金属キレートの利用に関する研究 (第9報)

C (エチレン部)-アルキル EDTA キレート界面活性剤

竹下 寿雄・宮内 徳之・前田 滋・仏田 隆

鹿児島大学工学部応用化学学科 (鹿児島市郡元1丁目 21-40)

Studies on the Utilization of Metal Chelates. IX.

C (ethylene)-Alkyl EDTA Chelate Surfactants

Toshio TAKESHITA, Noriyuki MIYAUCHI, Shigeru MAEDA
and Takashi BUTSUDA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Kagoshima University (21-40, Korimoto-1, Kagoshima)

The new type of complexanes (I_a , b , c) having hydrophobic alkyl groups (decyl (a), dodecyl (b), hexadecyl (c)) were synthesized and their properties as surfactant were investigated.

An aqueous solution of complexane (I_b)-copper chelate ($5 \times 10^{-3} M$) showed 0.49 in specific surface tension and 0.12 in specific interfacial tension (kerosene/water). The iron chelates of those complexanes had excellent dispersing power (TiO_2 /toluene) compared with commercial dispersants.

1 結 言

金属元素をキレート結合で含有する界面活性剤の研究の一環として、著者らは既に、エチレンジアミンに長鎖アルキル基を導入したタイプの界面活性剤^{1)~3)}、および EDTA のカルボキシル基の α 炭素に1個あるいは2個の長鎖アルキル基を導入したタイプ^{4), 5)}、また EDTA のカルボキシメチル基の1個を長鎖アルキル基で置換したタイプ⁶⁾等の界面活性剤を合成し、その界面活性能について報告した。

EDTA のエチレン部に導入した炭化水素基としてはドイツの特許⁷⁾にメチル基とフェニル基の例があるが、長鎖アルキル基を導入した化合物の例はなく、またこれらの界面活性能を調べた研究はまだ報告されていない。

今回は次に示すように EDTA のエチレン部に長鎖アルキル基を導入したタイプの3種のキレート剤 (I_a , b , c) を合成し、その金属キレートの界面活性能を調べた結果を報告する。

化合物 (I_a), (I_b), (I_c) をここではそれぞれデシル EDTA, ドデシル EDTA, ヘキサデシル EDTA とし、これらの一般型 (I) をアルキル EDTA と略称する。

2 実 験

2.1 アルキル EDTA の合成

2.1.1 1,2-ジブromoアルカン 3種のアルキル EDTA の合成には出発物質として、それぞれ 1-ドデセン, 1-テトラデセン, 1-オクタデセン (Table-1) を用いた。

1-アルケン 0.25 mol をエチルエーテル 200 ml に溶解し、0°C 以下に保ちつつ臭素 0.25 mol を 4 hr で滴下する。反応後減圧下でエチルエーテルを留去する。

1,2-ジブromododecan, 1,2-ジブromotetradecan, 1,2-ジブromooctadecan の粗収量はそれぞれ 93, 94, 90% であった。生成物の IR スペクトルから末端二重結合に基づく 3080, 1648, 993, 910 cm^{-1} の吸収帯が完全に消失し、臭素付加完了が認められた。

Table-1 Starting materials.

1-Olefin	Elementary analysis (%)		Iodine number
	C Found (Calcd.)	H Found (Calcd.)	Found (Calcd.)
1-Dodecene ($C_{12}H_{24}$)	85.62 (85.63)	14.21 (14.37)	153.1 (150.9)
1-Tetradecene ($C_{14}H_{28}$)	85.77 (85.63)	14.14 (14.37)	131.9 (129.3)
1-Octadecene ($C_{18}H_{36}$)	85.71 (85.63)	14.29 (14.37)	101.9 (100.6)

2・1・2 1,2-ジアミノアルカン 1,2-ジブromo アルカン 0.23 mol をアンモニア-エタノール溶液 (アンモニア濃度 5M 以上) に溶解し、オートクレーブ中 125~130°C, 4.9 atm で 10 hr 反応する。反応後減圧下にエタノールと未反応アンモニアを留去後、生成物を 60°C, 3 hr 真空乾燥する。この工程中副生臭化アンモニウムは昇華除去された。

