

N-Methylphenazinium-Tetracyanopalladate(II) Hydrate의 합성 및 결정구조 연구

남궁해* · 이현미

국민대학교 나노생명화학전공

Synthesis and Structure of N-Methylphenazinium- Tetracyanopalladate(II) Hydrate

Hae Namgung* and Hyun-Mi Lee

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

요 약

Bis(N-Methylphenazinium)-Tetracyanopalladate(II) · Hydrate ($C_{13}H_{11}N_2$)₂[Pd(CN)₄] · H₂O의 단위 착이온 및 결정의 구조들을 X-선 회절법으로 연구하였다. 이 결정은 사방정계이고 공간군은 P2₁/b(군번호=14)이다. 단위세포 a=9.783(4), b=10.788(4), c=13.666(4) Å, β=104.59(5), V=1392.9 Å³, Z=2, D_c=1.476 gcm⁻³, F(000)=632, μ=7.05 cm⁻¹이다. 구조분석은 중금속법으로 풀었으며, 최소자승법으로 정밀화 하였고, 최종 신뢰도 값들은 1930 회절반점에 대하여 R=0.0257, R_w=0.0732, R_{all}=0.0283 및 S=1.07 이었다. 두 이온들은 근본적인 평면구조로써, 이들의 충전구조는 착음이온을 두개의 양이온들이 거의 평행하게 둘러싸고 있는 삼중체들을 형성하고 있다. 양이온과 음이온들의 이면각은 10.16(4)°인 삼중체들이 b축을 따라서 배열되어 있다, 삼중체내 및 삼면체간의 면간거리들은 3.419(3)와 3.402(4) Å이었다.

Abstract

Crystal structure of Bis(N-Methylphenazinium)-Tetracyanopalladate(II)-hydrate has been determined by X-ray crystallography. Crystal data: ($C_{13}H_{11}N_2$)₂[Pd(cn)₄]·H₂O, Monocline, Space group P2₁/b(No=14), a=9.783(4), b=10.788(4), c=13.666(4) Å, β=104.59(5), Z=2, V=1392.9 Å³, D_c=1.476 gcm⁻³, F(000)=632, μ=7.05 cm⁻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=0.0257, R_w=0.0732, R_{all}=0.0283 and S=1.07 for 1930 observed reflections. Both cation and anion complexes are essentially planar and have dihedral angles of 10.16(4)°. The planar complex anions are sandwiched between slightly bent cations. The interplanar separations in one triad and between two triads are 3.419(3) and 3.402(4) Å, respectively. The triads are stacked along b-axis.

1. 서 론

평면구조를 갖는 d⁸-전이금속 착이온이나 유기라디칼 이온들은 여러가지 형태로 면간중첩을 통해서 일차원 충전구조를 형성한다.¹⁾ 결합하는 상대이온들의 종류, 산화도 및 충전구조 여하에 따라서 물리적 성질들은 비등방성을 보여주고 있다.²⁾ 특히

나, 전기전도성은 일차원 축을 따라서 반도체 내지는 금속성 성질을 보여주고 있어서 흥미를 끌어들인다.³⁻⁵⁾ 전이금속 착이온과 유기라디칼 이온사이에 형성되는 전하이동 착염가운데 (TTT)[Pt(mnt)₂]⁶⁾ 과 (TTT)_{1,2}[Ni(mnt)₂]⁷⁾(TTT=TetraThiaTetracene)의 구조는 안 알려져 있지만 비전도성이 각각 1과 3 × 10³ Ωcm⁻¹인 금속성 전기전도성을 보여주고 있다.

반면에 유기라디칼 이온 NMP(NMP=N-Methyl-Phenazinium radical ion)과 리간드가 mnt(mnt= maleonitriledithiolate ion)인 금속착이온 사이에 형성된 NMP₂[Ni(mnt)₂]⁸⁾ 및 NMP₂[Cu(mnt)₂]⁹⁾의 비전도성은 10⁻³ Ωcm⁻¹인 반도체 성질을 보여주고 있다. 이들 물질의 결정구조들은 착음이온 전후로 유기라디칼이온이 중첩된 삼중체들이 또다시 중첩된 일차원 구조를 하고 있다. 본 과제에서는 리간드가 시아노 이온인 금속착이온 Pd(cn)₄⁻²과 NMP 양이온 사이에 형성되는 착염 NMP₂[Pd(cn)₄]·H₂O의 결정구조를 분석 하였다.

