

## Nicotinic Acid Hydrochloride의 結晶構造

具 廷 會\* · 金 勳 燮\*\*

(1963. 11. 1 受理)

## The Crystal Structure of Nicotinic Acid Hydrochloride

By Chung Hoe Koo and Hoon Sup Kim

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

## Abstract

The crystal structure of nicotinic acid hydrochloride has been determined by two-dimensional x-ray method. The unit cell is monoclinic with  $a=7.21 \text{ \AA}$ ,  $b=6.69 \text{ \AA}$ ,  $c=7.54 \text{ \AA}$ ,  $\beta=100^\circ$ , space group  $C_2^2-P2_1$ , and contains two formula units. Weissenberg diagrams have been taken along the a, b and c axes with Cu  $K\alpha$  radiation and the positions of the atoms have been fixed by means of two dimensional Patterson syntheses, a Fourier projection along the b-axis and trial and error method. The bond lengths are: pyridine ring C-C=1.38, 1.39  $\text{\AA}$ , C-N=1.34, 1.36  $\text{\AA}$ , carboxyl group C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>=1.46  $\text{\AA}$ , C<sub>6</sub>-O<sub>1</sub>=1.33  $\text{\AA}$ , C<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>=1.19  $\text{\AA}$ . The ring nitrogen atom may be regarded as forming bifurcated hydrogen bond with an oxygen atom O<sub>2</sub> of one neighbouring molecule and with a neighbouring chlorine atom, being linked by forming a hydrogen bond with an other oxygen atom O<sub>1</sub> of above mentioned neighbouring molecule, in such a way that chains parallel to the c-axis are formed.

## 緒 論

Nicotinic acid의 結晶構造는 W. B. Wright와 G. S. D. King<sup>1)</sup> (1953)에 의하여 解明되었다. 이 結果에 依하면 nicotinic acid 分子內의 各 原子는 大略 同一平面上에 있고 分子間에는 O-H...N hydrogen bond로 連結되었으며 이 hydrogen bond는 zigzag chain을 이루고 chain과 chain間에는 Van der Waals force에 依하여 接觸되어 있다. Nicotinic acid의 鹽類인 nicotinic acid hydrochloride의 結晶構造를 解析하므로써 nicotinic acid의 構造와 比較할 目的으로 이 物質을 擇하였다.

## 實 驗

Nicotinic acid의 水溶液에 當量의 鹽酸 水溶液을 加한後 室溫에서 徐徐히 蒸發시켜서 nicotinic acid hydrochloride의 無色 板狀結晶을 얻었다. 이 結晶의 融點은 252°C이며 密度는 1.49 g cm<sup>-3</sup> 임을 測定하였다. 이 單結晶을 a, b 및 c의 軸에 따라서 圓柱形으로 整形하였다. 이때 圓柱의 直徑은 各各 約 0.2mm, 길이는

2mm程度로 하므로써 結晶에 依한 X-線의 吸收를 最少限度 低게하고 結晶의 外形에 依한 各 spot의 intensity 誤差를 除去하도록 試圖하였다. 이와같이 整形한 結晶을 使用하여 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 軸에 關한 oscillation photograph와 Weissenberg photograph를 撮影하였다. Oscillation photograph는 迴轉角 20度, 照射時間 1時間, 重複角 5度인 條件으로 a, 및 c軸에 關하여 110度, b軸에 關하여는 200度의 範圍를 撮影하여 cell dimension 決定에 使用하였다. Weissenberg photograph의 equator에 關해서는 multiple film technique를 利用하고 迴轉角을 210度, 撮影時間을 各各 30時間, 6時間, 1.2時間, 0.25時間 및 0.05時間으로 하므로써 intensity의 正確한 data를 얻도록 努力하였다. 各 layer의 Weissenberg photograph는 各各 迴轉角 210度, 撮影時間 10時間인 條件으로 撮影하였다. Weissenberg photograph를 indexing한後 spot의 消滅則을 觀察한 結果 다음과 같은 spot만이 나타남을 發見하였다.

