


 論文

# Al, Ga, In と 1-フェニル-3-メチル-4-プロピオニル -5-ピラゾロンとの錯体の熱的および分光学的性質

赤間美文, 兵藤秀樹, 田中誠之

(受取日: 1999年5月8日, 受理日: 1999年9月3日)

## Thermal and Spectroscopic Properties of Al, Ga and In Complexes with 1-Phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone

Yoshifumi Akama, Hideki Hyoudou, and Shigeyuki Tanaka

(Received May 8, 1999, Accepted September 3, 1999)

The complexes of Al, Ga and In with 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone (C3) have been synthesized and characterized by elemental, thermal and IR spectroscopic analyses. The analytical data show that the metal ions reacted with the ligand in the metal:ligand mole ratio of 1:3.

On the basis of the decomposition temperatures, the following sequence of stability of these complexes have been proposed:  $\text{In}(\text{C}3)_3 < \text{Ga}(\text{C}3)_3 < \text{Al}(\text{C}3)_3$ . The thermal stability of the complexes increases with decreasing ionic radius of central metals. The two endotherms observed in each DSC curve of  $\text{Al}(\text{C}3)_3$  and  $\text{In}(\text{C}3)_3$  are due to the melting reaction of the complexes, which probably exist as a mixture of geometrical isomers.

The peaks observed at about  $1600 \text{ cm}^{-1}$  and  $1490 \text{ cm}^{-1}$  in the IR spectra of the complexes are attributed to  $\nu_{\text{as}} \text{ C}=\text{O}$  and  $\nu_{\text{as}} \text{ C}=\text{C}$  of the chelate ring, respectively. The small ionic radius of the central metal of the complex shifts the  $\text{C}=\text{O}$  and  $\text{C}=\text{C}$  stretching bands to higher frequencies.

### 1. はじめに

1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロンの4-アシル誘導体は、比較的低いpH領域で各種金属イオンと安定な錯体を形成することから、金属分析における抽出試薬として利用されている。その中で特に1-フェニル-3-メチル-4-ベンゾイル-

5-ピラゾロン (PMBP) を利用した金属の抽出<sup>1-3)</sup> や金属-PMBP 錯体の分光学的性質<sup>4)</sup> に関する研究が、これまで多数報告されている。また、PMBP<sup>5)</sup> やその金属錯体<sup>6,7)</sup> の熱分析に関する研究もいくつか報告されている。

一方、4-アシル-5-ピラゾロン誘導体のアシル基を種々変化したとき、金属の抽出特性<sup>8)</sup> や錯体の分光学的特性<sup>9,10)</sup>

明星大学 理工学部化学科: 〒191-8506 東京都日野市程久保2-1-1

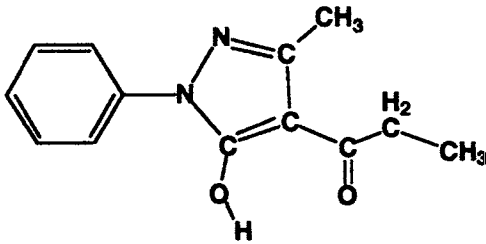
Department of chemistry, Faculty of Science and Engineering, Meisei University, 2-1-1 Hodokubo, Hino, Tokyo 191-8506, Japan

がどのように変わるかについても検討されている。例えば、E. C. Okafor は<sup>10)</sup> キレート剤のアシル基をアセチル基やベンゾイル基に変えて、その金属錯体の分光学的特性の違いについて報告している。しかし、直鎖のアシル誘導体とその金属錯体の熱的性質に関する研究はほとんどない。そこで本研究では、4-アシル-5-ピラゾロン誘導体と金属との錯体に関する研究の一環として1-フェニル-3-メチル-4-プロピオニル-5-ピラゾロン(プロピオニル基の炭素数が3であることからC3と略す)を合成し、キレート剤として利用した。今回はC3とAl, Ga, Inとの錯体を合成し、それらの熱的および分光学的性質について検討した。

## 2. 実 験

### 2.1 試薬

C3は次の通りに合成した：1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロンをジオキサソに穏やかに熱しながら溶かした。これに水酸化カルシウムを加えて、激しく攪拌しながら塩化プロピオニルを滴下した。滴下後、約60℃で30分間還流した。冷却後、これを5 mol l<sup>-1</sup>塩酸と氷の入ったビーカーに注いだ。生成物をろ過し乾燥した後、メタノールで再結晶して精製した。C3を熱分析したところ、62℃で融解しその後、約120℃から吸熱とともに質量の減少が始まり、約235℃では完全に揮発した。