2. 실험

출발물질 NMP·CH₃SO₄¹⁰⁾와 K₂[Pd(cn)₄]¹¹⁾을 각각 제조하여, 이들 0.2 g(0.652 mmol)과 0.1 g(0.326 mmol)을 75°C의 증류수 각각 10 ml에 용해, 반응시켜서 얻었다. 이때 사용한 모든 시약은 Aldrich 사 제품이었다. 단결정은 결정구조 결정에 적합한 선형결정 이었다. 결정구조 분석을 위해서 결정의 선형축상을 회전축이 되도록 고니오메터 헤드에 부착시키고, Enraf-Nonius CAD4 회절기에 고정 및 조절과정을 거쳐서, 20개의 회절반점 강도를 측정하고 최소사승법으로 격자상수를 결정하였다. 결정 및 회절반점 수집에 대한 정보들을 Table 1a와 1b에 요약하였다. 수집한 회절반점 4100개의 계통적인 부재를 조사할때 공간군 P2₁/b(군번호 14)이었다. 이 반점들을 SDP-PLUS Program package¹²⁾로 data reduction 하였는데, 이때 표준반점들의 세기가 매 시간당 0.11%씩 감소하였기 때문에 이의 보정과 함께 증가 반점들의 세기를 평균하였을때 반점 1930개를 얻었다. 이 자료와 WinGX,¹³⁾ SHELXL97-Program¹⁴⁾을 이용하여 중금속법으로 모든 원소들의 좌표들을 찾아서 강도가 2.0·σ(I)보다 큰 1766 반점으로 모든원소들의 좌표와 함께 수소원자의 등방성을 포함하여 모든 원소들의 비등방성 온도계수들을 정밀화하였으며, 이때 DIFABS(RefDelF type)¹⁵⁾로 흡수보정 하였다. 이때 R=0.0257, Rw=0.0759 및 S=1.07이었다. 이들 구조분석 자료들을 Table 1에 요약하였다. 수소원자들을 제외한 모든원자들의 좌표를 Table 2에 수록

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

a: Crystal Parameter	
a=9.783(4) Å	Crystal=Brown, Needle
b=10.788(4) Å	Formula=PdC ₃₀ N ₈ OH ₂₄
c=13.666(4) Å	Space Group=P2 ₁ /b (No=14)
γ=104.59(5) ^o	Mol. Wt.=618.97
V=1392.9 cm ³	Dc=1.476 gcm ⁻³
Z=2	μ=7.05 cm ⁻¹
F ₍₀₀₀₎ =632	
b: Data Collection	
Radiation=Mo-Kα, 0.7107 Å	
Monochromator=Incident beam, Graphite	
Unit Cell=20 Reflections, 7.82-22.85 ^o	
Mode=θ/2θ	
2θ range (°)=2-46 ^o	
Standard Reflections=0 5 -2, -2 3 -6, 4 0 0	
HKL ranges=H(0 to 11), K(-10 to 10), L(-14 to 14)	
c: Structure Solution	
Solution=WinGX v1.64.05, SHELX97	
Correction=Lorentz, Polarization, Linear decay (averaging, 1.01068 on I), -0.110%/hr	
Reflection=Total 1930, 1766 with I>2.0σ(I)	
Refinement method=Full-matrix least square on F ²	
Absorption correction type=DIFABS(RefdelF), T _{min} =0.449, T _{max} =0.819	
Extinction correction=none	
Parameters refined=239	
Final R indices [I>2σ(I)] R ₁ ^a =0.0257, ωR ₂ ^b =0.0732	
R indices [I>2σ(I)] R ₁ ^b =0.0283, ωR ₂ ^b =0.0759	
Maximum shift e.s.d=0.00	
Goodness of fit on F ² =1.07	
Weight ω=1/[σ ² (F _o ²)+(0.0472P) ² +0.3418P]	
where P=(F _o ² +2F _c ²)/3	
Largest diff. peak and hole=0.344 and -0.299 e/Å ³	

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

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

하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 2의 좌표로 계산한 결합거리 및 각들을 Table 3에 수록하였다. (Et₂NH₂)₂[Pd(cn)₄]¹⁶⁾ (Et₂NH₂=Diethylammonium), Tl₄[Pt(cn)₄]CO₃¹⁷⁾나 부분적으로 산화된 백금 시아노 착화합물^{18,19)}의 알려진 시아나이드 리간드의 탄소와 질소사이의 거리는 1.16 Å이었으나 본 물질의 해당 거리는

