

## 胺三乙酸銀晶体和分子结构的测定\*

梁栋材 乔国正 李朝慶  
(中国科学院)

### 提 要

$(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{NCH}_2\text{COOAg}$  属于单斜晶系,单位晶胞中包含有四个分子,晶胞周期为  $a = 7.61_1 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.98_4 \text{ \AA}$ ,  $c = 23.25 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104^\circ 52'$ . 空间群为  $P2_1/c(C_{2h}^2)$ . 用伯特森及电子密度函数方法获得了原子坐标. 键长  $\text{C}-\text{C} = 1.51 \text{ \AA}$ ,  $\text{N}-\text{C} = 1.48 \text{ \AA}$ ,  $\text{C}-\text{O} = 1.28 \text{ \AA}$  及  $\text{Ag}-\text{O} = 2.23-2.73 \text{ \AA}$ . 指出了在分子之间具有较强的氢键  $\text{O}\cdots\text{O} = 2.54 \text{ \AA}$ .

### 实 驗 工 作

从水溶液中获得胺三乙酸銀单晶体—— $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{NCH}_2\text{COOAg}$  为透明无色针状晶体,外形呈延伸的斜方柱,属于单斜晶系. 使用迴摆及費森堡照相法,并经过标准晶体(水晶)的校正,测定了晶胞参数及单位晶胞的体积  $V$ . 利用等比重液(比重液  $\text{CHBr}_3$  的比重  $D = 2.89 \text{ 克/厘米}^3$ ; 而  $\text{CCl}_4$  的  $D = 1.595 \text{ 克/厘米}^3$ )法测出了样品的密度  $\rho_{\text{obs}}$ , 从而计算出单胞中的分子数目  $Z$ :

$$\begin{aligned} a &= 7.61_1 \text{ \AA}, & M &= 297.95, \\ b &= 4.98_4 \text{ \AA}, & \rho_{\text{obs}} &= 2.39 \text{ 克/厘米}^3, \\ c &= 23.25 \text{ \AA}, & Z &= 4, \\ \beta &= 104^\circ 52', & \rho_{\text{calc}} &= 2.41 \text{ 克/厘米}^3, \\ V &= 852.5 \text{ \AA}^3, \end{aligned}$$

晶体中不包含有结晶水.

使用等傾斜費森堡照相方法,沿着晶体的  $a$  及  $b$  轴收集了  $(0kl)^0$ ;  $(h0l)$ ;  $(h1l)$  及  $(h2l)$  类型的衍射,得知有系統消光为:  $(0k0)$  类型  $k = 2n$ ;  $(h0l)$  类型  $l = 2n$  的限制,因而唯一地确定了空间群为  $P2_1/c(C_{2h}^2)$ , 沿  $b$  轴方向投影的平面群为  $P2(c' = c/2, a' = a)$ , 而沿  $a$  轴方向投影的平面群为  $Pgg(b' = b, c' = c)$ .

使用标准强度标目测了各种衍射类型的强度.  $(h0l)$  类型共 220 个衍射斑点(其中非零强度为 190 个);  $(h1l)$  类型 412 个(其中非零者 287 个)及  $(0kl)$  类型 139 个(非零者 99 个). 分别经过湯姆逊因子及洛伦兹因子的修正,将强度换算成了结构因子  $|F'(hkl)|^2$ .

上述全部实验均使用了  $\text{CuK}\alpha$  辐射( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ),  $\sin \theta / \lambda$  值在  $0.0-0.65$  范围之内.

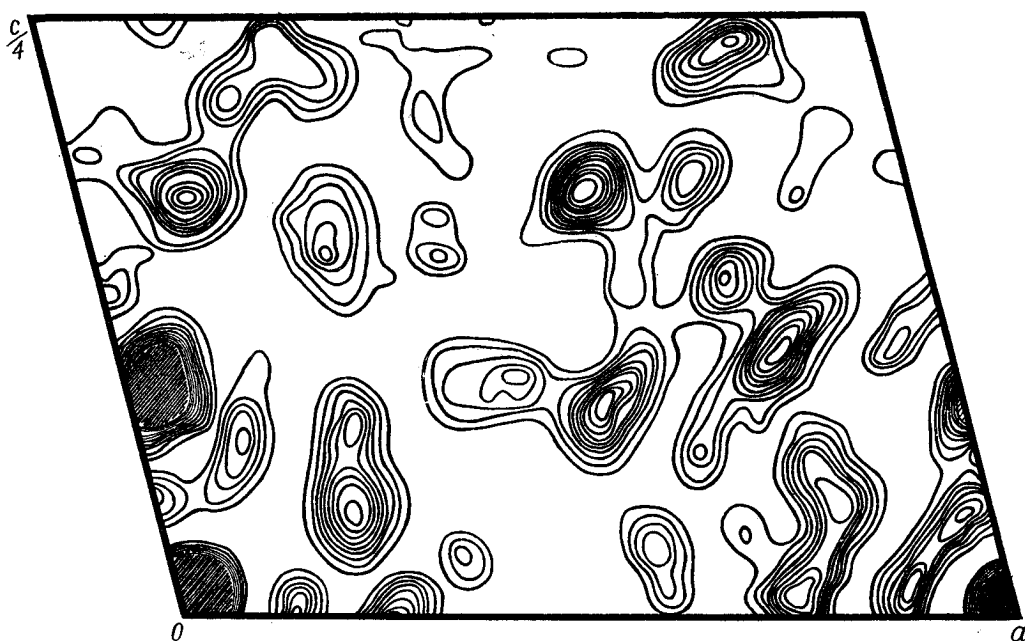
\* 1963年9月29日收到.

1)  $(0kl)$  类型的衍射是用費森堡积分照相方法收集的.

## 结构的测定

## 1. 二维结构的测定

利用结构因子  $|F'_{h0l}|^2$  计算了沿  $b$  轴方向的原子间矢量函数投影  $P(uw)$  (图 1). 从图 1 可以看到: 原点峰最重 ( $P_0 = 7141$ ); 次重峰有两个 ( $P_1 = 2823$ ); 再次的有 14 个 ( $P_2 = 940-980$ ); 最轻的有 31 个. 根据分子中原子的原子序数 ( $Z_{Ag} = 47$ ,  $Z_C = 6$ ,  $Z_N = 7$ ,  $Z_O = 8$ ,  $Z_{CH_2} = 8$ ), 计算了各种类型极大的理论值 ( $Z_{Ag}^2 = 2209$ ;  $Z_O^2 = 64$ ;  $Z_N^2 = 49$ ;  $Z_C^2 = 36$ ;  $Z_{Ag} \cdot Z_O = 376$ ;  $Z_{Ag} \cdot Z_{CH_2} = 376$ ;  $Z_{Ag} \cdot Z_C = 282$ ;  $Z_{Ag} \cdot Z_N = 329$ ), 原点的重量应为  $\Sigma Z_i^2 = 5732$ .

