

Dinitroethylenediamine Palladium(II)의 합성 및 결정구조 연구

남 궁 해*

국민대학교 자연대학 생명나노화학전공

Synthesis and Structure of Dinitroethylenediamine Palladium(II)

Hae Namgung*

Department of Bio & Nano-Chemistry, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

요 약

Dinitroethylenediaminepalladium(II), $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{NO}_2)_2$ 의 결정구조는 $a=7.425(3)$, $b=8.480(4)$, $c=11.885(2)\text{\AA}$, 사방정계(Orthorhombic), 공간군 $A2_1ma$, 공간군 번호 36이며, $Z=4$, $V=748.3(4)\text{\AA}^3$, $D_c=2.295\text{ gcm}^{-3}$, $\mu=2.457\text{ mm}^{-1}$ 이었다. 구조분석은 중금속법으로 풀었으며, 최소 자승법으로 정밀화하였고, 최종 신뢰도 값들은 377개의 회절반점에 대하여 $R_1=0.0306$, $R_w=0.0802$, $R_{\text{all}}=0.0320$, $S=1.166$ 이었다. 최종 분석한 착염의 결합거리와 각들은 기존에 알려진 해당 자료들에 상응하였다. 착염의 구조는 Reiset's salt type 유사체와 같은 일차원 구조로써 c 축을 따라서, Pd-Pd 거리가 $3.762(2)\text{\AA}$ 이고, 각 $\angle\text{Pd-Pd-Pd}$ 이 $161.41(5)^\circ$ 인 지그재그 사슬구조를 형성하고 있다. 사슬내에서나 사슬간에는 질소와 산소사이에 각각 $3.05(1)$ 과 $3.15(1)\text{\AA}$ 인 수소결합으로 연결되어 있다.

Abstract

The crystal structure of Dinitroethylenediaminepalladium(II), $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{NO}_2)_2$, has been determined by X-ray crystallography. Crystal data: $a=7.425(3)$, $b=8.480(4)$, $c=11.885(2)\text{\AA}$, Orthorhombic, $A2_1ma$ (Space Group No=36), $Z=4$, $V=748.3(4)\text{\AA}^3$, $D_c=2.295\text{ gcm}^{-3}$, $\mu=2.457\text{ mm}^{-1}$. 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 $R_1=0.0306$, $R_w=0.0802$, $R_{\text{all}}=0.0320$ and $S=1.166$ for the observed 377 reflections. Bond lengths and angles of palladium complex are similar to the previously reported data. The complex structure is one dimensional Reiset's salt type analogue showing zigzag chain of Pd-Pd length and angle of $3.762(2)\text{\AA}$ and $161.41(5)^\circ$. The complex molecules are linked through inter- and intramolecular hydrogen bonds of $3.05(1)$ and $3.15(1)\text{\AA}$ between oxygen and nitrogen.

1. 서 론

d-전자 여덟개를 가진 전위금속 착이온들의 구조는 평면구조를 이루고 있으며, 이들의 면간중첩을 통하여 일차원 원주를 형성한다. 이들은 모두 광학적 이색성을 보여주고, 전기적으로는 절연체로 부터 금속성 전기전도성에 이르기 까지 다양성을 보여주고 있다.¹⁻³⁾ 이 가운데 하나인 마그누스 착염 ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]_4$)은 두가지 착이온들이

번갈아 가면서 면간 중첩된 구조로써 중심 금속 이온들 사이의 결합거리가 3.25\AA 인 정규 혼성원주 (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 구조로써 $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2][\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3$ 나 $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)]_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_6$ 알려져 있다. 그러나 이들의 구조는 마그누스 착염형태가 아니며, 착음이온의 중심 금

속이온간 거리가 각각 3.41, 3.554(2) Å인 이중체 사이는 3.44, 3.885(2) Å 간격의 지그재그 선형구조를 하고 있다. 그래서 마그누스 형태가 기대되는 $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2][\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ 착염을 합성코저 하였으나 이때 형성된 Reiset's 형태인 $\text{Cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 유사체로 얻어진 $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{NO}_2)_2$ 의 결정구조를 분석하였다.

