

# Enantiomorphic 空間群 $P4_12_12$ 을 갖는 Di-(2-Picolyl)sulfur Dichloro Zinc(II)의 Absolute Configuration

崔琪泳 · 李漢亨 · 金珉希 · 黃珉娥 · 姜相旭<sup>a</sup> · 孫瑚振<sup>a</sup> · 孫基喆<sup>a</sup> · 韓元植<sup>a</sup> · 徐日煥<sup>a</sup>

公州大學校 化學教育科,  
<sup>a</sup>高麗大學校 自然科學大學 新素材化學科

## Absolute Configuration of Di-(2-Picolyl)sulfur Dichloro Zinc(II) with an Enantiomorphic Space Group $P4_12_12$

Ki-Young Choi, Han-Hyoung Lee, Min-Hee Kim, Min-Ah Whang,  
Sang Ook Kang<sup>a</sup>, Ho-Jin Son<sup>a</sup>, Ki-Chul Son<sup>a</sup>, Won-Sik Han<sup>a</sup> and Il-Hwan Suh<sup>a</sup>

Department of Chemistry Education, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea

<sup>a</sup>Department of Material Chemistry, Korea University, 208 Seochang, Chochiwon, Chungnam 339-700 Korea

### 抄 錄

거울상 이성질체인 di-(2-picolyl)sulfur dichloro zinc(II),  $C_{12}H_{12}N_2SCl_2Zn$ 의 結晶構造가 두 個의 空間群  $P4_12_12$ 과  $P4_32_12$ 로 밝혀질 수 있었다. 그러나 空間群  $P4_12_12$ 를 갖는 其의 absolute configuration이 anomalous dispersion의 效果에 依하여 確因되었다.

### Abstract

The crystal structure of an enantiomeric compound di-(2-picolyl)sulfur dichloro zinc(II),  $C_{12}H_{12}N_2SCl_2Zn$ , could be elucidated with two space groups  $P4_12_12$  and  $P4_32_12$ . However, its absolute configuration with the space group  $P4_12_12$  was confirmed by means of the effect of anomalous dispersion.

## 1. Enantiomorphic Pair Space Groups $P4_12_12$ and $P4_32_12$

### 1-1. Space group $P4_12_12$

Space group  $P4_12_12$ 에서 primary는  $4_1[001]$ , secondary는  $2_1<100>$ , tertiary는  $2<110>$ 이다.

한 space group에서 두 개의 symmetry operation을 繼續 施行하면 그 space group에 있는 다른 symmetry가 되어야 한다는 rule에 適用하여 symmetry의 位置를 定한다. 이 rule에 따라 本 space group에서는 對稱性이 가장 높은  $2_1[110]$ 과 다음에  $2_1[001]$  그리고 1 in  $[1\bar{1}0]$ 이 其의 位置를 origin으로 擇하게 되었다.<sup>1)</sup>

本 space group의 general equivalent coordinates는 다음같이 誘導된다.

Origin on  $2_1[110]$  at  $2_1(1,2)$

$2_1[110] \rightarrow$

$$\begin{matrix} (1) & (7) \\ \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} & = & \begin{bmatrix} y \\ x \\ -z \end{bmatrix} \end{matrix}$$

$2_1[100]$  at  $y = 1/4$  and  $z = 3/8 \rightarrow$

$$\begin{matrix} (1) & (6) \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 6/8 \end{bmatrix} & = & \begin{bmatrix} x + 1/2 \\ -y + 1/2 \\ -z + 3/4 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} (7) & & (4) \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y \\ x \\ -z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 6/8 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y+1/2 \\ -x+1/2 \\ z+3/4 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

$2_1[010]$  at  $x = 1/4$  and  $z = 1/8 \rightarrow$

$$\begin{matrix} (1) & & (5) \\ \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 2/8 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x+1/2 \\ y+1/2 \\ -z+1/4 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} (7) & & (3) \\ \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y \\ x \\ -z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 2/8 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -y+1/2 \\ x+1/2 \\ z+1/4 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} (4) & & (8) \\ \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y+1/2 \\ -x+1/2 \\ z+3/4 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 2/8 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -y \\ -x \\ z+1/2 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} (6) & & (2) \\ \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x+1/2 \\ -y+1/2 \\ -z+3/4 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 2/8 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ z+1/2 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

이상으로 space group  $P4_22$ 의 8개의 general equivalent positions가 모두 유도되었다.

$4_1[001]$  screw axis를 operate 하면 다음과 같이 동일한 좌표들이 유도된다.

