# 氟硅酸脲的晶体结构

张泽莹　邵美成　徐筱杰　唐有祺
（北京大学物理化学研究所）
屠　予　钦
（中国农业科学院植物保护研究所）

## 一、前　言

氟硅酸脲是防治小麦锈病的一种农药．用四氟化硅气体和尿素在甲醇溶液中制得无色透明的晶体，其化学式为 $[(NH_2)_2CO]_4\cdot H_2SiF_6$.

氟硅酸脲在水中溶解度甚大，水溶液呈酸性，且挥发较慢，有很好的药效．在相同的氟硅酸含量下，它与氟硅酸水溶液具有同等药效，但较其优越，因它能制成粉剂便于包装和运贮，且腐蚀性小．卫生部门关心此药的环境污染问题．通过结构分析，证实它是一种分子加成物，同时根据其结构特征，说明使用氟硅酸脲作农药其安全性将优于氟硅酸水溶液．为投产和推广这一农药提供了科学依据．

## 二、衍射实验与结构分析

样品在 Syntex $P_3/R_3$ 四圆衍射仪上用 $MoK_\alpha(\lambda = 0.71069$ Å）射线，采用 $\theta - 2\theta$ 扫描方式，$2\theta_{Max} = 50°$，共收集到独立的衍射点 1362 个，其中可观察点 1087 个 $(I \geqslant 1.96\,\sigma(I))$.

晶体学数据

化学式：$[(NH_2)_2CO]_4\cdot H_2SiF_6$；　分子量：384.31；
晶　　系：四方；　空间群：$D_4^4 - P4_12_12$；
晶胞参数：$a = 9.263(4)$ Å，　$c = 17.898(6)$ Å，
$v = 1526.62$ Å$^3$，　$z = 4$，
$D_c = 1.66$ 克/厘米$^3$；
吸收系数：$\mu = 2.6$ cm$^{-1}$ (Mo).

在收集数据的 $2\theta$ 范围内挑选若干个衍射点，围绕每个衍射矢量作 $\psi$ 扫描（$\psi$ 从 0°—350°，间隔 10°）得到强度吸收曲线，用内插法进行强度吸收校正[1]，再用

$$PL = \left[ f\frac{1+\cos^2 2\theta_m\cdot\cos^2 2\theta_c}{1+\cos^2 2\theta_m} + (1-f)\frac{1+\cos 2\theta_m\cos^2 2\theta_c}{1+\cos 2\theta_m}\right] \times \frac{1}{\sin 2\theta}\,(2\theta_m = 12.160,\ f = 0.5)$$

进行 $PL$ 校正[1]．Wilson 统计得到比例因子 $K = 0.2256$，整体温度因子 $B = 2.76$.

本文 1981 年 6 月 2 日收到.

用 SHELXTL 直接法程序解出初始结构模型. 确定 Si、F 和四个尿素分子的大部分非氢原子位置,并用其计算 Fourier 函数,求得全部非氢原子的较准确位置,用块矩阵最小二乘修正程序,先对各向同性温度因子及坐标参数进行修正,一致性因子

$$R = 0.091\left(R = \frac{\Sigma||F_0| - |F_c||}{\Sigma|F_0|}\right).$$

转为各向异性温度因子后,同时按照 $w = \frac{1}{\sigma(F)^2}$ 方式加权,得 $R = 0.076$, $R_w = 0.058$ ($R_w = [\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2/\Sigma w|F_0|^2]^{\frac{1}{2}}$, $F_0 > 3.92\sigma(F)$). 在此基础上投入氢原子,进一步修正,最后的 $R = 0.052$, $R_w = 0.032$, 原子位置和温度因子见表 1 和表 2.

全部计算工作是用 SHELXTL 部分程序和 EXTL 程序包在 Eclips 小型计算机上完成.

