

3차원 금속 착제를 Host로 하는 포접 화합물 [Cd(pn)Ni(CN)₄]·0.5(CH₃COCH₃·H₂O)의 결정구조

박기민* · 이旭 · 岩本顯武†

부산수산대학교 자연과학대학 화학과

†東京大學 教養學部 化學教室

(1994. 4. 1 접수)

Crystal Structure of the Three-dimensional Metal Complex Host in Clusion Compound [Cd(pn)Ni(CN)₄]·0.5(CH₃COCH₃·H₂O)

Ki-Min Park*, Uk Lee, and Toschitake Iwamoto†

Department of Chemistry, National Fisheries University of Pusan,
Pusan 608-737, Korea

†Department of Chemistry, College of Arts and Sciences,
The University of Tokyo, Komaba, Mekuro, Tokyo 153, Japan

(Received April 1, 1994)

요 약. 3차원 금속 착제, Cd(pn)Ni(CN)₄를 host로 하는 포접 화합물을 합성하고, X-선 회절 데이터로 이용한 단결정의 구조해석을 하였다. 결정학적 데이터는 다음과 같다. [Cd(pn)Ni(CN)₄]·0.5(CH₃COCH₃·H₂O), $F_w = 387.35$, Orthorhombic, $Pn2_1a$, $a = 13.950(3) \text{ \AA}$, $b = 26.713(7) \text{ \AA}$, $c = 7.628(1) \text{ \AA}$, $V = 2843(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.81 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 28.153 \text{ cm}^{-1}$, $T = 297 \text{ K}$. 3521개($F_o > 3\sigma(F_o)$)의 회절 강도에 대한 최종 신뢰도 인자 $R = 0.0418$ 이 얻어졌다. 이 포접 화합물은 thiourea 포접 화합물과 유사한 터널형의 포접 공간(T-type)을 형성하며, 이런 포접공간 내에 분자당 0.5개의 아세톤과 물분자를 guest로서 받아 들인다. 포접의 포접 화합물은 이미 보고된 바와 같이, 가지달린 유기 guest 분자가 host의 기하구조를 T-type으로 이끈다고 하는 host 선택성에 대한 또 하나의 증거가 된다.

ABSTRACT. The inclusion compound constituted with three-dimensional metal-complex Cd(pn)Ni(CN)₄ has been prepared and determined the crystal structure from single crystal X-ray diffraction data. Crystal data are as follows: [Cd(pn)Ni(CN)₄]·0.5(CH₃COCH₃·H₂O), $F_w = 387.35$, Orthorhombic, $Pn2_1a$, $a = 13.950(3) \text{ \AA}$, $b = 26.713(7) \text{ \AA}$, $c = 7.628(1) \text{ \AA}$, $V = 2843(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.81 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 28.153 \text{ cm}^{-1}$, $T = 297 \text{ K}$, final $R = 0.0418$ for 3521($F_o > 3\sigma(F_o)$). The metal-complex host provides tunnel cavity, similar to thiourea inclusion compounds, accommodated guest molecules (=CH₃COCH₃ and H₂O). The stoichiometric host : guest ratio is 0.5. The title inclusion compound reveals another evidence for the host-selectivity, that is, the branched aliphatic guest molecule leads T-type host structure.

서 론

Hofmann¹에 의해 개발되고, Powell²에 의해 그 구조가 알려진 금속 착제를 host로 하는 포접 화합물(inclusion compound)은 Iwamoto³에 의해 체계적으로 개발, 연구되어 왔다. Iwamoto는 일반식 $M(L)_2M'$

(CN)₄·nG로 표현되는 금속 착제 포접 화합물의 연구에 있어 육배위 octahedral 구조를 가지는 M과 4배위 square planar 구조를 가지는 M'에 여러가지 금속으로 치환해 보기도 하고, square planar 구조 대신에 tetrahedral 구조를 가지는 금속원자를 이용

하여 포접 화합물을 합성하여 그곳에 포접되어지는 유기 guest 분자들은 어떠한 것이 있는지를 체계적으로 연구하였다. 그리고 L 의 위치에 들어가는 ammine 배위자 대신에 치환기를 갖는 ammine 배위자를 치환해 보기도 하고, α, ω -diamine 배위자들도 도입함으로써 3차원 host 구조의 개발도 시도하여 많은 성과를 거두었다. 이러한 일련의 금속 착체를 host로 하는 포접 화합물들은 최근까지 거의 대부분이 유기 guest 분자로서 방향족 분자들만을 포접하는 특징이 있었다.

