3-アルキルアセチルアセトン金属キレートの ガスクロマトグラフィー

木 藤 晃, 三宅 義造*, 小 林 宏, 上野 景平**

(1971 年 2 月 5 日受理)

3-メチルアセチルアセトン, 3-エチルアセチルアセトン, 3-*n*-プロピルアセチルアセトンおよび 3-*n*-ブチルアセチルアセトンのベリリウム(II), アルミニウム(III), 銅(II) およびクロム(III) キレートを合成し, 熱重量分析およびガスクロマトグラフ的挙動について検討を行なった. 銅(II) キレートは, 熱安定性が低く, ガスクロマトグラフ分析に応用できない. ベリリウム(II) およびクロム(III) キレートは, ガスクロマトグラフ分析への応用にじゅうぶんな熱安定性を有している. これら金属キレートのうちアルミニウム(III) キレートは, ガスクロマトグラフ法の操作条件によっては, カラム中で一部分, 分解が起こると推定され, 種々の固定相液体を用いて操作条件を検討し, Micro wax が最適であることを見いだした. 他の金属キレートの場合にはアルミニウム(III) キレートの場合ほど液相の選択について条件を要しない. また, これらの配位子を用いた場合のガスクロマトグラフ法によるベリリウム(II), アルミニウム(III) およびクロム(III) の重量分析において, 注入量とピーク面積との間にかなりの範囲において直線関係の成立することが明らかになった.

1 緒 言

ガスクロマトグラフィーを使用して, 金属キレートを分離分析する方法が最近行なわれている. これまでにアセチルアセトン金属キレート $[M^{n+}(AA)_n]^{1)}$, トリフルオロアセチルアセトン金属キレート $[M^{n+}(TFA)_n]^{2)}$, ヘキサフルオロアセチルアセトン金属キレート $[M^{n+}(HFA)_n]^{3)}$, ジピバロイルメタン金属キレート $[M^{n+}(DPM)_n]^{4)5)}$, トリフルオロアセチルピバロイルメタン金属キレート $[M^{n+}(TPM)_n]^{5)}$, ヘプタフルオロピバロイルメタン金属キレート $[M^{n+}(HPM)_n]^{6)}$, などが熱的に安定であり, かつ揮発性の大きいことが知られており, ガスクロマトグラフ分析に使用されている.

これら金属キレートの配位子は, アセチルアセトンの 1, 5 位にそれぞれパーフルオロアルキル基 (TFA, HFA, TPM, HPM), 第 3 級ブチル基 (DPM, TPM, HPM) を導入した β -ジケトン同族体で, 一般にアセチルアセトンより揮発性が増大しており, 昇華温度以下ではじゅうぶんな熱安定性を有している.

アセチルアセトンの 3 位置換体については, ハロゲンを導入すると, その金属キレートは熱重量分析法によ

り熱分解を起こしやすく熱安定性が減少することが知られている⁷⁾が, アルキル基またはパーフルオロアルキル基を導入した金属キレートについては合成例も少なく, 熱安定性, 揮発性およびガスクロマトグラフ的挙動については報告されていない.

一般に, アセチルアセトンの 3 位に第 2 級アルキル基を導入すると, トランス-エノール型が生成し, 少数の例外を除いて⁸⁾金属キレートは生成しないことが知られている⁹⁾. また第 3 級アルキル基を導入した場合¹⁰⁾も同様に安定な分子内型金属キレートを生成していない.

本研究では, アセチルアセトンの 3 位にそれぞれメチル基, エチル基, *n*-プロピル基および *n*-ブチル基を導入した配位子 (3MeAA, 3EtAA, 3*n*ProAA および 3*n*BuAA) を合成し (Fig. 1) それぞれのベリリウム(II), アルミニウム(III), 銅(II) およびクロム(III) キレー

Fig. 1 The structures of the ligands

* 大阪工業技術試験所: 大阪府池田市緑ヶ丘 1 丁目

** 九州大学工学部合成化学教室: 福岡市箱崎

トについて、熱安定性、揮発性およびガスクロマトグラフ的挙動について検討を行なった。

2 実 験

2.1 配位子の合成

3-メチルアセチルアセトン(3MeAA)は Johnson ら¹¹⁾の方法で合成した。精製するために、3-メチルアセチルアセトン銅(II) キレートとして、エタノールから再結晶後、希硫酸で分解し、エーテル抽出物を減圧蒸留して bp 67.5°C/20 mmHg (文献値 bp 170~172°C/760 mmHg)を得た。

