金属キレートの利用に関する研究(第3報)*

ラウロイルエチレンジアミンキレート界面活性剤

竹 下 寿 雄・前 田 滋

鹿児島大学工学部応用化学科(鹿児島市鴨池町 52 番地)

Studies on the Utilization of Metal Chelates. III.

Lauroyl Ethylenediamine-Chelate Surfactant

Toshio TAKESHITA and Shigeru MAEDA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kagoshima University

(52 Kamoike-chō, Kagoshima-shi)

The authors synthesized chelate surfactants having hydrophobic alkyl group and hydrophilic metal ion which was bonded to the former in chelate configuration, and investigated their properties.

N-lauroyl ethylenediamine (LEDA) was introduced as hydrophobic chelating agent and salts of some transitional metals (e.g. iron, cobalt, nickel, copper, chromium) were adopted.

The reaction of LEDA with ferric sulfate in 1:1 equivalent reaction ratio afforded $[\text{Fe}(\text{LEDA})(\text{H}_2\text{O})_4]3/2\text{SO}_4$. In other reactions pure chelates were not obtained, but the products showed good surface activities.

1 緒 言

金属を含有する界面活性剤としては界面活性有機金属化合物¹⁾と名づけられる界面活性剤がある。これは分子内の主鎖部分にケイ素、チタンなどの金属元素を含む界面活性な物質であり、この分野の化合物はまだ研究例の少ない物質であるが研究された範囲ではいくつかの興味ある性質を持っている。とくにケイ素を含んだものはシリコン油などの乳化によく、プラスチックの表面の水ぬれを良くし、プラスチックの流れを向上させたり、また無機顔料の有機溶媒中への分散を良好にするなどの特徴がある。

金属元素をキレート結合で含有するキレート界面活性剤はまだ知られていないので、著者らはアルキル基の末端にキレート結合によって金属を含有させた形の界面活性剤を合成してその性質を調べた。疎水部キレート化剤としては、N-ラウロイルエチレンジアミンを用い、金属としては鉄、コバルト、ニッケル、銅のような遷移金属の塩を用いて反応させた。

N-ラウロイルエチレンジアミン(以下 LEDA と略す)と、たとえば硫酸第二鉄の反応(六配位と考える)を式(1),(2),(3)に示す。

2 実 験

2.1 試 料

使用した試料を Table-1 に示す。Table-1 中結晶水の不明な金属塩は水溶液にして濃度を決定したのちに使用した。

2.2 LEDA の調製

ラウリン酸とエチレンジアミンとの反応で得られる LEDA の合成は高瀬²⁾, Agre³⁾ の方法を参考にしてつぎの A, B 法で行なった。

A 法: 三ツ口丸底フラスコ(1,000 ml)にエチレンジアミン 4 mol, 240 g(理論量の4倍)を入れ、エタノール 100 ml に溶解したラウリン酸 1 mol, 200 g を加える。窒素ガスを吹き込みながら油浴中で加熱すると 80°C 付近でエタノールの留出が始まる。留出させながら 145°C まで温度を上げてこの温度で還流 3 hr 反応さ

* 前報, 竹下, 宮内, 前田, 松原, 工化, 71 (3), 446 (1968), 日本化学会九州大会(昭 41.10.19)福岡で発表

Table-1 Reagents.

Lauric acid : Extra pure, mp 43.5°C (reference 44°C) acid value, found : 284.9, calcd : 280.1
Ethylenediamine : Extra pure, assay 98%, used after distn. under reduced pressure
Metal salts : Extra pure, Al ₂ (SO ₄) ₃ , Cr ₂ (SO ₄) ₃ ·n H ₂ O, MnSO ₄ ·n H ₂ O, Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·n H ₂ O, CoSO ₄ ·7 H ₂ O, NiSO ₄ ·7 H ₂ O, CuSO ₄ ·5 H ₂ O; CrCl ₃ ·6 H ₂ O, FeCl ₃ , CoCl ₂ ·6 H ₂ O, CuCl ₂ ·2 H ₂ O, ZnCl ₂ , AgNO ₃ , CdCl ₂ ·2½H ₂ O, SnCl ₂ ·2 H ₂ O

