金属キレートの利用に関する研究 (第11報)

EDTA-ビス (*N,N*-ジアルキルアミド) キレート 界面活性剤の合成とその界面活性

山下 健一・宮内 徳之・前田 滋・竹下 寿雄

鹿児島大学工学部応用化学科 (鹿児島市郡元1丁目 21-40)

Studies on the Utilization of Metal Chelates. XI.

Preparation of EDTA-bis (*N,N*-dialkylamide) Chelate and Estimation of the Surface Active Properties

Kenichi YAMASHITA, Noriyuki MIYAUCHI, Shigeru MAEDA,
and Toshio TAKESHITA

Faculty of Engineering, Kagoshima University (1-21-40
Korimoto, Kagoshima-shi)

Four chelating agents ((I)~(IV)) were obtained on condensation of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) with four secondary amines (dipropyl-(I), dibutyl-(II), dipentyl-(III), dihexylamine (IV)).

Surface activities of the chelate solution were investigated. All of metal chelates prepared from (I) and (II), and aluminium-, cobalt-, nickel- and zinc chelates from (III) were soluble in water, but the other chelates insoluble.

Surface and interfacial tensions of the aqueous solution of the chelates decreased with an increase in alkyl chain length of the chelates. Dispersing power of the chelates for TiO_2 /toluene-butanol (1:1) system increased with a decrease in the alkyl chain length. The sodium salts of (II), (III), and (IV) showed good surface activities, especially when emulsified in kerosene or when wetted on a canvas substrate.

1 結 言

著者らはこの一連の研究において、EDTA に長鎖アルキル基を導入したタイプのいくつかのキレート剤を合成し、その金属キレートがすぐれた界面活性を有していることを明らかにしてきた^{1)~3)}。

前報⁴⁾では無水 EDTA と長鎖脂肪族第一アミンとの反応で、数種の EDTA-ビス (*N*-アルキルアミド) を合成し、その金属キレートの界面活性能を調べたが、これらは有機溶媒に溶解し、酸化チタンを分散させる能力が特にすぐれていた。導入アルキル基の炭素数の和が 12~20 であるこれら金属キレートはすべて水に難溶であった。

今回はこの水への溶解性を改良することを一つの目的として、前回用いた長鎖第一アミンの代わり

に、炭素数の和がほぼ等しい第二アミンを用いて EDTA とのジアミド化合物を合成した (Scheme-1)。

用いたジアミンはジプロピル-, ジブチル-, ジペンチル-, ジヘキシルアミンであり、導入する炭素数の和はそれぞれ 12, 16, 20, 24 である。これら4種の EDTA-ビス (*N,N*-ジアルキルアミド) をそれぞれ (I), (II),

Scheme-1 Synthesis of EDTA-bis (*N,N*-dialkylamide)

(Ⅲ), (Ⅳ) と略称する。

(Ⅰ)~(Ⅳ) と金属イオンとを反応させて得られた金属キレート界面活性性能を調べ、アルキル鎖長及び中心金属との関係を検討した。

2 実 験

2.1 EDTA-ビス(*N,N*-ジアルキルアミド)の合成法

かきまぜ機、還流管、滴下漏斗、温度計をとりつけた 1 l 四つ口フラスコに、Lennon の方法⁹⁾で調製した無水 EDTA 0.12 mol と、ジオキサン 500 ml を加え、おだやかに還流しながらジ-*n*-アルキルアミン 0.24 mol を滴下する。4 h 加熱還流後反応液を室温まで冷却する。ジプロピルアミン、ジブチルアミンの場合は析出した結晶を分取し、これをジオキサンから再結晶して精製した。ジペンチルアミン、ジヘキシルアミンの場合は反応溶液を減圧下で濃縮したのち、水を加えて生じた沈殿を濾取し、これをヘキサンで洗浄して精製した。

2.2 EDTA-ビス(*N,N*-ジアルキルアミド)キレートの調製法

アルミニウム(Ⅲ)、鉄(Ⅲ)、コバルト(Ⅱ)、ニッケル(Ⅱ)、銅(Ⅱ)、亜鉛(Ⅱ)の硝酸塩水溶液(5×10^{-2} M)を調製する。EDTA-ビス(*N,N*-ジアルキルアミド) 1×10^{-3} mol を含むエタノール溶液 25 ml に、上記金属塩水溶液 20 ml を室温で滴下する。この際反応液の pH を一定に保つために N/10 水酸化カリウム-エタノール溶液を交互に滴下する。反応液の最終 pH を 7 に調整する。反応液を蒸発乾固後トルエン-1-ブタノール(1:1)溶液で金属キレートを抽出する。抽出液を蒸発乾固後 60°C, 10 h 減圧乾燥する。

