

## [Ni(C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)<sub>3</sub>] · Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 결정구조

김세환, 김승빈, 남궁해\*

국민대학교 화학과

### The Crystal Structure of Tris(ethylenediamine)nickel(II) -Dichromate, [Ni(C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)<sub>3</sub>] · Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Sei Hwan Kim, Seung Bin Kim, and Hae Namgung\*

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

#### 요 약

Tris(ethylenediamine)nickel(II) Dichromate ([Ni(C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)<sub>3</sub>] · Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) 착화합물 및 결정의 구조를 X-선 회절법으로 연구하였다. 이 결정은 단사정계이고, 공간군은 P2<sub>1</sub>/b(군번호=14)이다. 단위 세포길이는 a=8.268(2), b=13.865(2), c=14.921(2)Å, γ=102.04(2)°, V=1672.9(5)Å<sup>3</sup>, Z=4, D<sub>c</sub>=1.806gcm<sup>-3</sup>, μ=24.05cm<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 하였을 때, 최종 신뢰도 값들은 2248개의 회절반점에 대하여 R=0.045, R<sub>w</sub>=0.051, R<sub>all</sub>=0.059 및 S=2.171이었다. 니켈 착이온 가운데 하나의 에틸렌디아민 고리중에서 두개의 탄소원자가 무질서하게 상호교차하는 네개의 원자로 나타났다. 무질서한 에틸렌디아민의 두가지 고리구조들의 α- 과 β-각들이나 수소결합들을 고려 하였을 때 Ni-착이온의 입체구조는 Λδδδ-와 Λδδλ-구조들의 무질서배열로 보아진다.

#### ABSTRACT

The crystal structure of Tris(ethylenediamine)nickel(II) Dichromate has been determined by X-ray crystallography. Crystal data: a=8.268(2), b=13.865(2), c=14.921(2)Å, γ=102.04(2)°, V=1672.9(5)Å<sup>3</sup>, Z=4, Monocline, P2<sub>1</sub>/b (space group No.=14), D<sub>calc</sub>=1.806gcm<sup>-3</sup>, μ=24.05cm<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=0.045, R<sub>w</sub>=0.051, R<sub>all</sub>=0.059 and S=2.027 for 2248 observed reflections. The two carbon atoms of a ring of Ni(en)<sub>3</sub>-ion were split into crossed four atoms. In consideration of α- and β-angles of two rings of a disordered

ethylenediamine of  $\text{Ni(en)}_3$ -ion and the hydrogen bonds between  $\text{Ni(en)}_3$ -cation and  $\text{Cr}_2\text{O}_7$ -anion, the configuration of  $\text{Ni(en)}_3$ -ion is assumed to be disordered with  $\Lambda\delta\delta\delta$  and  $\Lambda\delta\delta\lambda$ .

## 1. 서 론

에틸렌디아민과 같은 두자리 리간드를 세개 갖는 전위금속 이온들은  $\Lambda$ 와  $\Delta$ 의 형태이성질체를 갖는다. 아울러 금속착이온의 에틸렌디아민 오각 고리구조들은 평면구조가 아닌 *Gauche* 구조를 이루기 때문에 탄소와 탄소사이의 결합축이 착이온의  $\text{C}_3$ 축과 평형을 이루느냐 여하에 따라서  $\delta$  혹은  $\lambda$ 형태로 표기한다.

