Korean J. Crystallography
Vol. 11, No. 1, pp.46~51, 2000

2-SC_4H_3CH=$NN(H)C_6H_5$와 $(GaMe_2)_2(2\text{-}SC_4H_3CH{=}NNC_6H_5)_2$의 합성과 분자 구조

박권일 · 김용기 · 조성일*
서울시립대학교 공과대학 화학공학과

Synthesis and Molecular Structures of 2-SC_4H_3CH=$NN(H)C_6H_5$ and $(GaMe_2)_2(2\text{-}SC_4H_3CH{=}NNC_6H_5)_2$

Keun Il Park, Yong Kie Kim and Sung Il Cho*
Department of Chemical Engineering, The University of Seoul, Seoul, 130-143, Korea

요 약

X-ray 회절법을 이용하여 2-SC_4H_3CH=$NN(H)C_6H_5$ ($C_{11}H_{10}N_2S$) 화합물과 $(GaMe_2)_2(2\text{-}SC_4H_3CH{=}NNC_6H_5)_2$ ($C_{26}H_{30}Ga_2N_4S_2$) 화합물의 분자 구조가 규명되었다. 2-SC_4H_3CH=$NN(H)C_6H_5$ 결정학 자료 : orthorhombic space group $P2_12_12_1$, a=6.108(1) Å, b=7.593(1) Å, c=22.356(2) Å, V=1037.1(3) Å^3, Z=4, R=0.0613. $C_{26}H_{30}Ga_2N_4S_2$ 결정학 자료 : monoclinic space group $P2_1/n$, a=15.996(2) Å, b=17.768(2) Å, c=9.879(3) Å, β= 100.07(2)°, V=2764.5(9) Å^3, Z=4, R=0.0503.

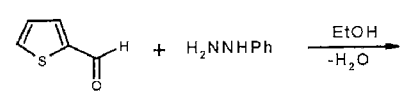
Abstract

The molecular structures of 2-SC_4H_3CH=$NN(H)C_6H_5$ ($C_{11}H_{10}N_2S$) and $(GaMe_2)_2(2\text{-}SC_4H_3CH{=}NNC_6H_5)_2$ ($C_{26}H_{30}Ga_2N_4S_2$) have been determined by X-ray diffraction. Crystallographic data for 2-SC_4H_3CH=$NN(H)C_6H_5$: orthorhombic space group $P2_12_12_1$, a=6.108(1) Å, b=7.593(1) Å, c=22.356(2) Å, V=1037.1(3) Å^3, Z=4, R=0.0613. Crystallographic data for $(GaMe_2)_2(2\text{-}SC_4H_3CH{=}NNC_6H_5)_2$: monoclinic space group $P2_1/n$, a=15.996(2) Å, b=17.768(2) Å, c=9.879(3) Å, β= 100.07(2)°, V=2764.5(9) Å^3, Z=4, R=0.0503.

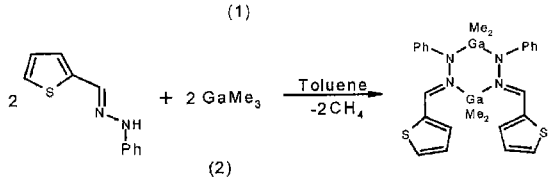
1. 서 론

Ga-N 결합을 가지는 화합물은 wide band gab energy를 가지는 반도체 Gallium Nitride(GaN)의 전구체로서 많은 관심의 대상이 되고 있다. 일반적으로 GaN 원천물질로 사용되는 $GaMe_3$와 NH_3와 비교하여, Ga-N 결합을 가지고 있는 화합물은 취급이 용이하고 낮은 온도에서도 분해되어 GaN 원천물질로 거동할 수 있다. 특히 전자 제공 치환체를 포함한 질소 리간드는 전자-결핍적인 3족 원소와 배위 공유 결합 (coordinative covalent 혹은 dative bond)하여 화학적 안정성 및 특이한 반응성을 보여준다.[1,2]

본 연구에서는 2-thiophenecarboxaldehyde와 phenylhydrazine의 탈수 반응으로 Schiff base 리간드 2-SC_4H_3CH=$NN(H)C_6H_5$가 합성되었고(식 1), 이 리간드와 $GaMe_3$가 반응하여 $(GaMe_2)_2(2\text{-}SC_4H_3CH{=}NNC_6H_5)_2$가 합성되었다(식 2). 본 연구진은 X-ray 회절법을 이용하여 리간드와 화합물의 분자 구조를



(1)



(2)

밝혀 비교하였다.

