ポリアミノポリブテニルこはく酸イミドと カルボン酸との非水溶媒中における相互作用*

渡 辺 治 道**

Interaction of Polyaminopolybutenylsuccinimides with Carboxylic Acid in Nonpolar Media

by Harumichi Watanabe

Summary : An investigation was made on the interaction of polyaminopolybutenylsuccinimides with carboxylic acids by using the vapor pressure osmometer and the nuclear magnetic resonance spectroscopy.

The following results were obtained:

- (1) Polyaminopolybutenylsuccinimides do not form micelle in hydrocarbons even with addition of carboxylic acids.
- (2) Polyaminopolybutenylsuccinimides which have tertiary amino groups in their polar side chains do not interact with carboxylic acids.
- (3) Polyaminopolybutenylsuccinimides which have primary or secondary amino groups in their polar side chains react with carboxylic acid, and then form ion pairs.
- (4) These types of interaction mentioned above are similar to those of *n*-butylamine with carboxylic acid, and not those of surface active agents.

1 緒 言

無灰清浄分散剤が低温スラッジに対して有効な理由の一つとして無灰清浄分散剤がスラッジプリカーサを可溶化することがあげられている。前報^{1),2)}で水およびメタノールをスラッジプリカーサのモデル化合物とする可溶化機構について報告した。こはく酸イミド系清浄分散剤がカルボン酸を可溶化することは多くの研究者によって報告されている^{3)~5)}。しかしながら今まで行なわれた研究はすべて現象論的な結果を報告しているにすぎず、現在までこはく酸イミドは油中でミセルを形成しているものとして定性的な説明が行なわれてきた。

一方非水溶媒中におけるアミンとカルボン酸との反応は、イオン対の形成または水素結合錯体の形成として解析されており^{6)~9)}、1分子のアミンは1~3分子の有機酸と反応することが知られている。

本報は蒸気圧オスモメーターおよびNMRを使用してこはく酸イミド系清浄分散剤とカルボン酸との相互作用を検討したものである。

2 実験装置および方法

2.1 蒸気圧オスモメーターによる相互作用の研究手法

蒸気圧オスモメーターは溶媒と溶液との蒸気圧の差を温度差として観測して溶質の活量を求める装置である。1種類の溶質を低濃度で溶存させた場合は測定結果から分子量を知ることが

できる。2種類の溶質を溶存させて活量を測定し、2種類の溶質間の相互作用を求める方法が Bruckenstein によって開発された⁴⁾。彼はこの方法を Differential Vapor Pressure 法 (DVP 法) と名付けている。

Bruckenstein の解析方法は次のとおりである⁴⁾。2種類の溶質 B, HX が溶媒中で次のような反応を起したとする。

今 B を一定濃度として HX の添加量を変えていくものとする。I および R を次のように定義する。

$$I = \frac{(C_B)_t = a \text{ [mol/l] の溶液の温度上昇}}{\text{濃度 } a \text{ [mol/l] のジベンジル溶液の温度上昇}}$$

$$R = \frac{(C_{HX})_t}{(C_B)_t}$$

$(C_B)_t$, $(C_{HX})_t$ はモル濃度で示される溶質 B, HX の濃度である。R の値は溶質 HX と溶質 B のモル比である。I の右辺の分母はこのような希薄溶液中のジベンジルの活量係数が 1.0 であることを利用して基準を求める項である。溶質 B が会合を起さなければジベンジル溶液の温度上昇と溶質 B だけを同モル含む溶液の温度上昇は等しい。I の分子は B, HX を含む溶液中の実効溶質モル数に基づく温度上昇である。本報が問題とするカルボン酸-清浄分散剤-溶媒系では B を清浄分散剤, HX をカルボン酸とする。清浄分散剤とカルボン酸との間にほとんど相互作用が起らず、HX が単分子溶解している場合は Fig. 1 の AG のような直線関係が得られる。(1), (2) の反応式の $m=1$, $n=0$ の時は ABC, $m=2$, $n=0$ の時は ADEF, $m=1$, $n=1$ の時は AEF のようになる。カルボン酸が会合する場合、(1), (2)