3-エチルアセチルアセトン (3EtAA), 3-*n*-プロピルアセチルアセトン (3*n*P.oAA) および 3-*n*-ブチルアセチルアセトン (3*Bu*AA)は、アセトン溶媒中で、アセチルアセトン、無水炭酸カリウムにそれぞれヨウ化エチル、ヨウ化-*n*-プロピルおよび臭化 *n*-ブチルを加えオートクレーブ中で加熱反応させた。精製法は、3-メチルアセチルアセトンと同じく、銅(II) キレートを經由して行ない、それぞれ bp83~84.5°C/30 mmHg(文献値⁹⁾ bp 83~85°C/35 mmHg), bp 86°C/18 mmHg (文献値⁹⁾ bp 87.5~89°C/17 mmHg) および bp 106~106.5°C/21 mmHg (文献値⁹⁾ bp 96~96.5°C/12 mmHg)を得た。

2.2 金属キレートの合成

銅(II) キレートは、3-アルキルアセチルアセトンのエタノール溶液を過剰の酢酸銅水溶液に加えるとただちに沈殿として得られる。ベリリウム(II), アルミニウム(III) キレートは、配位子のアルコール溶液をそれぞれ硝酸ベリリウム、硝酸アルミニウムの水溶液に加えさらにアンモニア水を加えることにより沈殿として得られる。クロム(III) キレートは、Hammond¹²⁾の方法により合成した。

ベリリウム(II), アルミニウム(III) キレートは減圧昇華精製し、銅(II), クロム(III) キレートは水-エタノールから再結晶により精製した。

2.3 測定装置

融点の測定には、柳本微量融点測定装置 MP-S2 型を使用した。

昇華温度は、コールドフィンガー型の装置を使用し、器壁に曇りを生ずる温度を昇華温度とした。

赤外および遠赤外吸収スペクトルの測定には、それぞれ日立 EPI-S₂ 形および EPI-L 形赤外分光光度計を使用した。

NMR の測定には、Varian A-60 を使用し、溶媒に四塩化炭素、内部基準にテトラメチルシランを使用した。

熱重量分析は、島津 DT-10 型熱天びんを使用し、試料 70 mg を窒素ガスふんい気中で、昇温速度 10°C/min で加熱した。

2.4 金属キレートのガスクロマトグラフィー

ガスクロマトグラフィーは、Yanaco-G8 を使用し、検出器は熱電導度型、キャリアーガスは、ヘリウムを使用した。充てん剤の担体は、60/80 メッシュのガラスビーズをトリメチルクロロシラン処理し、固定相液体は、いずれも 0.5% コーティングしたものをを用いた。カラムは、ステンレス製を使用した。ピーク面積の測定は、柳本 GPI-100 型積分計を使用した。すべての金属キレートについて、カラムから溶出後の各成分を分離し、これらについて赤外および遠赤外吸収スペクトルをカラム注入前のものと比較し、同一であることを確認して、各ピークの同定を行なった。

3 結果と考察

3.1 金属キレートの性質

合成した金属キレートの外観、融点、昇華温度を Table I に、元素分析の結果を Table II に示す。一般的な傾向として、アセチルアセトンの 3 位アルキル基の炭素数の増大とともに金属キレートの融点は低下し、昇華温度は上昇していることが各金属において見られる。

Be(3MeAA)₂ の NMR 測定結果は、 $\tau(\text{CH}_3, \text{ring})=7.94$, $\tau[\text{C}(3)-\text{CH}_3]=8.14$ (文献値¹³⁾ 7.91, 8.12) である。

3.2 金属キレートの熱重量分析

ベリリウム(II), アルミニウム(III), クロム(III) および銅(II) キレートの熱重量分析結果を Fig. 2-a, 2-b, 2-c および 2-d に示す。

ベリリウム(II), アルミニウム(III) およびクロム(III) キレートについては、3 位のアルキル基の炭素数の増大とともに重量減少開始温度が高くなり、揮発性の低下が認められる。ベリリウム(II) キレートについては 300°C で 100% の重量減少を示し、アルミニウム(III) およびクロム(III) キレートについては 350°C でほぼ 90% の重量減少を示している。