2. 실 험

화합물의 합성은 Shriver 등등에 의하여 보편화된 진공 장치로 질소 기체 분위기에서 수행되었다. Toluene, ethanol 용매는 sodium benzophenone ketyl을 넣고 질소 분위기에서 증류되었다. $GaMe_3$는 Stem Chemicals Inc.에서 구입되었고, 2-thiophenecarboxaldehyde와 phenylhydrazine는 Aldrich Chemical Co., Inc에서 구입하여 더 이상 정제 없이 사용되었다.

2-1. 2-SC_4H_3CH=NN(H)Ph의 합성

Ethanol 30 ml가 들어있는 150 ml의 둥근 바닥 플라스크에 2-thiophenecarboxaldehyde(SC_4H_3-CHO) 0.46 ml(5 mmol)를 넣은 후, phenylhydrazine(H_2NNHPh) 0.5 ml (5 mmol)을 상온에서 교반하면서 천천히 적가하였다. 6시간 경과 후 노란색 침전이 생기면, 반응을 종결하고 침전물을 걸러서 *n*-hexane으로 2~3회

Table 1. Crystal data and structure refinement for 2-SC_4H_3CH=NN(H)C_6H_5

Empirical formula	$C_{11}H_{10}N_2S$
Formula weight	202.27
Temperature	290(2) K
Wavelength	0.7107 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	$P2_12_12_1$
Unit cell dimensions	a=6.108(1) Å
	b=7.593(1) Å
	c=22.356(2) Å
Volume	1037.1(3) Å^3
Z, Calculated density	4, 1.295 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.272 mm^{-1}
F(000)	424
Crystal size	0.35×0.4×0.3 mm
Theta range for data collection	5.08 to 24.97 deg.
Index ranges	$0\le h\le 7$, $0\le k\le 9$, $0\le l\le 26$
No. of reflns measured	1084
No. of parameters	167
Goodness-of-fit on F^2	1.049
Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	R_1=0.0613, wR_2=0.1447
R indices (all data)	R_1=0.1038, wR_2=0.1753
Largest diff. peak and hole	0.251 and -0.333 e.Å^{-3}

Table 2. Crystal data and structure refinement for $(GaMe_2)_2$(2-SC_5H_3CH=$NNC_6H_5)_2$

Empirical formula	$C_{26}H_{30}Ga_2N_4S_2$
Formula weight	602.10
Temperature	290(2) K
Wavelength	0.7107 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/n$
Unit cell dimensions	a=15.996(2) Å
	b=17.768(2) Å β=100.07(2)
	c=9.879(3) Å
Volume	2764.5(9) Å3
Z, Calculated density	4, 1.447 Mg/m^3
Absorption coefficient	2.121 mm^{-1}
T_{max}	0.98
T_{min}	0.67
F(000)	1232
Crystal size	0.4×0.35×0.4 mm
Theta range for data collection	5.05 to 25.21 deg.
Index ranges	$-18\le h\le 18$, $0\le k\le 20$, $0\le l\le 11$
No. of reflns measured	4858
No. of parameters	427
Goodness-of-fit on F2	0.938
Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	R_1=0.0503, wR_2=0.0730
R indices (all data)	R_1=0.1572, wR_2=0.1096
Largest diff. peak and hole	0.434 and 0.322 e.Å^{-3}

