

## Nitrobenzene를 guest로 포접한 3차원 금속착체 포접화합물의 결정구조

朴基民\* · 朴相潤 · 李 旭<sup>†</sup> · 岩本振武<sup>‡</sup>

한국해양대학교 교양과정부

<sup>†</sup> 부산수산대학교 자연과학대학 화학과

<sup>‡</sup> 동경대학 교양학부 화학교실

(1996. 5. 18 접수)

## Crystal Structure of the Three-Dimensional Metal Complex Inclusion Compound Clathrated Nitrobenzene Guest

Ki-Min Park\*, Sang-Yun Park, Uk Lee<sup>†</sup>, and Toschitake Iwamoto<sup>‡</sup>

Faculty of Liberal Arts and Sciences, Korea Maritime University, Pusan 606-791, Korea

<sup>†</sup> Department of Chemistry, National Fisheries University of Pusan, Pusan 608-737, Korea

<sup>‡</sup> Department of Chemistry, College of Arts and Sciences, The University of Tokyo,

Komaba, Mekuro, Tokyo 153, Japan

(Received May 18, 1996)

**요 약.** 3차원 금속착체 포접화합물  $\text{Cd}(\text{pn})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 0.5\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (pn: 1,2-diaminopropane=propylenediamine)은 사방정계 공간군  $\text{Pn}2_1a$ 로,  $a = 13.868(5)$ ,  $b = 26.591(4)$ ,  $c = 7.840(1)$  Å,  $V = 2891(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ 이며, 2800 개의 독립적인 회절반점에 대한  $R$ 값은 0.054이다. 이 포접화합물의 host구조는 가지 달린 지방족 guest 분자를 포접한 포접화합물의 host 구조(T-type)와 같다. Nitrobenzene guest 분자는 T-type의 nodal형 터널속에 안정하게 포접되는데, 이는 node 위치에 pn-amino group이 놓이고, antinode 위치에 부피가 큰 방향족 고리가 놓이며, 이들 사이에 극성인 nitro group이 있기 때문이다. 터널형의 포접공간을 갖는 금속착체  $\text{Cd}(\text{pn})\text{Ni}(\text{CN})_4$ 의 host 구조가 가지 달린 방향족 guest 분자를 포접하고 있다.

**ABSTRACT.** The three-dimensional metal complex inclusion compound  $\text{Cd}(\text{pn})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 0.5\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (pn: 1,2-diaminopropane=propylenediamine) crystallizes in the orthorhombic space group,  $\text{Pn}2_1a$ , ( $a = 13.868(5)$ ,  $b = 26.591(4)$ ,  $c = 7.840(1)$  Å,  $V = 2891(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ),  $R = 0.054$  for 2800 independent reflections. The host structure of the inclusion compound appears the same one(T-type) of inclusion compound with branched aliphatic-guest molecule. The nitrobenzeneguest molecule attains the stable position in the nodal channel of T-type by placing the polar nitro group between the pn-amino groups at the node and the bulky aromatic ring in the antinodal zone of the channel. The substituted aromatic guest molecule is accommodated in the host structure of metal complex  $\text{Cd}(\text{pn})\text{Ni}(\text{CN})_4$  with channel cavity.

## 서 론

Urea 및 thiourea의 포접화합물<sup>1-4</sup>은 지방족 guest 분자를 선별적으로 포접하는 기능을 가진 것으로 알려져 있다. Urea는 screw형의 터널구조를 형성하여 곧은 사슬모양의 지방족 분자를, thiourea는 nodal형의 터널구조를 형성하여 가지 달린 지방족 분자를 guest 분자로써 포접한다. 이러한 urea 및

thiourea와 유사한 거동을 나타내는 3차원 금속착체 catena-[(1,2-diaminopropane)cadmium(II) tetra-μ-cyanonickelate(II)],  $\text{Cd}(\text{pn})\text{Ni}(\text{CN})_4$ 에 대해서도 이미 보고된 바 있다.<sup>5</sup> 즉 이 금속착체에서 곧은 사슬모양의 지방족 분자가 guest로 작용할 때는 snake-like tunnel(U-type)을 형성한다. 또한 금속 착체  $\text{Cd}(\text{pn})\text{Ni}(\text{CN})_4$ 에서는 소형의 방향족 분자( $\text{C}_4$ -

$H_5N$ ,  $C_4H_4S$ ,  $C_6H_6$ )가 guest로써 포접될 경우에 터널형이 아닌 전혀 다른 포접공간을 형성한다. 이는 소위 Hofmann-pn-type 포접화합물로 알려져 있다.<sup>6</sup> 이와 같이 같은 host의 조성식을 가지면서도 다른 구조가 얻어지는 것은 두자리 리간드인 pn=1,2-diaminopropane=propylenediamine)이 킬레이트 배위를 하면 터널형의 포접공간을 갖는 포접화합물이 얻어지고, 다리 리간드로 작용하면 Hofmann-pn-type의 포접화합물이 얻어진다.