表 1 非氢原子坐标和温度参数

$$T = \exp\left[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)\right]$$

| 原子 | $x$ | $y$ | $z$ | $B_{11}$ | $B_{22}$ | $B_{33}$ | $B_{12}$ | $B_{13}$ | $B_{23}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Si | 0.1789(3) | 0.1789(3) | 0.0000(0) | 1.92(5) | 1.92(5) | 1.81(6) | 0.30(8) | 0.00(5) | −0.00(5) |
| $F_1$ | 0.0372(3) | 0.1364(3) | 0.0565(1) | 2.6(1) | 2.7(1) | 2.9(1) | 0.1(1) | 1.1(1) | −0.2(1) |
| $F_2$ | 0.2875(3) | 0.0700(3) | 0.0519(1) | 3.3(2) | 2.5(1) | 2.9(1) | 1.0(1) | −0.9(1) | 0.5(1) |
| $F_3$ | 0.2194(3) | 0.3175(3) | 0.0565(1) | 3.7(2) | 2.3(1) | 3.0(1) | 0.3(1) | −0.8(1) | −0.7(1) |
| $O_1$ | 0.5733(4) | 0.2429(4) | 0.2614(2) | 3.8(2) | 3.0(2) | 3.4(2) | −0.7(2) | −1.3(2) | 0.3(1) |
| $O_2$ | −0.0167(4) | 0.1433(4) | 0.2994(2) | 4.8(2) | 3.5(2) | 3.3(2) | −2.2(2) | −0.7(2) | 0.5(2) |
| $N_1$ | 0.4071(5) | 0.0977(4) | 0.2087(2) | 3.8(3) | 2.8(2) | 5.2(3) | −1.2(2) | −0.6(2) | −0.2(2) |
| $N_2$ | 0.4625(4) | 0.3147(5) | 0.1543(2) | 3.2(2) | 3.5(2) | 3.5(2) | −0.7(2) | −1.7(2) | 0.4(2) |
| $N_3$ | 0.1358(5) | 0.3223(5) | 0.3295(2) | 6.0(3) | 3.0(2) | 2.2(2) | −2.6(2) | −0.3(2) | 0.1(2) |
| $N_4$ | 0.0914(4) | 0.2701(4) | 0.2053(2) | 3.0(2) | 3.8(2) | 2.1(2) | −0.7(2) | 0.3(2) | −0.2(2) |
| $C_1$ | 0.4826(5) | 0.2200(5) | 0.2079(2) | 2.1(2) | 3.5(3) | 3.1(2) | 0.5(2) | 0.0(2) | −0.8(2) |
| $C_2$ | 0.0692(5) | 0.2430(5) | 0.2782(2) | 2.9(2) | 2.7(2) | 2.9(2) | 0.4(2) | 0.3(2) | 0.5(2) |

表 2 氢原子坐标和温度参数

| 原子 | $x$ | $y$ | $z$ | $B$ | 原子 | $x$ | $y$ | $z$ | $B$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_1^*$ | 0.171(9) | 0.171(9) | 0.500(0) | 6(1) | $H_{22}$ | 0.513(4) | 0.415(3) | 0.152(2) | 5.5(9) |
| $H_2^*$ | 0.413(8) | 0.413(8) | 0.500(0) | 9(1) | $H_{31}$ | 0.202(4) | 0.398(3) | 0.316(2) | 3.7(9) |
| $H_{11}$ | 0.344(4) | 0.079(4) | 0.161(2) | 4.8(9) | $H_{32}$ | 0.119(3) | 0.304(3) | 0.378(2) | 3.8(9) |
| $H_{12}$ | 0.424(4) | 0.032(4) | 0.248(2) | 5.3(9) | $H_{41}$ | 0.160(3) | 0.341(3) | 0.190(2) | 3.8(9) |
| $H_{21}$ | 0.395(3) | 0.300(4) | 0.117(2) | 5.3(9) | $H_{42}$ | 0.048(3) | 0.208(4) | 0.165(2) | 3.9(9) |

H* 是尿素从 $H_2SiF_6$ 俘获的氢.

## 三、结构描述和讨论

结构测定表明 1:4 的氟硅酸脲是氟硅酸与尿素分子间的加成物,氟硅酸根与尿素分子之间全部通过氢键相联系.