따라서 착이온의 구조를 표기하기 위해서, 이들을 결합하였을 때 네가지 거울상들을 제외하면 다음  $\Lambda(\delta\delta\delta)$ ,  $\Lambda(\delta\delta\lambda)$ ,  $\Lambda(\delta\lambda\lambda)$  및  $\Lambda(\lambda\lambda\lambda)$  등 네가지 방법의 어느 한가지에 대응한다.<sup>1)</sup> 지금까지 구조가 밝혀진  $\text{Ni(en)}_3 \cdot \text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Co(en)}_3 \cdot \text{Br}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}^{3)}$ 와 같은 많은 착화합물들의 입체구조는  $\Lambda(\delta\delta\delta)$ 이지만, 전자물질의 세가지 고리구조의  $\alpha$ -과  $\beta$ -각들이 모두 같은데 반하여 후자의 그들은 일부가 다르다. 그외에  $\Lambda(\delta\lambda\lambda)$ -와  $\Lambda(\delta\delta\lambda)$ -구조들을 동시에 가진  $\text{Cr(en)}_3 \cdot \text{Ni}(\text{CN})_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}^{4)}$ ,  $\Lambda(\delta\delta\lambda)$ - $\text{Ru(en)}_3 \cdot \text{ZnCl}_4^{5)}$ 와  $\Lambda(\lambda\lambda\lambda)$ - $\text{Cr(en)}_3 \cdot \text{Co}(\text{CN})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{6)}$ 들도 알려져 있다. 이러한 여러가지 입체구조들 가운데 어느 구조가 안정하느냐를 설명하기 위해서 수소결합의 성질<sup>1)</sup> 및 안정성 에너지<sup>7)</sup>를 비교하여  $\Lambda\delta\delta\delta$ 이, 음이온 크기의 영향<sup>8)</sup> 및 엔트로피 효과<sup>9)</sup>로  $\Lambda\delta\delta\lambda$ 구조가 가장 안정하다고 알려져 있다.  $[\text{Cu}(\text{en})_3] \cdot \text{SO}_4^{10)}$ ,  $[\text{Ni}(\text{en})_3] \cdot \text{SO}_4^{11)}$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_3] \cdot (\text{HPO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}^{12)}$ 나  $[\text{Ni}(\text{en})_3] \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{8)}$  착화합물들에서 착이온의 질소와 반대이온의 산소원자사이의 수소결합거리를  $3.0\text{\AA}$  이라고 가정하였을때, 모두가 다섯 개의 강력한 수소결합들을 하고 있어서  $\Lambda\delta\delta\delta$ 로 표시하고 있다.  $[\text{Ni(en)}_3] \cdot [\text{Ni}(\text{C}_4\text{N}_2\text{S}_2)_2]^{13)}$ 와 같은 착화합물에서는 같은 착이온 구조를 갖었음에도 불구하고

$3.2\text{\AA}$  이내에서는 수소결합을 발견할 수 없다. 그러나  $\text{Ni(en)}_3 \cdot [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2 \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{SO}^{14)}$ 에서는  $3.0\text{\AA}$  이내에 2개의 수소결합이 나타나고 있으나  $\Lambda\delta\delta\lambda$ -구조를 보여주고 있다. 따라서 본란에서는 반대이온의 크기나 수소결합능력의 여부가 착이온의 입체구조에 미치는 영향을 검토하는 가운데 본 물질의 구조를 분석하였다.

## 2. 실 험

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  2.38g(10mmol)과 에틸렌디아민(98%) 1.98ml(30mmol)을 녹인 각 수용성 용액을 만들어 섞어서 보라색 침전물  $\text{Ni(en)}_3 \cdot \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 을 제조하였다.

이 침전물 0.69g(2mmol)과  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0.59g(2mmol)들을 각각 수용성 용액을 만들어 혼합한 붉은 용액을 냉각시켜 결정구조 분석에 적합한 붉은색 단결정을 얻었다. 이 과정에서 사용한 모든 시약은 Aldrich 제품들이다. 구조분석을 위하여, 결정의 선형축상을 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 1a 와 1b에 요약하였다. 수집한 회절반점 3200개를 조사하였을때, 계통적인 회절반점들의 조건에 따라서 공간군  $\text{P2}(1)/b(14)$ 이 선택되었다. 수집된 자료들을 SDP-Program package<sup>15)</sup>로 data reduction하였는데, 이때 표준반점들의 세기가 매시간당 0.0212%씩 감소하였기 때문에, 이의 보정과 함께 Lorentz, Polarisation 및 Fo에 대한 흡수보정(Empirical absorption correction=DIFABS)도 0.846-1.119범위에서 행하였다. 등가 회절반점들의 세기