이에 대하여 직쇄상 또는 가지를 가진 지방족 유기 분자들을 선택적으로 포접하는 urea와 thiourea의 포접 화합물⁴⁻⁷과 유사한 거동을 하는 3차원 금속 착체 $Cd(pn)Ni(CN)_4$ 의 host 구조를 Park⁸ 등에 의해 개발, 보고되었다. 이들은 Hofmann형으로부터 유래되는 여러가지 금속 착체 host 포접 화합물중에서 Hofmann-pn-type⁹의 포접 화합물, $[Cd(pn)Ni(CN)_4] \cdot 1.5G$ ($G = C_4H_5N, C_4H_5S, \text{ or } C_6H_6$)과 같은 host의 조성식을 가진다. 그렇지만 두자리 리간드인 1,2-diaminopropane(pn)이 킬레이트 배위를 함으로서 전혀 다른 터널형의 포접 공간을 형성하며, 또한 이러한 터널형의 포접 공간도 pn-킬레이트 고리의 배열에 따라 서로 다른 형태의 포접 공간(U-와 T-type)이 형성된다⁸. 즉, pn이 점대칭의 관계에 있으면 urea 포접 화합물과 유사한 snake-like 터널형의 포접 공간(U-type)이 형성되어 직쇄상의 유기 분자들(pentane, hexane, heptane, diethyl ether 등)이 포접된다. 그러나 pn이 면대칭의 관계에 있으면 thiourea 포접 화합물과 유사한 마디가 있는 포접 공간(T-type)이 형성되어 가지가 있는 유기 분자들(1,2-dichloropropane, 2-chlorobutane, isopropanol 등)이 포접된다.

이러한 포접 화합물들 중에서 T-type의 포접 화합물에 guest로서 isopropanol이 포접되어진 경우의 X-선 구조 해석 결과는 guest 분자의 큰 열진동 때문에 명확한 guest 분자의 확인이 어려웠다⁸. 따라서 isopropanol과 유사한 골격을 가지는 acetone을 이용하여 보다 명확한 guest 분자의 확인을 저자들은 시도하였다. 그 결과, acetone이 물 한 분자와 함께 T-type의 포접 공간에 포접되어진 포접 화합물이 단결정으로서 얻어졌다. 이 논문에서 저자들은 포접

의 포접 화합물에 대한 구조를 보고하고자 한다.

실 험

Host의 모액은 이미 보고된 Hofmann-pn-type⁹의 준비 과정과 동일하지만, citric acid를 이용하여 pH를 8.0~9.0으로 조절하였다. 준비된 모액에 소량의 acetone을 넣고 잘 흔들어준 뒤, 4°C 냉장고에 4~5일간 정치해 두면 옅은 노랑색을 띤 판상의 단결정들이 생성된다. 결정내에 guest 분자가 들어 있는지의 여부는 IR로 확인하였다. 얻어진 판상의 단결정은 X-선 회절실험에 알맞은 크기($0.5 \times 0.4 \times 0.3$ mm)로 면도칼을 이용하여 가공하였으며, 측정 도중 guest가 빠져 나감으로 인한 단결정의 손상을 막기 위하여 acrylate resin으로 코팅하였다. 준비된 단결정에 대한 회절 강도 데이터의 수집은 흑연 단결정에 의해 단색화된 $MoK\alpha$ 선($\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$)을 광원으로 한 Rigaku AFC-5R 4축형 자동 회절기를 이용하였다. 회절 강도 데이터의 수집 시간 동안 200 회 측정마다 3개의 표준 회절반점($-3 -1 -2$), ($0 -2 0$), ($0 -1 5$)의 강도 변화를 알아본 결과, 전 과정 동안 2% 미만의 변화를 나타내었다. 소멸 법칙에 의해 공간군은 orthorhombic의 $Pna2_1$ (No. 33)이 결정되었으나, 이미 보고된 T-type 포접 화합물의 격자 정수와 맞추기 위하여 변환 matrix를 이용하여 b 축과 c 축을 바꾼 결과 공간군은 $Pn2_1a$ 로 결정되었다. 구조 해석은 중원자법을 이용하였으며, Cd와 Ni의 위치를 결정한 후 Fourier 합성 및 difference-Fourier 합성을 이용하여 수소 원자를 제외한 모든 원자들을 찾아내었다. 그리고 이들 원자들에 대해 대각 근사 최소 자승법을 적용하여 정밀화를 행하였으나 원점의 임의성 때문에 Cd(1)의 y 좌표는 고정하였다. 모든 원자들의 산란인자는 "International Tables for X-ray Crystallography"에 있는 중성원자의 값을 사용하였으며, 이상 분산항을 고려하여 계산하였다. 회절 반점에 대한 Lorentz와 편광 보정 및 흡수 보정을 행하였다.

