ノ ー ト

アミン類の反応及び利用(第4報)^{注1)}2-ノニル-2-イミダゾリン・エチレンオキシド
付加体の合成とその性質

喜 多 正 義*・山 田 裕*・和 田 正 典**

* 工業技術院名古屋工業技術試験所(名古屋市北区平手町1丁目)

** 愛知工業大学応用化学科(豊田市八草町八千草)

Reactions of Amines and their Utilization. IV.

Preparation and Properties of 2-Nonyl-2-imidazoline-Ethylene Oxide Adduct

Masayoshi KITA*, Yutaka YAMADA*, and Masanori WADA**

* Government Industrial Research Institute, Nagoya (1-Chome, Hirate-machi, Kita-ku, Nagoya)

** Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology (Yachigusa, Yakusa-cho, Toyota)

The addition reactions of 2-nonyl-2-imidazoline with ethylene oxide in benzene were carried out at 60~140°C in an autoclave. The reaction proceeded easily at low temperature and stepwise giving 1:1, 1:2 and higher adducts. As the amount of ethylene oxide increased, the rate of the reaction increased even at low temperature.

The aqueous solution of products showed surface active, good foaming and emulsifying properties for xylene.

1 緒 言

高級脂肪酸エステルのアミノリシス反応で得た 2-アルキル-2-イミダゾリン¹⁾を、イミダゾリン系界面活性剤の合成原料として用いるための基礎実験として、加圧下におけるエチレンオキシド(以下EOと略記)との付加反応を検討した。

高級脂肪酸と 2-(2-アミノエチルアミノ)エタノールとの縮合反応によるイミダゾリン EO 付加体の合成は、Wilson²⁾ はじめ多くの報告があるが、2-アルキル-2-イミダゾリンと EO との反応³⁾ はあまり詳細に検討されていない。また一方、-NH 基への EO 付加反応は、アルキル第二級アミンを用いた大城⁴⁾らの EO 吹き込み法では高温、長時間を要している。

そこで著者らは、前報¹⁾で合成した 2-ノニル-2-イミダゾリンを例に、加圧下、無触媒での EO 付加反応を明らかにするため、まず低温で一定時間加熱した場合の反応溶媒、反応温度と生成量の関係及び混合比の影響な

どを検討し、吹き込み法とは異なる結果を得、次いで 1 モル付加体の構造と性状を明らかにしたので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

2-ノニル-2-イミダゾリン(1)は、デカン酸メチルとエチレンジアミンとのアミノリシス反応で得た *N*-アシル化合物を環化して合成¹⁾した。白色針状結晶, mp 73.0~73.4°C, 元素分析値 N14.18%(計算値 14.27%)。

EO は市販液体品を気化し、ソーダライムを通して乾燥させた。

反応溶媒としてのベンゼンは市販特級品を金属ナトリウム片で脱水した後、脱湿管付き蒸留器で精留し、エタノール及びアセトンは市販品を蒸留して用いた。

2.2 実験方法

2.2.1 反応温度の検討

(1)に対する EO の混合比を 1:1 モル比に一定した場合の反応温度の影響を検討した。すなわち 100 ml 耐圧ガラス製小型反応管に(1) 3.93 g (2.0×10^{-2} mol)

注 1) 前報: 油化学, 24, 112 (1975)

と脱水ベンゼン 25 ml を入れ、7°C で冷却した後 0°C で冷却した EO 1.49 g を加え、60°C から 3°C/min の定速度で昇温させた後 80~140°C にそれぞれ 5 h 加熱した。加熱後直ちに溶媒を除去し、GLC により反応生成物及び未反応の (1) 量を求め、付加反応に及ぼす反応温度の影響を検討した。

2.2.2 混合比の影響

一定濃度の (1) に対する EO の混合比を 1:5 [(1) 3.93 g : EO 4.81 g] 及び 1:10 [(1) 3.93 g : EO 9.01 g] モル比と変えて、2.2.1 の方法で加熱して、付加反応に及ぼす混合比の影響を検討した。

