N, N'-ビス (1-カルボキシアルキル) アルカンジアミン を用いる重金属イオンの溶媒抽出に関する研究

日 高 久 夫・清 尚 佳・古 田 俊 光・石 川 正

明星大学理工学部化学科 (日野市程久保 337)

Studies on the Solvent Extraction of Heavy Metallic Ions with *N, N'*-Bis (1-carboxyalkyl) alkanediamine

Hisao HIDAOKA, Hisayoshi SEI, Toshimitsu FURUTA, and Tadashi ISHIKAWA

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Meisei University
(337, Hodokubo, Hino-shi, Tokyo)

N, N'-Bis (1-carboxyalkyl) alkanediamine (BDAC) was prepared by reaction of methyl ester of 2-bromofatty acid with 1,2-ethylenediamine or 1,4-tetramethylenediamine, where fatty acids used are lauric, palmitic, and myristic acids. The pH titration curves of BDAC were measured to determine cationic, zwitter ionic or anionic region of them. BDAC was employed as a chelating agent and heavy metallic ions such as Cu (II), Pb (II), Ca (II), and Cr (VI) were extracted from aqueous solution of pH 2~12 into isobutyl methyl ketone (IBMK) as BDAC-complex.

The effects of pH of the solution, alkyl chain length and methylene numbers of alkanediamine on the extraction were determined by atomic absorption spectrophotometry. BDAC was found to have good chelating property with respect to Cu (II) and Pb (II) in the pH range of 10~12.

1 緒 言

両性界面活性剤には帯電防止性, 防さび性, 柔軟化性, 殺菌性, 生分解性などの性質がすぐれていることから, 新しい用途が見いだされてきている^{1),2)}。特に最近, その合成や界面物性に関する報文も多くなってきている^{3)~8)}。

カルボキシル基を数個及びアミノ基を二個以上有する多官能性のアミノカルボン酸型界面活性剤を金属キレート界面活性剤, または金属イオン封鎖剤として利用した報告も多い^{9)~13)}。竹下らは種々の EDTA 誘導体とそのキレート能について多数発表を行っている^{14)~18)}。

また小田らは高級脂肪酸の種々の α -置換誘導体の界面活性剤の合成, 並びにそれらのカルシウム及び銅イオンに対する安定性について述べている¹⁹⁾。

本報では α -ブromo脂肪酸メチルエステルから疎水基を二個有し, 親水基が二塩基カルボン酸型の *N, N'*-ビス (1-カルボキシアルキル) アルカンジアミンを合成し, この化合物のイソブチルメチルケトン (IBMK) 溶媒を使用して, 水溶液から重金属イオンを抽出する際の, アルキル鎖長及び *N, N'* 間のメチレン鎖長の影響を原子吸光分析法によって測定したので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

ラウリン酸, ミリスチン酸, パルミチン酸の各 2-ブromoメチルエステルは小田らの方法¹⁹⁾に従って合成し, いずれも約 85% の高収率で得られた。IR スペクトルで 1745 cm^{-1} に $-\text{COOCH}_3$ のメチルエステルの強い吸収が認められた。減圧蒸留を繰り返すことにより精製して用いた。

2-ブromoラウリン酸メチル; bp $115\sim118^\circ\text{C}/1\text{ mmHg}$ (文献値 $127\sim130^\circ\text{C}/3\text{ mmHg}$ ¹⁹⁾), Br(%) 分析値 26.19, 計算値 27.30。

2-ブromoミリスチン酸メチル; bp $130\sim133^\circ\text{C}/1\text{ mmHg}$, Br(%) 分析値 25.40, 計算値 24.92。

2-ブromopalmitchin酸メチル; bp $152\sim156^\circ\text{C}/2\text{ mmHg}$, Br(%) 分析値 23.12, 計算値 21.22。

1,2-エチレンジアミン (和光純薬, 特級) 及び 1,4-テトラメチレンジアミン (半井化学薬品, 特級); 市販品をそのまま使用した。

2.2 *N, N'*-ビス (1-カルボキシアルキル) アルカンジアミン (BDAC) の合成

次のように合成を行った。

Table-1 Elementary analysis of *N, N'*-bis (1-carboxyalkyl) alkanediamine.

Formula	Elementary analysis					
	C(%)		H(%)		N(%)	
	Found	Calcd.	Found	Calcd.	Found	Calcd.
L-2 C ₂₆ H ₅₂ O ₄ N ₂	67.41	68.38	11.73	11.48	6.09	6.13
L-4 C ₂₈ H ₅₆ O ₄ N ₂	69.32	69.38	11.71	11.64	4.93	5.78
M-2 C ₃₀ H ₆₀ O ₄ N ₂	70.13	70.26	11.67	11.79	5.52	5.46
P-2 C ₃₄ H ₆₈ O ₄ N ₂	70.95	71.78	11.81	12.05	5.01	4.92

BDAC の構造式 (1) で, R=-C₁₀H₂₁, *n*=2 を L-2, R=-C₁₀H₂₁, *n*=4 を L-4, R=-C₁₂H₂₅, *n*=2 を M-2, R=-C₁₄H₂₉, *n*=2 を P-2 とそれぞれ略称する。

