

## *p*-Phenylenediamine Dihydrobromide 의 結晶構造

金屬·燃料 綜合研究所

崔圭源·具廷會·吳浚錫·柳正秀

(1965. 10. 12 受理)

### The Crystal Structure of *p*-Phenylenediamine Dihydrobromide.

by

Q. Won Choi, Chung Hoe Koo, Joon Suk Oh and Chung Soo Yoo

Research Institute of Mining and Metallurgy, Seoul

(Received Oct. 12, 1965)

#### Abstract

*p*-Phenylenediamine dihydrobromide and *p*-phenylenediamine dihydrochloride are found to be isomorphous. *p*-Phenylenediamine dihydrobromide is triclinic with lattice parameters,  $a=4.52\pm 0.02\text{\AA}$ ,  $b=6.13\pm 0.02\text{\AA}$ ,  $c=8.88\pm 0.03\text{\AA}$ ,  $\alpha=111\pm 1^\circ$ ,  $\beta=97\pm 1^\circ$ ,  $\gamma=101\pm 1^\circ$ . It belongs to space group  $P\bar{1}$ , and there is one molecule in the unit cell. The crystal structure is determined according to the method of Fourier synthesis from the electron density projections in three principal crystallographic axes. The crystal structure, thus determined is refined by the method of two-dimensional difference Fourier synthesis.

#### 要 約

*p*-Phenylenediamine dihydrobromide 와 *p*-phenylenediamine dihydrochloride 는 isomorphous 임을 밝혔다. *p*-Phenylenediamine dihydrobromide 는 三斜軸晶系(三斜晶系)에 屬하며 cell dimension 은  $a=4.52\pm 0.02$ ,  $b=6.13\pm 0.02$ ,  $c=8.88\pm 0.03\text{\AA}$ ,  $\alpha=111\pm 1^\circ$ ,  $\beta=97\pm 1^\circ$ ,  $\gamma=101\pm 1^\circ$  이며 單位細胞(單位格子)속에 들어있는 化學單位數는 1 이다.

이 物質의 結晶構造가 3結晶軸에 따라 投影한 電子密度에 依하여 決定되었으며 二次元的인 Fourier synthesis 에 依하여 精密化하였다.

#### 序 論

Diamine 系統의 鹽類로서 지금까지 그 結晶構造가 알려진 것은 ethylenediamine dihydrochloride<sup>1)</sup>, hexamethylenediamine dihydrochloride<sup>2)</sup>, hexamethylenediamine dihydroiodide<sup>3)</sup> 및 *p*-phenylenediamine dihydrochloride<sup>4)</sup> 등이 있다.

本研究는 diamine 鹽類의 水素結合에 關한 더 넓은 知識을 얻을 目的으로 構造解析의 精密度를 높이기 爲 試圖하였다.

#### 實 驗

暗室에서 브롬화水素酸 水溶液에 *p*-phenylenediamine의 結晶을 溶解시킨후 이溶液을 室溫에서 서서히 蒸發濃縮시킴으로써 板狀의 單結晶을 얻었다.

이 單結晶을  $a, b$  및  $c$  軸의 方向으로 各各 直徑 0.2mm, 길이 2mm 程度의 圓柱形으로 整形하여 試料로 使用하므로써 結晶에 依한 X-線 吸收의 影響을 最少로 하고 spot 의 intensity 誤差

를 除去하고자 試圖하였다. 이와같이 整形한 結晶을 使用하여 3軸에 垂直한 方向으로 Cu-K $\alpha$ 의 X-線( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ )을 照射하여 前記 各軸에 對한 oscillation 寫眞과 equinclination Weissenberg 寫眞을 촬영하였다.

單位細胞의 dimension 測定은 (*h* 0 0), (0 *k* 0) 및 (0 0 *l*)의 各 spot를 利用하여 Buerger의 backreflection 法<sup>9)</sup>을 利用하였으며  $\alpha, \beta$ 와  $\gamma$ 는 Weissenberg 寫眞으로부터 얻었다.

Weissenberg 寫眞의 equator에 關해서는 multiple film technique를 利用하여 廻轉角을 210°로 하고 촬영時間을 各各 12 hr. 및 3 hr. 으로 하

로써 intensity의 正確한 data를 얻고져 努力하였다. 이렇게 하여 얻은 Weissenberg 寫眞을 indexing한 結果 消滅則이 없음을 發見하였다.