銅(II) キレートは、アセチルアセトンの 3 位にアルキル基を導入することにより、熱重量分析の結果 250°C 近くで熱分解が起こっているものと考えられる。ジビバロイルメタン銅(II) キレートは、アセチルアセトン銅(II) キレートより重量減少開始温度が低く、また熱的に安定であり、3 位アルキル基アセチルアセトン銅(II)

Table I Physical properties of the 3-alkylacetylacetonate chelates

Chelate	Color	mp (°C)		Sublimation temperature (°C/0.15 mmHg)
		Observed	Literature (ref.) (°C)	
Be(3MeAA) ₂	White	179~180	169~170 ^{a)}	48
Be(3EtAA) ₂	White	109~111	140~141 ^{a)}	46
Be(3 <i>n</i> ProAA) ₂	White	142~143		57
Be(3 <i>n</i> BuAA) ₂	White	57~58		65
Al(3MeAA) ₃	White	219.5~220	216 ^{b)}	82
Al(3EtAA) ₃	White	144~146		94
Al(3 <i>n</i> ProAA) ₃	White	127~129		95
Al(3 <i>n</i> BuAA) ₃	White	118~119.5		106
Cr(3MeAA) ₃	Greenish-brown	243.5	156 ^{c)}	100
Cr(3EtAA) ₃	Greenish-brown	156.5~163		87
Cr(3 <i>n</i> ProAA) ₃	Greenish-brown	141~143		100
Cr(3 <i>n</i> BuAA) ₃	Greenish-brown	128~138		110
Cu(3MeAA) ₂	Greenish-grey	197~202 (dec.)	above 230 (dec.) ^{b)}	78
Cu(3EtAA) ₂	Grey	202~204 (dec.)	210~212 ^{d)}	92
Cu(3 <i>n</i> ProAA) ₂	Greenish-grey	207~209 (dec.)	215 ^{e)}	98
Cu(3 <i>n</i> BuAA) ₂	Greenish-grey	188~189 (dec.)	186 ^{f)}	106

(dec.) : Decomposition point; a) E. S. Przheval'skiĭ, L. M. Moiseeva : *Fiz. Khim.*, **14**, 203 (1959); b) R. P. Dryden, A. Winston : *J. Phys. Chem.*, **62**, 635 (1958); c) G. S. Hammond, R. P. Foss : *J. Phys. Chem.*, **68**, 3739 (1964); d) R. S. Curtiss : *Am. Chem. J.*, **17**, 436 (1895); e) G. T. Morgan, R. W. M. Thomason : *J. Chem. Soc.*, **125**, 754 (1924); f) G. T. Morgan, E. Holmes : *ibid.*, **125**, 760 (1924).

Table II Elemental analyses of the 3-alkylacetylacetonate chelates

Chelate	Molecular formula	Calcd.		Found	
		C %	H %	C %	H %
Be(3MeAA) ₂	C ₁₂ H ₁₈ O ₄ Be	61.26	7.71	61.15	8.07
Be(3EtAA) ₂	C ₁₄ H ₂₂ O ₄ Be	63.86	8.42	63.89	8.45
Be(3nProAA) ₂	C ₁₄ H ₆ O ₆ Be	65.95	8.99	66.07	9.12
Be(3nBuAA) ₂	C ₁₈ H ₃₀ O ₄ Be	67.63	9.47	67.90	9.77
Al(3MeAA) ₃	C ₁₈ H ₂₇ O ₆ Al	59.01	7.43	59.04	7.57
Al(3EtAA) ₃	C ₂₁ H ₃₃ O ₆ Al	61.75	8.14	61.50	8.24
Al(3nProAA) ₃	C ₂₄ H ₃₃ O ₆ Al	63.98	8.73	63.87	8.92
Al(3nBuAA) ₃	C ₂₇ H ₄₅ O ₆ Al	65.83	9.21	65.87	9.53
Cr(3MeAA) ₃	C ₁₈ H ₂₇ O ₆ Cr	55.24	6.95	55.29	6.94
Cr(3EtAA) ₃	C ₂₁ H ₃₃ O ₆ Cr	58.19	7.67	58.42	7.63
Cr(3nProAA) ₃	C ₂₄ H ₃₃ O ₆ Cr	60.61	8.27	60.50	8.27
Cr(3nBuAA) ₃	C ₂₇ H ₄₅ O ₆ Cr	62.65	8.76	62.84	9.05
Cu(3MeAA) ₂	C ₁₂ H ₁₈ O ₄ Cu	49.73	6.26	49.73	6.30
Cu(3EtAA) ₂	C ₁₄ H ₂₂ O ₄ Cu	52.90	6.98	52.85	6.97
Cu(3nProAA) ₂	C ₁₆ H ₂₆ O ₄ Cu	55.55	7.58	55.91	7.57
Cu(3nBuAA) ₂	C ₁₈ H ₃₀ O ₄ Cu	57.81	8.09	57.82	8.13

