

## Bis(ethylenediamine)cuprate(II) · Dichromate의 합성 및 결정구조 연구

김승빈 · 남궁해\*

국민대학교 자연대학 생명나노화학전공

## Synthesis and Structure of Bis(ethylenediamine)cuprate(II) · Dichromate

Seung Bin Kim and Hae Namgung\*

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

### 요 약

Bis(ethylenediamine)cuprate(II) · dichromate,  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$ 의 결정구조는  $a=5.682(1)$ ,  $b=8.567(2)$ ,  $c=14.839(3)$  Å,  $\alpha=97.50(2)$ ,  $\beta=101.06(1)$ ,  $\gamma=109.38(2)^\circ$ , 삼사정계(Triclinic), 공간군 P-1, 공간군 번호 2이며,  $Z=2$ ,  $V=653.9(2)$  Å<sup>3</sup>,  $D_c=2.030$  gcm<sup>-3</sup>,  $\mu=3.273$  mm<sup>-1</sup>이었다. 구조분석은 중금속법으로 풀었으며, 최소 자승법으로 정밀화하였고, 최종 신뢰도 값들은 2291개의 회절반점에 대하여  $R_1=0.0256$ ,  $R_w=0.0708$ ,  $R_{\text{all}}=0.0316$ ,  $S=1.151$ 이었다. 구리 착이온의 Cu-N의 평균 거리가 2.010(3) Å이고, 면에 거의 수직으로 Cu-O 평균거리가 2.525(2) Å로써 찌그러진 팔면체 구조를 하고 있다. 두가지 이온들은 [111]-방향을 따라서 사슬구조를 형성하고, 이 축을 포함한 이차원 (0-11)면상에 놓인 인접한 축들 사이에는 N1-O5와 N3-O1 수소결합으로 연결되어 있다.

### Abstract

The crystal structure of Bis(ethylenediamine)cuprate(II) · dichromate,  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$ , has been determined by X-ray crystallography. Crystal data:  $a=5.682(2)$ ,  $b=8.567(3)$ ,  $c=14.839(3)$  Å,  $\alpha=97.50(2)$ ,  $\beta=101.06(1)$ ,  $\gamma=109.28(2)^\circ$ , Triclinic, P-1 (SG No=2),  $Z=2$ ,  $V=653.9(2)$  Å<sup>3</sup>,  $D_c=2.030$  gcm<sup>-3</sup>,  $\mu=3.273$  mm<sup>-1</sup>. 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  $R_1=0.0256$ ,  $R_w=0.0708$ ,  $R_{\text{all}}=0.0316$  and  $S=1.151$  for the observed 2291 reflections. The two copper complex ion has the usual distorted octahedral structure with mean four Cu-N distances of 2.010(3) Å and the longer mean Cu-O distance of 2.525(2) Å. The Cu-complex and dichromate ions are linked to form infinite chain arranged alternatively along the [111]-direction. The neighboring chains in the (0-11) plane are connected with N1-O5 and N3-O1 hydrogen bonds.

### 1. 서 론

$\text{Cu}^{+2}$ -착화합물들은 axial 방향으로 다른 이온들의 원자들과 약하게 결합한 찌그러진 팔면체를 잘 형성한다. 그 결합거리들은  $\text{Cu}(\text{en})_2$ (en=Ethylenediamine)를 포함한  $(\text{BF}_4)_2$ ,<sup>1)</sup>  $(\text{NO}_3)_2$ ,<sup>2)</sup>  $(\text{SCN})_2$ ,<sup>3)</sup>

$(\text{SCN})(\text{CLO}_4)$ ,<sup>4)</sup>  $(\text{CLO}_4)_2$ ,<sup>5)</sup>  $(\text{CuCl}_2)_2$ ,<sup>6)</sup> 착화합물들의 결합원자에 따라서 2.53~2.95 Å 범위로 변하고 있다. 이들의 결정구조들은 대부분 사슬구조를 형성하지만 드물게 준 선형구조인  $\text{K}[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ <sup>7)</sup> 나 3차원 구조의  $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{KCo}(\text{CN})_6]$ <sup>8)</sup>들도 알려져 있다. 본 과제에서는 음이온의 변화가  $\text{Cu}(\text{en})_2$ -

이온의 구조변화에 미치는 영향을 검토하는 과정에서  $\text{Cu(en)}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$ 의 결정구조를 분석하였다.