$4_1[001]$  at  $x = 0.5$  and  $y = 0.0 \rightarrow$

$$\begin{matrix} (1) & & (3) \\ \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1/2 \\ -1/2 \\ 1/4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -y+1/2 \\ x+1/2 \\ z+1/4 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} (2) & & (4) \\ = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ z+1/2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y+1/2 \\ -x+1/2 \\ z+3/4 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

$4_1[001]$  at  $x = 0.0$  and  $y = 0.5 \rightarrow$

$$\begin{matrix} (7) & & (5) \\ \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y \\ x \\ -z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1/2 \\ -1/2 \\ 1/4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x+1/2 \\ y+1/2 \\ -z+1/4 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} (8) & & (6) \\ = \begin{bmatrix} -y \\ -x \\ -z+1/2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x+1/2 \\ -y+1/2 \\ -z+3/4 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

Space group  $P4_22$ 의 8개의 general equivalent positions는 다음과 같다:<sup>1)</sup>

- (1)  $x, y, z$  (2)  $-x, -y, z + 1/2$
- (3)  $-y + 1/2, x + 1/2, z + 1/4$
- (4)  $y + 1/2, -x + 1/2, z + 3/4$
- (5)  $-x + 1/2, y + 1/2, -z + 1/4$
- (6)  $x + 1/2, -y + 1/2, -z + 3/4$
- (7)  $y, x, -z$  (8)  $-y, -x, -z + 1/2$

이들 모든 좌표에 inversion을 취하면 다음과 같다.

- (1)  $-x, -y, -z$  (2)  $x, y, -z + 1/2$
- (3)  $y + 1/2, -x + 1/2, -z + 3/4$
- (4)  $-y + 1/2, x + 1/2, -z + 1/4$
- (5)  $x + 1/2, -y + 1/2, z + 3/4$
- (6)  $-x + 1/2, y + 1/2, z + 1/4$
- (7)  $-y, -x, z$  (8)  $y, x, z + 1/2$

이들 座標들은 space group  $P4_22$ 의 대칭을 滿足함을 다음에서 보인다.

## 1-2. Space group $P4_22$

Origin on  $2[110]$  at  $2_1(1,2)$

本 space group의 general equivalent coordinates는 다음같이 誘導된다.

$2[110] \rightarrow$

$$\begin{matrix} (1) & & (7) \\ \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -y \\ -x \\ z \end{bmatrix} \end{matrix}$$

$2_1[100]$  at  $y = 1/4$  and  $z = 1/8 \rightarrow$

$$\begin{matrix} (1) & & (6) \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 1/4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x+1/2 \\ y+1/2 \\ z+1/4 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} (7) & & (4) \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -y \\ -x \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 1/4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -y+1/2 \\ x+1/2 \\ -z+1/4 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

$2_1[010]$  at  $x = 1/4$  and  $z = 3/8 \rightarrow$

$$\begin{matrix} (1) & & (5) \\ \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 3/4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x+1/2 \\ -y+1/2 \\ z+3/4 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

$$\begin{aligned}
 & \begin{matrix} (7) & & (3) \\ \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -y \\ -x \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 3/4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y+1/2 \\ -x+1/2 \\ -z+3/4 \end{bmatrix} \end{matrix} \\
 & \begin{matrix} (4) & & (8) \\ \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -y+1/2 \\ x+1/2 \\ -z+1/4 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 3/4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y \\ x \\ z+1/2 \end{bmatrix} \end{matrix} \\
 & \begin{matrix} (6) & & (2) \\ \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -x+1/2 \\ y+1/2 \\ z+1/4 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 3/4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ -z+1/2 \end{bmatrix} \end{matrix}
 \end{aligned}$$

또한  $4_3[001]$  screw axis 를 operate 하면 다음과 같이 동일한 좌표들이 유도된다.

$4_3[001]$  at  $x = 0.5$  and  $y = 0.0 \rightarrow$

$$\begin{aligned}
 & \begin{matrix} (1) & & (3) \\ \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1/2 \\ -1/2 \\ 3/4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y+1/2 \\ -x+1/2 \\ -z+3/4 \end{bmatrix} \end{matrix} \\
 & \begin{matrix} (2) & & (4) \\ = \begin{bmatrix} x \\ y \\ -z+1/2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -y+1/2 \\ x+1/2 \\ -z+1/4 \end{bmatrix} \end{matrix}
 \end{aligned}$$

$4_3[001]$  at  $x = 0.0$  and  $y = 0.5 \rightarrow$

$$\begin{aligned}
 & \begin{matrix} (7) & & (5) \\ \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -y \\ -x \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1/2 \\ -1/2 \\ 3/4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x+1/2 \\ -y+1/2 \\ z+3/4 \end{bmatrix} \end{matrix} \\
 & \begin{matrix} (8) & & (6) \\ = \begin{bmatrix} y \\ x \\ z+1/2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x+1/2 \\ y+1/2 \\ z+1/4 \end{bmatrix} \end{matrix}
 \end{aligned}$$

따라서  $P4_12_12$  and  $P4_32_12$ 는 enantiomorphic pair space groups 이다.

