UDC 615.778.47-011

72. 今戸佐太郎: 2-(Isonicotinoylhydrazono)propionic Acid の金属キレートにおける
理化学的研究 (第 2 報^{*1}) 熱天秤および X 線回折による結晶水の測定

Sataro Imado: Physicochemical Studies on 2-(Isonicotinoylhydrazono)propionic
Acid-Metal Chelates. II. Measurement of Hydrate by
Thermobalance and X-Ray Diffraction.

(Osaka Research Laboratory, Tanabe Seiyaku Co., Ltd.^{*2})

When 2-(isonicotinoylhydrazono)propionic acid, as a bidentate ligand, coordinates with metal ion with coordination number of 6, there is a possibility of the presence of coordinated water molecule. Therefore, measurement was carried out on the coordination compounds with the central atom having the coordination number of 4 and 6, using thermal balance and X-ray technique, and it was assumed that this is a simple water of crystallization.

The calcium(II) chelate comes in three kinds of crystal form, orthorhombic, triclinic, and spherulite. The orthorhombic crystal possesses seven molecules of water of crystallization and the other two forms, which are polymorphic, possess six moles of crystal water.

(Received June 27, 1960)

前報^{*1}で著者は 2-(isonicotinoylhydrazono)propionic acid (IP) の金属キレート化合物の製法, 性質, および構造について記載したがその際結晶水については言及しなかつた。これらキレートにおいては中心金属イオンが配位数 4 であるか 6 であるかによって, その含有する水分子が配位した水分子を含むものであるか, 単に結晶水のみであるかの差が生じる可能性がある。また配位子が 2 座配位子あるいは 3 座配位子のいずれであるかによっても相違が見出せることが予想される。つまり結晶水の検討はこれらキレートの構造を推定する上において有力な資料になると考えられる。能登等¹⁾は Ca^{2+} キレートについて熱分解測定を行ない 30° をすぎると水分の放出をはじめ, 70° までに完全に $4\text{H}_2\text{O}$ を失い, $70\sim 135^\circ$ までは徐々に, $135\sim 155^\circ$ では急速に水分を放出して, この間 2 分子に相当する結晶水を失う。さらに $155\sim 161^\circ$ まではやや安定し, 210° までに残り 1 分子の水を失い, 210° を過ぎると検体の分解を認めると記載しているがキレートとしての記載は全くない。

石英製スプリングバランスによる各キレート化合物の結晶水の測定 Fig. 1~3 に Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , および Zn^{2+} の各キレート化合物の脱水曲線を図示する。 Mn^{2+} キレートにおいては 50° より極めて徐々に水分を失い, 90° において急激に放出し, 110° で完了する。計算値 13.35%, 実験値 13.20% で 4 分子量の結晶水を失う。 Fe^{2+} キレートでは 100° までに 4 分子量の結晶水を失い, 140° までにと 1 分子量の結晶水を揮散する。計算値 13.33%, 実験値 13.35%。 Ba^{2+} キレートでは 130° で急激に大部分の結晶水を失い, 140° で分解をはじめ。計算値 14.08%, 実験値 13.00%。 Co^{2+} キレートは 110° までに急激に 3 分子量の結晶水を揮散し, $140\sim 180^\circ$ で 1 分子量の結晶水を放出する。計算値 13.26%, 実験値 13.20%。 Al^{3+} キレートでは 100° 付近までに 2 分子量の結晶水を失い, 140° までにつぎの 2 分子量の結晶水を失い, 180° で終わる。計算値 14.06%, 実験値 14.20%。 Zn^{2+} キレートは 60° 付近より急激に脱水されはじめ, 115° で 4 分子量の結晶水を放出して終わる。計算値 13.11%, 実験値 13.10%。

Ca^{2+} キレートの結晶水に関する X 線の所見 Ca^{2+} キレートは反応の際の条件, または再結晶の場合の pH, あるいは放冷して結晶を析出させるときの温度等の条件に鋭敏に影響されて結晶水の含有量の異なる種々の水和物が得られる。たとえば orthorhombic の美麗な結晶は 7 分子量の結晶水を, triclinic の結晶は 6 分子量の結晶水を有し, spherulite は triclinic と同様に 6 分子量の結晶水を含有している。したがって triclinic と spherulite は polymorphism の関係にあることを知った。spherulite の結晶は数回再結晶することによって tri-

*1 第 1 報: 本誌 81, 334(1961).

