

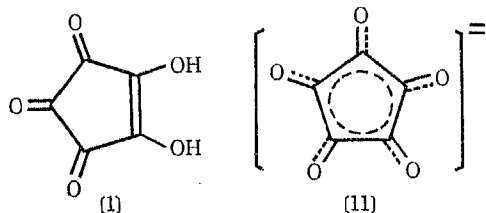
クロロン酸カルシウム $\text{CaC}_5\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造*

竹原 昭**・横井政時**・窪田衛二**

Akira TAKEHARA, Masatoki YOKOI and Eiji KUBOTA: The Crystal Structure of Calcium Croconate, $\text{CaC}_5\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

(1959年9月20日受理)

クロロン酸 $\text{H}_2\text{C}_5\text{O}_5$ については最近名古屋大学の山田⁽¹⁾氏の詳しい研究結果があり、赤外線吸収スペクトル、双極子能率等から下図の如き構造が与えられている。



[I] クロロン酸 [II] クロロン酸イオン

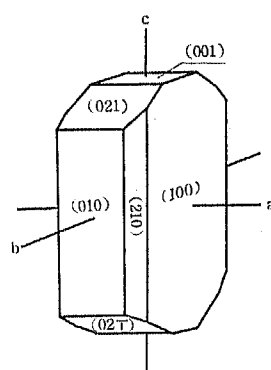
吾々はこのクロロン酸基イオンの構造をきめることと金属イオンにクロロン酸基イオンの五員環がどのように配位しているかに興味をもち金属塩の結晶構造解析を試みた。先ず銅塩について解析を行つたが、それは既報の如く銅原子の位置を推定するにとどまつた。次に行つたカルシウム塩については ab -面投影、 bc -面投影によりクロロン酸イオンの五員環及び Ca に配位する O 原子等大体に於て好ましい結果が得られたのでここに報告する。

実 験

単結晶⁽¹⁾ 山田氏の報文に従つてグリオキサールより出発し、クロロン酸カリウムを合成し、その水溶液に計算量の硝酸カルシウム水溶液を加え、濃縮した後低温で析出したカルシウム塩を再結晶により精製した。単結晶は飽和水溶液を放置して得た。単結晶は黄色で次の如き外

* 本研究は日本化学会第12年会に於て発表 (1959年4月京都)

** 信州大学繊維学部



第1図 結晶外形

c 軸回転 断面
 $0.15 \times 0.19\text{mm}^2$
 a 軸回転 断面 $0.70 \times 0.43\text{mm}^2$

形を有する。

構造解析 使用した X 線は $\text{Cu K}\alpha$ 線で 15° づつの振動写真によりマルチプルフィルム法で5枚重ね、廻折斑点の強度は目測によつた。 $(\lambda = 1.542\text{\AA})$ 吸収の補正は省略した。(結晶の大きさ

構造決定

クロロン酸カルシウムの結晶は単位格子の大きさ $a = 14.7\text{\AA}$, $b = 15.8\text{\AA}$, $c = 6.2\text{\AA}$ であり、対称性、消滅則より空間群は斜方晶系の $D_{2h}^{15}-Pbca$ である。

消滅則 $hkO \dots \dots h = 2n$ のみ出現

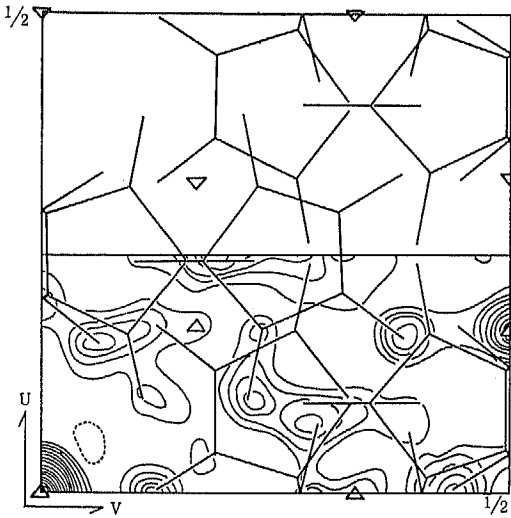
$hOl \dots \dots l = 2n$ //

$OkI \dots \dots k = 2n$ //

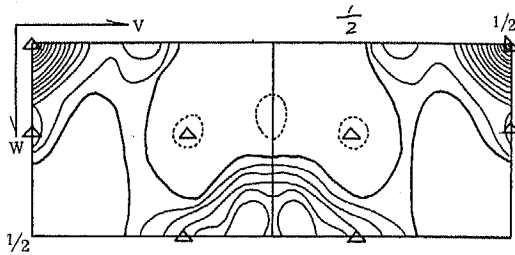
この結晶の比重 (吾々の測定は $\text{CHBr}_3\text{-CCl}_4$ 重液による浮遊法)⁽³⁾ 1.97, 分子量 (古い文献にある如く $\text{CaC}_5\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ として234), 単位格子の大きさより計算すると単位格子中には8分子のクロロン酸カルシウムが存在する。空間群 $D_{2h}^{15}-Pbca$ には一般同価位置が8ヶあるから、その1ヶがクロロン酸カルシウム1分子に対応すると考えてよい。これをもとに (hkO) 面反射, (OkI) 面反射の斑点の廻折強度より Patterson 合成, Fourier 合成を行い、電子密度投影図を求めた。