저자들은 터널형의 포접공간에 대해서도 방향족 분자의 포접을 시도해 보았다. 그 결과, urea와 thiourea의 포접화합물의 경우에서도 보고된 적이 없는 부피가 큰 가지 달린 방향족 분자(nitrobenzene)가 3차원 금속착체  $Cd(pn)Ni(CN)_4$ 의 터널형 host 구조 중에서 T-type의 포접공간에 포접된 포접화합물이 새롭게 얻어졌다. 이들은 좁고 넓은 공간이 반복되는 터널형 포접공간이 nitrobenzene의 benzene 고리를 포접하기에 적당한 공간을 제공함과 동시에 host 구조의 pn과 guest 분자의 nitro group 사이에 수소결합이 존재하기 때문이라 생각된다. 본 논문에서는 터널형의 포접공간을 갖는 금속착체  $Cd(pn)Ni(CN)_4$ 의 host구조가 가지달린 방향족 guest 분자를 포접한 첫 예를 결정구조로 밝히고자 한다.

## 실 험

단결정의 준비 과정은 이미 보고된 Hofmann-pn-type<sup>6</sup>의 경우와 동일하지만, host 모액의 pH는 citric acid를 이용하여 8.0으로 조절한 후 소량의 nitrobenzene을 넣어 주었다. 단결정은 지방족 guest 분자를 넣었을 때보다 상당히 빨리 형성되는데 2~3시간이면 판상의 연노란색 결정이 얻어진다. 결정 내에 guest 분자가 들어있는지의 여부는 IR로 확인하였으며, 원소분석 결과로도 확인할 수 있었다.  $Cd(pn)Ni(CN)_4 \cdot 0.5NO_2C_6H_5$ 에 대한 원소 분석의 분석값(%) / 계산값(%)은 C, 28.83/29.23; H, 3.08/3.07; N, 22.05/22.16이었다. 밀도는 carbon tetrachloride-bromofom 혼합물을 이용하여 부유법으로 측정하였다. 얻어진 판상의 결정은 X-선 회절실험을 위하여  $0.20 \times 0.10 \times 0.40$  mm 크기로 면도칼을 이용하여 가공하였으며, 측정도중 일어날지도 모를 guest 분자의

방출에 의한 결정의 붕괴를 막기 위하여 acrylate resin으로 코팅하였다.

회절강도 데이터는 흑연 단결정에 의해 단색화된 MoK $\alpha$ 선( $\lambda=0.71069$ )을 광원으로 한 Rigaku AFC-5S 4축형 자동 회절기를 이용하였다. 측정 중의 결정상태를 검사하기 위하여 150회 측정마다 3개의 표준 회절반점 (1 4 1), (1 3 1), (-1 -2 1)의 강도변화를 조사하였으며, 전 과정 동안 3% 미만의 변화를 나타내었다. 회절강도에 대해 Lorentz와 편광 보정 및 흡수보정을 행하였다.

구조해석은 중원자법을 이용하였으며, 중원자인 Cd와 Ni의 위치를 결정한 후 Fourier 합성과 difference Fourier 합성을 이용하여 수소원자를 제외한 나머지 모든 원자들을 찾아내었다. 대각 근사 최소자승법을 적용하여 모든 원자들을 정밀화하였으며, 원점의 임의성 때문에 Cd(1)의 y좌표를 고정하였다. 모든 원자들의 산란인자는 "International Table for X-ray Crystallography"에 있는 중성원자의 값을 사용하였으며, 이상분산항을 고려하여 계산하였다.

X-선 회절강도 수집시의 제 조건과 정밀화의 결과들은 Table 1에 나타내었다. 계산에 사용된 program은 UNICS III<sup>7</sup>이며, 계산은 Computer Center of the University of Tokyo의 HITAC M680 Super-computer를 사용하였다. 결정구조의 그림은 ORTEP<sup>8</sup> PC-version을 이용하여 그렸다. 구조인자( $F_o - F_c$ ) 및 이방성 온도인자의 표는 저자\*로부터 입수할 수 있다.

