

Hexapotassium Undecahydrogen Tetratungsto Hexaantimonate(V) Tetrahydrate의 결정 구조

朴基民 · 小澤芳樹[†] · 李 旭*
부산수산대학교 자연과학대학 화학과
[†]姫路工科大学 理学部 物質科学科
(1994. 2. 14 접수)

Crystal Structure of Hexapotassium Undecahydrogen Tetratungsto Hexaantimonate(V) Tetrahydrate

Ki Min Park, Yoshiki Ozawa[†], and Uk Lee*
Department of Chemistry, National Fisheries University of Pusan,
Pusan 608-737, Korea
[†]Department of Material Science, Himeji Institute of Technology,
Hyogo 678-12, Japan
(Received February 14, 1994)

요 약. Hexapotassium undecahydrogen tetratungsto hexaantimonate(V) tetrahydrate 단결정의 X-선 회절 강도 데이터로부터 결정 구조를 정하였다. 결정학적 데이터는 다음과 같다. $K_6H_{12}[Sb_6W_4O_{36}] \cdot 4H_2O$, $Fw=2360.62$, tetragonal, $I4_1/a$, $a=10.799(1) \text{ \AA}$, $c=35.244(5) \text{ \AA}$, $V=4110.1(7) \text{ \AA}^3$, $Z=4$, $D_x=3.82 \text{ gcm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=160.15 \text{ cm}^{-1}$, $T=293 \text{ K}$, 2400개($F_0 > 3\sigma(F_0)$)의 독립적인 회절 강도를 이용하여 최종 신뢰도 인자 $R=0.0356$ 을 얻었다. $[H_{12}Sb_6W_4O_{36}]^{6-}$ 다중 음이온은 1개의 W원자, 2개의 Sb원자 및 9개의 산소 원자가 독립적이며 점군 $\bar{4}(S_4)$ 에 속한다. 이 다중 음이온은 열린 두 개의 $Sb(3)O_6-W(1)O_6-Sb(2)O_6-W(1)O_6-Sb(3)O_6$ 팔면체 오각 고리가 서로 직각으로 연결되어 만들어진 것이다. Sb-W, Sb-O 및 W-O 원자간 거리의 범위는 각각 $3.2304(9)-3.2403(4) \text{ \AA}$, $1.745(8)-2.334(6) \text{ \AA}$ 및 $1.914(7)-2.039(7) \text{ \AA}$ 이다.

ABSTRACT. The crystal structure of hexapotassium undecahydrogen tetratungsto hexaantimonate(V) tetrahydrate has been determined from single crystal X-ray diffraction data. Crystal data are as follows: $K_6H_{12}[Sb_6W_4O_{36}] \cdot 4H_2O$, $Fw=2360.62$, tetragonal, $I4_1/a$, $a=10.799(1) \text{ \AA}$, $c=35.244(5) \text{ \AA}$, $V=4110.1(7) \text{ \AA}^3$, $Z=4$, $D_x=3.82 \text{ gcm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=160.15 \text{ cm}^{-1}$, $T=293 \text{ K}$, final $R=0.0356$ for 2400($F_0 > 3\sigma(F_0)$) independent reflections. The $[H_{12}Sb_6W_4O_{36}]^{6-}$ polyanion independently consists of one tungsten, two antimony, and nine oxygen atoms and belongs to the $\bar{4}(S_4)$ point group. This polyanion is formed by two open octahedra five membered ring of $Sb(3)O_6-W(1)O_6-Sb(2)O_6-W(1)O_6-Sb(3)O_6$ which is connected at right angle. The Sb-W, Sb-O, and W-O bond distances range from $3.2304(9)$ to $3.2403(5) \text{ \AA}$, $1.745(8)$ to $2.334(6) \text{ \AA}$, and $1.914(7)$ to $2.039(7) \text{ \AA}$, respectively.

서 론

주기율표 제 5(V B) 및 6(VI B)족 원소들은 그들만의 축합에 의하여 이소 다중 음이온(혹은 isopolyoxometalate) 및 제 3의 원소를 포함하는 축합에 의하여 헤테로 다중 음이온(혹은 heteropolyoxometalate)

late)으로 불리는 한 계열의 무기 금속-산소 뭉치(cluster) 음이온 군을 형성한다. 이들 화합물들의 역사는 Berzelius¹로부터 시작되었으며, 지금에 이르러서는 결정학적 구조, 전기화학적 특성 및 이에 연유한 촉매 특성 등으로 인하여 대단히 큰 흥미를

불러 일으키고 있다. 이에 관한 전반적인 사항은 근년에 발행된 Pope의 단행본²과 review³⁻⁵ 및 최근에 발행된 Sasaki의 단행본⁶에 잘 요약되어 있다.