hkl:all hko:all okl:all oko:k=2n  
hol:all

Monoclinic system에 屬하는 space group中에서 上

\* \*\* 서울大學校 文理科大學 化學科

配消滅則을 滿足시키는 可能한 space group은  $C_2^2-P2_1$  와  $C_{2h}^2-P2_1/m$ 인데 space group의 決定은 構造解析過程에서 observed structure factor,  $F_o$ 와 calculated structure factor,  $F_c$ 의 結果를 前記 可能한 二種의 space group을 假定하고 比較 檢討하므로써 決定할 수 있었다. Cell dimension은 構造가 決定된後 back reflection method에 依하여 精密히 決定하였고, unit cell中의 chemical unit의 數,  $Z$ 는 實驗에서 얻은 結晶의 密度와 unit cell의 體積을 利用하여 計算하였다.  $Z$ 의 計算値는 2.01이다. 以上과 같이 하여 얻어진 cell dimension과 space group은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} a &= 7.21 \pm 0.02 \text{ \AA} & \beta &= 100 \pm 1^\circ \\ b &= 6.69 \pm 0.02 \text{ \AA} & Z &= 2 \\ c &= 7.54 \pm 0.02 \text{ \AA} & \text{space group} &: C_2^2-P2_1 \end{aligned}$$

Multiple film technique에 依하여 얻은 各 film上의 spot의 intensity는 X-線照射의 time interval을 constant로한 intensity 測定用 standard scale을 使用하여 visual method로 測定한 다음 Lorentz factor<sup>2)</sup>와 Polarization factor<sup>2)</sup>로 補正하여  $|F_o|^2$ 에 比例하는 값을 얻었다.

### 構造解析

#### 1) b軸에 따른 projection.

이 space group에 있어서 equivalent position은  $(x, y, z)$ 와  $(\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z})$ 이며 b-projection에서만 結晶內에 對稱中心이 있음에 注目하여 (010)面에 projection된 sharpened patterson function<sup>3,4,5,7)</sup>  $P(UOW)$ 를 다음 式에 依하여 合成하여 Fig. 1을 얻었다.

$$\begin{aligned} P(UOW) &= \sum_{\Sigma} \sum_{\Sigma'} \{ S_{(h_0l)} + S_{(h_0l')} \} \cos 2\pi hU \cdot \cos 2\pi lW \\ &\quad + \sum_{\Sigma} \sum_{\Sigma'} \{ S_{(h_0l)} - S_{(h_0l')} \} \sin 2\pi hU \cdot \sin 2\pi lW \end{aligned}$$

$U, W$ : interatomic vector of x and z component.  
여기에서 使用한  $S_{(h_0l)}$ 의 값은 peak를 sharp하게 하기 爲해  $|F_o(h_0l)|^2$ 를 다음 式에 依하여 modify한 것이다.

$$S_{(h_0l)} = |F_o(h_0l)|^2 / [(\sum_i f_i)^2 \{ \exp -0.5(\frac{\sin \theta}{\lambda})^2 \}^2]$$

$f_i$ : atomic scattering factor of  $i$ th atom.

$\theta$ : glancing angle.