Patterson 図より Ca の座標及びクロロン酸イオンの五

員環の様相が推定された。Fourier 図は Patterson 図で求めたCa, クロロン酸イオンの座標より構造因子の符号を決めて、その座標値は数回補正していったものである。補正は Trial and Error-method, $(F_o - F_c)$ 合成による。



第2図 ab面 Patterson図

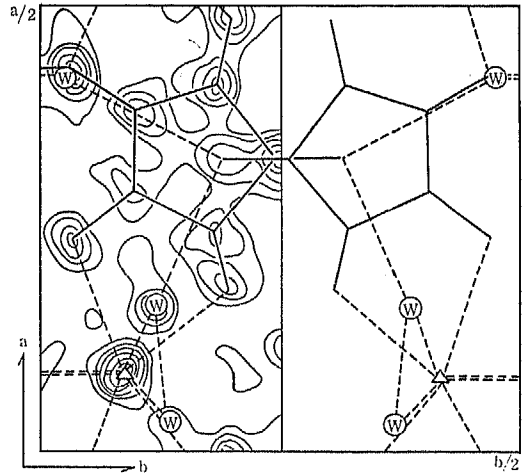


第3図 bc面 Patterson図

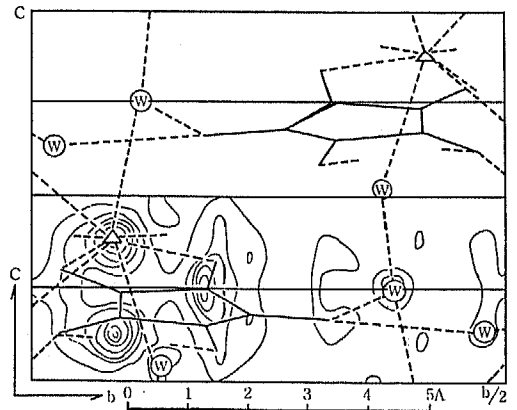
Ca 原子と各原子のベクトル。
 \triangle 印はCa原子, 五角形はクロロン酸イオンを示す。

現在のところ Reliability factor は両軸共36%* を多少下まわるところである。この投影図にもとづき不充分ながら組立てた原子配置図より原子間距離を求めてみる。

* 表1より求めたR-factorである。表1の F_{calc} は図4, 図5を得る前の段階の値である。図4・図5のR-factorはこの値より大分良くなっているものと思われる。



第4図 ab面電子密度投影図



第5図 bc面電子密度投影図

\triangle 印……Ca原子
 \cap 印……クロロン酸イオン
 \textcircled{W} 印……結晶水のO原子
 等高線の間隔は任意

○クロロン酸 $\text{C}-\text{C}$ 1.4Å
 $\text{C}-\text{O}$ 1.2Å) (略正五角形)

○Ca に配位するO原子は8ヶでCaよりの距離は大抵2.5~2.7Åである。このO原子は歪んだ十二面体の頂点に位置する。(第7図参照)