生成物の IR スペクトルから第一アミンに基づく 3100, 3180 cm^{-1} および 1590, 1035 cm^{-1} の吸収帯が現れ臭素のアミノ置換が認められた。

2・1・3 アルキル EDTA 前項で得られた未精製 1,2-ジアミノアルカン約 0.02 mol をプロパノール 60g に溶解し、モノクロロ酢酸ナトリウム 0.1 mol の濃水溶液と、30% 水酸化ナトリウム水溶液を交互に滴下する。この際反応液の温度は 85±5°C に、pH はフェノールフタレイン変色域に保つ。反応開始 8 hr 後 2 層に分離した反応液の下層を分取し、水で 500 ml に希釈し、1N-塩酸で pH=1.5 にして生成する沈殿をろ取する。この粗製物を水-エタノール混合溶媒 (デシルおよびドデシル EDTA : 3 対 2 ; ヘキサデシル EDTA : 6.5 対 3.5) を用いて再結晶し、精製して Table-2 に示す結果が得られた。

3 種のアルキル EDTA の IR スペクトルからカルボキシル基に帰因する 3000~2500, 1715, 1405, 1230, 900 cm^{-1} の吸収が現れ、カルボキシル基の導入が認められた。

2・2 アルキル EDTA キレートの調製

アルキル EDTA 4×10^{-4} mol を 0.1 N-水酸化ナトリウム 12 ml (12×10^{-4} mol) に加え完全に溶解させたのち、金属イオン 4×10^{-4} グラムイオン (0.06 グラムイオン / l : 6.7 ml) を加え、反応液の pH が 7 になるまで 0.1 N-水酸化ナトリウムを追加する。反応液を蒸発乾固したのち、トルエン-ブタノール (1 : 1) あるいは

メタノールを用いて生成したキレートを抽出する。抽出溶媒を留去後 120°C 3 hr 乾燥してキレート試料とする。

キレート中の金属含量は、キレートを湿式で分解したのち、金属イオンを原子吸光光度法で定量した。

2・3 界面活性性能の測定

前報^{1)~6)}で示した方法で比表面張力、比界面張力、分散能を測定する。ただし分散能を測定する際、鉄キレートなど一部を除いて、分散媒であるトルエンへの溶解性が悪い場合、これら試料に対してはメタノール 0.2 ml にまず溶解させたのちトルエンで希釈して定容とした。この際メタノール添加の酸化チタン沈降速度への影響は無視できた。

3 結果と考察

3・1 アルキル EDTA キレート

アルキル EDTA と金属硫酸塩との反応で、得られたキレートの収率および金属含量の分析結果を Table-3 に示す。

キレート調製の際、添加した水酸化ナトリウムの量は、鉄キレートの場合約 4 当量、その他の 2 価の金属イオンキレートでは約 3.5 当量であったが、このことから生成したキレートは次の様な構造であると考えた。Table-3 ではこの構造に基づいて金属含量の計算値を求めた。すなわちアルキル EDTA を AH_4 、4 個の水素を解離した残基を A^- と表すと、鉄キレートは $Na[AF_6]$ 、その他の 2 価の金属イオン (M^{2+}) キレートは、 $Na_{1.5}[AH_{0.5}M]$ で示される。鉄キレートの場合 4 個のカルボキシルキレートはほぼ完全に鉄イオンに配位していることが反応溶液の pH および IR スペクトルから推定される。その他の 2 価の金属キレートの場合は pH 7 で調製した場合はほぼ 3.5 個のカルボキシルキレートが金属イオンに配位し、すなわちアルキル EDTA は 5.5 座配位子として作用し、0.5 個のカルボキシル基は遊離状態であると推定され

Table-2 Alkyl EDTA.

