

Bis(1,2-diaminopropane)palladium(II) Bis(oxalato)palladate(II)의 결정구조

金世煥 · 南宮海* · 全壽重

국민대학교 화학과

(1993. 1. 22 접수)

The Crystal Structure of Bis(1,2-diaminopropane)palladium(II) Bis(oxalato)palladate(II)

Sei Hwan Kim, Hae Namgung*, and Ho Jung Jeon

Department of Chemistry, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received January 22, 1993)

요 약. Bis(1,2-diaminopropane)palladium(II)-Bis(oxalato)palladate(II) ($\text{Pd}_2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_8$)의 단위 착이온 및 결정의 구조들을 X-선 회절법으로 연구하였다. 이 결정은 사방정계이고 공간군은 P_{cn} (군 번호=56)이다. 단위세포 길이는 $a=16.178(5)$, $b=16.381(6)$, $c=6.685(2)\text{\AA}$ 이며 $Z=4$ 이다. 회절 반점들의 세기는 흑연 단색화 장치가 있는 자동4축 회절기로 얻었으며 Mo-K α X-선($\lambda=0.7107\text{\AA}$)을 사용하였다. 구조분석은 중금속법으로 풀었으며, 최소자승법으로 정밀화하였고, 최종 신뢰도 값들은 605개의 회절반점에 대하여 $R=0.065$, $R_w=0.059$, $R_{int}=0.065$ 과 $S=4.315$ 였다. 착이온들은 근본적으로 평면구조로써, 이들의 층진구조는 마그누스 염 형태의 구조가 아니라, 착음이온의 면간 중첩거리가 $3.343(5)\text{\AA}$ 인 일차원 정규 음이온원주를 형성하고 있으며, 그 주위를 착양이온들이 둘러싸고 있다. 두 가지 착이온들 사이의 면간 각은 $18(1)^\circ$ 로써, 질소 및 산소원자들 사이의 직접적인 거리가 $2.94(3)$ 와 $3.31(4)\text{\AA}$ 사이의 수소결합으로 음이온 원주 주위에 양이온들이 둘러싸고 있다.

ABSTRACT. Crystal structure of bis(1,2-diaminopropane)palladium(II)bis(oxalato)palladate(II) has been determined by X-ray crystallography. Crystal data: $\text{Pd}_2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_8$, $M_w=573.09$, orthorhombic, space group P_{cn} (No=56), $a=16.178(5)$, $b=16.381(6)$, $c=6.685(2)\text{\AA}$, $V=1771.6\text{\AA}^3$, $M_w=573.09$, $D_c=2.014\text{ g cm}^{-3}$, $Z=4$, $T=294\text{ K}$, $F(000)=1056.0$ and $\mu=20.466\text{ cm}^{-1}$. The intensity data were collected with Mo-K α radiation ($\lambda=0.7107\text{\AA}$) on an automatic four-circle diffractometer with a graphite monochromator. The structure was solved by Patterson method and refined by full matrix least-squares methods using Pivot weights. The final R and S values were $R=0.065$, $R_w=0.059$, $R_{int}=0.065$ and $S=4.315$ for 605 observed reflections. Both cation and anion complexes are essentially planar and have dihedral angle of $18(1)^\circ$ between thier planes. In the crystal structure, they do not have the Magnus's salt type mixed stacks; instead, the complex anions form regular stacks along the c -axis with the M-M bond length of $3.343(5)\text{\AA}$ and their stacks are surrounded by the complex cations through hydrogen bonds with the nitrogen-oxygen distances of $2.94(3)$ and $3.31(4)\text{\AA}$.