○クロロン酸のO原子と結晶水のO原子間の水素結合は2.7~2.8Å

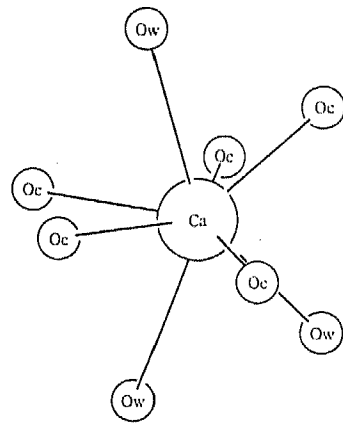
構造因子
表1 実測値と計算値の比較

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F</i> _{obs}	<i>F</i> _{calc}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F</i> _{obs}	<i>F</i> _{calc}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F</i> _{obs}	<i>F</i> _{calc}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F</i> _{obs}	<i>F</i> _{calc}
0	2	0	—	1	4	14	0	—	3	10	1	0	—	0	16	0	0	—	6
0	4	0	8	11	4	15	0	6	4	10	2	0	—	3	16	1	0	—	0
0	6	0	6	4	4	16	0	—	3	10	3	0	8	5	16	2	0	—	4
0	8	0	11	13	4	17	0	4	1	10	4	0	—	1	16	3	0	—	1
0	10	0	11	10	6	0	0	14	14	10	5	0	—	1	16	4	0	3	3
0	12	0	—	3	6	1	0	3	3	10	6	0	7	7	16	5	0	—	1
0	14	0	4	3	6	2	0	21	24	10	7	0	10	8	16	6	0	3	5
0	16	0	—	1	6	3	0	—	2	10	8	0	7	5	16	7	0	3	7
0	18	0	9	7	6	4	0	—	2	10	9	0	12	12	16	8	0	—	1
2	0	0	—	1	6	5	0	5	3	10	10	0	7	5	16	9	0	4	1
2	1	0	3	3	6	6	0	4	6	10	11	0	—	2	16	10	0	—	1
2	2	0	8	8	6	7	0	—	2	10	12	0	5	4	16	11	0	3	2
2	3	0	11	15	6	8	0	8	13	10	13	0	—	1	18	0	0	—	3
2	4	0	4	1	6	9	0	4	4	10	14	0	3	4	18	1	0	—	2
2	5	0	6	0	6	10	0	7	1	10	15	0	3	4	18	2	0	3	2
2	6	0	—	2	6	11	0	—	1	12	0	0	17	15	0	2	0	5	2
2	7	0	13	15	6	12	0	7	11	12	1	0	—	5	0	4	0	11	5
2	8	0	—	3	6	13	0	—	2	12	2	0	—	1	0	6	0	10	10
2	9	0	10	7	6	14	0	—	2	12	3	0	—	2	0	8	0	23	20
2	10	0	—	0	6	15	0	—	0	12	4	0	—	4	0	10	0	16	16
2	11	0	5	7	6	16	0	5	2	12	5	0	—	2	0	12	0	—	3
2	12	0	—	1	6	17	0	3	1	12	6	0	—	0	0	14	0	8	5
2	13	0	—	8	6	18	0	4	3	12	7	0	—	2	0	16	0	—	2
2	14	0	4	5	8	0	0	—	1	12	8	0	7	5	0	18	0	11	17
2	15	0	6	5	8	1	0	10	1	12	9	0	—	15	0	0	2	25	30
2	16	0	—	2	8	2	0	—	2	12	10	0	—	2	0	2	2	—	7
2	17	0	—	6	8	3	0	—	3	12	11	0	—	0	0	4	2	—	3
2	18	0	4	5	8	4	0	—	7	12	12	0	—	2	0	6	2	8	3
4	0	0	8	9	8	5	0	8	11	12	13	0	3	3	0	8	2	—	11
4	1	0	4	4	8	6	0	3	1	12	14	0	3	1	0	10	2	5	3
4	2	0	6	5	8	7	0	3	1	14	0	0	—	3	0	12	2	—	4
4	3	0	7	7	8	8	0	—	0	14	1	0	—	1	0	14	2	11	2
4	4	0	7	4	8	9	0	11	11	14	2	0	3	2	0	0	4	14	2
4	5	0	6	2	8	10	0	—	1	14	3	0	12	12	0	2	4	11	16
4	6	0	12	7	8	11	0	5	10	14	4	0	—	0	0	4	4	—	3
4	7	0	14	16	8	12	0	—	1	14	5	0	3	4	0	6	4	14	10
4	8	0	—	1	8	13	0	—	1	14	6	0	—	2	0	8	4	8	8
4	9	0	9	9	8	14	0	—	2	14	7	0	7	4	0	10	4	—	1
4	10	0	4	2	8	15	0	5	2	14	8	0	—	0	0	12	4	11	6
4	11	0	12	9	8	16	0	—	2	14	9	0	4	3	0	14	4	10	2
4	12	0	8	7	8	17	0	3	1	14	10	0	—	1	0	16	4	10	8
4	13	0	—	1	10	0	0	6	3	14	11	0	3	3	0	18	4	6	6