X-선 회절 반점 수집시의 제 조건과 정밀화의 결과들을 Table 1에 나타내었다. 계산에 사용된 Program은 UNICSIII¹⁰이며, 계산은 Computer Center of the University of Tokyo와 HITAC M680 super

Table 1. Summary of crystallographic and selected experimental data for $[\text{Cd}(\text{pn})\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 0.5(\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$

Formula	$\text{Cd}(\text{pn})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 0.5(\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$
Formular weight	387.34
Space group	$Pn2_1a$
a , Å	13.950(3)
b , Å	26.713(7)
c , Å	7.628(1)
V , Å ³	2843(1)
Z	4
D_s , gcm ⁻³	1.81
Radiation	MoK α ($\lambda=0.70926$ Å)
μ (MoK α), cm ⁻¹	28.153
Crystal size, mm	0.5×0.4×0.3
Cell-constant determination	25 reflections ($24.60^\circ < 2\theta < 34.94^\circ$)
Reflection measured	+ h_{max} 20, + k_{max} 11, + l_{max} 38
$2\theta_{\text{max}}$, deg	60
Scan mode	$2\theta - \omega$
Scan speed, deg. min ⁻¹	32
No. of reflections measured	4827 ($4^\circ < 2\theta < 60^\circ$)
No. of reflections used in refinement, ($F_o > 3\sigma(F_o)$)	3521
Lattice transformation matrix	1 0 0 0 0 1 0 -1 0
No. of parameters refined	315
Abs. corr. factor range	1.000~1.277
G.O.F. ^a	2.7936
R	0.0418
Rw ^b	0.0444

^aG.O.F. = $[\sum w(|F_o - F_c|)^2 / (N_{\text{obs}} - N_{\text{par}})]^{1/2}$, ^b $Rw = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w(F_o)^2]^{1/2}$, $w = 1$.

computer를 사용하였다. 결정구조의 그림은 ORTEP¹¹ PC-version을 이용하여 그렸다. 구조인자($F_o - F_c$) 및 이방성 온도 인자의 Table은 저자*로부터 입수할 수 있다.

결과 및 고찰

등방성 온도 인자와 함께 최종적으로 계산된 원자 좌표를 Table 2에 나타내었으며, 이들 좌표들에 의한 결합 거리 및 결합 각은 Table 3에 나타내었다. 전체적인 결정구조는 Fig. 1에 나타내었다.

금속 착체 host의 구조는 평면 사면체형을 취하는 Ni(CN)₄ moiety들과 팔면체형을 취하는 Cd 원자들이 cyano기의 N 원자를 통하여 3차원적으로 서로 결합되어 있는 무한의 금속 착체 catena-[propylenediaminecadmium tetra- μ -cyanonickelate]로 이루어

어져 있다. 두자리 리간드인 pn은 Hofmann-pn-type의 경우 가교 배위자로서 작용하고 있지만, 포접의 포접 화합물의 경우는 킬레이트 배위자로서 육배위 Cd 원자에 배위하고 있다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 전체적인 host의 구조는 guest 분자인 acetone을 적절히 포접하기 위하여 이미 보고된 T-type 터널 구조와는 달리 조금 뒤틀린 구조를 취하고 있지만(bc면([100])과 Ni(1), C(11), C(21), C(12), C(22)가 만드는 면이 이루는 각도는 약 9°이다), 기본적인 host의 구조는 이미 보고된 T-type의 구조와 유사하다. 이러한 뒤틀림의 결과로 포접의 포접 화합물의 경우, 기존의 T-type에서 존재하는 대칭심(1/2, 1/2, 1/2)과 거울면(040)이 없으므로 대칭성이 떨어져 공간군도 $Pnma$ (No. 62)에서 $Pn2_1a$ (No. 33)으로 바뀌었으며, 결국 독립적인 Cd와 Ni 원자가 각각 두개씩 일반 위치에 존재한다.

