

Hexamethylenediamine dihydroiodide 의 結晶構造

韓 寬 燮*

(1963. 2. 28 受理)

The Crystal Structure of Hexamethylenediamine dihydroiodide

By Kwan-sub Han

College of Pharmacy, Seoul National University

Hexamethylenediamine dihydroiodide is monoclinic, with cell dimensions

$$a=4.85 \text{ \AA}, \quad b=12.77 \text{ \AA}, \quad c=9.73 \text{ \AA}, \quad \beta=91.5^\circ.$$

The space group is $P2_1/c$, with two molecules per unit cell. It has a center of symmetry in the molecule.

All atomic positions are determined by means of a two-dimensional patterson synthesis and fourier synthesis.

The C-N bond distance is 1.48 Å and the C-C bond distances are lying between 1.55 Å and 1.59 Å.

The iodine atom is bonded by hydrogen bridges of $3.59 \text{ \AA} \pm 0.1 \text{ \AA}$ to nitrogen atoms and surrounded by three nitrogen atoms.

The hexamethylenediamine chain is zigzag in the hexamethylenediamine dihydrochloride molecules though, it is not zigzag in the hexamethylenediamine dihydroiodide.

緒 論

Hexamethylenediamine 의 Halogen 化 水素鹽의 結晶構造에 關하여서는 HCl鹽^{1,9,10)}($C_6H_{16}N_2Cl_2$)에 關한 完全構造解析과 HBr鹽^{2,9)}($C_6H_{16}N_2Br_2$)에 關한 大略의 構造解析이 報告되어 있다. HCl鹽에 있어서 Hexamethylenediamine 은 zigzag chain 을 이루고 大略 coplanar 이며 5個의 C-C 結合距離는 1.49~1.55 Å 의 範圍內에 있으며 2個의 C-N 結合距離는 모두 1.52 Å 인 距離를 나타내고 있다. 兩端의 N 原子中 1個는 3.10 Å 과 3.12 Å 인 2個의 N-H...Cl 水素結合을 이루고 남은 1個의 N 原子는 3.21, 3.25, 3.26 Å 의 距離를 가진 3個의 N-H...Cl 水素結合을 이루고 있다.

著者は 이 系列의 鹽類에 關하여 一層 넓은 知識을 얻고자 하는 目的으로 Hexamethylenediamine 의 HI鹽을 選擇하였다. X-線法을 利用하여 이 結晶의 構造解析을 完成한 結果 前記한 HCl鹽 및 HBr鹽과는 Hexamethylenediamine 의 形態 및 N 原子 周圍의 I 原子의 配位狀態가 相異함을 發見하였다.

實 驗

Hexamethylenediamine 의 水溶液에 다 HI gas 를 過剩으로 通過한 後에 室溫에서 放置하여 Hexamethylenediamine dihydroiodide 의 無色, 針狀單結晶을 얻었다. 이것의 分子量은 372.07 이며 測定한 融點은 268°C 이고 浮遊法에 依하여 比重 2.04 g/cc를 決定하였다.

이 單結晶의 a, b, c 3軸에 關하여서는 各各 Cu-K α 線($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)를 使用하여 廻轉角度 40°, 5時間의 條件으로 Oscillation photograph 를 撮影하였으며 다음에 Weissenberg photograph 를 前記 三軸의 equator 에 關하여 20時間, 5時間, 1時間씩 multiplefilm technique 를 利用하여 撮影하였다. 各軸의 first layer 에 關하여서도 5時間의 Weissenberg photograph 를 撮影하였다. 여기서 使用한 sample 은 直徑 0.3 mm, 길이 2 mm 程度의 cylinder 形으로 整形하므로써 可及의 正確한 intensity 의 spot 을 얻고자 試圖하였다. 各軸의 Oscillation photograph 의 layer distance 로서 a, b, c 軸의 長이를 決定하였고 b 軸의 equator Weissenberg photograph 의 (h00) line 과 (00l) line 間의

*서울大學校 藥學大學

translation distance 로서 β 를 決定하였다. 空間群을 決定하기 爲하여 各 Weissenberg photograph 에 있어서 spot 의 消滅則을 觀察하여 다음과 같은 規則에 適合하는 spot 만이 나타남을 發見하였다.

- hkl: all Okl: all
- hk0: all Ok0: k=2n
- h0l: l=2n

以上과 같은 結果로서 다음과 같은 crystal data를 얻었다.

- a=4.85 Å $\beta=91.5^\circ$
- b=12.77 Å Space group=C_{2h}-P2₁/c
- c=9.73 Å

이 空間群에서 同一種의 原子의 general equivalent position 은 xyz: $\bar{x}\bar{y}z$; $x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ 이다.

Unit cell 의 volume V, 比重 ρ 의 測定值를 使用하여 다음식에 依하여서 unit cell 中에 있는 化學單位의 數 Z를 計算한 結果 1.99인 값을 얻었다. 따라서 Z=2임을 決定하였다.

$$Z = \frac{\rho V N}{M}$$

M: 分子量

N: Avogadro 數

以上과 같이 하여 決定된 space group 와 Z로서 이 結晶은 分子內에 對稱中心이 存在하며 이 對稱中心이 unit cell 의 對稱中心과 一致함을 알았다.