C3のAl, Ga, In錯体は以下のように合成した：各金属の塩化物、約2×10<sup>-3</sup>モルをそれぞれ約50 mlの水に溶かし、pHをおよそ4にした。そして、この溶液と金属イオンの3倍モルのC3を含むメタノール溶液約100 mlとを混合し、ウォーターバス中、約70℃で約2時間加熱攪拌した。生成した沈殿をろ過した後、アセトンまたはメタノールで数回再結晶して精製し、これを試料とした。各試料の元素分析結果をTable 1に示す。これにより金属：C3=1：3であることが確認された。

### 2.2 装 置

TG-DTA測定では、セイコー電子工業社製のTG/DTA320シリーズを用い、試料容器は白金製オープン容器、雰囲気は空気(50 ml min<sup>-1</sup>)、昇温速度10℃ min<sup>-1</sup>、試料は2~3 mg、基準物質はα-アルミナで978℃まで昇温した。DSC測定では、セイコー電子工業社製のDSC220シリーズを用

Table 1 Elemental analysis of the complexes.

Complex	Found (Calc.) C / %	Found (Calc.) H / %	Found (Calc.) N / %
Al(C3) <sub>3</sub>	65.67 (65.53)	5.48 (5.50)	11.66 (11.76)
Ga(C3) <sub>3</sub>	62.15 (61.83)	5.21 (5.15)	11.02 (11.10)
In(C3) <sub>3</sub>	58.35 (58.36)	4.81 (4.90)	10.42 (10.47)

い、試料容器はアルミニウム製容器で、試料を入れてからシールして用いた。雰囲気は窒素(20 ml min<sup>-1</sup>)、昇温速度10℃ min<sup>-1</sup>、試料は2~3 mg、基準物質はα-アルミナで294℃まで昇温した。また、IR測定では、島津製作所製のFTIR8300を用い、KBr法で測定した。

## 3. 結果と考察

Fig.1に各錯体のTG-DTA曲線を示す。これらの結果、Al(C3)<sub>3</sub>錯体の場合189℃と199℃に、またIn(C3)<sub>3</sub>錯体の場合163℃と190℃に融解による吸熱のピークが観察され二成分が含まれていると考えられる。一方Ga(C3)<sub>3</sub>錯体においては、融解による吸熱ピークは189℃にのみ観察された。三錯体とも、350~357℃の温度領域で分解による減量が始まりその後、2段階で分解し、最終的に金属酸化物に変化していることが分かる。各錯体の分解の始まる温度(TGにおける外挿開始温度)を、金属のイオン半径に対してプロットしたところ、Fig.2のように中心金属のイオン半径が小さいほど高い分解温度を示した。

Fig.3には各錯体のDSC曲線を示す。Al(C3)<sub>3</sub>、In(C3)<sub>3</sub>錯体では、いずれも二つの吸熱のピークの間が発熱のピークが明瞭に観察されることが分かる。この発熱のピークは融点の低い錯体が融解後、結晶化しているためと考えられる。そこで、この熱挙動を調べるためにIn(C3)<sub>3</sub>錯体について、一度180℃まで昇温し、低融点の錯体を融解後、そのままの状態室温まで自然冷却した。この試料について再度、熱分析した結果をFig.4に示す。これから分かるように、Fig.3において163℃に観察された吸熱ピークと、それに続く発熱ピークが消失し、191℃の吸熱ピークのみになった。Al(C3)<sub>3</sub>についても同様に192℃まで昇温し、その後室温まで放冷した。再度熱分析したところ、199℃にみられるピークのみとなった。Al(C3)<sub>3</sub>、In(C3)<sub>3</sub>錯体のいずれについても熱的に十分に検出される程度の不純物の存在は考えにくい。また、これまでの研究でCr(III)のC3およびPMBP錯体<sup>11)</sup>では、meridionalとfacialの幾何異性体の混在が確認されている。したがってAl(C3)<sub>3</sub>、In(C3)<sub>3</sub>錯体にみられる2本の吸熱ピークも、同様に幾何異性体の融解によるものと考えられる。これらの錯体を熱分析したとき、融点の