Table 2. Atomic coordinates and isotropic thermal parameters (\AA^2)

Atom	x/a	y/b	z/c	$B_{eq}/\text{\AA}^2$
Cd(1)	0.69205(3)	0.5	0.62347(6)	2.286(8)
Cd(2)	0.73930(3)	0.76917(2)	0.62463(6)	2.252(8)
Ni(1)	0.74864(7)	0.63379(3)	0.11515(9)	2.20(2)
Ni(2)	0.97564(6)	0.38378(4)	0.5052(1)	2.22(2)
N(11)	0.7177(5)	0.5568(2)	-0.1641(9)	3.4(2)
N(12)	0.7243(5)	0.5573(3)	0.3995(8)	3.5(2)
N(13)	1.1429(5)	0.4376(3)	0.668(1)	3.8(2)
N(14)	0.8452(4)	0.4659(2)	0.6242(9)	3.2(1)
N(15)	0.6528(5)	0.4426(3)	0.394(1)	4.4(2)
N(16)	0.5282(5)	0.5130(2)	0.5713(9)	3.5(2)
N(21)	0.7617(5)	0.7118(3)	-0.1649(9)	3.7(2)
N(22)	0.7652(5)	0.7120(2)	0.3957(9)	3.6(2)
N(23)	0.8070(5)	0.3324(3)	0.341(1)	3.8(2)
N(24)	1.1072(4)	0.3026(2)	0.3837(9)	3.2(2)
N(25)	0.6973(5)	0.8273(3)	0.403(1)	4.1(2)
N(26)	0.5724(5)	0.7559(2)	0.5869(9)	3.2(2)
C(11)	0.7296(6)	0.5856(2)	-0.057(1)	2.9(2)
C(12)	0.7337(6)	0.5860(2)	0.2888(9)	2.9(2)
C(13)	1.081(5)	0.4164(2)	0.6021(9)	2.6(2)
C(14)	0.8949(5)	0.4349(3)	0.5797(9)	2.4(1)
C(21)	0.7606(6)	0.6818(2)	-0.0600(9)	2.6(2)
C(22)	0.7611(6)	0.6826(2)	0.2873(9)	2.7(2)
C(23)	0.8700(5)	0.3516(3)	0.405(1)	2.9(2)
C(24)	1.0557(5)	0.3327(2)	0.431(1)	2.4(1)
C(15)	0.5515(80)	0.4460(6)	0.361(2)	9.4(5)
C(16)	0.4963(8)	0.4806(6)	0.433(2)	9.4(5)
C(17)	0.3899(7)	0.4800(4)	0.391(2)	5.6(3)
C(25)	0.5898(9)	0.8284(5)	0.397(2)	7.7(4)
C(26)	0.5415(7)	0.7851(5)	0.434(2)	8.0(4)
C(27)	0.4329(7)	0.7867(5)	0.409(2)	6.0(3)
O _g ^b	0.9888(9)	0.6119(4)	0.278(2)	10.6(5)
C _g (1) ^c	1.001(1)	0.6787(6)	0.490(3)	11.3(7)
C _g (2) ^c	0.9828(9)	0.6276(8)	0.431(2)	8.9(5)
C _g (3) ^c	0.953(1)	0.5892(6)	0.556(2)	9.7(6)
O _{g,w} ^d	0.5594(6)	0.6405(4)	0.549(1)	7.2(3)

^a $B_{eq} = 4(\sum_i \sum_j B_{ij} a_i a_j) / 3$, ^bOxygen atom of guest molecule,

^cCarbon atom of guest molecule, ^dOxygen atom of guest water molecule.

이와 같이 대칭성이 떨어진 이유는 위에서 언급되어 있지만, guest 분자가 물분자와 수소 결합을 하여 포접되어져 있으며, 물분자 또한 인접한 pn 킬레이트 고리의 N 원자와 수소 결합을 하고 있기 때문에 acetone 분자에 존재하는 C₂축이 c축과 평행하게 놓이지 못함으로 해서 모든 guest 분자의 원자들이 일반

위치를 차지하고 있기 때문이라 생각된다.

