

## Tris(biuret)chromium(III) Perchlorate Monohydrate의 구조

박 영 자

숙명여자대학교 이과대학 화학과

## Structure of Tris(biuret)chromium(III) Perchlorate Monohydrate

Young Ja Park

Department of Chemistry, Sook Myung Women's University, Seoul, Korea 140-742

### 요 약

Tris(biuret)chromium(III) Perchlorate Monohydrate ( $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2)_3 \cdot (\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )의 결정 및 분자구조를 X-선 회절법으로 연구하였다. 결정의 공간군은  $\text{P}\bar{1}$ ,  $a=10.486(3)$  Å,  $b=11.371(5)$  Å,  $c=11.485(4)$  Å,  $\alpha=88.70(3)^\circ$ ,  $\beta=66.85(3)^\circ$ ,  $\gamma=67.11(3)^\circ$ ,  $V=1146.2(7)$  Å<sup>3</sup>과  $Z=2$ 이다. 회절반점들의 세기는 Enraf-Nonius CAD-4 Diffractometer로 얻었으며, Mo-K $\alpha$  radiation X-선을 사용하였다. 분자구조는 직접법으로 풀었으며 최소자승법으로 정밀화하였다. 최종 신뢰도 R값은 1528개의 회절반점에 대하여 0.114이었다. Tris(biuret)chromium(III) cation은 octahedral 배열을 하고 있으며, 평균 Cr-O 결합길이는 1.94 Å이다. 모든 perchlorate anion은 각각 두가지 위치로 disorder되어 있다. 양이온과 음이온들은 물분자들을 포함한 수소결합들로 결합되어 결정을 이루고 있다. 양이온내의 모든 N-H기는 모두 수소결합에 참여하고 있다.

### Abstract

The crystal and molecular structure of Tris(biuret)chromium(III) Perchlorate Monohydrate ( $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2)_3 \cdot (\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) has been determined by X-ray crystallography. The crystals are triclinic,  $\text{P}\bar{1}$ ,  $a=10.486(3)$  Å,  $b=11.371(5)$  Å,  $c=11.485(4)$  Å,  $\alpha=88.70(3)^\circ$ ,  $\beta=66.85(3)^\circ$ ,  $\gamma=67.11(3)^\circ$ ,  $V=1146.2(7)$  Å<sup>3</sup> and  $Z=2$ . The intensity data were collected on an Enraf-Nonius CAD-4 Diffractometer with a graphite monochromated Mo-K $\alpha$  radiation. The structure was solved by direct method and refined by full-matrix least-squares methods to a final R value of 0.114 for 1528 observed reflections. Tris(biuret)chromium(III) cation has octahedral conformation with the average Cr-O bond distance of 1.94 Å. Each perchlorate anion is disorderd over two positions. The cations and anions are packed together through the hydrogen bonds in the crystal structure. Water molecule accepts the hydrogen bond from N(6)-H of cation and donates the bonds to O(33) of perchlorate anion.

### 1. 서 론

Chromium(III) complex<sup>1,2)</sup>에 관한 여러가지 물리적 성질 및 분광학적 연구에 중요한 분자상수들을 얻기 위하여 Tris(biuret)chromium(III) Perchlorate Monohydrate의 결정과 분자구조를 X-선 회절법으로 연구하게 되었다.

특히 chromium양이온 주위의 biuret group의

coordination 배열과 3개의 perchlorate group과 물분자들의 결정내 배열에 관하여 자세한 구조 정보를 얻기 위하여 연구하였다.

### 2. 실험

Tris(biuret)chromium(III) Perchlorate Monohydrate 결정은 Chatterjee와 Porter<sup>1)</sup>에 의한 합성방

법으로 명지대학교의 이규왕 교수 연구팀에서 합성하였다. 결정은 푸른색을 띄는 보라색 결정으로, 회절반점들의 세기는 Enraf-Nonius CAD-4 Diffractometer로 얻었으며 Mo-K $\alpha$  radiation을 사용하였다. 구조의 결정과 정밀화 작업에는  $|F_o| > 4\sigma$  ( $|F_o|$ ) 범위에 있는 1528개의 reflection이 사용되었다. Intensity의 Lorentz-polarization 인자는 보정했으며, absorption 인자는 고려하지 않았다.<sup>3)</sup>

이 결정에 대한 crystal data는 Table 1에 요약하였다.