	Yield (%)	mp (°C)	Elementary analysis (%)		
			C Found (Calcd.)	H Found (Calcd.)	N Found (Calcd.)
Decyl EDTA ($C_{20}H_{38}N_2O_8$)	24.5	158~162	56.26 (55.54)	8.92 (8.39)	6.27 (6.48)
Dodecyl EDTA ($C_{22}H_{40}N_2O_8$)	27.2	161~165	58.04 (57.37)	9.22 (8.74)	5.88 (6.08)
Hexadecyl EDTA ($C_{26}H_{48}N_2O_8$)	22.5	168~172	61.48 (60.44)	9.65 (9.37)	5.07 (5.42)

Table 3 Alkyl EDTA chelates.**

Chelating agents Chelates Metal salts	Decyl EDTA			Dodecyl EDTA			Hexadecyl EDTA		
	Sam- ple No.	Yield (%)	Metal (%)	Sam- ple No.	Yield (%)	Metal (%)	Sam- ple No.	Yield (%)	Metal (%)
			Found (Calcd*)			Found (Calcd*)			Found (Calcd*)
Fe ₂ (SO ₄) ₃	1	105	9.29 (11.01)	5	81	9.58 (10.43)	10	71	9.18 (9.44)
CoSO ₄	2	97	9.33 (11.52)	6	76	9.26 (10.92)	11	73	8.29 (9.89)
CuSO ₄	3	89	12.18 (12.31)	7	65	11.40 (11.68)	12	77	8.05(10.59)
ZnSO ₄	4	74	10.30 (12.62)	8	54	10.02 (11.97)	13	72	8.94(10.86)
CdSO ₄	—	—	—	9	41	18.80 (18.96)	—	—	—

*.....Calculated values based on the formula Na[AFe] and Na_{1.5}[AH_{0.5}M] for the iron and the other chelates respectively, while AH₄ shows alkyl EDTA.

**.....These chelates were extracted with toluene-butanol (1:1) (sample No. 1, 4, 5, 8, 10 and 13) or methanol (the other samples).

る。

Table-3 ではコバルト、亜鉛キレートなどは、金属含量の実測値と計算値がやや異なり、キレート純度の不良か、あるいは推定構造との相違が原因であると思われ、これらの界面活性値は参考値程度にのせる。後述の界面活性性能のすぐれていたデシル-およびドデシル EDTA の銅キレートについてはこの両値が一致しており、推定した構造を有するものと思われる。さらに後述の分散能のすぐれていたヘキサデシル-およびドデシル EDTA 鉄キレートについても両値がかなり一致していた。

ドデシル EDTA の鉄キレートを例にとり、IR スペクトルのカルボニル吸収帯を **Table-4** に示す。

Table-4 IR of dodecyl EDTA-Fe chelate (cm⁻¹).

	ν_{as} (C=O)	ν_s (C=O)
Dodecyl EDTA-Fe chelate	1635	1365
Dodecyl EDTA-4Na salt	1600	1400
Dodecyl EDTA	1715	1405

ドデシル EDTA の四ナトリウム塩と鉄キレートの吸収帯を比べてみると、 ν_{as} は高波数側に、 ν_s は低波数側に大きくシフトしている。 ν_{as} と ν_s の波数の差 ($\nu_{as} - \nu_s$) は、前者では 200 cm⁻¹ であるのに対し、後者では 270 cm⁻¹ である。このことはカルボキシレートと金属イオンの結合が主として配位結合であることを示している。また有機溶媒で抽出したキレート試料に金属が含まれていることは、キレートが生成していることの傍証で

ある。

3・2 界面活性能

3・2・1 表面張力と界面張力 アルキル EDTA キレート水溶液 (5×10⁻³ M) の比表面張力と比界面張力を **Table-5** に示す。

EDTA に結合しているアルキル基の炭素数と、そのキレートの比表面張力と比界面張力の関係を **Fig-1** に示す。

Table-5 からわかるように、表面張力はヘキサデシル->デシル->ドデシル EDTA キレートの順で小さく

Fig-1 Influence of alkyl chain length on specific surface tension and specific interfacial tension.**Table-5** Specific surface tension (ST) and specific interfacial tension (IT).