## 2. 실험

$[\text{Cu(en)}_2]\text{Cl}_2$  0.127 g(0.5 mmol)을 증류수에 용해 시키고, 0.147 g(0.5 mmol)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 을 용해한 수용액 10 ml를 첨가해서 얻은 침전물을 재 결정화하여 구조결정에 적합한 크기의 tablet 단결정을 얻었다. 이 과정에서 사용한 모든 시약은 Aldrich 제품들이었다. 회절반점을 Enraf-Nonius CAD4 회절기로 측정하기 위해서, 결정의 긴축이 회전축이

될 수 있도록 고니오메타 헤드에 부착시켜, 16개의 회절반점들의 강도를 측정하고 최소자승법으로 격자상수를 결정하였다. 결정 및 회절반점 수집에 대한 정보들을 Table 1a와 1b에 요약하였다. 수집한 회절반점 자료를 SDP-PLUS Program Package<sup>9)</sup>로 data reduction 하였었는데, 이때 표준반점들의 세기가 매 시간당 -0.0352%씩 감소하였기 때문에, 이의 보정과 함께 Lorentz-Polarisation을 보정하고, 등가 반점들의 세기를 평균하였을 때 반점 2291를 얻었다. 이 자료와 WinGX,<sup>10)</sup> SHELXL97-Program<sup>11)</sup>을 이용하여, 중금속 방법으로 모든 원소들의 좌표들을 찾아 강도가  $2.0 \cdot \sigma(I)$ 보다 큰

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

### a. Crystal parameters

a = 5.682(1) Å	Color = Brown
b = 8.567(2) Å	Formula = $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$
c = 14.849(3) Å	Space Group = P-1(SG=2)
$\alpha = 97.50(2)^\circ$	Mol. Wt. = 399.75
$\beta = 101.06(1)^\circ$	Dc = 2.030 $\text{gcm}^{-3}$
$\gamma = 109.38(2)^\circ$	$\mu = 3.273 \text{ mm}^{-1}$
Z = 2	$F_{000} = 402$
V = 653.9(2) Å <sup>3</sup>	Shape = Tablet

### b. Data Collection

Radiation = Mo-K $\alpha$ , 0.71073 Å
Monochromator = Graphite
Unit Cell = 16 reflections, $5.97^\circ < \theta < 28.12^\circ$
Mode = $\omega/2\theta$
$\theta$ range = $1.43^\circ < \theta < 24.97^\circ$
Standard Reflections = 4 0 4, 0 -4 0, 4 4 -8
HKL Range = -6 6 -10 10 0 17

### c. Structure solution

Solution = WinGX v1.64.05, SHELX97
Correction = Lorentz, Polarization, Linear decay (averaging, 1.00269 on I)
Reflection = Total 2291, 1979 with $I > 2.0\sigma(I)$
Refinement method = Full-matrix least square on $F^2$
Absorption correction type = DIFABS(Refdelf), Tmin = 0.462, Tmax = 0.8250
Extinction correction = none
Data/restraints/parameters = 167
Goodness of fit on $F^2$ = 1.151
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ] $R_1^a = 0.0256$ , $\omega R_2^b = 0.0708$
R indices (all data) $R_1^a = 0.316$ , $\omega R_2^b = 0.0734$
Weight $\omega = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0381P)^2 + 0.3643P]$
where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Largest diff. peak and hole = 0.436 and $-0.304 \text{ e}/\text{Å}^3$

<sup>a</sup> $R_1 = \sum ||F_c| - |F_o|| / \sum |F_o|$

<sup>b</sup> $\omega R_2 = [\sum [\omega(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [\omega(F_o^2)^2]]^{1/2}$

