

## [Ni(C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)<sub>3</sub>]-CrO<sub>4</sub>의 결정구조

김세환, 김승빈, 남궁해  
국민대학교 화학과

### The Crystal Structure of Tris(ethylenediamine)nickel(II)Chromate, [Ni(C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)<sub>3</sub>]-CrO<sub>4</sub>

Sei Hwan Kim, Seung Bin Kim and Hae Namgung  
Department of Chemistry, Kookmin University

#### 요 약

Tris(ethylenediamine)nickel(II)Chromate ([Ni(C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)<sub>3</sub>]-CrO<sub>4</sub>)단위 착이온 및 결정의 구조를 X-선 회절법으로 연구하였다. 이 결정은 준육방정계이고, 공간군은 P $\bar{3}$ 1c (군번호=163)이다. 단위세포길이는 a=9.027(2)Å, c=9.751(5)Å이며, Z=2, V=687.9(2)Å<sup>3</sup>, D<sub>c</sub>=1.714gcm<sup>-3</sup>, μ=21.635cm<sup>-1</sup>이다. 회절반점들의 세기는 흑연 단색화 장치가 있는 자동4축 회절기로 얻었으며 Mo-Kα X-선(λ=0.7107Å)을 사용하였다. 구조분석은 중원자법으로 풀었으며, 최소자승법으로 정밀화 하였고, 최종 신뢰도 값들은 342개의 회절반점에 대하여 R=0.029, R<sub>w</sub>=0.032, R<sub>all</sub>=0.049 및 S=1.018이었다. 크롬산 이온은 32점대칭 위치를 점하고 있어서, 산소들이 무질서하게 나타났다. 에틸렌디아민의 수소들과 크롬산이온의 산소들 사이에서는 축상 및 수평방향으로 다양하고 강한 수소교 결합을 하고 있다.

#### Abstract

The crystal structure of Tris(ethylenediamine)nickel(II)chromate has been determined by X-ray crystallography. Crystal data : a=9.027(2)Å, c=9.751(5)Å, pseudohexagonal P $\bar{3}$ 1c (space group=163), Z=2, V=687.9(2)Å<sup>3</sup>, D<sub>calc</sub>=1.714gcm<sup>-3</sup>, μ=21.635cm<sup>-1</sup>. The intensity data were collected with Mo-Kα radiation (λ=0.7107Å) on an automatic four-circle diffractometer with a graphite monochromator. The structure was solved by Patterson method and refined by full matrix least-square methods using unit weights. The final R and S values were R=0.029, R<sub>w</sub>=0.032, R<sub>all</sub>=0.049 and S=1.018 for 342 observed reflections. The chromate ions are located at position of point symmetry 32 and their oxygens are sixfold disordered in an unusual way. Extensive strong hydrogen bonds between complex cations and chromate anions are found in axial and equatorial directions.

## 1. 서론

에틸렌디아민과 같은 두자리 리간드를 세개 갖는 전위금속 이온들은  $\Lambda$ 와  $\Delta$ 의 형태이성질체를 갖는데, 이때 전자는 착이온의  $C_3$  축에서 보았을 때 왼손방향의 프로펠라 형태이며, 후자는 이와 반대방향이다. 아울러 각 리간드들이 금속이온과 함께 형성하는 오각 고리구조들은 평면구조가 아닌 *Gauche* 구조를 이루는데, 이때 탄소와 탄소사이의 결합축이 착이온의  $C_3$  축과 평행을 이루느냐 여하에 따라서  $\delta$  혹은  $\lambda$  형태로 표기한다.