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

A ; Crystal parameters		
a=8.268(2) Å	Crystal	=Red, Needle
b=13.865(2) Å	Formula	=NiCr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> C <sub>6</sub> N <sub>6</sub> H <sub>24</sub>
c=14.921(2) Å	Size	=0.24, 0.17, 0.63mm
γ=102.04(2) <sup>0</sup>	Space Group	=P2 <sub>1</sub> /b(NSPG=14)
V=1672.9(5) Å <sup>3</sup>	Mol. Wt	=455.0
Z=4	Dcalc	=1.806 gcm <sup>-3</sup>
F(000)=936.0	μ	=24.05cm <sup>-1</sup>
B ; Data Collection		
Radiation	=Mo-Kα, 0.71073 Å	
Monochromator	=Incident beam, Graphite	
Unit Cell	=21 Reflections, 5.03<2θ<12.23 <sup>0</sup>	
Mode	=ω/2	
θrange	=2<2θ<50 <sup>0</sup>	
Standard Reflections	=2 0 0, 2 0 0, 0 3 7	
HKL range	=H 9 9, K 0 17, L 0 16	
C ; Structure solution		
Correction=Lorentz, Polarisation, Linear decay		
(averaging, 1.00201 on I)		
Empirical absorption correction (DIFABS)		
(0.846-1.119)		
Reflection=3200 total, 3070 unique, 2248 with I > 6σ(I)		
Solution=SDP package program(Patterson methods, Fourier maps)		
Refinement=Full-matrix least square calculation		
Function minimized	=Σω( F <sub>o</sub>   -  F <sub>c</sub>  ) <sup>2</sup>	
Weight	=Unit weights	
Parameter refined	= 24 Atoms, 217	
R, R <sub>w</sub> , R <sub>all</sub>	=0.045, 0.051, 0.059	
Maximum shift e.s.d.	=0.01	
Scale factor(final)	=2.027	
Goodness of fit	=2.171	
Δρ	=0.642 e/Å <sup>3</sup>	

를 평균하기 위해서, 등가반점들의  $\sin\theta/\lambda$ 의 최대편차가 0.0001로 하여 평균하였을때 회절반점 3070개를 얻었다. 중원자 방법으로 중금속 좌표를 찾았다. 이때 구조정밀화는 SDP-프로그램의 Weighting Scheme 3번인 Unit Weights를 이용하여  $I > 6.0\sigma(I)$  조건에 따르는 2248 회절반점을 이용하였다. 이후 SHELXL<sup>16)</sup>로 나머지 가벼운 모든 원자들의 좌표들을 찾을 수 있었다. 그러나, Ni(en)<sub>3</sub>-이온 가운데 하나의 에틸렌디아민이 무질서하게 배열하고 있어서 탄소 5번과

6번이 각각 2개의 좌표로 분리되어 나타났다. 이들 좌표를 포함한 모든 좌표들을 찾아서 SDP-프로그램으로 흡수보정하고, 비등방성 온도계수들을 정밀화하여 얻은 결과는 Table 1c에 요약하였다. 모든 원소들의 좌표 및 온도계수들을 Table 2에, 비등방성 온도계수 및 F<sub>o</sub>-F<sub>c</sub> 값들의 보충자료들을 Table S1 및 S3에 각각 수록하였다. 무질서하게 배열된 에틸렌디아민의 탄소들을 제외한 원소들의 수소좌표들을 계산하여 Table S2에 수록하였다.

