

## Ethylenediammonium Chromate의 합성 및 결정구조 연구

남궁해\* · 박상수

국민대학교 자연대학 생명나노화학전공

### Synthesis and Structure of Ethylenediammonium Chromate

Hae Namgung\* and Sang Su Park

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

#### 요 약

Ethylenediammonium chromate,  $C_2H_{10}N_2 \cdot CrO_4$ 의 결정구조는  $a=6.667(2)$ ,  $b=8.845(2)$ ,  $c=11.827(2)$  Å, 사방정계 (Orthorhombic), 공간군  $P2_12_12_1$ , 공간군 번호 19이며,  $Z=4$ ,  $V=697.4(3)$  Å<sup>3</sup>,  $D_c=1.696$  gcm<sup>-3</sup>,  $\mu=1.594$  mm<sup>-1</sup>이었다. 구조분석은 중금속법으로 풀었으며, 최소 자승법으로 정밀화하였고, 최종 신뢰도 값들은 1204개의 회절반점에 대하여  $R_1=0.0254$ ,  $R_w=0.070$ ,  $R_{all}=0.0255$ ,  $S=1.133$ 이었다. 두가지 이온들의 자료들은 기존 유사물질들의 자료에 상응하였으며, Ethylenediammonium 이온은 trans 구조로써 주위의 음이온과 사이에 많은 수소결합으로 연결되어 있다.

#### Abstract

The crystal structure of Ethylenediammonium chromate,  $C_2H_{10}N_2 \cdot CrO_4$ , has been determined by X-ray crystallography. Crystal data:  $a=6.667(2)$ ,  $b=8.845(2)$ ,  $c=11.827(2)$  Å, Orthorhombic,  $P2_12_12_1$  (Space Group No=19),  $Z=4$ ,  $V=697.4(3)$  Å<sup>3</sup>,  $D_c=1.696$  cm<sup>-3</sup>,  $\mu=1.594$  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  $R_1=0.0254$ ,  $R_w=0.00.070$ ,  $R_{all}=0.0255$  and  $S=1.133$  for the observed 1195 reflections. Bond length and angles of two ions are similar to the previously reported data. The ethylenediammonium ion has trans-configuration and are linked through many hydrogen bonds with neighboring anions.

#### 1. 서 론

에틸렌디아민은 두자리 리간드로써 많은 전위 금속 이온들의 착화합물들을 형성한다. 이때 에틸렌디아민은 cis-구조를 하고 있다. 그러나 에틸렌디아모니움( $H_3NCH_2CH_2NH_3=EnH_2^{+2}$ ) 염들의 결정구조에서 양이온의 구조들은 음이온의 성질여하에 따라서 cis- 혹은 trans-구조를 보여주고 있다. trans-에틸렌디아모니움 이온의 구조는 C-C결합의 중심점이 대칭 중심점인 경우에 가능할 것으로 예

상된다. 그래서  $EnH_2$ 를 포함한 화합물들 가운데 대칭 중심점을 갖는  $EnH_2[PdCl_4]$ ,<sup>1)</sup>  $X_2(X=Cl^2, Br^3)$ ,  $[Au(SO_3)_2(C_2H_8N_2)]_2$ ,<sup>4)</sup>  $Cr_2O_7$ ,<sup>5,6)</sup> 및  $[VOF_4(H_2O)]_2$ <sup>7)</sup> 결정이나  $C_{2h}$ -대칭성을 갖는  $[C_4H_4O_6]$ <sup>8)</sup> 결정에서는 trans-구조를 보여주고 있다. 그러나  $C_2$ -대칭성을 갖는  $EnH_2 \cdot SO_4$ <sup>9)</sup>나 대칭성을 갖지 않은  $(EnH_2)_2[Mo_2Cl_8] \cdot 2H_2O$ <sup>10)</sup>의 에틸렌디아모니움 이온의 구조는 두 탄소와 하나의 질소로 구성된 두면 사이의 Azimuthal angle이 각각 75.7, 83.5°를 갖는 cis-구조를 보여주고 있다. 본 과제에서는  $EnH_2 \cdot CrO_4$

결정의 양이온의 구조변화를 연구하였다.