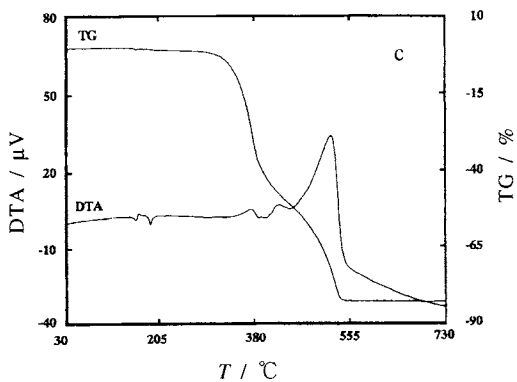
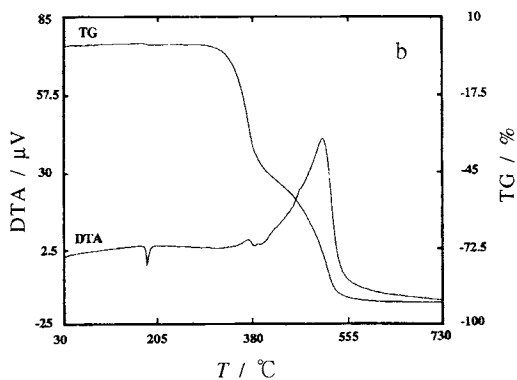
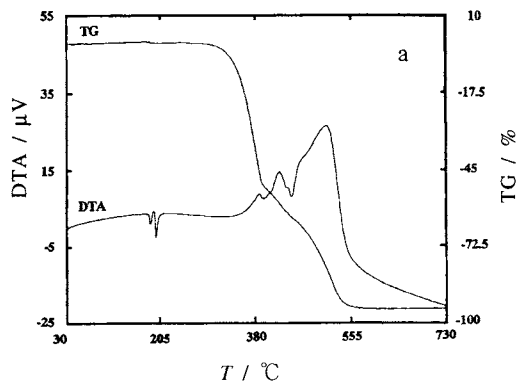


Fig.1 TG and DTA curves of  $\text{Al}(\text{C}_3)_3$ ,  $\text{Ga}(\text{C}_3)_3$  and  $\text{In}(\text{C}_3)_3$  complexes.

Heating rate:  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  ;

Atmosphere: air ;

Sample mass: about 2 mg ;

Reference:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ;

a:  $\text{Al}(\text{C}_3)_3$  , b:  $\text{Ga}(\text{C}_3)_3$  , c:  $\text{In}(\text{C}_3)_3$

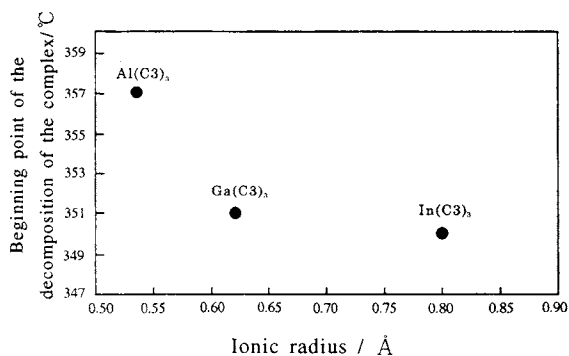
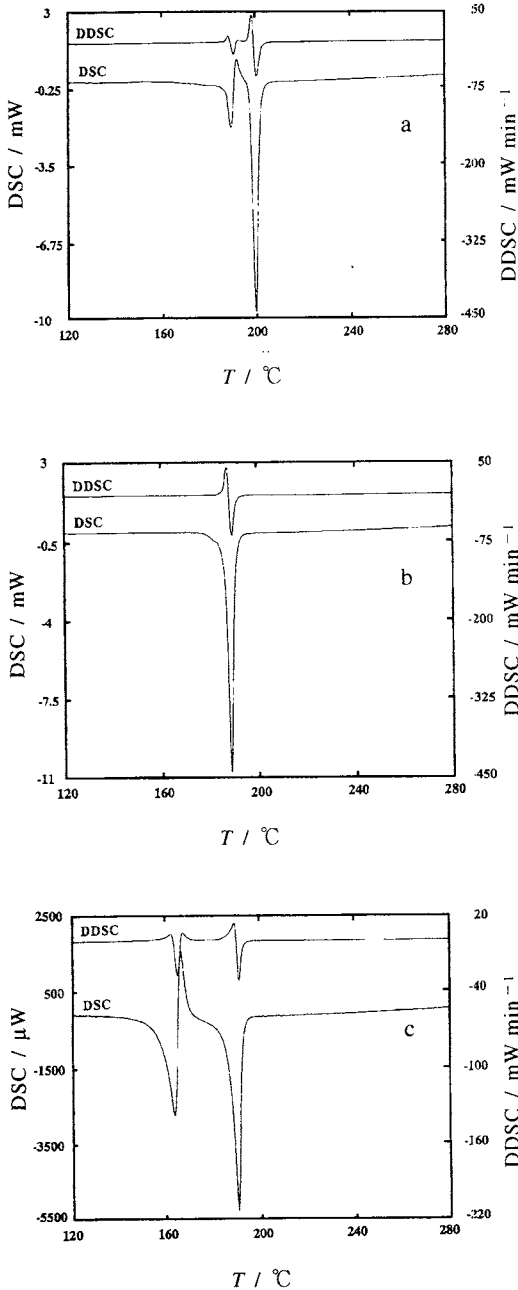


Fig.2 Plots of ionic radius of the central metal vs. beginning point of the decomposition of complex.