2.2.3 反応生成物の検索

反応生成物の分離は GLC 分取及び減圧蒸留で行い、構造の確認は GLC, IR, MS 及び元素分析で行った。

(1) GLC 分取は大倉 1700 型。同定は FID 式島津 GC-4B PTF 型。充てん剤は 10% Apiezon L-ダイソソリッドMを用いた。

(2) IR Perkin Elmer 社モデル 189。デジタル表示、液膜法あるいは Nujol 法。

(3) MS 日立 RMU-7 型二重収束質量分析計。電子衝撃エネルギー 70 eV, 加速電圧 1800V, イオンソース温度 180°C にて測定した。

(4) 元素分析 柳本高速 CHN コーダー MT-2 型。標準試料アンチピリン。

2.2.4 界面活性の測定

(1) は水に不溶であるが、EO の付加により可溶となったので、EO 付加体の界面活性を表面張力、あわ立ち性及び乳化力などについて測定した。測定はすべて恒温恒温 (室温 25°C, 湿度 60%) で行った。

(1) 表面張力 離合社製 NR1A 型 (輪環法) を使い、試料水溶液を $2.0 \times 10^{-2} \sim 2.0 \times 10^{-6}$ M の濃度について測定した。表面張力は Harkins-Jordan⁵⁾ の補正を行って算出した。

(2) あわ立ち性 半微量改良 TK 法⁶⁾ により、試料水溶液 4.1×10^{-2} , 2.0×10^{-2} 及び 1.0×10^{-2} M について、あわ立ち直後及び 5 min 後のあわ容積を測定し、直後をあわ立ち力、5 min 後をあわ安定性とした。

(3) 乳化力 尾崎ら⁷⁾ の方法に準じて行い、被乳化油としてキシレン及び流動パラフィンを用いた。乳化率は次式より求めた。

$$\frac{\text{完全乳化層容量}}{\text{試料溶液容量} + \text{被乳化油容量}} \times 100\%$$

3 結果と考察

3.1 反応温度と生成量

(1) 対 EO 混合比 1:1 モル比の場合、粗反応物の GLC を行い、生成物と反応温度を検討した結果、付加反応は 80°C より始まり、100°C までは (1) のピーク

に続いて P₁ のみ、110°C 以上では P₁ に次いで P₂ の二成分が検出され、反応温度が高くなると (1) の加水分解生成物¹⁾ が微量認められた。(1) の未反応量及び P₁, P₂ の生成量を Fig.-1 に示す。Fig.-1 から明らかなように、(1) は反応温度が高くなるにつれて減少したが、120°C, 40% でほぼ平衡に達し、それ以上反応温度が高くなっても減少しなかった。P₁ は 120°C まで次第に増加し、50% となり、それ以上の温度では徐々に減少した。同時に低温度では検出されなかった P₂ が 110°C から検出され、徐々に増加することを認めた。

このように、加圧下における (1) と EO の反応は、アルキル第二級アミンを用いた EO 吹き込み法¹⁾ の場合とは異なり、低温度より付加反応が進行することを認めた。また、アセトンは加熱により (1) との副反応物を生成し、反応溶媒としては不適当であった。

Fig.-1 Effect of reaction temperature on product formation and sample decreasing ratio (1:1 mol).

3.2 混合比と生成量

一定濃度の (1) に対する EO の混合比を 1:5 あるいは 1:10 モル比と高めると、Fig.-2 に示すように、付加反応は 1:1 モル比の場合よりも著しく進行し、かつより低温度から始まることを認めた。Fig.-2 から明らかなように、(1) の未反応量は 1:1 モル比の場合の 40% より著しく減少し、それぞれ 94% と反応は進行し、P₁, P₂ ともにより低温度でそれぞれ生成した。P₁ の生成量はいずれも 1:1 と同じ傾向を示し、47% 程度をピークにして減少したが、そのピーク温度は 1:5 は 90°C, 1:10 では 80°C と混合比の高くなるにつれてより低温度に移った。P₂ の生成量は 1:1 よりも著しく増大し、1:5 では 90°C, 1:10 では 80°C からそれぞ

れ温度の上昇につれて増加した。しかし 110°C より反応温度が高くなると低沸点分解物が検出されるようになった。1:1 と異なる点は、1:1 では検出されなかった成分 P_3 が P_2 について、図示したように、1:5 では 120°C、1:10 では 90°C から検出され、反応温度の上昇につれて増加する傾向を示した。

以上のことから、混合比を 1:1 より高めると付加反応はより進行し、かつより低温度から始まり、同一温度における反応率は常に $1:10 > 1:5 > 1:1$ となることを認めた。

Fig.-2 Effect of the ratio of starting materials.

