UDC 547.466.2-386 : 546.56 : 537.531[535.4]

172. 今戸佐太郎：アミノ酸金属キレートの研究 (第3報^{*1}) N-Ethylidene-DL-threonine 銅キレートの多形と X 線の測定

Sataro Imado : Studies on Metal-Amino Acid Chelates. III.
X-Ray Studies on Polymorphism of Copper-N-Ethylidene-DL-threonine Chelate.

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

trans-Bis(N-ethylidene-DL-threoninato)copper(II) dihydrate comes in α - and β -form crystals, both melting at 202~203° with decomposition. The α -form crystal is a monoclinic holohedral class and the β -form crystal belongs to the triclinic holohedral class, the α -form crystal having C_{2h} -2/m and β -form, C_1 -1. These crystals were proved to be polymorphic forms by their comparative examination through X-ray powder and chemical methods.

(Received September 14, 1960)

著者等は第 1, 2 報^{*1,1)} で N-ethylidene-DL-threonine の 2 分子を配位子とする Cu(II) キレートについて、主に熱天秤および IR スペクトルを利用してその性質および構造について究明した。その結果 bis(N-ethylidene-DL-threoninato)-Cu(II) dihydrate の構造が推定された。またこのキレートには α および β 結晶の存在することを確認した。そこで著者はこれら両結晶の性質をなお一層明確にする目的で、それら両結晶の格子常数の変化を X 線粉末法により測定し検討することを試みた。また脱水操作および化学的定量法をあわせ用い適確な判断をくだす資料とした。

α および β 結晶の形態 α および β 結晶は全く結晶形態を異にし、Fig. 1 に示すように α 結晶は単斜晶系完面像晶族 (monoclinic holohedral class) に、また β 結晶は三斜晶系完面像晶族 (triclinic holohedral class) に属することが判明した。したがってそれぞれの晶族は α 結晶では C_{2h} -2/m で、 β 結晶では C_1 -1 で示される。 α 結晶は (100) 面のよく発達した結晶で、その 3 軸の周期および軸角は $a \approx b \approx c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \approx 90^\circ$ であつて強い多色性 (青↔緑) を示し、結晶構造に著しい異方性が存在することを暗示している。

一方 β 結晶は C 軸方向によくのびた (100) 面の発達した結晶であつて、強い多色性 (青↔緑) を有し、対称要

Fig. 1.

Planes, Interfacial Angles, and Pleochroisms of the α - and β -Form Crystals

*1 第2報：本誌 81, 824(1961).

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

1) 佐藤, 高橋, 今戸, 杉本：本誌 81, 819(1961).

素は対称心のみであつて、(100), (010) 面に平行に著しい劈開を示す。この劈開の存在はその面に垂直な方向に弱い構造を思わせる。その3軸の周期および軸角は $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ である。結晶は空气中に放置すると劈開の方向に多数の亀裂を生じて崩壊し、単結晶のまま保つことができない。そのためメタノール溶媒中より取り出した単結晶は直ちにワセリンでコーティングして保護する必要がある。このようにすると一週間は安定に保存できる。

α および β 結晶の X 線粉末図形 α および β 結晶がそれぞれ結晶系を異にすることを知つたが、X 線粉末図形も当然異なり、基本格子を全く異にすることが考えられる。このことは Fig. 2-(3), (4) に示すごとく明らかである。これら両結晶の3軸の周期は振動写真より求め、軸角は顕微鏡的に測定しつぎの結果を得た。

α -crystal	β -crystal
$a(\text{\AA})$ 11.41	9.90
$b(\text{\AA})$ 7.26	8.91
$c(\text{\AA})$ 10.63	5.54
α 90°	$102 \pm 2^\circ$
β $100 \pm 2^\circ$	$100 \pm 2^\circ$
γ 90°	$74 \pm 2^\circ$