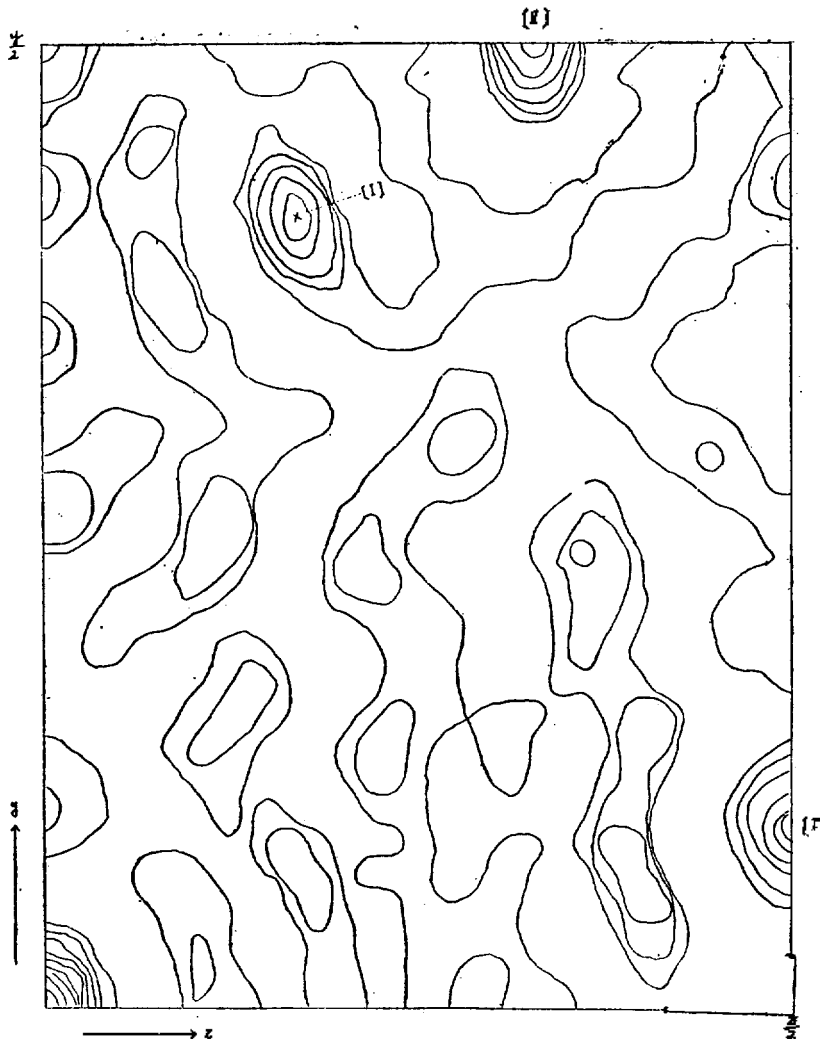


Fig. 1 Patterson projection on (100)

multiple film technique에 의하여 얻은 각 film의 intensity는 time interval을 constant로한 intensity measurement用 standard scale를 利用하여 測定하였고 이렇게하여 얻은 각指數에 該當하는 intensity는 Lorentz polarization factor로 補正하여 $|F_o|$ 에 比例하는 값을 얻었다.

構造 解析

(1) a-軸에 따른 projection

爲先 Iodine이 他原子에 比하여 重原子임을 注目하여 原子의 熱運動을 除去하고 各原子를 point atom으로 看做하는 sharpend patterson 級數¹⁾의 a軸에 따르는 projection을 다음式에 依하여 計算하였으며 이 投影圖를 Fig 1에 圖示한다.

$$\rho(ovw) = \sum_0^{\infty} \sum_0^{\infty} \left(\frac{|F_{ohk}|^2}{[e^{-1.4} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2]^{1/2} \cdot (\sum f_i)^2} \right) \cos 2\pi kv \cdot \cos 2\pi lw$$

上式에서 λ : X線의 波長

θ : 照射角

f_i : 各 原子의 atomic scattering factor

v, w : 各各 interatomic vector의 y, z component

Fig. 1를 檢討하여 Peak [I], [II], [III]를 unit cell內의 Iodine-Iodine Vector로 看做하고 特別 peak [I]를 Iodine의 $(2y, 2z)$ Vector에 該當하는 것으로 定하므로서 Iodine의 位置를 決定하였다. 이 값을 使用하여 各指數의 crystal structure factor $F_c(ohk)$ 를 計算하여 heavy atom method에 依하여 electron density의 a-軸에 따른 projection을 計算하였다. 各原子의 位置를 一層더 正確히 求하기 爲하여 全部의 atom의 contribution을 考慮한 crystal structure factor의 計算과 electron density의 計算을 反復하였다. crystal structure factor의 計算值 $F_c(ohk)$ 의 計算에는 다음式²⁾에 依하였다

$$F_c(ohk) = \begin{cases} \sum_i f_i \cos 2\pi ky \cdot \cos 2\pi lz & \text{for } k+l=2n \\ \sum_i f_i \sin 2\pi ky \cdot \sin 2\pi lz & \text{for } k+l=2n+1 \end{cases}$$

上式에서 x, y, z 는 各 原子의 座標이다. 一便 electron density의 projection은 다음式에 依하였다.

$$\rho(oyz) = \sum_0^{\infty} \sum_0^{\infty} \left(F(ohk) \cos 2\pi ky \cdot \cos 2\pi lz + F(ohk) \sin 2\pi ky \cdot \sin 2\pi lz \right)$$

以上과 같이 하여서 얻은 a-軸에 따른 electron density map를 Fig. 2에 圖示한다.