Space group  $P4_32_12$ 의 대칭을 만족하는 다음의 general equivalent coordinates에서

- (1)  $-x, -y, -z$  (2)  $x, y, -z + 1/2$
- (3)  $y + 1/2, -x + 1/2, -z + 3/4$
- (4)  $-y + 1/2, x + 1/2, -z + 1/4$
- (5)  $x + 1/2, -y + 1/2, z + 3/4$
- (6)  $-x + 1/2, y + 1/2, z + 1/4$
- (7)  $-y, -x, z$  (8)  $y, x, z + 1/2$

$-x = X, -y = Y, -z = Z$ 로 代置하면 International Tables<sup>1)</sup>에서 보이는  $P4_32_12(96)$ 의 다음 座標들을 얻는다:

- (1)  $X, Y, Z$  (2)  $-X, -Y, Z + 1/2$
- (3)  $-Y + 1/2, X + 1/2, Z + 3/4$
- (4)  $Y + 1/2, -X + 1/2, Z + 1/4$
- (5)  $-X + 1/2, Y + 1/2, -Z + 3/4$
- (6)  $X + 1/2, -Y + 1/2, -Z + 1/4$
- (7)  $Y, X, -Z$  (8)  $-Y, -X, -Z + 1/2$

## 2. Special Relation between $P4_12_12(92)$ and $P4_32_12(96)$

2-1. Section 1에서 證明한 바와 같이  $P4_12_12$ 과  $P4_32_12$ 의 general equivalent coordinates間에는 inversion symmetry의 關係에 있어 이들 space groups에 屬한 本 分子는 left-handed 또는 right-handed structure를 갖는다.

2-2.  $P4_12_12$ 과  $P4_32_12$ 의 structure factors는 서로의 complex conjugate이므로 anomalous dispersion이 無視될때  $P4_12_12$ 과  $P4_32_12$ 의 intensity가 同一하며 다음의 Friedel's law도 성립한다.

$$I(hkl) = |F(hkl)|^2 = F(hkl)F^*(hkl) = I(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$$

Friedel's law가 成立하는 限 한 分子의 absolute configuration은 定할 수가 없어 그 分子는 두 space groups  $P4_12_12$ 과  $P4_32_12$  모두에게 屬한다고 할 수 있다.

2-3.  $P4_12_12$ 과  $P4_32_12$ 의 structure factors가 서로의 complex conjugate 關係에 있어 두 space groups이 共히 다음의 reflection conditions를 모두 滿足한다.

$$\begin{aligned}
 F(00l) &= \exp 2\pi i l z + \exp 2\pi i l (z + 1/2) \\
 &+ \exp 2\pi i l (z + 1/4) + \exp 2\pi i l (z + 3/4) \\
 &+ \exp 2\pi i l (-z + 1/4) + \exp 2\pi i l (-z + 3/4) \\
 &+ \exp 2\pi i (-l z) + \exp 2\pi i (-l z + 1/2) \\
 &= \exp 2\pi i l z [1 + \exp \pi i l + \exp \pi i l / 2 \\
 &+ \exp 3\pi i l / 2] + \exp 2\pi i (-l z) [1 + \exp \pi i l / 2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \exp 3\pi i l / 3 / 2 + \exp \pi i l] \\
& = 2 \cos 2\pi l z [1 + \exp \pi i l + \exp \pi i l / 2 \\
& + \exp 3\pi i l / 2] \neq 0 \text{ only when } l = 4n.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F(h00) & = \exp 2\pi i h x + \exp 2\pi i(-h x) \\
& + \exp 2\pi i h(-y + 1/2) + \exp 2\pi i h(y + 1/2) \\
& + \exp 2\pi i h(-x + 1/2) + \exp 2\pi i h(x + 1/2) \\
& + \exp 2\pi i h y + \exp 2\pi i h(-y) = 2 \cos 2\pi h x \\
& + 2 \cos 2\pi h(y + 1/2) + 2 \cos 2\pi h(x + 1/2) \\
& + 2 \cos 2\pi h y = 2 \cos 2\pi h x \\
& + 2[\cos 2\pi h y \cos \pi h - \sin 2\pi h y \sin \pi h] \\
& + 2[\cos 2\pi h x \cos \pi h - \sin 2\pi h x \sin \pi h] \\
& + 2 \cos 2\pi h y = 2[\cos 2\pi h x + (-1)^h \cos 2\pi h y \\
& + (-1)^h \cos 2\pi h x + \cos 2\pi h y] \\
& \neq 0 \text{ only when } h = 2n.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F(0k0) & = \exp 2\pi i k y + \exp 2\pi i(-k y) \\
& + \exp 2\pi i k(x + 1/2) + \exp 2\pi i k(-x + 1/2) \\
& + \exp 2\pi i k(y + 1/2) + \exp 2\pi i k(-y + 1/2) \\
& + \exp 2\pi i k x + \exp 2\pi i k(-x) = 2 \cos 2\pi k y \\
& + 2 \cos 2\pi k(x + 1/2) + 2 \cos 2\pi k(y + 1/2) \\
& + 2 \cos 2\pi k x = 2 \cos 2\pi k y \\
& + 2(\cos 2\pi k x \cos \pi k - \sin 2\pi k x \sin \pi k) \\
& + 2(\cos 2\pi k y \cos \pi k - \sin 2\pi k y \sin \pi k) \\
& + 2 \cos 2\pi k x = 2[\cos 2\pi k y + (-1)^k \cos 2\pi k x \\
& + (-1)^k \cos 2\pi k y + \cos 2\pi k x] \\
& \neq 0 \text{ only when } h = 2n.
\end{aligned}$$

International Tables<sup>1)</sup>에는  $0kl$ 과  $h0l$  또는  $h00$ 와  $0k0$ 에 나타나는 equivalent reflection conditions의 첫 번째 것만 list 되어있다.