서 론

d -전자 여덟개를 가진 전위금속 착이온들의 구조는 평면구조를 이루고 있으며, 이들의 면간중첩을 통하여 일차원 원주를 형성한다¹. 이들은 모두 광

학적 이색성을 보여주², 전기적으로는 절연체로부터 금속성 전기전도성에 이르기까지 다양성을 보여 주고 있다^{3,4}. 이 가운데 하나인 마그누스 착염($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] \cdot [\text{PtCl}_4]$)은 두 가지 착이온들이 번갈아가

면서 면간 중첩된 구조로써 중심 금속이온들 사이의 결합거리가 3.25 Å인 정규혼성 원주(Regular Mixed Stack)를 형성하고 있는 반도체 성질을 보여주고 있다. 그러나, 지금까지 한자리 리간드에 의한 이러한 형태의 착염들의 구조는 밝혀지고 있으나, 두자리 리간드에 의한 염의 구조로써는 $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_2] \cdot [\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ 만이 알려져 있는데, 이의 구조는 마그네슘 착염형태가 아니며, 착음이온의 중심 금속이온간 거리가 3.554(2) Å인 이중체가 3.855(2) Å 간격으로 자그자그 선형구조를 하고 있다. 그 외에 부분 산화착염의 하나인 $\text{Mg}_{0.82}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5.3\text{H}_2\text{O}$ 의 구조는 착음이온의 중심금속이온간 거리가 2.85 Å인 정규음이온 원주(Regular Anion Stack)를 형성하는데⁶, 이러한 짧은 거리 때문에 선형축을 따라 금속성 전기전도성을 보여주고 있다. 마그네슘 양이온과 같은 반대이온 여하에 따라서 금속간 거리는 작아지면서 금속성 전기전도성은 커지는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 과제에서는 마그네슘과 같은 반대이온을 평면구조를 가진 $\text{PdC}_6\text{H}_{10}\text{N}_4$ 착양이온으로써 바꾸었을 때 어떠한 구조의 착염이 얻어지는가를 밝히고자 하였다.

실 험

착염을 제조하기 위하여 출발물질 bis(1,2-diaminopropane)palladium chloride⁷와 Potassium bis(oxalato)palladate⁸들을 각각 제조하여, 이들 0.012 g (0.038 mol)과 0.017 g(0.038 mol)을 각각 70°C의 증류수 6 ml씩에 용해시켜 혼합하고, 5°C 이하의 냉장실에 방치하여 분말상태의 노란색 결정 $\text{Pd}_2\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_8$ 을 얻을 수 있었다. 이때 사용한 시약들은 모두 Aldrich사 제품이다. 이러한 방법으로 재결정화를 시도하여 결정구조 연구에 적합한 크기인 0.33, 0.066, 0.033 mm의 선형결정을 얻을 수 있었다. 결정구조 분석을 위해서 결정의 선형축상을 회전축이 되도록 고니오메터헤드에 부착시키고, ENRAF-NONIUS CAD4 회절기에 고정 및 조정과정을 거쳐서, 포라로이드 필름법으로 25개의 회절반점을 찾아서 강도를 측정하고 최소자승법으로 격자상수를 결정하였다. 이때 반점들의 2θ 는 3.5~28.5° 범위에 속하였다. 단위세포 상수는 $a = 16.178(5)$, $b = 16.381(6)$,