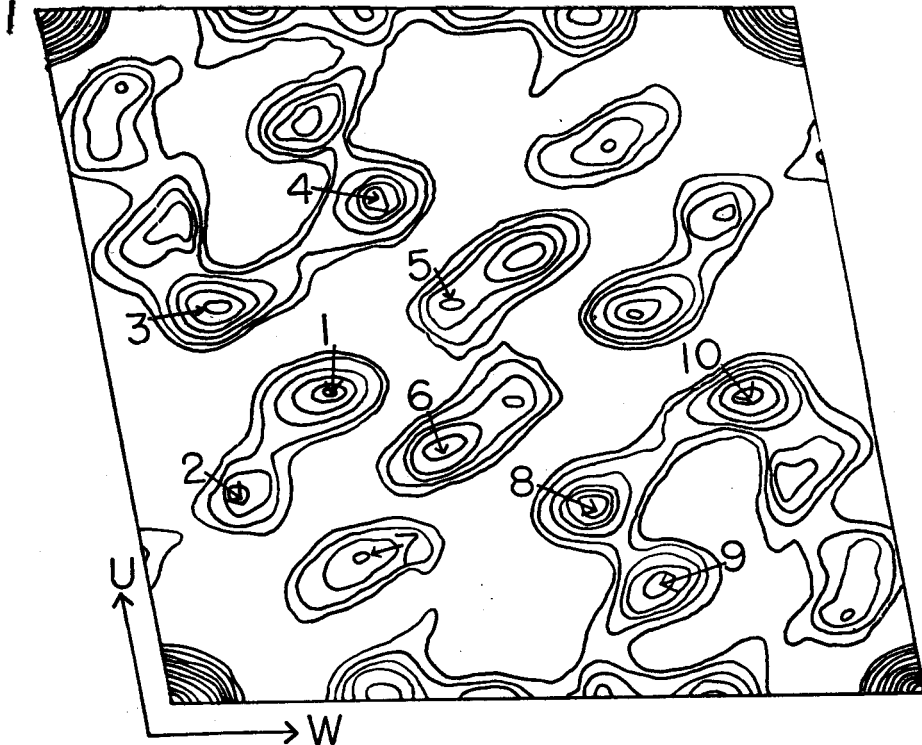


Fig. 1. Patterson projection along the b axis, (arbitrary scale).

Fig. 1에서 peak 1을  $Cl$ 과  $Cl$ 의  $(2x, 2x)$  vector로 假定하고 peak 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 및 10을  $Cl$ 과 nicotinic acid의 各 原子間의 vector로 假定하여  $F_c(hkl)$ 를 計算하므로써 各 原子의 大略의  $x, z$ 座標를 決定하였다. 여기서  $F_c(hkl)$ 의 計算에는 다음式을 使用하였다.

$$F_c(hkl) = \sum_i f_i \cos 2\pi(hx_i + lz_i)$$

이와같이 하여 大部分의  $F_c(hkl)$ 의 符號를 決定할 수 있었다. 이 符號를 使用하여 다음 式에 따라 electron

density,  $\rho(xoz)$ 를 計算하고 Fig. 2와 같은 map를 얻었다.

$$\rho(xoz) = \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \left( F_o(hkl) + F_o(h\bar{k}l) \right) \cos 2\pi hx \cdot \cos 2\pi lz \\ - \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \left( F_o(hkl) - F_o(h\bar{k}l) \right) \sin 2\pi hx \cdot \sin 2\pi lz.$$

이와 같이 하여 얻은 各 原子의  $x$  및  $z$ 座標를 精密化하기 爲하여 trial and error 法<sup>2)</sup>을 利用하고  $F_c$ -synthesis<sup>3)</sup>,  $F_o$ -synthesis 및  $(F_o, F_c)$ -synthesis<sup>4)</sup>를 反復하였다.

