

X-線廻折法을 利用한 벤지딘過鹽素酸鹽의 結晶構造에 關한 研究(1)

空間群과 Diamine 鹽 結晶의 組成과의 關係

서울大學校 文理科大學 化學科

具 廷 會

漢陽大學校 文理科大學 化學科

司 空 烈 · 姜 萬 馨

金屬 · 燃料 綜合研究所

申 鉉 昭

(1970. 2. 7 接受)

Studies on the Crystal Structure of Benzidine Perchlorate by X-ray Diffraction Method (1)

Relation between the Space Group and the Composition of the Diamine Salt Crystal

Chung Hoe Koo

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences, Seoul National University

Yul Sa Kong · Man Hyong Kang

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences, Hanyang University

Hyun So Shin

Research Institute of Mining and Metallurgy

(Received Feb. 7, 1970)

ABSTRACT

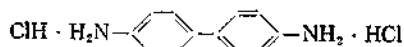
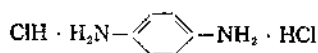
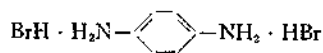
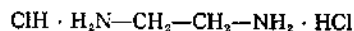
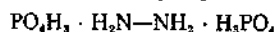
In those six kinds of diamine salt crystal of which their structures had already been determined up to date, commonly one molecule of diamine and two molecules of acid were combined; although the crystal of benzidine perchlorate, only one molecule each of benzidine and perchloric acid were combined.

At the case of benzidine perchlorate, one molecule acts as the role of two molecules by coincidence of the center of symmetry point of both the lattice and molecule, and perchlorate ion is locating symmetrically between two $-NH_2$ groups of different benzidine molecule, therefore benzidine and acid could be combined together with 1 : 1 by mole ratio.

When forming the salt with diamine and acid, the combining mole ratio would be determined in accordance with the relationship between the symmetry element that presented by the space group and the symmetry element of diamine salt meolecule.

序 論

지금까지 結晶構造가 發表된 Diamine 鹽은 다음과 같은 것이 있다.

1) Benzidine dihydrochloride ¹⁾2) *p*-phenylenediaminedihydrochloride ²⁾3) *p*-phenylenediamine dihydrobromide ³⁾4) Ethylenediamine dihydrochloride ⁴⁾5) Hydrazonium diphosphate ⁵⁾6) Hexamethylenediamine dihydroiodide ⁶⁾

이들 鹽의 結晶構造의 共通性を 살펴보면 分子內에 對稱의 中心이 있고 Diamine 1 分子에 酸 2 分子가 結合하고 있으며, 分子와 分子사이는 Hydrogen bond 로 2 次元 또는 3 次元의 Net work 를 만들고 있다.

그러나 벤지딘過鹽素酸鹽 結晶의 경우에는 上記한 6 가지의 鹽과는 달리 벤지딘 1 分子에 過鹽素酸 1 分子가 結合하고 있다.

即 벤지딘과 過鹽素酸을 作用시켜서 鹽을 合成할 때 이 두 物質의 物 比와는 關係없이 Benzidine monoperchlorate, $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 \cdot \text{HClO}_4$ 의 結晶單이 生成된다.

上記한 6 가지의 Diamine 鹽 結晶이 生成될 때에는 Diamine 1 分子에 酸 2 分子가 結合하는데 벤지딘過鹽素酸鹽의 경우, 벤지딘 1 分子에 過鹽素酸 1 分子가 結合하는 理由를 空間群의 知識으로 究明하고자 한 것이 本研究의 目的이다.

實 驗

1. 單結晶의 成長

벤지딘 粉末과 過鹽素酸의 水溶液을 各各 物 比 1:1 및 1:2의 比率로 化合시켜 蒸發法에 依하여 數日間 放置하여 單結晶을 成長시켰다. 이와같이 하여 生成된 單結晶은 모두 角柱形이었다.

2. a 및 c 軸에 따른 Oscillation 과 Weissenberg 特性 X-線 寫眞 撮影

X-線 廻折 實驗에서는 單結晶의 a 軸의 方向을 Capillary 의 長 方向과 平行하게 附着시켜, 半徑 0.1mm, 길이 2mm 程度의 크기의 Cylinder 形으로 整形한 다음 Weissenberg Camera 의 Goniometer 에 Mount 시킨 後 Cu-K α ($\lambda=1.5418\text{\AA}$)의 特性 X-線을 利用하여 Oscillation 寫眞을 撮影하고 다시 Weissenberg 寫眞을 Multiple film-technique 에 依하여 露出時間을 各各 15 時間, 2 時間 및 30 分으로 하여 撮影하였다.

다음 C 軸에 對한 實驗을 하기爲하여 a 軸에 90°되는 方向으로 單結晶을 附着시켜 整形하고 前과 같은 方法으로 Oscillation 寫眞을 撮影한 다음 Weissenberg 寫眞은 Multiple film-technique 로 露出時間을 各各 20 時間, 3 時間, 30 分 및 5 分으로 하여 撮影하였다.