*2 Kashima-cho, Higashi-yodogawa-ku, Osaka.

1) 能登, 沢田, 佐藤, 福田: 田辺製薬研究年報 2, 53(1957).

Fig. 1. Dehydration Curves

— Mn^{2+} Chelate
 - - - Fe^{2+} Chelate

Fig. 2. Dehydration Curves

— Ba^{2+} Chelate
 - - - Co^{2+} Chelate

Fig. 3.
 Dehydration Curves

— Al^{3+} Chelate
 - - - Zn^{2+} Chelate

clinic を経て orthorhombic の結晶となるが、逆に orthorhombic より triclinic または spherulite にするには、酢酸 1 滴を加えて熱湯より再結すれば triclinic を経て spherulite に変化する。この際酢酸のかわりに Mn^{2+} の微量を使用してもこの変移は遂行される。

これら 3 種の結晶の X 線粉末図形を Fig. 4 に示す。(a) は orthorhombic, (b) は triclinic の結晶形に属するものであり、(c) は spherulite の pattern を示す。(a), (b), および (c) においては全く基本格子の異なるものであることが知られるが、(b) と (c) はその化学的組成は同一である。

なおこの triclinic と spherulite 両結晶の IR 吸収スペクトルを Fig. 5 に示す。この図でわずかの吸収帯の移動の差は polymorphic form の寄与のためであると推定される。また spherulite の吸収帯の方が多いことが観察されたが、これは対称が triclinic に比し低いためであると考えられる。

Fig. 4. X-Ray Diffraction Powder Patterns of Ca^{2+} Chelates

a) Orthorhombic, b) Triclinic, c) Spherulite,
 d) When orthorhombic crystal is heated at 72° .
 e) When orthorhombic crystal is heated at 102° .

Fig. 5.

Infrared Absorption Spectra of Ca^{2+} Chelates

— Triclinic - - - - Spherulite

Fig. 4 の (d) と (e) は 7 分子量の結晶水を有する orthorhombic のキレートを 72° および 102° で脱水した際の粉末図形であるが、図に示されるように脱水されるにつれて基本格子を異にし、終りにはハローを示すにすぎない。この脱水した試料を吸湿させてももはや原系の pattern を示さなかつた。これは脱水されたために非晶質化したためであつて、このものを水で再結晶を繰り返すと再び (a) の pattern を示すことから、脱水によって変態をおこすことを意味する。

以上のような性質を有するためにその正確な組成および分子量を知る目的で単結晶を製し分析を行なつたが、X 線的方法によつても容易に正確に測定することができた。ただし spherulite の分子量は元素分析により確認し、ここに述べる X 線的方法によらなかつた。まず orthorhombic および triclinic の図形を Fig. 6 に示す。

Fig. 6.

 Ca^{2+} Chelate Crystals

この結晶の軸角は、つぎのとおりである。orthorhombic; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, triclinic; $\alpha=91\pm 2^\circ$, $\beta=128\pm 2^\circ$, $\gamma=83\pm 2^\circ$. つぎにこれらの結晶について immersion method を利用して xylene および bromoform 混液中で密度を測定した結果, orthorhombic; $\rho=1.436 \text{ g/cc}$, triclinic; $\rho=1.436 \text{ g/cc}$ の値を得た。つぎに各結晶の振動写真より各軸の周期を測定し、上記軸角を利用して単位格子の容積を算出した。なお軸角の測定は微視的に行なつた。

