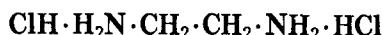


Ethylenediamine 鹽酸鹽의 結晶構造[†]

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 $F(0kl)$, $F(hol)$ and $F(hko)$ are 0.11 , 0.10 and 0.09 respectively.

緒論

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 gausche form 을 이루고 있을 것으로 推測된다.

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

[†] 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 과잉의 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 $\text{Cu}-\text{K}_{\alpha}$ 및 $\text{Mo}-\text{K}_{\alpha}$ 를 使用하여 摄影하였다.

이 때 使用한 rod specimen 的 cross-section 은 各軸에 關하여 約 $0.2\text{mm} \times 0.2\text{mm}$ 이다. 單位格子의 dimension 은 上記 photograph 를 利用하여 為先 決定하였고 더 옥 精密한 data 는 back-reflection method 로 $(0\ 0\ 12)$ $(4\ 6\ 0)$ $(1\ 8\ 0)$ $(0\ 8\ 5)$ $(0\ 5\ 10)$ $(2\ 0\ 12)$ 的 spot 를 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 각軸의 Weissenberg photograph로 부터 얻은消滅則에 依하여 空間群 $C_{2h}^5 - P2_1/c$ 를 決定하였다.

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

構造解析

各 spot의 intensity는 standard intensity scale을 利用하여 visual method로 測定하였고 Lorentz factor²⁾ 와 Polarization factor²⁾로 補正하여 structure factor $|F_{hkl}|$, $|F_{hol}|$ 및 $|F_{hko}|$ 를 얻었다. 이 結晶의 空間群은 $P2_1/c$ 임으로 general four-fold position은 다음과 같다.

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

$|F_{hkl}|^2$ 및 $|F_{hol}|^2$ 을 使用하여 各各 a와 b軸에 따르는 Sharpened Patterson synthesis^{3) 4) 5)} 를 하여 Fig. 1 과 Fig. 2에 圖示한다.

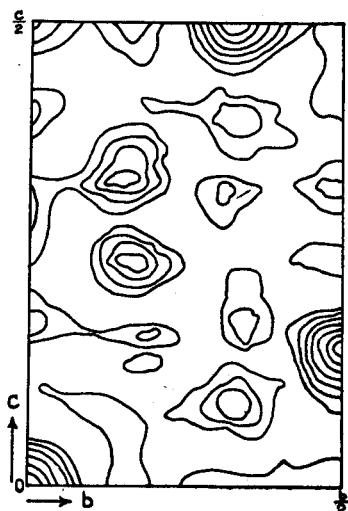


Fig. 1 Patterson projection along the [100].

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

다음에 atomic parameter로서 大部分의 F_{hkl} , F_{hol} 및 F_{hko} 의 sign을 決定하여 electron density $\rho(oyz)$, $\rho(xoz)$ 및 $\rho(xy0)$ 를 合成하였고 F_c -synthesis^{6) 7)} 및 $(F_o - F_c)$ -synthesis⁸⁾를 反復하여 atomic parameter를 精密化하였다. Electron density의 final projection을 Fig. 3, 4 및 5에 圖示한다.

이런 方法으로 얻어진 atomic parameter를 Table 1에 表示한다.

Table 1. Final atomic parameters.

	x	y	z
Cl	-0.093	0.082	0.171
N	0.547	0.245	0.421
C	0.385	0.078	0.478

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

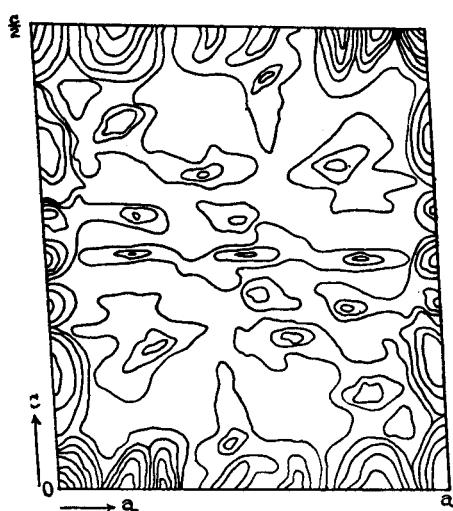


Fig. 2 Patterson projection along the [010].

