

Ethylenediamine 鹽酸鹽의 結晶構造[†]

具廷會·金文一·柳正秀

(1963. 11. 15 受理)

The Crystal Structure of Ethylenediamine Dihydrochloride



By Chung Hoe Koo*, Moon Il Kim** and Chung Soo Yoo***

Abstract

The crystal structure of ethylenediamine dihydrochloride has been determined by the two-dimensional Patterson methods and refined by two-dimensional Fourier syntheses.

The unit cell dimensions are $a=4.44 \pm 0.02$, $b=6.88 \pm 0.02$, $c=9.97 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $\beta=92 \pm 1^\circ$

The space group is $P2_1/c$. The carbon and nitrogen atoms in the ethylenediamine itself lie on one plane and its structure has a trans-form with a centre of symmetry in it, and C-C distance of 1.54 \AA, C-N distance of 1.48 \AA and C-C-N bond angle of 109.07°.

The molecules are linked by N-H...Cl hydrogen bonds with distance of 3.14, 3.16 and 3.22 \AA forming three dimensional network.

The values of reliability factor for F(okl), F(hol) and F(hko) are 0.11, 0.10 and 0.09 respectively.

摘 論

Ethylenediamine $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ 은 氣體狀態에서 dipole moment 가 1.9 Debye unit 임이 알려져 있다¹⁾. 따라서 dipole moment 의 크기로 보아 Ethylenediamine 分子는 gauche form 을 이루고 있을 것으로推測된다.

本研究은 Ethylenediamine 鹽酸鹽의 結晶構造를 解析하여서 $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ 의 形態 및 hydrogen bond 의 結合狀態를 解明함이 目的이다.

實 驗

試 料

構造解析에서 使用한 Single crystal 은 Ethylenedi-

[†]本論文의 要旨는 第八回 大韓化學會(1961年 10月 8日)에서 發表하였음.

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

**Army Research Testing Laboratory, R. O. K.

***Research Institute of Mining & Metallurgy, Korea.

amine dihydrate 의 約 30% 水溶液에 少量의 鹽酸溶液을 加한後 이 溶液을 徐徐히 室溫에서 蒸發濃縮시키므로서 板狀單結晶을 얻었다.

이 單結晶을 化學分析한 結果 이物質은 Ethylenediamine 한 分子에 鹽酸 두 分子가 結合되어 있음을 確認 하였다.

單位格子 및 空間群

a, b 및 c 軸에 關하여 Oscillation photograph 및 Weissenberg photograph 를 各各 Cu-K α 및 Mo-K α 를 使用하여 撮影하였다.

이때 使用한 rod specimen 의 cross-section 은 各軸에 關하여 約 0.2mm × 0.2mm 이다. 單位格子의 dimension 은 上記 photograph 를 利用하여 爲先 決定하였고 더욱 精密한 data 는 back-reflection method 로 (0 0 12) (4 6 0) (1 8 0) (0 8 5) (0 5 10) (2 0 12) 의 spot 들 使用하여 決定하였다.

$$a=4.44 \pm 0.02 \text{ \AA} \quad c=9.97 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$b=6.88 \pm 0.02 \text{ \AA} \quad \beta=92 \pm 1^\circ$$

單位格子의 크기와 floatation 法으로 測定한 density, 1.43 g cm⁻³ 로서 單位格子內의 化學單位數 Z=2 를 決定하였다.

다음에 各軸의 Weissenberg photograph 로 부터 얻은 消滅則에 依하여 空間群 $C_{2h}^2-P2_1/c$ 를 決定하였다.

消滅則은 hkl ; all ; hol ; $l=2n$, oko ; $h=2n$ 이다.

構造解析

各 spot 의 intensity 는 standard intensity scale 을 利用하여 visual method 로 測定하였고 Lorentz factor²⁾ 와 Polarization factor²⁾ 로 補正하여 structure factor $|F_{0kl}|$, $|F_{hol}|$ 및 $|F_{hkl}|$ 을 얻었다. 이 結晶의 空間群은 $P2_1/c$ 임으로 general four-fold position 은 다음과 같다.

$$(x, y, z) \quad (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) \quad (\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z)$$

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

$|F_{0kl}|^2$ 및 $|F_{hol}|^2$ 을 使用하여 各各 a 와 b 軸에 따르는 Sharpened Patterson synthesis^{3) 4)} 를 하여 Fig. 1 과 Fig. 2 에 圖示한다.