Fig. 2-a Thermogravimetric curves of Be(II) 3-alkyl acetylacetonates

キレートとは著しい対照を示している。

3.3 金属キレート剤のガスクロマトグラフィー

熱重量分析の結果、3-アルキルアセチルアセトンのバリリウム(II)，アルミニウム(III) およびクロム(III)キレートはガスクロマトグラフ分析に使用できることがわかったので、それぞれの金属の分離分析を行なった。

各金属キレート単独を注入して得られたガスクロマトグラムにおいて、固定相液体として Apiezon L, Silicone SE-30 を使用したとき、 $\text{Be}(\text{3MeAA})_2$ および Cr -

Al(3MeAA)₃は溶媒および配位子の溶出後ベースラインにもどり金属キレートが溶出するが、Al(3MeAA)₃はベースラインの上昇が認められる。熱重量分析の結果Al(3MeAA)₃およびCr(3MeAA)₃は、ほぼ90%の重量減少を示しているが、Cr(3MeAA)₃はベースラインの上昇が認められないことからAl(3MeAA)₃はカラム内で一部熱分解を起こし、分解生成物の溶出がベースラインの上昇を示しているものと考えられる。

その他種々の固定相液体を使用して得られた $\text{Al}(\text{3Me-}$

Fig. 2-b Thermogravimetric curves of Al(III) 3-alkylacetylacetonates

Fig. 2-c Thermogravimetric curves of Cr(III) 3-alkylacetylacetonates

Fig. 2-d Thermogravimetric curves of Cu(II) 3-alkylacetylacetonates and Cu(II) dipivaloylmethanate

AA)₃ のガスクロマトグラムを Fig. 3 に示す。

Fig. 3 から明らかなように、silicone 系の固定相液体は一般に保持時間が短い。いずれの固定相液体において

Fig. 3 Chromatograms of Al(3MeAA)₃

Sample: 2 μ l of a benzene solution of Al(3MeAA)₃ containing 20.4 μ g Al; Column temp.: 190°C; Injection port temp.: 290°C; Detector block temp.: 270°C; Column: 1.5 m $\times$ 3 mm i. d., stainless steel, packed with 0.5 per cent (a) Silicone XE-60, (b) Silicone DC-QF-1, (c) Silicone SE-30, (d) Silicone F-50, (e) Apiezon L, (f) Micro wax on silanized glass microbeads (60/80 mesh); Helium flow rate: 22.5 ml min⁻¹

もベースラインの上昇が認められ、カラム中で一部熱分解を起こしているものと思われる。

Micro wax と Apiezon L を比較すると Micro wax のほうが一定量の試料を注入して得られるピーク面積の大きいこと、ベースラインの上昇の少ないこと、ピークの形の対称性のよいことなどの点で Apiezon L よりもすぐれていることがわかった。Silicone F-50 を用いたとき、各金属間の分離は、分離条件を種々変えてもよいガスクロマトグラムは得られなかった。それゆえ、固定相液体として Micro wax を使用した。

Be(AA)₂ と Be(3MeAA)₂ の保持時間を比較すると (Fig. 4), 3-メチル化配位子の場合のほうが長い。アルミニウム(III) キレートおよびクロム(III) キレートの場合についてもそれぞれ同じ傾向の結果を得た。このことは、熱重量分析の結果、アセチルアセトンの金属キレートより 3-メチル配位子の金属キレートのほうが重量減少開始温度が高いことと一致している。

