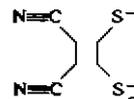


平面四方型混合配体配合物 $[\text{Pd}(\gamma\text{-CH}_3\text{py})_2(\text{mnt})_2]$ 的合成和晶体结构

0614.823

王寿柏^a 秦金贵^{a*} 刘道玉^a 罗保生^b 谌了容^b^a 武汉大学化学系; ^b 武汉大学分析测试中心, 武汉 430072)

本文报道标题化合物(其中 $\gamma\text{-CH}_3\text{py}$ 是对-甲基吡啶, $\text{mnt} =$



)的合成、鉴定和单晶结构。化合物晶体属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 晶胞内分子数为 2。分子中与 $\text{Pd}(\text{II})$ 配位的四个原子呈平面四方形。讨论了结构与二阶、三阶非线性光学效应的关系。

钯配合物

关键词: 合成 晶体结构 钯 平面四方型 非线性光学效应

为了研究金属有机化合物和配合物的结构和非线性光学效应之间的关系, 验证和丰富我们提出的关于这种关系的 MENLOC 经验规律^[1], 我们设计和合成了分子构型分别为平面四方型和四面体型的过渡金属混合配体配合物, 并且测试了它们的二阶和三阶非线性光学性质。本文介绍其中之一——平面四方型的标题化合物的合成、鉴定和晶体结构, 初步讨论了结构和非线性光学性质之间的关系。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\gamma\text{-CH}_3\text{py}$ 和 PdCl_2 皆为分析纯商品; Na_2mnt 按文献^[2]方法合成; 元素分析用 Carloerba-1106 型元素分析仪测定; 红外光谱用 Nicolet-170SK 型 FTIR 光谱仪测定(KBr 压片); 单晶结构用 Nicoletea-AD, 四圆衍射仪测定。

1.2 化合物的合成与鉴定

合成步骤参考文献^[3]。将 1 mmol 的 PdCl_2 和适量的 KCl 在微热下溶于约 5 ml 的水中, 持续搅拌下向溶液中缓慢加入 $\gamma\text{-CH}_3\text{py}$, 开始出现白色沉淀, 加入过量的配体至沉淀溶解。在近沸的情况下, 向溶液中逐滴加入 1 mmol 的 Na_2mnt 的水溶液。冷却, 有细小的绒毛状红色沉淀析出, 过滤, 大量水洗, 在 100~120 °C 下真空干燥 1.5 小时, 得粉状红色固体。 $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{PdN}_2\text{S}_2$, 元素分析: 计算值: C, 44.40; H, 3.26; N, 12.94, 实测值: C, 44.46; H, 3.56; N, 12.97。 IR (cm^{-1} , KBr 压片): 2203($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1619($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1431($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1149($\nu_{\text{C}=\text{S}}$), 498($\nu_{\text{Pd}-\text{S}}$)。产物不溶

收稿日期: 1996-06-18。 收修改稿日期: 1996-12-21。

国家科委攀登计划和国家教委资助课题

* 通讯联系人。

第一作者: 王寿柏, 男, 33 岁, 硕士, 研究方向: 为有机和金属有机光电材料化学。现为江苏南通师专化学系教师, 助教。

于水,在乙醚中也未发现溶解。易溶于乙醇、丙酮、乙腈等,且有机溶剂的极性越大,溶解性越好。溶于丙酮后,经溶剂挥发法可得适于 X-射线衍射单晶结构分析的晶体。

1.3 单晶结构的测定

选取 $0.20 \times 0.25 \times 0.35$ 的红色单晶置于使用石墨单色化的 MoK_α 辐射的 CAD_4 型四圆衍射仪,以 $\omega/2\theta$ 扫描方式收集衍射强度数据。在 $2^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$ 的范围内共收集到独立衍射点 4358 个,其中用于最小二乘修正的反射数目为 3790 个 ($I \geq 3\sigma(I)$)。 $R = 0.0225$, $R_w = 0.0329$ 。晶体学数据如下:化学式 $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2\text{Pd}$, 分子量为 432.84,三斜晶系,空间群为 $P\bar{1}$ 。晶胞参数: $a = 9.044(8)$, $b = 11.249(3)$, $c = 11.268(5) \text{ \AA}$; $\alpha = 64.99(3)^\circ$, $\beta = 68.63(2)^\circ$, $\gamma = 68.60(2)^\circ$; $V = 936.9 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.534 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 432$, $\mu = 11.9 \text{ cm}^{-1}(\text{MoK}_\alpha)$ 。