图 1 原子间矢量函数投影图  $P(uw)$ 

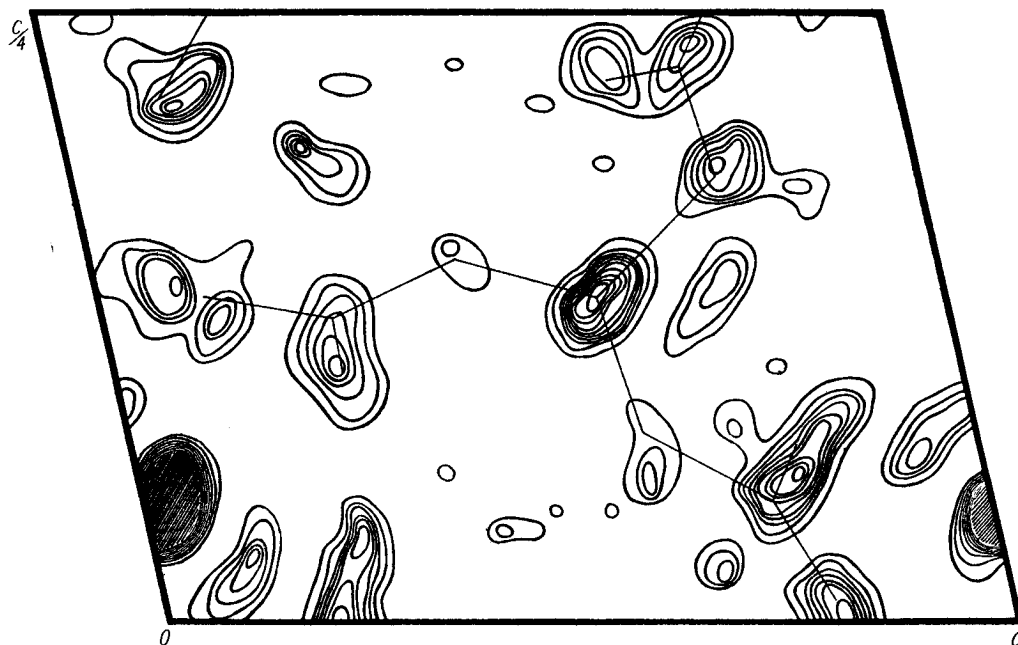
由于  $P_0/\Sigma Z_i^2 = 1.246 = K_0$ , 因而我们又得到:  $K_0 Z_{Ag}^2 = 2752$ ,  $K_0 Z_{Ag} \cdot Z_O = 468$ ,  $K_0 Z_{Ag} \cdot Z_{CH_2} = 468$ ,  $K_0 Z_{Ag} \cdot Z_N = 410$ ,  $K_0 Z_{Ag} \cdot Z_C = 351$ ,  $K_0 Z_O^2 = 80$ ,  $K_0 Z_C^2 = 45$ ,  $K_0 Z_N^2 = 61$ .

由此可见, 图中各种极大与原子间矢量有如下关系:

$$\begin{aligned} P_1 &\Rightarrow \text{Ag—Ag} \\ P_2 &\Rightarrow \text{Ag—O(N;C)} \text{ (二次重合)} \\ P_3 &\Rightarrow \text{Ag—O(N;C)} \end{aligned}$$

利用上述关系, 以  $\text{Ag—Ag}$  极大为出发点, 进行极小法重迭<sup>[1]</sup>, 得到了一张很好的电子密度函数分布图(图 2), 并获得了全部原子的坐标  $x$  和  $z$  (表 1).

以表 1 中所列的坐标参数, 使用在 104 型电子计算机上的标准程序系统<sup>[2]</sup>, 计算了结构振幅  $\pm F'_{\text{calc}}(hkl)$ , 并将计算值的符号自动赋予实验值  $|F'_{\text{obs}}(hkl)|$ , 同时计算了

图2 极小法重迭所得的电子密度函数  $\rho(xz)$  分布图表1 由图2得到的原子坐标  $x$  和  $z$ 

| 原子             | $x$    | $z$    | 原子             | $x$    | $z$    | 原子             | $x$    | $z$    |
|----------------|--------|--------|----------------|--------|--------|----------------|--------|--------|
| Ag             | 0.0182 | 0.0467 | C <sub>5</sub> | 0.4333 | 0.1492 | O <sub>8</sub> | 0.8667 | 0.2792 |
| C <sub>1</sub> | 0.6117 | 0.0750 | C <sub>6</sub> | 0.2733 | 0.1175 | O <sub>4</sub> | 0.6550 | 0.2225 |
| C <sub>2</sub> | 0.7417 | 0.0483 | N              | 0.5883 | 0.1333 | O <sub>5</sub> | 0.1217 | 0.1358 |
| C <sub>3</sub> | 0.7633 | 0.1825 | O <sub>1</sub> | 0.7917 | 0.0067 | O <sub>6</sub> | 0.2750 | 0.1017 |
| C <sub>4</sub> | 0.7500 | 0.2292 | O <sub>2</sub> | 0.7750 | 0.0725 |                |        |        |

二維电子密度函数分布图,重新修正了原子坐标参数;这样反复地逼近修正了四次,直到结构振幅的全部符号不变为止,得到了最后的二維电子密度函数分布图(图3);从而获得了准确的全部原子的坐标参数  $x$  和  $z$  (见表2)。

根据结构振幅的实验值  $F'_{\text{obs}}$  及计算值  $F'_{\text{calc}}$ , 按公式

$$KF'_{\text{obs}} = F'_{\text{calc}} e^{-B' \sin^2 \theta / \lambda^2} \quad (1)$$

利用最小二乘方法<sup>1)</sup>,求出了温度因子系数  $B'_{\text{hol}} = 3.50$  及比例因子  $K_{\text{hol}} = 1.803$ , 利用公式

$$R = \frac{\sum ||F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}||}{\sum |F_{\text{obs}}|} \quad (2)$$

1) 即解下列方程组:

$$\left. \begin{aligned} N \ln K - \sum_1^N \ln \frac{F'_{\text{calc}}}{F'_{\text{obs}}} + B \sum_1^N \sin^2 \theta / \lambda^2 &= 0 \\ \ln K \sum_1^N \sin^2 \theta / \lambda^2 - \sum_1^N \left[ \ln \frac{F'_{\text{calc}}}{F'_{\text{obs}}} \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right] + B' \sum_1^N \frac{\sin^4 \theta}{\lambda^4} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