せた。油浴温度は 200°C とした。その後ふたび 留出冷却器に切り替え、内容物温度を 200°C まで上昇させて反応終了とした。冷却後黄トウ色ロウ状固形物を取り出して摩砕しエタノール 300 ml 中で加温したのち、一夜冷蔵庫に放置後不溶物 (N, N'-ジラウロイルエチレンジアミン) をろ去し、ロ液からエタノールを回収し、粗製物 (収率 21%) を得た。これをリグロインから再結晶し、さらにエタノール、リグロインより再結晶を繰り返して Table-2 の精製物を得た。Table-2 中、分子量は蒸気圧法、窒素はケルダール法によった。

B 法 : 還流冷却器をつけた三ツ口丸底フラスコ (1,000 ml) にエチレンジアミン 1 mol, 60 g とラウリン酸 1 mol 200 g を入れ、窒素を吹き込みながら油浴中で加熱し、油浴温度 200°C まで昇温し、この温度で 留出冷却器に切り替え、留出させながら反応温度を 200°C に保って 3 hr 反応させた。これを冷却して得られるロウ状固形物から N, N'-ジラウロイルエチレンジアミンを除き、リグロインから再結晶して粗製物 (収率 12.5%) を得た。以下 A 法と同様精製した。

2.3 LEDA と硫酸第二鉄よりキレートの合成

2.3.1 反応方法 硫酸第二鉄の 0.518×10^{-3} グラムイオン/グラム 水溶液を作っておき、Table-3 に示す量のこの溶液に同表に示す量の LEDA (A 法) をエタノール 12% 溶液の形で加え、水とエタノールが等量 (vol) となるように水を追加した。沈殿を生じた場合はこれをろ別したのちロ液を温湯上で濃縮し、最後は 60°C で 2 hr 真空乾燥した。沈殿物も同様真空乾燥した。

2.3.2 分析方法 LE-

DA-硫酸第二鉄反応物の分析をつぎのように行なった。

窒素はケルダール法、鉄については試料に濃硝酸少量を加えて加熱分解したのちシャク熱して酸化第二鉄としてヒヨウ量、硫酸根は試料の 1% 酸性水溶液に塩化バリウム水溶液を室温で

Table-2 N-lauroylethylenediamine (LEDA).

	Found		Calcd. or reference
	Method (A)	Method (B)	
MW	246	—	242.4
N (%)	11.6	11.6	11.6
mp (°C)	80~81	80~81	80~82
Property	Flaky crystal, insoluble in water, soluble in ethanol		

加えて、即時遠心分離機にかけて沈殿を分離し、蒸発乾燥後 700°C でシャク熱して BaSO₄ として定量した。水分はカルフィッシャー水分測定法で、メタノール溶媒で測定した。

2.4 LEDA と各種硫酸塩よりキレートの合成

2.4.1 反応方法 LEDA (A 法) 0.001 mol と各種金属硫酸塩 0.001 グラムイオンを硫酸第二鉄の場合と同じ方法で反応させて Table-4 のようなキレートを作成した。

Table-4 のうちアルミニウム、コバルト、ニッケルキレート反応物の沈殿物収量の値は回収不完全のため幾分小さくでている。

2.4.2 分析方法 反応生成物の定量分析はつぎのように行なった。窒素は前項と同じケルダール法、金属の定量は、試料に濃硝酸少量を加えて加熱分解後シャク熱して、マンガンはビスマス酸ナトリウム法、ニッケルはジメチルグリオキシム-酢酸塩法にて定量し、アルミニウム、クロム、コバルト、銅は金属酸化物の形でヒヨウ量定量した。

2.5 LEDA と金属塩化物または硝酸塩よりキレートの合成

2.5.1 反応方法 Table-5 に示す金属について、銀は硝酸塩、ほかは塩化物を用いて、LEDA 対金属 2 対 1 当量比で反応させた。すなわち LEDA (A 法, B 法を混合して用いた) を含水エタノール (水 20 wt%) の 9% 溶液とし、これに LEDA 2 mol に対して 1 グラムイオンに相当する金属塩を添加して反応させた。クロム、鉄、銀キレートは LEDA 0.370×10^{-3} mol と金属

Table-3 Reaction of LEDA with Ferric sulfate.