이 두軸에 對한 Oscillation 寫眞과 Weissenberg 寫眞으로부터 얻은 Cell dimension 은 다음과 같다.

$$a=7.48\text{\AA}$$

$$b=22.42\text{\AA}$$

$$c=10.23\text{\AA}$$

$$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$

이 結果로부터 이 結晶이 Orthorhombic system 에 屬하는 것을 알았다.

a, b 및 c 軸의 길이중 가장 짧은 軸인 a 軸 方向에 對한 Weissenberg 寫眞과 다음으로 짧은 c 軸 方向에 對한 Weissenberg 寫眞에 나타난 各 斑點을 Weissenberg Chart 를 利用하여 Indexing 한 結果 다음과 같은 消滅則이 있음을 發見하였다.

$$hkl : \text{no condition}$$

$$0kl : k+l=2n$$

$$h0l : \text{no condition}$$

$$hk0 : h=2n$$

$$h00 : h=2n$$

$$0k0 : k=2n$$

$$00l : l=2n$$

考 察

空間群과 組成과의 關係를 結論짓기 위하여 다음과 같은 考察을 하였다.

1. 單位格子內의 Symmetry Element 의 考察

Orthorhombic System 으로서 위와같은 消滅則을 가지는 空間群은 두 種類가 있다. 即 D_{2h}^{14} 과 C_{2v}^{11} 이다.

이중 D_{2h}^{14} 의 空間群은 單位格子內에 Fig. 1 과 같은 Symmetry Element 를 가지고 있으며 General Position 은 다음과 같다.

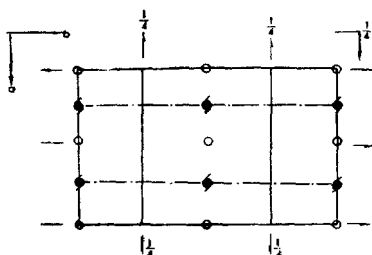


Fig. 1. Symmetry elements in the unit cell of the space group, D_{2h}^{12} .

General positions :

$$x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$$

$$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$$

$$\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}; x, \frac{1}{2} - y, z$$

$$\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$$

이 空間群은 다음과 같은 Symmetry Element 를 가지고 있다.

- 1) b 軸의 1/4 되는 곳에 b 軸에 垂直하고 a 및 c 軸에 平行한 Mirror plane
- 2) 原點에 Center of symmetry point
- 3) b 및 c 軸의 1/4 되는 點에 a 軸에 平行한 2 fold screw axis
- 4) 原點을 通過하며 b 軸에 平行한 2 fold screw axis
- 5) a 軸이 1/4 이며 b 軸에 關하여 原點인 곳에서 c 軸에 平行한 2 fold screw axis
- 6) a 軸의 1/4 되는 곳에 a 軸에 垂直하고 b 및 c 軸에 平行한 Diagonal glide plane

또한 C_{2v}^2 의 空間群은 單位格子內에 Fig. 2 와 같은 Symmetry Element 를 가지고 있으며 General position 은 다음과 같다.

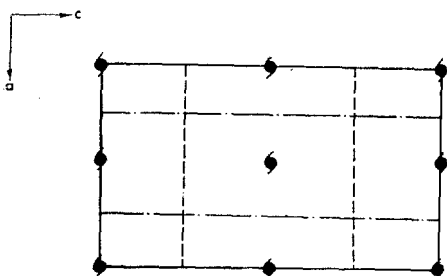


Fig. 2. Symmetry elements in the unit cell of the space group, C_{2v}^2 .

General positions :

$$x, y, z; \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$$

$$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$$

이 空間群에서는 Diagonal glide plane 과 2 fold screw axis 가 있고, c 軸이 1/4 되는 곳에서 a 軸과 b 軸에 平行한 Glide plane 이 있다.

이 可能한 2 個의 空間群을 比較하여 보면 D_{2h}^{12} 에는 Center of symmetry point 와 Mirror plane 이 있으나 C_{2v}^2 에는 없다.

2. 單位格子속에 들어있는 化學單位數, Z 의 決定

Z 값을 定하기 爲하여 Floatation 法에 依해 密度를 測定한 結果 1.129g/cm^3 이었으므로 다음 式에 依해 Z 값을 算出하였다

$$Z = (\rho VN) / M$$

이 式에서 ρ 는 密度, V 는 單位格子의 體積, N 는 Avogadro 數, M 은 分子량을 表示한다.

Z 값은 4.07 이었다.

3. Wilson 統計法⁷⁾을 利用한 單位格子內의 對稱中心의 有無決定

Oh 의 指數를 가진 X-線 斑點의 Intensity, I_{hkl} 의 分布를 Wilson의 統計法에 依하여 計算한 結果 Fig. 3 과 같은 結果를 얻었다.