(2) b-軸에 따른 projection

前記한 a-軸에 따른 projection의 경우와 같은 方法으로 b-軸에 따른 Patterson series의 計算과 electron density의 計算을 하였다. 이 結果를 各各 Fig 3, Fig. 4에 表示한다.

Fig. 3에 peak [I]을 $(2x, 2z)$ vector로서 決定하였다.

(3) 原子의 座標, 原子間距離 및 原子間角度

以上과 같은 electron density map로 부터 얻은 各原子의 座標值을 Table I에 表示하고 Table I에 依하여 얻어진 原子間距離 및 原子間角을 Table I에 表示한다.

Table I Final coordinates

	x	y	z
C ₁	0.57	0.48	0.07
C ₂	0.35	0.51	0.19
C ₃	0.50	0.45	0.30
N	0.55	0.33	0.32
I	0.046	0.204	0.085

Table II Interatomic distances (Å) and Bond angles (°)

C ₁ -C ₁	1.59
C ₁ -C ₂	1.59
C ₂ -C ₃	1.55
C ₃ -N	1.48
N...I	3.49, 3.61, 3.69, 3.74
I-I	5.00, 5.00, 7.06
$\angle C_1C_1C_2$	105.5
$\angle C_1C_2C_3$	94.6
$\angle C_2C_3N$	134.0

Table I의 結果를 使用하여 Hexamethylenediamine molecule의 dimension을 Fig. 5에 圖示한다.

(4) 實驗值 $F_o(ohk)$, $F_o(hol)$ 와 計算值 $F_c(ohk)$, $F_c(hol)$ 의 比較

a-軸과 b-軸에서 얻은 crystal structure factor $F_o(ohk)$ 과 $F_o(hol)$ 을 absolute scale로 換算하기 爲하여 다음式을 使用하였으며

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

x: Scaling factor

B: Temperature factor

이렇게하여 얻은 實驗值와 計算值의 比較를 Fig. 6에 圖示한다.

$F_o(ohk)$ 과 $F_o(hol)$ 에 있어서 temperature factor B는 各各 0.394 \AA^2 0.6893 \AA^2 이다.

$F_o(ohk)$ zone과 $F_o(hol)$ zone에 對한 reliability factor R는 各各 24% 및 23%이다. 여기서 R는 다음式으로 表된다.

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

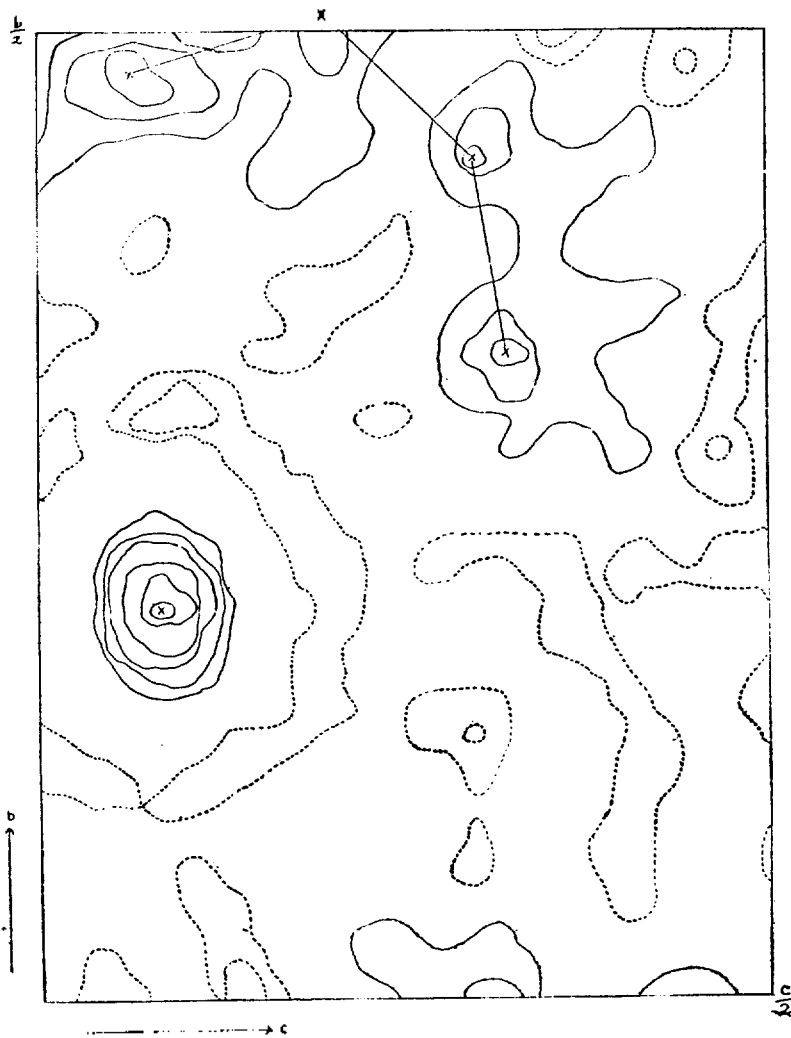


Fig. 2 Electron-density projection along a-axis on (100)

考 察

Fig. 5에 圖示된 것과 같이 Hexamethylenediamine 의 C-C 結合距離는 1.55~1.59 Å이며 C-N 結合距離는 1.48 Å 이다. 이 數值들은 C-C 結合과 C-N 結合의 normal 한 一重結合의 距離가 각 1.55 Å, 1.465 Å 인것으로 보아 妥當한 것으로 思料된다. Hexamethylenediamine 의 結合角은 94.6°~134.0° 이며

이 값도 tetrahedral angle 과 큰 差異가 없다. HCl鹽과 比較할때 HCl鹽에서는 Hexamethylenediamine 이 zigzag chain 을 이루고 있는데 反하여 HI鹽에서는 zigzag chain 을 이루고 있지않음은 附加되는 酸類에 따라 Hexamethylenediamine 의 形態가 相異할 수 있다는 새 事實을 提示하는 것이다.