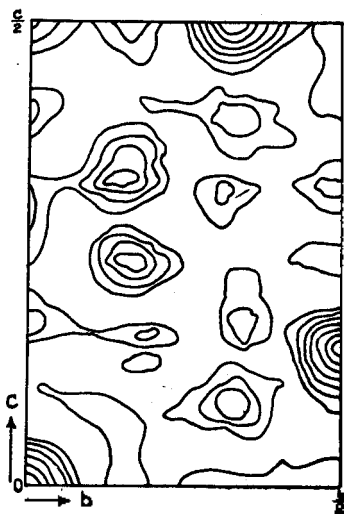


Fig. 1 Patterson projection along the [100].

Fig. 1 과 Fig. 2 를 利用하여 Cl-Cl, Cl-N, Cl-C 間의 vector 를 發見하여 大略의 atomic parameter 를 決定하였다.

다음에 atomic parameter 로서 大部分의 F_{0kl} , F_{hol} 및 F_{hko} 의 sign 을 決定하여 electron density $\rho(oyz)$, $\rho(xoz)$ 및 $\rho(xyo)$ 를 合成하였고 F_c -synthesis^{5) 7)} 및 $(F_o F_c)$ -synthesis⁸⁾ 를 反復하여 atomic parameter 를 精密化하였다. Electron density 의 final projection 을 Fig. 3, 4 및 5 에 圖示한다.

이런 方法으로 얻어진 atomic parameter 를 Table 1 에 表示한다.

Table 1. Final atomic parameters.

	x	y	z
Cl	-0.09 ₃	0.08 ₂	0.17 ₁
N	0.54 ₇	0.24 ₆	0.42 ₁
C	0.38 ₈	0.07 ₈	0.47 ₈

計算值 F_c 에 $\exp[-B(\sin\theta/\lambda)^2]$ 을 곱하여 주므로서 原子의 thermal motion 의 影響을 考慮하였다. F_{0kl} , F_{hol} 및 F_{hko} 에 關한 temperature factor B 는 各各

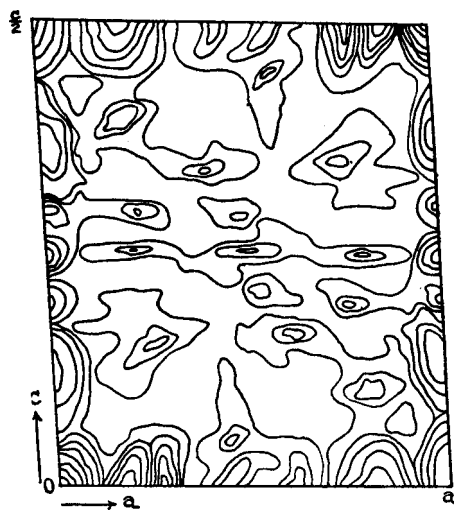


Fig. 2 Patterson projection along the [010].

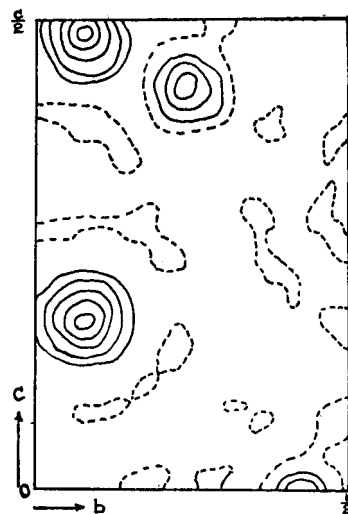


Fig. 3 Electron density projection along the [100]. The contour lines are drawn on an arbitrary scale.

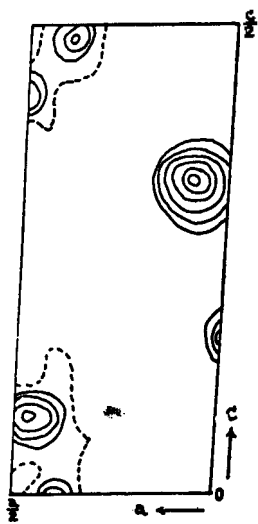


Fig. 4 Electron density projection along the [010]. The contour lines are drawn on an arbitrary scale.

