

二氯 - 二[2 - 甲氧基 - 6 - (2' - 羟乙基亚胺基甲基) 苯酚] 合镉(II) 的结构再研究

崔学桂* 胡清萍

(山东大学化学学院 济南 250100)

胡盛志

(厦门大学化学系 厦门 361005)

摘要 标题化合物的晶体结构曾用单斜晶系的空间群 Cc 描述. 我们再研究确定其空间群应为正交晶系的 $Fdd2$. 修正涉及晶体的晶系、晶类和布拉维格子类型的改变, 但仍属可呈现非线性光学活性的非心对称空间群. 给出了在空间群 $Fdd2$ 时的非氢原子坐标和主要键长和键角值.

关键词 镉配合物, 空间群修正

A Reinvestigation of the Structure of Bischlorine - bis[2 - methoxyl - 6 - (2' - hydroxyethyl Imidogen Methyl) phenol] Cadmium(II) Complex

CUI Xue - Gui* HU Qing - Ping

(College of Chemistry, Shandong University, Jinan, 250100)

HU Sheng - Zhi

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract The crystal structure of the title complex previously described as monoclinic, space group Cc is corrected to be orthorhombic, space group $Fdd2$ with cell parameters $a = 1.1661(2) \text{ nm}$, $b = 3.0956(10) \text{ nm}$, $c = 1.5475(3) \text{ nm}$, $V = 5.586(2) \text{ nm}^3$, $Z = 8$. Corrections involve changing its crystal system and class as well as the lattice type, but the structure still belongs to one of the non - centrosymmetric space groups, which is necessary for the potential non - linear optical materials. Average atomic coordinates and selected bond lengths and angles are given.

Keywords cadmium complex, space - group corrections

前文报道二氯 - 二[2 - 甲氧基 - 6 - (2' - 羟乙基亚胺基甲基) 苯酚] 合镉(II) 的合成、结构及激光倍频效应^[1]. 晶体学参数: $[\text{Cd}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]$, 单斜晶系, 空间群 Cc . $a = 1.5475(3) \text{ nm}$, $b = 1.1661(2) \text{ nm}$, $c = 1.7295(3) \text{ nm}$, $\beta = 116.50(3)^\circ$, $V = 2.793(1) \text{ nm}^3$, $Z = 4$. 用 2261 个 $I > 3\sigma(I)$ 独立衍射对非氢原

子进行各向异性参数全矩阵 LS 修正, 最后收敛到 R 因子 0.043. 与元素分析结果稍有不同, 结构分析证明存在少量无序的溶剂乙醇分子.

实验表明氯化镉与邻香草醛缩乙醇胺(L)形成的配合物 $[\text{CdL}_2\text{Cl}_2]$ 晶体呈与 KDP 相当的倍频效应, 因此其空间群必定属于非心对称空间群. 但据文献

* E - mail: huqingping@263.net

收稿日期: 1999 - 07 - 02, 定稿日期: 1999 - 11 - 08, 山东省自然科学基金(Y96B10029)和山东大学晶体材料国家重点实验室资助课题
(Received July 2, 1999. Accepted November 8, 1999)

分析,原报道属于空间群 Cc 的判断失误率很高.例如曾报道著名的 3-甲基-4-硝基吡啶-1-氧(pom)与溴化镉形成的加合物 $[Cd(pom)_2Br_2]$ 晶体属空间群 Cc ^[2],后来修正为正交晶系的空间群 $Fdd2$ ^[3].我们对标题化合物晶体结构再研究后证明也是如此.修正涉及晶系、晶类和格子类型一系列改变,但仍然属于一个可以呈现非线性光学活性的非心对称空间群.

表 1 空间群为 $Fdd2$ 时原子分数坐标及偏差

| 原子 | x | y | z |
|-------|-------------|------------|-------------|
| Cd | 0.0000 | 0.0000 | -0.0291 |
| Cl | 0.1678(3) | 0.0084(1) | -0.1274(3) |
| O(1) | -0.1308(8) | 0.0123(3) | 0.1000(7) |
| O(2) | -0.0038(6) | 0.0682(2) | 0.0132(4) |
| O(3) | 0.3479(8) | 0.1471(3) | 0.0743(7) |
| N(1) | 0.1142(8) | 0.1400(2) | 0.0103(7) |
| C(1) | -0.1964(10) | -0.0193(4) | 0.1462(10) |
| C(11) | -0.0332(8) | 0.0771(3) | 0.0921(8) |
| C(12) | -0.0986(8) | 0.0487(4) | 0.1425(8) |
| C(13) | -0.1241(10) | 0.0580(5) | 0.2272(10) |
| C(14) | -0.0866(10) | 0.0955(6) | 0.2649(10) |
| C(15) | -0.0244(10) | 0.1248(6) | 0.2190(10) |
| C(16) | 0.0088(8) | 0.1156(4) | 0.1318(9) |
| C(17) | 0.0808(10) | 0.1444(3) | 0.0888(10) |
| C(18) | 0.2046(10) | 0.1664(4) | -0.0300(9) |
| C(19) | 0.3196(10) | 0.1475(4) | -0.0148(10) |
| O(31) | 0.6368(60) | 0.2086(24) | 0.2320(58) |
| C(31) | 0.7430(37) | 0.2247(17) | 0.2024(42) |
| C(32) | 0.7533(45) | 0.2342(20) | 0.2038(52) |