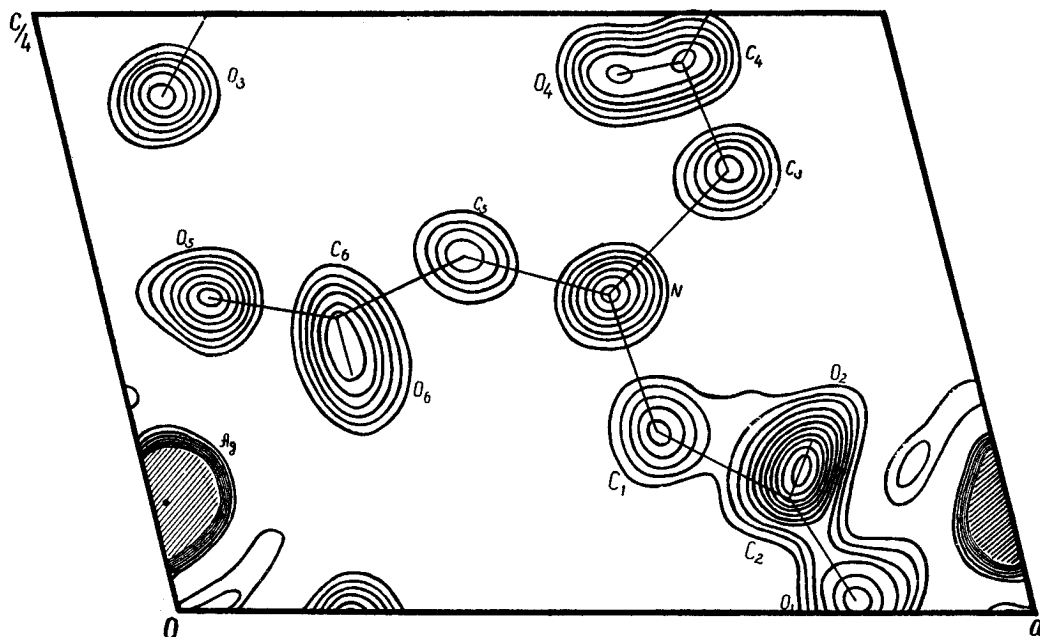


图3 在  $xz$  平面上的电子密度函数  $\rho(xz)$  分布图

算出了不计及 30 个零衍射的偏离因子  $R_{h0l} = 0.145$  (计及 30 个零值衍射时  $R_{h0l} = 0.154$ )。

## 2. 原子坐标 $y$ 的获得

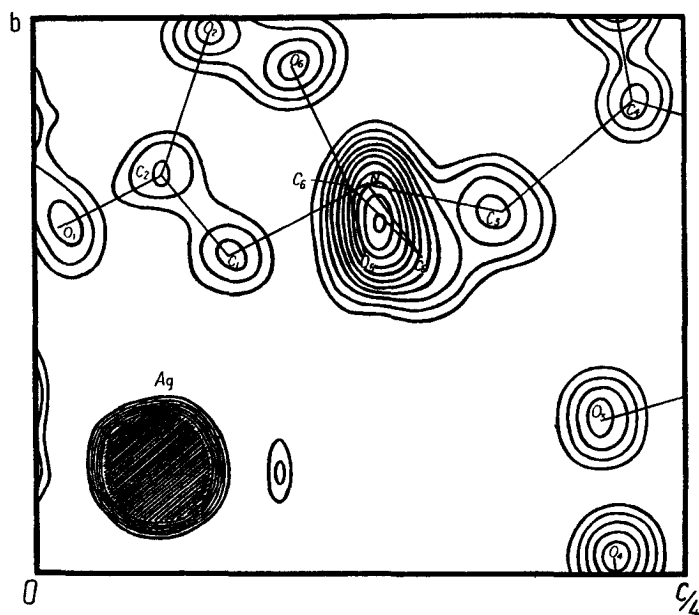
由于晶胞的  $a$  及  $c$  周期较大,对测定各个原子的  $y$  坐标带来了一些困难。

为了获得各个原子的  $y$  坐标,首先我们使用条件投影方法<sup>[3]</sup>,利用  $(h1l)$  衍射计算了  $C_L(xz)$  及  $S_L(xz)$ ; 而  $F(h1l)$  的符号是用直接法——诺曼诺娃方法<sup>[4]</sup> 求出的。从条件投影图  $C_L(xz)$  及  $S_L(xz)$  上,我们仅仅决定了 Ag 原子的  $y$  坐标 ( $y = 0.27$ )。由于 Ag 原子很重,影响了某些原子的位置,因此使得这些原子的  $y$  坐标不易确定。

与此同时,我们又利用了积分照相法所收集的  $a$  方向零层  $(0kl)$  衍射强度,计算二维原子间矢量函数  $P(uv)$ 。同样,从这张图上也仅仅确定了 Ag 原子的坐标  $y = 0.27$ 。因此,使用重原子法,以 Ag 原子的坐标 ( $y; z$ ) 计算其结构振幅  $\pm F_{\text{calc}}^{\text{Ag}}(0kl)$ ,并将其符号赋予实验值  $|F_{\text{obs}}|$ ,计算二维电子密度函数  $\rho(yz)$ 。由这张电子密度分布图,得到了初步结构模型,然后以该模型的全部原子的坐标 ( $yz$ ) 重新计算了结构振幅,并将其符号赋予实验值,计算电子密度函数,如此多次逼近修正,直至全部符号不变为止,得到晶体在  $yz$  平面上的电子密度分布图  $\rho(yz)$  (图 4)。上述计算全部是在电子计算机上进行的。

由于沿  $a$  方向投影上有几个原子 (N; O<sub>5</sub>; C<sub>3</sub>; C<sub>5</sub>; C<sub>6</sub>) 相互重叠,直接影响了  $y$  坐标的准确测定。因此,为了进一步修正  $y$  坐标,我们又进行了结构的几何分析<sup>[5]</sup>,最后获得了较理想的结果。全部原子的  $y$  坐标均列于表 2 中。

以最后准确的原子坐标计算了结构振幅  $\pm F_{\text{calc}}'(0kl)$ ,并用最小二乘方方法与实验值比较,如前所述[式(3)],求出了温度因子系数  $B'_{0kl} = 2.90$  及比例因子  $K_{0kl} = 6.067$ 。从而计算出[按式(2)]其偏离因子(未计及 40 个零衍射)  $R_{0kl} = 0.178$  (计及 40 个零衍射

图4  $yz$  平面上的电子密度函数  $\rho(yz)$  分布图

时  $R_{0kl} = 0.202$ ).

### 3. H原子位置的确定

为了进一步研究晶体结构及分子的堆积, 我们使用了通常有机晶体化学的数据<sup>[6]</sup>:  $C-H = 1.09 \text{ \AA}$  和  $C-C-H = 109^\circ 28'$ , 计算在三个次甲基上的六个H原子的坐标(列于表2中).

表2 原子的相对坐标

| 原 子            | $x$    | $y$    | $z$    | 原 子            | $x$    | $y$    | $z$    |
|----------------|--------|--------|--------|----------------|--------|--------|--------|
| Ag             | 0.0167 | 0.1960 | 0.0469 | O <sub>8</sub> | 0.8703 | 0.7813 | 0.2820 |
| C <sub>1</sub> | 0.6109 | 0.5703 | 0.0766 | O <sub>4</sub> | 0.6656 | 0.0547 | 0.2266 |
| C <sub>2</sub> | 0.7469 | 0.7188 | 0.0508 | O <sub>5</sub> | 0.1234 | 0.5758 | 0.1266 |
| C <sub>3</sub> | 0.7656 | 0.6672 | 0.1797 | O <sub>3</sub> | 0.2664 | 0.9156 | 0.0961 |
| C <sub>4</sub> | 0.7672 | 0.8438 | 0.2320 | H <sub>1</sub> | 0.655  | 0.363  | 0.086  |
| C <sub>5</sub> | 0.4484 | 0.5727 | 0.1516 | H <sub>2</sub> | 0.478  | 0.572  | 0.045  |
| C <sub>6</sub> | 0.2680 | 0.6945 | 0.1211 | H <sub>3</sub> | 0.779  | 0.458  | 0.194  |
| N              | 0.5977 | 0.6984 | 0.1313 | H <sub>4</sub> | 0.883  | 0.713  | 0.163  |
| O <sub>1</sub> | 0.7953 | 0.6250 | 0.0078 | H <sub>5</sub> | 0.473  | 0.598  | 0.200  |
| O <sub>2</sub> | 0.7883 | 0.9664 | 0.0672 | H <sub>6</sub> | 0.445  | 0.358  | 0.142  |

为了确保H原子位置的可靠性, 我们分别计算出考虑了H原子贡献的结构振幅  $\pm F_{\text{calc}}(h0l)$  及  $\pm F_{\text{calc}}(0kl)$  (列于表3中). 并且又计算了偏离因子  $R: R_{h0l} = 0.142$  及  $R_{0kl} = 0.175$  (没有计及零衍射). 由于计及H原子贡献后偏离因子R的显著下降(分别由0.145及0.178下降到0.142及0.175), 从而证实了H原子位置是正确的.