Fig. 5 に、Be(3MeAA)₂ 1.2 mg, Al(3MeAA)₃ 13.0 mg Cr(3MeAA)₃ 2.0 mg を 10% (v/v) の配位子を含むベンゼン溶液 0.2 ml に溶解し、その 4 μ l を注入して得られたガスクロマトグラムを示す。各金属キレートの定性的な分離は完全に行なわれているので、それぞれの金属の検量線を求めた。Fig. 6 にこれらの結果を示す。アルミニウム(III) キレートの検量線において、検量線の延長がグラフの原点を通らないのは、さきにクロ

Fig. 4 Chromatograms of $\text{Be}(\text{AA})_2$ and $\text{Be}(\text{3MeAA})_2$

(a) Sample: $1.6 \mu\text{l}$ of benzene and 10%(v/v) acetylacetone solution of $\text{Be}(\text{AA})_2$ containing $1.6 \mu\text{g}$ of Be; (b) Sample: $6 \mu\text{l}$ of benzene and 10%(v/v) 3-methylacetylacetone solution of $\text{Be}(\text{3MeAA})_2$ containing $5.5 \mu\text{g}$ of Be; ① Benzene, AA; ② $\text{Be}(\text{AA})_2$; ③ Benzene, 3MeAA; ④ $\text{Be}(\text{3MeAA})_2$; Column temp.: Programmed from 95 to 167°C at 6°C min^{-1} ; Injection port temp.: 260°C ; Detector block temp.: 200°C ; Column: $75 \text{ cm} \times 3 \text{ mm}$ i. d., stainless steel, packed with 0.5 per cent Micro wax on silanized glass microbeads (60/80 mesh); Helium flow rate: 40 ml min^{-1}

マトグラムの形状について述べたように、注入後一部熱分解していることによるものと考えられる。実際に、試料注入量が $1 \mu\text{l}$ 以下の範囲ではピークが現われず、ベースラインの上昇のみしか認められない。しかしこれらの検量線はベリリウム(II) アルミニウム(III) およびクロム(III) について、それぞれ $0.23 \sim 2.3 \mu\text{g}$, $4.80 \sim 48.0 \mu\text{g}$, $1.33 \sim 13.3 \mu\text{g}$ の範囲で注入量とピーク面積との間に直線関係のあることを示している。

$\text{Be}(\text{3MeAA})_2$ のみを注入して得られた検量線は、Fig. 6 の $\text{Be}(\text{3MeAA})_2$ の検量線と同一であることから $\text{Al}(\text{3MeAA})_3$ の共存は $\text{Be}(\text{3MeAA})_2$ の定量に影響を及ぼさない。

また、配位子の濃度を変えたベンゼン溶液について検量線を求めた結果、同一であることから過剰の配位子の影響は認められなかった。

3-エチルアセチルアセトン, 3-*n*-プロピルアセチルアセトン および 3-*n*-ブチルアセチルアセトンのベリリウム(II), アルミニウム(III) およびクロム(III) キレートのガスクロマトグラムをそれぞれ Fig. 7~9 に示す。これらから各金属間の定性的な分離は完全に行なわれていることがわかり、それぞれ金属の検量線を求めた。3-

Fig. 5 Separation of beryllium, aluminum and chromium(III) 3-methylacetylacetonates

① Benzene, 3MeAA; ② $\text{Be}(\text{3MeAA})_2$; ③ $\text{Al}(\text{3MeAA})_3$; ④ $\text{Cr}(\text{3MeAA})_3$; Sample: $4 \mu\text{l}$ of a benzene and 3-methylacetylacetone mixed solution containing the chelates; Column temp.: Programmed from 150 to 200°C at 6°C min^{-1} ; Injection port temp.: 300°C ; Detector block temp.: 230°C ; Same column and helium flow rate as in Fig. 4

Fig. 6 Calibration curves for the metal ion, $1 \mu\text{l}$ of the sample corresponding to $0.23 \mu\text{g}$ of $\text{Be}(\text{II})$, $1.33 \mu\text{g}$ of $\text{Cr}(\text{III})$ and $4.80 \mu\text{g}$ of $\text{Al}(\text{III})$ respectively

—○— $\text{Be}(\text{3MeAA})_2$; —△— $\text{Cr}(\text{3MeAA})_3$; —□— $\text{Al}(\text{3MeAA})_3$; Conditions: Same as those in Fig. 5

