

## Monoethanolamine 鹽酸鹽의 結晶構造

具廷會·李五載·申茲昭\*

서울대학교 문리과대학 화학과

(1971. 12. 9 접수)

## The Crystal Structure of Monoethanolamine Hydrochloride

Chung Hoe Koo, Ohjae Lee and Hyun So Shin

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

(Received Dec. 9, 1971)

**Abstract** The crystal structure of monoethanolamine hydrochloride is triclinic  $P_1$  with two formula units in a cell of dimensions  $a=4.42\pm 0.02$ ,  $b=7.44\pm 0.02$ ,  $c=7.48\pm 0.02\text{\AA}$ ,  $\alpha=102.4\pm 0.3$ ,  $\beta=91.1\pm 0.3$ ,  $\gamma=77.2\pm 0.3^\circ$

The configuration of monoethanolamine is a gauche form with dihedral angle,  $90^\circ$ .

The nitrogen atom forms four hydrogen bonds, three to  $\text{Cl}^-$  ions (3.15, 3.24, 3.28 $\text{\AA}$ ) and one to a hydroxyl group of another molecule ( $\text{N}\cdots\text{O}$ , 2.90 $\text{\AA}$ ). The oxygen also forms two such bonds, one to a  $\text{Cl}^-$  ion (3.14 $\text{\AA}$ ), one to an amine group of another molecule ( $\text{O}\cdots\text{N}$ , 2.90 $\text{\AA}$ ).

Molecules are linked into two-dimensional network by hydrogen bonds.

### 結 論

分子의 兩端에 鹼素, 窒素 등과 같이 電氣陰性도가 큰 原子를 포함하는 化合物이 酸과 結合하여 이루는 鹽類中에서 많은 Diamine 鹽의 結晶構造가 研究 되었다. 즉 ethylenediamine dihydrochloride<sup>1</sup>, hydrazonium diphosphate<sup>2</sup>, hexamethylenediamine dihydrochloride<sup>3</sup>, hexamethylene diamine dihydroiodide<sup>4</sup>, *p*-phenylenediamine dihydrochloride<sup>5</sup>, *p*-phenylenediamine dihydrobromide<sup>6</sup>, benzidine perchlorate<sup>7</sup> 및 benzidine dihydrochloride<sup>8</sup> 등이다. 이 diamine 鹽의 構造의 共通성은 分子內 對稱中心이 있으며 特히 鎖狀 diamine 의 形態는 共通의 形으로 trans 形을 이

루고 있고, 각 amine 基는 2~3개의 水素結合을 形成하여 二次元 또는 三次元的으로 分子間을 結合시키고 있다는 點이다.

본 研究는 diamine 分子中 amine 基 하나가 hydroxyl 基로 置換된 monoethanolamine 鹽酸鹽의 結晶構造를 究明함으로서 分子의 形態 및 分子間의 水素結合 關係를 이미 밝혀진 diamine 鹽類의 構造와 比較, 檢討하는 것을 目的으로한다.

### 實 驗

Monoethanolamine 水溶液과 묽은 鹽酸水溶液을 當量比로 反應시킨후 실온에서 서서히 蒸發시켜 無色の 針狀 또는 板狀인 單結晶을 얻었다. 이 單結晶은 吸濕성이 있기 때문에 低濕狀態에서 實驗을 行하였다.

\* 동국대학교 고분자공학과

單結晶을 各 軸의 方向에 따라 가는 유리막대에 附着시킨 다음 X-線의 吸收을 최소로 줄이기 위하여 直徑 0.6mm 정도의 圓柱形으로 整形한 후, Cu-K<sub>α</sub> (λ=1.5418Å) radiation 을 사용하여 a, b 및 c 軸의 振動寫眞을 撮影하고 赤道 및 第一層의 Weissenberg 寫眞을 multiple film technique 에 의하여 撮影 하였다.

單結晶의 密度는 benzene 과 carbontetrachloride 의 混合溶液을 사용하여 sink-and-float 法 으로 測定한 結果 1.38g/cm<sup>3</sup> 이었다.