表3 结构振幅——实验值  $F_{obs}$  和计算值  $F_{calc}^{2)}$ 

| $hkl$ | $F_{obs}$ | $F_{calc}$ | $hkl$ | $F_{obs}$ | $F_{calc}$ | $hkl$ | $F_{obs}$ | $F_{calc}$ | $hkl$ | $F_{obs}$ | $F_{calc}$ |
|-------|-----------|------------|-------|-----------|------------|-------|-----------|------------|-------|-----------|------------|
| 00 2  | 142.0     | +136.9     | 8     | 95.8      | - 95.3     | 8     | 24.6      | - 34.7     | 12    | 116.0     | -116.8     |
| 4     | 29.7      | + 31.2     | 10    | 77.5      | - 81.5     | 10    | 9.2       | - 17.0     | 14    | 76.2      | - 78.4     |
| 6     | 55.1      | - 74.8     | 12    | 31.3      | - 35.0     | 12    | 7.2       | - 14.2     | 16    | 40.0      | - 38.5     |
| 8     | 60.3      | - 64.1     | 14    | 23.5      | - 25.2     | *14   | 2.6       | + 3.1      | 18    | 16.4      | + 21.7     |
| 10    | 118.9     | -111.9     | 16    | 8.8       | + 13.6     | 80 0  | 35.3      | + 33.1     | 20    | 43.8      | + 44.6     |
| 12    | 110.2     | -102.0     | 18    | 23.2      | + 24.4     | *2    | 4.4       | - 1.4      | 22    | 55.0      | + 52.6     |
| *14   | 4.9       | - 11.9     | 20    | 16.6      | + 27.3     | 4     | 14.9      | - 16.4     | 24    | 30.9      | + 31.7     |
| 16    | 13.8      | + 9.7      | 22    | 7.6       | + 21.0     | 6     | 33.6      | - 32.8     | 26    | 9.9       | + 12.0     |
| 18    | 39.5      | + 48.0     | 24    | 4.5       | + 6.8      | 8     | 17.6      | - 17.9     | *28   | 3.0       | - 0.1      |
| 20    | 25.8      | + 29.0     | 40 0  | 115.2     | +101.6     | 10    | 15.9      | - 16.3     | 40 2  | 151.4     | +146.6     |
| 22    | 51.6      | + 52.3     | 2     | 57.5      | + 57.2     | 90 0  | 19.3      | + 19.4     | 4     | 121.6     | +106.7     |
| 24    | 13.8      | + 24.0     | 4     | 9.4       | - 21.0     | 2     | 9.4       | - 8.8      | 6     | 5.1       | + 17.3     |
| *26   | 3.6       | + 7.0      | 6     | 40.5      | - 41.4     | *4    | 2.4       | - 5.8      | 8     | 60.2      | - 56.3     |
| *28   | 2.5       | - 10.4     | 8     | 78.0      | - 77.9     | 10 2  | 120.7     | +124.4     | 10    | 78.7      | - 78.2     |
| 10 0  | 153.4     | +149.1     | 10    | 57.7      | - 54.5     | 4     | 73.8      | + 97.4     | 12    | 52.8      | - 43.8     |
| 2     | 163.9     | +143.0     | 12    | 31.0      | - 32.2     | 6     | 87.1      | -108.0     | 14    | 101.9     | - 90.8     |
| 4     | 112.3     | + 91.6     | 14    | 13.2      | - 16.7     | 8     | 87.8      | -102.5     | 16    | 12.0      | - 11.3     |
| 6     | 58.2      | + 46.8     | 16    | 14.0      | + 14.1     | 10    | 60.8      | - 69.0     | 18    | 38.4      | + 32.4     |
| 8     | 85.5      | - 81.3     | 18    | 14.2      | + 22.0     | 12    | 69.7      | - 76.6     | 20    | 48.2      | + 50.5     |
| 10    | 120.7     | -113.0     | 20    | 30.0      | + 34.2     | 14    | 69.1      | - 71.1     | 22    | 42.8      | + 38.8     |
| 12    | 103.7     | -116.3     | 22    | 11.0      | + 19.1     | *16   | 4.5       | + 0.2      | 24    | 31.0      | + 25.8     |
| 14    | 21.4      | - 28.8     | 50 0  | 89.0      | + 78.5     | *18   | 5.0       | + 10.5     | 26    | 29.5      | + 19.0     |
| *16   | 4.8       | + 12.1     | 2     | 46.6      | + 49.2     | 20    | 45.4      | + 44.8     | 28    | 4.0       | - 3.8      |
| 18    | 56.6      | + 65.5     | *4    | 4.7       | - 6.8      | 22    | 26.6      | + 34.1     | 50 2  | 109.0     | +104.4     |
| 20    | 28.6      | + 39.3     | 6     | 13.2      | - 21.9     | 24    | 21.8      | + 28.6     | 4     | 81.0      | + 75.8     |
| 22    | 33.1      | + 40.8     | 8     | 63.2      | - 56.9     | *26   | 4.0       | + 6.3      | 6     | 15.1      | + 13.9     |
| 24    | 13.2      | + 21.5     | 10    | 45.0      | - 48.3     | 28    | 10.2      | - 8.8      | 8     | 28.4      | - 35.0     |
| *26   | 3.2       | - 2.6      | 12    | 7.2       | - 16.6     | 20 2  | 156.2     | +164.8     | 10    | 65.8      | - 60.0     |
| 20 0  | 30.4      | + 29.3     | *14   | 4.8       | - 2.8      | 4     | 30.0      | + 38.6     | 12    | 45.0      | - 40.9     |
| 2     | 48.8      | + 44.8     | 16    | 13.8      | + 21.0     | 6     | 36.0      | + 42.2     | 14    | 36.6      | - 27.2     |
| 4     | 18.9      | + 17.4     | 18    | 16.1      | + 26.4     | 8     | 90.2      | -111.5     | *16   | 5.0       | - 7.8      |
| 6     | 20.0      | - 13.7     | 20    | 10.2      | + 19.8     | 10    | 78.4      | - 81.9     | 18    | 10.2      | - 13.2     |
| 8     | 59.0      | - 54.7     | 60 0  | 27.1      | + 27.2     | 12    | 135.8     | -141.3     | 20    | 28.2      | + 22.2     |
| 10    | 146.5     | -149.7     | 2     | 53.3      | + 44.2     | 14    | 68.3      | - 68.9     | 22    | 40.9      | + 35.0     |
| 12    | 37.2      | - 56.2     | *4    | 5.1       | + 4.2      | 16    | 17.1      | - 25.3     | 24    | 22.8      | + 21.6     |
| *14   | 4.8       | - 14.8     | 6     | 33.8      | - 34.0     | 18    | 8.2       | + 15.2     | 26    | 21.4      | + 17.8     |
| *16   | 5.1       | + 2.4      | 8     | 44.1      | - 47.9     | 20    | 42.4      | + 43.8     | 28    | 9.6       | + 7.4      |
| 18    | 11.8      | + 15.2     | 10    | 10.6      | - 26.7     | 22    | 12.4      | + 15.4     | 60 2  | 18.4      | + 19.9     |
| 20    | 39.4      | + 46.6     | 12    | 6.4       | - 21.8     | 24    | 35.2      | + 38.9     | 4     | 75.6      | + 71.3     |
| 22    | 20.9      | + 34.6     | *14   | 4.0       | + 6.0      | *26   | 4.1       | + 11.7     | 6     | 32.1      | + 29.4     |
| *24   | 3.6       | + 12.2     | 16    | 11.6      | + 14.0     | *28   | 3.0       | - 1.9      | *8    | 4.9       | + 1.4      |
| *26   | 2.3       | - 0.2      | 18    | 16.3      | + 24.8     | 30 2  | 136.5     | +122.6     | 10    | 42.7      | - 46.3     |
| 30 0  | 106.4     | + 87.1     | 70 0  | 38.0      | + 33.5     | 4     | 47.3      | + 50.6     | 12    | 52.8      | - 43.2     |
| 2     | 60.4      | + 56.0     | *2    | 5.0       | + 4.7      | 6     | 30.2      | + 42.7     | 14    | 55.3      | - 44.0     |
| 4     | 17.6      | + 24.8     | 4     | 30.4      | - 26.9     | 8     | 36.6      | - 33.2     | 16    | 61.4      | - 42.5     |
| 6     | 130.6     | -114.4     | 6     | 29.3      | - 31.4     | 10    | 90.4      | - 86.6     | 18    | 8.2       | - 10.4     |