Table 3. Atomic coordinates (×10^4) and equivalent isotropic displacement parameters (Å^2×10^3) for 2-SC_4H_3CH=NN(H)C_6H_5. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor

	x	y	z	U_{eq}
S(1)	1436(3)	2333(3)	1603(1)	68(1)
C(2)	2571(14)	2468(13)	916(4)	71(2)
C(3)	1438(16)	1693(10)	488(4)	70(2)
C(4)	-502(15)	958(11)	716(4)	64(2)
C(5)	-758(10)	1170(9)	1324(3)	49(2)
C(6)	-2507(13)	642(9)	1687(3)	55(2)
N(7)	-2679(9)	1084(7)	2241(3)	54(2)
N(8)	-4458(10)	503(9)	2543(3)	61(2)
C(9)	-4800(10)	1059(9)	3131(3)	47(2)
C(10)	-6752(13)	641(10)	3393(4)	60(2)
C(11)	-7130(14)	1071(12)	3969(4)	72(2)
C(12)	-5592(18)	1933(12)	4295(4)	73(3)
C(13)	-3624(14)	2362(12)	4015(4)	69(2)
C(14)	-3239(11)	1957(9)	3464(3)	52(2)

정도 불순물을 씻어낸 다음 진공하에서 건조하였다. 노란색 고체 상태의 리간드(2-SC_4H_3CH=NN(H)Ph)는 72.3%(731 mg)의 수득률로 얻어졌다.

2-2. $(GaMe_2)_2(2\text{-}SC_4H_3CH{=}NNC_6H_5)_2$의 합성

두 개의 목이 있는 100 ml 둥근 바닥 플라스크에 2-SC_4H_3CH=NN(H)Ph를 0.41 g(2 mmol)을 넣고 새로이 증류된 toluene 30 ml를 주입하여 녹였다. 주사기를 이용하여 $GaMe_3$ 0.97 ml(10 mmol)를 천천히 적가하였더니 용액의 색은 옅은 노란색에서 붉은색으로 변하였다. 이 용액을 8시간 정도 상온에서 교반 후 부피를 적당하게 줄인 다음 *n*-hexane으로 재결정하여 37.2%(221 mg)의 수득률로 붉은색의 화합물 $(GaMe_2)_2(2\text{-}SC_4H_3CH{=}NNC_6H_5)_2$을 얻었다.

Table 4. Atomic coordinates ($\times10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($Å^2\times10^3$) for $(GaMe_2)_2(2\text{-}SC_4H_3CH{=}NNC_6H_5)_2$. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor

	x	*y*	*z*	U_{eq}
Ga(1)	3623(1)	2553(1)	1417(1)	40(1)
S(1)	4963(1)	4374(1)	1589(3)	60(1)
C(2)	5234(7)	5188(6)	2390(14)	74(3)
C(3)	5722(8)	5094(7)	3609(16)	89(5)
C(4)	5897(7)	4357(7)	3957(14)	67(3)
C(5)	5544(4)	3870(5)	2936(9)	45(2)
C(6)	5682(5)	3089(5)	2951(9)	42(2)
N(7)	5381(3)	2597(4)	2034(6)	40(2)
N(8)	4733(3)	2857(3)	957(6)	37(2)
C(9)	4969(5)	2814(4)	-342(9)	42(2)
C(10)	5796(7)	2717(6)	-526(11)	67(3)
C(11)	5995(10)	2672(6)	-1822(14)	76(3)
C(12)	5407(11)	2744(6)	-2959(15)	93(4)
C(13)	4575(11)	2855(6)	-2789(12)	79(4)
C(14)	4359(6)	2891(5)	-1522(9)	55(2)
C(15)	2624(7)	2936(8)	165(14)	60(3)
C(16)	3677(8)	2733(9)	3404(11)	58(3)
Ga(2)	5613(1)	1470(1)	2255(1)	46(1)
S(1')	2922(1)	1083(1)	-1662(3)	63(1)
C(2')	2712(9)	888(6)	-3388(11)	80(3)
C(3')	3414(8)	775(6)	-3920(12)	76(3)
C(4')	4144(6)	837(5)	-2920(10)	58(3)
C(5')	3994(5)	1003(4)	-1620(9)	47(2)
C(6')	4645(5)	1089(4)	-448(9)	45(2)
N(7')	4590(4)	1261(3)	797(6)	40(2)
N(8')	3767(3)	1468(3)	1056(6)	38(1)
C(9')	3358(5)	892(5)	1656(8)	43(2)
C(10')	2590(5)	1057(6)	2052(9)	53(2)
C(11')	2147(7)	520(7)	2573(11)	66(3)
C(12')	2404(8)	-186(7)	2724(12)	74(3)
C(13')	3176(8)	-354(7)	2329(12)	76(4)
C(14')	3648(7)	157(5)	1804(9)	51(2)
C(15')	5339(9)	1178(8)	4010(10)	66(3)
C(16')	6643(7)	1189(9)	1591(15)	68(3)