LEDA : Fe ³⁺ equivalent ratio	LEDA		Fe ³⁺ gram ion	Reacting solution		Products		Precipitates		Product yield (%)*
	mol	(g)		pH	Color	Yield (g)	Color & appearance	Yield (g)	Color	
1 : 1	$\frac{10}{1000}$	2.424	$\frac{10}{1000}$	2.55	Red : clear	5.243	Yellowish red rosinous	0	—	102
2 : 1	$\frac{1}{1000}$	0.242	$\frac{0.5}{1000}$	4.10	Yellowish red cloudy	0.334	Yellowish red waxy	0.045	Light brown	92.6
3 : 1	$\frac{1.2}{1000}$	0.290	$\frac{0.4}{1000}$	5.80	Orange cloudy	0.351	Yellowish red waxy	0.044	Brown	94.6

* Calculated value respectively from formulas (1), (2), (3).

Table-4 Synthesis of LEDA-metal (1:1) sulfate chelates.

Metal ion	Solution of metal salts		pH of reacting solution	Products			Yield (%) [*]	Precipitates	
	Color	pH		Yield (g)	Color	Appearance		Color	Yield (g)
Al ³⁺	Colorless	2.5	3.2	0.379	Ivory	Waxy	78	White	0.031
Cr ³⁺	Deep greenish blue	1.6	4.0	0.379	Deep green	Waxy	74	Grayish blue	0.091
Mn ²⁺	Pink	3.9	8.2	0.378	Yellowish gray	Parafin like	81	Brown	0.050
Co ²⁺	Red	4.2	7.0	0.313	Red purple	Parafin like	67	Grayish blue	0.082
Ni ²⁺	Green	5.3	7.7	0.318	Yellowish green	Waxy	68	Yellowish green	0.088
Cu ²⁺	Blue	3.1	4.6	0.317	Light green	Waxy	72	Light blue	0.122

* Yield(%)=(yield(g) of product/theoretical yield(g))×100
theoretical yield(g): calculated value as LEDA-metal mono-chelate, coordinated with 4 water molecules (but only 2 water molecules in case of Cu²⁺).

Table-5 Synthesis of LEDA-metal (2:1) chloride or nitrate chelates.

Metal ion	CN [*]	Color of metal salt solution	pH of reacting solution	Products			Theoretical yield (g) ^{**}	Yield (%) ^{**}	Precipitates	
				Yield (g)	Color	Appearance			Color	Yield (g)
Cr ³⁺	6	Deep green	4.3	0.128	Grayish green	Parafin like	0.126	102	—	0.001
Fe ³⁺	6	Yellowish brown	2.2	0.121	Yellowish red	Waxy	0.126	96	—	0
Co ²⁺	6	Pink	8.3	0.457	Blue	Waxy	0.651	70	Light blue	0.153
Cu ²⁺	4	Blue	7.8	0.463	Dark green	Waxy	0.619	75	Blue	0.148
Zn ²⁺	4	Colorless	8.2	0.398	Yellowish orange	Parafin like	0.621	64	White	0.193
Ag ⁺	4	Colorless	9.9	0.122	Yellowish gray	Waxy	0.121	100	—	Trace
Cd ²⁺	4	Colorless	10.5	0.588	Yellowish white	Waxy	0.668	86	White	0.139
Sn ²⁺	6	Milky white	10.3	0.577	Yellow	Waxy	0.710	81	White yellow	0.131

* 1 Coordination number.

* 2 Calculated value as LEDA-metal bis-chelate, coordinated with 2 water molecules in case of Cr³⁺, Fe³⁺, Co²⁺ and Sn²⁺ and 0 water molecule in case of Cu²⁺, Zn²⁺, Ag⁺ and Cd²⁺.