2 讨论

图 1 和图 2 分别是化合物的分子结构图和晶胞图。原子的坐标参数、键长、键角、最小二乘平面及二面角数据分别见表 1~5。

表 1 原子的坐标参数和估测标准偏差

Table 1 Positional Parameters and Their Estimated Standard Deviations

atom	x	y	z	R(A ²)	atom	x	y	z	R(A ²)
Pd	0.24999(3)	0.45532(2)	0.04468(2)	3.277(5)	C13	-0.0691(5)	0.3548(3)	0.5155(3)	4.6(1)
S1	0.4074(1)	0.50552(9)	-0.16865(9)	4.33(2)	C14	-0.1456(5)	0.4298(4)	0.4104(4)	4.8(1)
S2	0.0927(1)	0.66863(9)	-0.00547(9)	4.33(2)	C15	-0.0541(4)	0.4565(4)	0.2779(3)	4.28(9)
N1	0.4557(7)	0.7791(5)	-0.4933(4)	10.0(2)	C16	-0.1658(7)	0.3225(4)	0.6598(4)	6.7(1)
N2	0.0439(7)	0.9939(4)	-0.2782(6)	10.0(2)	H1	0.1963	0.1744	0.1881	5*
N3	0.3896(3)	0.2545(3)	0.0867(3)	3.66(7)	H2	0.3421	-0.0527	0.2416	5*
N4	0.1105(3)	0.4135(3)	0.2457(3)	3.72(7)	H3	0.7627	0.0687	0.0364	5*
C1	0.3180(4)	0.6738(4)	-0.2447(3)	4.4(1)	H4	0.6102	0.2943	-0.0080	5*
C2	0.3921(6)	0.7355(5)	-0.3839(4)	6.1(1)	H5	0.7805	-0.1665	0.1405	5*
C3	0.1827(4)	0.7443(3)	-0.1747(4)	4.4(1)	H6	0.6471	-0.2052	0.2735	5*
C4	0.1080(6)	0.8836(4)	-0.2350(5)	6.1(1)	H7	0.6341	-0.2078	0.1411	5*
C5	0.3154(4)	0.1524(3)	0.1582(4)	4.39(9)	H8	0.3041	0.3117	0.3267	5*
C6	0.4000(5)	0.0188(3)	0.1892(4)	4.8(1)	H9	0.1572	0.2583	0.5530	5*
C7	0.5693(5)	-0.0152(3)	0.1449(3)	4.6(1)	H10	-0.2637	0.4637	0.4308	5*
C8	0.6446(5)	0.0896(4)	0.0705(4)	4.9(1)	H11	-0.1093	0.5083	0.2051	5*
C9	0.5544(4)	0.2218(3)	0.0437(4)	4.30(9)	H12	-0.2815	0.3604	0.6652	5*
C10	0.6648(7)	-0.1598(4)	0.1780(4)	6.7(1)	H13	-0.1486	0.2270	0.7054	5*
C11	0.1851(4)	0.3417(4)	0.3484(3)	4.37(9)	H14	-0.1361	0.3600	0.7075	5*
C12	0.0995(5)	0.3110(4)	0.4815(3)	4.7(1)					

表2 键长(Å)