Fig. 7에 a-軸에 따라 投影한 分子配列을 圖示한다.

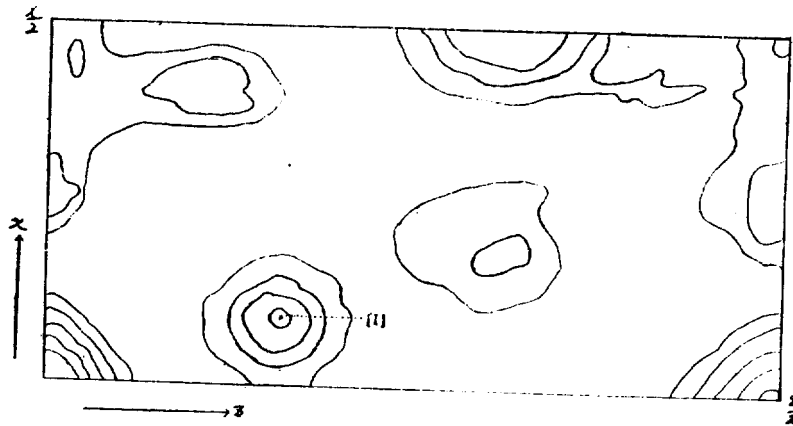


Fig. 3 Patterson projection on (010)