구조결정과 정밀화는 SHELXL-97<sup>4)</sup> program을

**Table 1. Summary of Crystal Data**

<i>Crystal data</i>	
$[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2)_3] \cdot (\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$D=1.30$ (calc.) $\text{gem}^{-3}$
Mw=676.63 amu	Mo-K $\alpha$ Radiation
Triclinic	$\lambda=0.7107$ Å
P1	Cell parameters from 18 reflections
$a=10.486(3)$ Å	$2\theta=15^\circ\text{--}24^\circ$
$b=11.371(5)$ Å	$\mu=0.96$ $\text{mm}^{-1}$
$c=11.485(4)$ Å	$T=293(2)$ K
$\alpha=88.70(3)^\circ$	$0.13 \times 0.23 \times 0.45$ mm
$\beta=66.85(3)^\circ$	Violet
$\gamma=67.11(3)^\circ$	
$V=1146.2(7)$ Å <sup>3</sup>	
$Z=2$	
<i>Data collection</i>	
Enraf-Nonius CAD-4 Diffractometer	$\theta_{\text{max}}=23^\circ$
$\omega/2\theta$ Scan type	$h=0\text{--}11$
Absorption correction: none	$k=-11\text{--}12$
	$l=-11\text{--}12$
3183 independent reflections	3 standard reflections monitored
1528 observed reflections [ $I > 4\sigma(I)$ ]	every one hour intensity variation: none
<i>Refinement</i>	
Refinement on $F^2$	
$R(F)=0.114$	
$wR(F^2)=0.289$	$\Delta\rho_{\text{max}}=0.76$ eÅ <sup>-3</sup>
$S=1.109$	$\Delta\rho_{\text{min}}=-0.57$ eÅ <sup>-3</sup>
3183 reflections	Extinction correction: none
394 parameters	Atomic scattering factors from <i>International Tables for Crystallography</i> <sup>9</sup>
Calculated weights	
$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.1330P)^2+15.6438P]$	
where $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	

사용하여 direct methods와 least-square methods로 하였다. 정밀화 과정중 difference Fourier map에서 물 분자를 찾았다. 3개의 perchlorate group들은 모두 2가지 가능한 위치로 disorder되어 있음을 difference Fourier map에서 보여주었다. Perchlorate들의 정밀화는 각각 염소원자에 결합되어 있는 4개의 산소원자들과 4개의 disordered 산소원

**Table 2. Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Thermal Parameters for Non-hydrogen Atoms of Tris(biuret)chromium(III) Perchlorate Monohydrate**

Atom	x	y	z	Ueq
Cr	2252(3)	7917(3)	7388(3)	0.043(1)
C(1)	-847(19)	8855(13)	9275(14)	0.033(4)
C(2)	380(20)	6545(16)	8452(17)	0.042(4)
C(3)	4460(20)	6608(16)	8459(17)	0.049(5)
C(4)	5380(20)	6083(16)	6159(17)	0.047(5)
C(5)	2930(18)	9969(14)	6179(17)	0.042(4)
C(6)	1907(18)	8897(17)	5192(18)	0.046(4)
N(1)	-845(15)	7686(12)	9149(12)	0.042(3)
N(2)	-2139(17)	9797(14)	9977(14)	0.060(4)
N(3)	103(16)	5508(13)	8590(13)	0.050(4)
N(4)	5531(15)	5911(12)	7269(12)	0.047(4)
N(5)	4821(16)	6374(13)	9427(12)	0.048(4)
N(6)	6580(20)	5428(16)	5148(13)	0.074(5)
N(7)	2590(18)	9702(14)	5180(14)	0.059(4)
N(8)	3393(17)	10874(13)	6067(14)	0.055(4)
N(9)	1635(17)	8866(16)	4167(14)	0.065(5)
O(1)	300(13)	9044(10)	8710(12)	0.051(3)
O(2)	1589(14)	6524(9)	7684(12)	0.052(3)
O(3)	3173(13)	7466(10)	8616(10)	0.046(3)
O(4)	4178(14)	6794(14)	6089(10)	0.060(4)
O(5)	2778(15)	9400(12)	7097(11)	0.056(3)
O(6)	1471(14)	8336(11)	6106(12)	0.054(3)
O(W)	9460(30)	3930(30)	4840(30)	0.246(17)
Cl(1)	3991(5)	2998(4)	8129(4)	0.045(1)
O(11)	3270(30)	3435(15)	7260(17)	0.074(7)
O(12)	5350(20)	3120(20)	7790(20)	0.099(9)
O(13)	3040(20)	3550(40)	9390(20)	0.124(10)
O(14)	4310(60)	1655(19)	8030(40)	0.184(18)
O(11')	4220(70)	3370(50)	7150(50)	0.012(17)
O(12')	5190(90)	2380(80)	8480(80)	0.060(30)
O(13')	2880(60)	4150(50)	9140(50)	0.001(14)
O(14')	3430(110)	2190(120)	8650(90)	0.070(30)