$c = 6.685(2)$ Å이고, $V = 1771.6$ Å³, $M_w = 573.09$, $Z = 4$, $D_c = 2.014$ g·cm⁻³, $\mu = 20.466$ cm⁻¹이다. 회절반점들의 세기는 단색화 장치가 있는 상기 회절기로 얻었으며 Mo-K α X-선을 사용하였다. 회절반점들은 $\omega/2\theta$ 주사법을 이용하여 속도는 1~5°/min 범위로, ω 주사범위는 $(0.6 + 0.35 \tan\theta)^\circ$ 로 하였으며, $2 \leq 2\theta \leq 48^\circ$ 범위와 반점범위 $0 \leq h \leq 17$, $0 \leq k \leq 18$, $-7 \leq l \leq 0$ 내에서 측정하였다. 이때 3개의 표준반점(0 0 -2), (1 1 0), (2 2 0)들의 세기를 매시간 측정하였다. 이 과정에서 수집한 1640개의 회절반점들을 검토하여 공간군 번호가 56번 P_{6m} 임을 알았다. 이로써 반점들을 SDP-Program package⁹로 Data Reduction하였는데, 이때 표준반점들의 세기가 매시간당 0.0538 %씩 세기가 감소하였기 때문에 이의 보정과 함께 F_o 에 대한 흡수보정(Empirical absorption correction=DIFABS)도 0.658~1.319 범위에서 행하였다. 등가 반점들의 세기를 평균하였을 때 얻어진 1383개의 반점을 가지고 중금속 방법으로 두 파라디움 좌표를 결정하고, SHELX-76 Program¹⁰으로 수소를 제외한 모든 좌표를 결정하였다. 구조정밀화는 SDP-프로그램의 Weighting Scheme 2번인 Pivot Weights (Pivot Point=102, Cutoff=0.12)과 Dunitz-Seiler

Table 1. Atomic coordinates and equivalent isotropic thermal parameters of nonhydrogen atoms

Atom	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
Pd1 ^a	0.000	0.000	0.000	4.27(3) ^b
N1	-0.029(1)	-0.120(1)	-0.042(3)	5.2(4)
N2	0.102(2)	-0.050(2)	0.120(4)	6.3(5)
C1	0.023(2)	-0.170(2)	0.084(5)	6.6(7)
C2	0.108(2)	-0.131(2)	0.069(5)	6.9(7)
C3	0.168(4)	-0.175(5)	0.18(1)	14(2)
Pd2 ^a	0.250	0.250	0.0282(4)	4.23(3) ^b
O1	0.2860(8)	0.3656(9)	0.029(3)	4.9(3)
O2	0.138(1)	0.2971(9)	0.033(3)	5.3(3)
C4	0.224(1)	0.415(1)	0.008(5)	4.7(4)
C5	0.140(1)	0.374(2)	0.005(7)	5.8(4)
O3	0.2310(8)	0.491(1)	0.020(3)	6.2(3)
O4	0.077(1)	0.417(1)	-0.013(6)	7.1(4)

^aPositional site-occupancy factor $K = 0.5$. ^bAnisotropically refined atoms are given in the form of the isotropic equivalent displacement parameter defined as: $(4/3) \times [a^2 \times B(1, 1) + b^2 \times B(2, 2) + c^2 \times B(3, 3) + ab(\cos\gamma) \times B(1, 2) + ac(\cos\beta) \times B(1, 3) + bc(\cos\alpha) \times B(2, 3)]$.

modified Weights (SHARP=20)를 이용하였을 때 얻어진 605개 반점들로부터 두 파라디옴의 비등방성 온도계수를 포함하여 모든 원소들의 좌표와 등방성 온도계수들을 최종 정밀화하였다. 이때 $R=0.065$, $R_w=0.059$, $R_{int}=0.065$ 및 $S=4.315$ 로써 착이온들의 모든 결합거리 및 각들은 적절한 값들이었다. 그러나 C3의 등방성 온도계수가 14(2)로써 너무 크게 나타났다. 이러한 큰 값은 본 화합물에서 나타날 수 있는

광학이성질체와 밀접하게 관련되기 때문에 세심한 정밀화 과정을 행하였으나 다른 좌표를 찾을 수 없었으며, 보다 작은 값도 얻을 수 없었다. 최종 정밀화 단계에서 원자들의 위치좌표에 대한 $(\Delta/\sigma)_{max}$ 은 0.02 이었고, 수소좌표는 찾을 수 없었으며 이때 최대 및 최소 $\Delta\rho$ 은 각각 1.817과 $-0.820 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ 이었다. 모든 원자들의 산란인자는 "International Tables for X-ray Crystallography"¹¹의 값을 사용하였다. 모든 최종좌표와 등방성 온도계수 값들을 Table 1에 표시하였다. 수소를 제외한 원소들의 비등방성 온도계수, 계산한 수소좌표 및 F_o/F_c 값들의 보충자료들을 Table S1에서부터 S3까지의 부록에 수록하였다¹².