α 結晶についてはよく知られた計算式 (1) より計算し、その粉末図形に指数を付すことができた。

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} + \frac{k^2}{b^2}}} \quad (1)$$

計算値および実測値との比較を Table I に示す。この結果よりすでに求めた格子常数が妥当であることが立証できた。

Fig. 2. X-Ray Powder Diffraction Diagrams

- (1) Glycine copper salt; (2) Threonine copper salt; (3) α -Form crystal;
 (4) β -Form crystal; (5) α -Form crystal (anhydrous);
 (6) β -Form crystal (anhydrous); (7) Decomposed substance
 (all taken with copper $K\alpha$ radiation)

Table I. Interplanar Spacings and Intensity Values of α -Crystal

hkl	d			hkl	d		
	Calcd. (Å)	Observed (Å)	I/I ₁		Calcd. (Å)	Observed (Å)	I/I ₁
110	6.09	6.08	1.00	401	2.70	2.73	0.05
200	5.62	5.51	0.46	004	2.62	2.60	0.12
002	5.24	5.28	0.61	030	2.42	2.44	0.19
102	5.09	5.10	0.46	130	2.36	2.32	0.04
012	4.24	4.18	0.46	500	2.24	2.24	0.04
202	3.53	3.54	0.26	230	2.22	2.20	0.04
310	3.33	3.30	0.08	510	2.14	2.14	0.19
121	3.18	3.15	0.69	303	2.08	2.07	0.06
220	3.02	3.03	0.06	330	2.03	2.03	0.06
022	2.99	2.95	0.06	040	1.81	1.81	0.08
400	2.80	2.82	0.05	006	1.74	1.71	0.08

以上述べた α , β 結晶の結晶学的および物理化学的諸性質を Table II に示す。

Table II. Properties of α - and β -Crystals

	α -Crystal	β -Crystal
Formation	Crystallization from MeOH	Slow crystallization from MeOH added trace of AcOH
m, p. °C (decomp.)	202~203	202~203
Formula	C ₁₂ H ₂₄ O ₈ N ₂ Cu	C ₁₂ H ₂₄ O ₈ N ₂ Cu
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Unit cell	$a(\text{Å})$ 11.41, $b(\text{Å})$ 7.26, $c(\text{Å})$ 10.63, α 90°, β 100±2°, γ 90°	$a(\text{Å})$ 9.90, $b(\text{Å})$ 8.91, $c(\text{Å})$ 5.54, α 102±2°, β 100±2°, γ 74±2°
Spacings $d(\text{Å})$	6.08, 5.51, 5.28, 5.10, 4.18, 3.54, 3.30, 3.15, 3.03, 2.95, 2.82, 2.73, 2.60, 2.44, 2.32, 2.24, 2.20, 2.14, 2.07, 2.03, 1.81, 1.71	7.48, 6.01, 5.39, 4.88, 3.65, 3.47, 3.22, 2.99, 2.73, 2.53, 2.29, 2.13, 2.00

α および β 結晶の加熱による変化 α 結晶 (アセトアルデヒドの含量 22.4%) を常圧 150° で加熱脱水すれば Fig. 2-(5) に示す粉末図形が得られるが, 150° に保つて脱水した際の減失量は 4 時間で 9.44%, 7 時間で 9.9%, 10 時間で 10.2%, 14 時間で 10.2% と一定になった。これは丁度 2 mol の水分子が脱水されたときの理論値に近似し, 無水物中のアセトアルデヒドの含量は 24.85% となり理論値 25.01% に一致する。この無水物を空气中に放置して吸湿させたものの粉末図形は Fig. 2-(3) に一致することより, この結晶には結晶水が存在することがわかる。なおこの無水物を 200° で 2 時間加熱すれば分解し, その粉末図形は Fig. 2-(7) に示すように金属銅の図形を示した。