## 2. 실험

CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 0.852 g(5 mmol)을 물 20 ml에 녹인 후 에틸렌 디아민 1 ml(15 mmol)과 중크롬산 칼리 1.471 g(10 mmol)을 반응시켜 얻은 결정을 재결정화 하였을 때 결정구조 연구에 적합한 크기의 극박세 단결정을 얻었다. 이 과정에서 사용한 모든 시약은 Aldrich 제품들이다. 구조분석을 위하여

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

### a. Crystal parameters

a=6.667(2) Å	Color=Dark brown
b=8.845(2) Å	Formula=C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> ·CrO <sub>4</sub>
c=11.827(2) Å	Space Group=P2 <sub>1</sub> /2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (SG=19)
α=90.00(2)°	Mol. Wt.=178.12
β=90.00(2)°	Dc=1.696 gcm <sup>-3</sup>
γ=90.00(2)°	μ=1.594 mm <sup>-1</sup>
Z=4	F <sub>000</sub> =368
V=697.4(3) Å <sup>3</sup>	Shape=Tablet

### b. Data Collection

Radiation=Mo-Kα, 0.71073 Å
Monochromator=Graphite
Unit Cell=23 reflections, 6.89°<θ<13.53°
Mode=ω/2θ
θ range=2.88°<θ<25.02°
Standard Reflections=1 -2 6, 2 2 5, 2 3 4
HKL Range=-7 7 0 9 0 13

### c. Structure solution

Solution=WinGX v1.64.05, SHELX97
Correction=Lorentz, Polarization, Linear decay (averaging, -1.00032 on I)
Reflection=Total 1204, 1195 with I>2.0σ(I)
Refinement method=Full-matrix least square on F <sup>2</sup>
Absorption correction type=DIFABS(RefDelf), Tmin=0.6793, Tmax=1.00
Extinction correction=none
Data/restraints/parameters=122
Goodness of fit on F <sup>2</sup> =1.133
Final R indices [I>2σ(I)] R <sub>1</sub> <sup>a</sup> =0.0254, ωR <sub>2</sub> <sup>b</sup> =0.070
R indices (all data) R <sub>1</sub> <sup>a</sup> =0.0255, ωR <sub>2</sub> <sup>b</sup> =0.070
Weight ω=1/[σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> )+(0.0453P) <sup>2</sup> +0.2796P], where P=(F <sub>o</sub> <sup>2</sup> +2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3
Largest diff. peak and hole=0.254 and -0.266 e/Å <sup>3</sup>

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

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

결정의 선형축상을 회전축이 되도록 고니오메터 헤드에 부착시켜, Enraf-Nonius CAD4 회절기에 고정 및 조절과정을 거쳐서 21개의 회절반점 강도를 측정하고 최소자승법으로 격자상수를 결정하였다. 결정 및 회절반점 수집에 대한 정보들을 Table 1a와 1b에 요약하였다. 수집한 회절반점 1379개를 조사하여 계통적인 반점들의 부재를 조사하였을때 공간군은 P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>(군번호 19)이었다. 수집된 자료들을 SDP-Program package<sup>11)</sup>로 data reduction 하였는데, 이때 표준반점들의 세기가 매 시간당 -0.00032%씩 감소하였기 때문에, 이의 보정과 함께 Lorentz-Polarisation 보정을 행하고, 등가 반점들의 세기를 평균하였을 때 반점 1240개를 얻었다. 이 자료와 WinGX<sup>12)</sup>과 SHELXL97 PC-Program<sup>13)</sup>을 이용하여, 중금속 방법으로 모든 원소들의 좌표들을 찾아서 회절반점의 강도가 I>2σ(I) 조건에 따르는 1195 회절반점을 이용하여 정밀화 하였다. 마지막으로 흡수보정(DIFABS, RefDelf Type)<sup>14)</sup>한 후 모든 비수소 원소들의 좌표와 비등방성 온도계수, 수소원자들의 좌표와 등방성 온도계수들을 함께 정밀화 하였을때 R=0.0254, R<sub>w</sub>=0.0700, R<sub>all</sub>=0.0255 및 S=1.133 이었다. 이들