1979의 회절반점을 이용하여 Cu, O, N, C 원소좌표들을 비등방성 온도계수와 함께 정밀화 하였다. 양이온의 수소좌표들은 CH와 NH 거리들을 각각 0.97과 0.90 Å로 고정하는 Riding 법으로 계산한 H의 좌표와 등방성 온도계수를 고정하고 정밀화

하였다. 아울러 DIFABS(RefDelF type)<sup>12)</sup>로 흡수 보정 하였다. 이때 최종 정밀화 결과는 R=0.0256, R<sub>w</sub>=0.0708 및 S=1.151이었다. 이들 구조분석 자료들을 Table 1c에 요약하였다. 모든 원소좌표들을 Table 2에 수록하였다.

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

	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Cu1	0.0000	0.0000	0.0000	0.02845(15)
N1	0.2677(5)	0.2094(3)	-0.01594(19)	0.0360(6)
C1	0.2050(7)	0.2211(5)	-0.1155(3)	0.0492(9)
C2	-0.0813(8)	0.1717(5)	-0.1478(3)	0.0519(9)
N2	-0.2042(5)	0.0070(3)	-0.12499(18)	0.0367(6)
Cu2	0.5000	0.5000	0.5000	0.02856(15)
N3	0.4250(5)	0.7096(3)	0.48415(19)	0.0363(6)
C3	0.3993(7)	0.7209(5)	0.3846(3)	0.0488(8)
C4	0.6041(8)	0.6717(5)	0.3520(3)	0.0514(9)
N4	0.5862(5)	0.5065(3)	0.37493(18)	0.0362(6)
Cr1	-0.05109(9)	0.17334(6)	0.34290(3)	0.03324(16)
O1	0.0260(4)	0.3340(3)	0.42876(16)	0.0432(6)
O2	0.0814(5)	0.0434(3)	0.3754(2)	0.0535(6)
O3	-0.3570(5)	0.0820(4)	0.3074(2)	0.0613(7)
O4	0.0814(4)	0.2496(3)	0.25013(16)	0.0403(5)
Cr2	-0.06744(9)	0.32657(6)	0.15707(3)	0.03314(16)
O5	-0.2374(4)	0.1659(3)	0.07116(15)	0.0417(5)
O6	0.1627(5)	0.4564(3)	0.1246(2)	0.0543(6)
O7	-0.2474(6)	0.4172(4)	0.1924(2)	0.0617(8)

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

A; Bond distances (Å)

Cu1 N1	2.007(3)	Cu1 N2	2.010(2)	Cu1 O5	2.526(2)	N1 C1	1.477(4)
C1 C2	1.499(5)	C2 N2	1.467(5)				
Cu2 N3	2.011(3)	Cu2 N4	2.011(3)	Cu2 O1	2.523(2)	N3 C3	1.476(4)
C3 C4	1.502(5)	C4 N4	1.473(5)				
Cr1 O1	1.624(2)	Cr1 O2	1.612(3)	Cr1 O3	1.597(2)	Cr1 O4	1.787(2)
O4 Cr2	1.794(2)	Cr2 O5	1.625(2)	Cr2 O6	1.611(3)	Cr2 O7	1.597(2)

B; Bond angles (°)

N1 Cu1 N2	84.78(11)	N1 Cu1 O5	92.70(9)	N2 Cu1 O5	85.97(9)
Cu1 N1 C1	107.9(2)	N1 C1 C2	107.9(3)	C1 C2 N2	108.1(3)
C2 N2 Cu1	108.8(2)				
N3 Cu2 N4	85.02(11)	N3 Cu2 O1	87.26(9)	N4 Cu2 O1	93.98(9)
Cu2 N3 C3	107.8(2)	N3 C3 C4	108.0(3)	C3 C4 N4	108.2(3)
C4 N4 Cu2	108.5(2)				
O1 Cr1 O2	110.01(13)	O1 Cr1 O3	110.50(15)	O1 Cr1 O4	107.93(12)
O2 Cr1 O3	111.15(15)	O2 Cr1 O4	106.59(13)	O3 Cr1 O4	110.55(13)
Cr1 O4 Cr2	126.93(12)	O4 Cr2 O5	107.84(12)	O4 Cr2 O6	106.68(13)
O4 Cr2 O7	110.52(13)	O5 Cr2 O6	110.04(13)	O5 Cr2 O7	110.25(15)
O7 Cr2 O6	111.39(15)	Cr2 O5 Cu1	117.09(10)	Cr1 O1 Cu2	117.21(11)