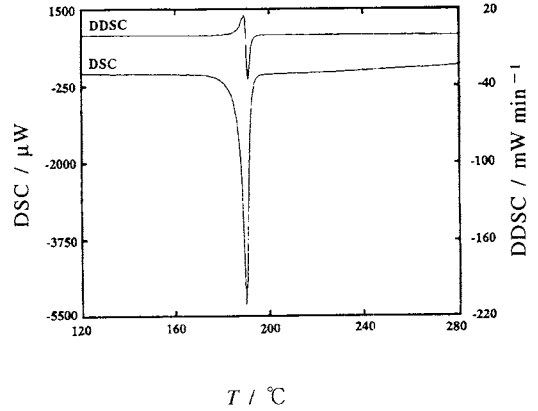
低い異性体が融解しその後、融点の高い異性体を核として先に融解した錯体が融点の高い異性体に構造を変えて結晶化が起きているものと思われる。 $\text{Ga}(\text{C}_3)_3$ 錯体に関しては、同じような合成法であったが、一方の異性体は合成されなかったか、融点に差が見られなかったためと考えられる。

次に各錯体のIRスペクトルについて $600\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ の領域で測定したところ、 $\text{C}\equiv\text{O}$ の伸縮振動( $\nu_1$ )に対応するピークが $1600\text{ cm}^{-1}$ 付近に、またキレート環の $\text{C}-\text{C}$ は $1481\sim 1495\text{ cm}^{-1}$ に認められる。一方、キレート剤の $\text{C}=\text{O}$ の伸縮振動は $1597\text{ cm}^{-1}$ に、 $\text{C}=\text{C}$ については $1504\text{ cm}^{-1}$ に認められる。そこで、各錯体の $\text{C}\equiv\text{O}$ に対応するピークの波数を、金属イオンの半径に対してプロットしたところFig.5に示されるような関係が得られた。それによると、イオン半径の最も小さいAlの錯体のピークが最も高波数に現われている。このことは、 $\text{C}\equiv\text{O}$ 結合の距離が、イオン半径の最も小さいAlを中心金属とする $\text{Al}(\text{C}_3)_3$ 錯体において、最も短くなっているためと考えられる。

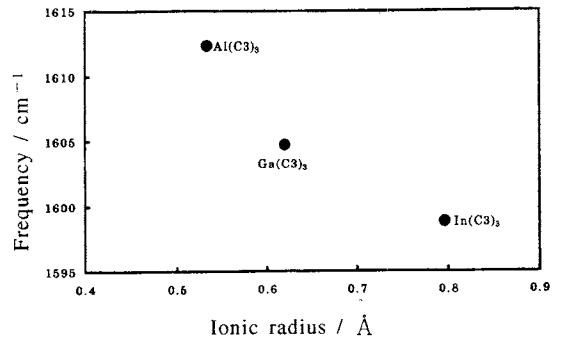
今回調製した3種類の錯体は、いずれも粉末状の結晶で、その構造を明らかにすることができなかったため、すでに結晶構造が分かっている $\text{La}(\text{C}_3)_3$ およびキレート剤( $\text{C}_3$ )の結果に基づいて、それらの $\text{C}=\text{O}$ の結合距離を比較したところ、 $\text{La}(\text{C}_3)_3$ 錯体のピラゾロン環にある $\text{C}\equiv\text{O}$ の結合距離の平均は $1.264\text{ \AA}$ で、直鎖にある $\text{C}\equiv\text{O}$ の結合距離は平均 $1.247\text{ \AA}$ で大きな差は見られなかった。一方キレート剤の場合は、前者( $\text{C}-\text{O}$ )が $1.316\text{ \AA}$ で、後者( $\text{C}=\text{O}$ )は $1.261\text{ \AA}$ であった。以上のことより今回研究の対象とした3種類の錯体においても、キレート環が強く共鳴していると同時に、 $\text{Al}(\text{C}_3)_3$ 錯体では、キレート環が最も小さくなっていることが反映されて、Fig.5のような結果になったものと考えられる。