**Table 2.** Atomic coordinates and their isotropic thermal parameters

Atom	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
Ni	0.25362(9)	0.21954(5)	0.31588(5)	2.17(1)
N1	0.2279(7)	0.0977(4)	0.4044(4)	3.0(1)
C1	0.3866(9)	0.0647(5)	0.4069(6)	3.9(2)
C2	0.5299(9)	0.1546(5)	0.4032(5)	3.7(2)
N2	0.5088(6)	0.2099(4)	0.3197(4)	2.9(1)
N3	0.2784(7)	0.3239(4)	0.4254(4)	2.9(1)
C3	0.1233(9)	0.3635(5)	0.4267(5)	3.8(2)
C4	-0.0223(9)	0.2779(5)	0.4128(5)	3.6(2)
N4	-0.0006(6)	0.2277(4)	0.3268(4)	2.7(1)
N5	0.2999(7)	0.3307(4)	0.2165(4)	2.8(1)
C5(av)	0.285	0.284	0.128	4.0
C6(av)	0.230	0.185	0.120	4.0
C5'	0.324(2)	0.279(1)	0.1317(9)	3.8(3)
C5''	0.245(2)	0.290(1)	0.125(1)	4.3(2)
C6'	0.186(2)	0.187(1)	0.1248(8)	3.4(3)
C6''	0.273(2)	0.184(1)	0.115(1)	4.7(3)
N6	0.2060(7)	0.1253(4)	0.2010(4)	3.1(1)
Cr1	-0.1760(1)	0.08294(7)	0.34166(7)	2.80(2)
O1	-0.1637(7)	0.0137(4)	0.4025(4)	4.3(1)
O2	-0.2319(8)	-0.1787(4)	0.4016(4)	5.1(1)
O3	0.0023(6)	-0.0786(4)	0.2965(4)	5.0(1)
O4	-0.3252(7)	-0.0869(4)	0.2570(4)	5.3(1)
Cr2	0.6699(1)	0.49835(8)	0.33257(8)	3.04(2)
O5	0.4935(7)	0.5277(5)	0.3253(5)	6.3(2)
O6	0.6746(9)	0.4399(5)	0.4229(4)	6.9(2)
O7	0.8195(9)	0.5894(5)	0.3254(5)	7.4(2)

Anisotropically refined atoms are given in the form of the isotropic equivalent displacement defined as:

$$(4/3) \times [a_2 \times B(1, 1) + b_2 \times B(2, 2) + (C_2 \times B(3, 3) + ab(\cos \gamma) \times B(1, 2) + ac(\cos \beta) \times B(1, 3) + bc(\cos \alpha) \times B(2, 3))]$$

**Table S1.** Anisotropic thermal parameters of nonhydrogen atoms -B's

Name	B(1, 1)	B(2, 2)	B(3, 3)	B(1, 2)	B(1, 3)	B(2, 3)	Beq.
Ni	2.06(2)	2.28(3)	2.18(3)	0.50(2)	-0.08(3)	0.12(3)	2.17(1)
N1	3.0(2)	3.1(2)	2.9(2)	0.5(2)	-0.2(2)	1.0(2)	3.0(1)
C1	3.5(3)	3.4(3)	4.8(4)	1.0(2)	0.0(3)	1.3(3)	3.9(2)
C2	3.2(3)	4.3(3)	3.7(3)	1.2(2)	-0.8(3)	0.6(3)	3.7(2)
N2	2.5(2)	3.0(2)	3.3(2)	0.8(2)	-0.2(2)	0.6(2)	2.9(1)
N3	3.0(2)	3.0(2)	2.8(2)	0.5(2)	0.1(2)	-0.5(2)	2.9(1)
C3	3.5(3)	4.0(3)	3.9(3)	1.3(2)	-0.1(3)	-1.2(3)	3.8(2)
C4	3.0(3)	4.4(3)	3.3(3)	0.9(2)	0.5(2)	-0.8(3)	3.6(2)
N4	2.1(2)	3.3(2)	2.8(2)	0.8(2)	-0.0(2)	-0.5(2)	2.7(1)
N5	3.1(2)	2.9(2)	2.4(2)	0.5(2)	0.3(2)	0.6(2)	2.8(1)
C5'	4.8(6)	4.8(6)	1.9(5)	1.4(5)	-0.1(5)	1.6(5)	3.8(3)

