

## X-線廻折法을 이용한 벤지딘過鹽素酸鹽의 結晶構造에 관한 研究(Ⅱ)

### 結晶構造의 解析

서울대학교 文理科大學 化學科

具廷會

金屬 燃料 綜合研究所

申鉉昭·姜萬馨

(1970. 2. 7 接受)

## Studies on the Crystal Structure of Benzidine Perchlorate by X-ray Diffraction method (II)

### Crystal Structure Analysis

by

Chung Hoe Koo

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

Hyun So Shin · Man Hyong Kang

Research Institute of Mining and Metallurgy

(Received Feb. 7, 1970)

### ABSTRACT

The approximate crystal structure of benzidine monoperochlorate has been determined by single crystal X-Ray diffraction technique and patterson method.

As the molecule has a center of symmetry in it and location of perchlorate ion is symmetrically on the mirror plane in the unit cell, perchlorate ion is forming hydrogen bond with two  $-NH_2$  groups in the different molecule.

Thus, one molecule of benzidine and perchloric acid combines 1 : 1 by mole ratio.

### 序 論

Benzidine dihydrochloride<sup>1)</sup>, paraphenylenediamine dihydrochloride<sup>2)</sup>, paraphenylenediamine dihydrobromide<sup>3)</sup>, ethylenediamine dihydrochloride<sup>4)</sup>, hydrazonium diphosphate<sup>5)</sup> hexamethylene diamine dihydroiodide<sup>6)</sup> 등의 結晶에서는 diamine 1分子와 酸 2分子가 結合하고 있는데 反하여 벤지딘過鹽素酸鹽 結晶에서는 벤지딘 1分子와 過鹽素酸 1分子가 結合하는 理由를 다음과 같이 結論지어 報告한 바 있다.

即 벤지딘過鹽素酸의 結晶에서는 單位格子의 Center of symmetry point 와 分子의 Center of symmetry point 가 一致하고 同時에 過鹽素酸이온에 存在하는 mirror plane 이 이 結晶이 屬하는 空間群  $D_{2h}^2$ 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 對稱的인 hydrogen bond 를 할 수 있으므로 벤지딘과 過鹽素酸은 1 : 1의 몰比로 結合한다고 報告하였다<sup>7)</sup>. 이와같은 結論을 뒷받침할 目的으로 이 物質의 結晶構造를 解析하였다.

## 實 驗

本論文의 第一報에서 報告한 實驗에서 얻은 X-線斑點의 濃度值  $I_{0kl}$  및  $I_{hko}$  를 使用하였다. Weissenberg 寫眞의 各 斑點의 濃度는 standard intensity scale 을 利用하여 visual method 로 測定하였고 더욱 精密한 값을 얻기 爲하여 같은 斑點을 2回씩 測定하여 그 濃度의 平均値를 取하였다. 이렇게 測定한 各 斑點의 濃度를 Lorentz-polarization factor 로 補正하여  $|F_{0kl}|^2$  및  $|F_{hko}|^2$  를 얻었다. temperature factor 가 크기 때문에 lower order 의 斑點以外는 測定不能이었다.

## 結晶構造 解析

Weissenberg 寫眞에서 測定한 小數의  $|F_{0kl}|^2$  및  $|F_{hko}|^2$  를 利用하여  $a$  軸 및  $c$  軸에 따른 sharpened Patterson map 를 合成하여 Fig. 1 및 Fig. 2에 圖示하였다.

Fig. 1 및 Fig. 2를 利用하여 Cl-Cl間의 vector 를 發見하여 大略의 Cl의  $x, y,$  및  $z$  座標値를 얻을 수 있었다.

higher order 의 斑點이 寫眞에 나타나지 않았기 때문에 其他 原子의 座標는 이 Patterson map 로부터 얻을 수가 없었다. Cl 原子가 比較的 heavy atom 이므로

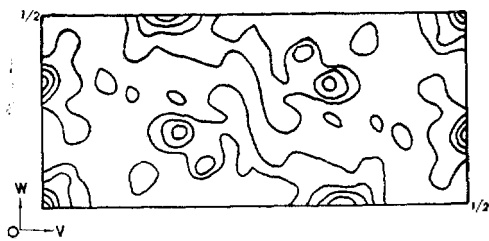


Fig. 1. Patterson projection along the [100]