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic thermal parameters of all atoms

	X	Y	Z	Ueq
Pd	0	0	0	0.0375(2)
C1	0.0081(2)	-0.1461(3)	0.1007(2)	0.0469(6)
C2	-0.0440(2)	-0.1554(3)	-0.0988(2)	0.0460(6)
N1	0.0120(2)	-0.2327(3)	0.1554(2)	0.0656(6)
N2	-0.0639(2)	-0.2444(2)	-0.1552(2)	0.0616(6)
C3	0.2607(3)	-0.1075(5)	-0.1918(2)	0.0697(8)
N3	0.28840(17)	-0.0915(2)	-0.0858(1)	0.0427(5)
C4	0.2741(2)	-0.2068(3)	-0.0268(2)	0.0433(6)
C5	0.2193(2)	-0.3469(3)	-0.0580(2)	0.0590(7)
C6	0.2105(4)	-0.4546(4)	0.0068(3)	0.0696(12)
C7	0.2570(2)	-0.4331(3)	0.1026(3)	0.0631(7)
C8	0.3092(2)	-0.3010(3)	0.1348(2)	0.0539(7)
C9	0.3171(2)	-0.1827(2)	0.0730(2)	0.0400(5)
N4	0.3650(2)	-0.0532(2)	0.1094(1)	0.0416(5)
C10	0.3697(2)	0.0579(2)	0.0512(2)	0.0380(6)
C11	0.4162(2)	0.1964(3)	0.0902(2)	0.0487(6)
C12	0.4213(3)	0.3108(3)	0.0338(3)	0.0570(7)
C13	0.3834(3)	0.2945(3)	-0.0638(3)	0.0627(8)
C14	0.3405(3)	0.1653(3)	-0.1064(2)	0.0542(7)
C15	0.3308(2)	0.0427(3)	-0.0495(2)	0.0392(6)
O	-0.0161(3)	0.4827(3)	0.2496(3)	0.0730(8)

1.14 Å을 보여주고 있다. NMP양이온의 결합거리 및 각들은 이미 알려진 NMP와 TCNQ(7,7,7,7-Tetracyanoquinodimethane) 또는 이의 유도체 사이

에 형성되는 착화합물들의 구조와 근본적으로 같다. 이들 평면 이온들의 이면각과 평면성을 보기 위해서 Least square plane을 계산하였을때 C3 0.179(4), N3 0.046(2), C6 -0.125 Å의 큰 편차를 보여주는데 특히 메틸기의 편차가 크다. 두가지 이온들의 이면각은 10.16(4)°로써 앞에서 언급한 NMP₂[Cu(mnt)₂]⁹⁾의 2.1°보다 평형성이 크게 벗어나 있다. 아울러 양이온의 메틸기와 두질소 원자를 포함하는 두 면사이의 각은 4.21(6)°로써 NMP₂[Cu(mnt)₂]⁹⁾, NMP₂[Ni(mnt)₂]⁸⁾들의 해당 각들 2.05°나 4°에 해당하였다. 단위세포내 성분이온들의 충전구조를 이해할수 있도록 ORTEP²⁰⁾로 Fig. 1에 작도하였다. 알려진 구조처럼, Pd(CN)₄⁻² 음이온의 앞과 뒷면에 두개의 NMP 양이온들이 중첩된 삼중체를 형성하고, 이들이 또다시 번갈아 배열된 일차원 구조로 형성되어 있다. 삼중체의 면간 평균거리가 3.419(3) Å이고, 삼중체사이의 면간거리는 3.402(4) Å로써 a-축을 따라 배열되어 있다. 이들 면간거리들은 상기 물질들의 해당 거리에 상응 하였다. 그림에서 보는바와 같이 b축 상에 놓여있는 Pd(CN)₄⁻² 이온들은 시아나이드의 두 질소와 물분자의 산소와 사이에 각각 3.007(4), 2.973(4) Å의 수소결합으로 서로 연결되어 있다.