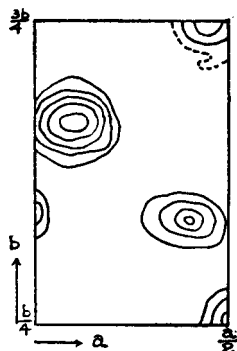


Fig 5 Electron density projection along the [001] The contour lines are drawn on an arbitrary scale.

0.30Å², 1.65Å², 1.73Å²이다. 實驗值 F_o=0를 除外한 R=Σ||F_o|-|F_c||/Σ|F_o|의 값은 F_{0k1}, F_{0h1}, 및 F_{hko}에 關하여 各各 0.11, 0.10 및 0.09이다.

F_c의 計算에 있어서 鹽素原子에 對하여서는 Internationale Tabellen (1938)에 記載되어있는 Cl⁻의 atomic scattering factor를 使用하였다. 計算值 F_c와 實驗值 F_o를 Fig. 6에 比較 圖示한다.

構造에 關한 考察

Table 1에 記載된 parameter 値로부터 計算한 interatomic distance와 bond angle을 Table 2에 記載하며 molecular dimension을 Fig. 7에 圖示한다.

Table 2. Interatomic distances (Å) and bond angles(°)

C—C	1.54	∠C—C—N	109.07°
C—N	1.48	∠C—N...Cl	103.80° 106.04°
N...Cl	3.14°, 3.16°, 3.22°, 3.46		112.68°
Cl...Cl	3.71, 3.87, 3.87, 5.00		
C...Cl	3.61, 3.74, 3.78, 3.90		

* Hydrogen bond

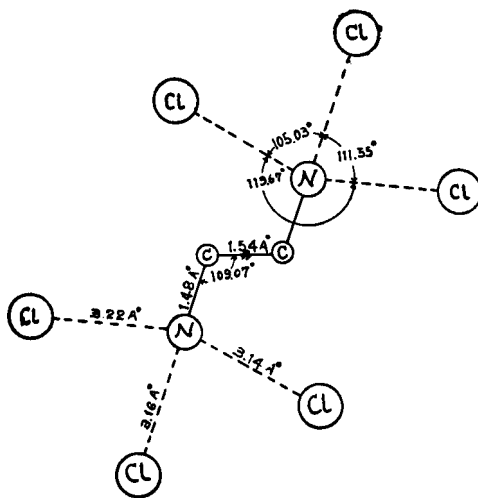


Fig. 7 Molecular dimension of ethylenediamine dihydrochloride

C-C 距離와 C-N 距離는 各各 1.54Å 및 1.48Å 임으로 보아 지금까지 다른 物質에서 알려져 있는 normal single bond distance와 잘 一致한다.

N-H...Cl hydrogen bond의 距離 3.14Å, 3.16Å 및 3.22Å도 妥當한 數值이다. Table 3에 여러 物質에서 알려진 C-C, C-N 및 N-H...Cl의 bond distance를 記載한다.