エチルアセチルアセトン金属キレートの場合、ベリリウム(II), アルミニウム(III) およびクロム(III) に対してそれぞれ $0.21 \sim 2.1 \mu\text{g}$, $5.29 \sim 52.9 \mu\text{g}$, $1.20 \sim 12.0 \mu\text{g}$ の範囲で注入量のピーク面積との直線関係が成立

Fig. 7 Separation of beryllium, aluminum and chromium(III) 3-ethylacetylacetonates

① Benzene, 3EtAA; ② Be(3EtAA)₂; ③ Al(3EtAA)₃; ④ Cr(3EtAA)₃; Sample: 3 μ l of a benzene and 3-ethylacetylacetonate solution of the chelates; Column temp.: Programmed from 155 to 210°C at 6°C min⁻¹; Injection port temp.: 310°C; Detector block temp.: 240°C; Same column and helium flow rate as in Fig. 4

Fig. 9 Separation of beryllium, aluminum and chromium(III) 3-n-butylacetylacetonates

① Benzene, 3nBuAA; ② Be(3nBuAA)₂; ③ Al(3nBuAA)₃; ④ Cr(3nBuAA)₃; Sample: 2 μ l of a benzene and 3-n-butylacetylacetonate solution of the chelates; Column temp.: Programmed from 185 to 245°C at 6°C min⁻¹; Injection port temp.: 320°C; Detector block temp.: 260°C; Same column and helium flow rate as in Fig. 4

Fig. 8 Separation of beryllium, aluminum and chromium(III) 3-n-propylacetylacetonates

① Benzene, 3nProAA; ② Be(3nProAA)₂; ③ Al(3nProAA)₃; ④ Cr(3nProAA)₃; Sample: 3 μ l of a benzene and 3-n-propylacetylacetonate solution of the chelates; Column temp.: Programmed from 165 to 225°C at 6°C min⁻¹; Injection port temp.: 320°C; Detector block temp.: 250°C; Same column and helium flow rate as in Fig. 4

22.00~110.0 μ g, 1.26~12.6 μ g の範囲で直線関係が得られた. Table III に検量線を $y=ax+b$, ただし x を試料注入量 (μ l), y をピーク面積, としたときのこの配 a および切片 b をまとめて示す.

4 結 語

3位アルキル基アセチルアセトンのベリリウム(II), アルミニウム(III), 銅(II) およびクロム(III) キレート合成し, それらの昇華性, 熱重量分析およびガスクロマトグラムの挙動について検討した.

ベリリウム(II) キレートおよびクロム(III) キレートはガスクロマトグラフ分析の目的にはじゅうぶんな熱安定性を有しているが, 揮発性は一般にアセチルアセトン金属キレートより低下している. アルミニウム(III) キレートは, 熱重量分析では熱分解はほとんど認められなかったが, ガスクロマトグラフ実験ではカラムで一部分熱分解を起こしていると考えられる. 銅(II) キレートは, 熱安定性がふじゅうぶんでこれら金属キレートはガスクロマトグラフ分析には応用できない.

種々の固定相液体について, Al(3MeAA)₃ の挙動を検討した結果, この金属キレートに対しては Micro wax が最もすぐれた分離能を示す固定相液体であることがわかった.

ガスクロマトグラフィーによるベリリウム(II) キレ

し, 同様に, 3-n-プロピルアセチルアセトン金属キレートの場合には, それぞれ 0.19~1.9 μ g, 11.1~55.5 μ g, 1.09~10.9 μ g の範囲で, また 3-n-ブチルアセチルアセトン金属キレートの場合にはそれぞれ 0.28~2.8 μ g,

Table III Linear relationship between the sample volume injected ($x \mu\text{l}$) and the peak area ($y \text{ div.}$) of its gas chromatogram
 $y = ax + b$

	Be			Al			Cr		
	C $\mu\text{g}/\mu\text{l}$	a	b	C $\mu\text{g}/\mu\text{l}$	a	b	C $\mu\text{g}/\mu\text{l}$	a	b
3EtAA	0.21	2.1	1.4	5.29	19.2	-20.5	1.20	2.1	1.1
3nProAA	0.19	3.1	0.9	5.55	26.0	-41.5	1.09	2.7	0.6
3nBuAA	0.28	2.6	0.6	11.00	44.0	-66.0	1.26	2.0	0

ート, アルミニウム(III) キレートおよびクロム(III) キレートの分離は良好であり, 検量線を作成した結果, 注入量とピーク面積との間に直線関係を示した.