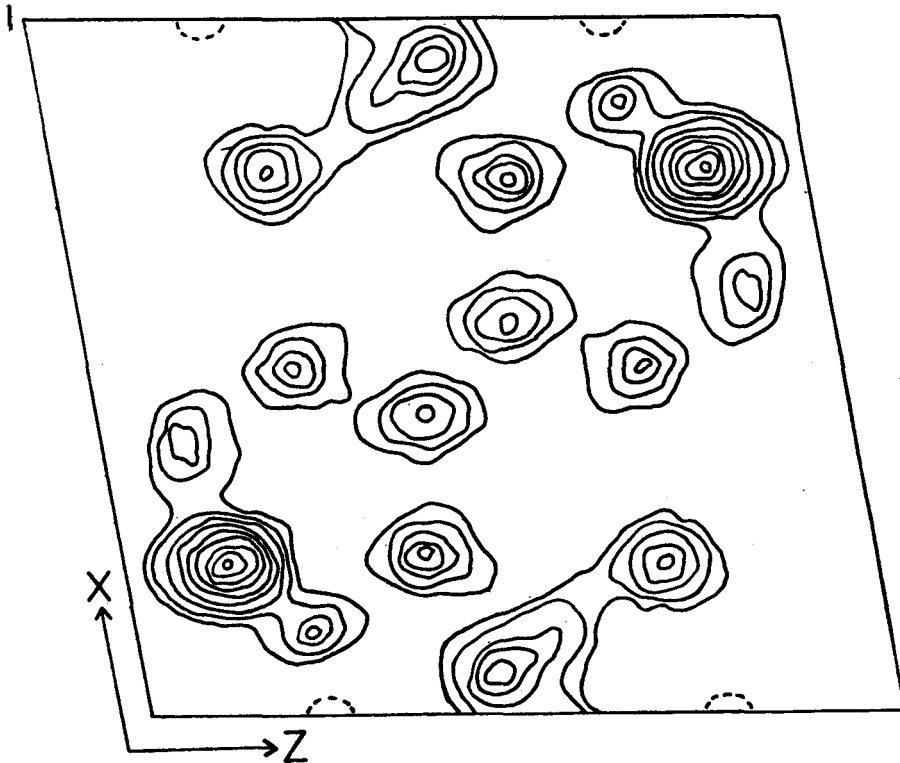


Fig. 2. Electron density : projected along the b axis. (arbitrary scale).

## 2) a軸 및 c軸에 따른 projection.

a軸 및 c軸에 따른 sharpened patterson function  $P(OVW)$  및  $P(UVO)$ 를 b軸에 따른 projection의 경우와 同一한 方法으로 合成하여 各 各 Fig. 3 및 Fig. 4에 圖示하였다. 이 두 map에서 各 各 vector 1로 表示된 peak는  $Cl$ 과  $Cl$  vector임을 알 수 있었으며 y方向의 interatomic vector component는 두 map上에서 1/2에 集中되어 있는 特徵을 發見하였다.

消滅則의 結果로 보아 可能한 space group 二種中에서 上記와 같은 y方向의 interatomic vector를 나타

내는 것은  $C_{2h}^2 - P2_1/m$ 인 경우와  $C_2^2 - P2_1$ 일 경우에는 平面構造로 豫想되는 nicotinic acid hydrochloride 分子가 大略 b軸에 垂直하게 配列하여 있을 態이다. 이 두 space group의 structure factor式이 相異한 點에 着眼하여 여러가지 構造學的 및 結晶學的의 考察에 依한 trial and error 法으로 두 경우의  $F_c$ 를 各 各 計算하고 이를  $F_o$ 와 比較한 結果 space group은  $C_2^2 - P2_1$ 임을 決定하였다.  $F_c(hkl)$ 에 關한 structure factor式만을 記어 보면 다음과 같다

$$|F_c(hkl)| = \sqrt{A^2 + B^2}$$

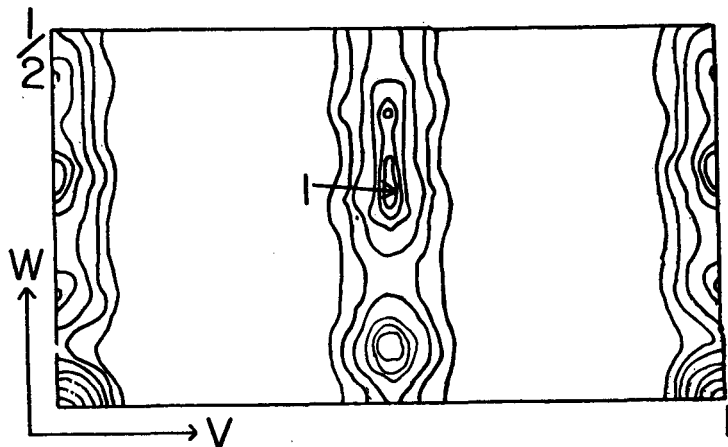


Fig. 3. Patterson projection along the a axis. (arbitrary scale).

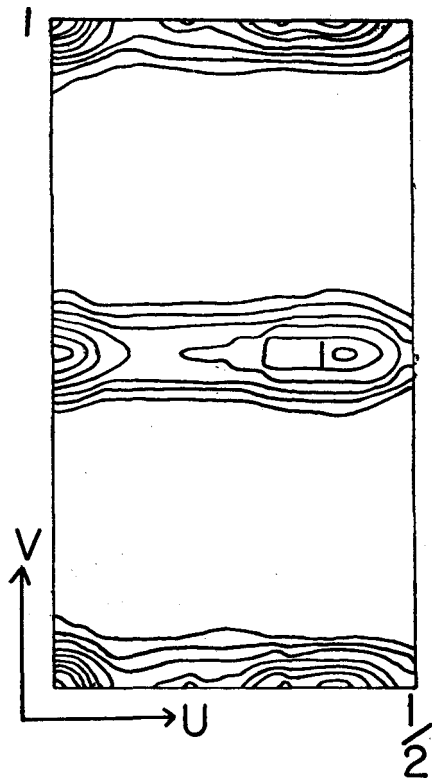


Fig. 4. Patterson projection along the c axis. (arbitrary scale).