一方 β 結晶 (アセトアルデヒドの含量 22.6%) は常圧, 150° で加熱脱水した際, 3 時間で 11.07%, 8 時間で 11.8%, 12 時間に 11.8% 脱水されて恒量となり, この無水物のアセトアルデヒドを定量した結果, 24.68% で無水物中のアセトアルデヒドの計算値 25.01% に近似する。このものの粉末図形は Fig. 2-(6) に示す。本物質をさらに 180° で 2 時間加熱すれば分解して α 結晶の場合と同一の金属銅の粉末図形をあたえた (Fig. 2-(7))。

以上のように α および β 結晶とも明らかに 2 分子量の結晶水を有し, なおアセトアルデヒドが結合していることが判明した。しかも無水物をさらに高温で加熱分解すれば酸化銅でなく金属銅が遊離する。このことは分解する際にアセトアルデヒドが遊離するために銅が酸化されるのを妨げる結果と推定される。

以上の実験においては吸湿などの懸念もあるので, 一定の温度および雰囲気中で連続的に, かつ迅速, 正確にその変化の状態を知る目的で X 線高温カメラにより加熱しながら撮影した写真を Plate 1 に示す。この写真は粉末試料を細い白金線に付着させて撮影したために白金線の回折線が混入しているが検体の回折線と重複していない。またできるだけ強い X 線を用い, 迅速に撮影するために Cu-K 線を使用し, Ni フィルターを装着しなかつたので K β 線による回折線があらわれ図形が複雑であるが, その変化の状態はこの写真より明瞭に知ることができ Fig. 2 と全く同一の結果が得られた。

Plate 1. X-Ray Powder Photograms taken at Different Temperatures
(a) α -Form, (b) β -Form. Unfiltered Cu radiation,
Camera diameter 77.4 mm.

以上述べた α および β 態相互間の互変性および加熱による変化の状態を Chart 1 に一括して示す。

Numbers in parentheses correspond to those in Fig. 2.

なお α および β 結晶とも P_2O_5 上で減圧乾燥する場合も 72 時間で恒量に達し、2 mol の結晶水を失わない Chart 1 と同一の結果が得られた。

考 察

本報および第 1, 2 報^{*1,1)}より考察すると、 α および β 態は単にその結晶化の際の条件によつて結晶構造に差異を生ずるものであつて、多形現象 (polymorphism) であることが推定される。すなわちこれら多形の結晶のうち β 態は希薄メタノール中で再結晶する際に容易に α 態になり、 α 態は無水メタノール中かまたは痕跡の酢酸存在下で無水メタノール中で再結晶すれば β 態となる。また α および β 態ともその無水物の回折線は全く異なるが、空气中に放置して吸湿させると α 態無水物は α 態結晶二水化物の回折線を示すが、 β 態無水物は吸湿して β 態二水化物の回折線を示さず、 α 態結晶二水化物の回折線を示す。またこれを再び脱水しても β 態無水物の回折線を示さない。このことより β 態は α 態に対して準安定な状態であることがわかる。また pH がこれらの多形現象に影響するが、スレオニン銅キレートにアセトアルデヒドを作用させる際も pH のわずかの差によつて Schiff 塩基の生成に差異を与えるように思われる。pH による Schiff 塩基生成の難易と多形現象との間に何等かの関連性があるように思われるがなお検討の必要がある。つぎに *cis*, *trans* の 2 異性体の可能性が考えられるが、第 2 報¹⁾に記した IR スペクトル測定の結果からそれら両結晶の吸収帯の様相に差異がみられない点より立体異性体の存在は否定される²⁾。

2) A. J. Saraceno, *et al.*: J. Am. Chem. Soc. 80, 5018(1958).

