

# 副族金属卤化物与 POM 的配合物的 二次谐波效应与晶体结构的关系\*

李宋贤 陈建中 董美斌 杨衍超

(福州大学化学系,福州 350002)

胡盛志 施大双

(厦门大学化学系,厦门 361005)

**摘要:**已发现某些金属有机配合物是一类有前景的非线性光学材料,为了系统地探索二次谐波发生(SHG)效应大、综合性能好的新型金属有机配合物非线性光学晶体材料,则有必要探讨它们的性能与结构之间的关系。考虑到某些具有较大二阶极化率的有机分子可能与副族金属卤化物形成配合物,于是对这些配合物的二次谐波效应与晶体结构的关系进行了较系统的研究,发现它们实测的 SHG 强度的大小与晶体的配位键中离子键和共价键成分的大小相一致。

**关键词:**非线性光学晶体;有机晶体;晶体结构;金属有机配合物;二次谐波效应

## Relationship Between SHG Effect and Crystal Structure in Complexes of Sub-Group Metal Halide and POM

*Li Songxian Chen Jianzhong Dong Meibin Yang Yanchao*

(Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

*Hu Shengzhi Shi Dashuang*

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

(Received 2 November 1994)

### Abstract

Some organometallic complexes which are a type of potential nonlinear optical materials have been discovered. In order to make a systematic exploration for new organometallic complexes exhibiting large second harmonic generation (SHG) effect and good comprehensive properties, it is necessary to study the relationship between the property and the structure. Considering the possibility of forming complexes between some organic molecular crystals exhibiting good SHG effect and metallic ions of the sub-group, the relationship between the second-harmonic effect and the crystal structure of these complexes was investigated systematically. The experimentation discovered that the regularity of their SHG intensity agree with the

本文1994年11月2日收到。

\* 国家自然科学基金、福建省自然科学基金资助项目。

regularity of the crystal structure.

**Key words:** nonlinear optic crystal; organic crystal; crystal structure; organometallic complex; second harmonic effect

## 1 引 言

已发现某些金属有机配合物在一定程度上兼具无机和有机非线性光学晶体的特点,它们可能是一类潜在的非线性光学晶体<sup>[1,2]</sup>。我们考虑到有机分子晶体 3-甲基-4-硝基吡啶-1-氧(POM)有良好的非线性光学性能,而它的吡啶环中的 N→O 基团可能与副族金属化合物形成配合物,于是合成了一系列副族金属有机配合物,并对它们的二次谐波效应与晶体结构的关系进行了较系统的探讨。

## 2 晶体的合成及二次谐波效应

将  $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ag^+$ 、 $Sn^{2+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、的卤化物分别与 POM 在不同溶剂中进行络合反应,合成了十几种金属卤化物-POM 配合物。其中粉末倍频性能较好的  $Cd(POM)_2Cl_2$  (Ⅳ)、 $Cd(POM)_2Br_2$  (Ⅰ)、 $Cd(POM)_2I_2$  (Ⅴ)、 $Sn(POM)_2Cl_4$  的二次谐波强度  $I_{2\omega}$  分别为 KDP 的 25、18、1.2 和 0.8 倍。而  $Zn(POM)_2Br_2$  (Ⅰ) 和  $Hg(POM)_2Br_2$  (Ⅲ) 的  $I_{2\omega}$  为 0。

使用 DSC-7 型差示扫描量热仪测得配合物 Ⅳ、Ⅰ、Ⅴ、Ⅰ、Ⅲ 的熔点分别为 219.3℃、172.6℃、156.1℃、170.1℃、176.2℃,而配体 POM 的熔点为 135.5℃。

由 P-E983 型红外光谱仪和 D/MAX-rA 型多晶衍射仪测得上述 5 种配合物和配体的谱图及元素分析均证实它们分属预期的新配合物。

## 3 单晶衍射实验

分别在 RIGAKU-AFC5R 和 Enraf-Nonius CAD-4 型衍射仪上测定了配合物 Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ 单晶的晶胞参数、空间群,如表 1 所示;并对配合物 Ⅰ<sup>[2]</sup>、Ⅱ<sup>[4,5]</sup>、Ⅲ<sup>[6]</sup> 进行了单晶结构分析,它们的分子构型分别示于图 1、2、3。