$k=2n$  일 때;

$$A = 2 \sum_i f_i \cos 2\pi k y_i \cdot \cos 2\pi l z_i$$

$$B = 2 \sum_i f_i \sin 2\pi k y_i \cdot \cos 2\pi l z_i$$

$k=2n+1$  일 때;

$$A = -2 \sum_i f_i \sin 2\pi k y_i \cdot \sin 2\pi l z_i$$

$$B = 2 \sum_i f_i \cos 2\pi k y_i \cdot \sin 2\pi l z_i$$

各 原子의 座標를 精密히 決定하기 爲하여 trial and error 法을 反復하였다.

Electron density,  $\rho(oyz)$  및  $\rho(xyo)$ 의 計算은 兩 projection 에서 原子相互間의 over lap가 甚하여 計算할 必要가 없으므로 이를 省略하였다.

$F_o$ 와  $F_c$ 를 比較하고 temperature factor, B를 얻기 爲하여

다음式을 利用하였다.

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

$x$ : scale factor<sup>11)</sup>

$F_{(okl)}$ ,  $F_{(hol)}$  및  $F_{(hko)}$ 에 關한 B값은 各各  $3.60 \text{ \AA}^2$ ,  $3.75 \text{ \AA}^2$  및  $4.17 \text{ \AA}^2$ 이다. 以上과 같이하여 얻어진  $F_c$ 와  $F_o$ 를 Fig. 5에 比較 圖示하였으며  $2F_c$ 의 scale로 表示 되어있다.

R-factor,  $\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ 는  $F_{(okl)}$ ,  $F_{(hol)}$  및  $F_{(hko)}$ 에서 各各 0.18, 0.19 및 0.15 이다.

$F_o$ 中에서 觀測할 수 없는  $F_o$ 의 값은 該當 index의  $F_c$ 값의 1/2을 取하였다.

다음에 原子座標值의 正當性을 確認하기 爲하여 三 次元的 structure factor  $F_c(hkl)$ 를 計算하고  $F_o(hkl)$ 와 比較하여 좋은 一致를 얻었다. 水素를 除外한 各 原子의 座標值를 Table. 1에 表示하고 이 값으로부터 計算한 原子間距離 및 原子間 角을 Table. 2에 表示한다.

Table. 1. Final atomic coordinate expressed as fractions of the cell edges.

Atom	Parameters		
	x	y	z
Cl	0.21 <sub>8</sub>	0.00	0.14 <sub>8</sub>
N	0.21	0.50	0.08 <sub>8</sub>
O <sub>1</sub>	0.94 <sub>3</sub>	0.50	0.52 <sub>2</sub>
O <sub>2</sub>	0.21 <sub>5</sub>	0.50	0.70 <sub>5</sub>
C <sub>1</sub>	0.39 <sub>7</sub>	0.49 <sub>3</sub>	0.09 <sub>8</sub>
C <sub>2</sub>	0.51 <sub>3</sub>	0.49 <sub>7</sub>	0.26 <sub>2</sub>
C <sub>3</sub>	0.42 <sub>8</sub>	0.49 <sub>3</sub>	0.41 <sub>3</sub>
C <sub>4</sub>	0.23 <sub>6</sub>	0.51	0.40 <sub>7</sub>
C <sub>5</sub>	0.12 <sub>8</sub>	0.51 <sub>2</sub>	0.23 <sub>6</sub>
C <sub>6</sub>	0.13	0.50	0.55 <sub>8</sub>