안티몬을 포함하는 해태로 다중 음이온의 연구는 아직 적다. 안티몬은 4면체와 8면체 구조를 취하는 두가지 방법에 의하여 해태로 다중 음이온을 구성한다. 4면체 구조를 취하는 경우, 안티몬의 산화상태는 +3가이며, Keggin형 구조에 기본 바탕을 두는 계열의 해태로 다중 음이온을 만든다. $[\text{Eu}_3(\text{H}_2\text{O})_9(\text{SbW}_9\text{O}_{33})(\text{W}_5\text{O}_{18})_3]^{18-}$ 중의 $(\text{SbW}_9\text{O}_{33})^{9-}$ 에서 또한 $[\text{Na}(\text{Sb}_3\text{O}_7)_2(\text{SbW}_7\text{O}_{24})_3]^{18-}$ 중의 $[\text{SbW}_7\text{O}_{24}]^{9-}$ 에서 그 예를 볼 수 있으며, 3개의 꼭지점은 W_3O_{13} 단위가 이루는 중심 산소 원자(3개의 W원자에 배위하는 O원자)가 배위하며, 나머지 한 꼭지점은 결합에 참여하지 않는 비결합 전자쌍이 차지하게 된다. 특히 $[\text{Na}(\text{Sb}_3\text{O}_7)_2(\text{SbW}_7\text{O}_{24})_3]^{18-}$ (HPA-23)은 AIDS 바이러스에 대한 저해 작용이 있음이 보고되었으며,⁷ 프랑스에서 AIDS 치료제로서 사용된 바가 있다.⁴ 8면체 구조를 취하는 경우, 안티몬의 산화상태는 +5가이며, $[\text{H}_2\text{SbMo}_6\text{O}_{24}]^{5-}$ ¹⁰와 $[\text{SbW}_6\text{O}_{24}]^{7-}$ ¹¹의 경우에서와 같이 기본적으로 Anderson형 구조를 취한다. $[\text{SbW}_6\text{O}_{24}]^{7-}$ 은 점군 D_{3d} 인 평면 구조를 취하며, $[\text{H}_2\text{-SbMo}_6\text{O}_{24}]^{5-}$ 은 점군 C_{2v} 인 굽은 구조를 취한다. 안티몬-폴리브덴계의 또 다른 heteropoly산 염으로 $(\text{NH}_4)_7[\text{H}_{10}\text{Sb}_5\text{Mo}_5\text{O}_{36}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_6[\text{H}_{12}\text{Sb}_6\text{Mo}_4\text{O}_{36}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{K}_6[\text{H}_{12}\text{Sb}_4\text{Mo}_{10}\text{O}_{50}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 가 Ogawa에 의하여 연구되었다.¹²

저자들은 점군 $\bar{4}(S_4)$ 에 속하는 대단히 희귀한 대칭성을 가진 $[\text{H}_{12}\text{Sb}_6\text{W}_4\text{O}_{36}]^{6-}$ 음이온을 포함하는 단결정의 구조를 보고하고자 한다. 이 음이온은 3개의 SbO_6 와 2개의 WO_6 팔면체 단위가 산소 원자를 가교로한 팔면체의 모서리를 공유하여 만든 Sb-W-Sb-W-Sb의 열린 5각형(말굽모양) 고리 두 개가 직각으로 맞물린 구조를 한다. 이 음이온의 구조는 기본적으로 $\text{K}_2[\text{H}_{12}\text{Sb}_6\text{Mo}_4\text{O}_{36}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 중의 $[\text{H}_{12}\text{Sb}_6\text{Mo}_4\text{O}_{36}]^{6-}$ 와 같은 구조이다.¹²

실험

1 g의 $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ 와 0.8 g의 K_2WO_4 를 뜨거운 증류수 150 ml와 50 ml에 각각 녹인 후, 뜨거운 상태

Table 1. Summary of crystal data, intensity collection and least squares refinement statistics

Formula	$\text{K}_6[\text{H}_{12}\text{Sb}_6\text{W}_4\text{O}_{36}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Formula weight	2360.62
Space group	$I4_1/a$
a , Å	10.799(1)
c , Å	35.244(5)
V , Å ³	4110.1(7)
Z	4
D_x , gcm ⁻³	3.82
Radiation	$\text{MoK}\alpha(\lambda=0.71969 \text{ Å})$
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, cm ⁻¹	160.15
Crystal size, mm	0.10×0.10×0.35
Cell-constant determination	25 reflections (13.08° < θ < 17.16°)
Reflection measured	+ h_{max} 15, + k_{max} 15, + l_{max} 49
$2\theta_{\text{max}}$, deg	60
Scan mode	$2\theta-\omega$
Scan speed, deg. min ⁻¹	2
Standard reflections	3/100
No. of reflections measured	2632(4° < 2θ < 60°)
No. of reflections used in Refinement, ($F_o > 3\sigma(F_o)$)	2400
No. of parameters refined	141
R	0.0356
wR^2	0.0603
S^2	3.84

^a $w^{-1} = [\sigma(F_o)^2 + (0.02F_o)^2]$, ^b $S = [(\sum w(|F_o - F_c|)^2 / (n_{\text{data}} - n_{\text{par}}))]^{1/2}$.