## 결과 및 고찰

최종적인 원자좌표와 등방성 온도인자는 Table 2에 나타내었으며, 이들 좌표에 의한 결합거리 및 결합각은 Table 3에 나타내었다. 전체적인 결정구조는 Fig. 1에 나타내었으며, 비대칭 단위(asymmetric unit)의 원자명은 중원자만 나타내었다.

Nitrobenzene을 포접한 금속착체의 host 구조는 이미 보고된 가지 달린 지방족 분자를 guest 분자로써 포접하는 금속착체의 host 구조(T-type)와 근본적으로는 비슷한 골격구조를 취한다. 이미 보고된 T-type의 host 구조<sup>5</sup>는 bc면과 평행하며 c축을 따라 터널형 포접공간의 바닥과 천장을 형성하는 Ni(1)

Table 1. Summary of crystallographic and selected experimental data for  $\text{Cd}(\text{pn})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 0.5\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 

Formular weight	411.38
Space group	$\text{Pn}2_1a$
$a$ , Å	13.868(5)
$b$ , Å	26.591(4)
$c$ , Å	7.840(1)
$V$ , Å <sup>3</sup>	2891(1)
$Z$	4
$D_m/D_c$ , g cm <sup>-3</sup>	1.90(1)/1.89
Radiation	Mo K $\alpha$ ( $\lambda=0.71069$ Å)
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ , cm <sup>-1</sup>	27.540
Crystal size, mm	0.20×0.10×0.40
Cell-constant determination	25 reflections ( $25.44^\circ \leq 2\theta \leq 37.42^\circ$ )
Reflection measured	$+h_{\max}$ 20, $+k_{\max}$ 37, $+l_{\max}$ 11
$2\theta_{\max}$ , deg	60
Scan mode	$\omega$
Scan speed, deg·min <sup>-1</sup>	8
No. of reflections measured	4765( $4^\circ < 2\theta < 60^\circ$ )
No. of reflections used in refinement, ( $F_o > 3(F_\sigma)$ )	2800
No. of parameters refined	353
$R_m$	0.0053
G.O.F. <sup>a</sup>	4.5770
Maximum shift/error in final cycle	0.03
Higest electron density in final difference fourier map, e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	1.4
$R$	0.0542
$Rw$ <sup>b</sup>	0.0584

<sup>a</sup>G.O.F. =  $[\sum w(|F_o - F_c|)^2 / (N_{\text{data}} - N_{\text{par}})]^{1/2}$ , <sup>b</sup> $Rw = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w(F_o)^2]^{1/2}$ ,  $w = 1$ .

(CN)<sub>4</sub>와  $a$ 축을 따라 이들 바닥과 천장을 연결하는 Ni(2)(CN)<sub>4</sub>가 존재하며, 이들은 pn-chelate 리간드가 배워진 6배위 Cd에 연결되어  $c$ 축을 따라 터널형의 포접공간을 형성한다(Fig. 1(a) 참조). 이러한 터널형 포접공간의 안쪽을 향하여 pn-chelate ring이 동일 선상에서 면대칭적으로 돌출되어 포접공간에 마디(node)를 형성하고 있으며, 결과적으로 CdNi(CN)<sub>4</sub>에 의해 형성된 터널의 포접공간은 pn-chelate ring이 돌출되어 있는 좁은 공간(node zone)과 pn-chelate ring이 없는 넓은 공간(antinode zone)이 반복되어 나타난다(Fig. 1(b) 참조).