따라서 착이온의 구조를 표기하기 위해서, 이들을 결합하면 다음과 같은 8가지 가능성이 있다:  $\Lambda\delta\delta$ ,  $\Lambda\delta\lambda$ ,  $\lambda\delta\lambda$ ,  $\Lambda\lambda\lambda$ ,  $\Delta\delta\delta$ ,  $\Delta\delta\lambda$ ,  $\Delta\lambda\lambda$ ,  $\Delta\lambda\lambda$ . 그러나 후자 네 가지 방법들은 전자 네가지 방법들의 거울상들이며, 입체 이성질체 쌍들은 같은 안정성을 갖기 때문에, 이 계열 착이온들의 입체구조들을 전자 네가지 표기법으로 표기하고 있다.<sup>1)</sup>

지금까지 밝혀진 구조들은 전자 네가지 구조에 속하는데, 특히 대부분이  $\Lambda\delta\delta$  구조를 하고 있다. 그러면 어느 구조가 안정하느냐를 설명하기 위해서 수소 결합의 성질<sup>1)</sup> 및 안정성 에너지<sup>2)</sup>를 비교하여  $\Lambda\delta\delta$ 이 가장 안정한 것으로 알려져 왔으나, 최근에는 충전구조 즉, 음이온의 크기의 영향<sup>3)</sup> 및 엔트로피 효과<sup>4)</sup>로  $\Lambda\delta\lambda$  구조가 가장 안정하다고 알려져 있다. 이러한 구조의 착화합물들로서는  $[\text{Cu}(\text{en})_3]\cdot\text{SO}_4^{5)}$ ,  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\cdot\text{SO}_4^{6)}$ 나  $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{HPO}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}^{7)}$  등이 강력하고 광범위하게 수소결합을 하고 있어서  $\Lambda\delta\delta$  구조를 하고 있으나,  $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{CH}_3\text{COO})_2^{3)}$ 나  $[\text{Ni}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{C}_4\text{N}_2\text{S}_2)_2]^{8)}$ 와 같은 착화합물들에서는 거의 미약한 수소결합을 하고 있지만 역시 같은 형태의 구조를 보여주고 있다. 따라서 이와같은 계열 착화합물들의 계속적인 연구검토가 필요하기 때문에 본 물질의 구조를 분석하였다.

## 2. 실험

$\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  2.38g(10mmol)과  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  2.942g(10mmol)을 각각 증류수 20mL에 용해시켜 혼합한뒤에 에틸렌디아민(98%) 1.98mL(30mmol)을 첨가하

고, 10분 뒤에 과량의 에틸렌디아민 3.96mL(60mmol)을 첨가하였더니, 오렌지색 침전물이 생성되었다. 이를 여과하여 건조한뒤에 끓는 물에서 재결정화하여 결정구조 분석에 적합한 단결정을 얻었다. 또한 직접  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$ 에  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 를 반응시켜 동일한 결정을 얻을 수 있었다. 이 과정에서 사용한 모든 시약은 Aldrich 제품들이다. 구조분석을 위하여, 결정의 선형측상을 회전축이 되도록 고니오메터헤드에 부착시켜, Enraf-Nonius CAD4 회절기에 고정 및 조절과정을 거쳐서, 포라로이드 필름법으로 21개의 회절반점들을 찾아서 강도를 측정하고 최소자승법으로 격자상수를 결정하였다. 결정 및 회절반점 수집에 대한 정보들을 Table 1a와 1b에 요약하였다. 수집한 회절반점 2581개를 조사하였을 때,  $h, h(2\bar{h})$  과  $00l$  반점들의  $l=2n+1$ 인 반점들이 계통적으로 부재하거나 미약하게 나타났다. 이 조건에 상응하는 공간군에는 6방정계의  $P63mc(186)$ ,  $P632c(190)$ ,  $P63/mmc(194)$ , 삼방정계의  $P31c(163)$  및  $P31c(159)$ 들이 해당하였다. 그러나 좌표 결정과정에서 공간군  $P31c(163)$ 이 선택되었다. 수집된 자료들을 SDP-Program package<sup>9)</sup>로 data reduction하였는데, 이때 표준반점들의 세기가 매 시간당 0.0007%씩 감소하였기 때문에, 이의 보정과 함께 Lorentz, Polarisation 및 Fo에 대한 흡수보정(Empirical absorption correction=DIFABS)도 0.845-1.106 범위에서 행하였다. 등가 회절반점들의 세기를 평균하기 위해서, 등가반점들의  $\sin\theta/\lambda$ 의 최대편차가 0.00415로 하여 평균하였을 때 회절반점 457개를 얻었다. 중원자 방법으로 중원자 및 질소 및 탄소좌표들을 모두 결정하였으며, 구조정밀화는 SDP-프로그램의 Weighting Scheme 3번인 Unit Weights를 이용하여  $I>0.5\sigma(I)$ 조건에 따르는 342회절반점을 이용하였다. 정사면체 구조인  $\text{CrO}_4^-$  이온의 2회전축이나 3회전축이 공간군의 3회전축과 일치하지 못하고 다소 벗어나 있기 때문에 산소좌표들이 무질서하게 나타났다. 즉, 각 산소원자들이 비대칭 공간내에 6개씩 나타나기 때문에 총 24개 좌표가운데서 점유도가 0.167인 4좌표들을 선택하였다. 이후 4개의 수소좌표들을 찾을 수 있었다. Ni, Cr, N 및 C의 비등방성 온도계수와 그외 원자들의 등방성온도계수와 함께 모든 원소들의 좌표들을 최종 정밀화 하였을 때  $R=0.029$ ,