에서 1 M HNO_3 용액을 이용하여 pH를 약 6.0으로 조정한다. 실온까지 식힌 후 같은 방법으로 pH를 5.2로 조정하고 필요하면 glass filter를 이용하여 흡인 여과한다. 여과액을 80 ml가 될 때까지 물중탕 위에서 가열 농축한다. 하루 정도 실온에 두면 구조 해석에 알맞은 크기의 무색 사각 쌍뿔 단결정이 단리된다. 단결정은 실온에서 대단히 안정하다.

얻어진 단결정에 대한 진동 사진과 Weissenberg 사진으로부터 $4/m$ Laue군을 결정할 수가 있었다. 사각 쌍뿔의 뾰족한 부분을 면도칼로 조심스럽게 잘라 0.10×0.10×0.25 mm 크기로 가공한 뒤, 이를 흑연 단결정에 의하여 단색화된 $\text{MoK}\alpha$ 선($\lambda=0.71069 \text{ Å}$)을 선원으로 한 Rigaku AFC-5R 4 축형 자동 회절기를 이용하여 회절 강도 데이터를 수집하였다. 격자 상수와 격자 상수의 결정과 회절 강도 측정의 제조조건 및 정밀화의 결과들을 Table 1에 나타내었다.

회절 반점 수집 시간 동안 표준 회절 반점의 강도 변화는 1% 미만이었다. Lorentz와 편광 보정을 하였으며, 흡수 보정은 하지 않았다. 측정된 회절 반점 강도의 소멸법칙으로부터 공간군이 $I4_1/a$ (No. 88)임을 결정할 수가 있었다. 이 공간군은 원점을 취하는 방법에 따라 2가지 등가점의 좌표가 정해질 수가 있다. 이 결정의 구조 해석은 이 중에서 대칭 중심이 있는 것을 이용하여 행하였다. 모든 원자들의 산란 인자는 "International Tables for X-ray Crystallography"에 있는 중성 원자의 값을 사용하였으며, 이상 분산항을 고려하여 계산하였다. Patterson 지도로부터 중원자의 위치를 결정한 후, 이들을 이용한 Fourier 합성에 의해 가벼운 원소의 위치를 찾아내었으며, 발견된 모든 원소들에 대하여 이방성 온도 인자를 고려하여 대각 근사 최소 자승법으로 정밀화를 행하였다. 그 결과로 얻어진 원자들(수소원자는 제외)의 좌표를 등방성 온도 인자와 함께 Table 2에 나타내었다. 계산에 사용된 Program은 UNICSIII이며 계산은 Computer Center of the University of

Tokyo의 HITAC M580 computer를 사용하였다. 본문에 실린 결정 구조의 Fig. 1과 3은 ORTEP¹³ PC-version을 이용하여 그렸다. F_o-F_c (p 8) 및 이방성 온도 인자(p 1) table은 저자*로부터 입수할 수 있다.

결과 및 고찰

음이온의 구조를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1과 Table 2의 각 원자에 붙여진 첨자들은 상호 구분과 손쉬운 설명을 위하여 편의상 붙여진 것이다. 음이온은 독립적인 9개의 산소 원자는 중심 금속 원자에 대한 배위 환경에 따라 O_1 , O_2 및 O_3 3종류로 나누었다. 즉, 한 개의 금속 원자에 배위하고 있는 말단 산소 원자 O_1 , 한 개의 텅스텐 원자와 한 개의 안티몬 원자에 배위하고 있는 가교 역할을 하는 산소 원자 O_2 , 한 개의 텅스텐 원자와 두 개의 안티몬 원자에 배위하고 있는 산소 원자 O_3 이다. O_1 원자는 W(1)에 2개 { $O(1a)_i$, $O(1b)_i$ }, Sb(2)에 1개 { $O(2)_i$ } 및 Sb(3)에 2개 { $O(3a)_i$, $O(3b)_i$ }가, O_2 원자는 W(1)과 Sb(2) 및 W(1)과 Sb(3) 사이에 각각 가교 역할을 하는 2개 { $O(12)_i$, $O(13)_i$ }가, O_3 원자는 W(1), Sb(2) 및 Sb(3)^{iv}와 W(1), Sb(3) 및 Sb(3)^{iv}의 3개의 금속 원자에 배위하는 2개 { $O(123)_i$, $O(133)_i$ }가 각각 독립적으로 있다. 이들은 다시 배위하고 있는 중심 금속에 따라