결과 및 고찰

Table 1의 좌표로 계산한 결합거리 및 각들을 원자기호와 함께 착이온들의 구조를 Fig. 1에 나타내었다. C3의 큰 온도계수 때문에 모든 그림에서 C3의 온도계수를 6.0으로 대체하여 작도하였다. C2~C3 결합거리가 1.40(8)Å로써 프로펠렌 디아민 리간드를 내포한 착이온들의 일반적인 해당거리¹³⁻¹⁶, 즉, 1.49~1.55 Å보다 현저히 작지만 다른 자료¹⁷에 나타난 값에 상응하였으며, 그 외의 결합거리들은 알려진 값들에 상응하였다. 착양이온의 프로펠렌디아민이 d,l-혼합물임에도 불구하고 중심금속 이온이

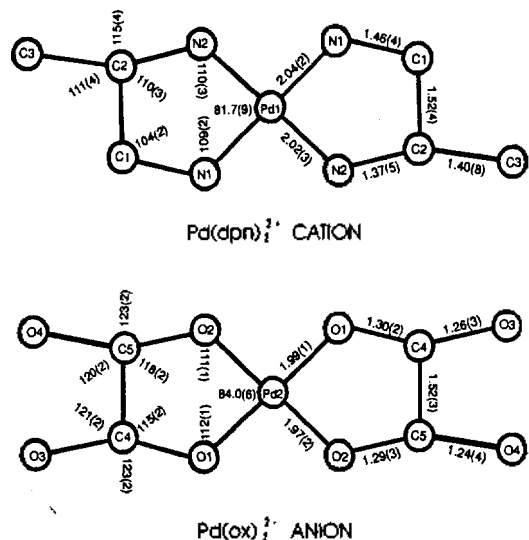


Fig. 1. Structures of the complex ions with bond lengths and angles.

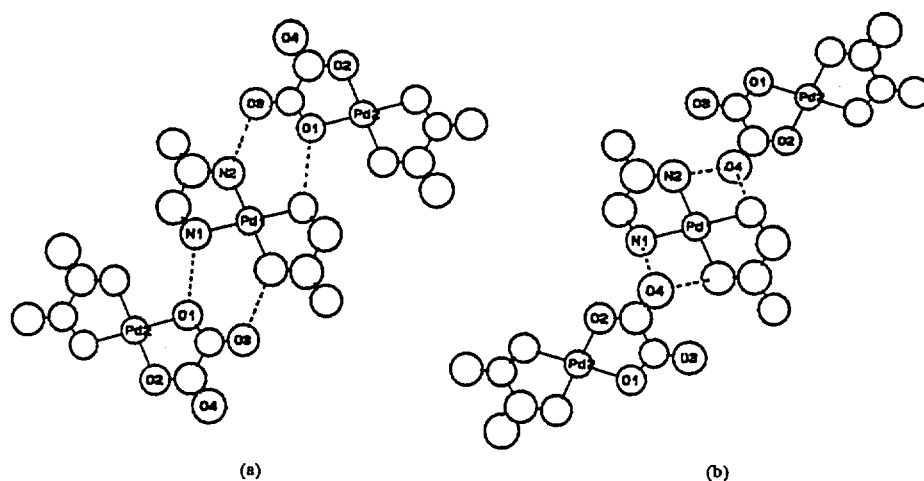


Fig. 2. Views showing hydrogen bonds between the cation and anions. Pd²⁺ ions of both cations (a and b) occupy the origin. Those of both anions are at $z = \pm 0.0282 \text{ \AA}$ in (a) and at $z = 0.5 \pm 0.0282 \text{ \AA}$ in (b) above and below the *ab*-plane.

