

CdI₂ 与 TSC 加成物的合成及结构^{*}

吴文士^① 张锡祺^① 董美斌^② 刘世雄^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 CdI₂ 与 TSC 在丙酮溶剂及水中形成加成物 CdI₂(C₄H₁₀N₃S)₂ · H₂O, 晶体属单斜晶系, 空间群为 P2₁/m. 晶胞参数为 $a = 0.753\,3(3) \text{ nm}$, $b = 1.535(2) \text{ nm}$, $c = 0.843\,7(2) \text{ nm}$, $\beta = 90.91(3)^\circ$; $v = 0.976(1) \text{ nm}^3$, $M_r = 648.64$, $Z = 2$, $D_c = 2.20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 44.58 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 608$, $T = 297 \text{ K}$. 用 1 622 个 I 3 $\sigma(I)$ 独立衍射精修结构, 最终偏差因子 $R = 0.057$, 晶体中存在分离的单核络合物 CdI₂(C₄H₁₀N₃S)₂ · H₂O, Cd 原子呈畸变四面体配位. 两个 Cd-I 和 Cd-S 键长分别为 0.273 0 nm, 0.274 3 nm 和 0.257 5 nm.

关键词 碘化镉, 硫代氨基脲, 加成物, 晶体结构

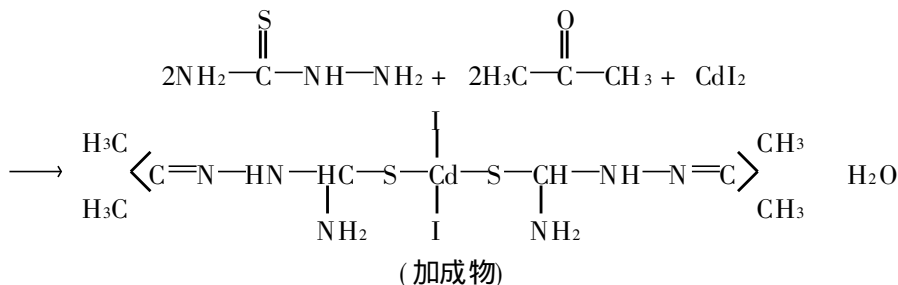
分类号 O 743.53

为了探索新的二阶非线性光学材料, 近年来曾报道一系列 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^[1-6]. 有些有机络合物具有明显的倍频性能, 如 Cd(POM)₂Br₂ (POM 为 3-甲基-4-硝基吡啶-1-氧)的 $I_{2\omega}$ 为 KDP 的 18 倍, 而有些却不具有倍频性能, 如 Hg(POM)₂Br₂. 我们制备和表征了一系列 MX₂(POM), MX₂(TSC) 型络合物(TSC 为硫代氨基脲)^[2-5]. 本文报道了 CdI₂ 与 TSC 加成物的合成及其晶体结构, 并讨论其分子结构特征.

1 实验部分

1.1 加成物的制备

在微热的条件下, 溶解 0.020 mol 硫代氨基脲于 60 mL 的丙酮中, 溶解 0.010 mol CdI₂ 于 10 mL 的蒸馏水中, 将两溶液混合均匀, 静置 3 d, 得针状透明晶体. 可能的反应式为