* 昭和 44 年 9 月 3 日受理 この報文を“こはく酸イミド系清浄分散剤の作用機構 (第 3 報)”とする。

** 日本石油株式会社中央技術研究所 (川崎市夜光 2-3-2) Central Technical Research Laboratory, Nippon Oil Co., Ltd. (2-3-2, Yako, Kawasaki)

素溶媒中での中和反応では式 (4)~(6) のように反応生成物は各種イオン対の生成として解析され、イオン対の解離はごくわずかであると考えられる^{(4)~(6)}。式 (4)~(6) の反応のうち式 (4) の反応がまず起り、次いで式 (5), (6) の反応が起ると考えられる。 I の値が 1.0 以下になっていることは式 (6) の反応の存在を示している。これは式 (4), (5) の反応では I の値が 1.0 以下になることがないことから推論される。式 (5) の反応の存在についてはこの結果からでははっきりしたことはわからない。また I の値が 0.7 前後で極小値を示した時の後の直線のこう配がカプリル酸だけの場合よりも小であること、 I の極小値が 0.5 でなく 0.7 程度であることは式 (5), (6) の反応が起っていることとこれらの反応が完結しない平衡反応であることを意味すると考えられる。

こはく酸イミド-A の場合は 1 分子中に 3~8 個のアミノ基を持つ化合物の混合物であり、Fig. 2 の曲線はさらに複雑な挙動を示す。こはく酸イミド-B の場合の式 (4) に相当する反応はこはく酸イミド-A の場合は式 (8) になる。しかしながら起る

ている反応は基本的にはこはく酸イミド-B と同様と考えられる。つまりまず式 (8) の反応が起り、次いで式 (5), (6) に相当する反応が起っている。こはく酸イミド-A の場合はこはく酸イミド-B の場合に比較して $R > 5.0$ 以上における直線のこう配が小になる傾向がさらにはっきり観測される。これは完結しない式 (5), (6) の反応の存在をより明らかに示しているものと考えられる。この場合も式 (6) の反応の存在は I の値が 1.0 以下になることから確認されるが、式 (5) に相当する反応についてはその存在ははっきりしない。

以上の解析は生成物がイオン対であるとしての解析である。アンモニウム塩の存在することはこはく酸イミド-A およびこはく酸イミド-B にカプリル酸を加えた時の IR スペクトルの $3,600 \sim 2,000 \text{ cm}^{-1}$ に幅広いアンモニウム塩の存在が認められることから確認される。一方式 (4)~(6) の反応はイオン対の形成ではなく水素結合錯体の生成であるとしても説明が可能である。この点については NMR の測定結果のところで考察する。

溶媒の種類を変えた場合の結果をこはく酸イミド-A-カプリル酸系について Fig. 3 に示した。 n -ヘプタンシクロヘキサンベンゼンと溶媒の溶解パラメーターが大きくなるほどより弱

Fig. 3 DVP Data for Caprylic Acid and Succinimide-A in Various Solvent (37°C)

いイオン対が形成されるようになる。これは溶質と溶媒との相互作用が強くなり、そのために溶質間の相互作用が弱くなるためと考えられる。

DVP 法の測定結果は炭化水素中のカルボン酸とこはく酸イミドとの相互作用がカルボン酸とこはく酸イミドの側鎖のアミノ基によるものであることを明確に示している。またその相互作用が基本的には各種イオン対の形成と推論できることを示すと同時に溶媒種、アミノ基の種類によりその挙動に変化のあることが観測された。しかしながら DVP 法はこれらの相互作用がどのような性質のものであるかについては情報を提供していない。