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

	x	y	z	Ueq
Cr	0.32914(5)	-0.01225(4)	0.39024(3)	0.02220(15)
O1	0.1733(3)	0.13764(18)	0.39224(14)	0.0266(4)
O2	0.2857(3)	-0.1099(2)	0.27298(15)	0.0334(5)
O3	0.2835(4)	-0.1175(2)	0.50030(16)	0.0383(5)
O4	0.5564(3)	0.0509(3)	0.3924(2)	0.0409(5)
N1	0.9615(4)	0.1423(3)	0.1882(2)	0.0284(5)
C1	0.8391(4)	0.0041(3)	0.1804(2)	0.0274(5)
C2	0.6663(4)	0.0252(3)	0.0981(2)	0.0266(5)
N2	0.5504(4)	-0.1172(3)	0.0909(2)	0.0264(5)
H1	0.900(6)	0.207(4)	0.190(3)	0.036(11)
H2	1.036(6)	0.152(4)	0.121(3)	0.045(10)
H3	1.050(7)	0.139(5)	0.259(4)	0.066(13)
H4	0.787(5)	-0.020(3)	0.248(3)	0.029(7)
H5	0.930(6)	-0.076(4)	0.152(3)	0.038(10)
H6	0.716(5)	0.045(3)	0.024(3)	0.034(8)
H7	0.570(6)	0.107(4)	0.116(3)	0.041(9)
H8	0.472(6)	-0.123(4)	0.035(3)	0.039(10)
H9	0.470(6)	-0.128(4)	0.151(3)	0.043(10)
H10	0.631(5)	-0.192(4)	0.089(2)	0.027(8)

**Table 3. Bond distances (Å), bond angles (°) and possible hydrogen bonds**

Cr O1 1.685(2)	Cr O2 1.659(2)	Cr O3 1.629(2)	Cr O4 1.615(2)		
N1 C1 1.473(4)	C1 C2 1.519(4)	C2 N2 1.480(3)			
N1 H1 0.71(4)	N1 H2 0.94(4)	N1 H3 1.02(5)	C1 H4 0.90(3)		
C1 H5 0.99(4)	C2 H6 0.95(3)	C2 H7 0.99(4)	N2 H8 0.84(4)		
N2 H9 0.89(4)	N2 H10 0.85(4)				
O1 Cr O2 108.3(1)	O1 Cr O3 108.9(1)	O1 Cr O4 107.8(1)			
O2 Cr O3 109.7(1)	O2 Cr O4 110.9(1)	O3 Cr O4 111.1(1)			
N1 C1 C2 111.0(2)	C1 C2 N2 109.2(2)				
C1 N1 H1 111(3)	C1 N1 H2 108(2)	C1 N1 H3 110(3)			
H1 N1 H2 105(4)	H1 N1 H3 109(4)	H2 N1 H3 113(3)			
N1 C1 H4 111(2)	N1 C1 H5 106(2)	C2 C1 H4 108(2)			
C2 C1 H5 110(2)	H4 C1 H5 112(3)				
N2 C2 H6 106(2)	N2 C2 H7 107(2)	C1 C2 H6 111(2)			
C1 C2 H7 117(2)	H6 C2 H7 106(3)				
C2 N2 H8 115(2)	C2 N2 H9 111(3)	C2 N2 H10 109(2)			
H8 N2 H9 104(3)	H8 N2 H10 108(3)	H9 N2 H10 108(3)			
D-H	H...A	D...A	<(DHA)	D-H...A	Sym. codes
1. 0.71(4)	2.08(4)	2.780(3)	170(4)	N1-H1...O2	1.0-x, 0.5-y, 0.5-z
2. 1.02(5)	1.78(5)	2.796(3)	172(4)	N1-H3...O1	1.0+x, y, z
3. 0.94(4)	1.89(4)	2.807(3)	164(3)	N1-H2...O3	1.5-x, -y, z-0.5
4. 0.89(4)	1.90(4)	2.784(3)	168(4)	N2-H9...O2	x, y, z
5. 0.84(4)	1.95(4)	2.789(3)	172(3)	N2-H8...O1	0.5-x, -y, z-0.5
6. 0.85(4)	2.01(4)	2.853(3)	172(3)	N2-H10...O1	1.0-x, y-0.5, 0.5-z