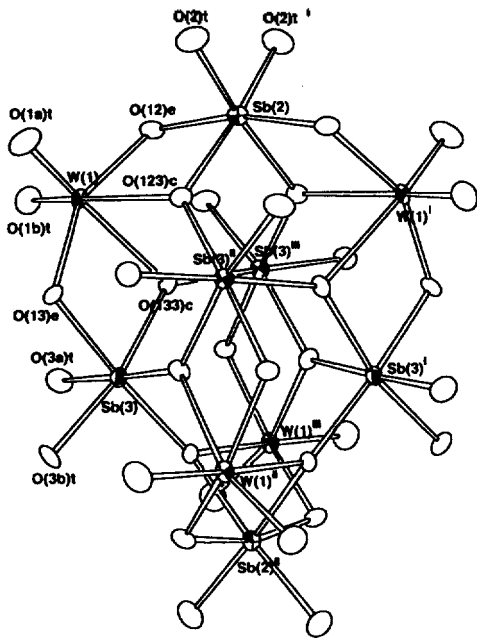


Fig. 1. An ORTEP view of the $[H_{12}Sb_6W_4O_{36}]^{6-}$ anion except for H atoms with thermal ellipsoids draw at the 30% probability level. Symmetry code: i) $-x, 1/2 -y, z$, ii) $1/4 -y, 1/4 +x, 1/4 -z$, iii) $-1/4 +y, 1/4 -x, 1/4 -z$.

Table 2. Positional parameters and isotropic thermal parameters (B_{eq})

Atoms	x	y	z	$B_{eq}(\text{\AA}^2)^a$
W(1)	0.12831(3)	0.01414(3)	0.18933(1)	1.08(1)
Sb(2)	0.00000(0)	0.25000(0)	0.23037(2)	0.98(2)
Sb(3)	0.10016(5)	0.06537(5)	0.09944(2)	0.83(1)
K(1)	0.4455(3)	0.0887(4)	0.1165(1)	3.8(1)
K(2) ^b	-0.0896(9)	-0.1833(8)	0.2493(3)	4.2(2)
K(3) ^c	-0.1688(24)	-0.2225(23)	0.2504(9)	2.6(6)
$O(1a)_i$	0.2575(7)	0.0085(8)	0.2190(2)	2.1(2)
$O(1b)_i$	0.0777(8)	-0.1387(7)	0.1885(2)	2.0(2)
$O(2)_i$	0.1255(7)	0.2549(7)	0.2687(2)	2.0(2)
$O(3a)_i$	0.0432(7)	-0.1064(6)	0.0955(2)	1.6(2)
$O(3b)_i$	0.2378(7)	0.0309(7)	0.0640(2)	1.6(2)
$O(12)_i$	-0.0005(6)	0.0707(6)	0.2241(2)	1.3(1)
$O(13)_i$	0.2119(6)	0.0214(6)	0.1421(2)	1.1(1)
$O(123)_i$	0.1332(6)	0.2302(6)	0.1898(2)	0.9(1)
$O(133)_i$	-0.0101(6)	0.0864(6)	0.1448(2)	1.0(1)
O_w	0.2878(18)	-0.2277(17)	0.0544(7)	10.9(7)

^a $B_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \rho_i \rho_j$, ^bOccupancy 0.4, ^cOccupancy 0.1.

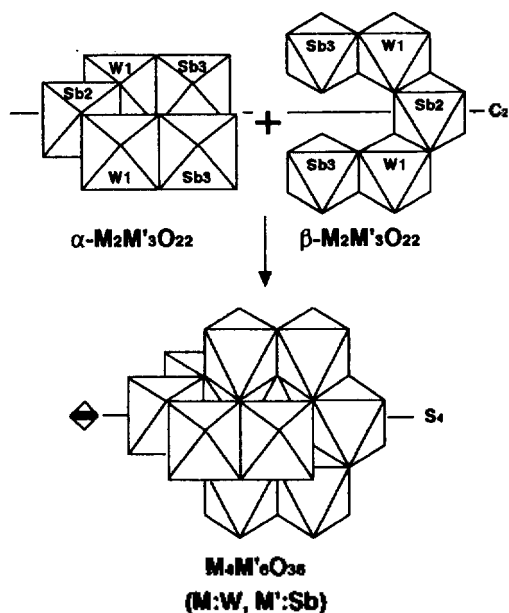


Fig. 2. The scheme of $[H_{12}Sb_6W_4O_{36}]^{6-}$ anion formation.