R<sub>w</sub>=0.032, R<sub>all</sub>=0.049 및 S=1.018 이었다. 그의 구조 분석 자료들을 Table 1c에 요약하였다. 모든 원소들의 좌표 및 온도계수들을 Table 2에, Fo-Fc값들의 보충 자료들을 Table S1에 수록하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Table 2의 좌표로 계산한 결합거리 및 각들을 수소 결합거리들과 함께 Table 3a와 3b에 요약하였다. 이들

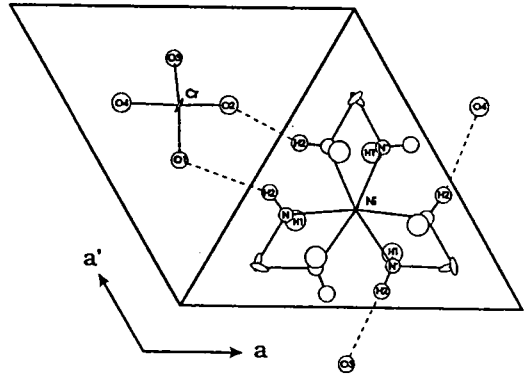


Fig. 1. [001] projection and equatorial hydrogen bonding scheme showing one asymmetric unit of the structure of [Ni(en)<sub>3</sub>]-CrO<sub>4</sub>.

좌표로 c-축에 수직으로 투영한 그림을 equatorial-수소결합들과 함께 ORTEP-프로그램<sup>10)</sup>으로 Figure 1에 작도하였는데, 이때 크롬산 이온의 무질서도는 생략하였으며, 아울러 [Ni(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 이온의 세개의 오각고리들의 대칭성을 식별할 수 있도록 N, N', N''만을 표기하였다. 그림에서 양이온과 음이온들이 각각 3회전축상에 놓여있으며, 이들이 각각 축을 따라서 번갈아 가면서 충전하고 있다. 크롬산이온의 2회전축의 하나가 결정학적 3회전축과 거의 일치한 것처럼 보이지만 사실은 2회전축이 3회전축으로부터 거의 5.5° 기울어져 있다. 그래서 크롬산이온의 산소원자들이 무질서하게 배열되어 있음에도 Table 2에서 보는바와 같이 정상적인 온도계수를 보여주고 있다. 두가지 이온들 사이에서 광범한 수소결합이 가능한데 질소나 탄소와 산소사이의 직접적 결합거리가 3.13Å로 제한하여 관찰 하였을때 4개의 산소가 각각 인접 질소와의 사이에 H1을 거쳐서 axial- 및 H2를 거쳐서 equatorial-방향으로 수소결합을 하고 있으며, 이때 질소, 수소 및 산소사이의 각들은 144° 와 170° 사이에 해당하였다(Table 3c). 이처럼 강력하고 광범위한 수소결합을 하고 있으며, Figure 1에서 볼 수 있는 바와같이 C-C결합축들이 모두 착이온의 3회전축에 거의 평형하다. 아울러 금속이온과 질소들 및 탄소들 사이에 구성되는 이면각(α)들이 모두 28.3(2)° 이고 또 탄소-탄소 결합축을 따라서 관찰하였을때 질소와 질소사이에서 나타나는 각(β)들이 모두