구조분석 자료들을 Table 1c에 요약하였으며, 모든 원소들의 좌표 및 온도계수들을 Table 2에 수록하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Table 2의 좌표로 계산한 결합거리 및 각들을 수소결합거리들과 함께 Table 3에 요약하였다.  $\text{CrO}_4^{2-}$ 의 크롬과 산소와의 평균 결합거리들은 1.615~1.685 Å 범위에 속하였다. 큰 결합거리를 보여주는 3개의 산소원자들은 수소결합에 참여하고 있음을 알 수 있다. 에칠렌디아민모니움의 두 탄소 원자와 하나의 질소로 이루어진 두가지 면상의 Torsion angle이 178.7(2)°인 trans-구조로써, 산소와 질소사이의 직접적인 결합거리가 2.9 Å 이내로 가정할 때, 산소와 질소사이의 6개의 수소결합으로 판단된다. 에칠렌 디암모니움의 N-C, C-C 거리들은 각각 평균 1.477, 1.519 Å로써 앞에서 언급한 트랜스 구조를 갖인 염들에서의 해당 거리에 상응하였다. a-축에 수직으로 투영한 단위세

포내 이온들의 충전구조를 ORTEP-프로그램<sup>15)</sup>으로 Fig. 1에 작도하였다.

### 감사의 글

본 연구는 2006년도 국민대학교 학술연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사 드립니다.

### 참고문헌

- 1) Berg, R. W. and Sotofte, I., *Acta Chem. Scand.*, **A30**, 843 (1976).
- 2) Ashida, T. and Hirokawa, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **34**, 704 (1963).
- 3) Sotofte, I., *Acta. Chem. Scand.*, **A30**, 309 (1976).
- 4) Dunand, A. and Gerdil, R., *Acta Cryst.*, **B31**, 370 (1975).
- 5) Lorenzo-Luis, P. A., Martin-Zarza, P., Gili, P., Arrieta, J. M., Germain, G. and Dupont, L., *Acta Cryst.*, **C51**, 1073 (1995).
- 6) Ko, K. Y., Namgung, H. and Park, S. S., *J. Sci.*

- Ins., Kookmin University*, **20**, 69 (2002).
- 7) Rieskamp, H. and Mattes, R., *Z. Naturforsch.*, **31b**, 541 (1976).
  - 8) Perez, P. S., *Acta Cryst.*, **B32**, 2064 (1976).
  - 9) Sakurai, K., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **16**, 1205 (1961).
  - 10) Brencic, J. V. and Cotton, F. A., *Inorg. Chem.*, **8**, 2698 (1969).
  - 11) Frenz, B. A., Enraf-Nonius **SDP-PLUS** Structure Determination Package Version 3.0, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands (1985).
  - 12) 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).
  - 13) Sheldrick, G. M., **SHELXL-97**: A Program for Structure Refinement, 1997; University of Goettingen, Germany.
  - 14) Walker, A. J. and Stuart, D., *Acta Cryst.*, **A39**, 158, (1983).
  - 15) Burnett, M. and Johnson, C. K., **ORTEP-III**. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA (1996).