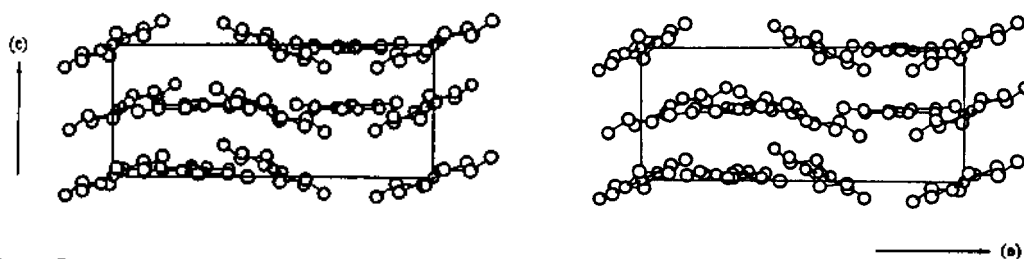


Fig. 3. B-axis projection of the unit cell.

반전중심점을 차지하고 있기 때문에 착이온의 구조는 이에 상응하는 한 가지 이성질체로만 나타나는 것을 알 수 있다. 반면에 착음이온의 중심금속 이온은 이중축상에 놓여 있다. 이들 두 가지 착이온들 사이에 나타날 수 있는 수소결합의 성질을 알 수 있도록 작도한 Fig. 2a와 2b들의 가운데 놓여 있는 착양이온들의 Pd1들은 단위 격자의 원점에 놓여 있으며, 착음이온들의 Pd2들은 각각 *ab*면으로부터 위와 아래로 $\pm 0.0282 \text{ \AA}$, $0.5 \pm 0.0282 \text{ \AA}$ 씩 떨어져 있다. 전자 그림에서 보는 바와 같이 양이온의 N1-O1 및 N2-O3 결합거리가 각각 3.00(2) 및 2.94(3) \AA 로써 O1이 수소결합을 하고 있다. 후자 그림에서는 N1-O4 및 N2-O4가 각각 3.13(4) 및 3.31(4) \AA 로써 약한 수소결합을 하고 있다. 두 가지 착이온들의 평면성 및 이면각을 검토하기 위해서 최소자승면(LS면) 및 이들 면으로부터 각 원자들의 편차를 계산하여 Table 2에 나타냈다. 이때 C3를 배제하였

을 경우 두 가지 착이온들의 구조는 거의 평면성을 보여주고 있으며, LS면들이 이루는 각은 $18(1)^\circ$ 이다. 두 가지 착이온들의 단위세포내 충전모양은 양이온들이 단위격자의 모든 모퉁이와 모든 면 중심점들을 차지하고 있으며, 4개의 모든 착음이온들은 격자내에 자리잡고 있다. 착이온들의 충전구조를 잘 이해할 수 있도록 일부 양이온들을 제외하고 *ac*면에 투영한 입체쌍을 Fig. 3에 나타내었다¹⁸. 양이온의 중심이온간 최소거리는 8.7524(0) \AA , 양이온과 음이온의 중심이온간 최소거리는 5.7589(1) \AA 인데 반하여, 음이온의 중심 금속 이온간 거리는 3.343(5) \AA 로써 음이온 단위체들이 일정한 간격으로 면간 중첩된 원주(Regular Anion Stack)를 형성하여 *a*축에 평행하게 배열되어 있다. 착음이온들의 면간 중첩모양을 Fig. 4에

Table 2. Deviations of atoms (\AA) from the best planes. The equation of the plane is given in the form of $Ax + By + Cz - D = 0$, where *A*, *B*, *C* and *D* are constants and *x*, *y* and *z* are orthogonalized coordinates

$A = 0.3556$, $B = -0.0373$, $C = -0.9339$, $D = 0.0000$ for the cation

Pd1	0.000	N1	0.022	N2	0.029
C	0.033	C2	0.031		

$A = 0.0561$, $B = -0.0390$, $C = -0.9977$, $D = -0.1680$ for the cation

Pd2	0.002	O1	0.019	O2	0.019
C4	0.036	C5	0.045	O3	0.023
O4	0.037				

Dihedral angles between the two planes: $18(1)^\circ$.