* 3 (yield of product (g)/theoretical yield (g))×100.

0.185×10⁻³グラムイオン,ほかの金属キレートはLEDA 2×10⁻³ mol と金属 1×10⁻³ グラムイオンとを反応させた。反応生成物および沈殿は 2・2, 2・4 と同じように処理した。

2・5・2 分析方法 銀は試料に濃硝酸を入れて加熱分解後,希硝酸溶液としこれに希塩酸を加えて生じる塩化銀の沈殿をヒヨウ量定量した。ほかの金属については,硝酸加熱分解後,金属酸化物の形でヒヨウ量した。

2・6 キレートの界面活性

能

2・6・1 比表面張力 JIS K 3362 (合成洗剤試験方法)により,滴数計を用いて測定した。測定は 20°C 恒温室にて,界面活性剤を水に溶解させてから 1 hr 以内に行なった。

2・6・2 分散能 有機溶媒中での無機顔料(酸化チタン)に対する分散性を沈降試験管を用いて試験した。有機溶媒は硫酸塩キレートの場合トルエン-ブタノール (20:1) 混液を用い,そのほかはトルエンを用いた。酸化チタン (ルチル型 R-550) 0.3 g, キレート界面活性剤 0.006 g (対顔料 2.0%), 有機溶媒を液柱高さ 30 cm の沈降試験管に取り,混合して一夜放置後 50 回強く振りまぜたのち静置して顔料の沈降速度を測定した。測定は 20°C 恒温室で行なった。

3 結果と考察

3・1 LEDA-金属硫酸塩キレート

3・1・1 LEDA-鉄硫酸塩キレート 硫酸第二鉄水溶液の色は黄カッ色であるが,これに無色透明の LEDA エタノール溶液を添加すると LEDA-鉄 1 対 1 反応物の場合,溶液の色が赤味を増し遂には赤色になった。

これは硫酸第二鉄水溶液にエチレンジアミンを滴下してゆくときの色の変化とまったへ同様であった。2 対 1, 3 対 1 反応物の場合は, 1 対 1 反応物の場合に比べてその変化の度合いが少なかった。

また 1 対 1 反応物は沈殿を生ぜず,またブタノールに

Table-6 Analysis of LEDA-Fe sulfate chelates.

LEDA : Fe ³⁺ equivalent ratio	Products								Precipitates	
	N (%)		Fe (%)		SO ₄ (%)		H ₂ O (%)		Found Fe (%)	Calcd. as Fe(OH) ₃ Fe (%)
	Found	Calcd.*	Found	Calcd.*	Found	Calcd.*	Found	Calcd.*		
1:1	5.41	5.44	10.22	10.86	27.6	28.1	14.7	14.0	—	—
2:1	8.42	7.77	3.73	7.75	—	—	5.1	5.0	43.1	52.3
3:1	9.02	9.06	0.36	6.02	—	—	5.3	0	47.5	52.3

* Calculated from formulas (1), (2), (3)

可溶であったので未反応硫酸第二鉄を含有せずしたがって 2 対 1 または 3 対 1 キレートを含まないことがわかる

LED A-鉄硫酸塩キレートの分析結果を **Table-6** に示す。

1 対 1 反応生成物の硫酸根は塩化バリウムで即時沈殿したので鉄に直接配位しているものではないと思われる。**Table-6** の分析結果と合わせて考えると LED A-鉄 (1 対 1) 反応生成物は、鉄 1 原子に LED A 1 分子と水 4 分子が配位した形のキレート分子 (式 (1)) であることは疑いない。ただし **Table-3** に示すように、このものの水溶液の pH が酸性を示すのは、水溶液中では式 (1) の構造のうち配位している水分子の一部がヒドロクソに変わっているものと想像される。

2 対 1, 3 対 1 反応物では、**Table-3** からわかるように沈殿を生じており、その沈殿物の鉄 % が多いことから、反応生成物中のキレート成分含有量はかなり少ないものと思われる。

LED A-鉄 (1 対 1) キレートの溶解性を **Table-7** に示す。試料約 30 mg を溶媒約 1.5 ml に室温 27°C で溶解させて試験したものである。

Table-7 Solubility of LED A-Fe (1 : 1) sulfate chelate.