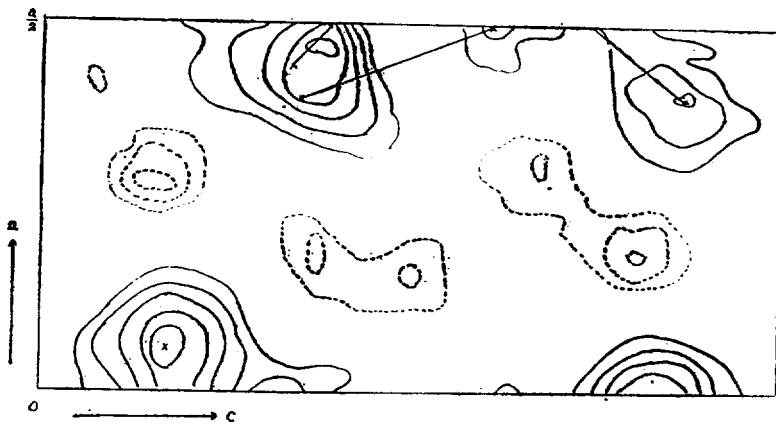
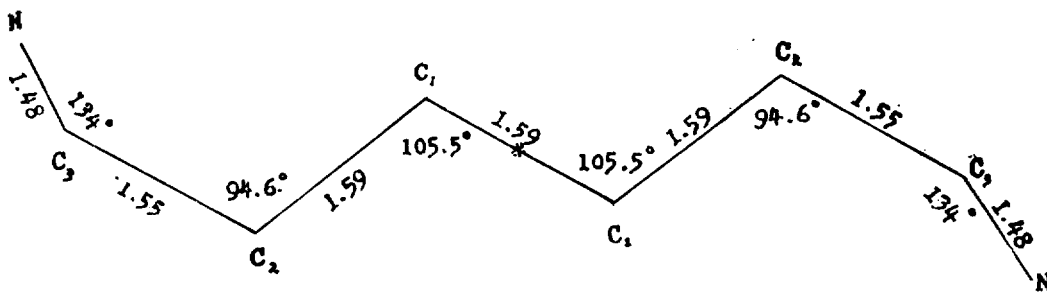
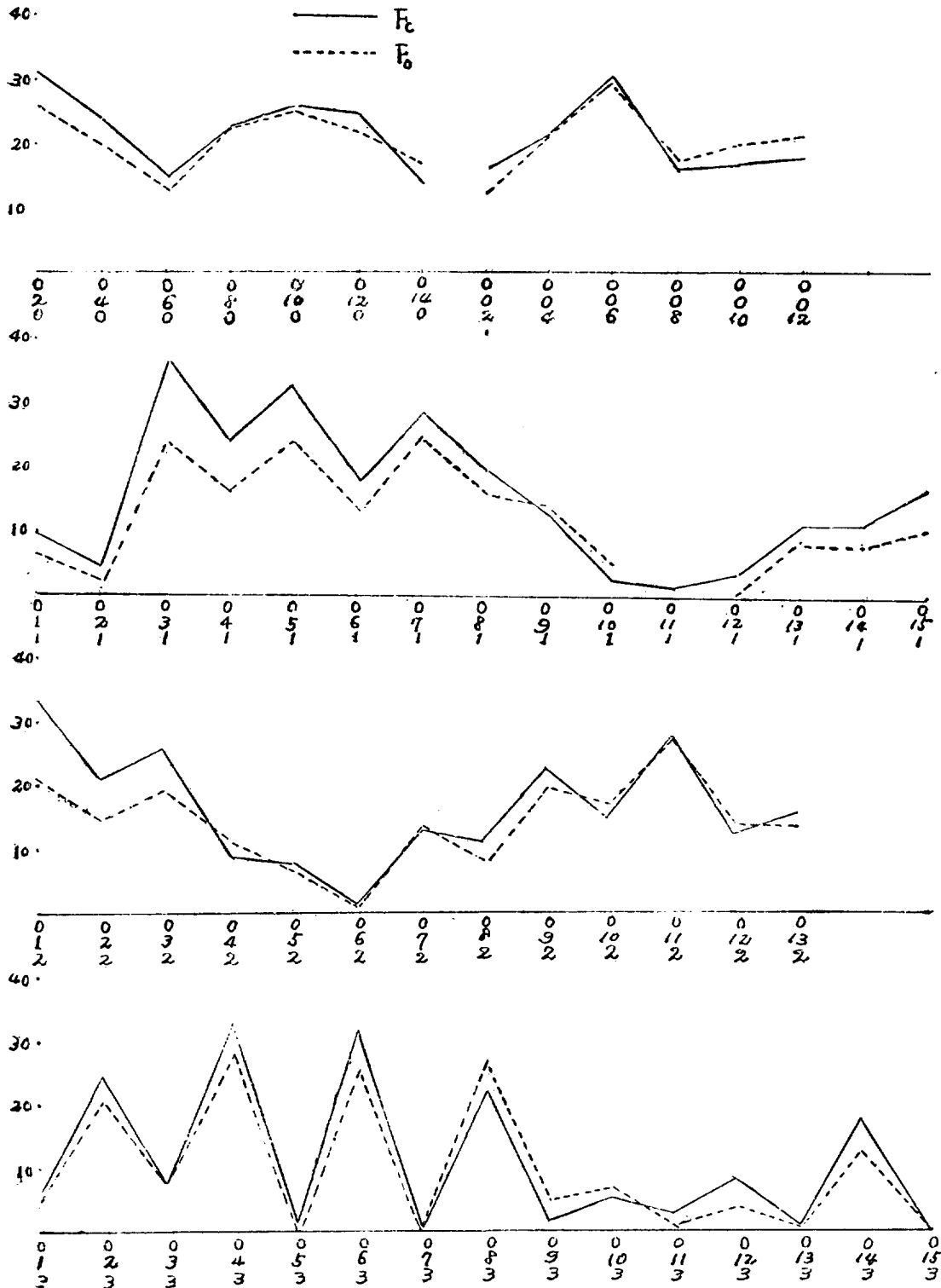
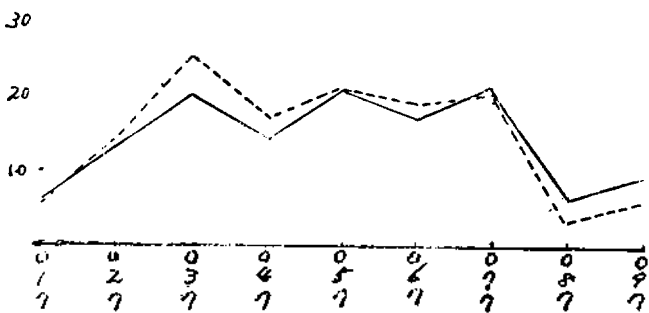
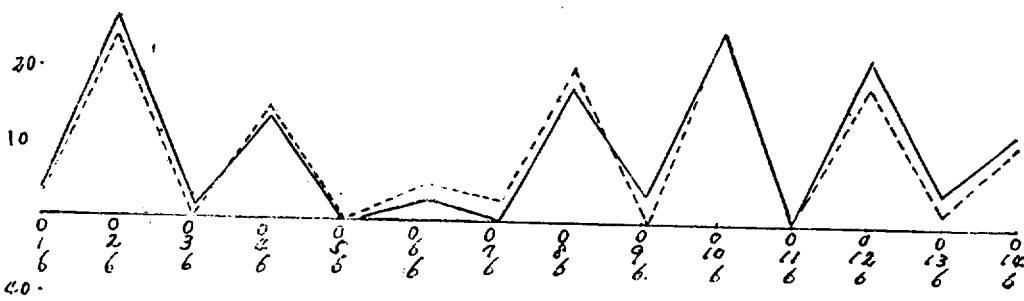
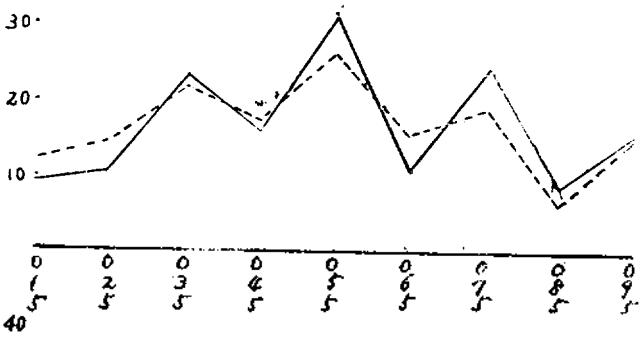