3.3 反応生成物の検索

3.3.1 P_1 成分

減圧蒸留で得た P_1 留分 (bp 179.5°C/6.2×10⁻¹ mmHg) は GLC 分取にて得た P_1 留分と同じ性状の粘稠な透明淡黄色液状で、不純物として極く微量の (1) の加水分解生成物¹⁾ を含むのみで、純度 98.5% 以上を示した。その性状を Table-1 に示す。

Table-1 Properties of 2-nonyl-1-(2-hydroxyethyl)-2-imidazoline.

bp (°C/0.62 mmHg)	MW (<i>m/e</i>) (Calcd.)	d_4^{20}	n_D^{20}	Found (Calcd.)		
				C(%)	H(%)	N(%)
179.5	240 (240.4)	0.9571	1.4868	69.61 (69.95)	11.71 (11.74)	11.53 (11.65)

IR は、Fig.-3 に示すように、2-イミダゾリン環に基づく吸収³⁾ (3,188, 1,608 cm⁻¹) のほかに、3,400~3,300 (ν_{OH}) と 1,066 (ν_{CO}) cm⁻¹ の第一アルコールによる吸収⁹⁾ が強く、そのほかポリエチレングリコールの特性吸収と同じく 948, 860 cm⁻¹ にある [(CH₂)₂ よこゆれ]⁹⁾ が特徴的で (1) と EO との間に付加反応が

Fig.-3 Infrared spectrum of 2-nonyl-1-(2-hydroxyethyl)-2-imidazoline.

Fig.-4 Mass spectrum of 2-nonyl-1-(2-hydroxyethyl)-2-imidazoline.

行われたことを示している。MS については、Fig.-4 に示すように、 $[M]^+$, $[M+H]^+$, $[M-OH]^+$ 及び $[M-C_nH_{2n+1}]^+$ が検出された。元素分析値は Table-1 に示すように、C₁₄H₂₈N₂O としての計算値とよく一致した。

以上の測定結果から P_1 は EO の付加により生成した EO 1 mol 付加体 2-ノニル-1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン CH₃(CH₂)₉C₃H₄N₂(CH₂)₂OH (2) であることを確認した。

3.3.2 P_2 P_3 成分と付加体混合物

P_2 及び P_3 は本実験条件下では分離できなかった。それで 1 mol 付加体 (2) を用いて EO と加熱し、 P_2 、 P_3 を含む付加体混合物を合成し、(2) と比較した。すなわち脱水ベンゼン 15 ml, (2) 2.39 g (0.99×10⁻² mol) 及び EO 3.06 g (1:5 モル比相当量) を 2.2.1 と同じように、90°C で 5 h 加熱した結果、GLC にて P_1 ; 57, P_2 ; 29, P_3 ; 14% を得たので、これを 1 mol 以上付加体混合物 (3) とし、そのまま性状を調べた。その結果 IR には第一アルコールによる 3,400~3,300 cm⁻¹ (ν_{OH}) の吸収が (2) よりも強く、1,066 cm⁻¹ (ν_{CO}) の第一アルコールによる吸収⁹⁾ のほかに 1,125 cm⁻¹ (ν_{C-O-C}) のエ

ーテル結合に基づく吸収¹⁰⁾ が認められ、また MS にて分子量 m/e 284 [計算値 284.4 (EO 2 mol 付加体) 及び 328 [計算値 328.5 (EO 3 mol 付加体)] を得た。

以上のことから、 P_2 、 P_3 は (1) の EO 付加反応により生成した EO 多モル付加体で、 P_2 が EO 2 mol 付加体、 P_3 が EO 3 mol 付加体と推定し、混合物のまま界面活性を測定して、(2) との比較あるいは EO 付加モル数の増加による変化などを検討した。

3.4 付加体の界面活性について

水に不溶である (1) は EO の付加により水に可溶となったので、(2) 及び (3) の界面活性について、表面張力、あわ立ち性及び乳化力を測定した。それぞれの結果を Fig-5 及び Table-2 に示す。

Fig-5 Surface tension of aqueous solution.