格子常數의 空間群

振動寫眞과 Weissenberg 寫眞으로 부터 얻은 格子常數의 값은 다음과 같다.

$$a=4.42\pm 0.02\text{\AA}, b=7.44\pm 0.02\text{\AA}, c=7.48\pm 0.02\text{\AA}, \alpha=102.4\pm 0.3^\circ, \beta=91.1\pm 0.3^\circ, \gamma=77.2\pm 0.3^\circ.$$

實驗에서 얻은 密度와 格子常數로 부터 單位細胞內의 化學單位數, z 를 計算한 結果 2 이었다.

空間群의 決定은 z 값으로 보아 P<sub>1</sub> 에 속하는 것으로 인정되지만 최종적인 決定은 構造의 解明으로 P<sub>1</sub> 임이 밝혀졌다.

構造解析

各 斑點의 濃度는 time interval 을 constant 로 하는 standard scale 를 사용하여 visual method 로 측정하였고 Lorentz-polarization factor 로 補



Fig. 1. Patterson projection along the a-axis.

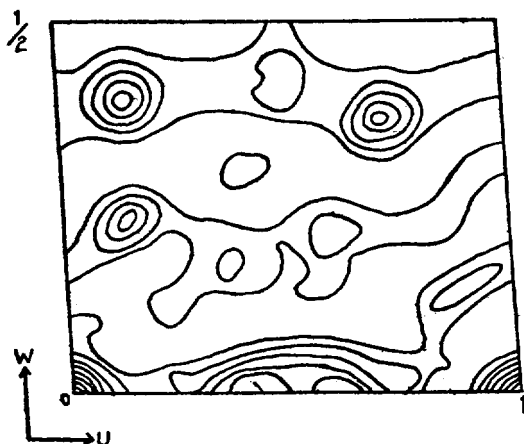


Fig. 2. Patterson projection along the b-axis.

正하여 structure factor, |F<sub>ohi</sub>|, |F<sub>hol</sub>| 및 |F<sub>hko</sub>| 의 값을 얻었다. |F<sub>ohi</sub>|<sup>2</sup>과 |F<sub>hol</sub>|<sup>2</sup>을 係數로 하여 a 및 b 軸에 따른 Sharpened Patterson 을 合成하고 그 結果를 Fig. 1 과 Fig. 2 에 圖示하였다.

Cl-Cl 間의 interatomic vector 를 Fig. 1 과 Fig. 2 에서 發見하여 이로부터 鹽素原子의 대략적인 座標를 決定하고 이 座標로서 structure factor 를 計算한 다음 |F<sub>ohi</sub>|과 |F<sub>hol</sub>|의 값이 비교적 큰 것의 位相을 定하여 電子密度를 合成하였다.

Monoethanolamine 의 分子形態를 이 電子密度 投影圖에서 確認할 수 있었으므로 여기에서 各

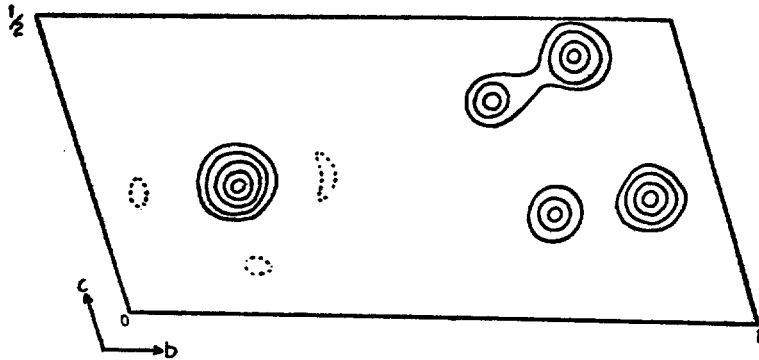


Fig. 3. Electron density projection along the  $a$ -axis. The contour lines are drawn arbitrary scale.