밑의 線은 單位格子內에 Center of symmetry 가 없을 때의 理論曲線이고 위의 線은 Center of symmetry 가 있을 때의 理論曲線을 表示한다. 둥근 圓은 이 結晶의 I_{hkl} 로부터 計算한 값이며 위의 曲線과 잘 一致함을 알 수 있다.

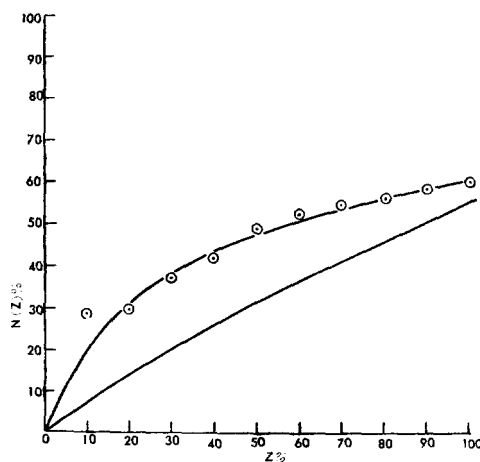


Fig. 3. Wilson's Statistical Method's Curve for center of symmetry.

結 論

D_{2h}^{14} 의 空間群이라면 $Z=8$ 이고 單位格子內에 Center of symmetry 가 있어야하고 C_{2v}^2 의 空間群이라면 $Z=4$ 이고 Center of symmetry 는 없어야 하는데 우리의 實驗 및 計算結果는 $Z=4$ 이고 Center of symmetry 가 있는것으로 되어 있다.

一見 相反되는 이 두 事實을 矛盾없이 解決하고 同時에 벤지딘 1分子와 過鹽素酸 1分子가 結合할 수 있는 事實을 空間群의 立場에서 證明하려면 可能的 2個의 空間群中에서 D_{2h}^{14} 을 擇하여야 한다.

即 D_{2h}^{14} 이라면

1) 格子內의 對稱中心의 有無에 關한 Wilson의 統計法에 依한 計算結果를 만족시킨다.

2) 單位格子內의 Center of symmetry point 와 分子內의 Center of Symmetry point 가 一致하는 경우에는 單位格子內에 들어있는 分子數는 4가 된다.

3) 過鹽素酸 이온에 存在하는 Mirror plane 이 空間群 D_{2h}^{14} 의 Mirror plane 과 一致하면 1個의 過鹽素酸 이온이 2個의 $-NH_2$ 基와 Mirror plane 에 關하여 對稱인 Hydrogen bond 를 할 수 있고 따라서 벤지딘 1分子와 過鹽素酸 1分子가 結合할 수 있다.

그러나 空間群으로 C_{2v}^2 을 擇하였을 때에는 Z 값은 만족되나 Wilson의 統計法에 依한 計算結果를 만족시키지 못할뿐만 아니라 分子가 格子內에서 如何한 配列을 하더라도 格子內에 Center of Symmetry 와 Mirror

plane 이 없기 때문에 Monoperchlorate 로는 存在할 수가 없다. 따라서 이 結晶의 空間群은 D_{2h}^{14} 임을 結論하였다.

總括적으로 現在까지 構造가 알려져 있는 Diamine 鹽結晶은 Diamine 1分子에 酸 2分子가 結合하고 있다. 그러나 벤지딘過鹽素酸鹽의 경우와 같이 空間群의 Symmetry Element 와 Diamine 鹽의 Symmetry Element 가 前記한 바와 같은 서로 特殊한 對稱의 關係를 만족시킬 때에는 酸 1分子가 Diamine 分子들의 2개의 $-NH_2$ 基 사이에 位置하여 마치 두分子같은 役割을 하기 때문에 Diamine 과 酸은 그 鹽이 屬하는 結晶의 空間群과 單位格子內의 分子配列에 따라 1:1로 結合할 수도 있다.

REFERENCES

- 1) C. H. Koo, H. S. Shin, to be published.
- 2) C. H. Koo, T. W. Min, H. S. Shin, *J. K. Chem. Soc.*, 9, 142 (1965).
- 3) Q. W. Choi, C. H. Koo, J. S. Oh, C. S. Yoo, *J. K. Chem. Soc.*, 9, 174 (1965).
- 4) C. H. Koo, M. I. Kim, C. S. Yoo, *J. K. Chem. Soc.*, 7, 293 (1963).
- 5) C. H. Koo, C. T. Ahn, S. H. Kim, *J. K. Chem. Soc.*, 9, 128 (1965).
- 6) K. S. Han, *J. K. Chem. Soc.*, 2, 74 (1963).
- 7) A. J. C. Wilson, *Acta Cryst.*, 2, 350 (1949).