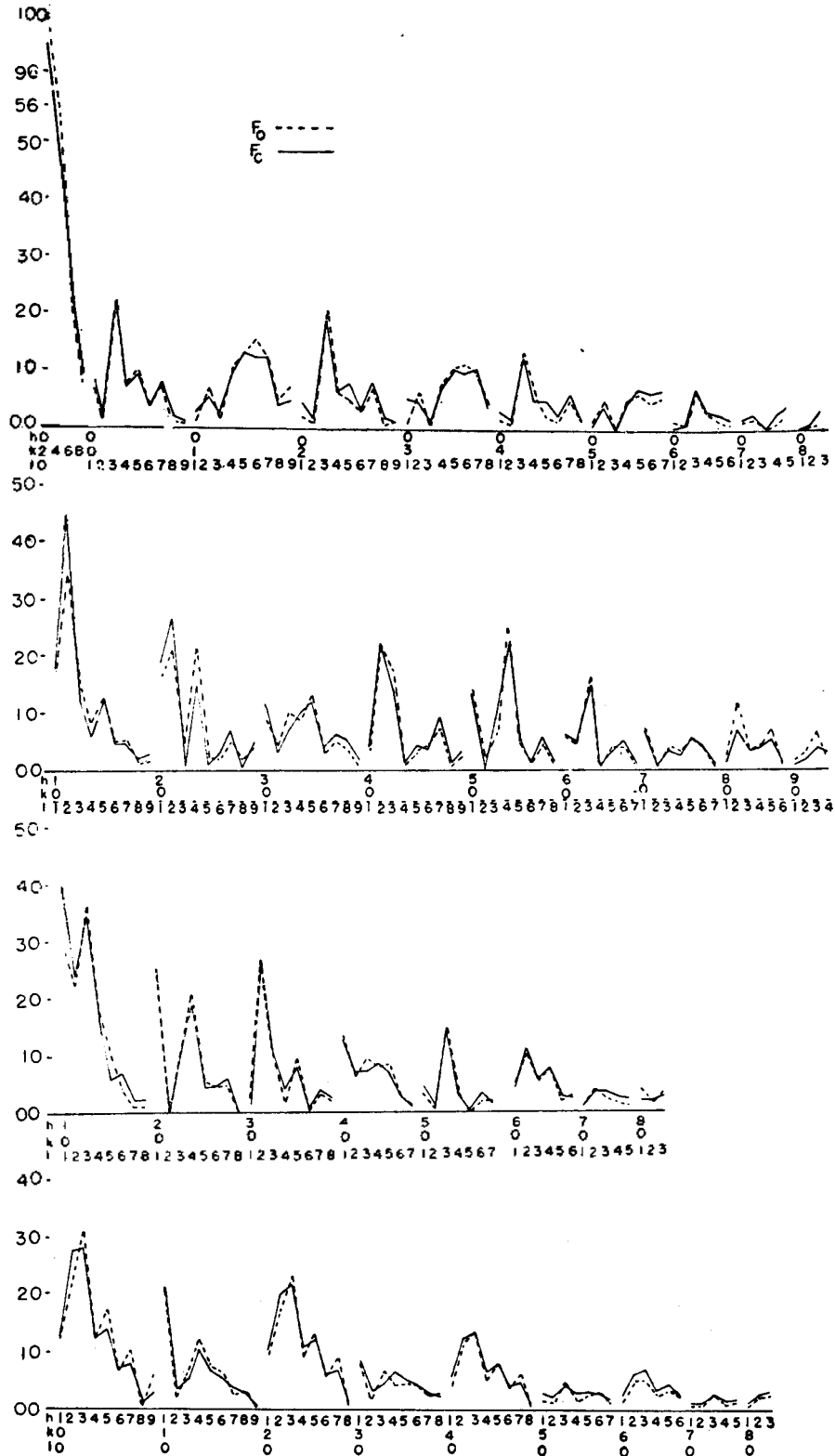


Fig. 5 Structure factors, Full line, calculated values; Broken line, observed values.

Table 2 Interatomic distances and bond angles.

(1) Interatomic distances.			
Bond	Length(Å)	Bond	Length(Å)
N—C <sub>1</sub>	1.34	C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	1.38
C <sub>2</sub> —C <sub>3</sub>	1.39	C <sub>3</sub> —C <sub>4</sub>	1.39
C <sub>4</sub> —C <sub>5</sub>	1.38	C <sub>5</sub> —N	1.36
C <sub>4</sub> —C <sub>6</sub>	1.46	C <sub>6</sub> —O <sub>1</sub>	1.33
C <sub>6</sub> —O <sub>2</sub>	1.19	Cl—H—O <sub>1</sub>	2.92
N...O <sub>2</sub>	2.89	} bifurcated } hydrogen bond	
N...Cl	3.29		
(2) Bond angles.			
C <sub>1</sub> —N—C <sub>5</sub>	122.7°	N—C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	119.6°
C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub> —C <sub>3</sub>	117.3°	C <sub>2</sub> —C <sub>3</sub> —C <sub>4</sub>	123.5°
C <sub>3</sub> —C <sub>4</sub> —C <sub>5</sub>	115.4°	C <sub>4</sub> —C <sub>5</sub> —N	121.2°
C <sub>4</sub> —C <sub>6</sub> —O <sub>1</sub>	120.3°	C <sub>4</sub> —C <sub>6</sub> —O <sub>2</sub>	118.7°
O <sub>1</sub> —C <sub>6</sub> —O <sub>2</sub>	121°		