### 3. How to Decide between $P4_12_12$ and $P4_32_12$

X-ray diffraction method를 이용한 두 space groups  $P4_12_12$ 과  $P4_32_12$ 의區別은 anomalous scattering이 충분히 커서 Friedel's law가 파괴될 때만 可能한 것이다.

#### 3-1. Anomalous dispersion

入射 X-ray beam의 波長  $\lambda$ 가 scattering material의 原子에 對한  $K$ -absorption edge의 波長  $\lambda_k$ 와 顯

著히 다를 때 atomic scattering factor들은  $s(= \sin\theta/\lambda)$ 에만 依하는 real function이어서  $d^*(hkl) = ha^* + kb^* + lc^*$ 의 絶對值인 같은  $|d^*|$ 를 갖는 모든 反射들은 같은  $f$ 를 갖는다. 그러나 萬一  $\lambda \approx \lambda_k$ 이면 scattering process은 scattered wave의 anomalous phase-shift에 依한 “anomalous dispersion”이라 일컬어지는 效果로 因하여 real atomic scattering factor  $f$ 는 real term과 imaginary term을 包含하는 complex quantity  $f_A$ 로 다음과 같이 表現되는데 여기서 imaginary number  $i$ 는  $\Delta f'$ 과  $\Delta f''$  사이에  $+90^\circ$ 의 phase shift가 있음을 뜻한다.

$$f_A = f + \Delta f' + i\Delta f'' = |f_A| \exp 2\pi i \alpha \quad 0 \leq \alpha < 2\pi$$

3-2. Anomalous dispersion의 效果는 acentric space group에서 Friedel's law를 破壞한다.

Scattering factor에 anomalous dispersion을 補正하면  $f_A$ 는 complex number이므로 structure factor는 다음같이 된다.

$$\begin{aligned}
F_A(\vec{d}^*) & = \sum_{j=1}^N |f_{Aj}| \exp(2\pi i \alpha_j) \exp(2\pi i \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j) \\
& = \sum_{j=1}^N |f_{Aj}| \exp[2\pi i(\alpha_j + \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j)]
\end{aligned}$$

$$F_A(-\vec{d}^*) = \sum_{j=1}^N |f_{Aj}| \exp[2\pi i(\alpha_j - \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j)]$$

即  $F_A(\vec{d}^*) \neq F_A(-\vec{d}^*)$  이다.

또한 各各의 intensity는 다음같이 되는데

$$\begin{aligned}
F_A(\vec{d}^*) F_A^*(\vec{d}^*) & = \left\{ \sum_{j=1}^N |f_{Aj}| \exp[2\pi i(\alpha_j + \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j)] \right\} \\
& \quad \left\{ \sum_{j=1}^N |f_{Aj}| \exp[-2\pi i(\alpha_j + \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j)] \right\} \\
F_A(-\vec{d}^*) F_A^*(-\vec{d}^*) & = \left\{ \sum_{j=1}^N |f_{Aj}| \exp[2\pi i(\alpha_j - \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j)] \right\} \\
& \quad \left\{ \sum_{j=1}^N |f_{Aj}| \exp[-2\pi i(\alpha_j - \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j)] \right\}
\end{aligned}$$

이 두 表現은 一般的으로 달라서 anomalous dispersion이 存在할 때는 다음과 같이 Friedel's law가 破壞된다:

$$I_A(\vec{d}^*) \neq I_A(-\vec{d}^*)$$

따라서 anomalous scatterer를 포함한 compound가 noncentric space group에 屬한 境遇에는 Bijvoet pair의 intensity 값이 다르므로, 그 compound가 屬한 noncentric point group의 asymmetric unit의 intensity를 使用하여 構造를 밝히면 原子當 intensity data의 數가 增加하여 보다 正確한 構造를 얻을 수 있다.

**3-3. Absolute configuration**

Fig. 1에서와 같이 left-handed molecule (a)를 거울에 反射시키면 right-handed molecule (b)가 생긴다. 거울에 垂直한 軸方向으로 (b)를 180° 回轉시키면 分子 (c)가 생기는데 (b)와 (c)는 2-fold symmetry 關係에 있으므로 같은 configuration인 right-handed molecule이다. 여기서 (a)와 (b)는 non-superposable mirror images이고 (a)와 (c)는 서로 centrosymmetric images로 (a)와 (b)또는 (a)과 (c)를 enantiomorphic(=enantiomeric) pair라 한다.