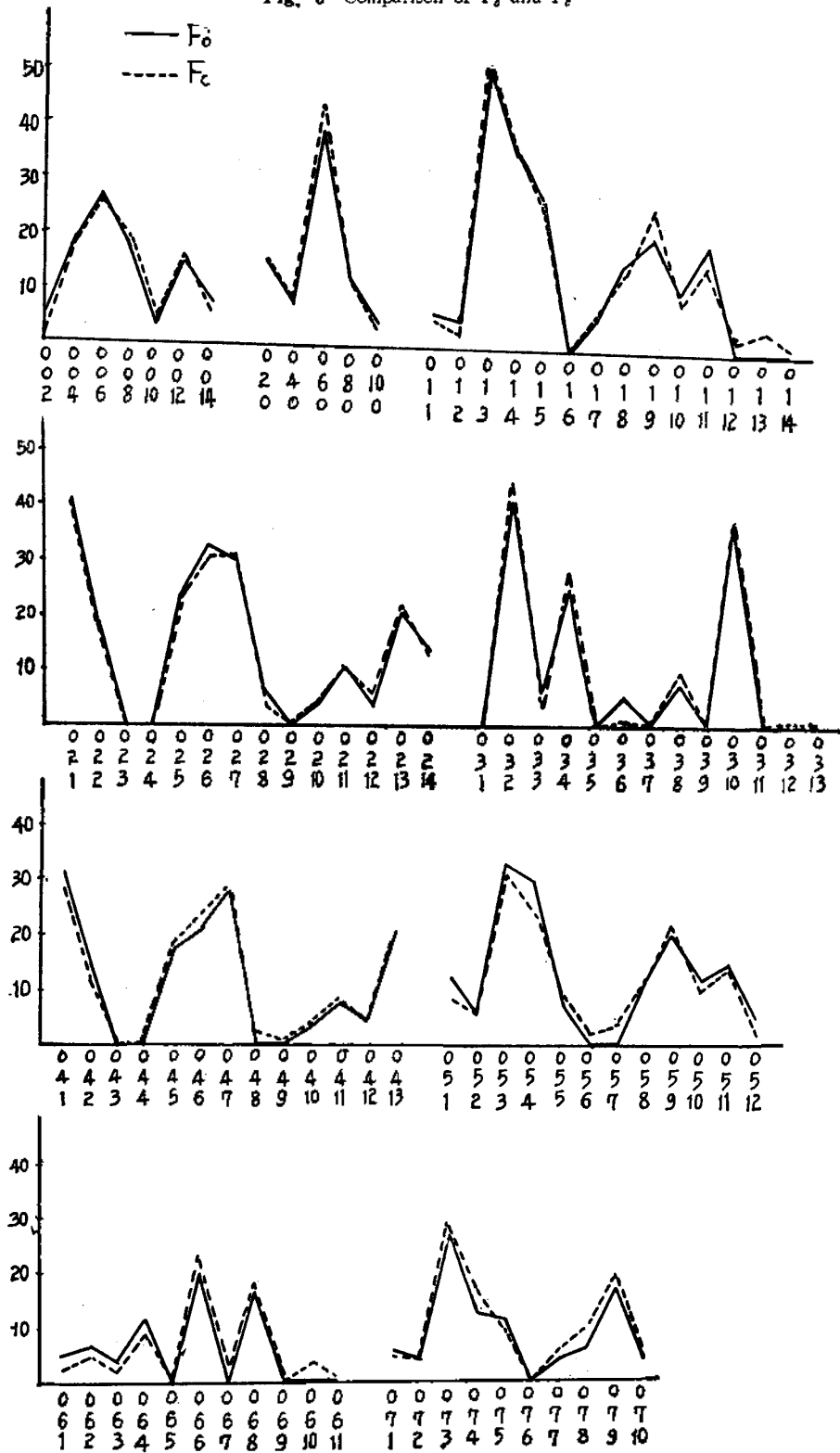
∠C-C-N은 109.07°이며 大略 tetrahedral angle에 가까운 값을 가지고 있다. 分子內에는 centrosymmetry point가 있으며 ethylenediamine은 同一平面上에 있고 完全한 transform을 이루고 있다.