2-3. 결정 구조 실험

합성으로부터 얻어진 화합물들을 냉각시켜 N_2 분위기에서 저온 결정법으로 각각의 단결정을 얻었다. $(GaMe_2)_2(2\text{-}SC_4H_3CH{=}NNC_6H_5)_2$은 공기에 비교적 민감하여 grease로 밀봉되었고, 내경 0.5 mm 모세관 안에서 X-ray 회절 실험이 수행되었다. 2-SC_4H_3CH=NN(H)Ph은 공기에 안정한 화합물이었다. 각 시료를 0.4 mm×0.4 mm×0.4 mm 이하 크기로 조정하였고, Mo-Kα(0.7107 Å) X-ray로 Enraf Nonious CAD4 회절기를 이용하여 290±2 K에서 25개의 회절 반점에 대하여 θ 배향을 최소 자승화하여 단위 세포 상수를 정하였다.[3] $1\le\theta\le26$ 범위에 있는 회절 반점들을 ω-2θ(ω-scan width=0.8+0.35 tan θ) 주사 방식으로 측정하였다. 3개의 표준 반점을 매 500초 마다 세기 변화를 측정하고, 매 200개의 회절 반점을 측정한 이후 배향 변화를 관측한 결과, 모두 5% 이하의 강도 변화를 나타내었다. 측정된 강도 자료에 대하여 Lp

Table 5. Anisotropic displacement parameters ($Å^2\times10^3$) for 2-SC_4H_3CH=NN(H)C_6H_5. The anisotropic displacement factor exponent takes the form : $-2\pi^2[h^2a^{*2}U^{11}+ \dots +2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S(1)	50(1)	83(1)	72(1)	-12(1)	-9(1)	-6(1)
C(2)	46(4)	82(6)	85(6)	6(5)	15(4)	-18(5)
C(3)	80(5)	70(5)	59(4)	0(4)	4(5)	-10(5)
C(4)	74(5)	60(5)	57(5)	-10(4)	-13(4)	0(5)
C(5)	43(3)	46(4)	59(4)	-2(3)	-12(3)	2(3)
C(6)	54(4)	46(4)	64(5)	-12(4)	-20(4)	-7(4)
N(7)	42(3)	61(3)	59(3)	2(3)	-16(3)	0(3)
N(8)	40(3)	80(4)	65(4)	-10(3)	-7(3)	-15(3)
C(9)	38(3)	47(4)	55(4)	2(3)	-5(3)	7(3)
C(10)	55(4)	59(5)	66(5)	4(4)	-4(4)	-6(4)
C(11)	51(5)	72(6)	94(6)	30(5)	13(5)	5(4)
C(12)	98(7)	72(6)	49(4)	-1(4)	0(5)	21(6)
C(13)	61(5)	71(6)	76(5)	-10(5)	-32(5)	0(5)
C(14)	32(3)	59(4)	66(5)	9(4)	5(4)	0(3)