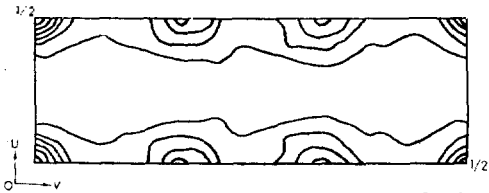


Fig. 2. Patterson projection along the [001]

Cl 原子의 寄與가 特히 큰  $F_{0kl}$  및  $F_{hko}$  를 利用하여 各 各  $a$  軸 및  $c$  軸에 따른 電子密度 投影圖를 合成하였다. 이들 投影圖로부터  $\text{ClO}_4^-$  의 大略의 位置와 벤지딘 分子가 놓여있는 方向만을 알 수 있었다.

다음에 trial and error 法 및 semi-heavy atom 을 포함하는 結晶의 構造解析法<sup>3)</sup>을 利用하여 各 原子의 大

略의 座標値를 얻어 이 값을 Table 1에 表示하였다.

TABLE 1. Atomic Parameters.

Atoms	X	Y	Z
Cl	0.45 <sub>5</sub>	0.25 <sub>0</sub>	0.91 <sub>7</sub>
N	0.10 <sub>0</sub>	0.18 <sub>8</sub>	0.23 <sub>0</sub>
C <sub>1</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.03 <sub>1</sub>	0.03 <sub>1</sub>
C <sub>2</sub>	0.11 <sub>0</sub>	0.04 <sub>5</sub>	0.13 <sub>8</sub>
C <sub>3</sub>	0.11 <sub>0</sub>	0.10 <sub>2</sub>	0.19 <sub>4</sub>
C <sub>4</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.14 <sub>7</sub>	0.14 <sub>4</sub>
C <sub>5</sub>	0.89 <sub>9</sub>	0.13 <sub>6</sub>	0.03 <sub>8</sub>
C <sub>6</sub>	0.89 <sub>0</sub>	0.07 <sub>7</sub>	0.98 <sub>5</sub>
O <sub>1</sub>	0.59 <sub>7</sub>	0.25 <sub>0</sub>	0.01 <sub>5</sub>
O <sub>2</sub>	0.53 <sub>5</sub>	0.25 <sub>0</sub>	0.78 <sub>8</sub>
O <sub>3</sub>	0.34 <sub>5</sub>	0.19 <sub>7</sub>	0.93 <sub>3</sub>
O <sub>4</sub>	0.34 <sub>5</sub>	0.30 <sub>3</sub>	0.93 <sub>3</sub>

Reliability factor,  $R(0kl)$ 은 0.27 이며  $R(hk0)$ 는 0.25 이고 temperature factor,  $\beta(0kl)$ 은 4.5 이고  $\beta(hk0)$ 는 5.0 이다.

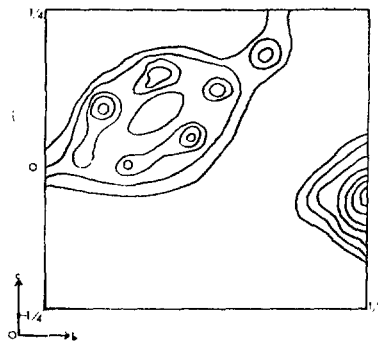


Fig. 3. Electron density projection along the [100]

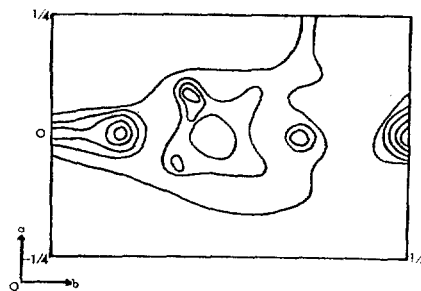


Fig. 4. Electron density projection along the [001]

이 座標值로부터  $F_{0kl}$  및  $F_{hko}$ 의 符號를 決定하고  $a$  軸 및  $c$  軸에 따른 最終的인 電子密度 投影圖를 合成하여 Fig. 3 및 Fig. 4에 圖示하였다.

Fig. 3 및 Fig. 4에서도 X-線 斑點의 不足때문에 電子密度의 分布는 分子의 놓여 있는 方向만이 나타나 있다.