Anomalous scatterer가 있어 Friedel's law가 成立하지 않는 acentric space group에서만 anomalous dispersion의 效果는 올바른 absolute configuration을 誘導하는데 使用될 수 있다.

Left-handed(L) and right-handed(R) structure들의 原子位置 vector들을  $\vec{r}_j(L)$  과  $\vec{r}_j(R)$  ( $j = 1, \dots, N$ )로 나타내면 이들은 서로 inversion symmetry에 있으므로 그들의 原子位置들은 다음 關係를 갖는다.

$$\vec{r}_j(R) = -\vec{r}_j(L) \quad j = 1, \dots, N$$

$f$  대신에  $f_A$ 를 使用함으로써 다음 같은 structure factor를 얻는다.

$$F_{AR}(\vec{d}) = \sum_{j=1}^N |f_{Aj}| \exp\{2\pi i[\alpha_j + \vec{d} \cdot \vec{r}_j(R)]\}$$

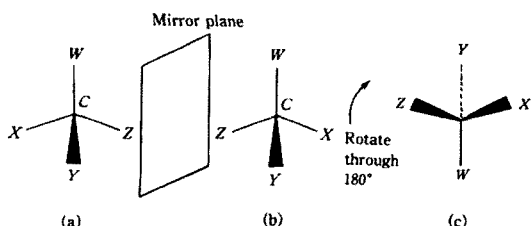


Fig. 1. The relationships between enantiomers.

$$F_{AR}^*(\vec{d}) = \sum_{j=1}^N |f_{Aj}| \exp\{-2\pi i[\alpha_j + \vec{d} \cdot \vec{r}_j(R)]\}$$

$$F_{AL}(\vec{d}) = \sum_{j=1}^N |f_{Aj}| \exp\{-2\pi i[\alpha_j + \vec{d} \cdot \vec{r}_j(L)]\}$$

$$= \sum_{j=1}^N |f_{Aj}| \exp\{2\pi i[\alpha_j - \vec{d} \cdot \vec{r}_j(R)]\}$$

$$F_{AL}^*(\vec{d}) = \sum_{j=1}^N |f_{Aj}| \exp\{-2\pi i[\alpha_j - \vec{d} \cdot \vec{r}_j(R)]\}$$

$$F_{AR}(\vec{d})F_{AR}^*(\vec{d}) \neq F_{AL}(\vec{d})F_{AL}^*(\vec{d})$$

$$I_{AR}(\vec{d}) = I_{AR}(-\vec{d}) \neq I_{AL}(\vec{d})$$

즉 같은 reflection임에도 불구하고 對象 compound가 left-handed structure인가 또는 right-handed structure인가에 따라 그의 intensity가 다르다. 따라서 이 差異가 absolute configuration을 決定하는데 使用될 수 있다.

따라서 本 試料의 absolute configuration을 判斷하기 爲하여는 다음 節次를 밟아야 한다.

(a)  $P4_1,2$ 과  $P4_3,2$ 는 acentric space group이며 本 試料에는 S, Cl, Zn 같은 anomalous scatterer가 있어 anomalous dispersion의 충분한 效果가 기대되므로 intensity data는 Laue group인  $4/mmm$ 이 아니라 acentric point group인 422의 asymmetric unit를 使用할 수 있다.

(b)  $P4_1,2$ 과  $P4_3,2$  중의 임의의 하나인  $P4_1,2$ 로 구조를 밝힌 後 그 원자들의 座標에 inversion을 하여 다시 구조를 밝히어 inversion을 하기 前後의 crystallographic data를 比較하여 낮은 쪽을 택한다.

(c)  $P4_1,2$ 의 座標에 inversion symmetry를 가하여  $P4_3,2$ 로 구조를 正밀화한다.

(d)  $P4_1,2$ 과  $P4_3,2$ 의 구조에서 reliability factor와 Flack parameter를 比較하여 absolute configuration을 確認한다.

**4. Crystal Structure of Di-(2-Picolyl)sulfur Dichloro Zinc(II),  $C_{12}H_{12}N_2SCl_2Zn$**

본 試料의 intensity는 SMART single crystal<sup>2)</sup> diffractometer를 利用하여 Ewald sphere의 hemis-

phere 領域을 測定하였다. 이 intensity data는 reflection conditions  $00l: l = 4n$ 과  $h00: h = 2n$ 을 만족하여 본 시료는 한 enantiomorphic pair인 두 가지 space groups  $P4_12_12$ 과  $P4_32_12$ 에 속할 수 있음을 알았다.

Space groups  $P4_12_12$ 과  $P4_32_12$ 는 한 noncentrosymmetric point group 422에서 유도되므로 同一한 intensity data를 이용할 수 있다.

