N-アルキル-N'-グルコノイルエチレンジアミン の合成ならびに界面活性

岡 原 光 男・西 野 建 一・小 森 三 郎

大阪大学工学部応用化学教室 (大阪市都島区東野田)

Synthesis and Surface Active Properties of N-Alkyl-N'-Gluconoyl ethylenediamine

Mitsuo OKAHARA, Kenichi NISHINO and Saburō KOMORI

Dept. of Chem. Tech., Faculty of Eng., Osaka Univ. (Higashinoda-chō, Miyakojima-ku, Osaka)

N-alkyl-N'-gluconoyl ethylenediamine was synthesized almost quantitatively by the reaction of δ -gluconolactone with N-alkylethylenediamine.

As they were expected to have surface activity, the authors measured the lowering ability of surface and interfacial tension and the foaming power of the water solution of the N-alkyl-N'-gluconoyl ethylenediamines and their hydrochlorides that have $C_8 \sim C_{18}$ carbon atoms in the alkyl chain.

Authors found that the surface active properties of N-octyl, N-decyl and N-dodecyl-N'-gluconoyl ethylenediamine and their hydrochlorides were satisfactory, and the lowering ability of the surface tension of N-dodecyl derivative was good for wide range of pH.

1 緒 言

δ -グルコノラクトンがアミン類と反応して、グルコン酸アミドを生成することはよく知られており、Mehlter¹⁾、Fieser²⁾、Ulsperger³⁾ によって長鎖アルキルグルコン酸アミドが合成され、界面活性が調べられている。これらのグルコン酸アミド類はかなり良好な界面活性を持っているが、水溶性が劣る難点がある。本研究ではモノアルキルポリアルキレンポリアミンと δ -グルコノラクトンの反応によって、水溶性のすぐれた界面活性剤を合成する目的で、モノアルキルポリアルキレンポリアミンとして、モノアルキルエチレンジアミンを用い、 δ -グルコノラクトンとの反応について検討した結果、 δ -グルコノラクトンは第一級のアミノ基とのみ反応し、第二級のアミノ基とは反応しないことが見いだされ、生成物は純粋な N-アルキル-N'-グルコノイルエチレンジアミンであることが確かめられた。

モノアルキルポリアルキレンポリアミンは界面活性剤の中間体として重要なものであるが、この中でも N-アルキルエチレンジアミン、N-アルキルプロピレンジアミンが代表的なものであって、前者はハロゲン化アルキルとエチレンジアミンとの反応⁴⁾ によって、後者はアルキルアミンのシアノエチル化物^{5)~7)} の還元によっていずれも容易に合成し得る。

本研究ではオクチルないしオクタデシルまでの N-アルキルエチレンジアミンを δ -グルコノラクトンと反応させて N-アルキル-N'-グルコノイルエチレンジアミンおよびその塩酸塩を純粋に合成し、性状および界面活性を明らかにした。

2 実験結果ならびに考察

2.1 原料の合成

2.1.1 ハロゲン化アルキルの合成

オクチル、ドデシル、オクタデシル各塩化アルキルは

Table-1 Properties of alkyl halides*1.

Alkyl halide	bp °C/mmHg	mp °C	Halogen content (%)	n_D^{20}	d_4^{20}	Yield (%)
Octylchloride	76.0~79.5/26	—	23.2 (23.8)	1.4300 (1.4298)	0.8712	—
Decyl bromide	90.0~91.0/4	—	35.8 (36.1)	1.4553 (1.4553)	1.0632	63.6
Dodecyl chloride	118.0~121.0/8	—	17.5 (17.3)	1.4426 (1.4426)	0.8681	—
Hexadecyl bromide	145.0~149.0/5	17.8~19.0	25.7 (26.2)	1.4614 (1.4613)	1.0040	61.9
Octadecyl chloride	156.2~157.3/4	22.5~22.9	12.6 (12.8)	1.4442*2	—	—

*1 Values in parentheses are theoretical or literature values.

