

六脲合硫酸锌的晶体结构

周忠远* 胡国志 唐瑾怀 郁开北 蒋国基

(中国科学院成都分析测试中心, 成都)

胡纯聪

(泸州天然气化工厂, 泸州)

一些金属元素是酶及植物生长激素不可缺少的成分。若将这些金属元素与含氮、含磷的配体配位结合, 可构成重要的复合肥料。尿素与锌的配合物就是其中的一种。Молчанов 等研究了一系列高氯酸锌与硫脲(或尿素)配合物的合成、溶解度, 溶解的热效应, 红外光谱及其在酸性或中性介质中对铜的腐蚀效应^[1~8]。其中锌离子与硫脲是以四面体形配位的。样品经元素分析为 $\text{Zn}[\text{OC}(\text{NH}_2)_2]_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 其结构尚未见报道。本文讨论了它的晶体结构和特点。

晶体的制备和衍射强度数据收集

以硫酸锌、尿素、水三元相图为依据, 在 50°C 调整组分制成饱和溶液。缓慢冷却并静置过夜, 得到无色透明的四方形单晶体, 在空气中稳定, 但易潮解。

晶体大小为 $0.4 \times 0.4 \times 0.35 \text{ mm}^3$, 在 R3m/E 型四圆衍射仪上收集衍射数据, 用 $\text{Mo K}\alpha$ 射线, 以 θ - 2θ 方式扫描, 在 $0^\circ \leq 2\theta \leq 58^\circ$ 范围内收集 1706 个衍射点, 其中 $|F| \geq 2\sigma(F)$ 的可观察反射为 1492 个。衍射强度由经验吸收曲线与 L_p 校正。

衍射数据的消光规律如下: hkl 型, 无消光; okl 型, $k = \text{奇数}$ 消光; hol 型, $l = \text{奇数}$ 消光。空间群为 $C_{2v}^5 - Pbc2_1$ 。

晶体参数 $a = 7.224(2)$, $b = 15.114(3)$, $c = 20.091(3) \text{ \AA}$; $V = 2193.7 \text{ \AA}^3$; $D_c = 1.58 \text{ g/cm}^3$; $Z = 4$; $F(000) = 1079.6$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 13.2 \text{ cm}^{-1}$ 。

结构的测定

晶体结构借助于重原子法及直接法解出。由 Patterson 峰表导出 Zn 原子坐标; 由直接法解得部分非氢原子坐标。经多次 Fourier 合成得到锌与尿素配合的阳离子及硫酸根阴离子; 在多次 Fourier 合成的电子密度差值图形中, 发现分子中正离子与负离子之间有一个水分子。全部分非氢原子经各向异性温度因子最小二乘修正, $R = 0.0502$ 。由差值电子密度图找出氢原子位置, 并算得 $R = 0.0495$ 。再用最小二乘法修正, $R = 0.0490$ 。

所有非氢原子的坐标参数和等效各向同性热参数列于表 1; 键长及键角值列于表 2。

1985 年 6 月 21 日收到。

表1 非氢原子坐标和等效各向同性热参数($\times 10^4$)

原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}	原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Zn	9702(2)	7565(1)	960(0)	154(3)	S	4652(4)	9763(1)	-1584(2)	203(9)
C(1)	1161(19)	5965(9)	1767(7)	226(43)	C(2)	3053(19)	8485(9)	1619(8)	301(49)
C(3)	-2423(19)	7400(11)	2308(7)	321(50)	C(4)	1671(18)	7706(9)	-391(7)	255(46)
C(5)	8561(19)	9243(9)	205(7)	234(45)	C(6)	-3684(18)	6640(8)	315(7)	211(43)
N(1)	1671(20)	6518(8)	2276(7)	422(47)	N(2)	1492(8)	5114(7)	1839(6)	353(47)
N(3)	2120(18)	6216(9)	-2867(7)	495(52)	N(4)	4823(22)	8778(13)	1541(11)	629(70)
N(5)	-2952(26)	7696(11)	2927(7)	541(60)	N(6)	3033(18)	1626(8)	2135(6)	372(45)
N(7)	1842(19)	7423(10)	-1021(6)	514(48)	N(8)	2593(18)	8415(8)	-212(6)	342(43)
N(9)	-2285(21)	8754(8)	-274(7)	421(46)	N(10)	8844(17)	103(8)	81(6)	310(41)
N(11)	-5369(34)	6328(21)	450(17)	549(92)	N(12)	-2749(19)	6294(9)	-183(7)	462(51)
O(1)	3026(17)	294(8)	-1840(5)	515(41)	O(2)	4974(18)	9988(8)	-867(5)	446(37)
O(3)	5729(14)	1198(6)	3351(6)	385(36)	O(4)	6324(16)	9977(7)	-1989(6)	443(41)
O(5)	336(13)	6241(6)	1260(4)	251(30)	O(6)	-2394(12)	2966(6)	1226(6)	253(29)
O(7)	-1401(13)	7885(6)	1942(5)	214(28)	O(8)	711(12)	7246(6)	5(5)	239(29)
O(9)	-889(13)	8894(6)	733(4)	241(30)	O(10)	2975(12)	2218(6)	681(5)	243(28)