다시 번호를 붙여 분류하였다. 즉 $O(12)_6$ 는 W(1)과 Sb(2)의 가교 산소 원자이며, $O(123)_6$ 는 W(1), Sb(2) 및 Sb(3)에 배위하고 있는 산소 원자를 의미한다.

$[H_{12}Sb_6W_4O_{36}]^{6-}$ 이온에서 한 개의 텅스텐 원자와 두 개의 안티몬 원자 및 9개의 산소 원자가 독립적이다. 음이온 전체는 독립된 원자들의 좌표를 i) x, y, z , ii) $-x, 1/2-y, z$, iii) $1/4-y, 1/4+y, 1/4-z$, iv) $-1/4+y, 1/4-x, 1/4-z$ 와 같은 4가지의 대칭 조작에 의하여 얻어진다. 이중 Sb(2)는 $I4_1/a$ 공간군에서 위치의 수가 8(점유도 0.5)인 특수 위치에 있다. 표제 음이온은 $\bar{4}(S_4)$ 점군에 속하며, 특수 위치에 있는 Sb(2)는 4회 회전 반전축 상에 있다. 음이온의 전체 구조를 보다 쉽게 이해할 수 있도록 하기 위하여, Fig. 2에 3개의 SbO_6 팔면체와 2개의 WO_6 팔면체가 하나씩 건너 교대로 모서리를 공유함으로써 만들어진 열린 오각형 고리 2개가 직각으로 서로 맞물려 표제 음이온이 형성되는 모양을 다면체 모델을 이용하여 나타내었다. Sb(3)-Sb(2)-Sb(3)'가 만드는 평면에 대해 하나 건너 하나씩 들어있는 W(1)과 W(1)'는 $\pm 0.0034 \text{ \AA}$ 만큼 떨어져 있다. 이로 보아 표제 음이온의 경우 한 개의 열린 오각형 고리를 구성하는 모든 금속 원자는 거의 동일 평면상에 있다고

보아도 무방하다.

모서리를 공유하는 최단 W(1)-Sb(2) 및 W(1)-Sb(3) 거리는 각각 $3.2403(5)$, $3.2304(9) \text{ \AA}$ 으로서 $[SbW_6O_{24}]^{7-}$ 에서의 값 $3.259(2) \text{ \AA}$ 보다 짧다. 이는 $[SbW_6O_{24}]^{7-}$ 이온에서는 안티몬 원자가 W_6O_{24} 가 만드는 닫힌 육각형 고리의 정 중앙에 있는 공간속에 들어 있어서 금속 이온간의 반발이 크지만, 표제 음이온의 경우는 금속 이온이 서로 1개씩 건너 교호하며 5각형 고리를 이루므로 금속 이온간의 반발을 줄일 수가 있기 때문에 생각된다. 비스듬히 꼭지점을 공유하는 Sb-Sb간 거리는 Sb(2)-Sb(3)ⁱⁱⁱ가 $3.321(1) \text{ \AA}$, Sb(3)-Sb(3)ⁱⁱⁱ가 $3.2898(9) \text{ \AA}$ 이다. 이웃하는 Sb(2)-W(1)-Sb(3)와 W(1)-Sb(2)-W(1)ⁱⁱⁱ가 이루는 작은 각각 $105.24(2)^\circ$ 와 $126.98(2)^\circ$ 이며, 이 값은 $[SbW_6O_{24}]^{7-}$ 이온중의 W-W-W가 이루는 각도인 120° 에 비해 상당히 작거나 크다. 이의 주된 원인은 다음에서 볼 수 있는 바와 같이 SbO_6 의 비틀림에 기인한다.

각 금속-산소 원자간의 거리와 이들이 이루는 각을 Table 3에 나타내었다. 표제 음이온은 독립적인 2개의 SbO_6 와 1개의 WO_6 팔면체로 구성되어 있다. 두 개의 독립적인 SbO_6 에서 Sb-O간 평균 결합 거리는 $Sb-O_1=1.95$, $Sb-O_2=1.97$ 및 $Sb-O_3=2.01 \text{ \AA}$ 으로서, 각 산소 원자가 배위하는 금속이 많아짐에 따라 결합 거리가 길어짐을 볼 수 있다. $[SbW_6O_{24}]^{7-}$ 이온에서는 Sb-O₁ 뿐이고 그 값은 $1.95(3) \text{ \AA}$ 이다. Table 3에서 볼 수 있는 바와 같이 SbO_6 팔면체에 있어서 Sb-O 결합 거리에는 큰 변형이 일어나지 않으나, 결합각에서는 큰 비틀림이 일어남을 알 수 있다. WO_6 팔면체의 경우 W-O간 거리는 텅스텐계 해테로 및 이소 다중 음이온에서 나타나는 것과 비슷한 경향으로 배위 상태에 따른 결합 거리의 변화를 보이고 있으며, O-W-O가 이루는 각도 역시 그러하다. SbO_6 팔면체의 각 비틀림은 이 음이온을 구성하기 위해서는 불가결한 것으로 생각된다.