根据矩阵 $\begin{pmatrix} 0 & T & 0 \\ 1 & 0 & 2 \\ T & 0 & 0 \end{pmatrix}$ 不难从单斜单胞变换得到一

可能的正交面心格子, $a = 1.1661(2) \text{ nm}$, $b = 3.0956(10) \text{ nm}$, $c = 1.5475(3) \text{ nm}$, $V = 5.586(2) \text{ nm}^3$, $Z = 8$. 即保留原单斜单胞的 a, b 两轴而选取与之垂直的

第三轴. 与继而按矩阵 $\begin{pmatrix} 0 & T & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \\ T & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$ 对单斜单胞中不对

称单元内原子坐标(表 1^[1])进行变换,证明它们很

好地满足空间群 $Fdd2$ 等效点系,对应原子之间最大距离仅为 0.008 nm [$C(24) \sim C(14)$]. 表 1 列出在空间群 $Fdd2$ 下独立原子分数坐标,注意原点平移至 $(-0.1250, -0.0048, 0.0000)$,原子标号与原文同. 表 2 列出主要链长和键角值.

表 2 空间群为 $Fdd2$ 时的重要键长 ($\times 10 \text{ nm}$) 和键角 ($^\circ$)

| | | | |
|---------------------------|------------|---|------------|
| Cd—Cl | 2.492(4) | C(11)—C(12) | 1.401(18) |
| Cd—O(1) | 2.542(10) | C(11)—C(16) | 1.427(16) |
| Cd—O(2) | 2.211(6) | C(12)—C(13) | 1.37(2) |
| O(1)—C(1) | 1.433(16) | C(13)—C(14) | 1.37(2) |
| O(1)—C(12) | 1.358(16) | C(14)—C(15) | 1.36(2) |
| O(2)—C(11) | 1.298(14) | C(15)—C(16) | 1.43(2) |
| O(3)—C(19) | 1.418(19) | C(16)—C(17) | 1.394(17) |
| N(1)—C(17) | 1.283(19) | C(18)—C(19) | 1.482(17) |
| N(1)—C(18) | 1.472(15) | | |
| Cl—Cd—O(1) | 159.3(2) | O(2)—Cd—Cl ^a | 105.35(19) |
| Cl—Cd—O(2) | 95.56(19) | O(2)—Cd—O(1) ^a | 85.5(3) |
| Cl—Cd—Cl ^a | 104.76(14) | O(2)—Cd—O(2) ^a | 145.6(2) |
| Cl—Cd—O(1) ^a | 91.4(2) | Cl ^a —Cd—O(1) ^a | 159.3(2) |
| Cl—Cd—O(2) ^a | 105.35(19) | Cl ^a —Cd—O(2) ^a | 95.56(19) |
| O(1)—Cd—O(2) | 67.2(3) | O(1) ^a —Cd—O(2) ^a | 67.2(3) |
| O(1)—Cd—Cl ^a | 91.4(2) | | |
| O(1)—Cd—O(1) ^a | 76.4(3) | | |
| O(1)—Cd—O(2) ^a | 85.5(3) | | |

^a— x, y, z

空间群 Cc 属 $Fdd2$ 的非同构子群,都是非心对称的.中心镉原子处于晶体的二次对称轴上,配合物呈 C_2 点群对称,分子藉助 $O(3) \cdots Cl$ 氢键按二次轴方向(图 6^[1]中 $Cl—Cd—Cl$ 分角线)呈链状结构.单斜单胞中无序 C_2H_5OH 分子处于正交单胞的二次轴上. $O(31)$ 与 $O(32)$ 用二次轴关联相距不过 0.029 nm ,而 $C(31)$ 与 $C(32)$ 因原指定位置偏差较大,变换后的坐标均列于表 1 中作为参考.

References

- 1 CUI Xue - Gui, HU Qing - Ping, GONG Jian, *Acta Chimica Sinica*, **1999**, 57, 189(in Chinese).
- 2 LI Song - Xian, YANG Yan - Chao, LIN Fan, CHEN Jian - Zhong, SHI Da - Shuang, HU Sheng - Zhi, *Chin. Sci. Bull.*, **1992**, 37, 922.
- 3 HU Sheng - Zhi, SHI Da - Shuang, HUANG You - Qing, LI Song - Xian, YANG Yan - Chao, *Acta Cryst.*, **1994**, C50, 893.

(Ed. XIE Hui - Qin)

(DING Hua - Zhen)