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).

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

1) 佐藤, 他: 本誌 81, 824(1961).

級数法による結晶解析を行ない、目的を達することができた。Shoemaker 等²⁾は L_s -スレオニンについて X 線結晶解析を行なっている。

著者はこの解析の結果を参考にして、この Cu(II) キレート原子間距離および原子価角に適用し解析を行なった。Cu-O 間の距離は Koyama 等³⁾の bis-acetylacetonate-Cu(II) の解析結果を適用し 1.95~1.96 Å を仮定して結晶解析を行なった。

α 態結晶の結晶学的諸数値 bis(N-ethylidene-DL-threoninato)-Cu(II) dihydrate $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_2\text{Cu}$, M. W. 387.88; mp 202~203°(decomp), 単斜晶系, $a=11.41$ Å, $b=7.26$ Å, $c=10.63$ Å, $\beta=100^\circ$, d 計算値 1.486 ($z=2$ として計算)^{*3} 実測値 1.512; absent spectra, (hkl) においては全部の反射が出現し, ($h0l$) においては l が奇数の場合の反射が消滅し, ($0k0$) では k が奇数の場合消滅している。したがって空間群は $C_{2h}^2-P_{21/c}$ であることが判明した。

なおこの空間群と単位格子中の銅原子数より銅イオンは特殊同価位置にあり, 対称心上にあることが結論されるので分子は対称心を有していることがわかる。故にこのキレートにおいては配位子は *trans* に配位していることが知られる。単位格子の容積 V は 867.2 Å³ であつて単位格子中に含まれる化学単位数 $z=2$ である。したがって単位格子中の電子数 $F(000)$ は 358 と計算された。

単結晶はメタノールで再結して析出した(100)面のよく発達した青緑色板状晶をメタノール中より取り出し, ワセリンでコーティングして使用した。その大きさは約 $0.1 \times 0.5 \times 1.0$ mm でそのまま X 線結晶解析に用いた。

構造解析 Weissenberg 写真より得られた反射強度は, (010), (001) 面について標準濃淡映を使用して目測で測定した。(010) 軸のまわりの Weissenberg 写真において観測された反射の数は $\sin \theta=0.99$ まで記録され 298 であつて, 全部の反射の数は 316 である。この観測された反射の強度は約 800 から 1 までであつて, それぞれ平均して 149 箇の反射を用いて構造解析を行なった。この構造解析においては α 態キレートの化学構造を知ることが主目的であるので, まず 2 次元 Fourier 級数法をもちいて (010) 面上に投影をおこない, つぎに電子密度投影図を作成した。(001) 面上の投影は便宜上 Patterson 投影のみにとどめた。Patterson 投影の $P(UV)$ および $P(UW)$ は (1), (2) 式によつておこなつた⁴⁾。

$$P(UV) = \sum_{-\infty}^{\infty} h \sum_{-\infty}^{\infty} k |F_{(hko)}|^2 \cos 2\pi(hU + kV) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$P(UW) = \sum_{-\infty}^{\infty} h \sum_{-\infty}^{\infty} l |F_{(h0l)}|^2 \cos 2\pi(hU + lW) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$P(UW)$ の Patterson 投影は Beavers-Lipson strip を用い, 単位格子の各周期の $\frac{1}{2}$ の点までを 30 等分して各等分点について計算した。この Patterson 図より得られた原子間ベクトル分布に関する知識は, このキレートの配位状態をよく説明してほとんどそのまま後述する構造因子の計算に利用できた。ことに原点付近にあらわれる原子間ベクトルは原点にある銅原子の周囲に配位した酸素原子の位置を知るための有力な手がかりとなつた。また一方 $P(UV)$ の投影においては各対称心上に銅原子が存在することをよくあらわしている (Fig. 1)。

Fig. 1.
Patterson Projection of Unit Cell
of *trans*-Bis(N-ethylidene-DL-
threoninato)-Cu(II) along
the (001) Axis; Contours
at Arbitrary Intervals

*3 z は単位格子中の化学単位数。

2) D. P. Shoemaker, *et al.*: J. Am. Chem. Soc. **72**, 2328(1950).

3) H. Koyama, Y. Saito, H. Kuroya: J. Inst. Polytechnics, Osaka City Univ. **4**, 43(1953).

4) A. L. Patterson: Z. Krist. **90**, 517(1935).

(010) 軸にそつて投影した最初の Fourier 合成は各反射の符号をすべて正として計算し、つぎに Patterson 図より仮定される位置に銅原子のまわりの酸素原子をこの Fourier 投影図上にとり構造因子の計算を行ない、つぎ

Fig. 2. Observed (solid line) and Calculated (dotted line) Structure Factors

Fig. 3.
Electron-density Distribution projected on [010], showing One Asymmetric Unit.

Contours at every $2\text{e}\cdot\text{\AA}^{-2}$ round copper, $1\text{e}\cdot\text{\AA}^{-2}$ elsewhere; $1\text{e}\cdot\text{\AA}^{-2}$ contour broken, zero contour omitted. The peak near the oxygen atom is "ghost." The significant electron density maxima in this map are due to hydrogen atoms.

の Fourier の合成の際は窒素、炭素および結晶水の酸素原子の位置を仮定して構造因子の計算を行なった後、それぞれの符号を各反射の F_0 に付して Fourier 合成を行なって各原子の位置を最終的に決定した。構造因子は $\cos 2\pi(hx + lz)$ の等高線図表によつて計算した。この際使用した温度因子は $B=2.5$ である。以上の結果 ($h0l$) の反射については F_0 および F_c の値のかなりよい一致をみた (Fig. 2). $R_{(h0l)} = \Sigma |F_0(h0l)| - |F_c(h0l)| / \Sigma |F_0(h0l)| = 0.269$ である。Fig. 3 に電子密度投影図を示す。

この電子密度投影図は asymmetric unit のみを示した。各電子密度の極大位置にはそれぞれの原子が位置している。以上の結果より Fig. 4 が得られ、これは結晶構造の (010) 面に対する投影である。

Fig. 4.

View of the Structure in Projection down the (010) Axis, Showing One Unit Cell

Fig. 5.

Packing Drawing of Molecular Layers viewed along the (010) Axis

この Fig. 4 および Fig. 1 に示す (001) 軸に平行に投影した Patterson 図を参考にして模型を作製した際、結晶水は OH 基と COOH 基の酸素原子の中間に位置してそれぞれの酸素原子より 約 2.7 Å 離れて存在することより、O—H...O 型水素結合を作つて安定化していることが予想された。Fig. 4 に点線で示されているのが水素結合の方向である。なおこの図にみられるように、銅原子、酸素原子および $>C=N-$ 基はほとんど (100) 軸方向にならんで横たわっているがこのような結晶構造の異方性のために結晶が強い多色性を示すのである。Fig. 5 にこのキレート分子を単位格子中に充填した模様を示す。この図で炭素、窒素および酸素原子はそれぞれ van der Waals 半径 2.0, 1.8 および 1.35 Å でえがいた。これよりキレート分子は合理的に単位格子中に充填されることが知られる。なお結晶水と OH 基および COOH 基との関係もこの図より知ることができるであろう。

Fig. 6.

Arrangement of Cu-O₄ Planes