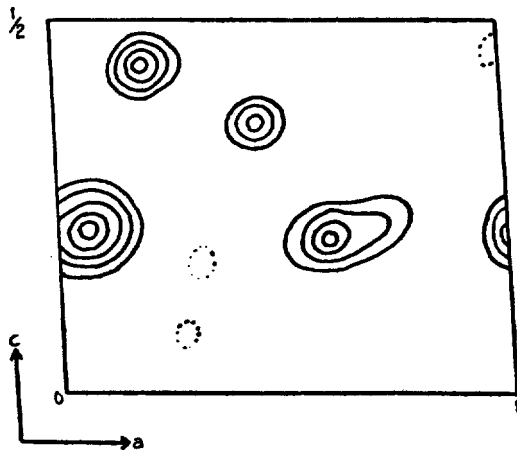


Fig. 4. Electron density projection along the  $b$ -axis. The contour lines are drawn arbitrary scale.

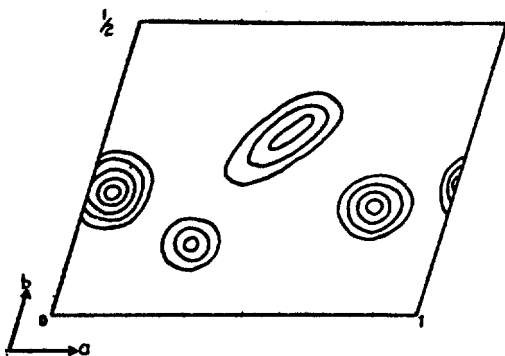


Fig. 5. Electron density projection along the  $c$ -axis. The contour lines are drawn arbitrary scale.

原子的 대략적인 座標를 決定할 수 있었다.

IBM 1130에 사용하는 program 인 Fourier synthesis 와 block diagonal least square 로서 各 原子的 parameter 를 精密化 하였다. 이때  $R$ -factor 는 0.15 이었다. Block diagonal least square refinement 에 사용한 weighting scheme 은,  $w^{-1} = (a + b|F_o| + c|F_c|^2)$  이며 여기서  $a=0.880$ ,  $b=1,000$ ,  $c=0.118$  이었다.

최종적인 電子密度,  $\rho_{(hkl)}$ ,  $\rho_{(h0l)}$  및  $\rho_{(hke)}$  를 各 各 Fig. 3, Fig. 4 및 Fig. 5 에 圖示하였다.

Isotropic 하게 精密化한 atomic parameter 를 Table 1 에 記載하였고 이 parameter 로 부터 計算한 structure factor,  $F_c$  와 實驗에서 얻은 structure factor,  $F_o$  의 값을 Table 2 에 記載하였다.

Table 1 Fractional atomic coordinates

atom	$x$	$y$	$z$
Cl	0.064 <sub>1</sub>	0.218 <sub>1</sub>	0.205 <sub>1</sub>
N	0.679 <sub>1</sub>	0.887 <sub>1</sub>	0.202 <sub>1</sub>
O	0.220 <sub>1</sub>	0.804 <sub>1</sub>	0.420 <sub>1</sub>
C <sub>1</sub>	0.476 <sub>1</sub>	0.658 <sub>1</sub>	0.339 <sub>1</sub>
C <sub>2</sub>	0.572 <sub>1</sub>	0.704 <sub>1</sub>	0.158 <sub>1</sub>

Table 2. Observed and calculated structure factors.