**Fig.3** DSC and DDSC curves of  $\text{Al}(\text{C}3)_3$ ,  $\text{Ga}(\text{C}3)_3$  and  $\text{In}(\text{C}3)_3$  complexes.  
 Heating rate:  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  ;  
 Atmosphere:  $\text{N}_2$  ;  
 Sample mass: about 2 mg ;  
 Reference:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ;  
 a:  $\text{Al}(\text{C}3)_3$ , b:  $\text{Ga}(\text{C}3)_3$ , c:  $\text{In}(\text{C}3)_3$



**Fig.4** DSC and DDSC curves of  $\text{In}(\text{C}3)_3$  complex under the following conditions.  
 The  $\text{In}(\text{C}3)_3$  complex was preheated up to  $180\text{ }^\circ\text{C}$  and cooled to room temperature in the sample chamber, and then the thermal analysis was carried out again. The analytical conditions are the same as in Fig.3.



**Fig.5** Plots of ionic radius of the central metal vs. frequencies of the  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  bands for  $\text{Al}(\text{C}3)_3$ ,  $\text{Ga}(\text{C}3)_3$  and  $\text{In}(\text{C}3)_3$  complexes.

#### 4. 結 論

$\text{C}3$ のAl, Ga, In錯体を合成した。いずれの錯体も金属： $\text{C}3$ が1：3の割合で結合していることが明らかとなり、そしてfacialとmeridionalのような幾何異性体が混合して形成される可能性が示唆された。幾何異性体が混在している試料を加熱した場合、まず融点の低い方の異性体が融解しその後、融点の高い方の異性体に転移していることが推察された。また、 $\text{C}3$ のAl, Ga, In錯体の分解の始まる温度は、 $\text{Al}(\text{C}3)_3 > \text{Ga}(\text{C}3)_3 > \text{In}(\text{C}3)_3$ の順で、中心金属のイオン半径の小さい錯体ほど熱安定性が大きかった。また、錯体の

キレート環にあるC=Oの伸縮振動による吸収ピークは、 $Al(C_3)_3 > Ga(C_3)_3 > In(C_3)_3$ の順に低波数側にシフトしていることが分かった。

最後に、本研究は明星大学地球環境保全センターの援助を受けて行われたものであり、ここに厚く御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 赤間美文, 中井敏夫, 河村文一, 分析化学 **25**, 496-500 (1976).
- 2) A. Roy and K. Nag, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 331-334 (1978).
- 3) Y. Akama, A. Tong, S. Ishima, and M. Kajitani, *Anal. Sci.* **8**, 41-44 (1992).
- 4) S. Kunchandy and P. Indrasenan, *Polyhedron* **9**, 795-799 (1990).
- 5) 赤間美文, 齊藤 尚, 林 明彦, 佐藤健二, 田中誠之, 菅野 等, 分析化学 **42**, 115-118 (1993).
- 6) Y. Akama and S. Yajima, *J. Thermal. Anal.* **44**, 115-118 (1995).
- 7) P. B. Ruikar, M. S. Nagar, and M. S. Subramanian, *polyhedron* **10**, 1683-1686 (1991).
- 8) Y. Akama, H. Yokota, K. Sato, and T. Nakai, *Talanta* **33**, 288-290 (1986).
- 9) B. A. Uzoukwu, *Spectrochim. Acta* **48A**, 1021-1022

(1992).

- 10) E. C. Okafor, *Spectrochim. Acta* **37A**, 945-950 (1981).
- 11) Y. Akama, T. Iwadate, A. Tong, Y. Takahasi, and S. Tanaka, *J. of Chromatogr. A* **789**, 479-483 (1997).

## 要 旨

1-フェニル-3-メチル-4-プロピオニル-5-ピラゾロンと Al, Ga, In との錯体を合成し、それらの熱的および分光学的性質について調べた。錯体を元素分析したところ、金属 1 モルに対してと配位子が 3 モルの割合で結合していることが分かった。熱分析の結果、錯体の分解が始まる温度は  $Al-C_3 > Ga-C_3 > In-C_3$  の順に低くなり、イオン半径の最も小さい Al イオンを中心金属とする錯体が、最も熱的に安定であった。さらに、Al, In 錯体を示差走査熱量測定 (DSC) したとき各試料に観察された 2 本の吸熱ピークは、混在している幾何異性体の融解によるものと考えられる。

これら三種の錯体の IR スペクトルにみられる  $1600\text{ cm}^{-1}$  と  $1490\text{ cm}^{-1}$  付近のピークは、それぞれキレート環の C=O と C=C の伸縮振動によるものであり、中心金属のイオン半径が小さな錯体ではこれらのピークは高波数側にシフトしていることが明らかとなった。