평면 사면체형 tetracyanonickelate(II)는 두 종류(A와 B)가 존재한다. 하나는 터널형 포접 공간의 바닥과 천정을 형성하는 것(A)이며, 다른 하나는 이들 바닥과 천정을 연결하여 주는 것(B)이다. 이들 A와 B는 tetracyanonickelate(II)의 네개의 N-말단에서 pn이 킬레이트 결합을 하고 있는 옥배위의 Cd 원자를 통하여 연결되어 터널형 포접공간을 가지는 전체적인 host 구조를 형성한다. 이러한 터널형의 포접 공간속으로 Cd에 킬레이트 결합을 하고 있는 pn이 돌출하여 있는데, 이들의 돌출부분은 Fig. 2에서 보아 알 수 있듯이 같은 곳(Cd의 위치좌표: x, y, z (=ca. 0.62))에서 두개의 pn이 돌출되어 있으므로, 터널형의 공간에 마디를 형성하는 역할을 하게 된다. 따라서 터널형의 포접 공간은 thiourea 포접체의 포접 공간과 유사한 표주박과 같은 형태(T-type)를 취하게 된다.

Fig. 2에서 보여주는 바와 같이 이러한 포접 공간에서 pn이 돌출되어 있지 않은 공간은 상대적으로 넓은 공간을 형성하며, 이러한 공간에는 가지가 달린 유기 guest 분자들이 포접되기에 알맞은 공간을 제공한다. acetone도 역시 블록한 넓은 공간에 포접되어 있다. 그러나 이미 보고된 예⁸를 보더라도 골격 원자의 수가 4인 분자(예를들어 1,2-dichloroethane, 2-chlorobutane, 1,2-dichloroethane 등)가 T-type의 포접 공간에서 마디와 마디 사이의 길이에 가장 적합한 것으로 생각되며, 골격 원자의 수가 3인 isopropanol의 경우는 guest의 큰 열운동 때문에 guest의 위치를 정확히 정할 수 없었다. acetone의 경우도 역시 골격 원자의 수가 3이기 때문에 포접 공간에 적합한 크기의 guest 분자는 아니지만, acetone의 산소 원자와 물 한 분자가 2.79(1) Å의 원자간 거리를 가지는 수소 결합을 형성함으로써 골격 원자의 수가 4~5인 유기 분자와 유사한 거동을 나타낼 수 있으리라 생각된다. 따라서 isopropanol과는 달리 X-선 구조 해석을 통해 guest 분자를 명확히 확인할 수 있었으며, guest 분자의 온도 인자들이 다소간의 열진동을 가지고 있지만 이미 보고된 isopropanol의 경우(guest의 B_{eq} : 18~30 Å²)와 비교하여 상당히 안정되어 있다는 점이 이를 증명하여 주고 있다. 또한 이미 보고된 논문에서 α, ω -dihaloalkane의 경우, 직

Table 3. Bond/interatomic distances (Å) and angles (°)