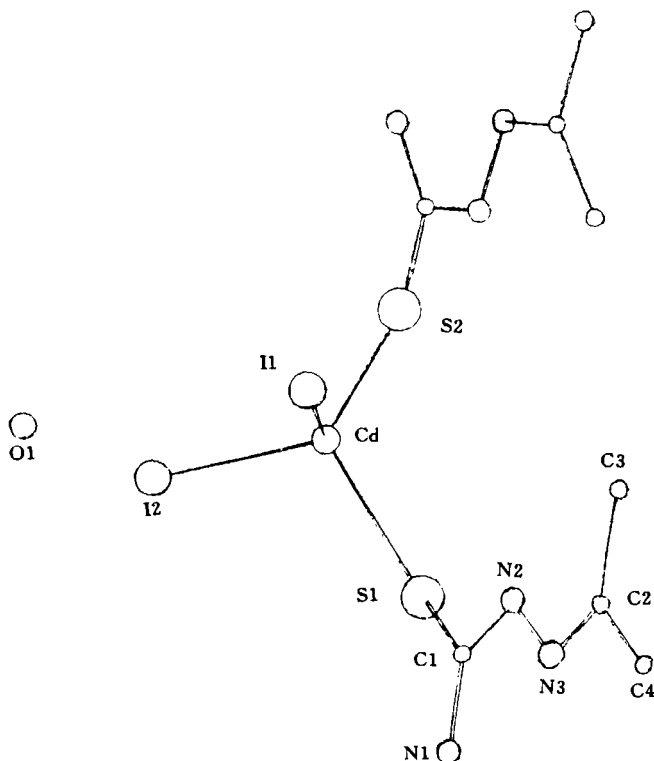


用 DSC-7 型差示扫描热分析仪测得加成物熔点为 $(90.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$, 而反应物 CdI_2 的熔点大于 300°C , 硫代氨基脲的熔点大于 200°C , 可见加成物是新物质.

用岛津 CS-9000 型薄层色谱高速扫描仪进行薄层色谱分析, 发现 CdI_2 的强吸收峰在 245 nm 处, 硫代氨基脲在 250 nm 处; 而加成物除在 242 nm 处, 在 592 nm 处还有一强吸收峰, 可见加成物有别于反应物.

1.2 晶体结构测定

选取 $0.65\text{ mm} \times 0.50\text{ mm} \times 0.45\text{ mm}$ 单晶进行衍射实验, 使用 CAD-4 衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$, 波长为 0.15418 nm), 在 $\theta = 50^\circ$ 范围内收集到 1720 个独立衍射, 其中 $I > 3\sigma(I)$ 的 1622 可观察衍射用于结构修正. 强度经 L_p 因子和 ψ 扫描吸收校正, 在 Micro VAX 计算机上运行 SDP 程序包, 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, 而对氢原子则采用各向同性热参数进行全矩阵加权最小二乘法修正. 考虑了二次消光校正, 最后偏离因子 $R = 0.057$, $R_w = 0.074$, $w = [1.0 + \sigma^2(F_o) + (10.01F_o)^2]^{-1}$, $s = 2.11$, $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.01$, $(\Delta\rho)_{\max} = 1.20 \times 10^{30}\text{ e} \cdot \text{m}^{-3}$. 附有原子标号的分子结构透视图如附图所示, 非氢原子坐标列于表 1, 重要键长 l 和键角 φ 值分别列于表 2 和表 3, 晶体学参数见摘要.



附图: $\text{CdI}_2(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_3\text{S})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分子结构透视图

表 1 CdI₂(C₄H₁₀N₃S)₂ · H₂O 非氢原子坐标表

原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Beq ^①
I1	0.373 2(1)	1/ 4	0.508 00(9)	3.55(4)
I2	0.177 8(1)	1/ 4	− 0.016 7(1)	4.16(5)
Cd	0.458 3(1)	1/ 4	0.194 7(1)	3.10(4)
S1	0.631 2(3)	0.116 3(2)	0.096 1(2)	3.40(1)
O1	− 0.093 0(1)	1/ 4	0.346 0(1)	3.90(4)
N1	0.626 0(1)	− 0.037 2(5)	0.232 1(9)	3.90(4)
N2	0.725 0(1)	0.073 6(5)	0.389 7(8)	3.30(3)
N3	0.756 0(1)	0.011 7(5)	0.506 6(8)	3.30(3)
C1	0.661 0(1)	0.045 4(6)	0.249 9(9)	2.90(3)
C2	0.817 0(1)	0.039 8(6)	0.641 0(1)	3.00(3)
C3	0.858 0(2)	0.130 5(8)	0.679 0(1)	5.00(5)
C4	0.848 0(1)	− 0.029 7(8)	0.763 0(1)	4.30(5)

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

表 2 主要键长

键型	<i>l</i> /nm	键型	<i>l</i> /nm	键型	<i>l</i> / nm
I1− Cd	0.273 0(1)	I2− Cd	0.274 3(1)	Cd− S1	0.257 5(3)
S1− C1	0.170 5(9)	N1− C1	0.130 0(1)	N2− C1	0.134 0(1)
N2− N3	0.139 0(1)	N3− C2	0.129 0(1)	C2− C3	0.146 0(1)
C2− C4	0.150 0(1)				