表2 键长(Å)和键角(度)

Zn—O(5)	2.140(9)	O(5)—C(1)	1.253(16)	C(5)—O(9)	1.250(17)
Zn—O(6)	2.106(9)	O(6)—C(2)	1.211(18)	C(5)—N(9)	1.359(20)
Zn—O(7)	2.182(9)	O(7)—C(3)	1.273(18)	C(5)—N(10)	1.340(18)
Zn—O(8)	2.109(9)	O(8)—C(4)	1.264(17)	C(3)—O(7)	1.273(18)
Zn—O(9)	2.102(9)	O(9)—C(5)	1.251(17)	C(3)—N(5)	1.376(22)
Zn—O(10)	2.031(9)	O(10)—C(6)	1.252(16)	C(3)—N(6)	1.297(21)
C(1)—O(5)	1.253(16)	C(4)—O(8)	1.264(17)	S—O(1)	1.512(12)
C(1)—N(1)	1.371(19)	C(4)—N(7)	1.341(19)	S—O(2)	1.498(11)
C(1)—N(2)	1.315(17)	C(4)—N(8)	1.312(19)	S—O(3)	1.484(10)
C(2)—O(6)	1.211(18)	C(2)—N(3)	1.313(23)	S—O(4)	1.492(12)
C(2)—N(4)	1.362(22)	C(6)—O(10)	1.252(16)	C(6)—N(11)	1.333(30)
C(6)—N(12)	1.317(19)				
Zn—O(5)—O(6)	90.0(3)	Zn—O(6)—O(8)	88.7(3)	Zn—O(7)—O(8)	178.8(4)
Zn—O(5)—O(7)	91.8(3)	Zn—O(6)—O(7)	92.5(3)	Zn—O(7)—O(9)	84.9(3)
Zn—O(5)—O(8)	88.2(3)	Zn—O(6)—O(10)	177.8(4)	Zn—O(7)—O(10)	87.7(4)
Zn—O(5)—O(9)	176.1(3)	Zn—O(6)—O(9)	88.2(4)	Zn—O(8)—O(9)	95.3(3)
Zn—O(5)—O(10)	92.2(4)	Zn—O(6)—O(8)	88.7(3)	Zn—O(8)—O(10)	91.0(4)
Zn—O(9)—O(10)	89.6(4)	Zn—O(6)—C(2)	135.6(9)	Zn—O(7)—C(3)	127.3(9)
Zn—O(5)—C(1)	130.0(8)	Zn—O(9)—C(5)	130.6(9)	Zn—O(10)—C(6)	135.6(9)
Zn—O(8)—C(4)	129.5(9)	O(1)—S—O(4)	109.2(7)	O(3)—S—O(4)	108.3(6)
O(5)—Zn—O(6)	90.2(4)	O(5)—Zn—O(7)	91.8(3)	O(5)—Zn—O(8)	88.2(3)
O(5)—Zn—O(9)	176.1(3)	O(5)—Zn—O(10)	92.2(4)	O(6)—Zn—O(7)	92.5(3)
O(6)—Zn—O(8)	88.7(3)	O(6)—Zn—O(9)	88.2(4)	O(6)—Zn—O(10)	177.8(4)
O(7)—Zn—O(8)	178.8(4)	O(7)—Zn—O(9)	84.9(3)	O(7)—Zn—O(10)	87.7(4)
O(8)—Zn—O(9)	95.3(3)	O(8)—Zn—O(10)	91.0(4)	O(9)—Zn—O(10)	89.6(4)
O(5)—C(1)—N(1)	122.1(12)	O(6)—C(2)—N(3)	122.3(13)	O(7)—C(3)—N(5)	119.7(15)
O(5)—C(1)—N(2)	120.1(12)	O(6)—C(2)—N(4)	20.3(16)	O(7)—C(3)—N(6)	124.2(14)
N(1)—C(1)—N(2)	117.7(13)	N(3)—C(1)—N(2)	117.4(16)	N(5)—C(3)—N(6)	116.1(15)
O(8)—C(4)—N(7)	118.0(13)	O(9)—C(5)—N(9)	121.0(12)	O(10)—C(6)—N(11)	120.1(18)
O(8)—C(4)—N(8)	123.8(13)	O(9)—C(5)—N(10)	121.2(13)	O(10)—C(6)—N(12)	120.9(13)
N(7)—C(4)—N(8)	118.2(13)	N(9)—C(5)—N(10)	117.7(13)	N(11)—C(6)—N(12)	118.9(19)
O(1)—S—O(2)	109.1(7)	O(2)—S—O(3)	109.5(7)	O(1)—S—O(3)	110.2(6)
O(2)—S—O(4)	110.5(7)				