Table 2. Continued

Cl(2)	3149(6)	11646(5)	2566(5)	0.062(2)
O(21)	3810(30)	11510(20)	3470(20)	0.079(7)
O(22)	2240(20)	10940(20)	2880(20)	0.075(7)
O(23)	2387(17)	12952(14)	2492(18)	0.060(6)
O(24)	4260(20)	11105(16)	1220(18)	0.080(7)
O(21')	2770(120)	12200(90)	4120(90)	0.090(30)
O(22')	1740(70)	11360(60)	3220(50)	0.015(14)
O(23')	1810(50)	12460(40)	3410(40)	0.016(14)
O(24')	4640(70)	11370(60)	1810(70)	0.051(19)
Cl(3)	9037(6)	3002(4)	7968(50)	0.056(1)
O(31)	8210(30)	2160(20)	8400(20)	0.065(6)
O(32)	7830(20)	4286(18)	8150(20)	0.069(7)
O(33)	9940(20)	2510(30)	6640(20)	0.106(11)
O(34)	10020(30)	2918(17)	8480(40)	0.117(13)
O(31')	10430(50)	3350(50)	6950(50)	0.071(18)
O(32')	8340(110)	3680(100)	7600(90)	0.120(30)
O(33')	9100(70)	1850(50)	8110(50)	0.068(17)
O(34')	9150(60)	3320(50)	9140(40)	0.048(14)
Occupancy Factor				
O(11)~O(14)	0.83(3)	O(11')~O(14')	0.17(3)	
O(21)~O(24)	0.80(2)	O(21')~O(24')	0.20(2)	
O(31)~O(34)	0.70(3)	O(31')~O(34')	0.30(3)	

자들의 occupancy factor들이 normalized되게 수행하였다. N에 결합되어있는 수소의 위치들은 계산값(N-H 결합길이 0.866 Å)으로 정하였고, 분자에 결합된 수소원자들의 위치는 찾지 못하였다. 최종 정밀화과정에서 수소를 제외한 원자들에게는 anisotropic thermal parameter을 적용하고, 수소와 disordered 산소원자들에게는 isotropic thermal parameter을 사용하여 정밀화하였다. 최종 R값은 0.114로 비교적 큰값이었다.

원자들의 좌표들은 Table 2에 수록하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Tris(biuret)chromium(III) Perchlorate Monohydrate분자의 conformation을 ORTEP program<sup>5)</sup>을 이용하여 그려 Fig. 1에 표시하였다. Perchlorate 양이온에서의 산소원자들의 번호는 occupancy factor가 큰 이온들에서는 O(11)~O(34)로, occupancy factor가 낮은 이온들에서는 O(11')~O(34')로 하였다.

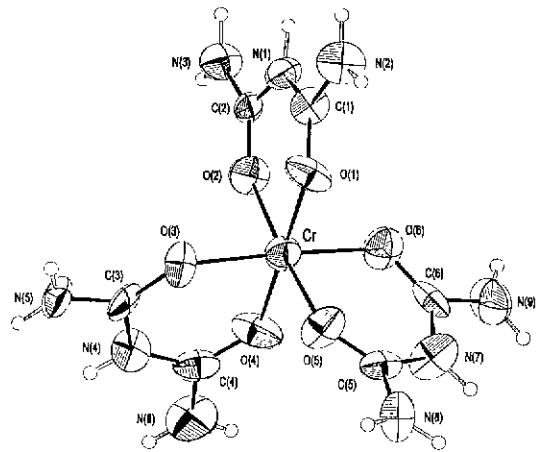


Fig. 1. Conformation of Tris(biuret)chromium(III) Cation.