Table 6. Anisotropic displacement parameters (Å^2×10^3) for $(GaMe_2)_2$(2-SC_4H_3CH=$NNC_6H5)_2$. The anisotropic displacement factor exponent takes the form : $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+ ... +2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ga(1)	37(1)	48(1)	34(1)	-3(1)	5(1)	5(1)
S(1)	64(1)	48(1)	64(2)	0(1)	2(1)	4(1)
C(2)	66(7)	50(7)	102(10)	-2(7)	4(7)	5(5)
C(3)	91(9)	48(8)	124(13)	-39(8)	7(8)	-13(7)
C(4)	62(7)	73(9)	61(8)	-11(7)	-3(6)	6(6)
C(5)	34(4)	53(6)	44(6)	-6(5)	-1(4)	1(4)
C(6)	42(5)	51(6)	31(5)	-2(4)	-2(4)	7(4)
N(7)	36(3)	60(4)	24(4)	-1(4)	5(3)	6(3)
N(8)	36(3)	48(4)	24(4)	1(3)	-4(3)	0(3)
C(9	53(5)	35(4)	40(6)	-3(4)	10(4)	-8(4)
C(10)	64(7)	91(8	45(7)	-5(6)	9(6)	-7(6)
C(11)	98(9)	69(7)	70(9)	14(6)	43(8)	-3(7)
C(12)	150(13)	89(9)	54(9)	-2(7)	56(10)	-14(8)
C(13)	127(12)	68(7)	41(8)	-1(6)	11(9)	-33(8)
C(14)	70(7)	58(5)	36(6)	3(4)	7(5)	-11(5)
C(15)	54(6)	62(8)	61(8)	10(7)	4(6)	18(5)
C(16)	63(7)	75(8)	40(6)	-21(6)	16(5)	-3(7)
Ga(2)	47(1)	50(1)	40(1)	-5(1)	4(1)	7(1)
S(1')	50(1)	80(2)	58(2)	-17(1)	2(1)	7(1)
C(2')	75(8)	104(9)	54(7)	-13(6)	-10(7)	-1(7)
C(3')	85(8)	96(9)	39(7)	-7(6)	-8(6)	17(6)
C(4')	60(6)	69(6)	48(6)	-10(5)	14(5)	0(5)
C(5')	65(5)	43(5)	35(5)	-11(4)	14(4)	-4(4)
C(6')	50(5)	42(5)	45(6)	-9(4)	11(5)	-4(4)
N(7')	46(4)	42(4)	31(4)	-8(3)	5(3)	0(3)
N(8')	35(3)	48(4)	30(4)	-3(3)	6(3)	3(3)
C(9')	39(5)	57(6)	28(5)	-4(4)	-5(4)	4(4)
C(10')	47(6)	54(6)	58(7)	-4(5)	12(5)	-5(5)
C(11')	50(6)	76(9)	74(8)	5(6)	16(6)	-15(6)
C(12')	73(8)	71(8)	80(8)	5(7	16(6)	-27(7)
C(13')	97(10)	42(7)	85(9)	1(6)	2(7)	4(7)
C(14')	58(6)	45(6)	53(6)	1(5)	14(5)	0(5)
C(15')	83(8)	88(9)	22(5)	0(6)	-7(5)	7(7)
C(16')	54(7)	88(10)	63(9)	-10(7)	13(6)	13(7)

인자를 보정하고 구조 인자로 변환시켜[4] 구조 해석 및 정밀화 작업에 이용하였다. $(GaMe_2)_2$(2-SC_4H_3CH=$NNC_6H_5)_2$는 Ψ scan 회절점들로 흡수 보정되었다.

수소를 제외한 모든 원자들은 직접법(SHELX 86)[5]으로 개략적인 위치가 결정되었으며 비등방성 완전 행렬로 정밀화되었다(SHELX 97).[6] 수소 원자들의 위치는 이상적인 기하 구조에 근거하여 계산되었다.

Table 7. Hydrogen coordinates (×10^4) and isotropic displacement parameters (Å^2×10^3) for 2-SC_4H_3CH=NN(H)C_6H_5

	x	y	z	U(eq)
H(2)	3630(10)	2950(7)	860(2)	29(16)
H(3)	1810(14)	1500(10)	40(4)	100(3)
H(4)	-1050(9)	390(7)	530(2)	10(15)
H(6)	-3240(8)	-40(6)	1551(19)	4(12)
H(8)	-5220(15)	-230(10)	2350(3)	70(3)
H(10)	-7470(11)	-80(8)	3190(2)	31(17)
H(11)	-8300(15)	640(10)	4140(4)	90(3)
H(12)	-5660(13)	2600(10)	4600(3)	80(3)
H(13)	-2920(11)	3000(9)	4190(3)	40(2)
H(14)	-2270(7)	2180(6)	3295(17)	0(11)