表 3 (續)

| <i>hkl</i>   | <i>F</i> <sub>obs</sub> | <i>F</i> <sub>calc</sub> | <i>hkl</i> | <i>F</i> <sub>obs</sub> | <i>F</i> <sub>calc</sub> | <i>hkl</i> | <i>F</i> <sub>obs</sub> | <i>F</i> <sub>calc</sub> | <i>hkl</i> | <i>F</i> <sub>obs</sub> | <i>F</i> <sub>calc</sub> |
|--------------|-------------------------|--------------------------|------------|-------------------------|--------------------------|------------|-------------------------|--------------------------|------------|-------------------------|--------------------------|
| 20           | 16.4                    | + 13.9                   | 16         | 17.0                    | + 10.4                   | 9          | 54.2                    | - 59.3                   | 04 0       | 16.7                    | + 10.2                   |
| 22           | 28.4                    | + 28.4                   | 18         | 64.6                    | + 53.1                   | 10         | 68.5                    | + 73.3                   | 1          | 14.3                    | + 10.2                   |
| 24           | 27.9                    | + 20.8                   | 20         | 35.3                    | + 32.7                   | *11        | 14.0                    | - 1.7                    | *2         | 16.7                    | + 16.2                   |
| 26           | 20.0                    | + 17.6                   | 22         | 87.1                    | + 60.6                   | 12         | 72.3                    | + 84.5                   | 3          | 72.4                    | + 71.9                   |
| $\bar{7}0$ 2 | 50.9                    | + 43.6                   | 24         | 26.5                    | + 26.7                   | 13         | 36.5                    | + 42.7                   | *4         | 16.7                    | + 9.0                    |
| 4            | 30.5                    | + 28.2                   | *26        | 12.3                    | + 17.0                   | 14         | 35.3                    | + 41.7                   | 5          | 56.4                    | + 55.2                   |
| 6            | 32.2                    | + 27.8                   | 28         | 8.6                     | - 13.0                   | 15         | 35.9                    | + 47.2                   | *6         | 16.9                    | - 26.4                   |
| 8            | 16.6                    | + 18.0                   | 01 1       | 20.2                    | + 12.9                   | *16        | 16.7                    | - 7.2                    | 7          | 51.8                    | + 57.4                   |
| 10           | 50.9                    | - 39.5                   | 2          | 13.3                    | + 14.0                   | 17         | 14.9                    | + 19.2                   | 8          | 19.8                    | - 21.0                   |
| 12           | 78.8                    | - 60.0                   | 3          | 67.1                    | + 58.8                   | 18         | 31.8                    | - 31.1                   | 9          | 19.5                    | + 18.5                   |
| 14           | 58.6                    | - 44.4                   | 4          | 107.7                   | - 104.3                  | *19        | 17.2                    | + 18.4                   | 10         | 17.0                    | - 20.4                   |
| 16           | 41.2                    | - 29.6                   | *5         | 8.7                     | - 6.8                    | 20         | 43.6                    | - 35.0                   | *11        | 17.2                    | - 4.4                    |
| 18           | 6.4                     | - 6.4                    | 6          | 150.7                   | - 172.6                  | *21        | 16.2                    | + 13.4                   | 12         | 18.4                    | - 20.7                   |
| 20           | 9.4                     | + 10.2                   | 7          | 90.7                    | - 101.2                  | 22         | 45.9                    | - 37.0                   | 13         | 22.0                    | - 23.1                   |
| 22           | 37.7                    | + 23.6                   | 8          | 48.1                    | - 56.7                   | 23         | 13.3                    | - 9.3                    | *14        | 16.2                    | - 1.6                    |
| 24           | 34.0                    | + 23.5                   | 9          | 14.3                    | - 29.3                   | 24         | 29.8                    | - 23.4                   | 15         | 45.1                    | - 53.8                   |
| $\bar{8}0$ 2 | 41.9                    | + 34.8                   | 10         | 8.6                     | - 18.0                   | 25         | 27.5                    | - 21.1                   | *16        | 15.0                    | - 1.6                    |
| 4            | 30.0                    | + 28.1                   | 11         | 34.8                    | - 36.3                   | *26        | 9.7                     | + 2.4                    | 17         | 28.6                    | - 29.5                   |
| 6            | 18.5                    | + 21.2                   | 12         | 33.6                    | + 44.7                   | 27         | 13.3                    | - 21.5                   | *18        | 13.5                    | + 11.9                   |
| *8           | 4.8                     | - 7.8                    | 13         | 12.7                    | - 7.6                    | 03 1       | 56.8                    | - 42.7                   | 19         | 20.9                    | - 22.9                   |
| 10           | 22.4                    | - 13.8                   | 14         | 59.7                    | + 54.2                   | 2          | 70.7                    | + 57.3                   | 05 1       | 43.7                    | + 42.1                   |
| 12           | 52.6                    | - 36.3                   | 15         | 44.9                    | - 33.8                   | 3          | 66.0                    | - 56.3                   | *2         | 16.4                    | + 20.4                   |
| 14           | 38.8                    | - 27.4                   | 16         | 80.8                    | + 67.7                   | 4          | 53.6                    | + 54.6                   | 3          | 32.4                    | + 36.1                   |
| 16           | 35.1                    | - 24.3                   | *17        | 16.4                    | + 12.8                   | *5         | 14.0                    | - 0.6                    | 4          | 21.3                    | + 20.0                   |
| *18          | 3.7                     | + 0.2                    | 18         | 88.1                    | + 68.4                   | 6          | 39.1                    | + 37.8                   | *5         | 16.2                    | + 12.1                   |
| *20          | 4.1                     | + 4.7                    | 19         | 27.1                    | + 16.7                   | 7          | 35.3                    | + 32.3                   | *6         | 16.0                    | - 9.1                    |
| 22           | 31.6                    | + 21.7                   | *20        | 17.2                    | + 24.2                   | 8          | 15.7                    | + 19.1                   | 7          | 24.5                    | - 15.0                   |
| $\bar{9}0$ 2 | 23.7                    | + 22.6                   | 21         | 17.5                    | + 20.1                   | 9          | 62.2                    | + 62.0                   | *8         | 15.0                    | + 16.6                   |
| 4            | 39.1                    | + 32.0                   | *22        | 16.4                    | - 8.1                    | *10        | 16.0                    | + 2.0                    | 9          | 29.1                    | - 37.9                   |
| 6            | 19.1                    | + 15.9                   | *23        | 15.7                    | + 8.9                    | 11         | 42.8                    | + 57.5                   | *10        | 14.0                    | - 18.1                   |
| *8           | 4.1                     | + 1.7                    | 24         | 23.2                    | - 22.5                   | *12        | 16.7                    | - 21.8                   | 11         | 24.8                    | - 29.9                   |
| 10           | 11.0                    | - 8.6                    | *25        | 13.8                    | - 4.4                    | 13         | 30.6                    | + 41.0                   | *12        | 12.8                    | - 5.5                    |
| 12           | 26.8                    | - 19.3                   | 26         | 19.5                    | - 19.4                   | *14        | 17.2                    | - 29.5                   | 13         | 13.3                    | - 16.1                   |
| 14           | 34.7                    | - 18.7                   | *27        | 9.9                     | - 2.4                    | 15         | 25.4                    | + 25.5                   | 14         | 7.5                     | - 9.2                    |
| 16           | 18.2                    | - 12.3                   | 28         | 17.5                    | - 21.6                   | *16        | 17.2                    | - 26.4                   | 06 0       | 12.7                    | + 8.1                    |
| *18          | 1.9                     | - 0.5                    | 02 0       | 99.0                    | - 94.3                   | *17        | 16.7                    | - 4.0                    | 1          | 9.3                     | - 12.6                   |
|              |                         |                          | 1          | 63.7                    | - 53.8                   | 18         | 15.3                    | - 20.9                   | *2         | 11.1                    | + 17.0                   |
| 00 2         | 84.6                    | + 137.0                  | 2          | 84.8                    | - 64.6                   | 19         | 33.7                    | - 28.3                   | 3          | 15.7                    | - 22.8                   |
| 4            | 19.5                    | + 31.1                   | 3          | 88.8                    | - 81.5                   | *20        | 15.0                    | - 7.4                    | *4         | 10.6                    | + 17.8                   |
| 6            | 47.0                    | - 75.3                   | 4          | 62.2                    | - 48.5                   | 21         | 37.2                    | - 35.0                   | 5          | 16.2                    | - 21.9                   |
| 8            | 61.1                    | - 65.3                   | 5          | 47.4                    | - 43.1                   | *22        | 12.8                    | + 6.0                    | *6         | 9.7                     | + 1.0                    |
| 10           | 129.5                   | - 115.2                  | *6         | 11.6                    | - 11.4                   | 23         | 15.3                    | - 16.0                   | 7          | 11.5                    | - 17.3                   |
| 12           | 135.4                   | - 106.6                  | 7          | 84.1                    | - 77.7                   | 24         | 10.8                    | + 9.6                    | *8         | 9.0                     | - 18.9                   |
| *14          | 14.0                    | - 26.0                   | 8          | 46.2                    | + 48.7                   | 25         | 13.3                    | - 13.4                   | 9          | 11.5                    | - 15.5                   |