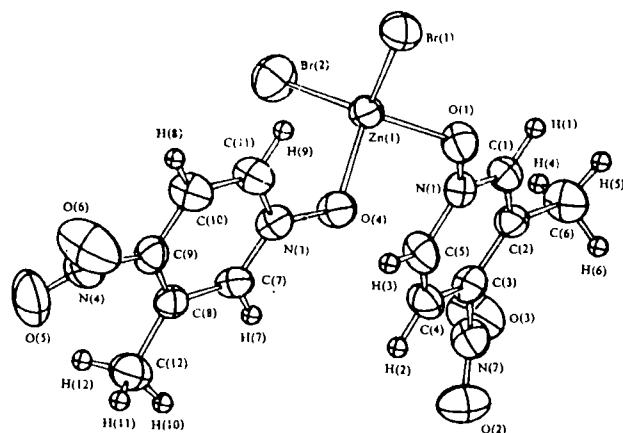


Fig. 1 Molecular Configuration of  $Zn(POM)_2Br_2$

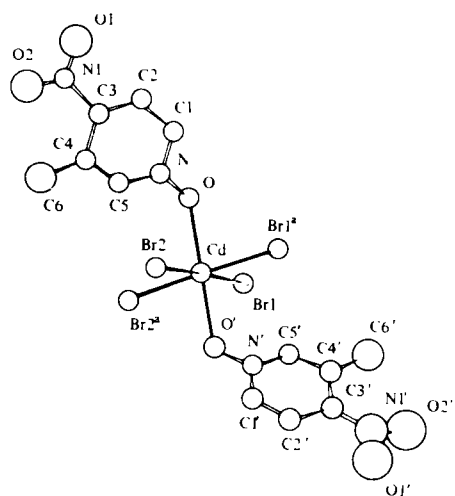


Fig. 2 The molecular configuration of  $\text{Cd}(\text{POM})_2\text{Br}_2$

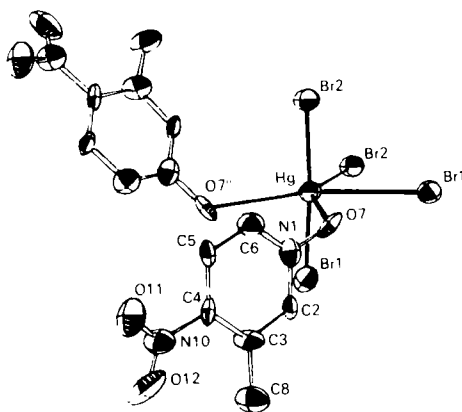


Fig. 3 Molecular configuration of  $\text{Hg}(\text{POM})\text{Br}_2$

晶体结构分析表明： $\text{Zn}(\text{POM})_2\text{Br}_2$  是一单核化合物，在一个晶胞中只有二个分子，有心对称；Zn 原子与二个 Br 原子和二个 O 原子构成四面体配位，这二个 O 原子分别由两个配体 POM 中吡啶环上的 N-O 键提供，这样形成配合物后 POM 中吡啶环上的 N-O 键变得长一些。 $\text{Cd}(\text{POM})_2\text{Br}_2$  中的 Cd 原子是与四个 Br 原子和二个 O 原子（亦由配体中的吡啶环上 N-O 键提供）构成变形八面体配位，其结构特征是晶胞轴长相差悬殊，且配位多面体以 Br 原子形成的八面体基面的共棱方式连接成链结构，无心对称，其空间群为  $Fdd2$ 。 $\text{Hg}(\text{POM})\text{Br}_2$  中的 Hg 原子亦与四个 Br 原子和二个 O 原子构成变形八面体配位，但它的晶体结构具有心对称，其空间群为  $P2_1/c$ 。