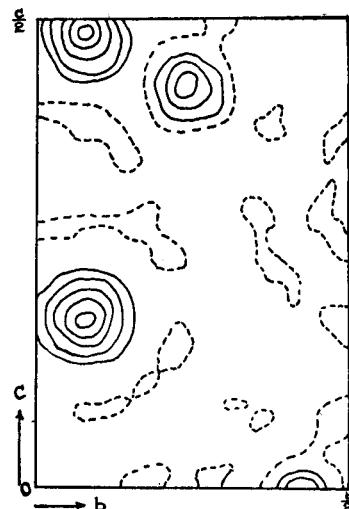


Fig. 3 Electron density projection along the [100]. The contour lines are drawn on an arbitrary scale.

Table 2. Interatomic distances (\AA) and bond angles ($^\circ$)

C-C	1.54	$\angle C-C-N$	109.07°
C-N	1.48	$\angle C-N\cdots Cl$	103.80° 106.04° 112.68°
N\cdots Cl	3.14*, 3.16*, 3.22*, 3.46		
Cl\cdots Cl	3.71, 3.87, 3.87, 5.00		
C\cdots Cl	3.61, 3.74, 3.78, 3.90		

* Hydrogen bond

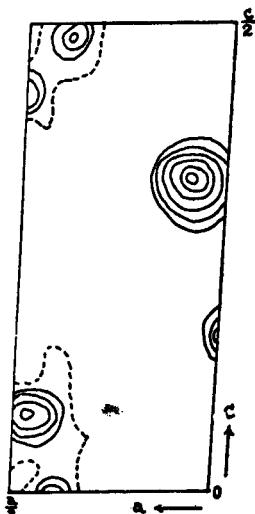


Fig. 4 Electron density projection along the [010].
The contour lines are drawn on an arbitrary scale.

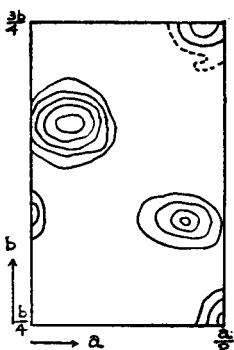


Fig. 5 Electron density projection along the [001].
The contour lines are drawn on an arbitrary scale.

0.30\AA^2 , 1.65\AA^2 , 1.73\AA^2 이다. 實驗值 $F_c=0$ 를 例外한 $R=\sum ||F_c|| - |F_c| / \sum |F_c|$ 의 값은 F_{kl} , F_{hol} , 및 F_{hko} 에 關하여 각각 0.11, 0.10 및 0.09 이다.

F_c 的 計算에 있어서 鹽素原子에 對하여서는 Internationale Tabellen (1938)에 記載되어 있는 Cl^- 的 atomic scattering factor 를 使用하였다. 計算值 F_c 와 實驗值 F_c 를 Fig. 6에 比較 圖示한다.

構造에 關한 察察

Table 1에 記載된 parameter 値로부터 計算한 interatomic distance 와 bond angle 을 Table 2에 記載하여 molecular dimension 을 Fig. 7에 圖示한다.