1) 在表中凡是指标 *l* 的左上角打有星号者, 是衍射为零的斑点, 它們的強度均取  $\frac{1}{2}I_{\min}$ .

2) 計算值 *F*<sub>calc</sub> 是計及H原子的貢獻, 并考慮了热效应  $e^{-B^* \sin^2 \theta / \lambda^2}$  以后的值.

## 结构的讨论

根据前面所测定的原子坐标,计算了胺三乙酸分子内部的键长和键角,结果列于表4.

表4 分子内部的键长和键角<sup>1)</sup>

| 键长符号                           | 键长     | 键角符号   | 键角   | 键角符号   | 键角   |
|--------------------------------|--------|--|------|--|------|
| C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> | 1.52 Å | N-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>               | 110° | H <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -N              | 109° |
| C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> | 1.50   | N-C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>               | 112° | H <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> | 109° |
| C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> | 1.50   | N-C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>               | 111° | H <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> -H <sub>4</sub> | 107° |
| N-C <sub>1</sub>               | 1.45   | C <sub>1</sub> -N-C <sub>3</sub>               | 112° | H <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> | 109° |
| N-C <sub>3</sub>               | 1.48   | C <sub>1</sub> -N-C <sub>5</sub>               | 109° | H <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> -N              | 109° |
| N-C <sub>5</sub>               | 1.48   | C <sub>3</sub> -N-C <sub>5</sub>               | 107° | H <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -N              | 109° |
| C <sub>2</sub> -O <sub>1</sub> | 1.24   | O <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> | 119° | H <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> | 109° |
| C <sub>3</sub> -O <sub>2</sub> | 1.31   | O <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> | 119° | H <sub>5</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> | 109° |
| C <sub>4</sub> -O <sub>3</sub> | 1.26   | O <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> | 121° | H <sub>5</sub> -C <sub>5</sub> -H <sub>6</sub> | 108° |
| C <sub>4</sub> -O <sub>4</sub> | 1.29   | O <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -O <sub>4</sub> | 120° | H <sub>5</sub> -C <sub>5</sub> -N              | 109° |
| C <sub>6</sub> -O <sub>5</sub> | 1.28   | O <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> | 119° | H <sub>6</sub> -C <sub>5</sub> -N              | 109° |
| C <sub>6</sub> -O <sub>6</sub> | 1.24   | O <sub>4</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> | 121° | H <sub>6</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> | 109° |
| C <sub>1</sub> -H <sub>1</sub> | 1.09   | O <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub> | 118° |  |      |
| C <sub>1</sub> -H <sub>2</sub> | 1.09   | O <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -O <sub>4</sub> | 123° |  |      |
| C <sub>3</sub> -H <sub>3</sub> | 1.09   | O <sub>6</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub> | 118° |  |      |
| C <sub>3</sub> -H <sub>4</sub> | 1.09   | H <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -H <sub>2</sub> | 109° |  |      |
| C <sub>5</sub> -H <sub>5</sub> | 1.09   | H <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> | 109° |  |      |
| C <sub>5</sub> -H <sub>6</sub> | 1.09   | H <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -N              | 109° |  |      |

1) 与H有关的键长和键角是利用计算出来的H原子的坐标计算的.

从表4可以看出,胺三乙酸分子内具有一般的C—C键长1.50 Å和C—N键长1.48 Å,而C—O键长也是在1.24—1.31 Å间摆动,与一般有机酸的C—O键长相接近.

与氮原子相连的三个碳原子所组成的键角C—N—C分别为112°,109°及107°,这表明它们之间构成了一个略有歪曲的三角锥,而不是位于同一平面上(如图5所示).

分子中三个羧基与C—C分别组成了独立的平面,并同时向一个方向倾斜而获得了分子内部原子间紧密排列.