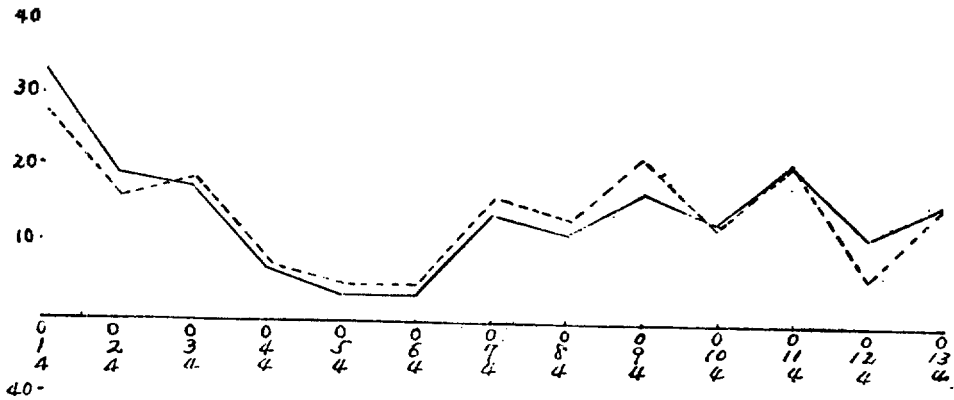
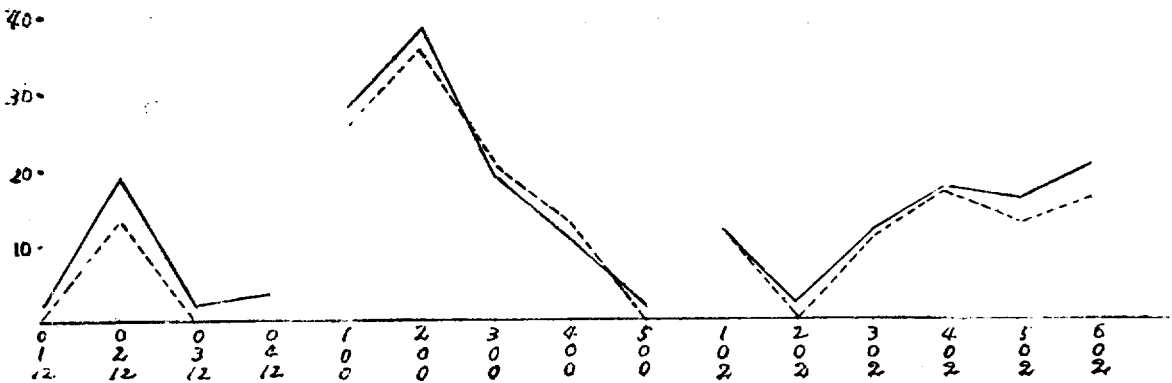
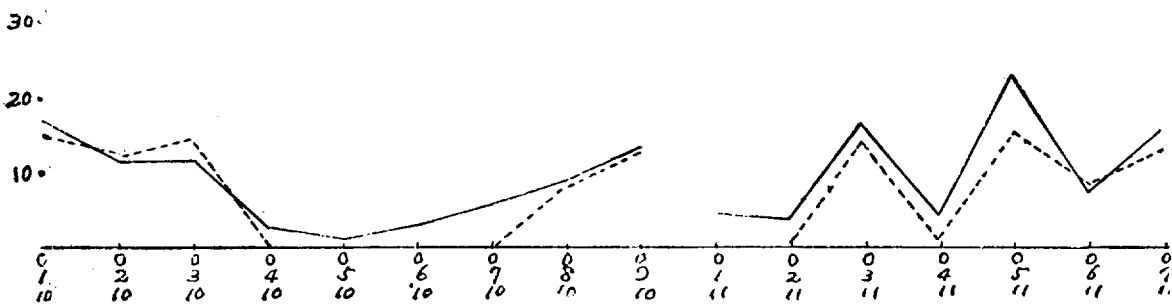
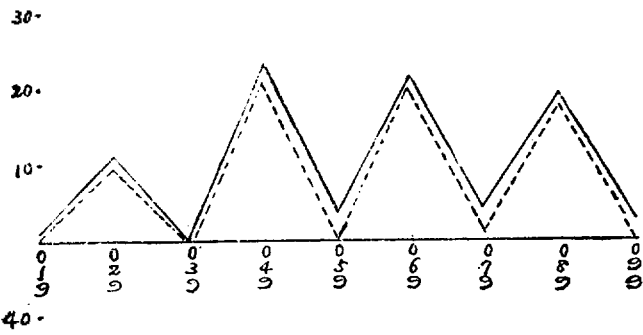
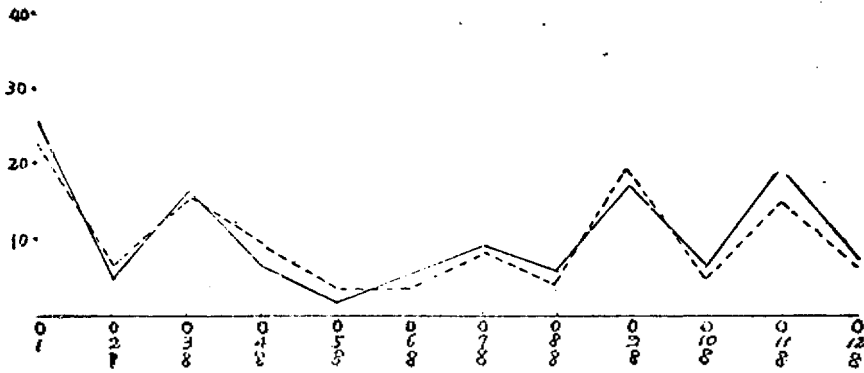
Fig. 4 Electron-density projection along a -axis on (010)