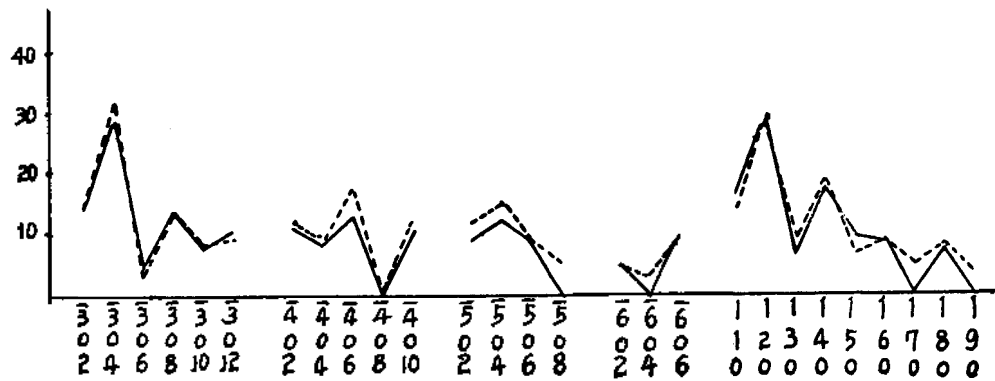
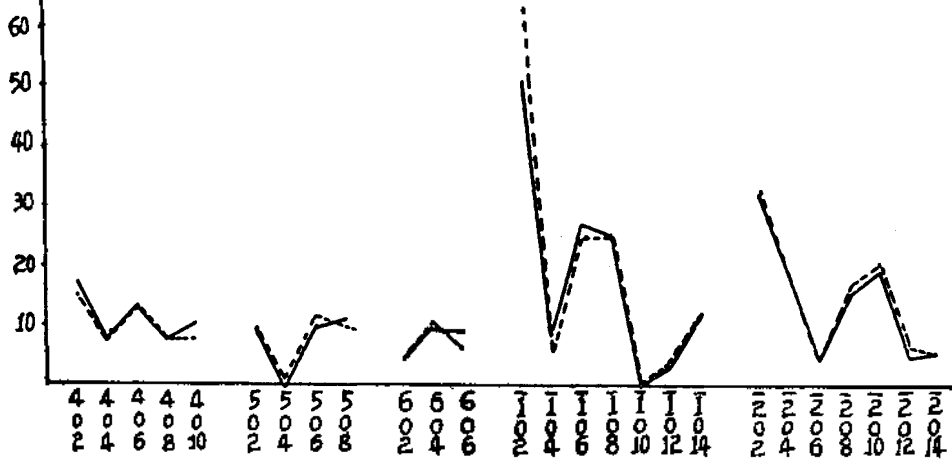
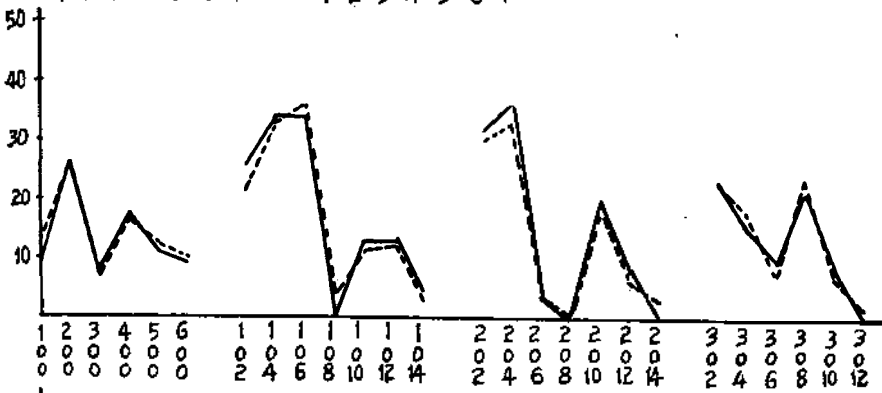
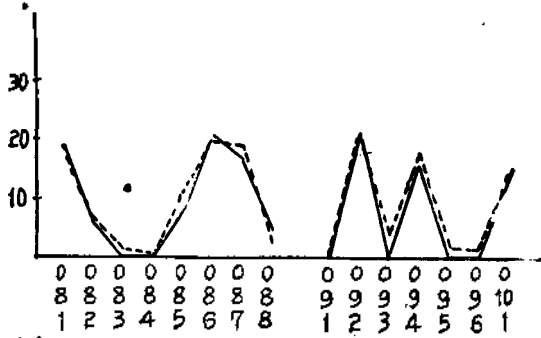
한개의 N原子는 3개의 Cl原子와 大略 tetrahedral 方向으로 N-H...Cl hydrogen bond를 이루고 있다.

한편 한개의 Cl原子는 3개의 N原子와 hydrogen bond를 이루고 있다.