Table 1. Experiment data for the X-ray diffraction study.

a ; Crystal parameters		
a=9.027(2)Å	Crystal	=Yellow, Needle
c=9.751(5)Å	Formula	=NiCrO <sub>4</sub> C <sub>6</sub> N <sub>6</sub> H <sub>24</sub>
γ=120.00(1)°	Size	=0.066, 0.066, 0.396mm
V=687.9(2)Å <sup>3</sup>	SpaceGroup	=P31c(NSPG=163)
Z=2	Mol.Wt	=355.00
F(000)=372	Dcalc	=1.714 gcm <sup>-3</sup>
	μ	=21.635cm <sup>-1</sup>
b ; Data Collection		
Radiation	=Mo-Kα, 0.7107Å	
Monochromator	=Incident beam, Graphite	
UnitCell	=21 Reflections, 5.20 < 2θ < 31.6o	
Mode	=ω/2θ	
θrange	=2 < 2θ < 50o	
Standard Reflections	=0 0 2, 2 1 2, 1 1 0	
HKLrange	=H 10, K 10, L 0 11	
c ; Structure solution		
Correction	=Lorentz, Polarisation, Linear decay (averaging, 0.99993 on I) Empirical absorption correction (DIFABS) (0.848 -- -1.106)	
Reflection	=2581 total, 457 unique, 342 with I > 0.5 σ(I)	
Solution	=SDP package program (Patterson methods, Fourier maps)	
Refinement	=Full-matrix least square calculation	
Functionminimiz	=Σw( Fo  -  Fc ) <sup>2</sup>	
Weight	=Unit weights	
Parameterrefined	=12 Atoms, 55	
R <sub>w</sub> ,R <sub>all</sub>	=0.029, 0.032, 0.049	
Maximumshifte.s.d	=0.0	
Scalefactor(final)	=2.727	
Goodnessoffit	=1.018	
Δρ	=0 - 0.295 e/Å <sup>3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates and their thermal parameters.

Atom	x	y	z	B & U(1,1)					
Ni	0.667	0.333	0.250	0.0241(3)	U(1,1)	0.0231(5)	0	0	U(1,3)
CR	0.333	0.667	0.250	0.0282(4)	U(1,1)	0.0262(7)	0	0	U(1,3)
N	0.4610(4)	0.3121(4)	0.1300(4)	0.041(1)	0.048(2)	0.051(2)	0.025(1)	-0.011(2)	-0.002(2)
C	0.3047(5)	0.1580(6)	0.1730(5)	0.030(2)	0.053(2)	0.070(3)	0.018(1)	-0.011(2)	-0.013(2)
O1	0.244(2)	0.489(2)	0.159(2)	3.5(4)*					
O2	0.476(2)	0.668(2)	0.350(2)	4.3(4)*					
O3	0.393(2)	0.823(2)	0.140(2)	3.4(4)*					
O4	0.178(2)	0.671(3)	0.343(2)	4.6(4)*					
H1	0.479(5)	0.292(6)	0.053(4)	6(1)*					
H2	0.451(4)	0.386(4)	0.148(4)	3(1)*					
H3	0.207(5)	0.159(5)	0.144(4)	5(1)*					
H4	0.317(5)	0.064(5)	0.139(4)	6(1)*					

The form of the anisotropic displacement parameter is:  $\exp[-2\pi^2(h^2a^2U(1,1) + k^2b^2U(2,2) + l^2c^2U(3,3) + 2hkaU(1,2) + 2hlaU(1,3) + 2klbU(2,3))]$  where a,b, and c are reciprocal lattice constants.