4-1. SHELX-97<sup>3)</sup>에서 MERG 4를 사용하여 anomalous dispersion의 效果에서 나타나는 imaginary term인  $\Delta f'' = 0$ 라고 놓고 본 試料의 構造를  $P4_12_12$ 과  $P4_32_12$ 로 refinement한 結果 Table 1과 3에서 보인 바와 같이 兩 space groups에서 同一한  $R1 = 2.18\%$ 이 얻어졌다. 따라서 Friedel's law가 成立하는 限 본 試料는  $P4_12_12$ 과  $P4_32_12$ 의 兩쪽 space group에 屬한다고 볼 수 있다.

測定한 全體 10695 個 reflection 중에서 Friedel

**Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for kor500p41. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor**

	x	y	z	U(eq)
Zn	296(1)	296(1)	0	36(1)
Cl	-890(1)	-319(1)	1013(1)	61(1)
S	3538(1)	3538(1)	0	54(1)
N	2528(2)	-205(3)	181(1)	35(1)
C(1)	2985(3)	-1594(3)	-13(2)	45(1)
C(2)	4373(4)	-2172(4)	163(2)	52(1)
C(3)	5348(4)	-1286(4)	553(2)	56(1)
C(4)	4913(3)	150(4)	743(2)	50(1)
C(5)	3487(3)	673(3)	549(1)	36(1)
C(6)	3005(3)	2247(3)	715(1)	43(1)

pair를 포함한 equivalent reflections를 平均한 unique reflection의 數는 1125個였다.

$P4_32_12$ 으로 refine할 때는  $P4_12_12$ 의 座標에 inversion symmetry를 操作하여 refine을 하였다(see

**Table 1. Crystal data and structure refinement for kor500p41 with space group  $P4_12_12$  and  $\Delta f'' = 0$**

Identification code	kor500p41		
Empirical formula	$C_{12}H_{12}N_2S_2Cl_2Zn$		
Formula weight	352.57		
Temperature	293(2) K		
Wavelength	0.71073 $\text{\AA}$		
Crystal system, space group	tetragonal, $P4_12_12$		
Unit cell dimensions	a = 8.8734(2) $\text{\AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
	b = 8.8734(2) $\text{\AA}$	$\beta = 90^\circ$	
	c = 18.6115(7) $\text{\AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
Volume	1465.42(7) $\text{\AA}^3$		
Z, Calculated density	4, 1.598 $\text{Mg/m}^3$		
Absorption coefficient	2.165 $\text{mm}^{-1}$		
F(000)	712		
Crystal size	0.35 $\times$ 0.34 $\times$ 0.18 mm		
Theta range for data collection	2.54 to 28.28 $^\circ$		
Limiting indices	-11 $\leq h \leq 11$ , -11 $\leq k \leq 7$ , -24 $\leq l \leq 24$		
Reflections collected/unique	10695/1125 [R(int) = 0.0284]		
Completeness to theta = 28.28	100.0%		
Max. and min. transmission	0.6966 and 0.5178		
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$		
Data/restraints/parameters	1125/0/83		
Goodness-of-fit on $F^2$	1.108		
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0218, wR2 = 0.0554		
R indices (all data)	R1 = 0.0243, wR2 = 0.0566		
Absolute structure parameter	-10(10)		
Largest diff. peak and hole	0.444 and -0.383 $e \cdot \text{\AA}^{-3}$		

**Table 3. Crystal data and structure refinement for kor500P43 with space group  $P4_32_12$  and  $\Delta f'' = 0$ . The unvariable data are omitted for easy comparison**

Identification code	kor500p43
Crystal system, space group	tetragonal, $P4_32_12$
Reflections collected/unique	10695/1125 [R(int) = 0.0284]
Completeness to theta = 28.28	100.0%
Max. and min. transmission	0.7128 and 0.5386
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data/restraints/parameters	1125/0/83
Goodness-of-fit on $F^2$	1.100
Final R indices [ $>2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0218, wR2 = 0.0578
R indices (all data)	R1 = 0.0243, wR2 = 0.0590
Absolute structure parameter	10(10)
Largest diff. peak and hole	0.439 and $-0.367 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

**Table 4. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for kor500p43. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor**

	x	y	z	U(eq)
Zn	9704(1)	9704(1)	10000	36(1)
Cl	10890(1)	10318(1)	8987(1)	61(1)
S	6462(1)	6462(1)	10000	54(1)
N	7472(2)	10205(3)	9819(1)	35(1)
C(1)	7015(3)	11594(3)	10013(2)	45(1)
C(2)	5627(4)	12173(4)	9837(2)	52(1)
C(3)	4651(4)	11287(4)	9447(2)	56(1)
C(4)	5087(3)	9850(4)	9257(2)	50(1)
C(5)	6513(3)	9328(3)	9451(1)	36(1)
C(6)	6996(3)	7753(3)	9285(1)	43(1)