图5表示一个分子的构型以及键长和键角.胺三乙酸银是离子性盐,一个银离子Ag<sup>+</sup>与有机酸的一个羧基结合后形成了一个结构单元.结构测定的结果,Ag···O之间的距离为2.23—3.46 Å,在晶胞中一个Ag原子分别与三个分子的O原子相联系(图6).最短距离2.23 Å与通常Ag<sup>+</sup>离子及O原子的半径和2.45比较,缩短了0.2 Å.银原子与氧原子之间的距离列于表5中.

图6表示晶体中分子之间的排列.一个分子(I)与其他七个分子接触,其中独立的有四个,它们分别由下列对称元素相联系:II[周期a];III[周期b];IV $\left[2_1\left(\frac{1}{2}, y, \frac{1}{4}\right)\right]$ ;VI $\left[\bar{1}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)\right]$ .我们亦计算了全部分子间最短原子间距,结果列于表6中.

从文献中可知,分子之间的氢键一般在2.5 Å—2.7 Å之间.而从表6可以看出,O<sub>3</sub>(I)···O<sub>5</sub>(IV)及O<sub>5</sub>(III)···O<sub>3</sub>(IV)均为2.54 Å,说明了晶体中分子之间具有较强的

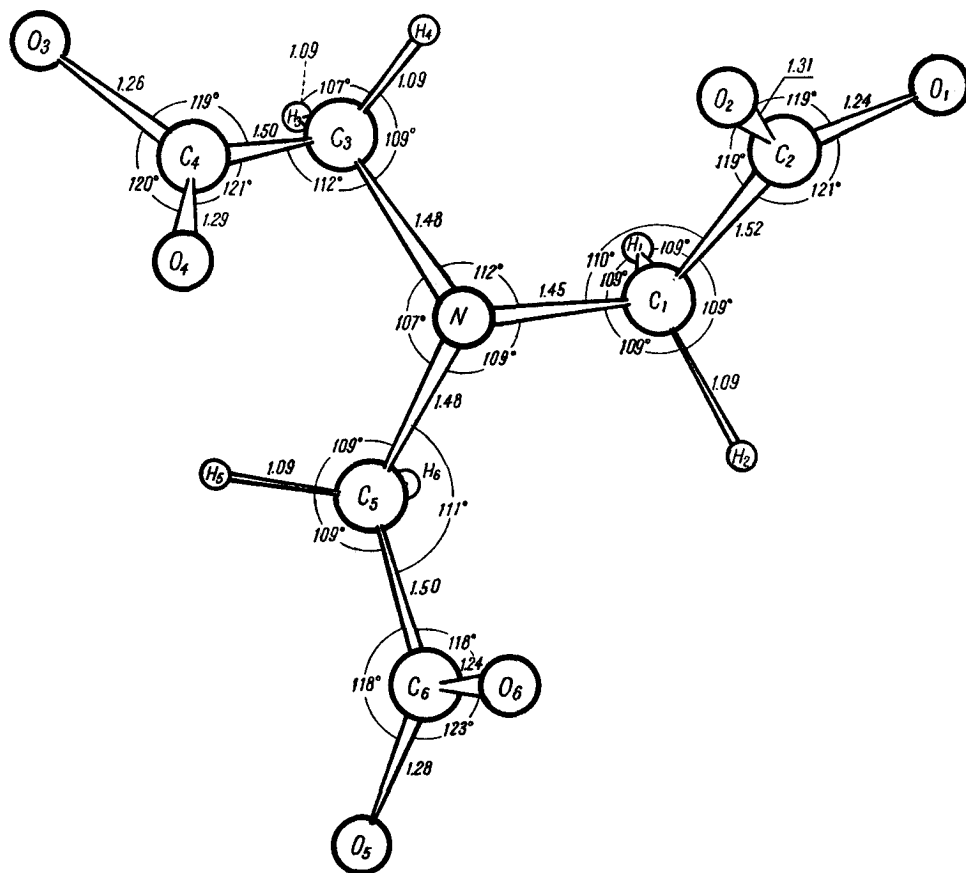


图 5 分子的构型

表 5 銀原子与氧原子之间的距离

| 原 子                              | $d(\text{Å})$ | 原 子                               | $d(\text{Å})$ |
|----------------------------------|---------------|-----------------------------------|---------------|
| Ag(I)·····O <sub>1</sub> (VI)    | 2.33          | Ag(III)·····O <sub>3</sub> (II)   | 2.23          |
| Ag(I)·····O <sub>2</sub> (VI)    | 3.46          | Ag(VIII)·····O <sub>2</sub> (VII) | 2.23          |
| Ag(I)·····O <sub>3</sub> (I)     | 2.62          | Ag(VIII)·····O <sub>1</sub> (II)  | 2.33          |
| Ag(I)·····O <sub>1</sub> (II)    | 2.73          | Ag(VIII)·····O <sub>2</sub> (VI)  | 2.73          |
| Ag(III)·····O <sub>1</sub> (VII) | 2.33          | Ag(VIII)·····O <sub>3</sub> (II)  | 3.46          |
| Ag(III)·····O <sub>2</sub> (I)   | 2.40          | Ag(VIII)·····O <sub>1</sub> (VII) | 3.32          |

氢键。由于胺三乙酸银分子存在着两个自由的羧基，因而结构中具有两个较强的氢键  $O_3 \cdots O_5$  亦是合理的。

从原子之间的最短的原子间距算出分子间的原子半径(即范德瓦耳半径):  $r_C = 1.83 \text{ Å}$ ;  $r_O = 1.27 \text{ Å}$ ;  $r_H = 1.18 \text{ Å}$ , 它们与一般有机化合物晶体结构的结果相接近<sup>[6]</sup>。