$hkl$	$F_o$	$F_c$	$hkl$	$F_o$	$F_c$	$hkl$	$F_o$	$F_c$
0 1 0	12.47	12.25	0 3 8	2.50	- 3.33	0 $\bar{3}$ 4	2.14	3.08
0 2 0	45.18	-43.92	0 4 1	19.17	18.00	0 $\bar{3}$ 5	15.69	15.66
0 3 0	14.61	-13.77	0 4 2	6.37	7.20	0 $\bar{3}$ 6	6.43	- 5.15
0 4 0	4.74	5.88	0 4 3	20.13	18.54	0 $\bar{3}$ 7	0.78	2.72
0 5 0	10.58	9.27	0 4 4	0.00	- 0.43	0 $\bar{3}$ 8	14.88	13.11
0 6 0	0.00	0.37	0 4 5	0.00	1.09	0 $\bar{4}$ 1	14.51	-13.35
0 7 0	13.89	-12.16	0 4 6	5.84	5.06	0 $\bar{4}$ 2	19.76	-17.01
0 8 0	1.15	- 2.08	0 4 7	3.52	4.08	0 $\bar{4}$ 3	6.33	5.05
0 9 0	10.38	9.81	0 5 1	15.89	-15.03	0 $\bar{4}$ 4	7.30	7.54
0 0 1	1.41	- 0.52	0 5 2	1.30	- 1.91	0 $\bar{4}$ 5	14.59	13.02
0 0 2	34.57	-32.44	0 5 3	0.00	- 0.53	0 $\bar{4}$ 6	13.58	-11.22
0 0 3	23.74	-22.53	0 5 4	7.25	6.01	0 $\bar{4}$ 7	4.78	- 7.87
0 0 4	0.95	0.06	0 5 5	7.81	8.90	0 $\bar{4}$ 8	4.23	6.03
0 0 5	24.20	22.54	0 5 6	10.01	- 8.65	0 $\bar{5}$ 1	10.44	8.64
0 0 6	2.50	3.38	0 6 1	18.86	-15.89	0 $\bar{5}$ 2	0.00	- 1.80
0 0 7	10.83	- 9.29	0 6 2	7.56	- 7.83	0 $\bar{5}$ 3	10.04	- 8.78
0 0 8	10.87	- 8.99	0 6 3	15.13	15.70	0 $\bar{5}$ 4	2.32	- 1.21
0 0 9	8.78	7.01	0 6 4	4.30	3.54	0 $\bar{5}$ 5	9.84	7.69
0 1 1	3.90	2.37	0 6 5	1.52	- 3.29	0 $\bar{5}$ 6	2.78	1.70
0 1 2	24.81	-23.99	0 7 1	2.50	4.33	0 $\bar{5}$ 7	0.00	1.62
0 1 3	12.34	10.83	0 7 2	1.57	2.53	0 $\bar{5}$ 8	12.38	-10.18
0 1 4	10.95	9.81	0 7 3	3.10	4.34	0 $\bar{6}$ 1	7.87	6.73
0 1 5	1.50	2.95	0 8 1	7.11	5.71	0 $\bar{6}$ 2	18.41	17.72
0 1 6	13.17	-12.30	0 $\bar{1}$ 1	1.51	0.50	0 $\bar{6}$ 3	6.38	- 4.80
0 1 7	1.50	- 2.19	0 $\bar{1}$ 2	14.73	14.04	0 $\bar{6}$ 4	18.54	-15.34
0 1 8	2.48	2.97	0 $\bar{1}$ 3	38.85	-33.20	0 $\bar{6}$ 5	2.88	- 4.88
0 1 9	4.89	3.38	0 $\bar{1}$ 4	0.00	- 0.63	0 $\bar{6}$ 6	13.93	10.84
0 2 1	6.49	- 5.54	0 $\bar{1}$ 5	12.88	13.72	0 $\bar{6}$ 7	8.68	6.58
0 2 2	10.75	11.92	0 $\bar{1}$ 6	6.76	6.55	0 $\bar{6}$ 8	8.72	- 4.67
0 2 3	18.77	17.79	0 $\bar{1}$ 7	0.00	- 0.25	0 $\bar{7}$ 1	0.00	- 1.21
0 2 4	5.44	- 5.34	0 $\bar{1}$ 8	9.84	- 8.23	0 $\bar{7}$ 2	9.95	10.95
0 2 5	8.62	- 7.51	0 $\bar{2}$ 1	8.28	7.13	0 $\bar{7}$ 3	0.00	- 0.46
0 2 6	3.88	- 3.07	0 $\bar{2}$ 2	20.50	19.68	0 $\bar{7}$ 4	1.21	- 1.74
0 2 7	0.81	1.67	0 $\bar{2}$ 3	16.54	10.11	0 $\bar{7}$ 5	7.56	- 6.85
0 2 8	10.05	9.75	0 $\bar{2}$ 4	3.56	5.93	0 $\bar{7}$ 6	0.00	- 0.32
0 3 1	19.56	18.78	0 $\bar{2}$ 5	28.85	-23.11	0 $\bar{7}$ 7	6.66	5.90
0 3 2	15.72	14.31	0 $\bar{2}$ 6	0.00	1.28	0 $\bar{8}$ 1	2.38	- 1.60
0 3 3	2.68	- 3.44	0 $\bar{2}$ 7	10.93	9.34	0 $\bar{8}$ 2	11.81	-10.10
0 3 4	15.61	-14.20	0 $\bar{2}$ 8	0.00	1.55	0 $\bar{8}$ 3	8.91	5.07
0 3 5	9.86	-10.09	0 $\bar{3}$ 1	19.82	-17.07	0 $\bar{8}$ 4	11.07	9.97
0 3 6	18.27	16.26	0 $\bar{3}$ 2	7.59	- 8.49	0 $\bar{8}$ 5	2.16	- 3.36
0 3 7	3.52	4.72	0 $\bar{3}$ 3	33.43	31.05	0 $\bar{8}$ 6	4.82	- 3.30