三斜軸晶系에 屬하는 space group中에서 上記 消滅則을 만족시키는 可能한 space group는  $P\bar{1}$ 와  $P_1$ 인데 構造解析 過程에서 observed structure factor,  $F_0$ 와 calculated structure factor,  $F_c$ 의 結果를 前記 두 可能한 space group에 對하여 比較檢討하므로써 space group은  $P\bar{1}$ 임을 決定하였으며 大略의 構造가 解明되므로써 單位細胞속에 化學單位數도 밝혀졌다. 以上과 같이하여 얻어진 cell dimension, space group 및 化學單位數( $z$ )는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} a &= 4.52 \pm 0.02 \text{\AA} & \alpha &= 111 \pm 1^\circ \\ b &= 6.13 \pm 0.02 \text{\AA} & \beta &= 97 \pm 1^\circ \\ c &= 8.88 \pm 0.03 \text{\AA} & \gamma &= 101 \pm 1^\circ \\ z &= 1 \end{aligned}$$

space group  $P\bar{1}$

Equator Weissenberg 寫眞은 time interval을

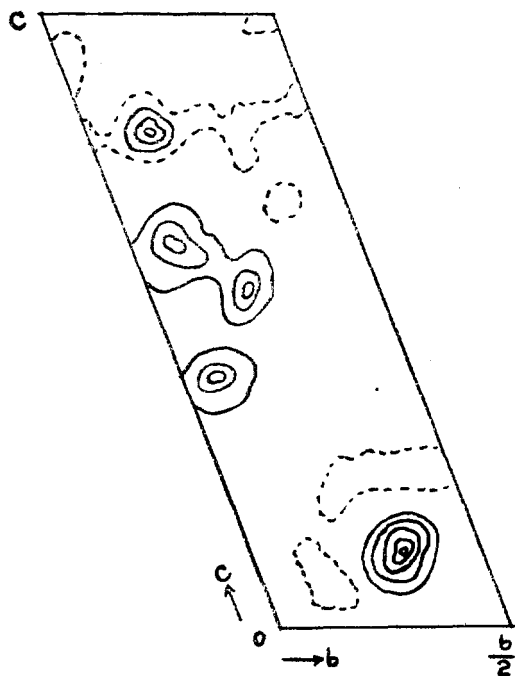


Fig.1 Electron density projection along the [1 0 0]. The contour lines are drawn on arbitrary scale.

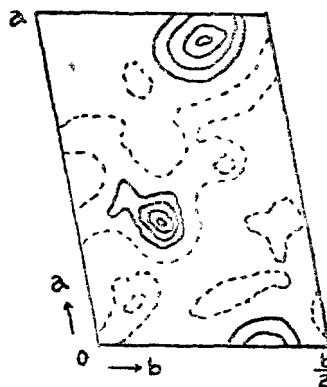


Fig.3 Electron density projection along the [0 0 1]. The contour lines are drawn on arbitrary scale.

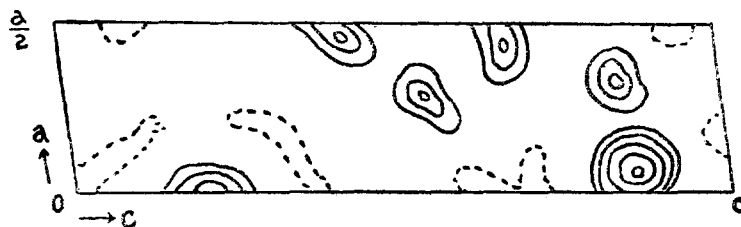


Fig.2 Electron density projection along the [0 1 0]. The contour lines are drawn on arbitrary scale.

constant로 한 standard scale을 사용하였으며 visual method에依해서測定한 다음 Lorentz factor와 polarization factor의 effect를補正한 후  $|F_o(h k l)|^2$ 에 관한 값을 얻었다.

構造解析

1) a-軸에 따른 projection

原子 相互間의 overlapping이 가장 적다고生覺되는 a-軸에 따른 sharpened patterson fuction의 投影圖를 計算하였다. 이 投影圖를 使用하여 Br과 Br 및 Br과 p-phenylenediamine의 各原子間의 vector를 解析하여 crystal structure factor  $F_c(O k l)$ 를 計算하므로써 大略的인 原子의 y, z 座標를 決定하였다. 이와같이 하여 얻은 各  $F_c(O k l)$ 의 符號를 使用하여 a-軸에 따른 電子密度의 投影圖를 計算하였으며 더욱 精密한 y와 z 座標值를 얻기 爲하여 differential Fourier synthesis와  $F_c$  synthesis를 하여  $F(O k l)$ 에 관한 R-factor가 12%를 얻었다. 이때  $F_c(O k l)$ 가 零인 것은 除外하였다. a-軸에 따른 電子密度의 投影圖를 Fig. 1에 圖示한다.