Fig. 5 Dimensions of the hexamethylenediamine







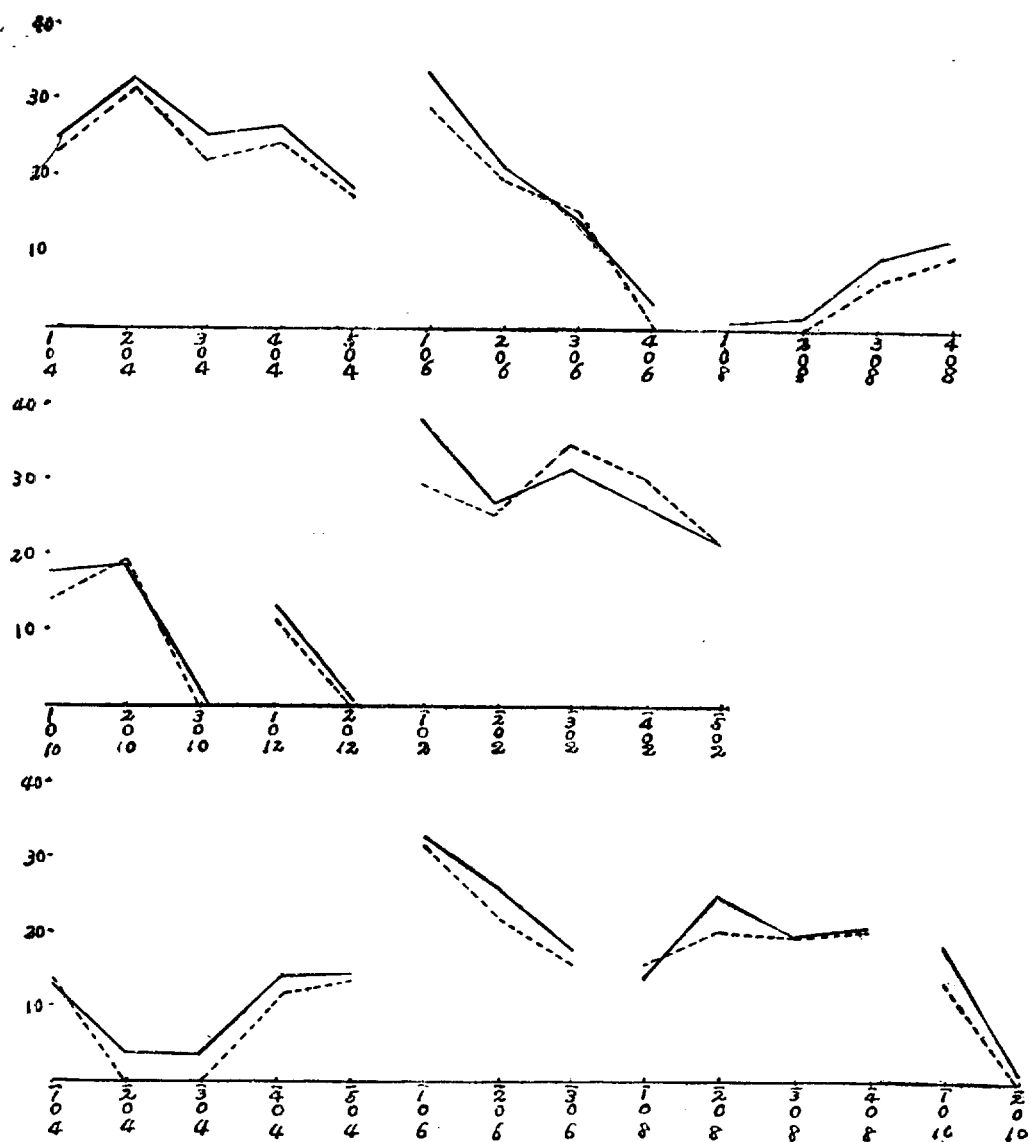


Fig. 6 Comparison of observed and calculated structure factors.

Fig. 7에서 보는 바와 같이 Hexamethylenediamine의 兩端에 있는 各 N 原子는 I 原子와 3.49, 3.61, 3.69 Å의 距離로 包圍되어 있고 C₃-N-I의 角度는 各各 110.5°, 97.2°, 104.2°이다.

上記한 N-I 距離는 I 原子 및 N 原子의 van der Waals 半徑⁶⁾의 合計가 3.65 Å에 비추어보면 妥當한 距離이며 C₃-N-I 角도 tetrahedral angle과 큰 差가 없다. 이런 結合狀態는 amino 基의 N-H.....X(X:

halogen)의 水素結合^{7,8)}에 있어서 가장 많이 發見된 것이다. 다른 halogen 原子와 I 原子의 electronegativity의 差를 考慮할때 水素結合의 結合力의 差는 充分히 豫測되나 N-H.....I도 hydrogen bond의 特性을 保有하고 있는 것으로 思料된다.

Hexamethylenediamine 1分子는 6個의 N-H.....I 結合을 이룸으로써 6個의 I 原子로 包圍되어 있고 또 一便 I 原子 1個는 3個의 N 原子로 包圍되어 있다.