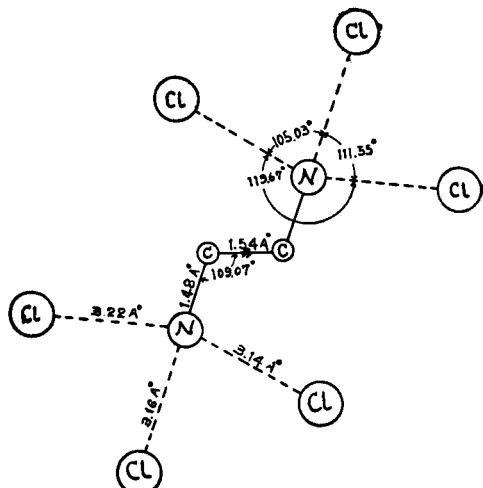
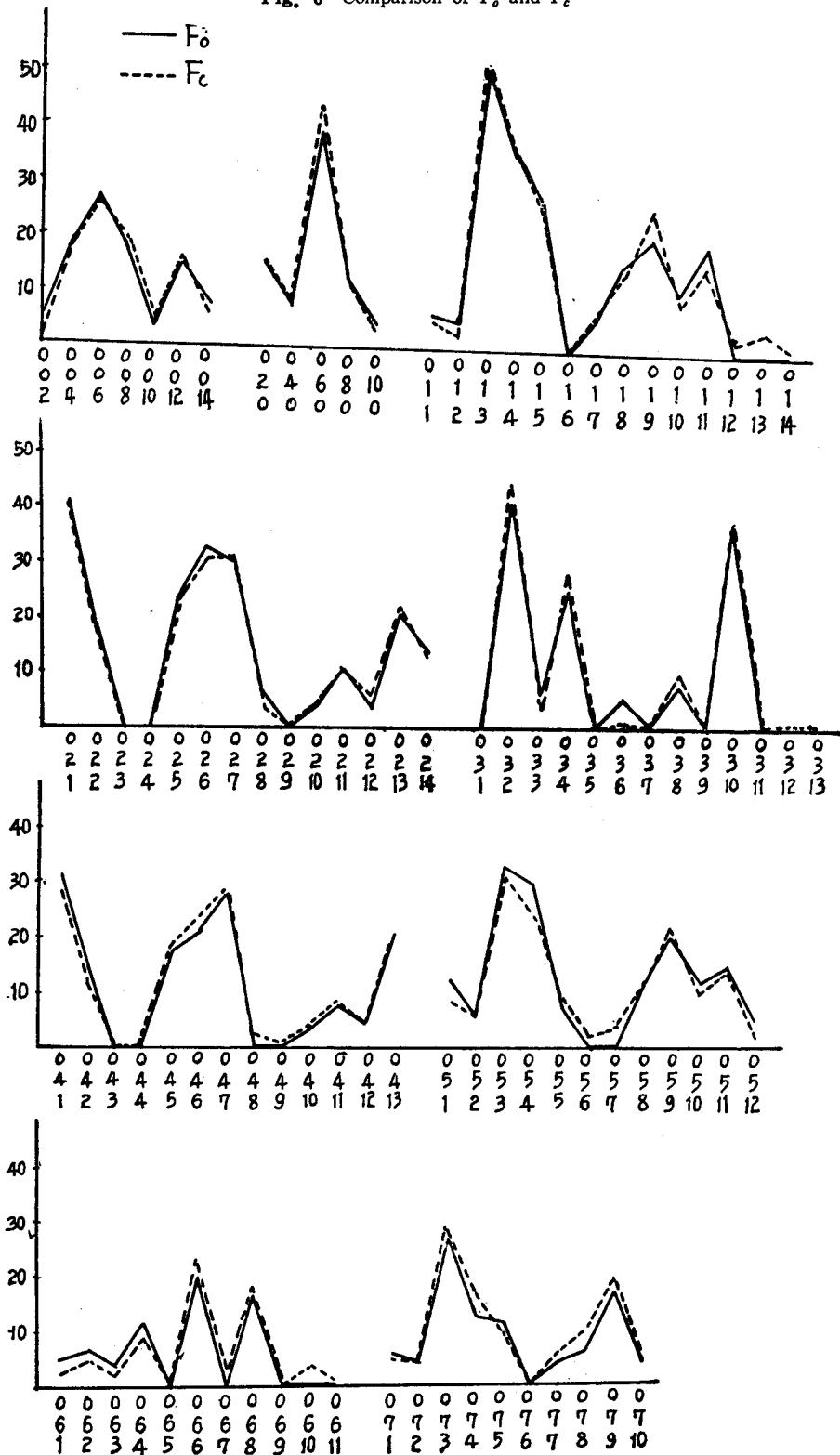