各 2-ブロモ脂肪酸メチル (0.2 mol) に 1,2-エチレンジアミン 6 g (0.1 mol) または 1,4-テトラメチレンジアミン 8.8 g (0.1 mol) をエタノール 45 ml 溶媒中, 窒素気流中で 70~75°C, 3.5 h かくはんして反応させた。反応中に KOH, 11.2 g (0.2 mol) を溶解した水溶液 10 ml を滴下し, 中和を行った。エタノールを留出後, 水を加え, エーテルで抽出し, 水洗, エーテル留去後, NaOH-エタノール溶液 10 g (0.25 mol) を加えてけん化を行った。水に溶解し, pH = 6.5 になるまで塩酸で中和し析出する結晶を吸引ろ過し, アセトンついでエーテルで洗浄後, メタノールから三回再結晶を行い白色結晶を得た。L-2 で 34%, L-4 で 18%, M-2 で 25%, P-2 で 21% の収率で得られた。IR スペクトルでは 1580 cm⁻¹ に -COOH の酸型の吸収が表れ, 1500 cm⁻¹ には N-H の変角に基づく吸収が認められた。元素分析の結果を Table-1 に示す。

2.3 滴定曲線及び表面張力の測定

pH 測定には日立堀場製 F-5 (精度 0.01 pH 単位) を用い, バグマン標準緩衝溶液で校正を行った。滴定は L-2 及び L-4 の Na 塩の試料溶液 0.005 M に 0.01 N の塩酸標準溶液を滴下し, その滴定量と pH との関係より, 単位 pH あたりの塩酸滴定量の割合, すなわち $dV_{\text{HCl}}/d_{\text{pH}}$ の微分曲線を求め, アニオン性, 双性イオン性または, カチオン性の pH 領域を求めた。この微分曲線から等電点も求められた。

表面張力は島津製型 ST-1 ウィルヘルミー法で 30°C で測定を行った。

2.4 金属イオンの溶媒抽出

各測定する BDAC を 0.01 mM 濃度に溶解した IBMK 10 ml を用い, 一定の pH に調整した各重金属塩水溶

液, Cu (II) 2 ppm, Pb (II) 2.5 ppm, Ca (II) 2.5 ppm 及び Cr (VI) 2 ppm の水溶液 10 ml を 50 ml 分液漏斗中に入れ, 5 min シェーカー (イワキ製 KM 型) で振り混ぜた, 20 min 静置後, 下層の水相と IBMK 相を分別し, 水相を原子吸光分光光度計 (日立製 208 型) を用いて定量を行った。

各金属の吸収強度はあらかじめ測定しておいた検量線を用いて行った。ここで IBMK の吸収強度への影響を少なくするために, 各金属イオン標準液を IBMK で振とうした溶液を検量線作成のために用いた。

なお使用した標準液は CuCl₂, Pb(NO₃)₂, CaCl₂, K₂Cr₂O₇ の各水溶液の 1000 ppm (和光純薬, 原子吸光分析用) を適当な濃度に希釈して使用した。IBMK は特級試薬 (和光純薬製) を蒸留して使用した。

3 結果及び考察

3.1 滴定曲線及び表面張力

アミノ酸, タンパク質や両性界面活性剤の等電点測定法には解離定数測定法, 溶解度法, 電気伝導度法²⁰⁾, ミカエリス法²¹⁾, などが良く知られているが, 本報においては pH 滴定による方法を用いた。

pH 滴定曲線から計算によって縦軸に単位 pH あたりの塩酸滴定量, すなわち, $dV_{\text{HCl}}/d_{\text{pH}}$, 横軸に pH の関係を Fig.-1 に示す。

L-2 及び L-4 についての微分曲線において, 共に pH=9 以上では, COO⁻ のアニオン性を示し, pH=9~5 間の領域では, 双性イオン型を示す, さらに pH=5 以下では -N⁺H₂⁺ のカチオン性を示すことがわかる。

この曲線で極大値を示す時の pH が等電点 *pI* になり, L-2 では 6.38~6.70, L-4 では 6.75~6.95 の値を示した。一般に両性界面活性剤の等電点はある範囲を持った pH 値として表されるが²¹⁾, この物質についても比較的幅広い等電帯を有する傾向がみられた。

Fig.-1 Differential curves of titration of L-2 and L-4 [BDAC]=5.0 mM.

Fig.-2 Surface tension to concentration of L-2 at 30°C.