2) b-軸 및 c-軸에 따른 projection

a-軸에 따른 projection 때와 同一한 方法으로 Patterson法, Fourier法, differential synthesis 및  $F_c$  synthesis 등을 使用하여 b-軸 및 c-軸에 따른 電子密度,  $\rho(x O z)$  및  $\rho(x y O)$ 를 計算하고 이것들을 各各 Fig. 2, Fig. 3,에 圖示하였다.

$F(h O l)$  및  $F(h k O)$ 에 관한 R-factor는 各各 13% 및 15%이다. 이때도  $F_o(h O l)$  및  $F_o(h k O)$ 가 零인 것은 除外하였다. 以上과같이 하여 얻어진 各 原子의 座標值를 Table I에 表示한다.

다음 式에 依하여 計算한 temperature factor B는  $F_o(O k l)$ ,  $F_o(h O l)$  및  $F_o(h k O)$ 에 對하여

Table I Final Atomic Parameters.

	x	y	z
Br	0, 940	0, 332	0, 138
N	0, 629	-0, 187	0, 179
C <sub>1</sub>	0, 534	-0, 107	0, 336
C <sub>2</sub>	0, 608	-0, 205	0, 450
C <sub>3</sub>	0, 422	0, 098	0, 387

各各  $0.2\text{\AA}^2$ ,  $0.5\text{\AA}^2$  및  $0.2\text{\AA}^2$ 이다.

$$F_o = x F_c \exp\left[-B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right]$$

Table I에 記載된 parameter로부터 計算한 interatomic distance와 bond angle을 Table II에 表示하였으며 이 parameter로 計算한  $F_c$ 와  $F_o$ 의 比較를 Fig. 4에 圖示하였다.

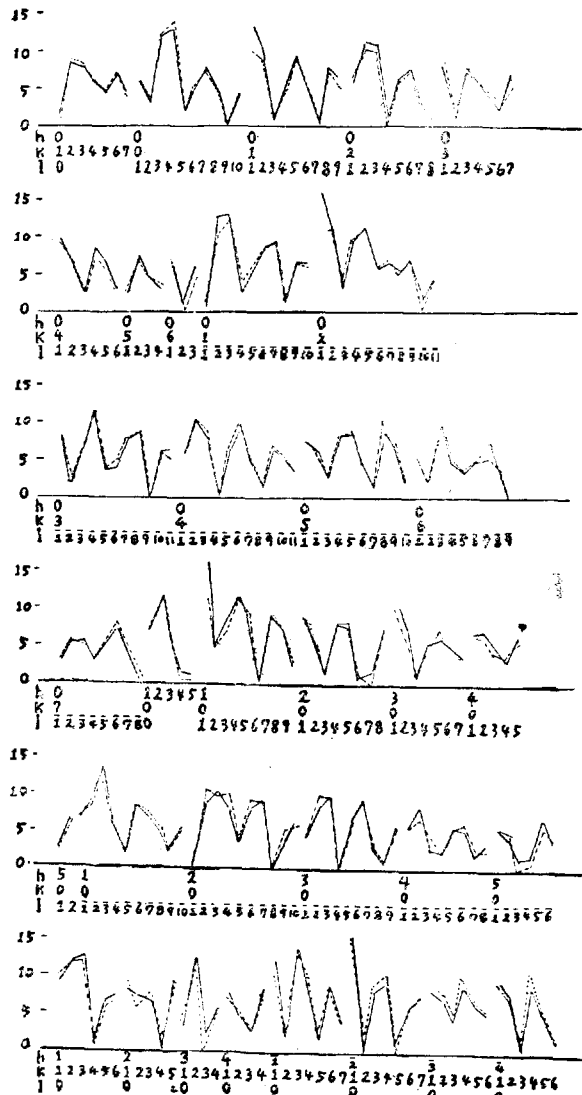


Fig. 4 Structure factors. Full line: calculated values, broken line: observed values.