*2 Value of n_D^{40} .

ン塩酸塩の合成および性状
 $[(C_8H_{17}NH_2-C_8H_4NHCO(CHOH)_4CH_2OH)^+Cl^-]$

N-オクチルエチレンジアミン 5.0 g, δ -グルコノラクトン 9.5 g を丸底フラスコにとり, メタノール 130 ml を加え, 還流冷却器をとりつけ 還流加熱した。最初 δ -グルコノラクトンがメタノールに溶解しにくいため, 液は濁っているが, 反応が進むにつれて均一となり, 約 1 hr 後まったく透明な黄色を帯びた液となった。反応後メタノールを留去し, 残留物を 100 ml の水に溶解し, 液が酸性を呈するまで 10% 塩酸を加え, 5°C で一夜放置した。生成した結晶はガラスろ過器でろ過し, これを少量の冷水で 3 回洗浄し, つぎにアセトン 10 ml ずつで 3 回洗浄したのち, 真空で恒量になるまで乾燥して白色結晶 8.7 g を得た。再結晶溶媒としてはメタノールを用いた。

デシル, ドデシル, ヘキサデシル, オクタデシル各アルキルエチレンジアミングルコン酸アミド塩酸塩の合成もオクチルの場合とまったく同様の操作による。長鎖のものは反応後メタノールを放冷すると沈殿を生じ, メタノールを約半量まで濃縮し, 150 ml の水を加え, 塩酸で酸性にするとただちに白色沈殿が得られた。再結晶はメタノール-水の混合溶媒で行なった。各生成物の合成条件ならびに収率は Table-4 に示すとおりである。

Table-4 Result of synthesis of N-alkyl-N'-gluconoyl ethylenediamine-HCl.

Alkyl	N-Alkyl-ethylene-diamine (g)	δ -Gluconolactone (g)	Methanol (ml)	Yield (g) (%)
Octyl	5.0	9.5	130	8.7 88.1
Decyl	5.0	8.8	130	9.3 97.1
Dodecyl	5.0	8.0	130	8.7 93.1
Hexadecyl	2.0	2.2	60	4.1 96.2
Octadecyl	5.0	7.5	130	8.5 99.8

収率は N-アルキルエチレンジアミン基準であるが, いずれも非常に良好であって, ほぼ定量的といつてよい。

2・3・2 N-アルキル-N'-グルコノイルエチレンジアミン塩酸塩の性状

合成された N-アルキル-N'-グルコノイルエチレンジアミン塩酸塩はそれぞれ再結晶後融点, アミン価の測定および元素分析を行なった。Table-5 に結果を示す。

2・3・3 N-アルキル-N'-グルコノイルエチレンジアミンの合成

N-アルキル-N'-グルコノイルエチレンジアミンは 2・3・1 に述べた塩酸塩を中和して得た。

長鎖のもの (ヘキサデシル, オクタデ

Table-5 Properties of N-alkyl-N'-gluconoyl-ethylenediamine hydrochloride*1.

Alkyl	Total amino value	mp °C	Appearance	Elementary analysis			
				C%	H%	N%	Cl%
Octyl	164.7 (160.1)	179~181	White platy-crystal	49.9 (49.7)	9.22 (9.22)	7.23 (7.24)	9.13 (9.16)
Decyl	147.3 (148.2)	182~184	"	51.6 (52.1)	9.12 (9.47)	6.71 (6.75)	8.47 (8.54)
Dodecyl	138.7 (138.6)	182~184	"	54.5 (54.2)	9.79 (9.78)	6.24 (6.32)	8.07 (8.00)
Hexadecyl	119.1 (121.1)	178~180	"	57.9 (57.8)	10.3 (10.3)	5.61 (5.61)	6.89 (7.10)
Octadecyl	112.2 (116.5)	175~177	"	59.5 (59.2)	10.6 (10.5)	5.39 (5.31)	6.72 (6.73)

*1 Values in parentheses are calculated values.