直接化學結合에 關與하고 있지 않은 原子間距離는 Table 3에 記載된 바와같이 Van der Waals 半徑의 合

Fig. 6 Comparison of F_o and F_c





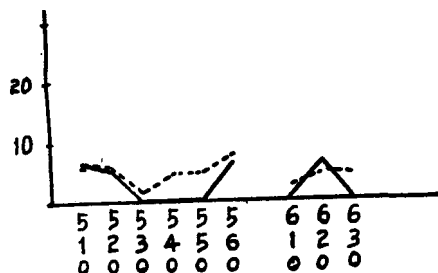
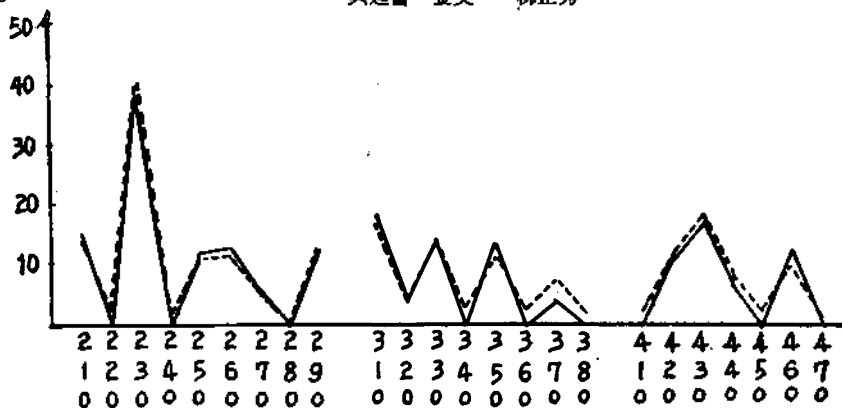


Table 3 C-C, C-N and N-H...Cl distances (Å)

Substance	C-C ⁹⁾	Substance	N-Cl ¹⁰⁾
Ethane	1.533	Trimethylamine	1.47
Propane	1.54	Hexamethylene-	1.47
Neopentane	1.54	diamine	
Adamantane	1.54		

Substance	N-H...Cl ¹⁰⁾		
Hexamethylenediamine·2HCl	3.15	3.25	3.01
Hydrazine·2HCl	3.07	3.33	
Hydroxylamine·HCl	3.16	3.23	3.26
m-Tolidine·2HCl	3.10	3.22	3.26

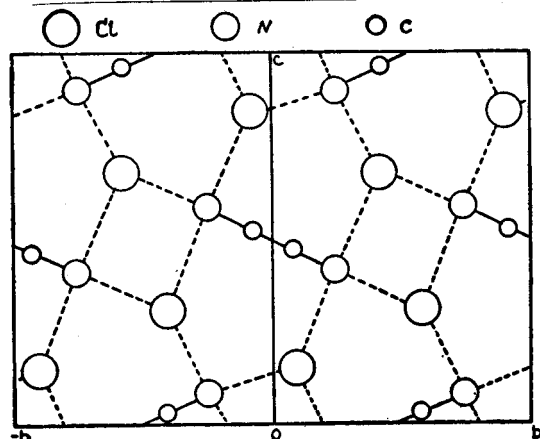


Fig 8. View of the structure along the a-axis.

計보다 큰 값을 가지고 있다. a軸에 따라 projection 한 分子의 配列狀態를 Fig. 8에 圖示한다.

以上과 같은 hydrogen bond의 結合狀態로 보아 ethylenediamine dihydrochloride 結晶은 ethylenediammonium 二價陽イオン, (H₃⁺N-CH₂-CH₂-N⁺H₃)과 鹽素 이온 Cl⁻F로 되어 있다.

Ethylenediamine 은 氣體狀態에서 gauche form 임이 推測되나 그 鹽酸鹽의 結晶에서는 完全한 trans form 임을 알 수 있다.

本研究을 遂行함에 있어서 積極的으로 協助하여주신 前國防部科學研究所 李洪鍾所長에게 謝意를 表한다.

參 考 文 獻

- 1) C. T. Zahn; *Physik. Z.*, **33**, 525 (1932)
- 2) G. H. Gold Schmit 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) G. S. Parry and G. J. Pitt; *Acta cryst.*, **2**, 145 (1949)
- 7) A. D. Booth; *Fourier Technique in Organic Structure Analysis*, p. 46, Univ. Press, Cambridge, London (1948)
- 8) W. Cochran; *Acta cryst.*, **4**, 81, 408 (1951)
- 9) L. Pauling; *The Nature of the Chemical Bond*, p. 222, Cornell Univ. Press (1960)
- 10) L. Pauling; *Ibid*, p. 225, Cornell Univ. Press (1960)
- 11) J. M. Robertson; *Organic Crystals and Molecules (Theory of X-ray Structure Analysis with Application to Organic Chemistry)* p. 246 (1952)