金属キレートの金属含量は試料を濃硝酸-過塩素酸(3:1)で湿式分解したのち、キレート滴定法で定量した。

2.3 界面活性性能の測定法

2.3.1 表面・界面張力測定法 キレート水を水に溶解して 1×10^{-3} M とし、協和表面張力精密測定器(CB・VP 方式, A-1 型)を用いて室温における表面・界面張力を測定した。界面張力は水-燈油系を用いた。

2.3.2 分散能試験法 酸化チタン[R-310(表面未処理ルチル型), 堺化学] 0.3 g, キレート試料 0.006 g を入れた沈降試験管(内径 1.1 cm, 長さ 40 cm)に、トルエン-1-ブタノール(20:1, vol/vol)混液を加え液柱高さ 30 cm とする。一夜放置後 50 回強く振りまぜて静置し、酸化チタン沈降面の高さの経時変化を測定した。比較試料として、市販分散剤のホモゲノール L₁₂(花王石鹼), デュオミーン TDO (Lion Armour Co.)を用いた。

2.3.3 乳化力測定法 25 ml 試験管に試料水溶液(3×10^{-3} M) 3 ml と燈油 2 ml を入れ、70°C に加温し、20 回激しく振とうしたのち 70°C の水浴中に静置し、油層、乳化層、水層の厚さの経時変化を測定した。

2.3.4 浸透力測定法 70°C に加温した試料水溶液(3×10^{-3} M)の液面上に 4 号帆布(2 cm×2 cm)を静かにのせた時から、帆布が液面を離れて沈み始める瞬間までの時間(s)を測定した。

3 結果と考察

3.1 EDTA-ビス(*N,N*-ジアルキルアミド)の合成 得られたアミドの元素分析値、酸価、融点、収率を Table-1 に示す。

Table-1 の元素分析結果によれば、(Ⅰ), (Ⅱ)の炭素%値がわずかに低い以外は実測値と計算値とはよく一致している。酸価も満足すべき値が得られた。

無水 EDTA と(Ⅰ)~(Ⅳ)の IR スペクトルを比較すると、1806, 1780 cm⁻¹の環状酸無水物の強い νC=O が消滅し、新しく 1653 cm⁻¹に第三アミド、1665 cm⁻¹にカルボキシル基の νC=O 吸収が現れた。

Fig.-1 に EDTA-ビス(*N,N*-ジヘキシルアミド)の二ナトリウム塩(以下単に(Ⅳ)のナトリウム塩と略称する)の NMR スペクトルを示す。

δ 値 0.9 と 1.3 はそれぞれヘキシル基のメチルとメチレン水素のシグナルであり、その強度比は理論値 12:32 にほぼ等しい。δ 値約 2.4 にある 4 個の水素はエチレンジアミン部のエチレン水素であり、約 3.2 の 16 個の水素は酢酸部のメチレン水素とアミド窒素に隣接するメチレン水素のシグナルが重なったものと思われる。

Table-1 Elementary analysis, acid value, yield, and melting point of EDTA-bis(*N,N*-dialkylamide).

	Elementary analysis (%)				AV Found (Calcd.)	Yield (%)	mp (°C)
	Carbon Found (Calcd.)	Hydrogen Found (Calcd.)	Nitrogen Found (Calcd.)	Formula			
(Ⅰ)	57.15 (57.62)	9.22 (9.23)	12.13 (12.22)	C ₂₂ H ₄₂ N ₄ O ₆	249 (245)	74	160~163.5
(Ⅱ)	60.10 (60.67)	9.77 (9.79)	10.80 (10.89)	C ₂₆ H ₅₀ N ₄ O ₆	219 (218)	67	158~162
(Ⅲ)	62.89 (63.12)	10.27 (10.24)	9.85 (9.82)	C ₃₀ H ₅₈ N ₄ O ₆	200 (197)	34	126~127.5
(Ⅳ)	64.86 (65.14)	10.63 (10.61)	8.89 (8.94)	C ₃₄ H ₆₆ N ₄ O ₆	182 (179)	23	104~105

(Ⅰ): EDTA-bis(*N,N*-dipropylamide), (Ⅱ): EDTA-bis(*N,N*-dibutylamide), (Ⅲ): EDTA-bis(*N,N*-dipentylamide), (Ⅳ): EDTA-bis(*N,N*-dihexylamide)

Fig.-1 NMR spectrum of EDTA-bis (*N,N*-dihexylamide) disodium salt.