表 3 主要键角表^①

键角	φ (°)	键角	φ (°)	键角	φ (°)
S1− Cd− S2	105.60(1)	S1− Cd− I1	116.12(6)	S1− Cd− I2	100.29(6)
I1− Cd− I2	116.04(5)	C1− S1− Cd	108.90(3)	C1− N2− N3	117.30(8)
C2− N3− N2	116.60(8)	N1− C1− N2	119.00(8)	N1− C1− S1	120.60(6)
N2− C1− S1	120.30(7)	N3− C2− C3	125.80(8)	N3− C2− C4	114.60(8)
C3− C2− C4	119.60(8)				

① 对称轴 $a, x, \frac{1}{2} - y, z$

2 结果与讨论

X-射线结构分析表明, 加成物呈分离的单核络合物 CdI₂(C₄H₁₀N₃S)₂ · H₂O, Cd 原子呈畸变四面体配位, 除与两个 I 原子成键外, 还与两个硫代氨基脲中的 S 原子配位. I1− Cd− I2 键角值为 116.04 °; S1− Cd− S2 键角为 105.6 °; Cd− I 键长为 0.273 0(1) nm 和 0.274 3(1) nm, Cd− S 键长为 0.257 5(3) nm, 均属共价单键键长. 加成物分子具有对称面, 一个 Cd 原子, 两个 I 原子以及一个非络合的水分子上的 O 原子落在镜面上. 丙酮与配体硫代氨基脲上的氨基缩合形成的 C= N 键, 键长为 0.129 0(1) nm, 属共价双键键长, 它同配体本身的 C, N 双键键长(C1− N1 为 1.30(1) nm) 基本一致.

CdI₂(C₄H₁₀N₃S)₂ · H₂O 的空间群为 P2₁/m, 具有对称中心, 所以没有非线性光学活性. CdCl₂ 与硫代氨基脲加成物 CdCl₂(CH₅N₃S) · H₂O[−], 配位体以 S 和 N 原子双齿络合到 Cd 原

子上,空间群成为 Cc ,不具有对称中心,所以有非线性光学活性.

参 考 文 献

- 1 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
- 2 Li Songxiang, Wang Zeming, Chen Jiangzhong, et al, Crystal structure of organometallic complex $[Zn(POM)_2Br_2]$. J. Struct. Chem., 1993, 12(1): 35~37
- 3 胡盛志,李宋贤,吴文士等. B族金属卤化物与有机分子晶体加成物的倍频性能和晶体结构研究的进展. 结构化学, 1995, 14(5~6): 476~481
- 4 Wu Wenshi, Dong Meibing, Li Songxiang, et al. Crystal structure of $[Cd(POM)_2Cl_2]$. J. Struct. Chem., 1996, 15(4):330~332
- 5 吴文士,董美斌,李宋贤. $ZnCl_2$ 与 POM 的合成和结构. 华侨大学学报(自然科学版), 1996, 17(2): 136~139
- 6 陶绪堂,蒋民华,许东等. 金属有机络合型非线性光学晶体 $Cd[NH_2NHCSNH_2]Cl_2 \cdot H_2O$ 的晶体结构、单晶生长和光学性能. 人工晶体, 1987, 16(1):28~32

Synthesis and Structure of the Addition Product of Cadmium Iodide and Thiosemicarbazide

Wu Wenshi^① Zhang Xiqi^① Dong Meibing^② Li Shixiong^②

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

Abstract An addition product $Cd_2(C_4H_{10}N_3S)_2 \cdot H_2O$ is synthesized from cadmium iodide and thiosemicarbazide (TSC) in the solvent of acetone and water. Its crystal belongs to monoclinic system, with a space group of $P2_1/m$. The cell parameters include: $a = 0.7533(3)$ nm, $b = 1.5350(2)$ nm, $c = 0.8437(2)$ nm, $\beta = 90.91(3)^\circ$, $v = 0.976(1)$ nm³, $M_r = 648.64$, $Z = 2$, $D_c = 2.20$ g \cdot cm⁻³, $\mu(CuK\alpha) = 44.58$ cm⁻¹, $F(000) = 608$, $T = 297$ K. To modify precisely the crystal structure by 1622 independent diffractions where $I \geq 3(I)$, a final deviation factor $R = 0.057$ is ensured. There exists in crystal a separate mononuclear complex $CdI_2(C_4H_{10}N_3S)_2 \cdot H_2O$, where Cd atoms assume a distorted tetrahedral coordination. There are two Cd-I bonds and a Cd-S bond with their respective length of 0.2730 nm, 0.2743 nm and 0.2575 nm.

Keywords cadmium iodide, thiosemicarbazide, complex, crystal structure