결합길이와 결합각도들은 Table 3에 정리하였다. 이들 값들의 오차값들은 비교적 크나 다른 chromium(III)양이온들의 구조<sup>6,7)</sup>에서의 값들과 비슷한 범위에 있다. Tris(biuret)chromium(III)양이온에서 chromium(III)은 세 개의 고리들로 이루어진 octahedral 배열을 하고있다. Cr-O 결합길이는 1.91-1.95 Å 범위에 있고, 평균값은 1.94 Å이다. O-Cr-O 결합각도는 87.7-92.2° 범위와 175.9-179.6° 범위에 놓여있어, 이상적인 정육면체 배열에서 약간 벗어나 있는 구조를 가지고 있다. Cr-O-C-N-C-O-Cr로 만들어진 3개의 육각형 고리들중 2개의 고리는 ±0.06 Å 이내에서 평면을 이루고 있고, 나머지는 한 개의 고리(Cr-O(5)-O(6)-C(5)-C(6)-N(7)-Cr)는 평면에서 다소 벗어나 ±0.17 Å 이내에서 최소 자승 평면에 놓여있다. 이들 3개의 고리들간의 면각들은 각각 90.2, 82.1과 89.1°이다.

Perchlorate 이온들은 2가지 가능한 위치들로 disorder<sup>8)</sup>되어있다. Occupancy factor들은 각각 0.83(3), 0.80(2)과 0.70(3)이다. 주된 perchlorate 이온들에서 Cl원자주위의 산소원자들이 정사면체 배열을 하고 있다. Cl-O 결합길이는 1.35-1.48 Å, 평균값은 1.42 Å으로 다른 분자들내에서의 perchlorate 구조와 비슷한 값들을 보여준다. Occupancy factor가 낮은 3개의 perchlorate는 정사면체 배열에서 크게 벗어나있고, 특히 두 번째 perchlorate 이온에서 심하다.

분자의 결정구조는 Fig. 2에 그렸다. 이 구조에서

**Table 3. Bond Lengths (Å) and Bond Angles (°) for Nonhydrogen Atoms of Tris(biuret)chromium(III) Perchlorate Monohydrate. The e.s.d.'s are in parentheses**

Cr-O(1)	1.935(11)	C(4)-N(6)	1.280(20)
Cr-O(2)	1.938(11)	C(4)-N(4)	1.340(20)
Cr-O(3)	1.958(11)	C(5)-N(8)	1.280(20)
Cr-O(4)	1.910(12)	C(5)-N(7)	1.400(20)
Cr-O(5)	1.952(11)	C(6)-N(9)	1.320(20)
Cr-O(6)	1.918(13)	C(6)-N(7)	1.360(20)
O(1)-C(1)	1.223(18)	Cl(1)-O(11)	1.447(18)
O(2)-C(2)	1.218(18)	Cl(1)-O(12)	1.381(19)
O(3)-C(3)	1.260(20)	Cl(1)-O(13)	1.380(20)
O(4)-C(4)	1.240(20)	Cl(1)-O(14)	1.428(19)
O(5)-C(5)	1.213(19)	Cl(2)-O(21)	1.436(16)
O(6)-C(6)	1.240(20)	Cl(2)-O(22)	1.414(19)
C(1)-N(2)	1.297(19)	Cl(2)-O(23)	1.405(15)
C(1)-N(1)	1.340(18)	Cl(2)-O(24)	1.483(17)
C(2)-N(3)	1.312(19)	Cl(3)-O(31)	1.480(20)
C(2)-N(1)	1.380(20)	Cl(3)-O(32)	1.463(18)
C(3)-N(5)	1.300(20)	Cl(3)-O(33)	1.420(20)
C(3)-N(4)	1.380(20)	Cl(3)-O(34)	1.350(20)
O(1)-Cr-O(2)	88.6(5)	O(1)-C(1)-N(1)	121.7(14)
O(1)-Cr-O(3)	92.1(5)	O(1)-C(1)-N(2)	121.1(14)
O(1)-Cr-O(5)	88.4(5)	O(2)-C(2)-N(3)	122.4(17)
O(2)-Cr-O(3)	92.2(5)	O(2)-C(2)-N(1)	122.1(14)
O(2)-Cr-O(5)	175.9(5)	O(3)-C(3)-N(4)	122.1(16)
O(4)-Cr-O(1)	179.6(6)	O(3)-C(3)-N(5)	120.2(17)
O(4)-Cr-O(2)	91.0(5)	O(4)-C(4)-N(4)	123.8(16)
O(4)-Cr-O(3)	87.7(5)	O(4)-C(4)-N(6)	121.0(19)
O(4)-Cr-O(5)	92.0(6)	O(5)-C(5)-N(7)	122.6(15)
O(4)-Cr-O(6)	89.2(5)	O(5)-C(5)-N(8)	122.2(18)
O(5)-Cr-O(3)	90.7(5)	O(6)-C(6)-N(7)	124.1(16)
O(6)-Cr-O(1)	91.0(5)	O(6)-C(6)-N(9)	123.2(17)
O(6)-Cr-O(2)	89.4(5)	O(12)-Cl(1)-O(11)	114.9(14)
O(6)-Cr-O(3)	176.5(6)	O(12)-Cl(1)-O(13)	109.6(16)
O(6)-Cr-O(5)	87.9(5)	O(12)-Cl(1)-O(14)	108.0(20)
C(1)-O(1)-Cr	129.8(10)	O(13)-Cl(1)-O(11)	113.5(11)
C(2)-O(2)-Cr	128.7(11)	O(13)-Cl(1)-O(14)	108.0(20)
C(3)-O(3)-Cr	129.1(11)	O(14)-Cl(1)-O(11)	102.3(13)
C(4)-O(4)-Cr	130.8(12)	O(21)-Cl(2)-O(24)	114.8(13)
C(5)-O(5)-Cr	128.7(11)	O(22)-Cl(2)-O(21)	108.2(12)
C(6)-O(6)-Cr	126.0(11)	O(22)-Cl(2)-O(24)	105.0(15)
C(1)-N(1)-C(2)	127.6(14)	O(23)-Cl(2)-O(21)	111.4(11)