Table 2 Bond Distances in Angstroms

atom1	atom2	distance	atom1	atom2	distance	atom1	atom2	distance
Pd1	S1	2.252(1)	C1	C3	1.366(5)	C10	H7	0.961(7)
Pd1	S2	2.247(1)	C3	C4	1.426(5)	C11	C12	1.371(5)
Pd1	N3	2.090(2)	C5	C6	1.370(5)	C11	H8	0.972(4)
Pd1	N4	2.096(2)	C5	H1	0.973(4)	C12	C13	1.379(6)
S1	C1	1.729(3)	C6	C7	1.385(6)	C12	H9	0.975(4)
S2	C3	1.739(3)	C6	H2	0.975(4)	C13	C14	1.386(6)
N1	C2	1.127(5)	C7	C8	1.375(6)	C13	C16	1.496(5)
N2	C4	1.132(5)	C7	C10	1.493(5)	C14	C15	1.380(5)
N3	C5	1.343(5)	C8	C9	1.372(5)	C14	H10	0.968(4)
N3	C9	1.348(4)	C8	H3	0.968(4)	C15	H11	0.972(4)
N4	C11	1.352(5)	C9	H4	0.972(4)	C16	H12	0.965(6)
N4	C15	1.345(4)	C9	H5	0.963(6)	C16	H13	0.955(4)
C1	C2	1.430(5)	C10	H6	0.956(4)	C16	H14	0.959(7)

表3 键角(°)

Table 3 Bond Angles in Degrees

atom1	atom2	atom3	angle	atom1	atom2	atom3	angle	atom1	atom2	atom3	angle
S1	Pd1	S2	89.75(3)	N3	C5	C6	122.9(3)	N4	C11	H8	118.5(3)
S1	Pd1	N3	89.79(7)	N3	C5	H1	118.4(3)	C12	C11	H8	118.9(4)
S1	Pd1	N4	176.9(1)	C6	C5	H1	118.7(4)	C11	C12	C13	120.3(4)
S2	Pd1	N3	177.0(1)	C5	C6	C7	119.7(4)	C11	C12	H9	120.4(4)
S2	Pd1	N4	89.74(7)	C5	C6	H2	120.7(4)	C13	C12	H9	119.3(3)
N3	Pd1	N4	90.88(9)	C7	C6	H2	119.6(3)	C12	C13	C14	117.2(3)
Pd1	S1	C1	103.8(1)	C6	C7	C8	117.2(3)	C12	C13	C16	121.5(4)
Pd1	S2	C3	103.6(1)	C6	C7	C10	120.9(4)	C14	C13	C16	121.3(4)
Pd1	N3	C5	120.1(2)	C8	C7	C10	121.9(4)	C13	C14	C15	120.3(3)
Pd1	N3	C9	122.4(2)	C7	C8	C9	120.8(3)	C13	C14	H10	119.3(3)
C5	N3	C9	117.5(3)	C7	C8	H3	119.0(3)	C15	C14	H10	120.5(4)
Pd1	N4	C11	120.2(2)	C9	C8	H3	120.2(4)	N4	C15	C14	122.1(3)
Pd1	N4	C15	122.2(2)	N3	C9	C8	121.9(3)	N4	C15	H11	118.5(3)
C11	N4	C15	117.6(3)	N3	C9	H4	118.7(3)	C14	C15	H11	119.4(3)
S1	C1	C2	117.0(3)	C8	C9	H4	119.4(3)	C13	C16	H12	110.6(4)
S1	C1	C3	121.4(2)	C7	C10	H5	110.9(4)	C13	C16	H13	111.5(4)
C2	C1	C3	121.7(3)	C7	C10	H6	111.6(4)	C13	C16	H14	110.9(5)
N1	C2	C1	177.0(5)	C7	C10	H7	110.8(5)	H12	C16	H13	107.8(6)
S2	C3	C1	121.5(2)	H5	C10	H6	107.9(6)	H12	C16	H14	107.5(4)
S2	C3	C4	116.2(3)	H5	C10	H7	107.5(4)	H13	C16	H14	108.4(5)
C1	C3	C4	122.3(3)	H6	C10	H7	108.0(5)				
N2	C4	C3	177.2(5)	N4	C11	C12	122.5(3)				