**Table II** Interatomic Distances(Å) and Bond Angles(degree).

C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	1.39
C <sub>1</sub> —C <sub>3</sub>	1.39
C <sub>2</sub> —C <sub>6</sub>	1.40
N—H...Br	3.33, 3.38, 3.41(hydrogen bond)
∠C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>1</sub>	120
∠C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>3</sub>	118
∠C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	121
∠C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> N	120
∠C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> N	119
∠C <sub>1</sub> N Br	111, 103, 110

**考 察**

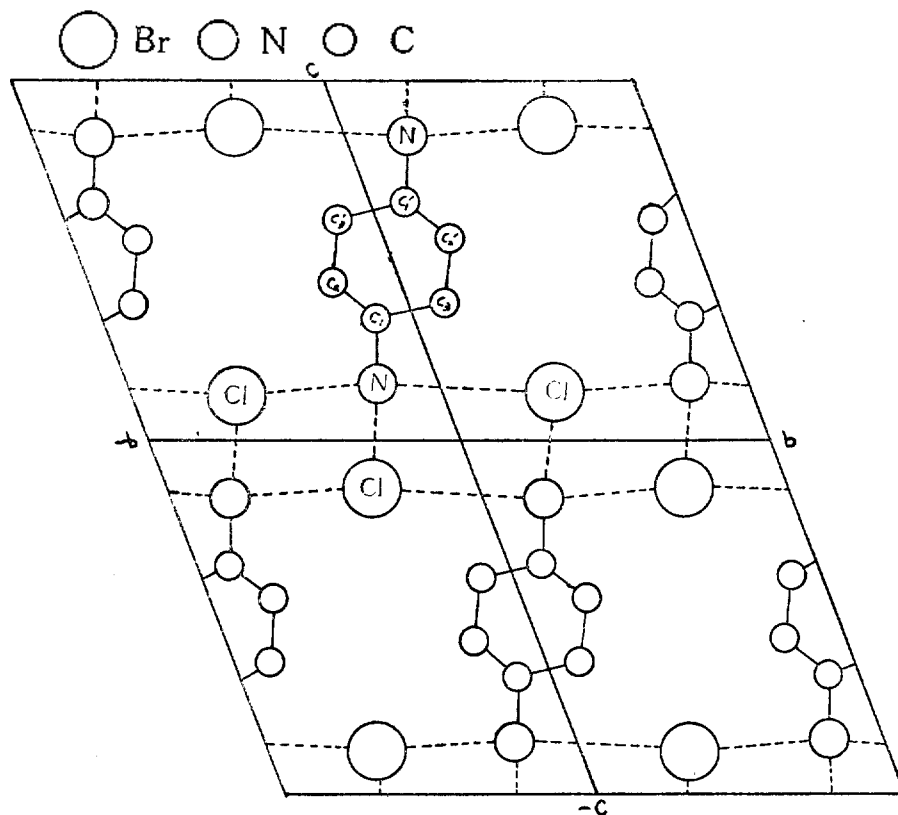
이 結晶構造解析에서 얻어진 C—C의 bond length는 1.39, 1.39 및 1.40Å이며 C—N의 bond length는 1.47Å이다. 그리고 水素結合을 이루고 있는 N—H...Br의 bond length는 3.33,

3.38 및 3.41Å이다.

以上과 같은 값은 여지껏 報告된 benzene 核内の C—C距離가 1.40Å이며 C—N의 single bond의 距離가 1.47Å임을 考慮하면 妥當한 값이다. N—H...Br에 對하여는 N 및 Br의 van der Waals 半徑이 各各 1.50 및 1.95Å 임으로 보아 水素結合으로 妥當하다.

Bond angle에 있어서도 ∠CCC가 118°~121°이며 ∠C N Br가 103°~111°임은 妥當한 數值이다.

*a*-軸에 따라 投影한 分子相互間의 關係는 Fig. 5에 圖示한 바와 같이 *b* 및 *c*-軸에 平行한 方向에 是 各分子들이 N—H...Br의 水素結合으로 結合되어 있으나 *a*-軸에 平行한 方向에 있어서는 van der Waals force로 接觸하고 있다. 以上과 같은 結晶構造로 미루어보아 *p*-phenylenediamine dihydrobromide는 *p*-phenylenediamine dihydrochloride와 isomorphous이다.

**Fig. 5** View of the structure along the *a*-axis.

**References**

- 1) Chung Hoe Koo, Moon Il Kim and Chv'ng Soo Yoo, *This Journal*, **7**, 293~298 (1963).
- 2) W. F. Binnie and J. Monteath Robertson, *Acta Cryst.*, **21**, 180~186 (1949).
- 3) Kwan Sup Han, *This Journal*, **2**, 74 (1963).
- 4) Chung Hoe Koo, Tae Won Min and Hyun So Sin, *This Journal*, **9**, 142 (1965).
- 5) M. J. Buerger, *Z. Krist.*, (A) **97**, 432~468 (1937).