[Ni(C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)<sub>3</sub>] · Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 결정구조

C5"	7.3(7)	3.4(5)	3.0(6)	2.8(5)	-1.6(6)	-0.7(5)	4.3(3)
C6'	4.5(6)	5.2(6)	0.9(4)	1.8(5)	0.5(4)	-0.9(4)	3.4(3)
C6"	7.2(7)	4.4(6)	3.3(6)	3.4(5)	2.5(5)	0.5(5)	4.7(3)
N6	3.8(2)	2.9(2)	2.8(2)	0.6(2)	-0.4(2)	-0.4(2)	3.1(1)
Cr1	2.79(4)	2.67(4)	3.00(4)	0.72(3)	-0.18(4)	-0.18(4)	2.80(2)
O1	4.7(2)	3.5(2)	3.7(2)	0.9(2)	0.7(2)	0.7(2)	4.3(1)
O2	7.3(3)	3.5(2)	4.4(3)	0.6(2)	-0.6(3)	-0.6(3)	5.1(1)
O3	3.6(2)	5.7(2)	6.1(3)	1.9(2)	0.7(2)	0.7(2)	5.0(1)
O4	5.0(3)	4.4(2)	5.7(3)	-0.9(2)	-2.2(2)	-2.2(2)	5.3(1)
Cr2	2.79(4)	3.04(4)	3.28(5)	0.58(3)	0.32(4)	0.32(4)	3.04(2)
O5	5.4(2)	7.6(3)	6.8(3)	3.7(2)	-1.0(3)	-1.0(3)	6.3(2)
O6	9.7(4)	6.9(3)	4.6(3)	2.4(3)	-1.6(3)	-1.6(3)	6.9(2)
O7	7.0(3)	5.3(3)	8.3(4)	2.2(3)	2.9(3)	2.9(3)	7.4(2)

The form of the anisotropic displacement parameter is :  $\exp[-0.25\{h^2a^2B(1, 1)+k^2b^2B(2, 2)+l^2c^2B(3, 3)+2hkabB(1, 2)+2hlacB(1, 3)+2klbcB(2, 3)\}]$  where a, b, and c are reciprocal lattice constants.

**Table S2.** Calculated hydrogen atomic coordinates

Atom	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
H1	0.1381	0.0428	0.3824	6*
H2	0.1996	0.1179	0.4657	6*
H3	0.3933	0.0209	0.3543	6*
H4	0.3936	0.0273	0.4636	6*
H5	0.6378	0.1328	0.4016	6*
H6	0.5266	0.1974	0.4567	6*
H7	0.5811	0.2774	0.3214	6*
H8	0.5372	0.1737	0.2658	6*
H9	0.3765	0.3786	0.4154	6*
H10	0.2914	0.2901	0.4833	6*
H11	0.1265	0.4129	0.3775	6*
H12	0.1124	0.3957	0.4857	6*
H13	-0.1270	0.3031	0.4107	6*
H14	-0.0276	0.2301	0.4634	6*
H15	-0.0715	0.1598	0.3265	6*
H16	-0.0321	0.2663	0.2754	6*
H17	0.4142	0.3712	0.2241	6*
H18	0.2177	0.3740	0.2222	6*
H19	0.0895	0.0865	0.2032	6*
H20	0.2840	0.0790	0.2005	6*

Hydrogen coordinates of the disordered C5 and C6 could not be calculated.