Table 3. Continued

C(4)-N(4)-C(3)	125.6(15)	O(23)-Cl(2)-O(22)	114.8(12)
C(6)-N(7)-C(5)	124.3(15)	O(23)-Cl(2)-O(24)	102.6(11)
N(2)-C(1)-N(1)	117.1(16)	O(32)-Cl(3)-O(31)	103.8(13)
N(3)-C(2)-N(1)	115.2(15)	O(33)-Cl(3)-O(31)	103.4(14)
N(5)-C(3)-N(4)	117.7(16)	O(33)-Cl(3)-O(32)	110.9(15)
N(6)-C(4)-N(4)	115.3(18)	O(34)-Cl(3)-O(31)	116.1(17)
N(8)-C(5)-N(7)	115.1(16)	O(34)-Cl(3)-O(32)	116.2(12)
N(9)-C(6)-N(7)	112.5(18)	O(34)-Cl(3)-O(33)	105.7(18)

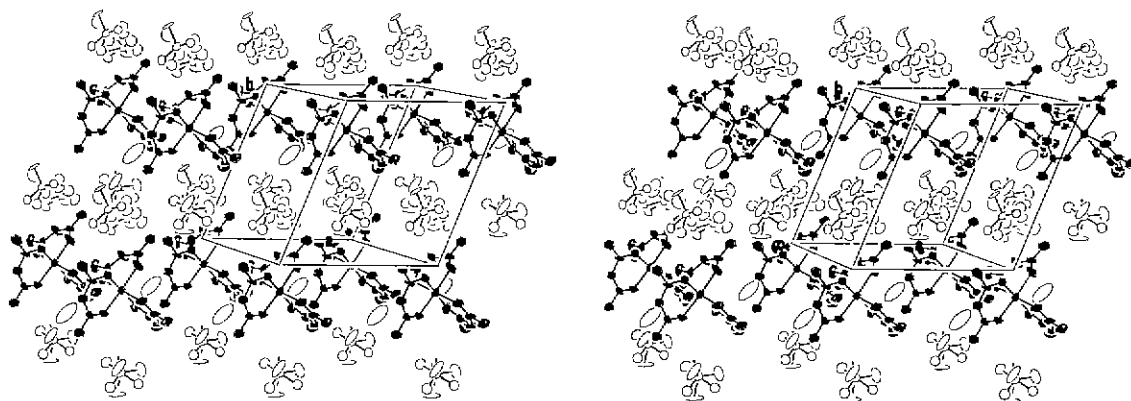


Fig. 2. Crystal Structure of Tris(biuret)chromium(III) Perchlorate Monohydrate. Disordered perchlorate and water molecules are shown with boundary ellipse only.