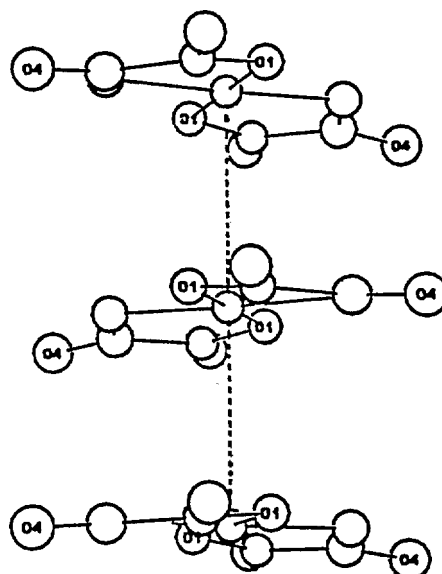


Fig. 4. Stacking pattern of the complex anions.

나타내었는데, 이들 면간 각은 $6.4(4)^\circ$ 로써 거의 평행하게 중첩되어 있으며, 인접 면간 입체적 장애를 피할 수 있도록 90° 회전하여 배열되었다. 전자 두 가지 금속이온간 거리들은 입체적으로나 큰 거리상으로 보아서 금속간 상호작용으로 볼 수 없다. 따라서 서론에서 언급한 바와 같이 대표적인 선형구조인 마그누스 염형태가 아니라, 부분 산화 착염의 구조처럼 정규 음이온 원주를 형성하고 있는데, 이때 중심 금속이온간 결합거리 3.343 \AA 가 부분 산화착염의 해당거리 2.85 \AA 보다 크다. 아마도, 본 물질이 양론적 착화합물로써 이러한 구조를 가진 처음의 물질로 생각된다.

본 연구는 1992년도 국민대학교 학술연구비 지원으로 이루어졌음.

인 용 문 헌

1. M. Atoji, J. W. Richardson, and R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3017 (1957).
2. S. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1579 (1951).
3. J. Miller and A. J. Epstein, "Synthesis and Properties of Low-Dimensional Materials", *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **313**, 1 (1978).
4. H. J. Keller, "Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals", Plenum Press, **B25**, 1 (1977).
5. O. Bekaroglu, M. E. Sharif, H. Endres, and H. J. Keller, *Acta Cryst.*, **B32**, 2983 (1976).
6. K. Krogmann, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **358**, 97 (1968).
7. O. Bekaroglu, H. Breer, H. Endres, H. J. Keller, and H. Namgung, *Inorg. Chim. Acta*, **21**, 183 (1977).
8. A. Werner, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **12**, 53 (1896).
9. B. A. Frenz, Enraf-Nonius SDP-PLUS Structure Determination Program Package, Version 3.0, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands (1985).
10. G. H. Sheldrick, SHELX-76 Program for Structure Determination, Univ. of Cambridge, England (1976).
11. D. T. Cromer and J. T. Waber, "International Tables for X-ray Crystallography", Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham, England, (1974), Table 2.2b.
12. Supplementary materials. These are available from the corresponding author upon request.
13. Y. Saito and H. Iwasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **35**, 1131 (1962).
14. R. Kuroda and Y. Saito, *Acta Cryst.*, **B30**, 2126 (1974).
15. R. Kuroda, N. Shimanouchi, and Y. Saito, *Acta Cryst.*, **B31**, 931 (1975).
16. H. Breer, H. Endres, H. J. Keller, and R. Mjartin, *Acta Cryst.*, **B34**, 2295 (1978).
17. H. Endres, H. J. Keller, R. Martin, and S. Noetzel, *Z. Naturforsch.*, **35b**, 1274 (1980).
18. C. K. Johnson, ORTEP Report-ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1976).