3. 결과 및 고찰

6'과 6"들 사이에서는 서로 교차로 결합되어져 있다. 이들 좌표들로 계산한 결합거리 및 각들을 Table 2의 좌표에 나타난 탄소 5'와 5", 탄소 Table 3a와 3b에 요약하였다. 중크롬산 이온의

**Table 3.** Bond distances( $\text{\AA}$ ) and bond angles( $^\circ$ ) with e.s.d.' in AngstromsA: Bond distances( $\text{\AA}$ )

Ni-N1	2.120(6)	Ni-N3	2.164(5)	Ni-N5	2.116(5)
Ni-N2	2.143(5)	Ni-N4	2.135(5)	Ni-N6	2.142(5)
N1-C1	1.48(1)	C1-C2	1.532(9)	C2-N2	1.492(9)
N3-C3	1.50(1)	C3-C4	1.518(9)	C4-N4	1.489(9)
N5-C5'	1.49(2)	C5'-C6'	1.52(2)	C6'-N6	1.45(1)
N5-C5''	1.51(2)	C5''-C6''	1.54(2)	C6''-N6	1.55(2)
N5-C5'''	1.51(2)	C5'''-C6'''	1.54(2)	C6'''-N6	1.55(2)
N5-N5	1.46(1)	C5-C6	1.36(2)	C6-N6	1.46(1)
Cr1-O1	1.605(5)	Cr1-O4	1.758(6)	Cr2-O5	1.598(7)
Cr1-O2	1.588(5)	O4-Cr2	1.790(6)	Cr2-O6	1.577(7)
Cr1-O3	1.610(6)			Cr2-O7	1.576(6)

B: Bond angles( $^\circ$ )

N1-Ni-N2	82.6(2)	N2-Ni-N3	93.7(2)	N3-Ni-N5	93.7(2)
N1-Ni-N3	92.4(2)	N2-Ni-N4	174.1(2)	N3-Ni-N6	172.8(2)
N1-Ni-N4	93.4(2)	N2-Ni-N5	91.9(2)	N4-Ni-N5	92.6(2)
N1-Ni-N5	172.0(2)	N2-Ni-N6	92.4(2)	N4-Ni-N6	92.1(2)
N1-Ni-N6	92.1(2)	N3-Ni-N4	82.2(2)	N5-Ni-N6	82.3(2)
Ni-N1-C1	108.4(4)	N1-C1-C2	109.4(6)	C1-C2-N2	107.2(6)
C3-C4-N4	109.3(5)	Ni-N2-C2	106.0(4)	Ni-N4-C4	107.9(4)
Ni-N3-C3	106.7(4)	N3-C3-C4	108.1(6)		
Ni-N5-C5'	105.4(6)	N5-C5'-C6'	108.(1)	C5'-C6'-C6''	110.(1)
C5''-C6''-N6	108.(1)	Ni-N6-C6''	109.6(6)		
Ni-N5-C5'''	109.0(6)	N5-C5-C6	120.(1)	C5-C6-N6	119.(1)
C6-N6-Ni	109.1(6)				
O1-Cr1-O2	109.7(3)	O2-Cr1-O4	107.4(3)	O4-Cr2-O7	110.9(3)
O1-Cr1-O3	107.9(3)	O3-Cr1-O4	109.4(3)	O5-Cr2-O6	108.1(4)
O1-Cr1-O4	110.7(3)	O4-Cr2-O5	105.4(3)	O5-Cr2-O7	113.4(3)
O2-Cr1-O3	111.8(3)	O4-Cr2-O6	107.0(3)	O6-Cr2-O7	111.7(4)
Cr1-O4-Cr2	128.9(3)				

C: Possible hydrogen bonds( $\text{\AA}$ ) between N and O

N1-O2(-1 0 0 1)	3.103(8)	N5-O3(-2 0 0 0)	2.994(8)
N2-O4(-2 1 0 0)	3.085(7)	N5-O4(-2 1 0 0)	3.097(8)
N4-O7(-2 -1 -1 0)	3.140(8)	N6-O5(-2 0 -1 0)	2.996(9)

D: Possible hydrogen bonds( $\text{\AA}$ ) between C and O

C1-O1(-1 0 0 0)	3.439(9)	C6''-O6( 2 1 0 -1)	3.42(2)
C5''-O3(-2 0 0 0)	3.20(2)	C6''-O5(-2 0 -1 0)	3.23(2)
C6'-O7(-2 -1 -1 0)	3.14(1)		