考 察

Table 1에 記載된 原子의 座標值로부터 計算한 interatomic distance와 bond angle을 Table 2에 表示하고 molecular dimension을 Fig. 5에 圖示하였다.

벤젠고리 C-C間的 距離는 1.40Å, C-N距離는 1.48 Å, 벤젠고리間的 C-C距離는 1.54Å 이고,  $\angle CCC$ 은  $116^\circ \sim 124^\circ$ 로서 大略 타당한 값을 보이고 있다.

TABLE 2. Interatomic distances and bond angles.

Interatomic distances (Å)		Bond Angles (°)	
C <sub>1</sub> '-C <sub>1</sub>	1.54	$\angle C_1'C_1C_2$	122
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.40	$\angle C_1'C_1C_6$	122
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.40	$\angle C_2C_1C_6$	116
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.40	$\angle C_1C_2C_3$	121
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.40	$\angle C_2C_3C_4$	120
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.40	$\angle C_3C_4C_5$	120
C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	1.40	$\angle C_5C_4C_5$	120
C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	1.40	$\angle C_1C_2C_3$	118
C <sub>4</sub> -N	1.48	$\angle C_5C_4C_1$	124
Cl-O <sub>1</sub>	1.46	$\angle O_1ClO_2$	109
Cl-O <sub>2</sub>	1.45	$\angle O_1ClO_3$	109
Cl-O <sub>3</sub>	1.45	$\angle O_1ClO_4$	109
Cl-O <sub>4</sub>	1.45	$\angle O_2ClO_3$	110
N-H...N	2.78	$\angle O_2ClO_4$	110
N-H...O	2.96	$\angle O_3ClO_4$	110

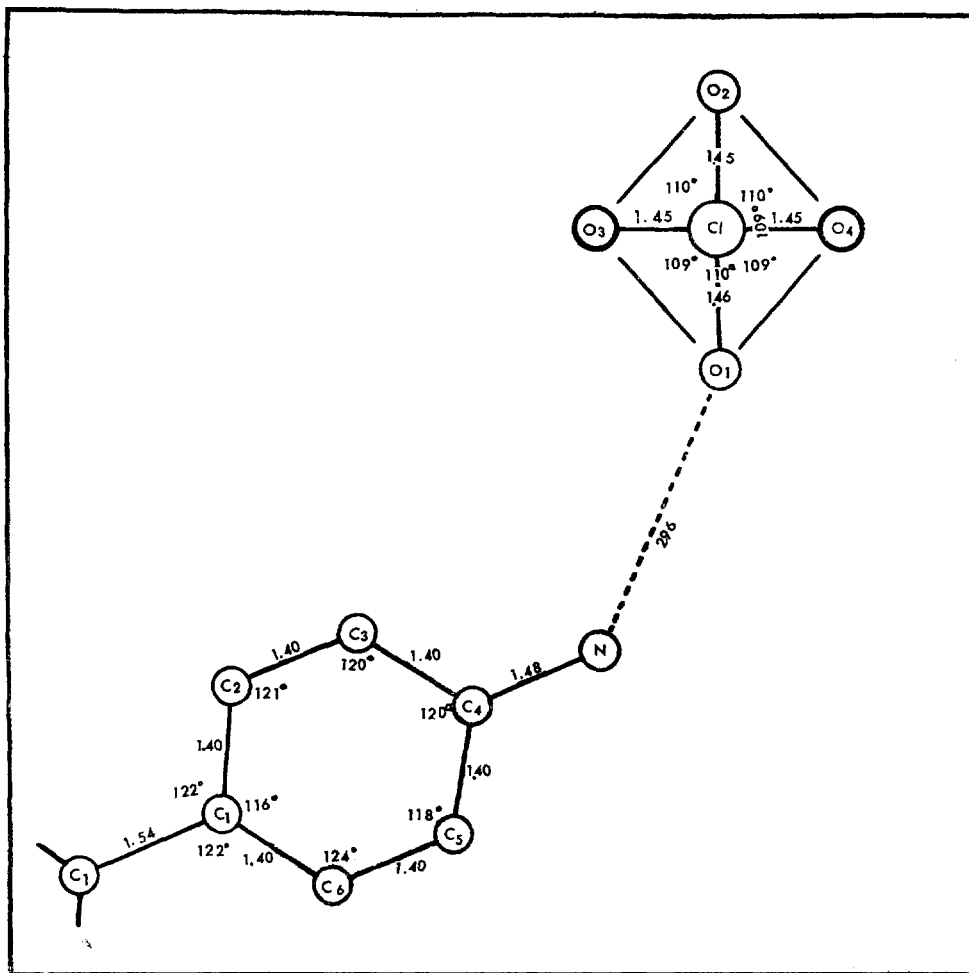


Fig. 5. Molecular dimensions of the benzidine perchlorate.