Table 8. Hydrogen coordinates (×10^4) and isotropic displacement parameters (Å^2×10^3) for $(GaMe_2)_2$(2-C_4H_3CH=$NNC_6H_5)_2$

	x	y	z	U(eq)
H(2)	4940(5)	5650(5)	2000(9)	70(3)
H(3)	5900(4)	5430(3)	4070(6)	20(2)
H(4)	6150(5)	4150(5)	4590(8)	30(3)
H(6)	6080(4)	2890(3)	3820(8)	40(2)
H(10)	6150(3)	2720(3)	110(6)	1(17)
H(11)	6500(8)	2430(7)	-1790(14)	170(6)
H(12)	5460(5)	2740(5)	-3920(10)	90(3)
H(13)	4190(4)	2890(4)	-3460(7)	30(2)
H(14)	3700(4)	3020(3)	-1480(6)	32(16)
H(15A)	2220(6)	2980(6)	620(11)	130(4)
H(15B)	2540(6)	2660(5)	-520(10)	90(4)
H(15C)	2630(4)	3480(5)	-110(8)	60(3)
H(16A)	3490(9)	2410(8)	3800(15)	210(8)
H(16B)	3330(6)	3040(5)	3550(10)	80(4)
H(16C)	4030(8)	3020(7)	3910(13)	100(6)
H(2')	2160(6)	840(5)	-3850(11)	130(4)
H(3')	3450(5)	670(5)	-4780(9)	80(3)
H(4')	4660(4)	810(3)	-3090(7)	30(2)
H(6')	5310(5)	1020(4)	-650(8)	70(2)
H(10')	2430(4)	1520(3)	1920(6)	18(19)
H(12')	2180(6)	-580(6)	2930(11)	100(4)
H(13')	3350(4)	-750(4)	2480(8)	30(3)
H(14')	4100(6)	80(5)	1510(10)	60(4)
H(15A')	4840(7)	1340(6)	4200(11)	100(5)
H(15B')	5600(4)	1300(4)	4760(8)	30(2)
H(15C')	5510(7)	700(7)	4450(13)	140(5)
H(16A')	6990(6)	1580(5)	1690(11)	120(4)
H(16B')	6610(6)	1110(5)	780(12)	90(4)
H(16C')	6880(5)	740(4)	1870(8)	70(3)

Table 9. Least-squares planes (x, y, z in crystal coordinates) and deviations from them (* indicates atoms used to define the plane for $(GaMe_2)_2(2\text{-}SC_4H_3CH{=}NNC_6H_5)_2$) : -1.86(3)$x$+5.95(5)$y$+9.29(1)$z$=2.05(2)

*	0.105(1)	Ga1
*	-0.133(1)	Ga2
*	0.376(4)	N7
*	-0.348(3)	N8
	-1.421(7)	N7'
	-0.903(8)	N8'

수소 원자들은 등방적으로, 비수소(non-hydrogen) 원자들,은 비등방적으로 정밀화가 반복되었다. 각 화합물의 결정 자료와 결정 구조 정밀화 결과는 Table 1과 2, 비수소 원자 좌표들은 Table 3과 4, 비등방적 온도 인자들은 Table 5과 6, 수소 좌표는 Table 7과 8, $(GaMe_2)_2(2\text{-}SC_4H_3CH{=}NNC_6H_5)_2$의 최소 자승 평면과 최소 자승 평면으로부터 변화 값들은 Table 9에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

$2\text{-}SC_4H_3CH{=}NN(H)C_6H_5$ 및 $(GaMe_2)_2(2\text{-}SC_4H_3CH{=}NNC_6H_5)_2$의 원자 번호 및 ORTEP[7] 그림은 Fig. 1과 2에 나타나 있다. Table 10에는 중요한 결합길이(bond distance), 결합각(bond angle), 그리고 비틀림각(torsion angle)들이 나타나 있다.