**Table 4. Hydrogen bonds (Å, °) between Cu(en)<sub>2</sub><sup>+2</sup> and Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-2</sup> ions, torsion angles (°) and deviation least squares planes**

a; Selected hydrogen bonds (with esds except fixed and riding H)

D	H	A	DH	HA	DA	<DHA	Symmetry codes of A
N1	-H1B...	O5a	0.90	2.15	3.024(3)	164.1	1. 1+x, y, z
N1	-H1A...	O6	0.90	2.20	3.057(4)	159.9	2. x, y, z
N2b	-H2C...	O4b	0.90	2.18	3.036(4)	159.9	3. -x, -y, -z
N3	-H3A...	O1c	0.90	2.15	3.023(3)	164.2	4. -x, 1-y, 1-z
N3	-H3B...	O2b	0.90	2.20	3.058(4)	159.8	5. 1-x, 1-y, 1-z
N4	-H4D...	O4	0.90	2.17	3.035(4)	159.7	2. x, y, z

b; Selected torsion angles

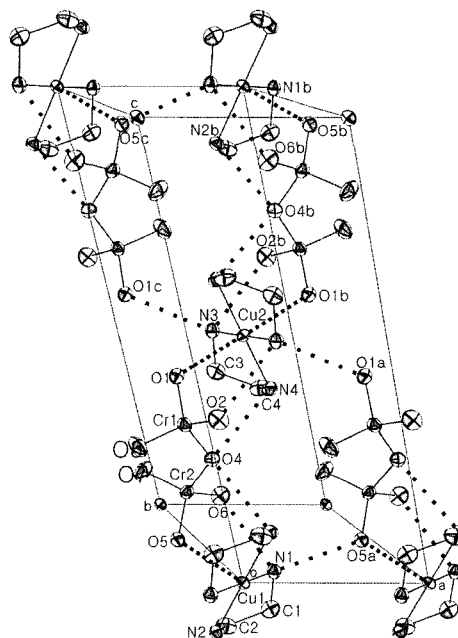
N1	C1	C2	N2	-52.5(4)
N3	C3	C4	N4	52.5(4)

c; Deviation from Least-squares planes

- 1; -3.822(6)x + 6.260(8)y + 7.51(2)z = 0.013(1)  
 Cu1 -0.013(1), N1 0.155(2), C1 -0.280(3), C2 0.263(3), N2 -0.126(2)  
 2; 3.820(6)x + 2.45(1)y + 3.66(2)z = 4.978(8)  
 Cu2 -0.013(1), N3 0.156(2), C3 -0.280(2), C4 0.263(3), N4 -0.126(2)  
 Dihedral angle of 1 and 2 = 84.5(1)