0 9 1	0.00	- 0.66	1 0 6	3.55	- 3.63	2 9 0	4.18	5.05
0 9 2	9.51	- 8.34	1 0 7	7.28	- 5.79	3 1 0	11.44	-12.82
1 0 0	5.38	6.07	1 0 8	4.03	- 3.63	3 2 0	8.80	- 6.58
2 0 0	8.66	9.69	1 0 9	3.19	- 1.90	3 3 0	8.79	9.08
3 0 0	1.85	1.24	2 0 1	27.34	30.16	3 4 0	10.82	13.00
4 0 0	3.14	4.13	2 0 2	4.17	- 2.80	3 5 0	7.04	- 7.50
5 0 0	3.49	- 4.47	2 0 3	12.21	- 9.49	3 6 0	13.84	-15.77
1 0 1	0.00	- 1.00	2 0 4	17.15	-14.49	3 7 0	0.00	0.30
1 0 2	5.40	4.72	2 0 5	5.77	3.60	3 8 0	6.63	8.00
1 0 3	20.63	-20.80	2 0 6	18.14	15.98	4 1 0	14.40	-15.63
1 0 4	18.34	16.42	2 0 7	7.10	- 5.58	4 2 0	9.22	-10.04
1 0 5	7.53	7.57	3 0 1	17.32	17.10	4 3 0	5.78	7.02
1 0 6	6.70	- 6.74	3 0 2	0.00	0.35	4 4 0	7.86	6.69
1 0 7	5.10	- 4.21	3 0 3	23.09	-20.24	4 5 0	0.00	0.05
1 0 8	3.31	- 3.31	3 0 4	1.49	1.65	4 6 0	5.74	- 4.95
1 0 9	5.15	3.77	3 0 5	6.31	4.77	5 1 0	3.11	- 3.43
2 0 1	12.85	-14.01	3 0 6	10.45	8.07	5 2 0	0.00	- 0.33
2 0 2	24.65	-26.43	3 0 7	2.64	0.98	5 3 0	6.44	5.56
2 0 3	5.67	4.91	4 0 1	2.71	1.17	5 4 0	4.12	5.69
2 0 4	24.83	18.05	4 0 2	13.21	9.75	5 5 0	4.67	- 5.33
2 0 5	1.20	- 0.44	4 0 3	4.89	- 2.93	1 1 0	18.51	15.99
2 0 6	0.00	- 0.43	4 0 4	10.65	- 8.67	1 2 0	10.90	- 9.39
2 0 7	18.30	-11.31	4 0 5	0.00	0.62	1 3 0	18.04	-16.04
3 0 1	2.38	- 3.23	4 0 6	6.03	5.01	1 4 0	18.88	17.51
3 0 2	14.33	-13.60	5 0 1	8.55	7.60	1 5 0	18.27	17.60
3 0 3	2.46	3.51	5 0 2	6.75	5.68	1 6 0	8.85	- 8.64
3 0 4	11.18	10.19	5 0 3	3.90	- 2.74	1 7 0	13.80	-11.27
3 0 5	5.70	5.32	1 1 0	2.81	1.86	2 1 0	1.49	- 2.42
3 0 6	11.58	-10.24	1 2 0	17.85	-19.16	2 2 0	10.85	-10.58
3 0 7	7.06	- 6.93	1 3 0	23.89	-23.52	2 3 0	1.23	- 2.13
4 0 1	13.20	-10.10	1 4 0	8.95	10.30	2 4 0	0.00	- 1.04
4 0 2	8.74	- 7.69	1 5 0	15.55	14.22	2 5 0	7.21	5.95
4 0 3	13.69	10.62	1 6 0	2.45	- 3.45	2 6 0	8.98	7.86
4 0 4	4.47	3.38	1 7 0	3.45	- 2.60	2 7 0	6.66	- 5.32
4 0 5	0.00	- 1.03	1 8 0	0.54	2.07	3 1 0	22.26	21.64
4 0 6	5.43	- 4.02	1 9 0	1.89	1.61	3 2 0	5.47	6.93
5 0 1	14.92	-10.51	2 1 0	11.76	-13.03	3 3 0	18.01	-17.22
5 0 2	4.54	5.26	2 2 0	8.66	- 9.85	3 4 0	6.47	- 7.39
5 0 3	4.21	3.41	2 3 0	18.72	19.14	3 5 0	4.81	5.56
1 0 1	6.07	9.24	2 4 0	18.24	14.64	4 1 0	13.50	12.25
1 0 2	23.05	-21.02	2 5 0	1.95	- 2.81	4 2 0	4.64	3.69
1 0 3	6.37	- 5.13	2 6 0	9.56	-10.10	4 3 0	4.81	- 3.66
1 0 4	5.43	4.53	2 7 0	5.90	- 6.25	4 4 0	7.49	- 6.94
1 0 5	18.32	16.12	2 8 0	5.64	6.27	5 1 0	2.72	3.10