一方、二つの極小値を示す時の pH はそれぞれ酸解離定数 pK_a 、塩基解離定数 pK_b を意味する。

L-2 の pK_a は 4.70, pK_b は 8.60 で、L-4 の pK_a は 5.00, pK_b は 8.75 の値が得られた。

$(pK_a + pK_b)/2 = pI$ の関係から求められた等電点 pI は前述の極大値から求められた等電点と一致していた。 N,N' -メチレン基のみ異なる同族体の等電点にはさほど大きな差異は認められなかった。

Fig.-2 は L-2 の濃度に対する表面張力の関係である。この屈曲点から臨界ミセル濃度 (cmc) を求めると、0.8 mM であった。1.0 mM で 36 dyn/cm, 2.0 mM で 37 dyn/cm を示した。他の L-4, P-2, M-2 については水に対する溶解性が低く、白濁が生じ測定が不可能であった。

3.2 溶媒抽出

定められた pH 溶液における BDAC のアルキル鎖長に対する抽出率及び N,N' -メチレン数に対する抽出率の影響を調べた結果を述べる。ここで抽出率とは決められた濃度の各金属イオンの水相から BDAC 錯体の形で、IBMK 相にどの程度抽出されたかの割合である。

BDAC は HLB 値が低く、L-2 の酸型について、川上の HLB 計算式²²⁾により求めると約 3.4 の値を有し、親油性の性質が強い。IBMK 相と水相との乳化相を

Fig.-3 Effect of pH and chain length on the extraction [BDAC]=0.01 mM, [Cu(II)]=2 ppm

Fig.-4 Effect of pH and N,N' -methylene number on the extraction [BDAC]=0.01 mM, [Cu(II)]=2 ppm

Fig.-5 Effect of pH and chain length on the extraction [BDAC]=0.01 mM, [Pb(II)]=2.5 ppm

Fig.-6 Effect of pH and N,N' -methylene number on the extraction [BDAC]=0.01 mM, [Pb(II)]=2.5 ppm

生じにくく、20 min 静置後には完全に分離した。

銅イオンに関してアルキル鎖長に対する抽出率の結果を Fig.-3 に示す。pH=8 及び 10 において鎖長が長くなるにつれてわずかに抽出率が高くなる。pH=6 については鎖長 12 の M-2 が最もよい結果を示したが、鎖長 14 の p-2 については抽出率が悪い。pH の影響についてみると、アルカリ性側の方が抽出されやすく、pH=10 では L-2, M-2, 及び P-2 いずれも 95% 以上の高い値を示した。一方酸性側になる程、抽出率は低く、pH=2 では 5% 前後であった。カルボキシラートアニオン COO^- の形の方が金属キレートを作りやすいことがわかった。

Fig.-4 に示すように、 N,N' -間のメチレン数の影響については pH=10 では変化はみられないが、pH=4, 6, 8 では $n=4$ の方より $n=2$ の方が抽出率はよかった。これは立体的な構造からいっても、 $n=4$ の七員環より $n=2$ の五員環の方が安定な BDAC 銅錯体を作り、抽出されやすいと思われる。

BDAC は EDTA キレート化剤と類似した構造を持

- 4) C.D. Moore, *Soc. Chem. Ind. Monograph*, **19**, 193 (1965)
- 5) F. Tokiwa, K. Ohki, *J. Phys.Chem.*, **71**, 1824 (1967)
- 6) T. Okumura, K. Tajima, T. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1067 (1974)
- 7) 常盤文克, 大木健二, 油化学, **19**, 901 (1970)
- 8) C. Bluestein, W. Rosenblatt, J.R. Clark, A. Stefciak, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **50**, 532 (1973)
- 9) M.J. Herak, M. Hus, *Chem., Phys. Chem. Anwendungstech. Grenzflächenaktiven Stoffe, Ber. Inst. Kongr.*, 6th, 2.865 (1973); *Chem. Abstr.*, **83**, 62380 (1975)
- 10) P. Bert, R. Barbier, *Chem. Phys. Appl. Part. Ag. Surface, C.R. Congr. Int. Deterg.*, 5th, **1**, 175 (1969)
- 11) G. Kalopissis, G. Vanlerberghe, A. Viout, *Parfum., Cosmet., Savons*, **10**, 293 (1967)
- 12) A.J. Bruno, S. Chaberek, A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2723 (1956)
- 13) V.E. Limanov, A.F. Sobol, L.M. Vorontsova, *Khim.-Farm. Zh.*, **5**, 9 (1971)
- 14) 竹下寿雄, 前田 滋, 油化学, **19**, 984 (1970)
- 15) 三宅征夫, 竹下寿雄, 油化学, **20**, 587 (1971)
- 16) 中島弘之, 三宅征夫, 竹下寿雄, 油化学, **21**, 416 (1972)
- 17) 竹下寿雄, 宮内徳之, 前田 滋, 仏田 隆, 油化学, **25**, 354 (1976)
- 18) 竹光公司, 宮内徳之, 前田 滋, 竹下寿雄, 油化学, **26**, 362 (1977)
- 19) 小田良平, 伊藤嘉彦, 河田幹夫, 油化学, **11**, 222 (1962)
- 20) 石川 正, 日高久夫, 明星大学研究紀要, **11**, 7 (1975); **12**, 39 (1976)
- 21) 榊原清三郎, 倉田直次, 小森三郎, 工化, **60**, 1294 (1957)
- 22) 川上八十太, 科学 **23**, 546 (1953)
- 23) A.E. Martell, M. Calvin, "Chemistry of the Metal Chelate Compounds," Prentice-Hall, Inc., (1952) p. 39