Solubility	Solvent
Soluble	Water, methanol, ethanol, butanol ethanol-ligroin (3 : 100), ethanol-benzene (5 : 100), butanol-toluene (1 : 10)
Insoluble or partially soluble	Aceton, ligroin, benzene, toluene

またこの反応物の水溶液を加熱すると沈殿が生じ、室温で数時間放置すると沈殿が生じた。またこの反応物を **Table-7** の溶媒を用いて再結晶を試みたが結晶を得ることはできなかった。

3.1.2 LED A-金属硫酸塩キレート LED A と各種金属硫酸塩の 1 対 1 反応の際も鉄の場合と同様色の変

化がみられた (**Table-4**)。しかし鉄キレートの場合に沈殿が生じなかったのに反してそれぞれかなりの沈殿が生じており、収率が減少した。これらの反応物の分析結果を **Table-8** に示す。

Table-4 で沈殿の量が少なく、生成物の収量の良いものについては **Table-8** において生成物の窒素 %, 金属 % は比較的計算値に一致している。沈殿物は金属含有率が高くその結果、生成物中の窒素 % は増大し、金属 % は減少している。この沈殿物はその分析値からみて金属水酸化物を主体にした化合物であるように思われる。また **Table-4** の反応生成物のうちクロムキレートは水に不溶であった。

3.2 LED A-金属塩化物または硝酸塩 (2 : 1) キレート

LED A と金属塩化物または硝酸塩の 2 対 1 モル比反応の際も前項 3.1 同様、色の変化がみられた (**Table-5**)。鉄キレートの場合沈殿が生ぜず、銀、クロムキレートの場合ごく少量の沈殿が生じたが、ほかの金属キレートの場合多量の沈殿が生じて収率が悪かった。

これら反応生成物の分析結果を **Table-9** に示す。

Table-9 Analysis of LED A-metal (2 : 1) chloride or nitrate chelates.

Metal ion	Products metal (%)		Precipitates	
	Found	Calcd.*	Found metal (%)	Calcd. as hydroxide metal (%)
Cr ³⁺	7.6	7.6	—	—
Fe ³⁺	8.3	8.2	—	—
Co ²⁺	0.8	9.0	49.1	53.6
Cu ²⁺	5.3	10.3	24.3	65.1
Zn ²⁺	5.5	10.5	20.2	65.8
Ag ⁺	15.9	16.5	—	—
Cd ²⁺	5.0	16.8	46.6	76.8
Sn ²⁺	3.3	16.7	79.0	77.7

* Based on theoretical yield (**Table-5**, *2).

ほかの金属キレートの場合は生成物金属含量の測定値がかなり小さいが、これは反応の際に相当量の金属が沈殿したためである。沈殿物中の金属の % が計算値より小さいものは LED A が一部配位したオール化した金属の水酸化物と思われる。またこれら金属の反応生成物中にはトリスキレートまたは LED A 塩酸塩の混在も考えられる。

鉄、クロム、銀キレートの場合その金属含量はビスキレート (鉄、クロムの場合は配位水 2) として計算した値と一致しているが、塩化物からのキレートでは、ある程度の塩素の配位も考えられ構造は明らかでない。

Table-8 Analysis of LED A-metal (1 : 1) sulfate chelates.

Metal ion	Products						Precipitates	
	N (%)		Metal (%)		H ₂ O (%)		Found metal (%)	Calcd. as hydroxide metal (%)
	Found	Calcd.*	Found	Calcd.*	Found	Calcd.*		
Al ³⁺	6.8	5.8	3.6	5.6	14.8	14.9	20.7	34.6
Cr ³⁺	6.1	5.5	6.2	10.2	8.9	14.1	29.0	50.5
Mn ²⁺	6.6	6.0	8.6	11.8	8.6	15.5	53.4	61.8
Co ²⁺	8.0	6.0	2.4	12.6	6.1	15.4	47.4	63.4
Ni ²⁺	8.6	6.0	3.5	12.5	12.2	15.4	45.5	63.3
Cu ²⁺	8.9	6.4	2.4	14.5	9.0	8.2	46.7	65.1

* Calculated values as LED A-metal mono-chelates, coordinated with 4 water molecules (but 2 water molecules in case of Cu²⁺).