シル誘導体) は塩酸塩を水-エタノール混合溶媒 (1:1) に分散し, フェノールフタレインが着色するまでアルコール液を滴下し, 透明になった液を 5°C 以下で冷却し, 析出する結晶をろ過した。生成物はアセトンで洗浄し, 真空で恒量になるまで乾燥して白色結晶を得た。ドデシル誘導体はこの方法では結晶しにくいため, メタノール中に沸点で分散させ, アルコールカリ液で中和し, 生成する塩化カリウムをろ過後, 室温まで冷却し, 再びろ過して塩化カリウムを除いた。溶液は 5°C 以下に冷却して一昼夜放置して生成する白色の沈殿をろ過し, アセトンで洗浄後真空で乾燥した。

オクチル, デシル誘導体はメタノールにもよく溶解し, 冷却しても沈殿を生じなかったため, 塩化カリウムを除いた溶液に約 3 倍量のアセトンを加え, 生成した非晶質の沈殿をろ過後乾燥して白色粉末を得た。Table-6 に得られた N-アルキル-N'-グルコノイルエチレンジアミンの性状および分析値を示す。

なお, N-アルキル-N'-グルコノイルエチレンジアミンおよび塩酸塩の赤外線吸収スペクトルを調べた結果, 1660 cm⁻¹ に第二アミドの C=O 伸縮振動による吸収, 1530 cm⁻¹ に -NH 変角, C-N 伸縮による吸収, 1040 cm⁻¹, 1070 cm⁻¹, 1100 cm⁻¹ に第二アルコールの C-O 伸縮および O-H の変角による吸収がそれぞれ認められた。また塩酸塩では 2450 cm⁻¹, 2565 cm⁻¹ に -NH₂⁺ に基づく吸収が認められた。なお, δ -グルコノラクトン

Table-6 Properties of N-alkyl-N'-gluconylethyl enediamine*1.

Alkyl	Total amins value	mp °C	Elementary analysis			Yield (%)	Appearance
			C%	H%	N%		
Octyl	159.0 (160.1)	102.0 ~104.5	— (54.84)	— (10.07)	— (8.00)	53.2	White powder
Decyl	145.7 (148.2)	103.5 ~106.0	— (57.12)	— (10.39)	— (7.04)	77.6	"
Dodecyl	137.0 (138.0)	105.8 ~107.0	59.04 (59.08)	10.07 (10.41)	6.91 (6.89)	72.4	"
Hexadecyl	118.0 (121.3)	111.8 ~113.2	62.70 (62.31)	10.75 (10.89)	5.99 (6.05)	78.5	"
Octadecyl	114.3 (113.4)	112.0 ~113.8	63.36 (63.64)	10.91 (11.09)	5.65 (5.71)	83.9	"

*1 Values in parenthesis are calculated value

ではアミンとの反応で β -プロピオラク톤の場合¹⁰⁾に認められたような、アルキル-酸素間の開裂はほとんど起こっていないことが生成物の分析によって確かめられた。

2.4 N-アルキル-N'-グルコノイルエチレンジアミンおよび塩酸塩の界面活性

N-アルキル-N'-グルコノイルエチレンジアミンは中性またはアルカリ性水溶液中においては水酸基の作用によって非イオン性界面活性剤であり、酸性水溶液中で、

となって陽イオン-非イオン性の一種の両性界面活性剤として働くため、広い pH 範囲にわたって良好な界面活性を示す。しかしながらアルキル基の鎖長の短いものは中性、アルカリ性でも比較的水に溶解しやすいが、ヘキサデシル、オクタデシルなど鎖長の長いものは酸性でも 0.004% 程度の溶解度であった。

2.4.1 表面張力および界面張力低下能

試料水溶液の表面張力の測定は Du Noüy 表面張力

Fig-1 Surface and interfacial tension of N-alkyl-N'-gluconylethylenediamine-HCl, N-octyl-N'-gluconylethylenediamine and its HCl salt.