2. 실험

$\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Cl}_2$ 0.077 g(0.259 mmol)과 제조한 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}_8$ 0.1 g(0.259 mmol)을 각각

60°C, 10 mL 증류수에 용해 시킨후 혼합하여 제조한 하늘색 침전물인 $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{NO}_2)_2$ 이 생성되었다. 여과후 침전물을 25 mL $\text{H}_2\text{O} : \text{EtOH}=1 : 1$ 의 혼성용액에서 결정구조 분석에 적합한 0.07, 0.008, 0.434 mm 크기의 노란색의 단결정을 얻을 수 있었다. 이 과정에서 사용한 모든 시약은 Aldrich 제품들이었다. 회절반점을 Enraf-Nonius CAD4 회절기로 측정하기 위해서, 결정의 긴축이 회전축이 될 수 있도록 고니오메타 헤드에 부착시켜, 포라로이드 필름법으로 16개의 회절반점들을 찾아서 강도를 측정하고 최소자승법으로 격자상수를 결정하였다. 결정 및 회절반점 수집에 대한 정보

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

a. Crystal parameters	
$a = 7.425(3) \text{ \AA}$	Crystal = Pale Yellow
$b = 8.480(4) \text{ \AA}$	Formula = $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{NO}_2)_2$
$c = 11.885(2) \text{ \AA}$	Space Group = $A2_1ma$ (SG=36)
$\alpha = 90.00(3)^\circ$	Mol. Wt. = 258.52
$\beta = 90.00(3)^\circ$	$D_c = 2.295 \text{ gm}^{-3}$
$\gamma = 90.00(3)^\circ$	$\mu = 2.457 \text{ mm}^{-1}$
$Z = 4$	Crystal shape = needle
$F_{000} = 504$	Size = 0.07, 0.08, 0.425 mm
$V = 748.3(5) \text{ \AA}^3$	
b. Data Collection	
Radiation = Mo-K α , 0.71073 Å	
Monochromator = Graphite	
Unit Cell = 16 reflections, $4.02^\circ < 2\theta < 14.21^\circ$	
Mode = $\omega/2\theta$	
θ range = $0.997^\circ < \theta < 24.95^\circ$	
Standard Reflections = 0 2 2, -2 -2 2, 2 2 2	
HKL Range = H 0 8, K 0 10, L 0 14	
c. Structure solution	
Solution = WinGX v1.64.05, SHELX97	
Correction = Lorentz, Polarization, Linear decay (averaging, 0.99997 on 1)	
Reflection = Total 377, 363 with $I > 2.0\sigma(I)$	
Refinement method = Full-matrix least square on F	
Absorption correction type = Refdelf, Tmin = 0.3530, Tmax = 0.7710	
Data/restraints/parameters = 42	
Goodness of fit on F^2	= 1.166
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1^a = 0.0306$, $\omega R_2^b = 0.0802$
R indices (all data)	$R_1^a = 0.0320$, $\omega R_2^b = 0.0812$
Weight	$\omega = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0235P)^2 + 13.3569P]$
	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Largest diff. peak and hole = 0.947 and -0.538 e/\AA^3	

$$^a R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$^b \omega R_2 = \left[\frac{\sum [\omega(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [\omega(F_o^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Table 2. Atomic coordinates and their isotropic thermal parameters

	X	Y	Z	Ueq
Pd	0.4890(3)	0.03582(10)	0.0000	0.0238(3)
N1	0.5392(13)	0.2145(10)	0.1094(8)	0.039(3)
H1A	0.4886	0.1934	0.1765	0.047
H1B	0.6587	0.2256	0.1193	0.047
N2	0.5390(11)	-0.1267(11)	-0.1199(8)	0.035(2)
C1	0.461(3)	0.3634(12)	0.0613(10)	0.050(5)
H1C	0.3383	0.3756	0.0881	0.060
H1D	0.5302	0.4528	0.0881	0.060
O1	0.6666(15)	-0.1013(12)	-0.1839(9)	0.063(3)
O2	0.4467(12)	-0.2442(11)	-0.1334(8)	0.055(3)