结构的描述与讨论

根据结构测定结果,标题化合物是一个离子型分子,是由 $\text{Zn}[\text{OC}(\text{NH}_2)_2]_6^{2+}$ 阳离子与 SO_4^{2-} 阴离子结合一个水分子所组成。

阳离子的中心离子是 Zn^{2+} , 六个尿素分子用羰基氧原子为配合原子, 以六配位方式与 Zn^{2+} 配位, 构成一个稍有扭曲八面体形的 $\text{Zn}[\text{OC}(\text{NH}_2)_2]_6$ 阳离子, Zn^{2+} 基本上处于八面体中心位置, 其结构图形示于图 1。

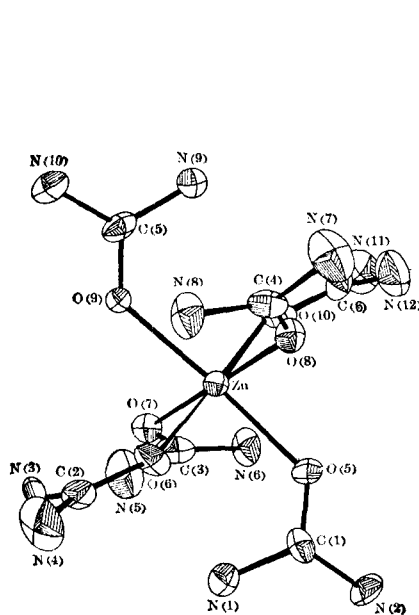


图 1 $\text{Zn}[\text{OC}(\text{NH}_2)_2]_6^{2+}$ 离子结构

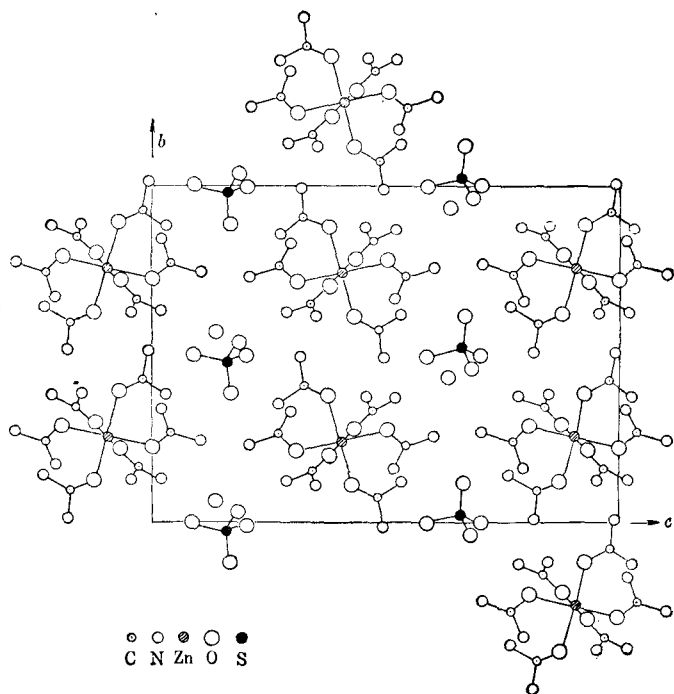
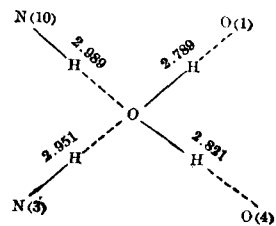


图 2 晶体结构沿 a 方向投影

阴离子是硫酸根(SO_4^{2-}), 为正四面体构型, 键长, 键角与尿素构型都和文献值相似^[4]。

水分子填在阴离子与阳离子的空隙间, 水分子和周围的 SO_4^{2-} 中氧原子及尿素分子中的氮原子形成氢键。氢键的键长(\AA)示于右图:

说明水分子在晶体中既是填隙分子, 又增强 $\text{Zn}[\text{OC}(\text{NH}_2)_2]_6^{2+}$ 和 SO_4^{2-} 间氢键结合力。由图 2 可见, $\text{Zn}[\text{OC}(\text{NH}_2)_2]_6^{2+}$ 和 SO_4^{2-} 在晶体中交替地排列, 相互间以静电作用力结合。每个阳离子周围有八个阴离子和水分子, 相互紧密的堆砌。由于晶胞中阳离子与阴离子, 阴离子与阴离子沿着 a 轴方向的投影各自完全重叠, 因此, 晶体中阳离子与阴离子分别沿着 a 轴的方向构成一根根交替排列的正电荷柱子和负电荷柱子。