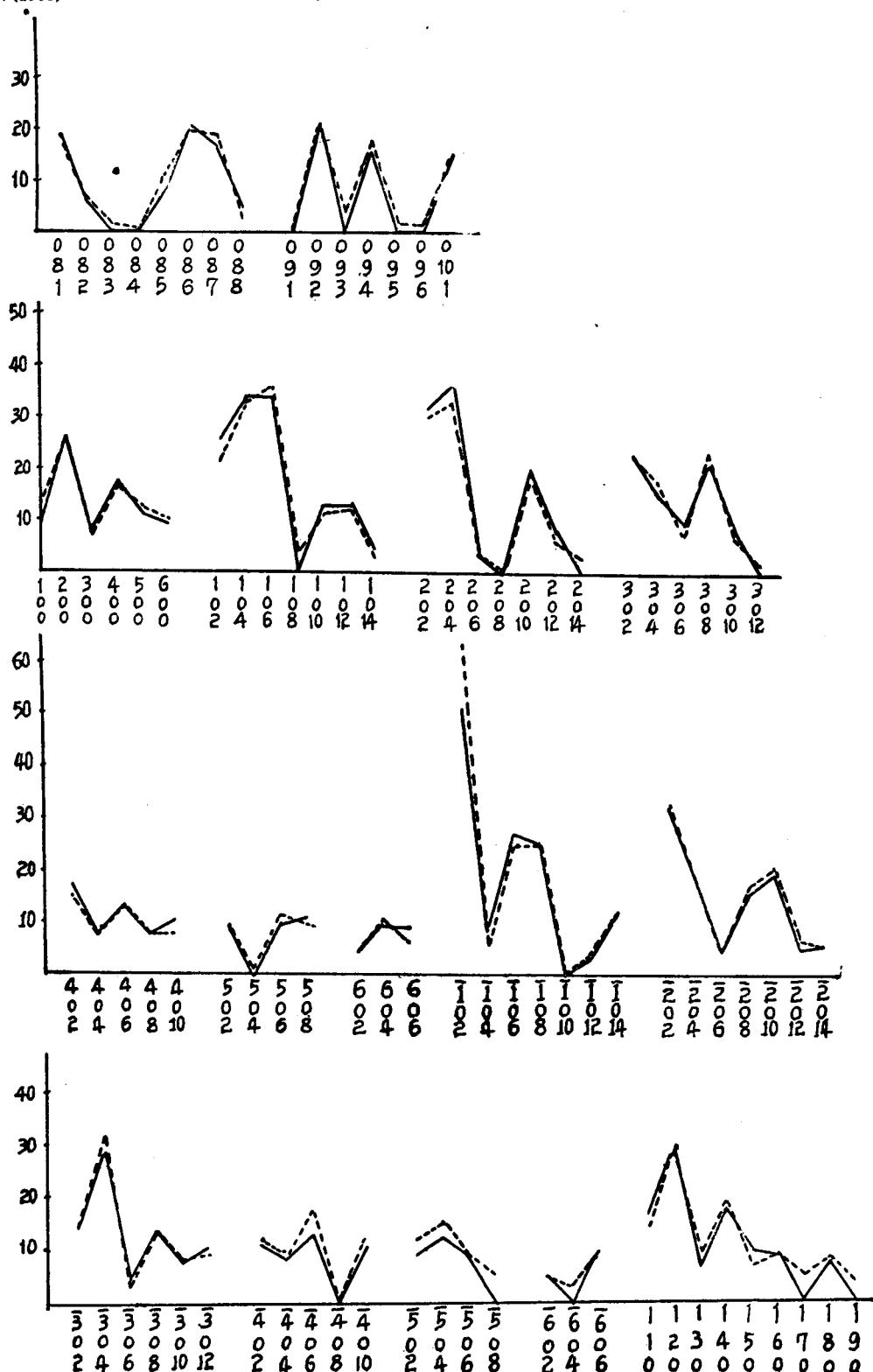