<i>Distance,</i>					
Cd(1)-N(11) ^{*1}	2.249(7);	Cd(1)-N(12)	2.338(7);	Cd(1)-N(13) ^{*2}	2.404(7);
Cd(1)-N(14)	2.322(7);	Cd(1)-N(15)	2.390(8);	Cd(1)-N(16)	2.347(7);
Cd(2)-N(21) ^{*1}	2.242(7);	Cd(2)-N(22)	2.348(8);	Cd(2)-N(23) ^{*3}	2.446(7);
Cd(2)-N(24) ^{*4}	2.322(7);	Cd(2)-N(25)	2.373(8);	Cd(2)-N(26)	2.373(7);
Ni(1)-C(11)	1.861(8);	Ni(1)-C(12)	1.851(8);	Ni(1)-C(21)	1.859(8);
Ni(1)-C(22)	1.860(8);	Ni(2)-C(13)	1.861(7);	Ni(2)-C(14)	1.860(7);
Ni(2)-C(23)	1.870(8);	Ni(2)-C(24)	1.852(7);	N(11)-C(11)	1.13(1);
N(12)-C(12)	1.15(1);	N(13)-C(13)	1.15(1);	N(14)-C(14)	1.13(1);
N(15)-C(15)	1.44(2);	N(16)-C(16)	1.44(2);	N(21)-C(21)	1.13(1);
N(22)-C(22)	1.14(1);	N(23)-C(23)	1.13(1);	N(24)-C(24)	1.14(1);
N(25)-C(25)	1.50(2);	N(26)-C(26)	1.47(2);	C(15)-C(16)	1.32(2);
C(16)-C(17)	1.52(2);	C(25)-C(26)	1.37(2);	C(26)-C(27)	1.53(2);
O _g -C _g (2)	1.24(3);	C _g (1)-C _g (2)	1.46(3);	C _g (2)-C _g (3)	1.46(3);
O _g -O _{g,w}	2.79(1);	O _{g,w} -N(16)	3.44(1);	O _{g,w} -N(26)	3.10(1).
<i>Angle</i>					
N(11) ^{*1} -Cd(1)-N(12)	93.1(2);	N(11) ^{*1} -Cd(1)-N(13) ^{*2}	92.1(2);		
N(11) ^{*1} -Cd(1)-N(14)	96.7(2);	N(11) ^{*1} -Cd(1)-N(15)	175.5(3);		
N(11) ^{*1} -Cd(1)-N(16)	100.2(2);	N(12)-Cd(1)-N(13) ^{*2}	173.0(2);		
N(12)-Cd(1)-N(14)	94.7(3);	N(12)-Cd(1)-N(15)	86.0(3);		
N(12)-Cd(1)-N(16)	88.1(2);	N(13) ^{*2} -Cd(1)-N(14)	89.3(2);		
N(13) ^{*2} -Cd(1)-N(15)	88.5(3);	N(13) ^{*2} -Cd(1)-N(16)	86.4(2);		
N(14)-Cd(1)-N(15)	87.7(3);	N(14)-Cd(1)-N(16)	162.7(2);		
N(15)-Cd(1)-N(16)	75.4(3);	N(21) ^{*1} -Cd(2)-N(22)	93.8(2);		
N(21) ^{*1} -Cd(2)-N(23) ^{*3}	91.5(2);	N(21) ^{*1} -Cd(2)-N(24) ^{*1}	98.9(2);		
N(21) ^{*1} -Cd(2)-N(25)	173.6(3);	N(21) ^{*1} -Cd(2)-N(26)	96.9(2);		
N(22)-Cd(2)-N(23) ^{*3}	172.2(2);	N(22)-Cd(2)-N(24) ^{*4}	95.0(2);		
N(22)-Cd(2)-N(25)	86.2(3);	N(22)-Cd(2)-N(26)	87.9(3);		
N(23) ^{*3} -Cd(2)-N(24) ^{*4}	89.8(2);	N(23) ^{*3} -Cd(2)-N(25)	98.9(2);		
N(23) ^{*3} -Cd(2)-N(26)	85.8(2);	N(24) ^{*4} -Cd(2)-N(25)	87.5(2);		
N(24) ^{*4} -Cd(2)-N(26)	163.7(2);	N(25)-Cd(2)-N(26)	76.7(3);		
C(11)-Ni(1)-C(12)	90.8(4);	C(11)-Ni(1)-C(21)	89.0(4);		
C(11)-Ni(1)-C(22)	177.1(4);	C(12)-Ni(1)-C(21)	178.7(4);		
C(12)-Ni(1)-C(22)	89.4(4);	C(21)-Ni(1)-C(22)	90.9(3);		
C(13)-Ni(2)-C(14)	90.7(3);	C(13)-Ni(2)-C(23)	179.1(3);		
C(13)-Ni(2)-C(24)	89.4(3);	C(14)-Ni(2)-C(23)	89.2(3);		
C(14)-Ni(2)-C(24)	179.9(3);	C(23)-Ni(2)-C(24)	90.7(3);		
Cd(1)-N(11) ^{*1} -C(11) ^{*1}	179.3(6);	Cd(1)-N(12)-C(12)	175.5(7);		
Cd(1)-N(13) ^{*2} -C(13) ^{*2}	147.8(6);	Cd(1)-N(14)-C(14)	148.3(6);		
Cd(1)-N(15)-C(15)	108.3(8);	Cd(1)-N(16)-C(16)	109.7(7);		
Cd(2)-N(21) ^{*1} -C(21) ^{*1}	171.2(6);	Cd(2)-N(22)-C(22)	168.0(7);		
Cd(2)-N(23) ^{*3} -C(23) ^{*3}	144.2(6);	Cd(2)-N(24) ^{*4} -C(24) ^{*4}	149.7(6);		
Cd(2)-N(25)-C(25)	106.2(7);	Cd(2)-N(26)-C(26)	107.8(7);		
Ni(1)-C(11)-N(11)	178.9(8);	Ni(1)-C(12)-N(12)	178.3(8);		
Ni(1)-C(13)-N(13)	176.5(7);	Ni(1)-C(14)-N(14)	179.4(7);		
Ni(2)-C(21)-N(21)	175.4(7);	Ni(2)-C(22)-N(22)	177.2(7);		
Ni(2)-C(23)-N(23)	178.6(7);	Ni(2)-C(24)-N(24)	177.6(7);		
N(15)-C(15)-C(16)	123(1);	N(16)-C(16)-C(15)	123(1);		
N(16)-C(16)-C(17)	118(1);	C(15)-C(16)-C(17)	118(1);		
N(25)-C(25)-C(26)	118(1);	N(26)-C(26)-C(25)	118(1);		
N(26)-C(26)-C(27)	114(1);	C(25)-C(26)-C(27)	116(1);		
O _g -C _g (2)-C _g (1)	126(2);	O _g -C _g (2)-C _g (3)	113(2);		
C _g (1)-C _g (2)-C _g (3)	120(2).				