들을 Table 1a 와 1b에 요약하였다. 수집한 회절반점 자료를 SDP-PLUS Program Package⁹⁾로 data reduction 하였는데, 이때 표준반점들의 세기가 매 시간당 -0.0016%씩 감소하였기 때문에, 이의 보정과 함께 Lorentz-Polarisation 보정하고, 등가 반점들의 세기를 평균하였을 때 반점 377 개를 얻었다. 이 자료와 WinGX,¹⁰⁾ SHELXL97-Program¹¹⁾을 이용하여, 중금속 방법으로 모든 원소들의 좌표들을 찾아서, 강도가 $2.0 \cdot \sigma(I)$ 보다 큰 363개의 회절반점을 이용하여 Pd, O, N, C 원소좌표들을 찾아서 비등방성 온도계수와 함께 정밀화 하였으나 두개의 산소원자들이 각각 큰 Anisotropic displacement 값과 Disorder로 나타나기 때문에, 이들 산소원자들은 등방성 온도계수로 정밀화하고, 계산한 H의 좌표와 등방성 온도계수를 고정하고 정밀화 하였으며, 이때 DIFABS(RefDelF type)¹²⁾로 흡수보정을 하였을 때, 최종 정밀화 결과는 $R=0.0306$, $R_w=$

0.0802 및 $S=1.166$ 이었다. 이들 구조분석 자료들을 Table 1c에 요약하였다. 모든 원소좌표를 Table 2에 수록하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 2의 좌표로 계산한 결합거리 및 각들을 Table 3에 요약하였는데, 착염의 해당 원소들의 결합거리들은 다른 염들의 해당 거리에 상응하였다.^{5,13)} 착화합물들의 격자내 배열을 ORTEP¹⁴⁾로 작도한 Fig. 1에서, 단위격자내의 착화합물들의 O2와 N1은 각각 인접한 착염 Stack 사이의 N1과 O2 사이에 3.15(1) Å인 수소결합으로 연결되어 있으며, 아울러 a-축을 따라서 Pd-Pd 거리가 일정한 3.762(2) Å, 각 $\langle \text{Pd-Pd-Pd} \rangle = 161.41(5)^\circ$ 인 지그재그로 결합되어 있는 사슬 구조는 Fig. 2와 같다. 이때도 역시 O2-N1=3.05(1) Å인 수소결합으로

Table 3. Selected bond length (Å), angles (°) and hydrogen bonds

Pd N1	2.031(8)	N1 C1	1.503(15)	C1 C1 ¹	1.46(2)
Pd N2	2.017(10)	N2 O1	1.234(13)	N2 O2	1.219(12)
Pd Pd ²	3.7619(15)	Pd Pd ³	3.7619(15)		
N1 Pd N1 ¹	79.6(5)	N1 Pd N2	158.2(4)	N1 Pd N2 ¹	91.4(4)
N2 Pd N2 ¹	89.9(5)	C1 N1 Pd	108.2(7)	N1 C1 C1 ¹	112.3(6)
O1 N2 O2	119.6(10)	O1 N2 Pd	117.2(8)	O2 N2 Pd	123.2(7)
Pd ² Pd Pd ³	161.41(5)				
D H A	DH	HA	DA	DHA	
N1 H1B O2 ²	0.90	2.15	3.050(12)	176.5	
N1 H1A O2 ¹	0.90	2.34	3.153(12)	150.0	

Symmetry code; ¹; x, 0.5 + y, 0.5 + z

²; 0.5 + x, -y, -z

³; -0.5 + x, -y, -z

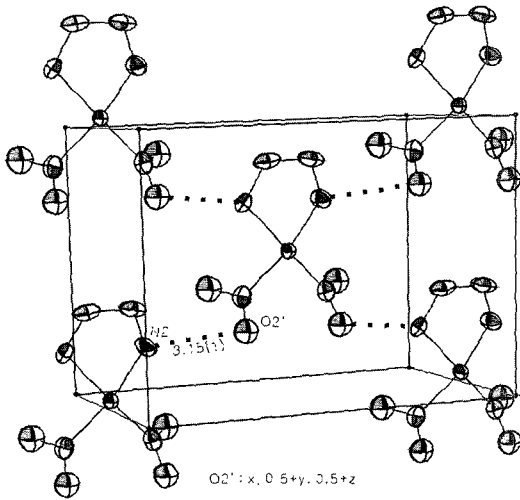


Fig. 1. A packing diagram for $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{NO}_2)_2$ in unit cell showing 50% probability displacement ellipsoids. Dashed lines indicate the hydrogen bonds.