화학 양론적 측면에서 표제 음이온의 결정 구조 해석상 어려운 점은 K^+ 이온 및 수소 원자의 수와 음이온 중의 수소 원자가 결합하고 있는 산소 원자(양성자화된 산소 원자)의 결정이다. K^+ 이온의 수는 한 분자당 6개여야 한다. K(1)은 일의적으로 결정할 수가 있었다. K(1)이 결정됨으로서 분자당 4개는 정해지며, 2개가 남게 된다. 이를 위해서는 $I4_1/a$

Table 3. Bond distances (Å) and angles (°) of W(1)O₆, Sb(2)O₆, and Sb(3)O₆ octahedra units and K⁺-O interactions (<3.5 Å)a) W(1)O₆

	W(1)	O(1a) _i	O(1b) _i	O(12) _i	O(13) _i	O(123) _i	O(133) _i
Distances ^a		1.745(8)	1.739(8)	1.952(7)	1.895(6)	2.334(6)	2.303(6)
Angles ^b	O(1b) _i	103.2(4)					
	O(12) _i	101.8(3)	94.8(3)				
	O(13) _i	98.5(3)	100.0(3)	151.4(3)			
	O(123) _i	90.7(3)	163.0(3)	72.5(3)	87.4(3)		
	O(133) _i	159.9(3)	96.1(3)	81.9(3)	72.3(3)	71.4(2)	

b) Sb(2)O₆

	Sb(2)	O(2) _i	O(12) _i	O(123) _i	O(2) _i ⁱ	O(12) _i ⁱ	O(123) _i ⁱ
Distances		1.914(7)	1.949(7)	2.039(7)			
Angles	O(12) _i	96.3(3)					
	O(123) _i	89.9(3)	79.5(3)				
	O(2) _i ⁱ	90.2(3)	92.9(3)	172.4(3)			
	O(12) _i ⁱ	92.9(3)	167.0(3)	91.3(3)	96.3(3)		
	O(123) _i ⁱ	172.4(3)	91.3(3)	91.0(3)	89.9(3)	79.5(3)	

c) Sb(3)O₆

	Sb(3)	O(3a) _i	O(3b) _i	O(13) _i	O(133) _i	O(133) _i ⁱⁱ	O(123) _i ⁱⁱⁱ
Distances		1.959(7)	1.977(7)	1.985(7)	2.006(7)	2.016(7)	1.975(7)
Angles	O(3b) _i	90.7(3)					
	O(13) _i	91.0(3)	88.7(3)				
	O(133) _i	88.7(3)	166.2(3)	77.5(3)			
	O(133) _i ⁱⁱ	177.6(3)	89.1(3)	86.6(3)	90.9(3)		
	O(123) _i ⁱⁱⁱ	90.6(3)	96.0(3)	175.1(3)	97.9(3)	91.8(3)	

d) K⁺-O distances

K1-O(1b) _i ^{iv}	2.789(8)	K2-O(1a) _i ^v	2.87(1)	K3-O(1a) _i	3.42(3)
O(1b) _i ⁱⁱ	3.286(9)	O(1b) _i	2.84(1)	O(1a) _i ^v	2.83(3)
O(3a) _i ^{iv}	2.828(8)	O(1b) _i ^{vi}	2.88(1)	O(1b) _i ^{vi}	2.82(3)
O(3a) _i ^v	2.756(8)	O(3b) _i ⁱⁱⁱ	3.37(1)	O(3b) _i ⁱⁱⁱ	3.45(3)
O(3b) _i	2.974(8)	O(12) _i	3.04(1)	O _w ^{vii}	3.44(3)
O(13) _i	2.776(7)	O _w ^{vii}	2.77(2)		
O(133) _i ⁱⁱ	3.477(7)				
O _w ^{iv}	3.21(2)				

^aW(1)-O(1a)_i = 1.745(8) Å, ^b∠O(1a)_i-W1-O(1b)_i = 103.2(4)°. Symmetry code: i) -x, 1/2-y, z, ii) 1/4-y, 1/4+x, 1/4-z, iii) -1/4+y, 1/4-x, 1/4-z, iv) 3/4+y, 1/4-x, 1/4-z, v) -1/2+x, y, 1/2-z, vi) -x, -1/2-y, z, vii) 1/4+y, 1/2-x, 1/4+z.