表 4 最小二乘平面
Table 4 Least-Squares Planes

plane No.	A	B	C	D	atom	x	y	z	distance	esd
1	-0.4369	-0.3112	-0.8440	-3.7979	-----atoms in plane-----					
					N3	4.9243	2.9699	0.8579	-0.002	0.003
					C5	4.1278	2.1505	1.5643	0.005	0.004
					C6	4.4713	0.8602	1.8715	-0.003	0.004
					C7	5.6818	0.3492	1.4329	-0.002	0.004
					C8	6.4876	1.1858	0.6976	0.006	0.004
					C9	6.1038	2.4758	0.4317	-0.004	0.004
					Chi squared=6.					
					-----other atoms-----					
					C10	6.0879	-1.0496	1.7608	-0.021	0.005
Pd1	4.3135	4.9254	0.4419	0.008	0.000					
2	-0.4346	-0.9005	-0.0114	-6.3162	-----atoms in plane-----					
					N4	3.7054	5.1927	2.4299	0.002	0.003
					C11	4.5069	4.8007	3.4457	-0.005	0.004
					C12	4.1533	4.9455	4.7619	0.003	0.004
					C13	2.9476	5.5235	5.0984	0.003	0.004
					C14	2.1319	5.9400	4.0587	-0.006	0.004
					C15	2.5256	5.7555	2.7487	0.004	0.004
					Chi squared=6.					
					-----other atoms-----					
					C16	2.5333	5.6917	6.5256	0.015	0.005
Pd1	4.3135	4.9254	0.4419	0.001	0.000					
3	-0.8961	-0.3632	-0.2552	-5.7683	-----atoms in plane-----					
					N3	4.9243	2.9699	0.8579	0.058	0.003
					N4	3.7054	5.1927	2.4299	-0.058	0.003
					S1	5.0669	4.7030	-1.6681	-0.055	0.001
					S2	3.5610	6.9836	-0.0541	0.055	0.001
					Chi squared=5459.					
					-----other atoms-----					
					Pd1	4.3135	4.9254	0.4419	0.001	0.000
					C1	4.6369	6.1989	-2.4204	-0.021	0.004
					C3	3.9907	7.1830	-1.7276	0.024	0.004
C2	4.9891	6.3567	-3.7971	-0.042	0.005					
C4	3.6393	8.4300	-2.3247	0.039	0.005					
N1	5.2950	6.4301	-4.8791	-0.067	0.006					
N2	3.3347	9.4331	-2.7518	0.056	0.006					

The equation of the plane is of the form: $A * x + B * y + C * z = 0$

where A, B, C and D are constants and x, y and z are orthogonalized coordinates.

从键角数据看,与中心金属钯成键的有四个原子(S1,S2,N3,N4),每相邻两个键之间的夹角基本上为直角($90^\circ \pm 1^\circ$),而相对的两个键之间则各为 177° 。从表可见,不仅 S1,S2,N3,N4 四个原子共平面,而且 Pd 原子以及(mnt)基团的另 6 个原子(C1,C2,C3,C4,N1 和 N2)也基

本上在此平面上,即11个原子共平面。这不仅说明钯原子的配位构型为平面四方型,而且形成了平面共轭体系。化合物的颜色深也证明了这一点。

表5 各平面间的二面角(°)

Table 5 Dihedral Angles in Degrees Between Planes

plane No.	plane No.	dihedral angle
1	2	61.3
1	3	44.0
2	3	44.0

分子中还有另外两个平面,即两个吡啶环平面。二面角数据(见表5)表明,这三个平面互相之间以一定的角度交叉。两个吡啶环平面分别与上述平面(即S1、S2、N3和N4四个原子所在的平面)成44°,而两个吡啶环平面之间则成61.3°。