構造에 關한 考察

Table 1에 記載된 atomic parameter 로 부터 計算한 interatomic distance 와 angle 을 Table 3 에 記載하였으며 molecular dimension 를 Fig. 6 에 圖示하였다.

Bond distance, C—C, C—O, C—N 는 各各 1.55, 1.43 및 1.50Å 이며 bond angle  $\angle CCO$  및  $\angle CCN$  는 107.7° 와 108.6° 로서 이 構造의 精密度로 보아 이미 알려진 값과 대략 一致함을 보여주고 있다.

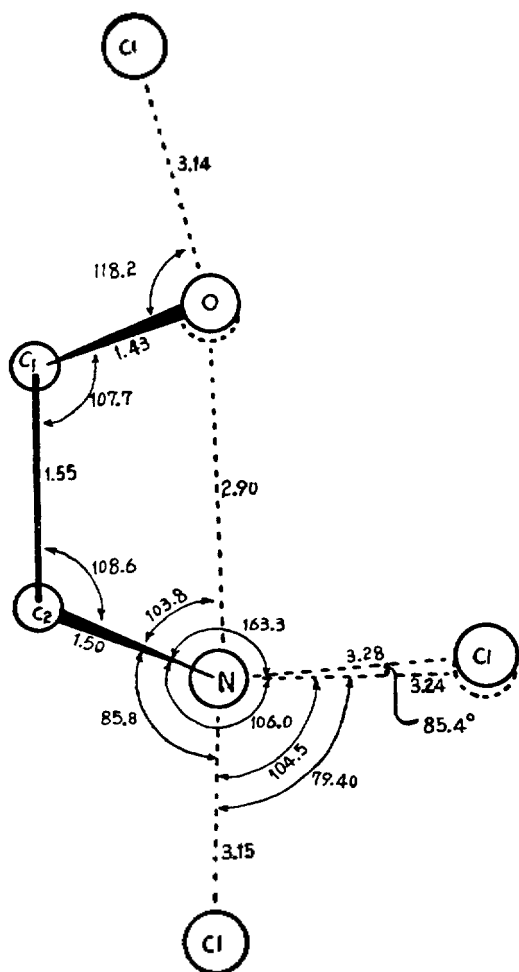


Fig. 6. Molecular dimensions of monoethanolamine hydrochloride.