Table-2 Emulsifying powers of 2-nonyl-2-imidazoline-EO adducts (25°C)^{a), b)}.

Adducts $4.2 \times 10^{-2} M$ 10 ml	Oil phase (ml)	Emulsifying volume (ml)	Emulsification rate (%)
(2)	Xylene 10	19.7	99.0
	2	11.6	97.1
	Liquid 10 paraffin 2	0.7 0.2	3.6 2.5
(3)	Xylene 10	20.5	100.0
	2	11.9	99.2
	Liquid 10 paraffin 2	4.7 0.6	24.1 4.9

a) Volume of aqueous solutions of nonionic surfactant: volume of oil phase=5:1 and 1:1.

b) $E = \frac{E_1 \times 100}{S + O}$, where E: emulsification ratio E_1 : emulsifying volume, S: volume of 1% aqueous solution of nonionic surfactant, O: oil phase volume.

表面張力については、Fig-5 から明らかなように、(2) は EO の付加により表面張力の低下が認められ、

濃度 $8.2 \times 10^{-4} M$ で最低の表面張力 23 dyn/cm を示し、濃度が高くなるにつれてわずかに悪くなる傾向を示した。(2) より EO の付加が進んだ (3) は、 $4.1 \times 10^{-4} M$ 以下の低濃度では (2) よりも表面張力が低下していたが、それ以上の濃度では (2) とほぼ同じ程度かわずかに低くなる傾向を示した。このような性質は 2-ウンデシルを用いた根来ら¹¹⁾ の報告にも見られる。

あわ立ち力及びあわ安定性は、(2) は濃度 $2.0 \times 10^{-2} M$ 以下では小さかった。 $4.0 \times 10^{-2} M$ ではあわ立ち良く、あわ立ち力は 110 ml 以上を示したが、あわ安定性は 0 に近かった。あわ安定性が 0 に近いことは、あわ立ちが良くてかつ破ほう性の良いことを示している。

乳化力は、Table-2 から明らかなように、(2) は流動パラフィンには小さかったが、キシレンに対しては大きく、乳化率 97% 以上を示した。(2) に対する被乳化油量の比を表示以外に変えて行った場合も、乳化率にはほとんど変わりはなく、また (3) は (2) よりもやや良好で、流動パラフィンに対する乳化力は大きくなる傾向を示した。

以上のことから、2-ノニル-2-イミダズリン・EO 付加体は表面張力の低下及びあわ立ち力を示し、キシレンに対して強い乳化力を示すことを認めた。

終わりに、本研究にあたり有益なる御助言をいただいた工業技術院名古屋工業技術試験所、立松良一技官ならびに質量スペクトル分析を担当された同所、小平和夫技官に厚く感謝の意を表する。

1976 年 4 月 1 日 日本化学会第 34 春季年会で講演。

(昭和 53 年 3 月 30 日受理)

文 献

- 喜多正義, 山田 裕, 油化学, **24**, 112 (1975)
- A.L. Wilson, *US. Pat.*, 2,267,965 (1941); *Chem. Abstr.*, **36**, 2648 (1942); M.J. Schick, "Nonionic Surfactants," Marcel Dekker, INC, New York (1967) p. 225
- A. Chwala, *US. Pat.*, 2,211,001 (1940); *Chem. Abstr.*, **35**, 1149 (1941); M.J. Schick, "Nonionic Surfactants," Marcel Dekker, INC, New York (1967) p. 224
- 大城芳樹, 角田泰三, 小森三郎, 工化, **64**, 2132 (1961)
- W.D. Harkins, H.F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1751 (1930)
- 矢野 弥, 木村和三郎, 油化学, **11**, 138 (1962)
- 尾崎新平, 立松良一, 名工試報告, **19**, 141 (1970)
- 中西香爾, "赤外線吸収スペクトル, 定性と演習", 南江堂 (1962) p. 36
- 日本油化学協会編, "油脂化学便覧", 丸善 (1971) p. 673
- 中西香爾, "赤外線吸収スペクトル, 定性と演習", 南江堂 (1963) p. 42
- 根来健二, 北村元良, 日化, **90**, 1077 (1969)