Table 2. Atomic coordinates and isotropi thermal parameters (Å<sup>2</sup>)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{eq}/\text{\AA}^2$ <sup>a</sup>
Cd(1)	0.67515(8)	0.50000	0.6213(1)	1.94(2)
Cd(2)	0.75433(8)	0.76473(5)	0.6180(1)	1.98(2)
Ni(1)	0.7327(1)	0.63186(8)	0.1108(2)	1.85(4)
Ni(2)	0.9621(2)	0.38259(9)	0.4945(3)	1.86(3)
N(11)	0.701(1)	0.5564(5)	-0.166(2)	3.0(4)
N(12)	0.694(1)	0.5557(6)	0.383(2)	3.2(4)
N(13)	1.131(1)	0.4339(6)	0.663(2)	3.5(4)
N(14)	0.8316(9)	0.4672(5)	0.605(2)	2.9(3)
N(15)	0.639(1)	0.4407(6)	0.405(2)	3.3(4)
N(16)	0.5075(9)	0.5032(5)	0.593(2)	2.4(3)
N(21)	0.764(1)	0.7112(5)	-0.162(2)	2.9(4)
N(22)	0.769(1)	0.7075(5)	0.395(2)	3.2(4)
N(23)	0.7919(9)	0.3321(6)	0.325(2)	2.8(3)
N(24)	1.092(1)	0.2987(6)	0.382(2)	3.2(4)
N(25)	0.723(1)	0.8240(6)	0.395(3)	4.2(5)
N(26)	0.584(1)	0.7587(5)	0.575(2)	2.9(3)
C(11)	0.711(1)	0.5841(5)	-0.060(2)	2.0(3)
C(12)	0.709(1)	0.5841(6)	0.274(2)	2.3(3)
C(13)	1.067(1)	0.4150(6)	0.593(2)	3.0(4)
C(14)	0.881(1)	0.4344(5)	0.564(2)	1.7(3)
C(21)	0.754(1)	0.6813(5)	-0.057(2)	1.7(3)
C(22)	0.758(1)	0.6788(6)	0.290(2)	2.7(4)
C(23)	0.854(1)	0.3512(5)	0.395(2)	1.9(3)
C(24)	1.042(1)	0.3293(5)	0.427(2)	2.5(4)
C(15)	0.538(2)	0.446(1)	0.357(4)	9(1)
C(16)	0.477(2)	0.464(1)	0.465(4)	8(1)
C(17)	0.369(1)	0.4672(9)	0.432(3)	4.0(5)
C(25)	0.618(1)	0.824(1)	0.357(4)	7(1)
C(26)	0.554(2)	0.795(1)	0.456(4)	10(1)
C(27)	0.449(2)	0.796(1)	0.402(3)	5.1(7)
O <sub>g</sub> (1) <sup>b</sup>	1.023(1)	0.6631(8)	0.101(2)	7.3(6)
O <sub>g</sub> (2) <sup>b</sup>	0.944(1)	0.5947(7)	0.095(2)	6.5(6)
N <sub>g</sub> (1) <sup>c</sup>	0.983(2)	0.6296(8)	0.168(2)	4.8(5)
C <sub>g</sub> (1) <sup>d</sup>	0.979(1)	0.6296(7)	0.356(2)	2.7(4)
C <sub>g</sub> (2) <sup>d</sup>	0.931(1)	0.589(1)	0.433(3)	4.5(6)
C <sub>g</sub> (3) <sup>d</sup>	0.924(2)	0.593(1)	0.604(4)	7(1)
C <sub>g</sub> (4) <sup>d</sup>	0.951(2)	0.634(2)	0.692(3)	8(1)
C <sub>g</sub> (5) <sup>d</sup>	0.998(2)	0.674(1)	0.613(4)	8(1)
C <sub>g</sub> (6) <sup>d</sup>	1.014(2)	0.673(1)	0.436(4)	6.0(8)

<sup>a</sup> $B_{eq} = (4/3)\sum_i \Sigma_j \beta_{ij} a_i a_j$ , <sup>b</sup>Oxygen atom of guest molecule, <sup>c</sup>Nitrogen atom of guest molecule, <sup>d</sup>Carbon atom of guest molecule.