(1968 年 4 月, 日本化学会第 21 年会; 1969 年 7 月, 第 6 回化学関連支部合同九州大会; 1970 年 10 月, 本会第 19 年会において一部発表)

文 献

- 1) a) M. Lederer : *Nature*, **176**, 462 (1955).
b) W. J. Biermann, H. Gesser : *Anal. Chem.*, **32**, 1525 (1960).
c) K. Yamakawa, K. Tanikawa, K. Arakawa : *Chem. Pharm. Bull.*, **11**, 1405 (1963).
d) 藤永太郎, 桑本 融, 小野祐資 : 本誌, **12**, 1199 (1963).
- 2) a) D. K. Albert : *Anal. Chem.*, **36**, 2034 (1964).
b) R. W. Moshier, J. E. Schwarberg : *Talanta*, **13**, 445 (1966).
c) H. Veening, W. E. Bachman, D. M. Wilkinson : *J. Gas Chromatog.*, **5**, 248 (1967).
d) W. D. Ross, R. E. Sievers : *Talanta*, **15**, 87 (1968).
- 3) a) R. E. Sievers, B. W. Ponder, M. L. Morris, R. W. Moshier : *Inorg. Chem.*, **2**, 693 (1963).
b) R. D. Hill, H. Gesser : *J. Gas Chromatog.*, **1**, 11 (1963).
c) 荒川基一, 谷川啓一 : 本誌, **16**, 812 (1967).
4) K. J. Eisentraut, R. E. Sievers : *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5254 (1965).
5) a) T. Shigematsu, M. Matsui, K. Utsunomiva : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1278 (1969).
b) 田中 稔, 庄野利之, 新良宏一郎 : 日化, **89**, 669 (1968).
c) P. C. Uden, C. R. Jenkins : *Talanta*, **16**, 893 (1969).
d) 谷川啓一, 越智久雄, 荒川基一 : 本誌, **19**, 1669 (1970).
- 6) a) R. E. Sievers, J. W. Connolly, W. D. Ross : *J. Gas Chromatog.*, **5**, 241 (1967).
b) C. S. Springer, Jr., D. W. Meek, R. E. Sievers : *Inorg. Chem.*, **6**, 1105 (1967).
7) K. J. Eisentraut, R. E. Sievers : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 1931 (1967).
8) G. K. Schweitzer, B. P. Pullen, Y. Fang : *Anal. Chem. Acta*, **43**, 332 (1968).
9) S. T. Yoffe, E. M. Popov, K. V. Vatsuro, E. K. Tulikova, M. I. Kabachnik : *Tetrahedron*, **18**, 923 (1962).
10) P. Boldt, H. Militzer : *Tetrahedron Letter*, **30**, 3599 (1966).
11) A. W. Johnson, E. Markham, R. Price : "Org. Synth.", Vol. 42, p. 75 (1962), (J. Wiley and Sons Inc., New York).
12) G. S. Hammond, D. C. Nonhebel, C. S. Wu : *Inorg. Chem.*, **2**, 73 (1963).
13) J. A. S. Smith, E. J. Wilkins : *J. Chem. Soc.*, (A) **1966**, 1749.

☆

Gas chromatography of some metal chelates of 3-alkyl-acetylacetones. Akira KITO, Yoshizo MIYAKE*, Hiroshi KOBAYASHI and Keihei UENO** (*Government Industrial Research Institute, Midorigaoka, Ikeda-shi, Osaka-fu; **Department of Organic Synthesis, Faculty of Engineering, Kyushu University, Hakozaki, Fukuoka-shi)

The beryllium-, aluminum-, copper- and chromium chelates of 3-methyl, 3-ethyl, 3-n-propyl- and 3-n-butylacetylacetones were synthesized. Thermogravimetric (TGA) measurements indicated that the beryllium- and chromium chelates were thermally stable enough upon application to gas chromatography (GLC), while the copper chelates were unstable and were decomposed prior to vaporization. The aluminum chelates sublimed without decomposition in TGA experiments, but seemed to degrade partly in the elution column of GLC. Micro wax was satisfactory as a stationary liquid. A linear relationship held between the injected amount of the chelate and the corresponding peak area over a considerable range of sample amount, and the GLC method was applicable to the determination of those metal ions.

(Received Feb. 5, 1971)

☆

☆