Orthorhombic

$$\begin{aligned} a &= 18.6 \text{ \AA} \\ b &= 24.4 \text{ \AA} \\ c &= 11.8 \text{ \AA} \\ V &= a \times b \times c \\ &= 5354.8 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Triclinic

$$\begin{aligned} a &= 10.1 \text{ \AA} \\ b &= 17.7 \text{ \AA} \\ c &= 9.0 \text{ \AA} \\ V &= abc \times \\ &\quad \sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma - 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma} \\ &= 2585.8 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

以上の結果を次式に代入することによつて単位格子中の化学単位数 Z を知ることができる。

$$Z = \frac{\rho abc \times \text{Avogadro's number}}{\text{molecular weight}}$$

orthorhombic; $Z=7.996 \approx 8$, triclinic; $Z=3.87 \approx 4$. しかし単位格子内に含まれる化学単位数は整数でなければならないので orthorhombic; $Z=8$, triclinic; $Z=4$ である. したがってそれぞれの化学単位数 Z を前記の式に代入して密度および分子量を算出すれば orthorhombic; $\rho=1.436$ g/cc, $MW=579.1$ (計算値 578.57), triclinic; $\rho=1.434$ g/cc, $MW=560.9$ (計算値 560.6) となり, 理論値とよく一致し orthorhombic においては $7 \text{ H}_2\text{O}$ の結晶水を, triclinic では $6 \text{ H}_2\text{O}$ の結晶水を有することが判明した.

考 察

一般に配位結合した水分子は水素結合した結晶水よりも強固な結合をしているために脱水し難いとされているが, この場合は殆んど同時に全部の結晶水が脱水され, 配位した水分子の存在は一応否定された. また X 線の所見においても脱水した際に粉末図形において変態の存在を示すが, 熱湯中で再結することによつて原系の結晶系にもどることから, 錯体自体が分解していないことを示し, この点からも配位した水分子の存在は否定された. なお Ca^{2+} キレートにおいては実験値および計算値が分子量, 密度および化学単位数において一致することから, $[(\text{IP})_2\text{Ca}(\text{H})]$ $6\sim 7 \text{ H}_2\text{O}$ 型のキレートの存在が確認された. したがって第 1 報で述べたキレートの構造を肯定して誤りのないものと思われる.

実 験 の 部

熱天秤による測定 石英製スプリングバランスを使用し, スプリングの伸びを読み取り顕微鏡によつて $1/100$ mm まで測定した. 加熱装置は変圧器で各温度ごとに一定に保つた. 試料はよく粉碎して石英製の籠に約 0.1 g を入れ, スプリングの下端に装着してのち石英筒中に入れ吊下し測定した.

赤外部吸収スペクトルの測定 Perkin-Elmer Model 21 double-beam recording infrared spectrophotometer (NaCl prism) を使用し Nujol mull で行なつた.

X 線の測定 結晶の軸角は日本光学製偏光顕微鏡で行なつた. 振動写真は理学電機製振動法カメラ (カメラ半径 34.83 mm) を使用し, Cu 対陰極, 14 mA, 30 KVP, 15 min 露出で撮影した.

粉末法による測定は Cu 対陰極, 14 mA, 30 KVP, 露出時間 1 hr で半径 28.65 mm の Debye-Sherrer の粉末法カメラを使用し, Ni フィルターを装着して $K\alpha$ 線で撮影した. 強度は標準楔を用い目測で行なつた. X 線発生装置は理学電機製を使用し X 線管は理学電機製開放型または Philips 製封入管を使用した.

Ca^{2+} キレートにおける triclinic および spherulite 結晶 元素分析値は triclinic においては計算値 C 38.57 , H 5.00 , N 15.00 , 実験値 C 38.65 , H 5.10 , N 14.81 , spherulite においては計算値 C 38.57 , H 5.00 , N 15.00 , 実験値 C 38.86 , H 5.23 , N 14.99 であり, いずれも同一の分子量を有している.

田辺製薬株式会社大阪研究所