卢云锦同志提供了游离胺三乙酸样品, 吴乾章先生对本工作的关怀作者谨此致谢。

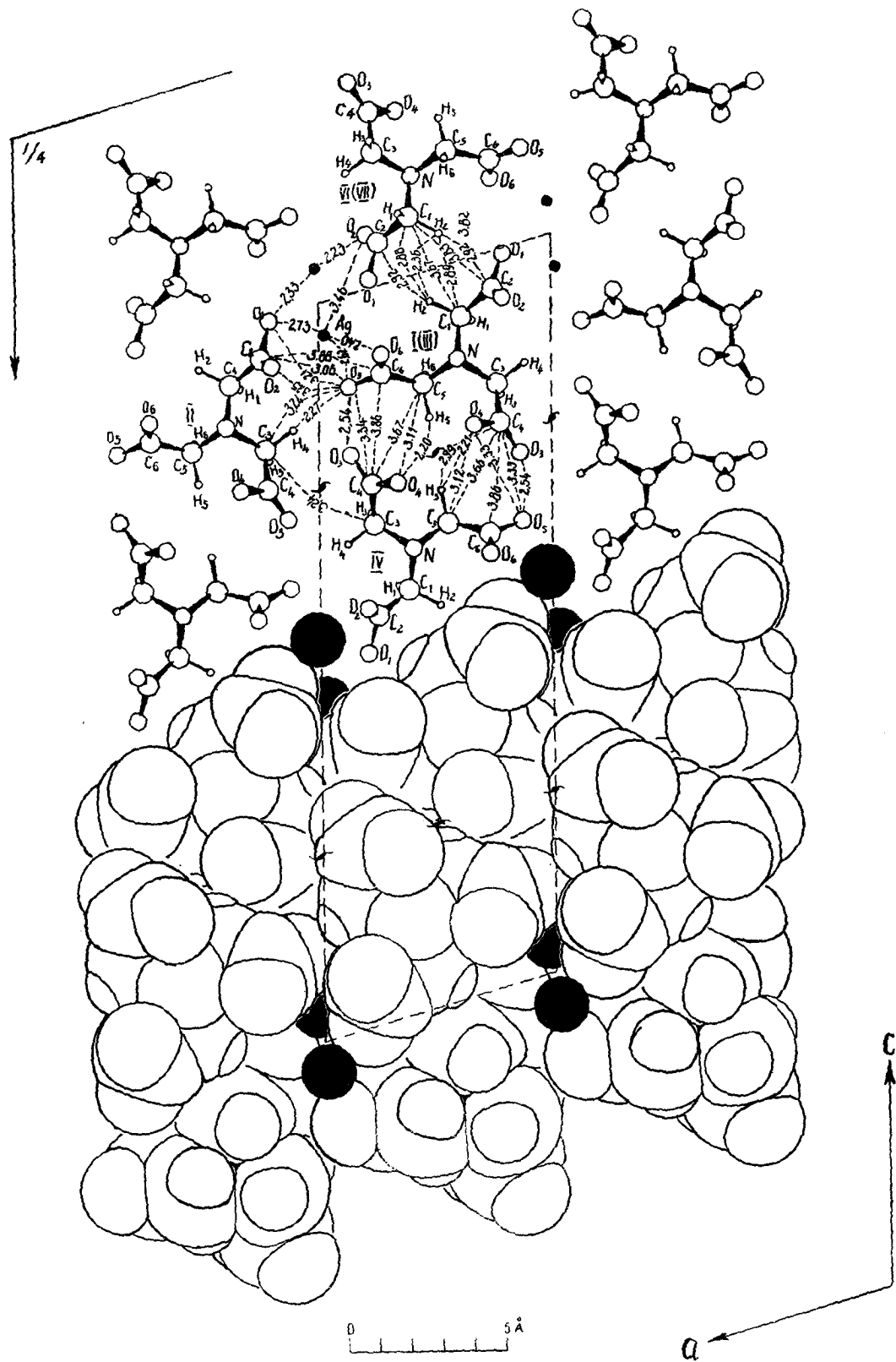


图6 晶体中分子的排列

表 6 分子間最短原子間距

| 原 子  | $d(\text{Å})$ | 原 子  | $d(\text{Å})$ |
|--|---------------|--|---------------|
| C <sub>4</sub> (I).....C <sub>5</sub> (IV)   | 3.66          | O <sub>5</sub> (III).....O <sub>3</sub> (IV) | 2.54          |
| C <sub>1</sub> (I).....C <sub>1</sub> (VI)   | 3.67          | O <sub>5</sub> (I).....O <sub>1</sub> (II)   | 3.21          |
| C <sub>6</sub> (III).....C <sub>4</sub> (IV) | 3.67          | O <sub>5</sub> (I).....O <sub>2</sub> (II)   | 3.25          |
| C <sub>1</sub> (I).....C <sub>2</sub> (VI)   | 3.82          | O <sub>4</sub> (I).....O <sub>5</sub> (IV)   | 3.33          |
| C <sub>2</sub> (I).....C <sub>1</sub> (VI)   | 3.83          | O <sub>5</sub> (III).....O <sub>1</sub> (IV) | 3.34          |
| C <sub>4</sub> (I).....C <sub>6</sub> (IV)   | 3.86          | H <sub>2</sub> (I).....C <sub>1</sub> (VI)   | 2.88          |
| C <sub>6</sub> (III).....C <sub>4</sub> (IV) | 3.86          | H <sub>2</sub> (I).....C <sub>2</sub> (VI)   | 2.92          |
| C <sub>6</sub> (I).....C <sub>2</sub> (I)    | 3.88          | C <sub>1</sub> (I).....H <sub>2</sub> (VI)   | 2.89          |
| O <sub>5</sub> (I).....C <sub>2</sub> (II)   | 3.06          | C <sub>2</sub> (I).....H <sub>2</sub> (VI)   | 2.92          |
| O <sub>4</sub> (I).....C <sub>6</sub> (IV)   | 3.12          | C <sub>4</sub> (I).....H <sub>5</sub> (IV)   | 2.99          |
| O <sub>5</sub> (I).....C <sub>6</sub> (II)   | 3.24          | O <sub>4</sub> (I).....H <sub>5</sub> (IV)   | 2.21          |
| O <sub>8</sub> (II).....C <sub>6</sub> (IV)  | 3.24          | O <sub>5</sub> (I).....H <sub>4</sub> (II)   | 2.27          |
| O <sub>4</sub> (I).....C <sub>5</sub> (III)  | 3.27          | O <sub>2</sub> (I).....H <sub>1</sub> (III)  | 2.28          |
| O <sub>2</sub> (I).....C <sub>1</sub> (III)  | 3.30          | H <sub>3</sub> (III).....O <sub>4</sub> (IV) | 2.20          |
| C <sub>5</sub> (III).....O <sub>4</sub> (IV) | 3.11          | H <sub>2</sub> (I).....H <sub>2</sub> (VI)   | 2.36          |
| C <sub>4</sub> (I).....O <sub>5</sub> (IV)   | 3.33          |  |               |
| O <sub>8</sub> (I).....O <sub>5</sub> (IV)   | 2.54          |  |               |

## 参 考 文 献

- [1] Buerger, M. J., Vector Space and Its Application in Crystal-Structure Investigation, New York, John Wiley & Sons, INC., London, Chapman & Hall, Ltd.
- [2] 卢慧琼、梁栋材, 物理学报, **20** (1964), 55.
- [3] Руманова, И. М., Симметрия взвешенных проекций электронной плотности кристаллов низших систем, Кристаллогр., **5**, (1960), 180.
- [4] Руманова, И. М., Определение знаков "опорных" структурных амплитуд статистическими равенствами. Тр. Ин-та Кристаллограф. АН СССР, № 10, (1954), 25.
- [5] Китайгородский, А. И., Рентгеноструктурный анализ. Гостехиздат, 1950, Москва.
- [6] Китайгородский, А. И., Органическая кристаллохимия. Издательство АН СССР, 1955, Москва.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛА И МОЛЕКУЛЫ (CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>COOAg

Лян Дун-чай Чо Го-джин Ли Цао-чин

## Резюме

(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>COOAg кристаллизуется в моноклинной системе с четырьмя молекулами в элементарной ячейке с периодами  $a = 7.61_1 \text{ Å}$ ,  $b = 4.98_4 \text{ Å}$ ,  $c = 23.25 \text{ Å}$ ,  $\beta = 104^\circ 52'$ . Пространственная группа  $P2_1/c (C_{2h}^2)$ . Координаты атомов получены методом функции Потерсона и электронной плотности. Длины связей C—C =  $1.51 \text{ Å}$ , C—N =  $1.48 \text{ Å}$ , C—O =  $1.28 \text{ Å}$  и Ag—O =  $2.23\text{--}2.73 \text{ Å}$ . Показано, что между молекулами имеются сильные водородные связи, O.....O =  $2.54 \text{ Å}$ .