氟硅酸根 $(SiF_6)^{-2}$ 形成以原子硅为中心的八面体配位结构,Si 原子处在 2 的特殊位置上,Si—F 平均键长是 1.693 Å. 值得提及的是,在元素硅的结构化学中,四面体配位占绝对优势,而 $(SiF_6)^{-2}$ 则是唯一已发现的六配位集团. 由于氟的电负性大,使硅的 $3d$ 轨函径向分布向

3S、3P 轨函逼近，从而有可能使硅以含外 $d$ 轨道的 $SP^3d^2$ 型杂化原子轨道与氟配位体成键．溴与碘的电负性小，迄今并未发现 $(SiBr_6)^{-2}$ 与 $(SiI_6)^{-2}$ 离子．因此 $(SiF_6)^{-2}$ 的存在实为 $d$ 轨道起作用的一个很突出的边缘场合．$(SiF_6)^{-2}$ 的键长、键角数据见表 3．晶体结构见图 1、图 2．

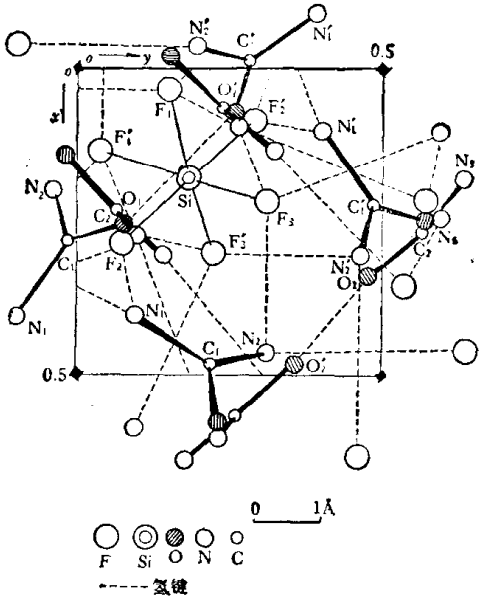



图 1 晶体结构沿 $c$ 方向投影

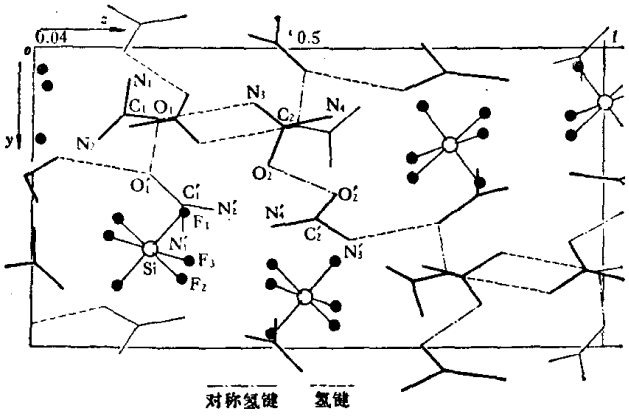



图 2 晶体结构沿 $a$ 方向投影

注：为了突出对称氢键，图中只示出了尿素分子间氢键，而将其余氢键省略了

表 3 键长和键角

| 键 长 | Å | 键 长 | Å | 键 长 | Å | 键 长 | Å | 键 长 | Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Si—F_1$ | 1.703(3) | $Si—F_3$ | 1.676(3) | $C_1—N_1$ | 1.331(6) | $C_2—O_2$ | 1.276(6) | $C_2—N_4$ | 1.345(5) |
| $Si—F_2$ | 1.701(3) | $C_1—O_1$ | 1.291(5) | $C_1—N_2$ | 1.314(6) | $C_2—N_3$ | 1.328(6) | | |
| 键 角 | 度 | 键 角 | 度 | 键 角 | 度 | 键 角 | 度 | 键 角 | 度 |
| $F_2—Si—F_1$ | 89.6(1) | $N_1—C_1—N_2$ | 120.1(4) | $H_{11}—N_1—H_{12}$ | 126(3) | $H_{11}—N_1—C_1$ | 115(2) | $H_{31}—N_3—C_2$ | 122(2) |
| $F_3—Si—F_1$ | 89.5(1) | $N_3—C_2—N_4$ | 119.8(4) | $H_{21}—N_2—H_{22}$ | 114(3) | $H_{12}—N_1—C_1$ | 118(2) | $H_{32}—N_3—C_2$ | 119(2) |
| $F_2—Si—F_3$ | 89.5(1) | $N_3—C_2—O_2$ | 119.0(4) | $H_{31}—N_3—H_{32}$ | 119(3) | $H_{21}—N_2—C_1$ | 122(2) | $H_{41}—N_4—C_2$ | 121(2) |
| $N_1—C_1—O_1$ | 118.2(4) | $N_4—C_2—O_2$ | 121.3(4) | $H_{41}—N_4—H_{42}$ | 121(2) | $H_{22}—N_2—C_1$ | 124(2) | $H_{42}—N_4—C_2$ | 121(2) |
| $N_2—C_1—O_1$ | 121.6(4) | | | | | | | | |