過鹽素酸이온內的  $Cl-O$ 의 距離는  $1.45\text{\AA}\sim 1.46\text{\AA}$ 이며  $\angle OClO$ 은 約  $109.5^\circ$ 이다.

2개의 벤지딘의  $-NH_2$ 基 사이에는  $2.78\text{\AA}$ 의  $N-H\cdots N$  水素結合으로 連結되어 있으며  $-NH_2$ 基와 過鹽素酸이온의 1개의 酸素原子와는  $2.96\text{\AA}$ 의 水素結合으로 連結되어 있다. Fig. 6에  $a$ 軸에 따라 投影한 結晶構造를 圖示하였다.

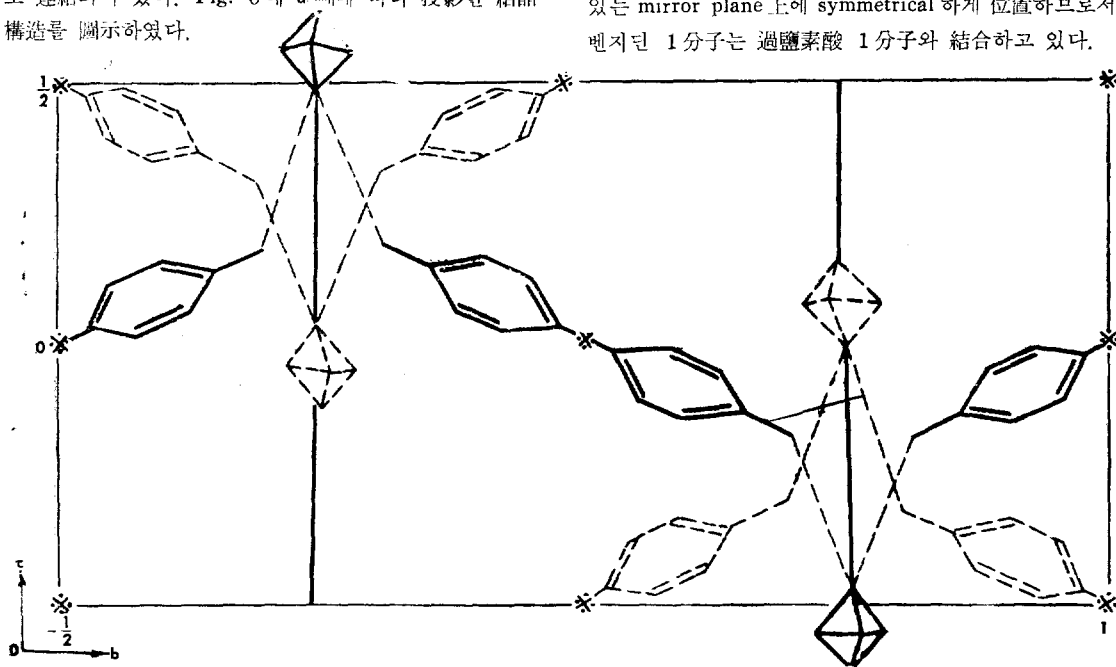


Fig. 6. View of the structure along the [100].

## 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. Oh, 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) C. H. Koo, Y. Sa Kong, H. S. Shin, M. H. Kang, to be published.
- 8) H. S. Shin, C. H. Koo, to be published.

## 結 論

本研究의 第一報 및 本論文의 序論에서 言及한 바와 같이 벤지딘 分子의 對稱의 中心點은 格子의 對稱의 中心點과 一致하고 過鹽素酸이온은  $b$ 軸의  $1/4$  및  $3/4$ 에 있는 mirror plane 上에 symmetrical 하게 位置하므로써 벤지딘 1分子는 過鹽素酸 1分子와 結合하고 있다.