Fig. 1에서 $2\text{-}SC_4H_3CH{=}NN(H)C_6H_5$ 분자 구조를 C(6) N(7) 이중결합 중심으로 보았을 때 이 분자는 *anti*-E conformation(C(5) C(6) N(7) N(8): 179.4(6)°)을 나타내는 비틀림각을 보여주고 있으나, Fig. 2에서는 $(GaMe_2)_2(2\text{-}SC_4H_3CH{=}NNC_6H_5)_2$ 분자 구조가 C(5) C(6) N(7) N(8): 9.5(12)°, C(5') C(6') N(7') N(8'): 6.5(12)°의 비틀림각들을 나타내어 *syn*-Z conformation을 보여주고 있다. 이와 같은 conformation 변화는 N(7) N(8) 결합길이가 $2\text{-}SC_4H_3CH{=}NN(H)C_6H_5$ 내에서는 1.354(8) Å, $(GaMe_2)_2(2\text{-}SC_4H_3CH{=}NNC_6H_5)_2$ 내에서는 1,426(7) Å 및 1.432(7) Å로 약간 증가함을 설명해 준다. 이와 같은 현상은 N(7) N(8)와 N(7') N(8')에 결합한 thiopene과 벤젠 고리의 상호 반발력이 그 원인으로 추정된다.

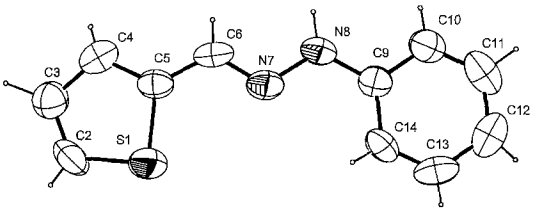


Fig. 1. An ORTEP-III drawing of $2\text{-}SC_4H_3CH{=}NN(H)C_6H_5$ with the atomic numbering scheme. The displacement ellipsoids are drawn on the 30% probability. H atom are drawn as small circles of arbitrary raddi.

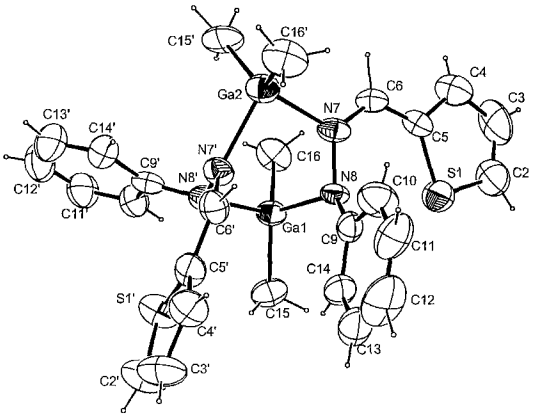


Fig. 2. An ORTEP-III drawing of $(GaMe_2)_2(2\text{-}SC_4H_3CH{=}NNC_6H_5)_2$ with the atomic numbering scheme. The displacement ellipsoids are drawn on the 30% probability. H atom are drawn as small circles of arbitrary raddi.

$(GaMe_2)_2(2\text{-}SC_4H_3CH{=}NNC_6H_5)_2$ 분자 구조는 6개의 원자들{N(7), N(8), Ga(1), N(8'), N(7'), Ga(2)}이 6각 고리를 이루면서 일그러진 boat conformation을 보여주고 있다. Table 9에서, Ga(1), Ga(2), N(7), N(8) 원자들을 최소 자승 평면으로 설정하였을 경우, 이 평면으로부터 N(7) 원자는 0.376(4) Å, N(8) 원자는 0.348(4) Å 벗어나 있어 이 평면이 튀틀려 있임을 알 수 있고, N(7') 원자는 1.422(7) Å, N(8') 원자는 0.904(8') Å 만큼 동일 방향으로 상당히 벗어나 있어 boat conformation임을 확인할 수 있다.