## 考 察

Nicotinic acid hydrochloride 分子内の各 原子는 大體로 同一平面上에 있으며 molecular dimension을 圖示하면 Fig. 6 과 같다.

Pyridine ring內的 C—C 距離와 C—N 距離는 各各 1.38Å~1.39Å 및 1.34Å~1.36Å이며 이같은 pyridine 에 關하여 Schomaker와 Pauling(1939)<sup>6)</sup>이 electron diffraction法에 依하여 얻은 값과 大差없다. Pyridine ring의 C와 carboxyl基의 C와의 距離 및 carboxyl基內의 두 C—O 距離는 各各 1.46Å, 1.19Å, 1.33Å이다. 이 같은 nicotinic acid의 結晶에서 얻어진 값과 大差없다. 이 C—O<sub>1</sub>과 C—O<sub>2</sub>의 距離를 比較하면 C—O<sub>2</sub>가 二重結合임을 알 수 있다. Table. 2 에 表示하는 바와 같이 bond angle도 大略 合理的인 값을 나타내고 있다. 分子間的 結合狀態를 보면 pyridine ring의 N와 가장 가까운 原子는 Cl와 O<sub>2</sub>이며 그 距離는 各各 3.29Å 및 2.89Å 이다.

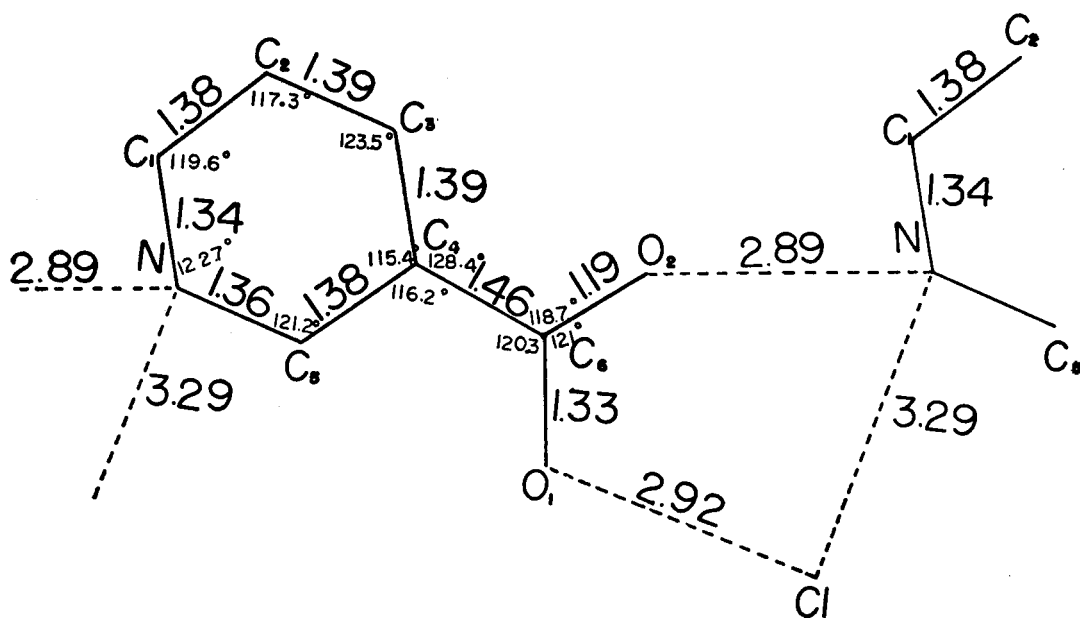


Fig. 6. Molecular dimensions of the nicotinic acid hydrochloride.