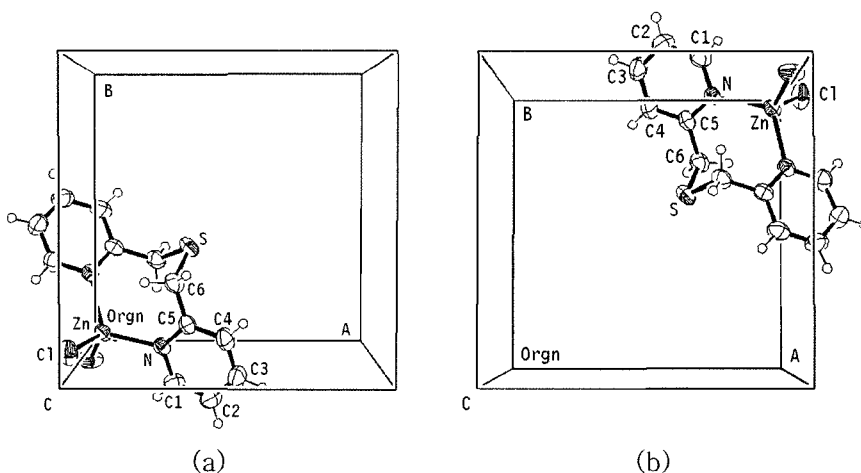
Table 2 and Table 4).

#### 4-2. Structure elucidation with space group $P4_32_12$

SHELXS-97<sup>3)</sup>로 大略의 구조를 구하고 SHELXL-97로 refine 한 결과 Table 5에서 보인 바와 같이 R = 0.0212, Flack parameter<sup>4)</sup>  $x = 0.025(13)$ 이다.

測定한 全體 10695個 reflection中에서 Friedel pair를 平均하지 않은 unique reflection의 數는 1824個였다. 이 分子 ORTEP diagram은 Fig. 2(a).와 같다.

Fig. 2(a)와 Fig. 2(b)를 볼 때 두 分子間에는



**Fig. 2. (a) One molecule,  $C_{12}H_{12}N_2SCl_2Zn$ , belonging to space group  $P4_32_12$  is shown. Zn and S atoms lie at special positions satisfying  $2[110]$  so that a half molecule labeled is an asymmetric unit. (b) One molecule belonging to space group  $P4_32_12$  is related by an inversion symmetry to the molecule in Fig. (a).**

**Table 5. Crystal data and structure refinement for kor500P41 with space group  $P4_12_12$  and  $\Delta f'' \neq 0$ . The unvariable data are omitted for easy comparison**

Identification code	kor500p41
Crystal system, space group	tetragonal, $P4_12_12$
Reflections collected/unique	10695/1824 [R(int) = 0.0206]
Completeness to theta = 28.28	100.0%
Max. and min. transmission	0.6966 and 0.5178
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data/restraints/parameters	1824/0/83
Goodness-of-fit on $F^2$	1.068
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0212, wR2 = 0.0527
R indices (all data)	R1 = 0.0240, wR2 = 0.0540
Absolute structure parameter	0.025(13)
Largest diff. peak and hole	0.461 and $-0.363 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

**Table 6. Crystal data and structure refinement for kor500P43 with space group  $P4_32_12$  and  $\Delta f'' \neq 0$ . The unvariable data are omitted for easy comparison**

Identification code	kor500p43
Crystal system, space group	tetragonal, $P4_32_12$
Reflections collected/unique	10695/1824 [R(int) = 0.0206]
Completeness to theta = 28.28	100.0%
Max. and min. transmission	0.7128 and 0.5386
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data/restraints/parameters	1824/0/83
Goodness-of-fit on $F^2$	1.067
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0411, wR2 = 0.1004
R indices (all data)	R1 = 0.0442, wR2 = 0.1028
Absolute structure parameter	0.96(3)
Largest diff. peak and hole	0.451 and $-0.339 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

inversion symmetry가 있음을 보인다.

다음에는 이들 좌표에 inversion symmetry를 가한 후 같은 space group로 refine한 결과 R = 12.15%이어서 分子의 configuration이 맞지 않음을 확인하였다.

#### 4-3. Structure elucidation with space group $P4_32_12$

Section(3-3)의 이론에 의하여 space group  $P4_12_12$ 에서 얻은 마지막 원자들의 座標들에 inversion symmetry를 가한 후 space group  $P4_32_12$ 로 refine한 마지막 결과는 Table 6에 보여진 것 같이 R = 0.0411, Flack parameter  $x = 0.96(3)$ 로 absolute configuration이 틀림을 확인하였다. 測定한 全體 10695個 reflection 중에서 Friedel pair를 平均하지 않은 unique reflection의 數는 1824個였

다. 이 분자의 ORTEP diagram<sup>5)</sup>은 Fig. 2(b)와 같다.

이어서 원자들의 좌표에 inversion symmetry를 가한 후  $P4_32_12$ 로 refine 하였더니 R1 = 12.53%이었다.

R 값과 Flack parameter<sup>3)</sup>를 比較할 때 space group  $P4_12_12$ 를 갖는 構造가 本 試料의 absolute configuration[Fig. 2(a)]임이 確認되었다.