每个尿素分子中 C、N、O 原子均共面．平面方程见表 4，尿素分子上的氢原子偏离分子平面距离也很小．每个 N 原子都通过—$NH_2$ 基中氢原子与氟原子以氢键相连(其中 $N_4$ 连接的 $H_{41}$ 参与两次氢键)，从而组成复杂的三维氢键网络．氢键键长见表 5．其连接情况见图 1．图 2 中示出尿素分子围成的沿 $z$ 方向伸展的孔穴，$(SiF_6)^{-2}$ 分布在这些孔穴中．

最令人感到兴趣的是，在晶体结构中，氟硅酸的二个质子分别为二对尿素分子的羰基所俘获，形成了 O···H*···O 氢键．结构分析表明，这二个质子位于 2 上，键长为 2.443 Å 和 2.424 Å，因此是极强的、严格的对称氢键．另外从 $\angle C_1O_1H_1^* = 117.7°$，$\angle C_2O_2H_2^* = 115.3°$ 说明氧原子提供了 $SP^2$ 杂化轨道与 H* 结合．$H_2^*$ 所连接的一对尿素分子平面夹角为 170.9°，$H_2^*$ 距离两个平面分别为 0.1626 Å 和 0.0150 Å．$H_1^*$ 所连接的一对尿素分子平面夹角为

表 4　平面方程

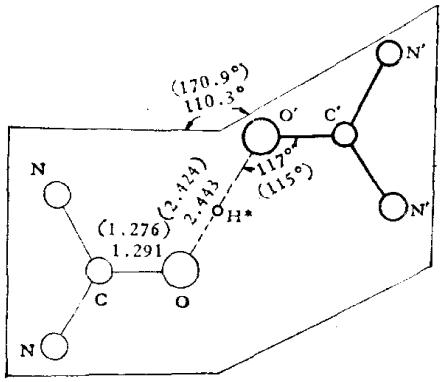
$Ax + By + cz - D = 0$

| 平面 | $A$ | $B$ | $C$ | $D$ | 组成平面原子 | $p$* | 其他原子 | $p$* | 平面间夹角 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | $C_1$ | 0.0047 | $H_{11}$ | 0.1174 | $\widehat{1\ 2}$ 146.4° |
| | | | | | $N_1$ | −0.0015 | $H_{12}$ | 0.0007 | |
| 1 | 0.7172 | −0.4434 | −0.5376 | 0.2975 | $N_2$ | −0.0016 | $H_{21}$ | −0.0379 | $\widehat{1\ 3}$ 110.3° |
| | | | | | $O_1$ | −0.0016 | $H_{22}$ | −0.0549 | |
| | | | | | | | $H_1^*$ | 0.3411 | |
| | | | | | $C_2$ | −0.0046 | $H_{31}$ | −0.0115 | $\widehat{2\ 3}$ 87.7° |
| | | | | | $N_3$ | 0.0015 | $H_{32}$ | 0.0092 | |
| 2 | −0.7612 | 0.6486 | −0.0004 | 0.9745 | $N_4$ | 0.0015 | $H_{41}$ | −0.0546 | |
| | | | | | $O_2$ | 0.0016 | $H_{42}$ | −0.0644 | |
| | | | | | | | $H_2^*$ | 0.1626 | |
| | | | | | $F_1$ | .0000 | | | |
| | | | | | $F_3$ | .0000 | | | |
| 3 | −0.0280 | 0.0278 | −0.9992 | −0.9850 | $F_5$ | .0000 | | | |

* $p$ 为原子至平面距离.

