l-エフェドリン銅(II)キレートの結晶溶媒が異なる数種の結晶の比較*

(昭和40年5月7日受理)

天野 慶美・大崎 健次・宇野 豊三†

l-エフェドリン銅(II)キレートは再結晶溶媒を変えると異なった結晶系の結晶を与える。シクロヘキサンから再結晶を行なうと、 $(C_{10}H_{14}ON)_2 \cdot Cu \cdot 1/3 C_6H_{12}$ の組成を有する空間群 $P 312-D_2^3$ の結晶が得られる。格子定数は $a=11.73\text{\AA}$, $c=14.94\text{\AA}$ である。メシチレンから再結晶を行なうと、 $(C_{10}H_{14}ON)_2 \cdot Cu \cdot 2/3 C_6H_{12}$ の組成を有する空間群 $P 6_322-D_2^3$ または $P 6_322-D_2^3$ の結晶が得られる。格子定数は $a=11.84\text{\AA}$, $c=95.11\text{\AA}$ である。*n*-ヘキサンから再結晶を行なうと、 $(C_{10}H_{14}ON)_2 \cdot Cu \cdot 1/6 C_6H_{14}$ の組成を有する空間群 $P 2_12_1-D_2^3$ の結晶が得られる。格子定数は $a=16.37\text{\AA}$, $b=19.27\text{\AA}$, $c=42.85\text{\AA}$ である。これらの結晶について比較検討を行なった。

1 緒 言

l-エフェドリン銅(II)キレート(以下エフェドリン銅キレートと略す)は再結晶溶媒を変えることによって、異なった結晶系の結晶が得られる。著者らはさきにベンゼンから再結晶して得られる結晶を用いてX線結晶構造解析を行ない、結晶構造および分子構造を明らかにしたが¹⁾、解析の結果によればベンゼン分子が結晶中に包摂されていた。本報告においては、再結晶溶媒としてシクロヘキサン、メシチレン、*n*-ヘキサンを用いて得られる結晶について、その結晶学定数を求め、ベンゼンを含む結晶との比較を行ない、結晶中におけるエフェドリン銅キレート分子および溶媒分子の配列状態について得られた知見について報告する。

2 実験および結果

以下に述べる結晶溶媒を含む結晶の作成には、さきに報告²⁾したように *n*-ヘキサンから再結晶して得たエフェドリン銅キレートの結晶をつくり、これを用いてシクロヘキサン、メシチレンから再結晶を行なった。

2.1 シクロヘキサンを含む結晶

エフェドリン銅キレートをシクロヘキサンから再結晶を行なうと図1に示すような外形の赤紫色の結晶が得られる。大部分のものは正三角形の各頂点のとれた図1に示されるような六角形の板状結晶であるが、ときには正三角形に非常に近い形の結晶が得られることもある。この結晶はベンゼンを含む結晶¹⁾と異なって、板状平面に平行な劈開面が存在しない。結晶の元素分析値を表1に示すが、明らかに結晶中には3分子のキレート分子に対し1分子のシクロヘキサン分子が含まれている。図1に示される結晶面に対し垂直にX線を入射させて得られるLaue写真は $3m$ の対称を示し、したがってこの結晶は三方晶系の結晶である。結晶格子軸は図1に示されるように、稜に対して平行に三方晶系の a 軸があり、 c 軸はこの面に対し垂直である。格子定数および反射の消滅則は a 軸を立てた振動写真および Weissenberg 写真、 c 軸を立てた振動写真から求めた。 a 軸および c 軸の長さはベンゼンを含む結晶の a 軸および c 軸の長さとはよく一致するが、Laue 写

図1 結晶の外形と結晶軸のとり方
シクロヘキサンから再結晶した結晶

表1 元素分析値、シクロヘキサンから再結晶した結晶

	C(%)	H(%)	N(%)	Cu(%)
分析値	63.06	7.850	6.662	15.31
計算値(1)	61.28	7.200	7.147	16.21
計算値(2)	62.91	7.679	6.670	15.13

注 (1); $(C_{10}H_{14}ON)_2Cu$ として(2); $(C_{10}H_{14}ON)_2Cu \cdot 1/3 C_6H_{12}$ として