Fig. 6 Comparison of F_o and F_c





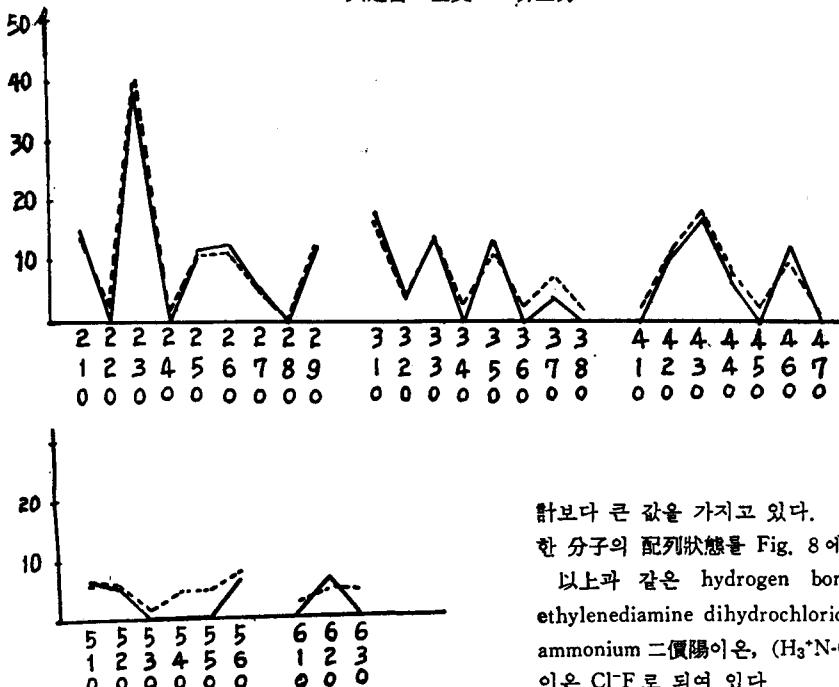


Table 3 C-C, C-N and N-H...Cl distances (Å)

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

Substance	N-H...Cl ¹¹⁾		
Hexamethylenediamine·2HCl	3.15	3.25	3.01
	3.07	3.33	
Hydrazine·2HCl		3.10	
Hydroxylamine·HCl	3.16	3.23	3.26
m-Tolidine·2HCl	3.10	3.22	3.26

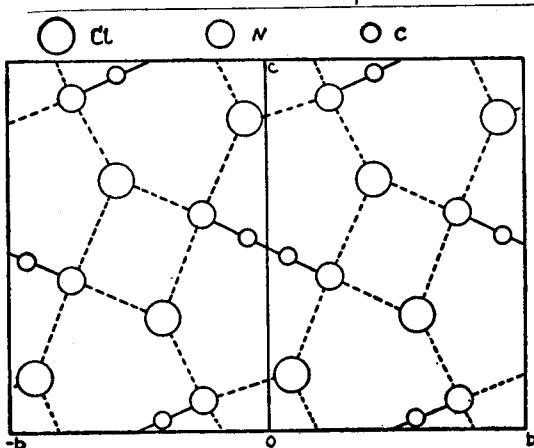


Fig 8. View of the structure along the a-axis.

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온, ($\text{H}_3^+\text{N}-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{N}^+\text{H}_3$)과 鹽素 이온 Cl^-F 로 되여 있다.

Ethylenediamine은 氣體狀態에서 gausche form임이 推測되나 그 鹽酸鹽의 結晶에서는 完全한 trans form임을 알 수 있다.

本研究를 運行함에 있어서 積極的으로 協助하여 주신 前國防部科學研究所 李洪鐘所長에게 謝意를 表한다.

参考文献

- 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)