Table 7에는  $P4_12_12$ 과  $P4_32_12$ 에서의 atomic bond 및 bond angles가 기록되어 있는데 서로의 값이 거의 일치한다.

Table 8에는  $P4_12_12$ 과  $P4_32_12$ 에서의 torsion angles를 보이는데 各各의 크기는 매우 類似하며 그들의 符號가 反對로 되어 있어 두 space group 間의 molecular configuration의 差異를 確認할 수 있다.



**Table 7. Comparison of Bond lengths [Å] and angles [°] between two space groups  $P4_12_12$  and  $P4_32_12$ . Hydrogen atoms are omitted**

	$P4_12_12$	$P4_32_12$
Zn-N#1	2.0563(15)	2.056(3)
Zn-N	2.0563(15)	2.056(3)
Zn-Cl#1	2.2265(5)	2.2268(11)
Zn-Cl	2.2265(5)	2.2268(11)
S-C(6)#1	1.815(2)	1.815(4)
S-C(6)	1.815(2)	1.815(4)
N-C(5)	1.343(2)	1.344(5)
N-C(1)	1.349(3)	1.349(5)
C(1)-C(2)	1.372(3)	1.372(6)
C(2)-C(3)	1.380(3)	1.377(7)
C(3)-C(4)	1.382(3)	1.380(7)
C(4)-C(5)	1.393(3)	1.395(6)
C(5)-C(6)	1.493(3)	1.493(6)
N#1-Zn-N	116.32(9)	116.36(19)
N#1-Zn-Cl#1	105.24(4)	105.27(9)
N-Zn-Cl#1	105.81(4)	105.76(9)
N#1-Zn-Cl	105.81(4)	105.76(9)
N-Zn-Cl	105.24(4)	105.27(9)
Cl#1-Zn-Cl	119.03(4)	119.03(8)
C(6)#1-S-C(6)	101.90(12)	102.0(3)
C(5)-N-C(1)	118.51(17)	118.6(4)
C(5)-N-Zn	124.75(14)	124.6(3)
C(1)-N-Zn	116.25(12)	116.3(3)
N-C(1)-C(2)	123.09(19)	123.0(4)
C(1)-C(2)-C(3)	118.6(2)	118.7(4)
C(4)-C(3)-C(2)	119.0(2)	119.1(4)
C(3)-C(4)-C(5)	119.6(2)	119.6(4)
N-C(5)-C(4)	121.13(18)	121.0(4)
N-C(5)-C(6)	117.68(17)	117.8(4)
C(4)-C(5)-C(6)	121.13(18)	121.1(4)
C(5)-C(6)-S	111.48(14)	111.5(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1  $y, x, -z + 2$ .

**Table 8. Comparison of torsion angles [°] for two space groups  $P4_12_12$  and  $P4_32_12$** 

	$P4_12_12$	$P4_32_12$
N#1-Zn-N-C(5)	36.80(13)	-36.9(3)
Cl#1-Zn-N-C(5)	153.21(13)	-153.3(3)
Cl-Zn-N-C(5)	-79.93(14)	79.9(3)
N#1-Zn-N-C(1)	-151.42(15)	151.5(3)
Cl#1-Zn-N-C(1)	-35.00(15)	35.0(3)
Cl-Zn-N-C(1)	91.86(14)	-91.8(3)
C(5)-N-C(1)-C(2)	1.8(3)	-1.7(6)
Zn-N-C(1)-C(2)	-170.48(17)	170.5(4)
N-C(1)-C(2)-C(3)	-0.7(3)	0.5(7)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.5(3)	0.8(7)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.6(3)	-0.8(7)
C(1)-N-C(5)-C(4)	-1.7(3)	1.6(6)
Zn-N-C(5)-C(4)	169.91(14)	-169.9(3)
C(1)-N-C(5)-C(6)	175.70(17)	-175.7(4)
Zn-N-C(5)-C(6)	-12.7(2)	12.8(5)
C(3)-C(4)-C(5)-N	0.5(3)	-0.4(6)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-176.81(19)	176.8(4)
N-C(5)-C(6)-S	-89.22(18)	89.1(4)
C(4)-C(5)-C(6)-S	88.2(2)	-88.2(4)
C(6)#1-S-C(6)-C(5)	71.60(13)	-71.5(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1  $y, x, -z$ .

## References

- 1) International Tables for Crystallography, Vol. A Edited by Theo Hahn (Kluwer Academic Publishers, pp. 21-22, 27-28, 358-359, 366-367 (1995).
- 2) Bruker SMART (version 5.0) and SAINT-plus (Version 6.0). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, U.S.A. (1999).
- 3) Sheldrick, G. M., SHELX97. University of Goettingen, Germany (1997).
- 4) Flack, H. D., *Acta Cryst.*, **A39**, 876-881 (1983).
- 5) Farrugia, L. J., *J. Appl. Cryst.* pp. 30. 565 (1997).