#### 4 结果和讨论

现将配合物 I、II、III、IV、V 的晶体结构参数、粉末倍频相对强度  $I_{2\omega}/I_{2\omega, \text{KDP}}$ 、熔点等数据列于表 1，以资参比。

Table 1 The lattice parameters and SHG relative intensities of several complexes

Complexes	Lattice parameters			Lattice parameters			Z	S.G.	R	$I_{2\omega}/I_{2\omega, \text{KDP}}$	m. p. (°C)
	a	b	c (nm)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$ (°)					
I	1.1450(3)	1.3027(2)	0.6605(1)	101.25(1)	96.96(2)	108.06(2)	2	$P\bar{1}$	0.040	0	170.1
II	1.5733(3)	5.6740(1)	0.3957(1)				8	$Fdd2$	0.026	18	172.6
III	1.3338(2)	1.1599(1)	0.7096(2)		93.74(4)		4	$P2_1/c$	0.061	0	176.2
IV	0.3807(2)	2.9290(5)	0.7703(1)		100.21(3)		2	$P2_1$		25	219.3
V										1.2	156.1

根据上述测定的  $I_{2\omega}/I_{2\omega, \text{KDP}}$ 、熔点和结构分析的数据,可得出如下几点看法:

(1) 配合物 I、II、III 的二次谐波相对强度分别为 0、18、0,这与它们的分子结构和晶体结构是一致的。根据作者关于金属有机配合物晶体中二次谐波基团的分子结构优化规律,发现由不同类型的配位键构成的四面体配合物或八面体配合物有可能获得较佳的二次谐波基团;至于配合物晶体是否具有倍频性能还与晶体结构的对称性有关。配合物 II 中的 Cd 原子不仅由不同类型的配位键构成变形八面体配位,而且其晶体结构无心对称,因而配合物 II 晶体显示出较好的二次谐波相对强度。而配合物 I 和 III 中的 Zn 原子和 Hg 原子中由不同类型的配位键分别构成四面体和八面体配位,但它们的配合物晶体为有心对称,致使它们的二次谐波相对强度仍为零。

(2) 差示扫描量热仪测得三种配合物 IV、II、V 的熔点分别为 219.3、172.6 和 156.1℃,即熔点按卤化物 Cl、Br、I 的顺序依次降低,这与卤素的电负性及离子半径大小有关。电负性越大,正、负离子间的静电作用力越大、熔点愈高;而负离子体积越大、分子间作用力越小,使熔点降低。

(3) 镉的卤化物与 POM 形成的配合物均显示出二次谐波效应,从分子结构的角度,上述配合物中的 Cd 原子均与四个卤素原子和二氧原子构成变形八面体配位;从晶体结构的角度,它们均属无心对称,因而均有二次谐波效应。配合物 IV、II、V 的二次谐波相对强度分别为 25、18、1.2,这可能与形成的配位键中离子键和共价键的成分有关。配合物 IV 中 Cl 的电负性较大,离子键的成分较大,电子的转移长度相应较大,因而可能有较高的倍频效应。但由于 IV 的晶体结构分析尚未最后修正,不能提供确切的数据加以验证,尚需进一步探讨。

### 参 考 文 献

- [1] 蒋民华,许东,邢光彩,邵宗书. 人工晶体,1985,14(3-4):1
- [2] 许东,蒋民华,陶绪堂,邵宗书. 人工晶体,1987,16(1):1
- [3] Li S X, Wang Z M, Chan J Z, Su W Y. *J Struct. Chem.*, 1993, 12(1):35
- [4] 李宋贤,杨衍超,林帆,陈建中,施大双,胡盛志. 科学通报,1991,36(19):1469
- [5] Li S X, Yang Y C, Lin F, Chen J Z, Shi D S, Hu S Z. *Chinese Science Bulletin*, 1992, 37(11):922
- [6] Hu S Z, Shi D S, Li S X, Yang Y C. *Acta Crystallogra.*, 1992, C48:1597