### 3. 결과 및 고찰

Table 2의 좌표로 계산한 결합거리 및 각들을 Table 3에 요약하였다. 가능한 수소결합, Torsion angles, 최소자승면으로 부터의 편차들을 Table 4에 요약하였다. Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-2</sup> 이온의 크롬과 터미널 산소 또는 산소교 산소와의 평균거리가 1.611(2)과 1.791(2) Å로써 이미 알려진 (C<sub>2</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>) · Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>13,14</sup>의 해당 자료들과 같으나, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>15</sup>의 1.63, 1.91 Å보다 작다. 본 착화합물에서 두가지 이온사이에 질소와 산소사이의 거리가 3.024(3)-3.058(4)Å이고 수소교각이 160° 이상인 수소결합이 6가지 방법이 있다. 양이온의 구리와 질소, 질소와 탄소 및 탄소와 탄소사이의 평균거리 2.010(3), 1.473(3), 1.500(5) Å로써 앞에서 언급한 착화합물들에서의 해당거리에 상응한다. 일반적으로 Cu(en)<sub>2</sub>-오각형 구조는 비대칭 구조로 알려져 있으나, 본물질에서 최소자승면으로부터 편차 C1 -0.280(3), C2 +0.263(3), C3 -0.280(2), C4 +0.263(3) Å에 의하면 대칭성 가우치 구조로 보여진다. 두가지 Cu(en)<sub>2</sub> 이온면들의 이면각은 84.5(1)°이었다. 평면성 Cu(en)<sub>2</sub> 이온면의 axial axis 상에는 Cu(1)-O5, Cu(2)-O1 결합거리가 각각 2.526(2), 2.523(2) Å로써 Cu(en)<sub>2</sub> ·



Symmetry codes  
 a : 1+x, y, z  
 b : 1-x, 1-y, 1-z  
 c : -x, 1-y, 1-z  
 Cu1-O5 = 2.526(2)  
 Cu2-O1 = 2.523(2)

**Fig. 1. A packing diagram for Cu(C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in unit cell, showing atomic numbering and displacement ellipsoids drawn at the 30% probability level. Dashed lines indicate the hydrogen bonds.**

(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2)</sup>의 2.59 Å, Cu(en)<sub>2</sub> · (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>5)</sup>의 2.59 나 2.579 Å보다 작은 일그러진 팔면체를 형성하고 있다. ORTEP-프로그램<sup>16)</sup>으로 두가지 이온의 단위 격자내 충전구조를 Fig. 1에 작도하였다. Table 4c의 6가지의 가능한 수소결합을 가정할 때, (111)축을 따라서 배열된 두 Cu(en)<sub>2</sub>-이온사이에 1개의 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 이온의 O1과 O5가 두 Cu(en)<sub>2</sub> 이온면의 axial 축상에 연결되어 있으며, 덧붙여서 4개의 수소결합이 첨가되어 있다. [111]축을 포함한 이차원 (0-11)면상에 놓여있는 인접한 축들과의 사이에는 N1-O5와 N3-O1 수소결합으로 연결되어 있다.

### 감사의 글

본 연구는 2005년도 국민대학교 학술연구비 지원으로 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

- 1) Brown, D. S., Lee, J. D. and Melsom, B. G. A., *Acta Cryst.*, **B24**, 730 (1968).
- 2) Komiyama, Y. and Lingafelter, E. C., *Acta Cryst.*, **17**, 1145 (1964).
- 3) Brown, B. W. and Lingafelter, E. C., *Acta Cryst.*, **17**, 254 (1964).
- 4) Cannas, M., Carta, G. and Marongiu, G., *JCS-Dalton*, 251 (1973).
- 5) Maxcy, K. R. and Turnbull, M. M., *Acta Cryst.*, **C55**, 1986 (1999).
- 6) Simonsen, O. and Toftlund, H., *Acta Cryst.*, **C43**, 831 (1987).
- 7) Kang, B. S., Tong, Y. X., Yu, K. B., Su, C. Y. and Zhang, H. X., *Acta Cryst.*, **C56**, 40 (2000).
- 8) Baolong, L., Xiaoping, S., Jianzhong, Z., Zheng, Z. and Kaibei, Y., *Acta Cryst.*, **C57**, 1242 (2001).
- 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) Lorenzo-Luis, P. A., Martin-Zarza, P., Gili, P., Arrieta, J. M., Germain, G. and Dupont, L., *Acta Cryst.*, **C51**, 1073 (1995).
- 14) Ko, K. Y., Namgung, H. and Park, S. S., *J. Sci. Inst.*, **20**, 69 (2002).
- 15) Wells, A. F., *Structural Inorganic Chemistry*, Fourth Edition, Oxford University Press, London (1979).
- 16) Burnett, M. N. and Johnson, C. K., *ORTEP-III*, Report ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA (1996).