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

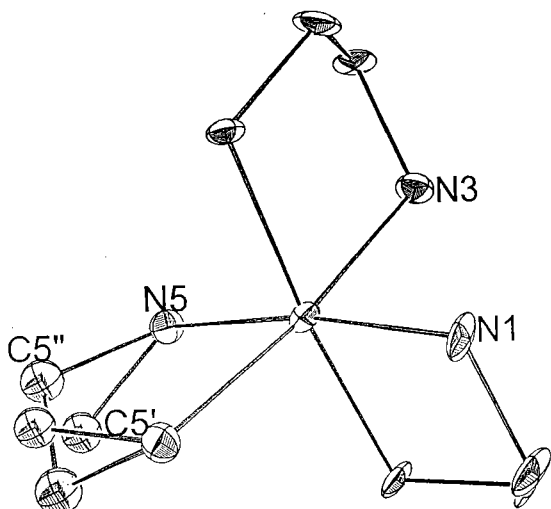


Fig. 1. Structure of  $Ni(en)_3$ -ion contained two disordered rings

크롬-산소-크롬사이의 직접적인 결합거리들은 1.758(6)과 1.790(6)Å로써  $K_2Cr_2O_7$ <sup>17)</sup>의 해당 거리에 상응하지만, 암모늄염<sup>18)</sup>의 1.91Å 보다는 현저히 짧으며, 크롬과 터미널 산소사이의 평균거리 1.592(6)Å는 유사염들의 1.63과 1.56Å 값들의 중간에 상응하였다.

무질서한 고리구조를 포함한 착이온의 결합거리 및 각들은 이미 알려진 해당 값들에 상응하지만, 평균한 C5와 C6로 계산한 결합거리나 해당 각들은 크게 벗어나 있음을 알 수 있다. 무질서한 고리구조를 포함한  $Ni(en)_3$  양이온의 입체구조들을 알아볼 수 있도록 팔면체 착이온의  $C_3$ -축상에서 투영한 그림을 ORTEP-프로그램<sup>19)</sup>으로 Figure 1에 작도 하였다. 그림에서 알 수 있는 바와같이 C5' 및 C5''들을 각각 포함한 고리구조들을 관찰해 보면, C5'을 포함한 착이온의 입체구조는  $\Lambda\delta\delta\delta$ 로 표현할 수 있지만, C5''를 포함한 구조는  $\Lambda\delta\delta\lambda$ 로 표기할 수 있다. 아울러 무질서한 착이온의 네가지 고리들의  $\alpha$ 와  $\beta$ 각들을 검토해 보고져 Least-Square Plane과 Torsion Angles들을 계산해 본 결과는 28.9(5), 28.8(5), 31.2(9)(C5'-C6'), 155.9(8)(C5''-C6'') 및 -57.4(7), -