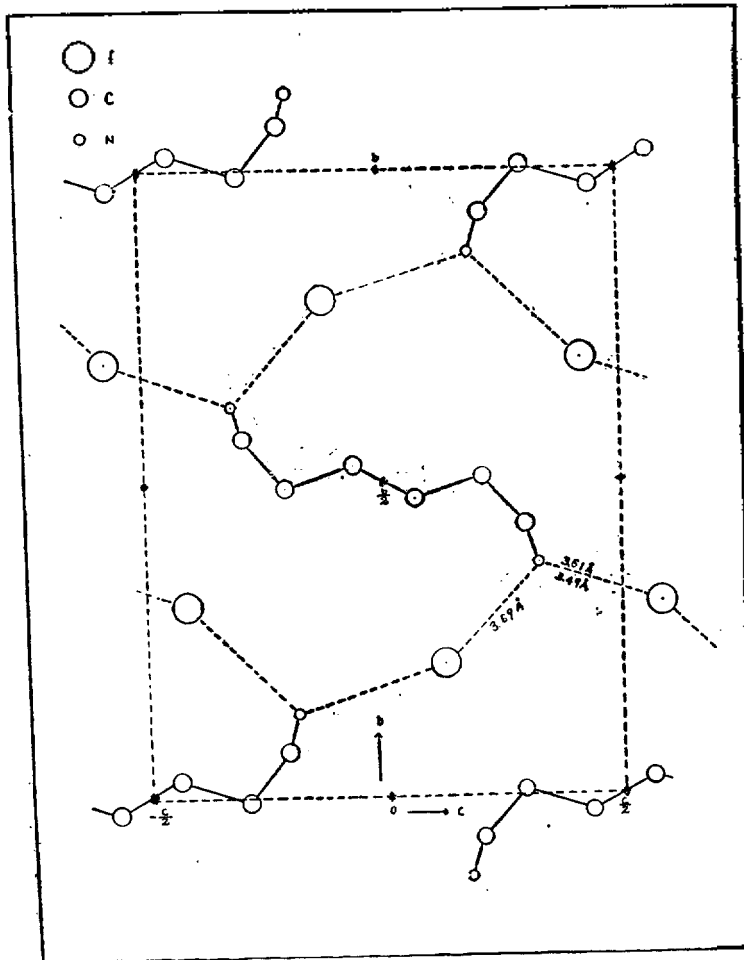


Fig. 7 Arrangement of the molecules in the a axis projection

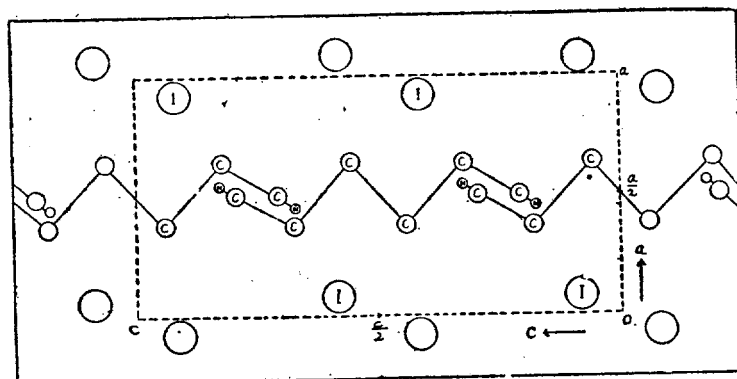


Fig. 8 Arrangement of the molecules in the b axis projection

I-I의 原子間距離는 5.00 Å 以上이며 이 結晶構造에 半徑의 總計 보다 훨씬 큰 값을 나타내고 있다. 이 結合에 關係있는 原子間距離는 全部 van der Waals

Fig. 8에 b軸에 따라 投影한 分子配列을 顯示한다. 이 b-axis projection에서 보는 바와 같이 Hexamethylenediamine은 (200)面 附近에 있으며 I原子는 (100)面 附近에 羅列되어 있다.

本研究를 完遂함에 있어서 始終 鞭撻하여 주신 具廷會博士에 感謝하며 寫眞撮影에 積極的으로 協助하여 주신 陸軍技術研究所 張建型 所長과 金文一 研究官에 謝意를 表한다.

參 考 文 獻

- 1) W.P. Binnie and J. Monteath Robertson; *Acta Cryst.*, 2, No. 3, 180~186(1949)
- 2) W.P. Binnie and J. Monteath Robertson; *Acta Cryst.*, 2, No. 2, 116~120(1949)
- 3) A.L. Patterson; *Phys. Rev.*, 46, 372(1934)
- 4) A.H. Compton; X-ray and electrons (1923)
- 5) Hughes, E.W. and Lipscomb, W. N; *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1970 (1946)
- 6) Pauling L.; *The Nature of the Chemical Bond*, P.222 Cornell Univ. Press.(1960)
- 7) C.H. Koo, M.I. Kim and C.S. Yoo ; *The crystal Structure of Ethylenediamine dihydrochloride* (Letter from authors)
- 8) C.H. Koo, S.H. Kim and J.T. Ahn; *The Crystal Structure of Hydrazonium dihydrophosphate.* (Letter from authors)
- 9) Ivor D. Thomas and Dna McLachlan, Jr.; *Acta Cryst.*, 5, No. 3, 301~306(1952)
- 10) M.J. Brock and Marjorie Jean Hannum; *Anal. Chem.*, 27, 1374~1378(1955)