$(GaMe_2)_2(2\text{-}SC_4H_3CH{=}NNC_6H_5)_2$에서 Ga(1), Ga(2)와 질소와의 결합길이가 dimethyl의 결합길이 보다 약간 긴 것을 알 수 있다(Ga N의 평균 결합길이 : 2.01 Å, Ga C의 평균 결합길이 : 1.95 Å).

Table 10. Selected geometric parameters for 2-SC_4H_3CH=NN(H)C_6H_5 and $(GaMe_2)_2$(2-SC_4H_3SCH=$NNC_6H_5)_2$

	Bond distances (Å)	Bond angles (°)	Torsion angles (°)
2-SC_4H_3CH=NN(H)C_6H_5	C5-C6: 1.401(10) C6-N7: 1.289(9) N7-N8: 1.354(8) N8-C9: 1.398(8)	N7-C6-C5: 123.1(7) C6-N7-N8: 117.4(6) C7-N8-C9: 119.4(6) C10-C9-N8: 117.6(7)	S1-C5-C6-N7: 4.9(10) C5-C6-N7-N8: 179.4(6) C6-N7-N8-C9: -175.2(6) N7-N8-C9-C14: -10.7(9)
$(GaMe_2)_2$(2-SC_4H_3CH=$NNC_6H_5)_2$	C5-C6: 1.405(10) C5'-C6': 1.421(10) C6-N7: 1.291(8) C6'-N7': 1.285(9) N7-N8: 1.426(7) N7'-N8': 1.432(7) N8-N9: 1.402(9) N8'-C9': 1.400(9) Ga1-N8: 1.985(6) Ga1-N8': 1.982(6) Ga1-C15: 1.964(10) Ga1-C16: 1.976(10) Ga2-N7: 2.041(6) Ga2-N7': 2.017(6) Ga2-C15': 1.932(10) Ga2-C16': 1.941(10)	C15-Ga1-C16: 117.4(6) N8-Ga1-N8': 95.0(2) C15'-Ga2-C16': 125.0(6) N7'-Ga2-N7: 89.7(2) C6-N7-N8: 115.9(6) C6-N7-Ga2: 123.5(5) Ga2-N7-N8: 119.6(4) C6'-N7'-N8': 116.8(6) C6'-N7'-Ga2: 122.9(5) Ga2-N7'-N8': 118.8(4)	S1-C5-C6-N7: -4.0(13) S1'-C5'-C6'-N7': -2.1(13) C5-C6-N7-N8: -9.5(12) C5'-C6'-N7'-N8': -6.5(12) C6-N7-N8-C9: 117.5(7) C6'-N7'-N8'-C9': 101.7(7) C6-N7-Ga2-C16': -88.1(7) C6-N7)-Ga2-C15': 51.8(7) C16'-Ga2-N7'-N6': -10.7(8) C15'-Ga2-N7'-C6': -150.1(7) C9-N8-Ga1-C15: -48.1(8) C7-N8-Ga1-C16: 41.7(6) C15-Ga1-N8'-C9': -86.0(7) C16-Ga1-N8'-C9': 44.6(7)

참고문헌

1) Lappert, M. F., Sanger, A. R., Srivastava, R. C. and Power, P. P., *Metal and Metalloid Amides*, Ellis-Harwood, Chichester, U.K. (1980).
2) Nakamura, S. and Fasol, G. *The blue Laser Diode*, Springer, Berlin (1977).
3) Enraf-Nonius, *CAD4 software, version 5.0. Enraf-Nonius, Delft*, The Netherlands (1989).
4) Hall, S. R., Flack, H. D. and Stewart, J. M., *Xtal 3.2, Reference Manual*, Univ. of Western Australia, Australia and Maryland, U.S.A. (1992).
5) Sheldrick, G. M., *SHELXS-86. Program for the Solution of Crystal Structures from diffraction Data*, Univ. of Göttingen, Germany (1986).
6) Sheldrick, G. M., *SHELXL-93. Program for the Refinement of Crystal Structure*, Univ. of Göttingen, Germany (1993).
7) Jonson, C. K., Burnet M. N. and L. J. Farugia, "ORTEP(III)", Department of Chemistry, Univ, of Glasgow. U.K. (1997).