カルボン酸は炭化水素溶媒中では水素結合により会合しており、その会合状態はカルボン酸濃度によって変化する。カルボン酸プロトンの NMR スペクトルを観測するとカルボン酸プロトンの化学シフトは濃度によって変化する。Fig. 5 に 3 種類のカルボン酸プロトンの化学シフトを濃度を変えて測定した結果を示した。カルボン酸の場合二量体の時にもっとも低磁場にプロトンの吸収が観測される⁽¹³⁾。

Fig. 4 の系にこはく酸イミドを加えた結果が Fig. 5 である。

Fig. 4 The Change in Chemical Shift of the Acid Proton with Concentration of Acids

Fig. 5 The Chemical Shift of the Carboxylic Acid Proton in the Cyclohexane Solution Varying Quantities of Carboxylic Acid and Succinimide-A

図中の δ^* は次のような定義に基づく数値である。単位は CPS である。

$\delta^* = [\text{シクロヘキサンプロトン} \text{を基準とするカルボン酸の化学シフト (濃度 } a \text{ mol/l)}] - [\text{シクロヘキサンプロトンを基準とするこはく酸イミド-カルボン酸系のカルボン酸プロトンの化学シフト (カルボン酸濃度 } a \text{ mol/l)}]$

こはく酸イミド-A が加わるにより、カルボン酸プロトンの化学シフトは高磁場にシフトする。こはく酸イミド-A はその構造中にアミノ基プロトンを持つので、アミノ基プロトン [9.0 CPS に吸収がある。]との間にプロトン交換が起り高磁場にカルボン酸プロトンの化学シフトが移動するためと考えられる。

$\delta^* = (\text{Chemical shift of caprylic acid}) - (\text{Chemical shift of caprylic acid-succinimide})$

$R = \text{Molar ratio of caprylic acid/succinimide or amine}$

Fig. 6 Plots of δ^* Against R

カプリル酸に *n*-ブチルアミン、こはく酸イミド-A およびこはく酸イミド-B を加えた場合の結果が Fig. 6 である。1 分子中に多くのアミノ基プロトンを持つものほど大きな高磁場シフトが観測されている。この結果をさらに定量的に解析するため横軸の R (カルボン酸モル数/こはく酸イミドモル数) を R' (カルボキシル基のプロトン数/アミノ基のプロトン数) に変換した結果が Fig. 7 である。この場合、*n*-ブチルアミンはプロトン数 2.0、こはく酸イミド-A はプロトン数 10.0、こはく酸イミド-B はプロトン数 1.0 として計算した。

$\delta^* = (\text{Chemical shift of caprylic acid}) - (\text{Chemical shift of caprylic acid-succinimide})$

$R' : \text{Proton Ratio of COOH/N-H}$

Fig. 7 Plot of δ^* Against R'

脚注 1) これは次のような計算である。こはく酸イミドは分子量 2110 で %N が 6.8 であるから 1 分子中に 144 g の窒素原子を持つ。これは 1 分子中に約 10 個の窒素原子を持つことを意味する。10 個のうち 2 個はイミド基に使用されるはずであるからアミノ基として存在する窒素原子は 8 個となる。こはく酸イミド-A はその成分中にモノイミド、ジアミドを含むことが IR スペクトルの結果から明らかなので、8 個のアミノ基のうち 2 個は第 1 級アミノ基とすればアミノ基プロトンの数は 10 個となる。

こはく酸イミド-A は他のこはく酸イミドと異なり混合物であるため分子式からプロトン数を出すことができないので便宜的に %N の数値から大略計算される 10.0 という数値を使用した^{脚注 1)}。Fig. 7 の結果から次のような結論が得られる。

(1) こはく酸イミド-カプリル酸系のプロトンの化学シフトは N-H と会合状態の COOH との間に交換が起ったとして計算した荷重平均化学シフトよりも低磁場に観測される。