Table 3. Interatomic distances and angles

bond distances (Å)		bond angles (°)	
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.55	$\angle OC_1C_2$	107.7
C <sub>1</sub> -O	1.43	$\angle C_1C_2N$	108.6
C <sub>2</sub> -N	1.50	$\angle ClOC_1$	118.2
O-H...Cl	3.14	$\angle C_2NO$	103.8
O...H...N	2.90	$\angle C_2NCl$	163.3
N-H...Cl	3.15	"	106.0
"	3.24	"	85.8
"	3.28	$\angle ClNC_1$	85.4, 79.04, 5

Monoethanolamine 分子는 gauche form 을 이루고 있으며 C—C 를 中心으로한 dihedral angle 은 약 90° 를 이루고 있음이 밝혀 졌다.

分子間의 結合關係를 Fig. 7 에 圖示 하였다.

分子內의 amine 基는 3개의 N-H...Cl 및 한개의 N...H...O 의 水素結合을 이루고, hydroxyl 基는 두개의 水素結合, O-H...Cl 및 O...H...N 을 形成함으로써 分子 相互間에 (010) 面에 平行한 二次元的인 net work 를 이루고 있으며 이런 二次元的인 net work 사이는 b 軸에 平行하게 作用하는 van der Waals 힘으로 連結되어 있다. 이러한 結合狀態는 monoethanolamine hydrochloride 單結晶이 대략 b 軸에 垂直하게 cleavage 가 있다는 사실과 一致한다.

이상과 같이 monoethanolamine 의 鹽酸鹽 結晶에서 monoethanolamine 分子의 構造는 지금까

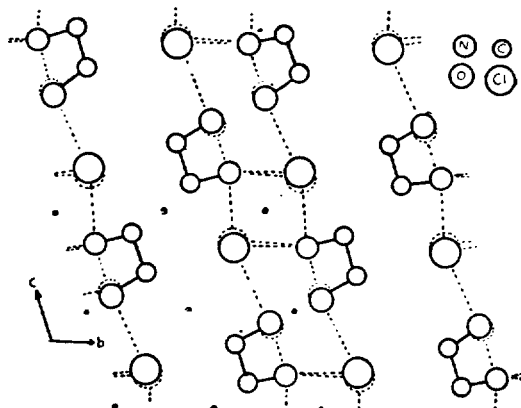


Fig. 7. Arrangement of molecules in the crystal.

지 알려진 鎖狀 diamine 鹽類에서 共通적으로 發見된 trans 形의 diamine 分子의 形態와는 달리, gauche 形을 이루고 있으며 鎖狀 diamine 鹽類의 amine 基는 2~3개의 水素結合을 하는 것이 상 예인데 monoethanolamine 의 amine 基는 4개의 水素結合을 이루고 있으며, 이 둘중 두개는 水素原子 한개를 共通으로 하는 bifurcate 水素結合으로 간주된다.

#### 인 용 문 헌

- 1) C. H. Koo, M. I. Kim, and C. S. Yoo, *J. Korean Chem. Soc.*, 7, 293-8 (1963).
- 2) C. H. Koo, C. T. Ahn, S. H. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, 9, 128 (1965).
- 3) W. F. Binnie and J. M. Monteath Robertson, *Acta Cryst.*, 2, 180-86 (1949).
- 4) K. S. Han, *J. Korean Chem. Soc.*, 7, 74 (1963).
- 5) C. H. Koo, T. W. Min and H. S. Shin, *J. Korean Chem. Soc.*, 9, 142-47 (1965).
- 6) Q. W. Choi, C. H. Koo, J. S. Oh, C. S. Yoo, *J. Korean Chem. Soc.*, 9, 174 (1965).
- 7) C. H. Koo, H. S. Shin, M. H. Kang, *J. Korean Chem. Soc.*, 14, 123 (1970).
- 8) C. H. Koo, H. S. Kim, H. S. Shin, to be published.