공간군에서 위치의 수가 8(점유도 0.5)인 특수 위치에 K⁺ 이온이 존재하여야 한다. 이 특수 위치에서는

K⁺ 이온이라고 생각되는 정도의 전자 밀도를 D-함성 지도로부터 발견할 수 없었다. 따라서, 일반

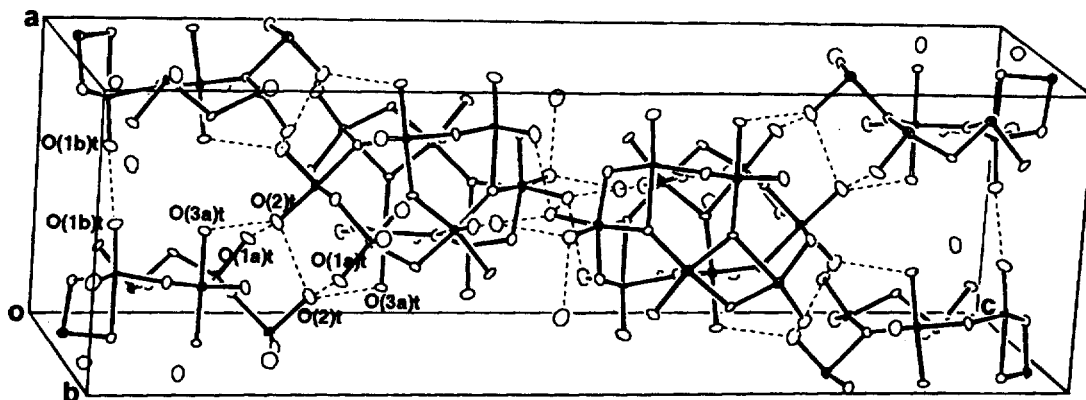


Fig. 3. The unit cell packing of $[\text{H}_{12}\text{Sb}_6\text{W}_6\text{O}_{36}]^{6-}$ anions with possible inter-anion hydrogen bonds (dotted line).

위치에서 점유도 0.5인 disorder로 존재할 가능성으로부터 검토한 결과 K(2)의 위치를 결정할 수 있었다. 그러나, 이 위치는 정밀화 과정에서 만족할 만한 수렴을 하지 않았다. K(2)로부터 약 1 \AA 거리에서 발견된 작은 전자 밀도는 점유도를 고려한 제 3의 K^+ 이온이 존재함을 시사하였다. 많은 시행 착오를 거쳐 K(2), K(3)의 점유도를 각각 0.4, 0.1로 하여 정밀화를 행한 결과 온도 인자와 좌표의 수렴에 있어서 가장 만족할 만한 결과를 얻을 수 있었다. 최종 단계에서의 K(1)-K(2)간 거리는 $0.96(3) \text{ \AA}$ 이었다. 등구조인 $[\text{H}_{12}\text{Sb}_6\text{Mo}_6\text{O}_{36}]^{6-}$ 에서도 같은 현상이 나타났다¹². Table 3에 K^+ 이온에 배위하고 있는 산소 원자와의 거리를 나타내었다.

다음으로 설명되어야 할 것은 H^+ 의 갯수이다. 통상적으로 전자 밀도 지도로부터 수소 원자의 위치를 정하는 것은 불가능하므로 3가지의 논리적 방법을 이용하여 간접적인 방법으로 정하였다. 첫째는 대칭성을 만족시켜야 하며, 둘째는 수소 원자에 의한 음이온-음이온 사이의 수소 결합의 존재이며, 셋째는 양성자화에 의한 산소 원자와 금속 이온 원자와의 결합 거리가 길어지는 점이다. 이 세가지 조건을 모두 만족시키는 것은 발견할 수 없었다. 대칭성과 음이온간 수소 결합으로 간주할 수 있는 산소 원자간의 거리로부터 O(1a), O(1b), O(2), 그리고 O(3a)가 양성자화된 산소 원자라고 추정되었다. 이들 음이온간의 수소 결합 형성의 모양을 Fig. 3의 단위 세포 그림 안에 점선으로 나타내었다. 이들 말단 산소 원자(O)에 결합하고 있는 H^+ 에 의한 음이온-음이온간의

Table 3. Probable hydrogen bond distances of a) interanion and b) by water molecule

a) interanion ($<3.0 \text{ \AA}$)			
O(2) _i -O(1a) _{i'}	2.88(1)	O(2) _i -O(2) _{i'}	3.00(1)
O(2) _i -O(3a) _i	2.76(1)	O(1b) _i -O(1b) _i	2.93(1)
b) by water molecule ($<3.1 \text{ \AA}$)			
O _w -O(3b) _i	2.86(2)	O _w -O(1a) _{i''}	3.02(2)
O _w -O(12) _{i'}	3.07(2)		

Symmetry code: i) $1/2-x, 1/2-y, 1/2-z$, ii) $1/4+y, 1/4-x, 1/4+z$, iii) $-x, -1/2-y, z$, iv) $1/4-y, -3/4+x, 1/4-z$, v) $1/4-y, -1/4+x, -1/4+z$.

