cl1		2.206(2)	N3	C7		1.349(5)
Zn	Cl2		2.203(1)	N3	C11		1.333(5)
Zn	O1		1.971(3)	N4	C9		1.468(5)
Zn	O4		2.007(3)	C1	C2		1.381(5)
O1	N1		1.333(3)	C2	C3		1.388(6)
O2	N2		1.224(6)	C2	C6		1.494(6)
O3	N2		1.210(6)	C3	C4		1.361(6)
O4	N3		1.334(4)	C4	C5		1.370(6)
O5	N4		1.215(5)	C7	C8		1.362(6)
O6	N4		1.206(5)	C8	C9		1.362(5)
N1	C1		1.341(5)	C9	C10		1.390(5)
N1	C5		1.339(5)	C10	C11		1.376(5)
N2	C3		1.469(5)	C10	C12		1.491(5)

表3 主要键角($^{\circ}$)

原子			φ	原子			φ
Cl1	Zn	Cl2	120.94(6)	O6	N4	C9	119.1(3)
Cl1	Zn	O1	105.38(8)	N1	C1	C2	121.7(3)
Cl1	Zn	O4	107.39(9)	C1	C2	C3	115.3(4)
Cl2	Zn	O1	112.8(2)	C1	C2	C6	118.8(5)
Cl2	Zn	O4	105.6(8)	C3	C2	C6	125.8(4)
O1	Zn	O4	103.3(1)	N2	C3	C2	120.6(4)
Zn	O1	N1	123.8(2)	N2	C3	C4	116.7(4)
Zn	O4	N3	118.6(3)	C2	C3	C4	122.7(3)
O1	N1	C1	117.5(3)	C3	C4	C5	119.0(5)
O1	N1	C5	120.4(3)	N1	C5	C4	119.2(4)
C1	N1	C5	122.0(3)	N3	C7	C8	119.0(4)
O2	N2	C3	125.0(4)	C7	C8	C9	119.8(4)
O2	N2	C3	117.7(4)	N4	C9	C8	117.0(3)
O3	N2	C3	117.4(5)	N4	C9	C10	121.0(3)
O4	N3	C7	120.4(3)	C8	C9	C10	122.0(3)
O4	N3	C11	118.3(4)	C9	C10	C11	115.3(3)
C7	N3	C11	121.3(3)	C9	C10	C12	125.8(3)
O5	N4	O6	123.6(4)	C11	C10	C12	118.8(3)
O5	N4	C9	117.3(4)	N3	C11	C10	122.6(3)

2 结果和讨论

X光结构分析结果表明: 加成物呈分离的单核络合物 $[\text{Zn}(\text{POM})_2\text{Cl}_2]$, Zn原子呈畸变四面体配位. 除与两个Cl原子成键外, 还与两个有机配体中与吡啶联结的O原子配位. Cl1-Zn-Cl2键角值高达 $120.93(6)^{\circ}$, 而O1-Zn-O4键角仅为 $103.2(1)^{\circ}$, Zn原子至畸变四面体顶点的六个键角平均值为 109.23° . Zn-Cl和Zn-O平均键长分别为 $2.205 \times 10^{-10}\text{m}$ 和 $1.989 \times 10^{-10}\text{m}$, 均属共价单键键长. 除N1-O1和N3-O4距离从自由配体的 $1.292 \times 10^{-10}\text{m}$ ^[6]伸长至 $1.333 \times 10^{-10}\text{m}$ 外, POM配位后基本结构特征没有改变, 即除硝基的两个O原子外, 所有非氢原子维持共面. 硝基上氧原子的温度因子较大, 可能意味着硝基可以转动而引起氧原子一定程度的分布无序. 应当指出, 与加成物 $[\text{Zn}(\text{POM})_2\text{Br}_2]$ 的晶体结构对比^[7], $[\text{Zn}(\text{POM})_2\text{Cl}_2]$ 与前