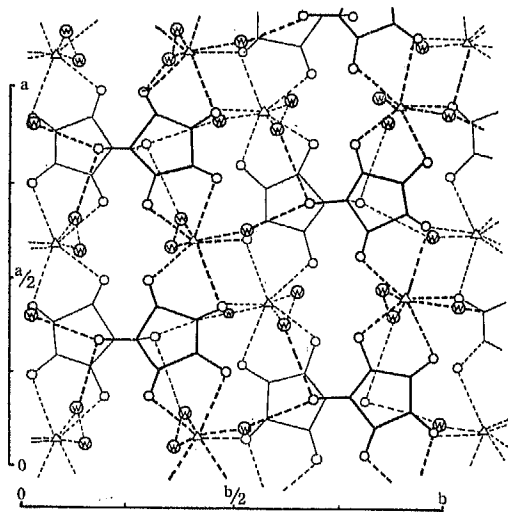
0	0	6	—	$\overline{2}$	0	4	1	8	$\overline{8}$	0	0	3	0	0	0	4	5	11	5
0	2	6	—	$\overline{5}$	0	6	1	17	$\overline{18}$	0	2	3	16	$\overline{7}$	0	6	5	—	$\overline{3}$
0	4	6	—	$\overline{1}$	0	8	1	13	17	0	4	3	6	$\overline{4}$	0	8	5	11	$\overline{4}$
0	6	6	—	$\overline{1}$	0	10	1	6	15	0	6	3	—	5	0	10	5	—	$\overline{4}$
0	8	6	—	1	0	12	1	—	$\overline{6}$	0	8	3	9	5	0	0	7	—	0
0	0	8	1	6	0	14	1	—	11	0	10	3	—	4	0	2	7	—	0
0	2	8	1	4	0	16	1	—	$\overline{5}$	0	12	3	—	0	0	4	7	—	5
0	0	1	0	0	0	18	1	—	$\overline{1}$	0	0	5	—	0	0	6	7	—	0
0	2	1	35	$\overline{22}$	0	20	1	8	5	0	2	5	—	9					

結晶構造について

(3)
 クロロン酸カルシウムは古い文献によると CaC₅O₅・
 8H₂Oとなっており結晶水についても興味を引かれた。
 吾々の比重測定値1.97より計算すれば2H₂Oの方が結晶
 水として適当ではないかと思われるが電子密度投影図か
 らは3H₂Oの方がよさそうである。(CaC₅O₅・3H₂Oの
 比重は単位格子の大きさより2.17, CaC₅O₅・2H₂Oの比
 重の計算値は1.99)一応この問題は別として上記の第7
 図にCaに配位するO原子のModelを組立ててみた。
 K₂C₅O₅の結晶水はデシケーター中又は高温(30°前後)
 に長時間保つと橙色単結晶の結晶水が3分子中2分子ま
 で失われ結晶は不透明黄色となる。ここで研究したCa
 塩に於てはK塩にみられるような簡単な脱水は起らず、



第7図 Ca原子に配位するO原子
 Ca印 ; Ca原子
 Oc印 ; O原子(クロロン酸基)
 Ow印 ; O原子(結晶水)



第6図 ab面投影の原子配置図

結晶水はCaをCa—Ow…Ow—Caとc軸方向に分子を強
 く結びつけるはたらきをしている。(点線は水素結合を
 示す。)もう一分子の結晶水はb軸方向にCa—Ow…O
 (Croconate)のようにクロロン酸イオンのO原子のう
 ちCaに直接の配位をしていないOとCaを結び働きをし
 ている。

Caに配位するO原子は上記の如くCa—O間の距離2.5
 ~2.7Åであり、この値はCaSO₄・2H₂O⁽⁴⁾, CaHPO₄・
 2H₂O⁽⁵⁾に於けるCa—Oの距離と大体一致する。

クロロン酸イオンの五員環はCaを間にはさみクロ
 ン酸=Ca=クロロン酸=Ca=クロロン酸のようにa軸
 の方向に長いChainを作っている。それを第6図に示
 す。

今後共特異な有機酸であるクロコン酸の Cu 塩, K 塩についても構造を追求し, 何らか新しい知見を得ていきたいと思う。さいごに本研究の資料合成について指導いただいた名古屋大学教授山田博士, 本論文を校閲下さった本学教授呉祐吉博士に厚く感謝の意を表します。

文 献

- 1) K. YAMADA, N. MIZUNO and Y. HIRATA
: Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 543 (1958)
- 2) 竹原昭・横井政時: 信大繊維報, 8, 108 (1958)
- 3) Beilstein Handbuch der Organische Chemie,
3 Auflage, Band 1, 779 (1893)
- 4) W. A. WOOSTERS: Z. Krist., (1936)
- 5) C. A. BEEVERS: Acta. Cryst., 11, 273 (1958)

Summary

The crystal structure of Calcium croconate, $\text{CaC}_5\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, has been determined by means of electron

density projections upon the planes perpendicular to the zone axes [001] and [100].

The brief results are as follows:

- (1) The unit cell has the dimensions $a=14.8\text{\AA}$, $b=15.7\text{\AA}$ and $c=6.2\text{\AA}$, containing eight molecules in it, and the space group is $D_{2h}^{16}-Pbca$.
- (2) The croconate radical, C_5O_5 , has a shape of plane pentagonal ring, (C-C 1.4\AA , C-O 1.2\AA).
- (3) The Calcium atoms and the pentagonal rings of croconate radicals are arranged alternately forming a long chain in the direction of b -axes.
- (4) The Calcium atoms are also arranged in the same way in the direction of c -axes with two crystal water molecules between them, strongly combined with hydrogen bonds.
- (5) The Calcium atom is, therefore, surrounded by eight oxygen atoms with a distance of $2.5\sim 2.7\text{\AA}$.