実 験 の 部

α および β 結晶の光学的測定 日本光学製偏光顕微鏡 POH 型を使用して測定した。

X 線粉末法による測定 理学電機製粉末法カメラ (内装式, カメラ半径 $R=44.83$ mm) を使用し, 試料はテレックスの毛細管に充填して撮影した。なお脱水試料についてはできるだけ速やかに充填して密閉し撮影した。X 線源は理学電機製 D-3F 型強力 X 線回折装置を用い, X 線管は Philip 製を用いて Cu-K α , 35 KVP, 15 mA で 30 min 露出した。collimator は 1 mm 直径の pinhole を使用し, 強度は標準濃淡楔により目測した。

X 線高温カメラは理学電機製 (カメラ半径 $R=38.7$ mm) を用い, Cu-K, 40 KVP, 20 mA, 45 min 露出で 50, 80, 100, 150, 180° の各温度で階段的に測定した。全測定時間は約 3 hr を要した。collimator は直径 1 mm のものを用いた。試料は白金線にコロジオンで付着させ, 直径約 0.8~1.2 mm の磁製管に装着して測定した。Ni フィルターは測定を迅速に行なう意味で使用しなかつた。

振動法による 3 軸の周期の測定 振動法カメラ (カメラ半径 $R=34.83$ mm) は理学電機製を用い, Cu-K 線を使用し, 35 KVP, 15 mA で 15 min 露出を行なつた。また 30° の振動範囲で撮影した。

アセトアルデヒドの定量 bis(N-ethylidene-DL-threoninato)-Cu(II) 0.2 g を水 30 cc とともに 100 cc のケールダール蒸留フラスコに入れ, 4 N H₂SO₄ 30 cc を加え, 約 30 min 水蒸気蒸留, 留液は 0.1 N NaHSO₃ 30 cc を入れ氷冷した受器中に採取。蒸留終了後, 留液を 10° で 30 min 放置後, 常法により 1% 股粉液を指示薬として 0.1 N I₂ 液で滴定。

終りに御指導御鞭撻を賜わつた東大物性研究所 斎藤喜彦教授ならびに京大薬学部 掛見喜一郎教授, 宇野豊三教授に感謝します。

田辺製薬株式会社大阪研究所

UDC 547.466.2-386 : 546.56 : 541.6 : 548.7

173. 今戸佐太郎: アミノ酸金属キレートの研究 (第 4 報^{*1}) N-Ethylidene-DL-threonine 銅キレート (α 態) の結晶および分子構造

Sataro Imado: Studies on Metal-Amino Acid Chelates. IV. The Crystal and Molecular Structure of Copper-N-Ethylidene-DL-threonine Chelate (α -Form).

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

In order to determine the structure of *trans*-bis(N-ethylidene-DL-threoninato)copper (II) dihydrate (α -form), X-ray crystal analysis was carried out on a single crystal, chiefly on (010) face, using Patterson and Fourier projection. This crystal has two molecules in unit lattice, is a monoclinic, and its space group is $P_{21/c}$. The dimensions of the monoclinic cell are: $a=11.41$ Å, $b=7.26$ Å, $c=10.63$ Å, $\beta=100^\circ$. From the electron density projection obtained from structural analysis, this chelate was found to have OH and COOH groups coordinating to the copper atom in a square planar and its ligand is a Schiff base with N-ethylidene group.

(Received September 14, 1960)

さきに著者等¹⁾は N-ethylidene-DL-threonine を配位子とする 2 価の銅キレートについてその構造を推定し, これらキレートには α および β 結晶が存在し, それらは polymorphic form であることを確認した。しかしながらなおその構造を確認するには充分とはいえない。それは中心金属イオンである銅イオンを除くことによつてこのキレートを構成している配位子の N-ethylidene-DL-threonine を単離することができず, この配位子も同時にアセトアルデヒドと DL-スレオニンとに分解するために配位子の構造を化学的に究明することが不可能であつたからである。そこで著者は α 態キレートの構造を明確にする意味でこのキレートについて, 2 次元 Fourier

^{*1} 第 3 報: 本誌 81, 828(1961)。

1) 佐藤, 他: 本誌 81, 824(1961)。

^{*2} Kashima-cho, Higashi-yodogawa-ku, Osaka.