者属晶体学上同构物。两者具有非常接近的晶胞参数,又同属空间群 $P\bar{1}$, 因此不可能具有非线性光学活性,是在预料之中⁽⁸⁾。

本文得到厦门大学化学系胡盛志教授和黄幼青工程师的帮助和支持,特此感谢。

参 考 文 献

- 1 邢光彩,蒋民华,邵宗书等. 络合物型非线性光学新晶体——二氯二硫脲合镉(BTCC). 中国激光,1987, 14(5): 302~308
- 2 陶绪堂,蒋民华,许 东等. 金属有机络合物型非线性光学晶体 $Cd(NH_2NHCSNH_2)_2Cl_2 \cdot H_2O$ 的晶体结构、单晶生长和光学性能. 人工晶体,1987, 16(1): 28~32
- 3 袁多荣,张 囡,陶绪堂等. 一组新型非线性光学晶体——ATCC、ATCB和ATMC. 人工晶体学报. 1989, 18(4): 267~273
- 4 Pecaut J, Masse R. Anchorage of 4-nitropyridine N-oxide, an optically non-linear entity onto $CdCl_2$ and CdI_2 host matrices. J. Mater. Chem., 1993, 3(4): 333~338
- 5 Zyss J, Chemla D S, Nicoud J F. Demonstration of efficient nonlinear optical crystals with vanishing molecular dipole moment: second-harmonic generation in 3-methyl-4-nitropyridine-1-oxide. J. Chem. Phys., 1981, (74): 4 800~4 810
- 6 Shiro M, Yamakawa M, Kubota T. The crystal and molecular structure of 3-methyl-4-nitropyridine N-oxide and 3,5-dimethyl-4-nitropyridine N-oxide. Acta Cryst., 1977, B(33), 1 549~1 556
- 7 Li S X, Wang Z M, Chen J Z, et al., Crystal structure of organometallic complex $[Zn(POM)_2Br_2]$. J. Struct. Chem., 1993, 12(1): 35~37
- 8 Zyss J, Qudar J L. Relations between microscopic and macroscopic lowest-order optical molecular crystals with one or two dimensional units. Phys. Rev. A., 1982, 26(4), 2 028~2 048

Synthesis and Structure of the Addition Product of Zinc Chloride and POM

Wu Wenshi^① Dong Meibing^② Li Shuangxiang^②

(^① Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou; ^② Dept. of Chem., Fuzhou Univ., 350002, Fuzhou)

Abstract An 1:2 addition product $[Zn(POM)_2Cl_2]$, $C_{12}H_{12}Cl_2N_4O_6$ Zn is synthesized from $ZnCl_2$ and POM (3-methyl-4-nitropyridine-1-oxide). Its crystal belongs to triclinic system, with a space group of $P\bar{1}$. The cell parameters include: $a = 11.7554(11) \times 10^{-10}m$, $b = 12.3574(7) \times 10^{-10}m$, $c = 6.5922(4) \times 10^{-10}m$, $\alpha = 102.752(5)^\circ$, $\beta = 92.074(6)^\circ$, $\gamma = 110.124(6)^\circ$, $V = 876.2 \times 10^{-30}m^3$, $M_r = 444.53$, $Z = 2$, $D_x = 1.707 g \cdot cm^{-3}$, $\mu(CuK\alpha) = 52.90 cm^{-1}$, $F(000) = 452$, $T = 297K$. To modify precisely the structure by 3575 independent diffractions where $I \geq 3\sigma(I)$, a final deviation factor $R = 0.054$ is ensured. There exists in crystal a discrete mononuclear complex $[Zn(POM)_2Cl_2]$, where Zn assumes a distorted tetrahedral coordination. Zn-Cl and Zn-O possesses respectively an average bond length of $2.205 \times 10^{-10}m$ and $1.989 \times 10^{-10}m$.

Keywords Zinc chloride, POM (3-methyl-4-nitropyridine-1-oxide), addition addition product, crystal structure