Table 4. Possible Hydrogen Bonds in the Crystal Structure of Tris(biuret)chromium(III) Perchlorate Monohydrate

D-H	<DHA	d(D...A) (Å)	A	Symmetry Code
N(1)-H(1)	149°	3.074	O(13)	
N(2)-H(2)	148	3.115	O(3)	-x, -y+2, -z+2
N(2)-H(2)	133	3.267	O(31)	x-1, y+1, z
N(2)-H(2')	132	3.159	O(24)	x-1, y, z+1
N(3)-H(3)	147	3.000	O(11)	-x, -y+1, -z+2
N(3)-H(3)	116	2.987	O(34)	x-1, y, z
N(3)-H(3')	157	2.957	O(13)	
N(4)-H(4)	151	2.939	O(32)	
N(5)-H(5)	149	2.986	O(31)	-x+1, -y+1, -z+2
N(5)-H(5)	129	3.180	O(12)	x+1, y, z
N(5)-H(5')	152	2.905	O(32)	
N(5)-H(5')	113	3.072	O(13)	x+1, y, z
N(6)-H(6)	147	3.000	O(11)	x+1, y, z-1
N(6)-H(6')	163	2.704	O(W)	
N(7)-H(7)	147	3.048	O(22)	
N(7)-H(7)	149	3.100	O(21)	
N(8)-H(8)	176	3.039	O(14)	-x, -y+2, -z+2
N(8)-H(8)	124	3.182	O(11)	-x, -y+2, -z+2

Table 4. Continued

D-H	<DHA	d(D...A) (Å)	A	Symmetry Code
N(8)-H(8')	158	2.953	O(21)	
N(9)-H(9)	162	3.061	O(33)	-x+1, -y+1, -z+1
N(9)-H(9')	152	2.899	O(22)	
O(W)		2.983	O(23)	x+1, y-1, z
O(W)		2.683	O(33)	

는 모든 가능한 N-H...O 수소결합들이 결정에서 분자들사이의 결합을 지배하고 있다. 이들 수소결합에 관한 결합길이와 각도들을 Table 4에 정리하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 perchlorate들과 물분자들이 chromium이온들 사이에 층을 이루면서 쌓여있어 chromium양이온층과 perchlorate음이온층들 사이가 수소결합들로 단단하게 결합되어있다.

물분자 주위의 수소결합을 살펴보면 N(6)-H...O(W) 결합길이가 2.704 Å이고 수소결합을 받고, O(W)-O(23)와 O(W)-O(33)의 결합길이가 각각 2.983와 2.683 Å인 수소결합을 주며, disordered perchlorate의 O(31'), O(23')와 O(32')과도 수소결합을 하고 있다.

### 감사의 글

이 연구를 가능하게 한 결정을 보내주신 명지대학교 화학과 이규왕 교수님께 감사드립니다.

이 연구는 1998년도 숙명여자대학교 연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

- 1) Chatterjee, K. K. and Porter, G. B., *Inorganic Chemistry*, **5**, 860-863 (1966).
- 2) Yersin, H., Otto, H. and Gliemann, G., *Theoret. Chim. Acta*, **33**, 63-78 (1974).
- 3) Hall, S. R. and Stewart, J. M., "XTAL, Version 3.2, System of Crystallographic Program", University of Western Australia, 1992.
- 4) Sheldrick, G. M., "SHELX-97, Program for Crystal Structure Determination", University of Göttingen, Germany, 1997.
- 5) Johnson, C. K., ORTEP, Report -3794, Oak Ridge National Lab. Tennessee, U. S. A. 1975.
- 6) Choi, J.-H., Suh, S.-H. and Kwak, S.-H., *Acta Cryst.*, **C51**, 1745-1748 (1995).
- 7) Beveridge, K., Heyd, D. and Kirk, A. D., *Acta Cryst.*, **C49**, 1063-1066 (1993).
- 8) Figgis, B. N. and Wadley, L. G. B. and Graham, J., *Acta Cryst.*, **B28**, 187-192 (1972).
- 9) International Table for X-ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974.