Keys to symmetry operations. *1: $x, y, z + 1$; *2: $(1/2 + x) - 1, y, (1/2 - z) + 1$; *3: $(1/2 - x) + 1, 1/2 + y, 1/2 + z$; *4: $(1 - x) + 1, 1/2 + y, 1 - z$.

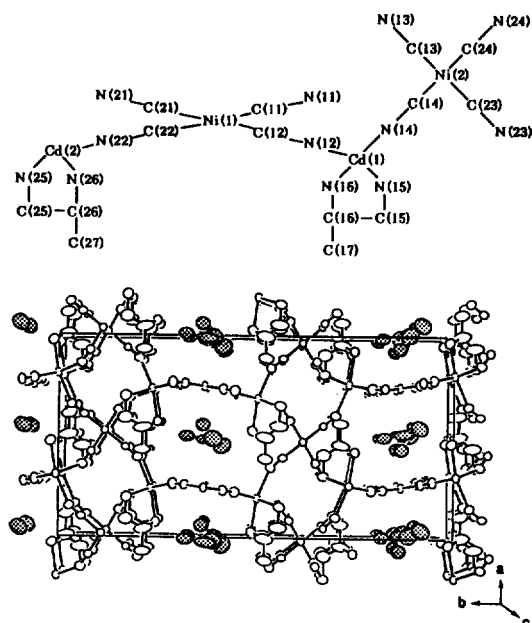


Fig. 1. The crystal structure of $[\text{Cd}(\text{pn})\text{Ni}(\text{CH}_4)] \cdot 0.5$ ($\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) along the c axis; the guest atoms are dotted and atomic numbering of the host structure is in the sequence upper.

선상의 분자임에도 T-type에 포접되는 이유를 부피가 큰 할로젠 원자가 면대칭 관계에 있는 두개의 pn 킬레이트 고리가 만드는 마디의 가운데에 위치하여 pn의 질소 원자에 있는 수소와 수소 결합을 함으로서 host의 구조가 U-type을 취하는 것을 막는 blocking effect로서 설명하였다⁸. 포접체의 포접 화합물의 경우도 역시 물 분자가 마디를 형성하는 pn 킬레이트 고리 사이에 포접되어짐으로서 blocking effect를 입증하는 예를 제시하고 있다고 할 수 있다. 물 분자와 pn의 N원자 사이의 원자간 거리는 $\text{N}(16) \cdots \text{O}_{\text{g.w.}} : 3.4(1) \text{ \AA}$; $\text{N}(26) \cdots \text{O}_{\text{g.w.}} : 3.10(1) \text{ \AA}$ 이다. 수소 원자의 위치는 결정하지 않았지만, $\text{N}(26)$ 과 물 분자 사이의 결합거리와 $\text{O}_{\text{g.}} - \text{O}_{\text{g.w.}} - \text{N}(26)$ 이 이루는 각도가 $112.1(4)^\circ$ 인 점을 감안할 때 물 분자와 $\text{N}(26)$ 원자 사이에는 약한 수소 결합이 존재한다고 생각할 수 있다.