Nitrobenzene을 guest로 포접한 Cd(pn)Ni(CN)<sub>4</sub>의 골격구조를 가지 달린 지방족 guest 분자를 포접한

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

Distance,					
Cd(1)-N(11) <sup>*1</sup>	2.27(1);	Cd(1)-N(12)	2.40(2);	Cd(1)-N(13) <sup>*2</sup>	2.51(2);
Cd(1)-N(14)	2.34(2);	Cd(1)-N(15)	2.37(2);	Cd(1)-N(16)	2.34(1);
Cd(2)-N(21) <sup>*1</sup>	2.24(1);	Cd(2)-N(22)	2.33(2);	Cd(2)-N(23) <sup>*3</sup>	2.50(1);
Cd(2)-N(24) <sup>*4</sup>	2.31(1);	Cd(2)-N(25)	2.40(2);	Cd(2)-N(26)	2.39(2);
Ni(1)-C(11)	1.87(2);	Ni(1)-C(12)	1.84(2);	Ni(1)-C(21)	1.88(2);
Ni(1)-C(22)	1.91(2);	Ni(2)-C(13)	1.86(2);	Ni(2)-C(14)	1.86(1);
Ni(2)-C(23)	1.88(2);	Ni(2)-C(24)	1.87(2);	N(11)-C(11)	1.13(2);
N(12)-C(12)	1.16(2);	N(13)-C(13)	1.15(3);	N(14)-C(14)	1.16(2);
N(15)-C(15)	1.46(4);	N(16)-C(16)	1.50(4);	N(21)-C(21)	1.15(2);
N(22)-C(22)	1.13(2);	N(23)-C(23)	1.14(2);	N(24)-C(24)	1.13(3);
N(25)-C(25)	1.49(4);	N(26)-C(26)	1.42(4);	C(15)-C(16)	1.30(5);
C(16)-C(17)	1.51(4);	C(25)-C(26)	1.39(5);	C(26)-C(27)	1.52(4);
O <sub>s</sub> (1)-N <sub>s</sub> (1)	1.17(3);	O <sub>s</sub> (2)-N <sub>s</sub> (1)	1.21(3);	N <sub>s</sub> (1)-C <sub>s</sub> (1)	1.48(3);
C <sub>s</sub> (1)-C <sub>s</sub> (2)	1.41(3);	C <sub>s</sub> (1)-C <sub>s</sub> (6)	1.41(4);	C <sub>s</sub> (2)-C <sub>s</sub> (3)	1.35(4);
C <sub>s</sub> (3)-C <sub>s</sub> (4)	1.34(5);	C <sub>s</sub> (4)-C <sub>s</sub> (5)	1.40(5);	C <sub>s</sub> (5)-C <sub>s</sub> (6)	1.40(5);
Angle,					
N(11) <sup>*1</sup> -Cd(1)-N(12)	98.4(5);	C(23)-Ni(2)-C(24)	91.0(8);		
N(11) <sup>*1</sup> -Cd(1)-N(13) <sup>*2</sup>	90.4(5);	Cd(1)-N(11) <sup>*1</sup> -C(11) <sup>*1</sup>	178(1);		
N(11) <sup>*1</sup> -Cd(1)-N(14)	98.1(5);	Cd(1)-N(12)-C(12)	175(2);		
N(11) <sup>*1</sup> -Cd(1)-N(15)	176.8(5);	Cd(1)-N(13) <sup>*2</sup> -C(13) <sup>*2</sup>	144(2);		
N(11) <sup>*1</sup> -Cd(1)-N(16)	101.6(5);	Cd(1)-N(14)-C(14)	148(1);		
N(12)-Cd(1)-N(13) <sup>*2</sup>	169.2(5);	Cd(1)-N(15)-C(15)	109(2);		
N(12)-Cd(1)-N(14)	94.9(6);	Cd(1)-N(16)-C(16)	109(2);		
N(12)-Cd(1)-N(15)	82.9(6);	Cd(2)-N(21) <sup>*1</sup> -C(21) <sup>*1</sup>	168(1);		
N(12)-Cd(1)-N(16)	90.8(5);	Cd(2)-N(22)-C(22)	167(1);		
N(13) <sup>*2</sup> -Cd(1)-N(14)	90.1(5);	Cd(2)-N(23) <sup>*3</sup> -C(23) <sup>*3</sup>	145(1);		
N(13) <sup>*2</sup> -Cd(1)-N(15)	88.0(5);	Cd(2)-N(24) <sup>*4</sup> -C(24) <sup>*4</sup>	148(1);		