表 5　氢键键长及键角

| $x - H\cdots y$ | $d(x\cdots y)$ Å | $d(x-H)$ Å | $d(H\cdots y)$ Å | 角度 (度) | $x - H\cdots y$ | $d(x\cdots y)$ Å | $d(x-H)$ Å | $d(H\cdots y)$ Å | 角度 (度) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $N_1-H_{11}\cdots F_2$ | 3.027(5) | 1.05(3) | 2.02(3) | 160(3) | $N_4-H_{42}\cdots F_1$ | 2.979(4) | 1.00(3) | 2.06(3) | 151(3) |
| $N_1-H_{12}\cdots F_3$ | 2.860(5) | 0.94(4) | 2.58(4) | 98(2) | $N_4-N_{41}\cdots F_2$ | 2.999(5) | 0.96(3) | 2.18(3) | 143(3) |
| $N_2-H_{22}\cdots F_1$ | 3.062(5) | 1.04(3) | 2.23(3) | 135(2) | $N_4-H_{41}\cdots F_3$ | 2.948(4) | 0.96(3) | 2.46(3) | 112(3) |
| $H_2-H_{21}\cdots F_3$ | 2.852(5) | 0.92(3) | 1.96(3) | 162(3) | $O_1\cdots H_1^*\cdots O_1'$ | 2.443(5) | 1.224(3) | 1.224(3) | 173(2) |
| $N_3-H_{31}\cdots F_1$ | 2.930(5) | 0.96(3) | 1.98(3) | 168(3) | $O_2\cdots H_2^*\cdots O_2'$ | 2.424(5) | 1.216(3) | 1.216(3) | 171(2) |
| $N_3-H_{32}\cdots O_1$ | 2.967(5) | 0.90(3) | 2.07(3) | 177(3) | | | | | |




(括号内为另一对尿素分子数据)

图 3　尿素分子间对称氢键

110.3°，$H_1^*$ 距两平面分别为 0.3411 Å 和 0.4042 Å．对称氢键情况见图 3.

另一方面，此加成物中尿素分子的平均 C═O 键长 1.284(9)Å 的增长效应，(尿素晶体中相应键长为 1.260 Å[2])，亦可作为质子为羰基所俘获的证据．Worsham 等也曾提及尿素-硝酸体系和尿素-磷酸体系中尿素分子羰基俘获质子后相应的 C═O 键长增长效应[3-6]．但本加成物不同于这些 1:1 加合物的特色，主要在于一对尿素分子通过强 O···O 氢键共络一个质子，从而有更强的焓降效应．据此，我们可用下述结构 $[(NH_2)_2C{=}O\cdots H^+\cdots O{=}C(NH_2)_2]\cdot[(SiF_6)^{-2}]$ 来反映此加成物的主要结构特征，并可满意地阐明氟硅酸脲实用性能之所以优于氟硅酸的机制：氟硅酸较易于按下式分解 $H_2SiF_6$(液) → $SiF_4$(气) + 2HF(气)．由于强氢键共络质子产生的焓效应，肯定将对此反应有所抑制．氟硅酸浓水溶液对棉布和玻璃有腐蚀作用，而氟硅酸脲的浓水溶液对这些物质均无明显腐蚀作用，这说明即使在液态下，予期仍能保留相当数量的 O···$H^+$···O 氢键，从而减弱了 $H^+$ 的腐蚀作用．这一模型亦有利于说明体系可能通过缓慢释放质子以保持药效与减少药害．再者，固态加成物除了便于包装运输外，在固态下由于原子和分子的热运动水平较液态有显著下降，必将增加药剂的安定性．

## 参 考 文 献


[1] Syntex XTL Operation Manual, 1979.
[2] Pryor, A. W. & Shnger, P. L., *Acta Cryst.*, **A26** (1970), 543.
[3] Mootz, D. & Albrand, K. R., *Acta Cryst.*, **B28** (1972), 2459.
[4] Kostansek, E. C. & Busing, W. R., *Acta Cryst.*, **B28** (1972), 2454.
[5] Harkema, S. & Feil, D., *Acta Cryst.*, **B25** (1969), 589.
[6] Worsham, J. E. & Busing, W. R., *Acta Cryst.*, **B25** (1969), 572.