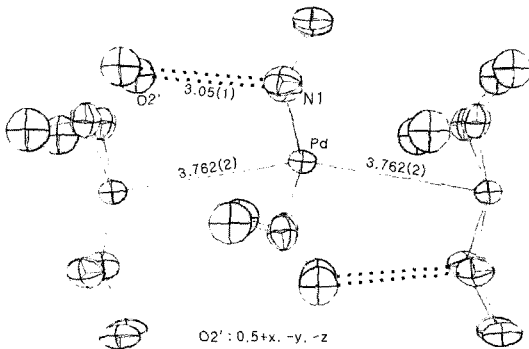


Fig. 2. Zigzag chain stack $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{NO}_2)_2$ showing 50% probability displacement ellipsoids. Dashed lines indicate the hydrogen bonds.

연결되어 있다. Pd-Pd 결합거리는 Magnus's salt⁴⁾의 3.25나, Reiset's type의 $\text{Cis-Pd}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)\text{Cl}_2$ ¹⁵⁾의 3.372(1) Å보다 현저히 크며, 선형이 아닌 지그재그 구조인 Magnus's type analogue인 $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)]$ ⁵⁾, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ ⁶⁾와 유사하다. 평면구조로 기대되는 착염의 N1, N1', N2, N2'로 구성된 최소자승면으로부터 Pd 0.372(5), Cl 0.58(3), O1 -0.95(2), O2 0.68(1) Å 편차를 보여주고 있다.

감사의 글

본 연구는 2004년도 국민대학교 학술연구비 지원으로 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) Interrante, L. V., Low-Dimensional Cooperative Phenomena, H. J. Keller edited, *NATO-ASI Series*, **B7**, 299 (1975).
- 2) Miller, J. S. and Epstein, A. J., *Prog. Inorg. Chem.*, **20**, 1 (1975).
- 3) Williams, J. M., *Adv. Inorg. Chem. & Radiochem.*, **26**, 234 (1982).
- 4) Atoji, M., Richardson, R. W. and Rundle, R. E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 3017 (1957).
- 5) Ko, K. Y., Namgung, H. and Han, S. G., *Kor. J. Cryst.*, **9**, 71 (1998).
- 6) Bekaroglu, O., Sharif, M. E., Endres, H. and Keller, J. K., *Acta Cryst.*, **B32**, 2983 (1976).
- 7) Milburn, H. W. and Truter, M. R., *J. Chem. Soc.*, (A), 1609 (1966).
- 8) James, D. W. and Nolan, M. J., *Aust. J. Chem.*, **26**, 1433 (1973).
- 9) Frenz, B. A., Enraf-Nonius *SDP-PLUS* Structure Determination Package Version 3.0, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands (1985).
- 10) Farrugia, L. J., *WinGX* V1.64.05, An Integrated System of Windows Program for Crystal Structure Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-ray Diffraction Data. Dept. of Chemistry, University of Glasgow, U.K. (1999).
- 11) Sheldrick, G. M., *SHELXL-97*: A Program for Structure Refinement, University of Goettingen, Germany (1997).
- 12) Walker, N. and Stuart, D., *Acta Cryst.*, **A39**, 158 (1983).
- 13) Blake, A. J., Gould, R. O., Johnson, B. F. G. and Parisini, E., *Acta. Cryst.*, **C48**, 1749 (1992).
- 14) Burnett, M. N. and Johnson, C. K., *ORTEP-III*, Report ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA (1996).
- 15) Namgung, H. and Keum, C. M., *J. Sci. Inst., Kookmin*, **8**, 71 (1990).