N(13) <sup>*2</sup> -Cd(1)-N(16)	81.2(5);	Cd(2)-N(25)-C(25)	109(2);		
N(14)-Cd(1)-N(15)	84.7(6);	Cd(2)-N(26)-C(26)	110(2);		
N(14)-Cd(1)-N(16)	158.5(5);	Ni(1)-C(11)-N(11)	177(2);		
N(15)-Cd(1)-N(16)	75.4(5);	Ni(1)-C(12)-N(12)	177(2);		
N(21) <sup>*1</sup> -Cd(2)-N(22)	99.1(5);	Ni(2)-C(13)-N(13)	176(2);		
N(21) <sup>*1</sup> -Cd(2)-N(23) <sup>*3</sup>	88.3(5);	Ni(2)-C(14)-N(14)	179(1);		
N(21) <sup>*1</sup> -Cd(2)-N(24) <sup>*4</sup>	101.1(5);	Ni(1)-C(21)-N(21)	178(1);		
N(21) <sup>*1</sup> -Cd(2)-N(25)	172.5(6);	Ni(1)-C(22)-N(22)	177(2);		
N(21) <sup>*1</sup> -Cd(2)-N(26)	97.3(5);	Ni(2)-C(23)-N(23)	176(1);		
N(22)-Cd(2)-N(23) <sup>*3</sup>	168.2(5);	Ni(2)-C(24)-N(24)	177(2);		
N(22)-Cd(2)-N(24) <sup>*4</sup>	99.9(5);	N(15)-C(15)-C(16)	120(3);		
N(22)-Cd(2)-N(25)	84.1(6);	N(16)-C(16)-C(15)	121(3);		
N(22)-Cd(2)-N(26)	86.4(5);	N(16)-C(16)-C(17)	111(2);		
N(23) <sup>*3</sup> -Cd(2)-N(24) <sup>*4</sup>	87.6(5);	C(15)-C(16)-C(17)	123(3);		
N(23) <sup>*3</sup> -Cd(2)-N(25)	87.4(6);	N(25)-C(25)-C(26)	121(3);		
N(23) <sup>*3</sup> -Cd(2)-N(26)	83.5(5);	N(26)-C(26)-C(25)	123(3);		
N(24) <sup>*4</sup> -Cd(2)-N(25)	84.9(6);	N(26)-C(26)-C(27)	118(3);		
N(24) <sup>*4</sup> -Cd(2)-N(26)	159.3(5);	C(25)-C(26)-C(27)	117(3);		
N(25)-Cd(2)-N(26)	76.1(6);	O <sub>s</sub> (1)-N <sub>s</sub> (1)-O <sub>s</sub> (2)	125(2);		
C(11)-Ni(1)-C(12)	90.1(7);	O <sub>s</sub> (1)-N <sub>s</sub> (1)-C <sub>s</sub> (1)	118(2);		
C(11)-Ni(1)-C(21)	89.9(7);	O <sub>s</sub> (2)-N <sub>s</sub> (1)-C <sub>s</sub> (1)	117(2);		
C(11)-Ni(1)-C(22)	177.6(7);	N <sub>s</sub> (1)-C <sub>s</sub> (1)-C <sub>s</sub> (2)	116(2);		
C(12)-Ni(1)-C(21)	178.3(7);	N <sub>s</sub> (1)-C <sub>s</sub> (1)-C <sub>s</sub> (6)	116(2);		
C(12)-Ni(1)-C(22)	88.3(7);	C <sub>s</sub> (2)-C <sub>s</sub> (1)-C <sub>s</sub> (6)	128(2);		
C(21)-Ni(1)-C(22)	91.7(7);	C <sub>s</sub> (1)-C <sub>s</sub> (2)-C <sub>s</sub> (3)	113(2);		
C(13)-Ni(2)-C(14)	90.6(7);	C <sub>s</sub> (2)-C <sub>s</sub> (3)-C <sub>s</sub> (4)	124(3);		
C(13)-Ni(2)-C(23)	178.7(8);	C <sub>s</sub> (3)-C <sub>s</sub> (4)-C <sub>s</sub> (5)	121(4);		
C(13)-Ni(2)-C(24)	90.2(8);	C <sub>s</sub> (4)-C <sub>s</sub> (5)-C <sub>s</sub> (6)	121(3);		
C(14)-Ni(2)-C(23)	88.3(7);	C <sub>s</sub> (1)-C <sub>s</sub> (6)-C <sub>s</sub> (5)	113(3);		
C(14)-Ni(2)-C(24)	178.7(7);				
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.					