真における鏡面は a 軸を含んでおり、ベンゼンを含む結晶における Laue 写真の鏡面が a^* 軸を含んでいたのと異なる。各反射には消滅則がなく、さらに結晶中には光学活性の分子が存在することなどのこの結晶の諸性質を考えるならば、空間群は一義的に $P 312-D_2^3$ と決定される。単位格子中にキレート分子が3分子とシクロヘキサン分子が1分子存在するとしての密度の計算値は実測値とよく一致する。結晶学定数を表2に示す。

表2 結晶学定数

結 晶	シクロヘキサンから再結晶
結 晶 系	三方晶系
格 子 定 数	$a=11.73 \pm 0.03\text{\AA}$, $c=14.94 \pm 0.03\text{\AA}$
Laue 対称	$3m$ (鏡面は a 軸を含む)
空 間 群	$P 312-D_2^3$
単位格子中の分子数	3分子のキレート分子と 1分子のシクロヘキサン分子
密 度	実測値 1.19 g/cm^3 計算値 1.18 g/cm^3

この結晶中におけるキレート分子とシクロヘキサン分子の配列についてはつぎのように推定できる。空間群 $P 312-D_2^3$ においては一般位置の数は6である。単位格子中に3分子のキレート分子が存在するので、キレートの銅原子は2回軸上に存在する。また結晶の IR スペクトルはベンゼンを含む結晶のそれとよく一

*1 この報文を“エフェドリン関連化合物の銅(II)キレートに関する研究(第4報)”とする; 前報(第3報), 天野, 宇野, 日化 88, 1105(1965).

† Yoshiharu AMANO, Kenji OSAKI, Toyozo UNO 京都大学薬学部, 京都市左京区吉田下阿達町

1) Y. Amano, K. Osaki, T. Watanabe, Bull. Chem. Soc. Japan 37, 1363 (1964).

2) 宇野, 天野, 薬誌 82, 1176(1962).

致するので、キレート分子は三量体を形成していることも推定される。単位格子の大きさがベンゼンを含む結晶のそれとほとんど変わらず、その2回軸方向が c 軸のまわりに 30° だけ回転している空間群であるから、ベンゼンを含む結晶における三量体キレート分子を c 軸のまわりに 30° だけ回転させれば、このシクロヘキサンを含む結晶におけるキレート分子の配列となる。このような三量体キレート分子の配列は単位格子中に空間を残す。単位格子中に存在する1分子のシクロヘキサン分子はこの空間中に存在することになるが、その位置はこの空間の D_3-32 の位置の一つ、すなわちキレート分子のフェニル基のベンゼン環によって囲まれている位置であろうと推定される。シクロヘキサン分子がこの位置で三量体キレート分子の充テンを助け、 c 軸方向につなぐをつくるため、ベンゼンを含む結晶と異なり c 軸に垂直な平面での劈開面が消失しているのであろう。

2.2 メシチレンを含む結晶

エフェドリン銅キレートとメシチレンから再結晶を行なうと多くは薄片状の、ときとして少し厚みのある六角板状の赤紫色の結晶が得られる。この結晶の元素分析値を表3に示すが、これからキレート3分子に対し2分子のメシチレン分子が結晶中に存在することが明らかである。この結晶の外形はベンゼンを含む結晶の外形とよく似ており、またキレート分子に対するメシチレン分子の比も3:2となっているのであるが、X線を用いその格子定数および空間群を検討するとつぎに記すような結晶構造の相違が見いだされた。

表3 元素分析値、メシチレンから再結晶した結晶

	C(%)	H(%)	N(%)	Cu(%)
分析値	66.12	7.650	5.774	13.63
計算値(1)	63.94	7.466	6.484	14.71
計算値(2)	66.14	7.686	5.933	13.46

注 (1); $(C_{10}H_{14}ON)_2Cu-1/3 C_9H_{12}$ として

(2); $(C_{10}H_{14}ON)_2Cu-2/3 C_9H_{12}$ として

六角板状の結晶面に対し垂直方向にX線を入射させて Laue 写真をとると、ベンゼンおよびシクロヘキサンを含む結晶の場合と異なり、 $6/mmm$ の Laue 対称を示す。さらに前者2の Laue 写真にくらべ、回折角の小さい部分にも回折点が存在する。すなわちこの結晶は六方晶系の結晶であり、六角板状の結晶面に対し垂直方向が c 軸であり、 c 軸の長さが長くなっていると予想される。