3.3 LEDA キレート の界面活性能

3.3.1 比表面張力 LEDA-鉄 (1:1) 硫酸塩キレート の各濃度での比表面張力と pH を **Table-10** に、そのほかの硫酸塩キレートの 0.25% 水溶液における比表面張力と pH を **Table-11** に示す。

Table-10 Specific surface tension and pH of LEDA-Fe (1:1) sulfate chelates in aq. solution.

	0.02%	0.05%	0.1%	0.2%	0.25%	0.5%
Specific surface tension	0.98	0.86	0.77	0.64	0.60	0.48
pH	3.9	3.3	3.1	3.1	3.0	2.9

Table-11 Specific surface tension and pH of LEDA-metal (1:1) sulfate chelates in 0.25% aq. solution.

Metal	Specific surface tension	pH
Al	0.51	4.4
Cr	(insoluble)	—
Mn	0.47	5.7
Co	0.44	5.7
Ni	0.45	5.9
Cu	0.49	4.5

LEDA-銅 (2:1) 塩化物キレートの比表面張力-濃度曲線を **Fig.-1** に、そのほかの金属の塩化物または硝酸塩キレートの 0.25% 水溶液の比表面張力と pH を **Table-12** に示す。

Fig.-1 Specific surface tension of LEDA-Cu (2:1) chloride chelates in aq. solution.

LEDA-鉄 (1:1) 硫酸塩キレートは **Table-10** からわかるようにあまり大きな表面活性能は示さない。**Fig.-1** の LEDA-Cu (2:1) 塩化物キレートはこれよりもかなり大きな表面活性能を有している。

Table-12 において銅、コバルト、亜鉛キレートは相当に大きな界面活性能を持っている。

3.3.2 分散能 LEDA-金属 (1:1) 硫酸塩キレートと LEDA-金属 (2:1) 塩化物または硝酸塩キレートの酸化チタンに対する分散能を **Fig.-2, 3** に示す。

Fig.-2 よりアルミニウム、マンガンキレートは 36 hr 後も沈降が完了せず大きい分散能を示した。これらのキレートについては LEDA 硫酸塩単独のものより大きい分散能を示している。

Table-12 Specific surface tension and pH of LEDA-metal (2:1) chloride or nitrate chelates in 0.25% aq. solution.

Metal	Specific surface tension	pH
Cr	0.63	4.9
Fe	0.65	3.2
Co	0.59	7.2
Cu	0.47	6.6
Zn	0.64	6.9
Ag	0.86	—
Cd	0.68	6.9
Sn	0.69	6.5
LEDA·HCl*	0.68	—

* LEDA chloride.

Fig.-2 Dispersing power of LEDA-metal (1:1) sulfate chelates (TiO₂/toluene-butanol).

Fig.-3 Dispersing power of LEDA-metal (2:1) chloride or nitrate chelates (TiO₂/toluene).

Fig.-3 からクロム、銀キレートは非常にすぐれた分散能を示した。これらもまた LEDA 塩酸塩の混合物と考えられるが、LEDA 塩酸塩よりすぐれた分散能を示すことは、純キレートがすぐれた分散能を有していることを示している。

第6回油化学討論会、昭 42.10.17 発表。

なおこの研究の研究費の一部は昭和 42 年度文部省科学試験研究費による。(昭和 43 年 1 月 10 日受理)

文 献

- 1) 目黒, 化学と工業, **19**, 147 (1966)
- 2) 高瀬, 日化, **69**, 154 (1949)
- 3) C.L. Agre, G. Dinga, R. Pflaum, *J. Org. Chem.*, **21**, 561 (1956)