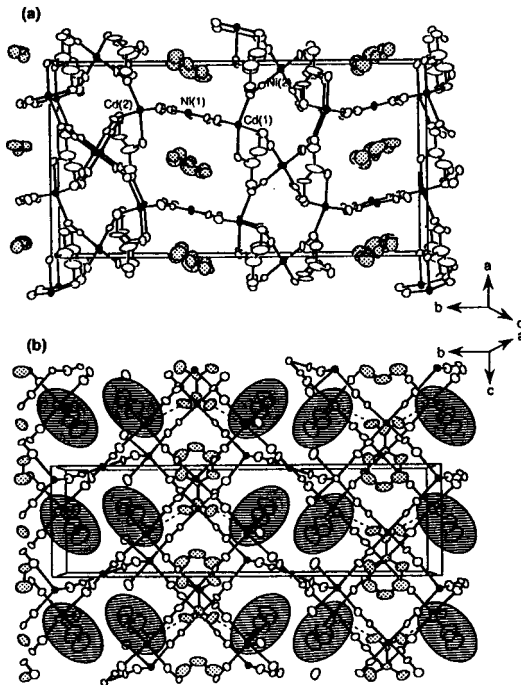


Fig. 1. The crystal structure of  $\text{Cd}(\text{pn})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 0.5 \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (a) A view along the  $c$ -axis, (b) A view along the  $a$ -axis in the range of ca.  $0.7a$ ,  $1.2b$  and  $3c$ ; the Cd and Ni atoms are shown as solid ellipsoids and the guest atoms are dotted; approximate van der Waals spaces are shadowed for the pn-chelate rings.

전형적인 T-type의 host 구조와 비교해 볼 때, Fig. 1 (a)에서 볼 수 있듯이 nitrobenzene을 포접한 금속 착체의 host 구조는  $b$ 축을 따라 조금 기울어져 있다 (터널의 천장 또는 바닥을 형성하는  $\text{Ni}(\text{CN})_4$ 가 형성하는 면과  $bc$ 면이 이루는 각은 약  $14^\circ$ 이다). 이러한 host 구조의 뒤를림은 부피가 큰 benzene ring을 넓은 공간(antinode zone)에 효율적으로 포접하기 위함이라 생각되며, 이는 host 골격구조의 유연성을 나타낸다. 이러한 뒤를림의 결과 때문에 가지 달린 지방족 guest 분자를 포접하는 전형적인 T-type host 구조의  $ac$ 면을 따라 존재했던 mirror면이 사라짐으로 해서 전체적인 대칭성이 orthorhombic의 공간군  $Pnma$ 에서  $Pn2_1a$ 로 떨어진다. 결국 결정학적으로 독립적인 두 개의 Cd와 Ni가 각각 일반위치에 존재하며, mirror면의 소거는 guest 분자에도 영향을 미친다. 뒤에서도 설명하게 하겠지만

host 격자에 포접된 nitrobenzene의 산소 원자들이 좁은 공간(node zone)으로 향하여 pn-chelate ring의 질소 원자들과 수소결합을 형성하고 있기 때문에  $\text{C}_2$  축을 가지는 nitrobenzene도 mirror면의 소거에 의해 모든 원자들이 일반위치에 존재하게 된다.

$\text{Cd}(\text{pn})\text{Ni}(\text{CN})_4$ 의 host 조성식을 가지면서 전혀 다른 포접공간을 형성하는 Hofmann-pn-type<sup>6</sup>의 경우, pyrrole, thiophene, benzene과 같은 소형의 방향족 분자가 포접된 예가 있지만, nitrobenzene과 같이 치환기를 가지는 비교적 큰 분자가 포접된 예는 없었으며, 같은 조성식을 가지는 터널형의 포접체에서도 nitrobenzene의 포접은 처음으로 보고되어진다. T-type의 터널형 포접공간에 포접된 nitrobenzene은 좁은 공간을 형성하는 터널의 node 위치에 있는 pn-amino group과 넓은 공간을 형성하는 터널의 anti-node 위치에 있는 aromatic ring 사이에 극성인 nitro group이 위치함으로써 nitrobenzene은 T-type의 nodal형 터널에서 안정하게 포접되어진다. 또한 guest 분자의 안정성에는 nitrobenzene의 산소 원자와 Cd에 chelate 배위한 pn의 amino group의 질소 원자 사이에 존재하는 수소결합이 중요한 역할을 담당하고 있다;  $\text{O}_g(1) \cdots \text{N}(26)$ :  $3.01(2) \text{ \AA}$ ,  $\text{O}_g(2) \cdots \text{N}(16)$ :  $2.98(2) \text{ \AA}$ . 이와 같은 guest 분자의 안정성은 guest 분자의 등방성 온도인자가 T-type에 포접된 가지 달린 지방족 분자의 경우에 비해 상당히 작은 값을 나타내고 있음을 보아도 알 수 있다; guest 분자의 등방성 온도인자 중 nitro group의 반대쪽에 있으며, 넓은 공간에 위치한  $\text{C}_g(3)$ ,  $\text{C}_g(4)$ ,  $\text{C}_g(5)$ 의 등방성 온도인자가  $7(1) \sim 8(1) \text{ \AA}^2$ 을 나타내며, 이 값은 이미 보고된 T-type의 가지 달린 지방족 guest 분자<sup>5(b)</sup>에서 나타나는 등방성 온도인자의 약 1/3에 해당한다.