56.4(3)<sup>o</sup> 인 점을 고려한다면 [Ni(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 이온의 공간배치구조는  $\Lambda\delta\delta\delta(\equiv\Delta\lambda\lambda\lambda)$ 로 표기 할 수 있다. 이러한 수소결합의 성질이나 공간배치구조는 서론에서 언급한 황산염들이나 인산일수소염들의 성질과 유사성을 보여주고 있다.

### 감사의 글

본 연구는 1995년도 국민대학교 학술연구비 지원으로 이루어 졌음.

### References

1. Raymond, K. N., Corfield, P. W. R. & Ibers, J. A. Inorg. Chem. 7(1968), 842
2. Corey, E. J. & Bailar, J. C. J. Amer. Chem. Soc. 81(1959), 2620
3. Cramer, R. E., Van Doore, W. & Huneke, J. T. Inorg. Chem. 15(1976), 529

Table 3. Bond distances (Å), bond angles (°) and hydrogen bonds with e.s.d.'s in parentheses.

a ; Bond distances (Å)							
Ni-----N		2.120(4)	N-----C	1.461(5)	C-----C'	1.506(5)	
CR-----O1		1.65(2)	CR-----O2	1.62(2)			
CR-----O3		1.63(2)	CR-----O4	1.69(2)			
N-----H1		0.80(4)	N-----H2	0.74(5)			
C-----H3		0.93(5)	C-----H4	0.96(5)			
b ; Bond angles (°)							
Ni-----N-----C			108.2(3)	N-----C-----C'			108.5(3)
N-----Ni-----N			81.4(2)	N-----Ni-----N'			92.5(5)
N-----Ni-----N''			94.4(4)				
O1-----CR-----O2			109.0(1)	O2-----CR-----O3			118.4(8)
O1-----CR-----O3			106.2(8)	O2-----CR-----O4			110(1)
O1-----CR-----O4			107.7(9)	O3-----CR-----O4			104.0(1)
c ; Possible hydrogen bonds							
Equatorial H-Bonds				Axial H-bonds			
N-(H2)-O1	3.10(2)	2.47(5)	144(3)	N-(H1)-O1	2.92(2)	2.13(4)	170(5)
N-(H2)-O2	2.70(3)	2.01(5)	155(3)	N-(H1)-O2	3.09(2)	2.29(5)	170(5)
N-(H2)-O3	2.81(1)	2.09(5)	164(3)	N-(H1)-O3	2.78(2)	2.08(4)	146(5)
N-(H2)-O4	3.12(2)	2.40(4)	162(3)	N-(H1)-O4	2.83(2)	2.08(4)	155(6)

Numbers in parentheses are estimated standard deviations in the least significant digits.

4. Gollogly, J. R., Hawkins, C. J. & Beattie, J. K.  
Inorg. Chem. 10(1971), 317
5. Cullen, D. L. & Lingafelter, E. C. Inorg. Chem.  
9(1970), 1858
6. Ul-Haque, M., Caughlan, C. N. & Emerson, K.  
Inorg. Chem. 9(1970), 2421
7. Duesler, E. N. & Raymond, K. N. Inorg. Chem.  
10(1971), 1486
8. Keum, C. M., Kim, C. H., Kim, C. S., Kwak, H.  
T., Kwon, M. H. & Namgung, H. Bull. Kor.  
Chem. Soc. 13(1992), 695
9. Frenz, B. A. Enraf-Nonius SDP-PLUS  
Structure Determination Package Version 3.0,  
Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands (1985).
10. Johnson, C. K. ORTEP, Report ORNL-3794,  
Oak Ridge National Laboratory,  
Tennessee, USA (1965)