他のアミド化合物 (I)~(III) のナトリウム塩も同じスペクトルを与えた。

3.2 金属キレート剤の調製

金属キレート剤の調製結果を Table-2 に示す。

Table-2 中 KOH/Ligand というのは、金属キレート剤を調製する際、反応溶液の pH を 7 に保つために加えられた水酸化カリウムのキレート剤 (I)~(IV) に対する mol 比である。アルミニウムと鉄キレート剤の場合はその mol 比が約 3、その他の場合は約 2 であった。キレート剤は 1 mol 当たりカルボキシル基 2 個を有するので、金属イオンに配位する際解離するプロトンを中和するのに 2 mol の水酸化カリウムが必要である。アルミニウムと鉄キレート剤の場合は酸素との配位力が強いので、別に配位している水分子からもプロトンが解離したものと思われる。

金属キレート剤の金属含量の分析結果を Table-3 に示すが、アルミニウムキレート剤の場合は、キレート剤の他にヒドロキシル基と水分子がそれぞれ 1 mol、鉄キレ

Table-2 Preparation of EDTA-bis (*N,N*-dialkylamide) chelates.

Ligand	Metal ion	KOH/Ligand	Yield* (%)
(I)	Al ³⁺	3.05	95
	Fe ³⁺	3.05	100
	Co ²⁺	2.13	92
	Ni ²⁺	2.01	96
	Cu ²⁺	2.00	94
	Zn ²⁺	2.00	99
(II)	Na ⁺	2.00	
	Al ³⁺	3.03	97
	Fe ³⁺	3.05	92
	Co ²⁺	2.06	98
	Ni ²⁺	1.99	68
	Cu ²⁺	2.00	97
(III)	Zn ²⁺	1.98	97
	Na ⁺	2.00	
	Al ³⁺	2.99	97
	Fe ³⁺	3.00	94
	Co ²⁺	2.00	96
	Ni ²⁺	2.03	98
(IV)	Cu ²⁺	2.00	96
	Zn ²⁺	1.98	93
	Na ⁺	2.00	
	Al ³⁺	3.06	99
	Fe ³⁺	3.00	94
	Co ²⁺	2.01	94

*.....based on the molecular formula shown in Table-3.

の場合はヒドロキシル基 1 mol と水分子 2 mol 配位している構造を考えると、金属含量の実測値が計算値とよく一致する。このことは前述の水酸化カリウム添加量についての考察をうらづけるものである。その他のキレート剤についてはキレート剤と金属とが 1 対 1 の構造をと

Table-3 Metal content of EDTA-bis (*N,N*-dialkylamide) chelates.

Chelate Ligand A H ₂ *	Al (%)	Fe (%)	Co (%)	Ni (%)	Cu (%)	Zn (%)
	Al(OH)A(H ₂ O)	Fe(OH)A(H ₂ O) ₂	Co A	Ni A	Cu A	Zn A
	Found (Calcd.)	Found (Calcd.)	Found (Calcd.)	Found (Calcd.)	Found (Calcd.)	Found (Calcd.)
(I)	5.1 (5.2)	9.9 (9.9)	11.1 (11.4)	11.0 (11.4)	12.0 (12.2)	12.5 (12.5)
(II)	4.6 (4.7)	8.6 (9.0)	9.9 (10.3)	10.1 (10.3)	10.8 (11.0)	10.9 (11.3)
(III)	4.2 (4.3)	8.2 (8.2)	9.4 (9.4)	9.3 (9.4)	9.8 (10.1)	10.2 (10.3)
(IV)	3.8 (3.9)	7.5 (7.6)	8.6 (8.6)	8.7 (8.6)	9.1 (9.2)	9.5 (9.5)

っているものと考えられる。

金属キレート調製の際、亜鉛キレート以外は溶液の色の変化がみられ、生成キレートはいずれも対応する金属硝酸塩とは異なる独特の着色をしていた。

すべてのキレートはトルエン-1-ブタノール溶液に可溶であった。

IR スペクトルを測定すると、キレート生成に伴いスペクトルに顕著な変化がみられた。ナトリウム塩では 1600 と 1410 cm^{-1} に $\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{O}$ と $\nu_{\text{s}}\text{C}=\text{O}$ があるが、金属キレートでは前者は高波数へ、後者は低波数へそれぞれシフトしており、カルボキシラート酸素が金属に配位したことを示している。

これらのことを総合して考えると (I)~(IV) と 6 種の金属イオンとの反応によってそれぞれ Table-3 に示す構造のキレートが生成していることは疑いない。

3.3 界面活性能

3.3.1 表面張力・界面張力 水溶液の表面張力・界面張力の測定結果を Table-4 と 5 に示す。表中数値が記していないのはキレートが所定濃度まで水に溶けないため、また (一) 印は懸垂したガラス板が液にぬれないため測定できなかったことを示す。

表面及び界面張力は導入したアルキル鎖長が長いほど小さい値を示した。中心金属の種類で比較すると、表面張力ではコバルト-, 亜鉛キレートが、界面張力ではコバルト-, ニッケル-, 鉄キレートがすぐれた活性能を示した。

3.3.2 分散能 金属キレートの分散能はアルキル鎖長が短いほど大であった。分散能が最も大きかった (I) の金属キレートの分散能の結果を Fig.-2 に示す。

すべての金属キレートの分散能は市販分散剤及びブラ

Fig.-2 Dispersing power of EDTA-bis(*N,N*-dipropylamide) chelates.