Host와 guest 사이의 수소결합은 nitrobenzene의 aromatic 면이 바닥과 천장을 형성하는  $\text{Ni}(\text{CN})_4$ 와 평행하게 위치하도록 이끌어 준다. Nitrobenzene의 aromatic 면은 터널의 바닥과 천장을 형성하는  $\text{Ni}(\text{CN})_4$ 와 거의 평행을 이루고 있다. 이러한 guest 분자의 배열은 금속착체를 host로 하는 포접화합물에서는 처음으로 보고되어지는 것이다. 소형의 방향족 분자를 포접하는 Hofmann-type과 이에 관련된 포접화합물의 경우,<sup>9</sup> 방향족 분자의 면은  $\text{Ni}(\text{CN})_4$ 와

수직한 방향으로 포접되어져 있다.

비록 cyclic hydrocarbon들이 thiourea로 이루어진 host 구조에 포접된 포접화합물이 보고된 적은 있지만,<sup>10,11</sup> 어떠한 방향족 분자가 포접된 예는 없었다. 극히 드문 경우로 metallocene이 guest로서 thiourea-host 포접화합물을 형성하는 예<sup>12</sup>가 보고되어져 있지만, thiourea-ferrocene 화합물의 단결정 데이터는 guest의 분자구조를 결정하는데 불충분하다.<sup>12(a)</sup> 이번에 보고하는 Cd(pn)Ni(CN)<sub>4</sub>·0.5NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 포접 화합물의 경우, guest인 nitrobenzene이 disorder없이 T-type의 포접공간에 안정하게 포접되어짐으로써 결정구조 해석을 통해 보다 상세한 guest 분자의 정보를 얻을 수 있었다.

소형의 방향족 분자인 pyrrol, thiophene, benzene 분자들에 대해서도 실험을 하였지만, 모두 Hofmann-pn-type의 포접화합물이 형성되었으며, 앞에서 언급한 터널형의 포접공간에 포접되지는 않았다. 이는 이미 보고된 지방족 분자의 포접<sup>5</sup>에 있어서와 마찬가지로 host가 guest를 선별하는 것이 아니라 guest가 host를 선택한다고 하겠다. 또한 금속착체 Cd(pn)Ni(CN)<sub>4</sub>가 형성하는 터널형 포접공간에 방향족 분자가 포접되었다는 사실은 금속착체 host의 3차원 골격구조가 이제껏 알려진 지방족 guest 분자 이외에도 다양한 크기의 guest 분자를 포접할 수 있는 유연성을 가지고 있음을 의미한다. 따라서 저자들은 nitrobenzene 이외에도 크기가 비슷한 다른 방향족 guest 분자들에 대한 포접화합물의 형성에 대해 연구하고 있다.

## 인 용 문 헌

1. (a) Schlenk, W. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1949**, 565, 204. (b) Schlenk, W. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1956**, 573, 142.
2. (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. C. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 15.
3. Fetterly, L. C. *Organic Adducts, in Non-Stoichiometric Compounds*; Mandelcorn, L., Ed.; Academic Press: London, 1964; p 568.
4. 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.
5. (a) Park, K. M.; Iwamoto, T. *J. C. S., Chem. Comm.* **1992**, 72. (b) Park, K. M.; Iwamoto, T. *J. C. S., Dalton Trans.* **1993**, 1875.
6. Nishikiori, S.; Iwamoto, T.; Yoshino, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 2236.
7. Sakurai, T.; Kobayashi, K. *Rep. Inst. Phys. & Chem. Res. (Jpn)* **1979**, 55, 69.
8. Jonson, C. K. *ORTEP II Report ORNL-5138*; Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U. S. A., 1976.
9. 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.
10. Schlenk, C. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1951**, 573, 142.
11. Brown, J. F.; White, D. M. *J. Amer. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5671.
12. (a) Hough, E.; Nicholson, D. G. *J. C. S., Dalton Trans.* **1978**, 15; (b) Clement, R.; Clande, R.; Mazieres, C. *J. C. S., Chem. Comm.* **1974**, 654.

1. (a) Schlenk, W. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1949**,