Fig-2 N-Decyl-N'-gluconyl ethylene-diamine and its HCl salt.

計を用いて 25°C で測定した。

また、燈油 ($d_4^{25}=0.7835$) に対する試料水溶液の界面張力を同じく Du Noüy の表面張力計を用いて 25°C で測定した。

結果を Fig-1~5 に示す。

Fig-3 N-Dodecyl-N'-gluconylethylenediamine and its HCl salt.

Fig-4 N-Hexadecyl-N'-gluconylethylenediamine and its HCl salt.

Fig-5 N-Octadecyl-N'-gluconyl ethylene-diamine and its HCl salt.

Fig-6 Surface tension of the aqueous solution of N-alkyl-N'-gluconylethylenediamine at various pH values.

Fig-6 には pH を変えた場合の結果を示した。

表面張力低下能は Fig-1~5 に示したようにそれぞれかなり良好であるが、特にデシル、ドデシル誘導体がすぐれている。また遊離アミン型のものと塩酸塩型のものとはほぼ同様の表面張力低下能を示している。界面張力は表面張力の場合と異なり、アルキル基の鎖長の短いものではアミン型のものが塩酸塩型のものよりも良好な界面張力低下能を示すが、アルキル基の鎖長が長くなるにつれて差が小さくなり、ヘキサデシルおよびオクタデシル誘導体ではほとんど同じとなる。

2.4.2 起ホウ力

起ホウ力は Ross & Miles 法で 40°C で滴下直後、15 min 後および 30 min 後の起ホウ力 (ホウ高 mm) を測定した。結果は Table-7 に示すとおりであるが、一般に同じ鎖長のアルキル基を持つものでは遊離のアミンの形のものが塩酸塩よりも良好な起ホウ力を示している。また、大体においてアルキル基の長いものほどアワの安定性は良好である。

塩酸塩としては、デシル誘導体がとびぬけてすぐれており、遊離アミンの形ではデシル、オクチル、ドデシ

Table-7 Foaming power of N-alkyl-N'-gluconoyl ethylenediamine.

Sample	Conc. (wt%)	Foaming power (foam height mm)			
		After 0 min	After 5 min	After 30 min	Foam stability*
C ₈ AGE-HCl	1.0	16	13	8	50.0
C ₁₀ AGE-HCl	1.0	167	165	155	7.2
C ₁₂ AGE-HCl	0.1	14	14	12	12.3
C ₁₄ AGE-HCl	0.01	17	17	15	11.8
C ₁₆ AGE-HCl	0.01	23	23	21	9.5
C ₈ AGE	1.0	170	150	17	90.0
C ₁₀ AGE	1.0	183	175	122	33.3
C ₁₂ AGE	0.1	162	148	145	10.5
C ₁₄ AGE	0.01	19	18	15	11.8
C ₁₆ AGE	0.01	18	18	16	11.1

* Foam stability : foam height after 30 min/foam height after 0 min × 100

ル、ヘキサデシル、オクタデシルの順であって、ポリヒドロキシ系の活性剤としては起ホウ性は全般に優秀であった。

(昭和 38 年 3 月 31 日 日化第 16 年会講演)

(昭和 40 年 12 月 9 日受理)

文 献

- 1) C.L. Mehlretter, M.S. Furry, R.L. Mellies, J.C. Rankin, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 202 (1952)
- 2) M. Fieser *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2825(1956)
- 3) E. Ulsperger, M. Bock, A. Gradel, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **60**, 819 (1958)
- 4) F. Linska, R.L. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1581 (1945)
- 5) 榊原, 勝野, 小森, 油化学, **6**, 263 (1957)
- 6) 似内, 斎藤, 油化学, **12**, 154 (1963)
- 7) 似内, 川村, 油化学, **12**, 210 (1963)
- 8) O. Kamm, C.S. Marvel, *Org. Synthesis*, I p. 25 (1934)
- 9) 木村, 工化, **37**, 1310 (1934)
- 10) T.L. Gresham *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3168 (1951)