Fig.-3 Emulsification test.

Table-4 Surface tension (dyn/cm).

Chelate Ligand	Al chelate	Fe chelate	Co chelate	Ni chelate	Cu chelate	Zn chelate	Na salt
(I)	63.5	56.1	47.8	59.0	52.5	51.9	62.6
(II)	53.6	48.2	41.1	46.2	45.9	42.6	47.7
(III)	35.1		32.2	35.4		33.2	34.7
(IV)							26.1

{Concentration : 1×10^{-3} M

{Temperature : room temperature

Table-5 Interfacial tension for kerosene (dyn/cm).

Chelate Ligand	Al chelate	Fe chelate	Co chelate	Ni chelate	Cu chelate	Zn chelate	Na salt
(I)	32.5	25.4	10.3	11.4	25.3	22.5	36.1
(II)	18.8	6.1	5.6	3.5	17.1	12.4	20.0
(III)	0.2		—	—		—	2.5
(IV)							—

{Concentration : 1×10^{-3} M

{Temperature : room temperature

ンク（無添加）のそれに勝っていた。特に亜鉛キレートは能力大であり、わずか 0.02% 添加で、酸化チタンの沈降を 92 h 遅延させた。

3.3.3 乳化力 試験結果の一部を Fig.-3 に示す。比較試料のパルミチン酸ナトリウムの場合、乳化後 25 min で乳化層が完全に消滅し油と水とに分離したが、(I)~(IV) のナトリウム塩の場合は、乳化後 20~30 min で乳化層が全層の 60~70% まで減少したが、それ以後は安定で 120 min 後においても乳化層は約 50% 存続した。金属キレートの乳化力は(II)の鉄と銅キレート、(III)のコバルトキレートがパルミチン酸ナトリウムのそれより勝っていたが、(I)~(IV) のナトリウム塩には及ばなかった。その他のキレートはパルミチン酸ナトリウムと同等あるいは劣っていた。

3.3.4 浸透力 測定結果を Table-5 に示す。2 cm × 2 cm の帆布が試料溶液上に浮いている時間は、パルミチン酸ナトリウムや(I)のいくつかの金属キレート溶液の場合、10⁴ s 以上であったが、(II)、(III)のキレート溶液ではそれよりはるかに短い時間で帆布は沈降し

た。(IV)のナトリウム塩の場合わずか 1 s 以下で沈み始め、浸透力の極めてすぐれていることを示した。導入したアルキル基の鎖長の長いものほど大きな浸透力を示した。

以上の結果より、今回合成したキレートは同じ炭素数を有する前報⁴⁾のキレートに比べ水への溶解性が大きく、界面活性能も充分に大きいので、それだけ応用範囲の広い界面活性剤であることがわかった。

この論文は昭和 53 年 10 月油化学討論会・油化学研究発表会で発表したものである。

(昭和 53 年 11 月 22 日受理)

文 献

- 1) 竹下寿雄, 前田 滋, 油化学, **19**, 984 (1970)
- 2) 中島弘之, 三宅征夫, 竹下寿雄, 油化学, **21**, 416 (1972)
- 3) 竹下寿雄, 宮内徳之, 前田 滋, 仏田 隆, 油化学, **25**, 354 (1976)
- 4) 竹光公司, 宮内徳之, 前田 滋, 竹下寿雄, 油化学, **26**, 362 (1977)
- 5) W.J. Lennon, *US. Pat.* 3,497,535 (1970)

Table-6 Wetting properties (Sinking time of canvas # 4 (2×2 cm))

(s)

Chelate Ligand	Al chelate	Fe chelate	Co chelate	Ni chelate	Cu chelate	Zn chelate	Na salt
(I)	>10,000	>10,000	4,700	>10,000	>10,000	7,900	>10,000
(II)	1,920	4,920	1,110	3,100	1,080	500	4,920
(III)	450		90				15
(IV)							<1

Na-palmitate.....>10,000 s

{ Method : Yoshizaki and Terazima, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **55**, 350 (1951)
Concentration of Chelate : 3×10^{-3} M aqueous solution
Temperature : 70°C