이런 距離와 N...Cl 및 N...O<sub>2</sub>의 結合方向으로 보아 이 N는 上記한 Cl 및 O<sub>2</sub>와 bifurcated hydrogen bond를 이루고 있다고 生覺된다. O<sub>1</sub>과 Cl의 가장 가까운 距離는 2.92Å이며 이것도 hydrogen bond 라고 生覺된다. 結合狀態에 있지않은 原子間的 가장 가까운 接觸距離는 N와 Cl에서 3.37Å C와 C에서 3.67Å, O<sub>1</sub>과 C<sub>2</sub>에서 3.37Å等이다. 結晶內에서 分子의 配列狀態

를 圖示하면 Fig. 7 과 같으며 分子는 大略 (010)面과 (020)面에 存在한다.

同一平面上에 있는 分子들은 hydrogen bond로 連結되어 c軸에 平行하게 zigzag chain을 이루고 있다. (010)面상에 있는 分子와 (020)面상에 있는 分子間에는 Van der Waals force만이 作用하고 있음이 原子間 距離로서 推論된다. 이와같은 分子의 配列은 이結晶의

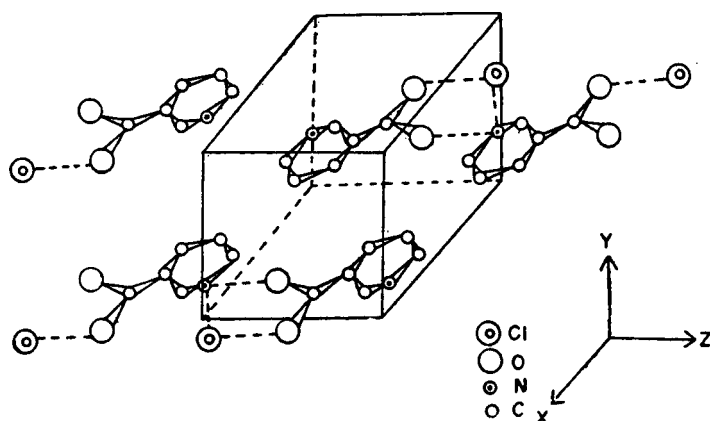


Fig. 7. The structure, showing one unit cell and associated molecules.

cleavage가 (010)면과 (100)면에 平行하게 있는 事實과 잘 合致된다.

Nicotinic acid와 nicotinic acid hydrochloride의 構造를 比較하면 兩物質에서 構造적으로 類似한 點은 分子들이 한方向으로만 hydrogen bond로 連結되어 chain을 이루고 이 chain間에는 Van der Waals force만이 作用하고 있다는 點이다. 그러나 N와 他原子間에 이루어지는 hydrogen bond를 比較하면 前者가 N...H-O 한개만 形成하는데 反하여 後者は N가 Cl 및 O<sub>2</sub>와 bifurcated hydrogen bond를 形成한다는 點이 相異하다.

本研究遂行에 있어서 X-線裝置使用의 便宜를 圖謀해 주신 서울大學校 工科大學 金屬學科 여러 先生님들에게 謝意를 表한다.

#### 參 考 文 獻

- 1) W. B. Wright and G. S. D. King, *Acta cryst.*, **6**, 305 (1953)
- 2) G. H. Goldschmidt and G. T. Pitt, *J. Sci. Instrum.*, **25**, 397 (1948)
- 3) A. L. Patterson, *Z. Krist.*, **90**, 517, 543 (1935)
- 4) A. L. Patterson, *Phys. Rev.*, **46**, 372 (1934)
- 5) A. L. Patterson, *Acta cryst.*, **2**, 339 (1949)
- 6) V. Schomaker and L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1769 (1939)
- 7) D. Harker, *J. Chem. Phys.*, **4**, 381 (1936)
- 8) W. L. Bragg and H. Lipson, *Z. Krist.*, **95**, 323 (1936)
- 9) A. D. Booth, *Proc. Roy. Soc., A* **188**, 77 (1946)
- 10) W. Cochran, *Acta cryst.*, **4**, 81 408 (1951)
- 11) A. J. C. Wilson, *Nature, (London)* **150**, 151 (1942)