此化合物为红色,属*P1*空间群,这是具有对称中心的空间群,因此不可能表现出宏观倍频效应。但此分子中十一个原子共平面,形成某种大的共轭体系,这有利于分子的三阶非线性光学效应。四波混频实验表明,我们合成的另一个含有类似共轭体系的分子[Ptpy₂(mnt)]具有非寻常的三阶非线性光学效应激发态增强的性质^[4]。

另一方面,我们还合成了具有和本文标题化合物完全一样的混合配体,但中心金属由Pd(II)(*d⁸*电子构型)改为Zn(II)(*d¹⁰*电子构型)的配合物[Zn(γ -CH₃py)₂(mnt)]。单晶结构分析表明,它具有四面体型的配位环境,在可见光区完全透明,并表现出宏观倍频效应,关于它的结构将另文讨论。

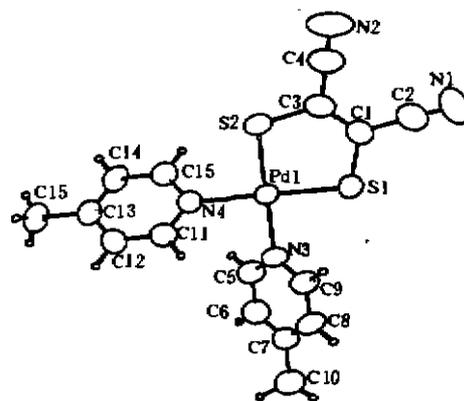


图1 化合物的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of the title compound

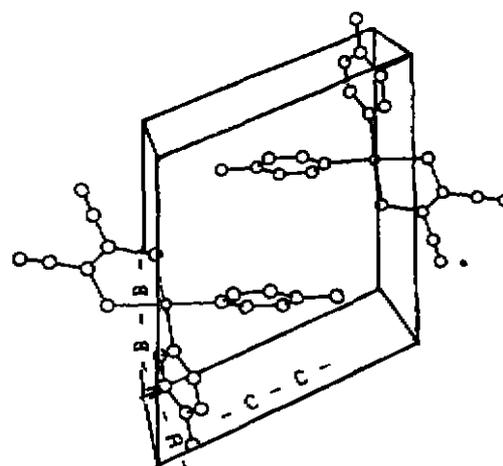


图2 晶胞内分子排布图

Fig. 2 Molecular arrangement in cell

参 考 文 献

- [1] Qin, J.; Liu, D.; Dai, C. *Preprints of the 2nd China-Japan Bicultural Symp. on Electrophotonic Intelligent material and Mol. Electronics*, Beijing, 1994, p. 97.
- [2] Muetterties, E. L. 主编,张颢华等译,“无机合成”,第10卷,北京:科学出版社,1977, p. 8.
- [3] 日本化学会编,曹惠民译,“无机化合物合成手册”,第三卷,北京:化学工业出版社,1988, p. 335.
- [4] Si, J.; Yang, Q.; Wang, Y.; Ye, P.; Wang, S.; Qin, J.; Liu, D. *Opt. Commun.*, 1998, 132, 311-315.

**SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF $[\text{Pd}(\gamma\text{-CH}_3\text{py})_2(\text{mnt})]$,
AN COORDINATION COMPOUND WITH MIXED LIGANDS IN
A SQUARE PLANAR CONFIGURATION**

Wang Shoubai^a Qin Jingui^{a*} Liu Daoyu^a Luo Baoshen^b Sheng Liaorong^b

(^aDepartment of Chemistry, ^bCenter of Analysis and measurement, Wuhan University, Wuhan 430072)

This paper describes the synthesis, characterization and X-ray single crystal structure of the new title compound where $\gamma\text{-CH}_3\text{py}$ is γ -methylpyridine and mnt represents maleonitriledithiolate. It crystallizes in triclinic system and space group $P\bar{1}$. It is confirmed that four coordinating atoms around Pd(II) cation form a square planar configuration. The relation between structure and the second and third order nonlinear optical properties is preliminarily discussed.

Keywords: synthesis crystal structure palladium square planar
nonlinear optical property