수소 결합으로 볼 수 있는 3.0 \AA 이내의 거리를 Table 4에 나타내었다. 같은 말단 산소 원자끼리에 의해 형성되는 수소 결합에 기여하는 양성자는 disorder (점유도 0.5)로 볼 수 밖에 없다. 이런 관점에서 양성자의 갯수를 계산해 보면 독립적인 수소 원자는 점유도가 1로서 두 개의 산소 원자(O(1a)와 O(3a))에 결합한 수소 원자, 분자당은 8개)에 결합하고 있으며, 0.5인 것은 두 개의 산소원자(O(1b)와 O(2))에 결합한 수소 원자, 분자당은 4개)에 결합하고 있는 것이 되며, 결국 분자당 12개인 양성자의 수는 화학 양론적으로는 설명된다. 그러나, W의 O_c 원자가 양성자화된 예는 다른 텅스텐계 헤테로 다중 음이온에서는 예가 흔하지 않다. 흔히 Anderson형 구조에서 양성자화되기 쉬운 O_c 산소 원자는 이 구조에서의 O_c 산소와 배위하는 수는 같으나 입체적인 환경이 다르기 때문에 그 장애로 인하여 양성자화되기 힘들다고 생각되며, 대칭성과 수소 결합 형성

또한 만족하게 설명할 수 없기 때문에 O_c 산소의 양성자화는 배제하였다. 많은 이소 혹은 헤테로 다중 음이온에서와 같이 표재 음이온에서도 명확히 양성자화된 산소원자의 구분은 어려운점으로 남는다. Sb-O간 거리의 경우 산소 원자의 양성자화에 따른 눈에 띌 정도의 큰 Sb-O간 결합 거리의 변화는 보이지 않으며, 배위 환경에 의한 영향이 더 지배적인 것으로 보인다. [H₂SbMo₆O₂₄]⁵⁻에서 Sb-O간의 거리는 같은 경향을 보였다.

결정수 분자는 독립된 1개(분자당은 4개)를 일적으로 결정할 수가 있었으며, 이는 열 무게 분석(TG)의 결과와도 잘 일치하였다. 이 결정수 분자는 음이온중의 산소 원자와의 수소 결합 및 K⁺ 이온에 배위하고 있다. 3.1 Å 이내의 거리로 결정수 분자와 음이온의 산소 원자 사이의 수소 결합으로 볼 수 있는 것을 Table 4에 나타내었다. 이들의 수소 결합 형성 모양과 거리는 일반적으로 무리가 없다고 본다.

이 논문은 1991년도 교육부 지원 학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구 조성비에 의하여 연구된 부분이며, 연구비 지원에 감사를 드린다.

인 용 문 헌

1. Berzelius, J. *Pogg. Ann.* 1826, 6, 369, 380.

2. Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer-Verlag: Berlin, Germany, 1983.
3. Pope, M. T. *Comprehensive Coordination Chemistry*; G. Wilkinson *et al.*, Ed.; Pergamon Press: New York, U. S. A., 1987; Vol. 3, Chapter 38.
4. Pope, M. T.; Muller, A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 34.
5. Pope, M. T. *Progress in Inorganic Chemistry*; J. Stephen *et al.*, Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, U. S. A., 1991; Vol. 39.
6. 佐佐木行美, "ポリ酸の化学", 日本化学會編, 學會出版センター, 東京, 日本, 1993.
7. Yamase, T.; Naryke, H.; Sasaki, Y. *J. C. S. Dalton Trans.* 1990, 1678.
8. Fischer, J.; Ricard, L.; Weiss, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 3050.
9. Inagaki, K.; Kidani, Y. *Inorg. Chem.* 1986, 25, 1.
10. Ogawa, A.; Yamato, H.; Lee, U.; Ichida, H.; Kobayashi, A.; Sasaki, Y. *Acta Crystallogr.* 1988, C44, 1879.
11. Lee, U.; Sasaki, Y. *Bull. Korean Chem. Soc.* 1987, 8, 1.
12. Ogawa, A. 일본 동경대학 대학원 화학과 MS 학위 논문, 1983.
13. Johnson, C. K. *ORTEP II*, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, U. S. A., 1976.