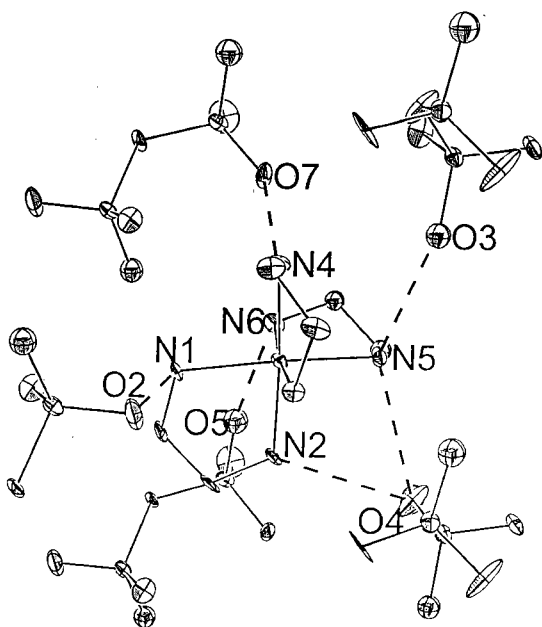


Fig. 2. Hydrogen bonding scheme between  $Ni(en)_3$ -and  $Cr_2O_7$ -ions

57.5(7), -62.2(1.3)(C5'-C6'), 46.7(1.5)(C5''-C6'')로써, 이들값에서도 같은 결과를 알 수 있다. 따라서 본  $Ni(en)_3$ -착이온의 입체구조는 고리의 하나가 무질서하게 배열되어  $\Lambda\delta\delta\delta$ -와  $\Lambda\delta\delta\lambda$ -구조들의 혼재로 보아진다. 그러면 왜 하나의 에틸렌디아민의 두 탄소들이 무질서하게 배열되어 있는가를 살펴보기 위해서 착이온과 중크롬산 이온의 질소와 산소사이에 수소결합거리가 3.15Å 이라고 가정하였을 때 값들을 Table 3c에 요약하였고 Figure 2에 작도 하였다. 표에서 알 수 있는것은 무질서한 에틸렌디아민의 N5와 N6만이 주위의 산소와 사이에 3.0Å로 강력한 수소결합을 하고 있음을 알 수 있다. 그림에서는 팔면체 착이온의 주위에 다섯 개의 중크롬산 이온들이 수소결합을 통해서 둘러싸고 있다. 아울러 에틸렌디아민의 탄소원자들과 중크롬산 이온의 산소원자들과의 수소결합 가능성을 알아보기 위해서 탄소-산소 결합거리가 3.45Å 이내라고 가정하였을 때

자료들을 Table 3d에 요약하였다. 이 자료에 의하면 무질서한 에틸렌디아민의 세개의 탄소원자들만이 산소와의 결합거리가 약 3.2Å 로써 강력한 수소결합을 하고 있음을 알수 있다.

본 연구는 1996년도 국민대학교 학술연구비 지원으로 이루어졌음.

### References

1. Raymond, K. N., Corfield, P. W. R. & Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* 7(1968), 842
2. Kim, S. H., Kim, S. B. & Namgung, H. *Kor. J. Cryst.* 6(1995), 75
3. Nakatsu, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 35 (1962), 832
4. Raymond, K. N., Corfield, P. W. R. & Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* 7(1968), 1362
5. Smolenaers, P. J., Beattie, J. K. & Hutchison, N. D. *Inorg. Chem.* 20 (1981), 2201
6. Raymond, K. N. & Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* 7(1968), 2333
7. Corey, E. J. & Bailar, J. C. J. *Amer. Chem. Soc.* 81(1959), 2620
8. Cramer, R. E., Doorne, W. V. & Hunecke, J. T. *Inorg. Chem.* 15(1976), 529
9. Gollogly, J. R., Hawkins, C. J. & Beattie, J. K. *Inorg. Chem.* 10(1971), 317.
10. Cullen, D. L. & Ligafelter, E. C. *Inorg. Chem.* 9(1970), 1858
11. Ul-Haque, C. N., Caughlan, C. N. & Emerson, K. *Inorg. Chem.* 9(1970), 2421
12. Duesler, E. N. & Raymond, K. N. *Inorg. Chem.* 10(1971), 1486
13. Keum, C. M., Kim, C. H., Kim, C. S., Kwak, H. T., Kwon, M. H. & Namgung, H. *Bull. Kor. Chem. Soc.* 13 (1992), 695
14. Cramer, R. E. & Hunecke, J. T. *Inorg. Chem.* 17(1978), 365
15. Frenz, B. A. *Enraf-Nonius SDP-PLUS Structure Determination Package Version 3. 0*, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands (1985).
16. Sheldrick, G. M. *SHELXL93, Program for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge, England. (1993).
17. Wells, A. W. *Structural Inorganic Chemistry*, 4th Edition, Oxford Univ. Press, (1979), 946
18. Wyckoff, R. W. G. *Crystal Structures*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, 3(1965), 435
19. Johnson, C. K. *ORTEP, Report ORNL-3794*, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA (1965)