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

Pd	C1	1.999(3)	C8	C9	1.416(4)	Pd	C2	1.997(3)	C9	N4	1.335(3)
C1	N1	1.138(3)	C10	C11	1.422(3)	C2	N2	1.140(3)	C10	C15	1.435(4)
C3	N3	1.480(3)	N4	C10	1.336(3)	C4	C5	1.412(4)	C11	C12	1.347(4)
C4	C9	1.441(4)	C12	C13	1.392(5)	C4	N3	1.362(4)	C13	C14	1.360(4)
C5	C6	1.359(5)	C14	C15	1.409(4)	C6	C7	1.399(5)	C15	N3	1.367(3)
C7	C8	1.344(4)									
C1	Pd	C2	88.2(1)	C11	C10	N4	118.7(2)	Pd	C1	N1	177.6(2)
C15	C10	N4	122.4(2)	Pd	C2	N2	177.1(2)	C12	C11	C10	120.3(3)
C5	C4	C9	118.9(3)	C11	C12	C13	120.3(3)	C5	C4	N3	123.7(3)
C12	C13	C14	122.5(3)	C9	C4	N3	117.4(2)	C13	C14	C15	119.2(3)
C4	C5	C6	118.9(3)	C10	C15	C14	118.9(2)	C5	C6	C7	122.8(3)
C10	C15	N3	117.8(2)	C6	C7	C8	119.8(3)	C14	C15	N3	123.3(2)
C7	C8	C9	120.8(3)	C3	N3	C4	121.0(3)	C4	C9	C8	118.7(2)
C3	N3	C15	117.8(2)	C4	C9	N4	122.6(2)	C4	N3	C15	121.2(2)
C8	C9	N4	118.7(2)	C9	N4	C10	118.3(2)	C11	C10	C15	118.9(2)
D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A	Sym. Code				
O	H13	N1	0.66(4)	2.36(4)	3.007(4)	166(4)	x, 1.0+y, z				
O	H12	N2	0.71(3)	2.35(4)	2.973(4)	149(4)	-x, -y, -z				

감사의 글

본 연구는 2006년도 국민대학교 학술연구비 지원으로 이루어 졌습니다.

인용문헌

- 1) Atoji, M., Richardson, J. W. and Rundle, R. E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 3017 (1957).
- 2) Yamada, S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1579 (1951).
- 3) Miller, J. and Epstein, A. J., "Synthesis and properties of low-dimensional materials", *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **313**, 1 (198).
- 4) Keller, H. J., "Chemistry and physics of one-dimensional metals", *Plenum Press*, **B25**, 1 (1977).
- 5) Bekaroglu, O., Sharif, M. E., Endres, H., Keller, H. J. and Namgung, H., *Acta Cryst.*, **B32**, 2 983 (1976).
- 6) Wheland, R. C. and Gilson, J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3916 (1976).
- 7) Interrante, L. V., Bray, K. W., Jr. Hart, H. R., Kasper, J. S., Piacente, P. A. and Watking, G. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3523 (1977).
- 8) Endres, H., Keller, H. K., Moroni, W. and Noethe, D., *Acta Cryst.*, **B35**, 353 (1979).
- 9) Kuppusamy, P., Ramakrishna, B. L. and Manoharan, P. T., *Inorg. Chem.*, **23**, 3886 (1984).
- 10) Vivian, D. L., *J. Org. Chem.*, **21**, 822 (1956).
- 11) Werner, A., *Z. Anorg. Allge. Chem.*, **12**, 53 (1896).
- 12) Frenz, B. A., Enraf-Nonius **SDP-PLUS** Structure Determination Package Version 3.0, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands (1985).
- 13) 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).
- 14) Sheldrick, G. M., **SHELXL-97**: A Program for Structure Refinement, University of Goettingen, Germany (1997).
- 15) Walker, N. and Stuart, D., *Acta Cryst.*, **A39**, 158, (1983).
- 16) Jerome-Lerutte, S., *Acta. Cryst.*, **B27**, 1624 (1971).
- 17) Beno, M. A., Rotelia, F. J., Jorgensen, J. D. and Williams, J. M., *Inorg. Chem.*, **20**, 1802 (1981).
- 18) Kobayashi, A., Kondo, H., Sasaki, Y., Kobayashi, H., Underhill, A. E. and Watkins, D. M., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **55**, 2074 (1982).
- 19) William, J. M. and Musselman, R. L., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 186 (1977).
- 20) Burnett, M. N. and Johnson, C. K., **ORTEP-III**, Report ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA (1996).