이전에 합성된 포접체의 경우는 대부분이 host와 guest의 모액이 경계면을 가지며, 이러한 경계면에서 결정이 형성되었다. 그러나 acetone의 경우는 guest의 모액이 host의 모액에 녹아 들어감으로서 host와

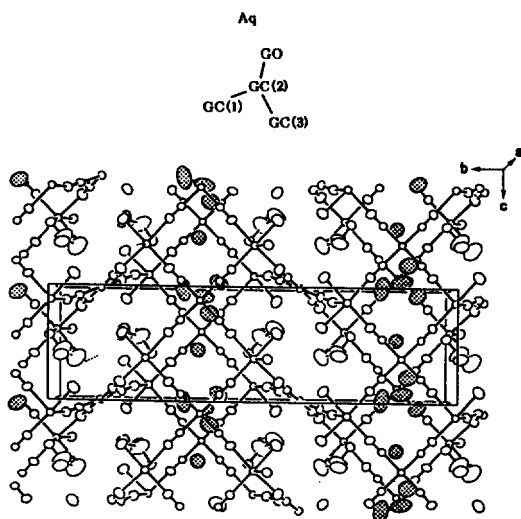


Fig. 2. A perspective view of $[\text{Cd}(\text{pn})\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 0.5$ ($\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) along the b axis in the range of ca. $0.7a$, $1.2b$ and $3c$; the guest atoms are dotted and atomic numbering of the guest atoms is in the sequence upper.

guest의 경계면이 없이 서로 섞여 있는 혼합 용액 중에서 포접 화합물이 형성되었다. 아울러 의식적으로 도입된 guest 분자가 단독으로 포접되기에는 그 크기가 작은 경우 수소 결합을 통하여 물 분자와 함께 포접어진다는 점이 특징이다. 또한 acetone과 같은 강한 휘발성 유기 용매의 포접은 이 계에 있어서 기체 분자의 포접 가능성을 시사하는 증거라고 생각된다.

인용 문헌

- (a) Hofmann, K. A.; Kuespert, F. *Z. Anorg. Chem.* **1897**, *15*, 204; (b) Hofmann, K. A.; Hoechtlen, F. *Chem. Ber.* **1903**, *36*, 1149; (c) Hofmann, K. A.; Arnoldi, H. *Chem. Ber.* **1906**, *39*, 339.
- (a) Powell, H. M.; Rayner, R. H. *Nature(London)* **1949**, *163*, 566; (b) Rayner, R. H.; Powell, H. M. *J. Chem. Soc.* **1952**, 319.
- Iwamoto, T. *The Hofmann-type and Related Inclusion Compounds in Inclusion Compounds*; Atwood, J. L.; Davies, J. E. D.; MacNicol, D. D., Eds.; Academic Press: London, 1984; Vol. 1, p 29.
- (a) Schlenk, W. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1949**, 565, 204; (b) Schlenk, W. *Justus Liebigs Ann.*

- Chem.* **1956**, 573, 142.
5. (a) Smith, A. E. *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 224; (b) Lenne, H. V. *Acta Crystallogr.* **1954**, 7, 1; (c) Hough, E.; Nicholson, D. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 15.
6. Fetterly, L. C. *Organic Adducts, in Non-stoichiometric Compounds*; Mandelcorn, L., Ed.; Academic Press: London, 1964; p 568.
7. Takemoto, T.; Sonoda, N. *Inclusion Compounds of Urea, Thiourea and Selenourea in Inclusion Compounds*; Atwood, J. L.; Davies, J. E. D.; MacNicol, D. D., Eds.; Academic Press: London, 1985; Vol. 2, p 47.
8. (a) Park, K. M.; Iwamoto, T. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1992**, 72; (b) Park, K. M.; Iwamoto, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1875.
9. Nishikiori, S.; Iwamoto, T.; Yoshino, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 2236.
10. Sakurai, T.; Kobayashi, K. *Rep. Inst. Phys. & Chem. Res. (Jpn.)* **1979**, 55, 69.
11. Johnson, C. K. *ORTEPII Report ORNL-5138*; Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U. S. A., 1976.