Metal ion	Chelates	Decyl EDTA chelates			Dodecyl EDTA chelates			Hexadecyl EDTA chelates		
		Sample No.	ST	IT	Sample No.	ST	IT	Sample No.	ST	IT
Fe ³⁺		1	0.61	0.28	5	0.59	0.22	10	0.69	0.22
Co ²⁺		2	0.66	0.19	6	0.51	0.14	11	0.75	0.29
Cu ²⁺		3	0.56	0.22	7	0.49	0.12	12	0.83	0.41
Zn ²⁺		4	0.70	0.37	8	0.49	0.20	13	0.72	0.34
Cd ²⁺					9	0.53	0.29

Fig.-2 Specific surface tension-concentration Curves.

なる傾向がある。比界面張力もほぼ同じ傾向であり、ドデシル EDTA キレートが最も小さい。

また金属イオンの影響については、前報⁴⁾の C (カルボキシメチル)-アルキル EDTA キレートの場合と必らずしも一致せず、ヘキサデシル EDTA キレートの場合は比表面張力、比界面張力とも銅キレートが鉄キレートよりも大きい、デシル-, ドデシル EDTA キレートでは銅キレートの方が鉄キレートよりも小さく、すなわち活性能がすぐれている。

デシル-, およびドデシル EDTA の銅キレートについて、比表面張力と濃度の関係を Fig.-2 に示す。

Fig.-2 からミセル臨界濃度を評価すると、デシル EDTA 銅キレートでは約 $2.5 \times 10^{-3} M$, ドデシル EDTA 銅キレートでは約 $1.8 \times 10^{-3} M$ が得られる。

3.3.2 分散能 調製したアルキル EDTA キレートの中では鉄キレートが大きな分散能を持っていたので、その結果を Fig.-3 に示す。比較試料として市販分散剤の“デュオミン TDO” (Lion Armour 社), “ホモゲノール L 12” (花王石鹼) を用いた。

分散剤無添加の場合、30 min 以内で分散体(酸化チタン)が完全に沈降するのに比べ、分散剤を添加したものは沈降時間が長くなり、分散剤の効果を示した。前記 2 種の市販分散剤では、それぞれ 22, 7 hr で沈降が完了したが、アルキル EDTA キレートを添加した場合は、これより長い時間分散状態を保った。ドデシル EDTA 鉄キレートの場合は、酸化チタンが完全に沈降するのに 72hr を要し、“デュオミン TDO” の場合の約 3 倍の値

Fig.-3 Dispersing Power of alkyl EDTA chelates ($\text{TiO}_2/\text{toluene}$).

を示した。

4 結 言

新しいタイプの 3 種のアルキル EDTA を合成し、これらと遷移金属塩と反応させて、金属キレートを調製し、比表面張力、比界面張力、分散能試験を行った。表面および界面張力では 3 種のキレート剤のうち、ドデシル EDTA からのキレートが最も小さい値を示した。金属イオンについては、デシル-およびドデシル EDTA では銅キレートが、ヘキサデシル EDTA では鉄キレートが小さい値を示した。

分散能試験ではアルキル EDTA 鉄キレートが市販分散剤よりも強力な分散能を示した。

この研究の内容は昭和 50 年 10 月日本化学会第 33 秋季年会 (福岡) で発表した。また研究費の一部は昭和 49 年度文部省科学研究費によるものである。

(昭和 51 年 2 月 2 日受理)

文 献

- 1) 竹下寿雄, 前田 滋, 油化学, **17**, 354 (1968)
- 2) T. Takeshita, S. Maeda, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **46**, 344 (1969)
- 3) 三宅征夫, 竹下寿雄, 油化学, **20**, 587 (1971)
- 4) 竹下寿雄, 前田 滋, 油化学, **19**, 984 (1970)
- 5) 中島弘之, 三宅征夫, 竹下寿雄, 油化学, **21**, 416 (1972)
- 6) 中島 功, 竹下寿雄, 油化学, **22**, 660 (1973)
- 7) Werner Zerweck, *Ger.* 828,547 (1952); *Chem. Abstr.*, **47**, 6979 (1953)