锌的配合物很多, 一价态的锌离子(Zn^{+})非常不稳定^[6], 难于构成配合物; 锌的重要配合物是 Zn^{2+} 离子的配合物。由于 Zn^{2+} 具有填满的 d 电子层, 故没有配位场稳定化效应, 其配合物的配位数完全是由离子的大小, 静电力和共价键力来确定的。通常有 4, 5, 6 三种配位数。大多数 Zn^{2+} 的配合物为四配位; 少数为五配位, 如 $\text{Zn}(\text{NH}_2\text{NHCOO})_2$, $[\text{Zn}(\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})] \cdot 2(\text{ClO}_4)$ ^[6,7] 和六配位, 如 ZnCO_3 , ZnWO_4 , $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{2+}$ 等^[8,9]。而有的化合物既有四配位又有六配位,如 $\text{Zn}(\text{OH}_2)_2\text{SO}_4$, $\gamma\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ ^[9,10]。晶体中,由于尿素配体的空间阻碍关系,使六配位的八面体有一些扭曲, O—Zn—O 间的角度从 87.7° 变化到 95.3°, 而 Zn—O 间的键长也从 2.081 Å 变化到 2.182 Å, 以便适应晶体中分子的紧密安排, 而 Zn—O 配位键的性质也随着四面体四配位到八面体六配位的构型不同而有变化。通常, 四配位的 Zn—O 间键长稍短, 一般为 2.0 Å; 而六配位的 Zn—O 间键长稍长, 一般为 2.1 Å。显然, 六配位的离子键成分稍高于四配位。

本文得到周公度、王 晰、何伟发、竺迺珏、郭芳同志关心和帮助, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Молчанов, Я. Я.; Молодкин, А. К.; Кочеткова, Л. И.; Голубева, Р. М.; Голубев, О. Ф., *Ж. неорганической химии*, **1977**, *22*, 2855.
- [2] Молчанов, Я. Я.; Голубев, О. Ф.; Молодкин, А. К.; Салимов, М. А.; Кочетков, А. А., *Ж. неорганической химии*, **1977**, *22*, 3230.
- [3] Молчанов, Я. Я.; Голубев, О. Ф.; Ратино, Т. А., *Науч. Тр. Моск. лесотехн. Института*, **1978**, *108*, 104.
- [4] Pauling, L., *"The Nature of The Chemical Bonds"*, 3rd. Edn., Cornell University Press, New York, **1960**.
- [5] Meyerstein, D.; Mulac, W. A., *Inorg. Chem.*, **1979**, *9*, 1762.
- [6] Madden, D. P.; Da Mota, M. M.; Nelson, S. M., *J. Chem. Soc. A.*, **1970**, 790.
- [7] Bigoli, F.; Braibanti, A.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio, C. M., *J. Chem. Soc. D.*, **1970**, 120.
- [8] Banci, L.; Dei, A., *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, *39*, 35.
- [9] Wells, A. F., *"Structural Inorganic Chemistry"*, 5th Edn., Clarendon, Oxford, **1984**.
- [10] Cotton, F. A.; Wilkinson, G., *"Advanced Inorganic Chemistry"*, 3rd. Edn., John Wiley, New York, **1972**.

Crystal Structure of Hexaurea-zinc Sulphate Monohydrate

Zhou Zhong-Yuan* Hu Guo-Zhi Tang Jin-Huai Yu Kai-Bei Jiang Guo-Ji

(Analysis and Testing Center of Chengdu Branch, Academia Sinica, Chengdu)

Hu Chun-Cong

(Luzhou Chemical Plant of Natural Gas, Luzhou)

Abstract

The crystal structure of $\text{Zn}[\text{OC}(\text{NH}_2)_2]_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is studied. The crystal belongs to orthorhombic system, space group $C_{2v}^5\text{-Pbc}2_1$, with unit cell parameters $a=7.224(2)$, $b=15.114(3)$, $c=20.091(3)$ Å, $Z=4$. The structure was solved by Patterson method and refined by the least-square method to a final reliability factor $R=0.0490$. The result of analysis shows that the cation, $\text{Zn}[\text{OC}(\text{NH}_2)_2]_6^{2+}$, is in the configuration of the distorted octahedron. In the compound, hydrogen bonds are formed between H_2O and urea molecules, and between H_2O and SO_4^{2-} .