a 軸方向は六角形の稜に対し平行であり、 a 軸を立てた振動写真およびつぎに記す Precession 写真から、 a 軸の周期は11.84 Åと求められた。 c 軸を立てた振動写真から c 軸の周期を求めようとしたが、 c 軸の周期が非常に長いのでこの振動写真から周期を求めることはやめて、Precession カメラを用い、結晶とフィルムまでの距離を10.0 cm として写真をとった。この Precession 写真から c 軸の周期を求めると95.11 Åとなり、ベンゼンおよびシクロヘキサンを含む結晶における c 軸の周期の約6倍となる。空間群は光学活性のキレート分子を含む結晶であること、およびさきに述べた Laue 写真の対称とここに得られた Precession 写真における $(00l)$ 反射の $l=6n$ 以下のものがすべて規則的に消滅していることから $P6_322-D_3^2$ または $P6_522-D_3^2$ と求められた。この空間群における一般位置の数は12であるが、単位格子中に18分子のキレート分子と12分子のメシチレン分子が存在

表4 結晶学定数

結晶系; 六方晶系
格子定数; $a=11.84 \pm 0.03 \text{ \AA}$, $c=95.11 \pm 0.1 \text{ \AA}$
Laue 対称; $6/mmm$
空間群; $P6_322-D_3^2$ または $P6_522-D_3^2$
単位格子中の分子数; 18 分子のキレート分子と 12 分子のメシチレン分子
密度; 実測値 1.20 g/cm^3 計算値 1.22 g/cm^3

するとして計算した密度は実測値とよく一致する。結晶学定数を表4に示す。

結晶中における分子の配列のようすはつぎのように推測される。この結晶の IR スペクトルがベンゼンおよびシクロヘキサンを含む結晶のそれとよく一致するので、キレート分子はやはり三量体を形成していると考えられる。また a 軸の周期がベンゼンを含む結晶の a 軸の周期とほとんど等しく、さらに c 軸の周期がベンゼンを含む結晶の c 軸の周期の約6倍であること、およびこの結晶の c 軸が6回のラセン軸であることから、単位格子の $1/6$ をとってつくられる $1/6$ 単位格子の結晶格子をつぎのようにしてつくり、この $1/6$ 単位格子を6回のラセンの対称で c 軸方向に積み重ねれば結晶の単位格子の構造ができる。

この $1/6$ 単位格子の大きさはベンゼンを含む結晶の単位格子の大きさとほぼ等しく、この中に三量体キレート分子が1分子と2分子のメシチレン分子が存在する。この $1/6$ 単位格子中の一般位置の数は2であるから、メシチレン分子は一般位置に存在し、また三量体キレート分子は特殊位置、すなわち2回軸上に存在する必要がある。ベンゼンを含む結晶の場合と比較して見ると、この $1/6$ 単位格子中における三量体キレート分子とメシチレン分子の配列の様相は、分子の充テンのみを考えるとベンゼンを含む結晶の場合とほとんど同様と推定されるが、結晶対称のためこの結晶中においては、三量体キレート分子が C_2-2 の対称のみを残していることになる。

三量体キレート分子と2分子のメシチレン分子をこの $1/6$ 単位格子中で、ベンゼンを含む結晶に同じく同様に配列させると、 $1/6$ 単位格子の対称性のため三量体キレート分子はその中心を6回ラセン軸が通るが2回の対称のみを残し、またメシチレン分子はその中心を3回ラセン軸が通るが一般位置にくる。この分子配列は $1/6$ 単位格子中の対称性を満足する。

このようにしてできた $1/6$ 単位格子を、さきに述べたように6回のラセンの操作、すなわち 6_1 または 6_5 の操作で c 軸方向に積み重ねれば結晶の単位格子ができ上がるのであるが、この単位格子の対称は空間群 $P6_322-D_3^2$ または $P6_522-D_3^2$ の対称を完全に満す。

2.3 n -ヘキサンを含む結晶

エフェドリン銅キレートと n -ヘキサンから再結晶すると菱形板状の赤紫色の結晶が得られる。この結晶は Laue 対称 mmm を示すから斜方晶系の結晶である。各結晶軸方向に軸立てした結晶を用い、X線の反射の消滅則を検討すると、この結晶の空間群は $P2_12_12_1-D_2^2$ であることが一義的に求められる。結晶軸は図2に示したように a, b 軸をとり、 c 軸は板状面に対し垂直にとった。表5に示すように、この結晶の元素分析値は6分子のキレート分子に対し1分子の n -ヘキサン分子の存在を示している。単位格子中にキレート分子が単量体として24分子、 n -ヘキサン分子が

図 2 結晶の外形と結晶軸のとり方
n-ヘキサンから再結晶した結晶

表 5 元素分析値, *n*-ヘキサンから再結晶した結晶

	C(%)	H(%)	N(%)	Cu(%)
分析値	62.49	7.560	6.422	15.15
計算値(1)	61.28	7.200	7.147	16.21
計算値(1)	62.07	7.524	6.894	15.64

注 (1); $(C_{10}H_{14}ON)_2Cu$ として

(2); $6(C_{10}H_{14}ON)_2Cu \cdot C_6H_{14}$ として

表 6 結晶学定数

結 晶; *n*-ヘキサンから再結晶

結 晶 系; 斜方晶系

格子定数; $a = 16.37 \pm 0.03 \text{ \AA}$, $b = 19.27 \pm 0.03 \text{ \AA}$,
 $c = 42.85 \pm 0.05 \text{ \AA}$

Laue 対称; *mmm*

空間群; $P2_12_12_1-D_2^2$

単位格子中の分子数; 24 分子のキレート分子と
4 分子の *n*-ヘキサン分子

密 度; 実測値 1.18 g/cm^3
計算値 1.20 g/cm^3

4 分子存在するとして計算される密度は実測値とよく一致する。結晶学定数を表 6 に示す。結晶の IR スペクトルは、ベンゼン、シクロヘキサン、メシチレンを含む結晶のそれとよく一致するので、この結晶中においてもキレートは三量体を形成していると考えられる。したがって単位格子中には 8 分子の三量体キレート分子と 4 分子の *n*-ヘキサン分子が存在することになる。空間群 $P2_12_12_1-D_2^2$ においては一般位置の数は 4 であるから、非対称単位は 2 分子の三量体キレート分子と 1 分子の *n*-ヘキサン分子となる。この結晶はベンゼンを含む結晶、およびさきに述べた 2 種の

結晶と異なり結晶系が斜方晶系であるため、結晶中における分子の配列についての推測は容易ではない。しかしこの結晶の *a* 軸の周期が、ベンゼンおよびシクロヘキサンを含む結晶における *c* 軸の周期に対応すると考えられるから、三量体キレート分子はこの方向で同一配向をしていると思われる。*b*, *c* 面内での三量体キレート分子の相互配置および *n*-ヘキサン分子の位置に関しては、以上の結果からは推測できない。

3 考 察

一般に分子間に水素結合をつくることのできる分子が、分子間水素結合をつくって結晶すると、結晶中における分子の充填が悪くなる。分子間水素結合形成のために有利な分子配置をとるために、分子の充填に不利な分子配置となるためである。さきに述べた 3 種の結晶および既報のベンゼンを含む結晶について考察してみると、結晶中においてはいずれの場合もキレート分子は分子間水素結合を形成して三量体キレート分子として結晶中に存在している。この三量体キレート分子のみで結晶化するには充填が悪くなるために、再結晶溶媒に用いられた溶媒分子を三量体キレート分子間の空間にとり入れて、充填をよくして結晶化するため、溶媒分子を含む結晶が得られるのであろう。結晶中に入った溶媒分子については、ベンゼン、シクロヘキサン、メシチレンは 3 回の対称をもつ分子であるが、三量体キレート分子が 3 回の対称をもつ分子であること、およびこれら溶媒分子を含む結晶がたがいに関連性のある空間群の結晶になることは興味あることである。3 回の対称をもたないトルエンを用いてエフェドリン銅キレートを再結晶すると、溶液の粘度が非常に高くなるまで結晶が析出せず、また析出する結晶も細い針状結晶であって、上述のものとは結晶の外形から異なっている。このトルエン溶液から得られる結晶については、現在までに単結晶が得られていないので、上述の結晶との比較はできない。また三量体キレート分子の分子間水素結合をこわすと考えられるアルコール系の溶液からも結晶化は困難である。*n*-ヘキサン分子は 3 回の対称をもたないので、結晶系は斜方晶系となってベンゼンなどを含む結晶との関連性はなくなるが、三量体キレート分子の分子間水素結合をこわすことがないので結晶化がよいのであろう。