(2) こはく酸イミド-A、こはく酸イミド-B、および *n*-ブチルアミンの結果は同一曲線上にある。これはこはく酸イミド中のアミノ基は *n*-ブチルアミンのアミノ基と炭化水素中で同じ挙動を示すことを意味する。

有機溶媒中のアミン-カルボン酸間の相互作用を検討した報告によれば^{11), 12)}、このような結果は水素結合とプロトン交換が共存して起っているものと説明されている。したがってこの場合も荷重平均シフトからの低磁場へのずれは水素結合がイオン対中のプロトンとアニオンの間に存在するとして説明できる。しかしながらこの点については別の解釈も可能である。たとえば Fig. 7 の荷重平均位置の計算はアミノ基とカルボン酸会合体との間のプロトン交換として行なったが、これは厳密ではない。正確にはカルボン酸会合体とイオン対中のアンモニウムイオンとの荷重平均位置として計算すべきである。残念ながらイオン対中のアンモニウムイオンについての化学シフトの報告例はない。Fig. 8 の結果から逆に低磁場シフトは 100% アンモニウムイオンに基づくものとしてアンモニウムイオンの化学シフトを計算すると $R=1 \sim 10$ の範囲でシクロヘキサンプロトンを基準として 490 ± 10 CPS にアンモニウムイオンの化学シフトが存在することになる。この数値は水溶液中のアンモニウムイオンが 100~250 CPS にブロードな吸収を持つことから考えて高すぎると考えられる。以上のような考察によりこはく酸イミド A, B とカプリル酸との間のイオン対中には水素結合をしている部分があると考えられる方が妥当である。

こはく酸イミド中の N-H 基が *n*-ブチルアミンのアミノ基と同じ挙動を示すということは興味深い事実である。前報¹⁾で報告したとおりこはく酸イミドは炭化水素溶媒中でミセルを形成していない。また DVP 法の結果からここにカルボン酸が加わりアンモニウム塩が形成されてもミセル形成が認められない。これらの事実をあわせて考えると、こはく酸イミドとカルボン酸との相互作用は各種イオン対の形成と考えるべきで、いわゆるミセルの存在によって起る可溶化現象ではない。

Fig. 8 Plot of δ^* Against R

こはく酸イミド-C とカルボン酸との NMR の測定結果を Fig. 8 に示した。比較のためトリエチルアミンの結果をあわせて示した。トリエチルアミンでは低磁場シフトが観測されるのに対してこはく酸イミドでは観測されない。この結果は Fig. 2 の DVP 法の結果に対応し、こはく酸イミド-C の側鎖にある第3級アミノ基はカルボン酸となんらの相互作用も行っていない。

4 結 論

こはく酸イミド系清浄分散剤とカルボン酸との相互作用を蒸気圧オスモメーターおよび NMR を使用して検討した結果、次のようなことが明らかになった。

- (1) こはく酸イミドはカルボン酸が加わっても炭化水素中でミセルを形成しない。
- (2) 側鎖に第3級アミノ基を一つだけ持つようなこはく酸イミドはカルボン酸となんらの相互作用も行なわない。
- (3) 側鎖に第1級アミノ基または第2級アミノ基を持つこ

はく酸イミドはカルボン酸との間に各種イオン対を形成してカルボン酸の活量を減少させる。この相互作用は炭化水素中で *n*-ブチルアミンのような塩基が行なう相互作用と同じ性質のもので、ミセル形成に基づく可溶化作用ではない。

文 献

- 1) 渡辺, 石油誌, 13, (2), 112 (1970).
- 2) 渡辺, 石油誌, 13, (2), 116 (1970).
- 3) Groszek, A.J., ACS Preprint Div. Petrol. Chem., D-89 (1965).
- 4) Raney, M.W., ACS Preprint Div. Petrol. Chem., 13, (2), B 83 (1968).
- 5) Chev. Res. Corp. Report 667283 (1966).
- 6) Bruckenstein, S., Saito, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 698 (1965).
- 7) Barrow, G.M., Yerger, E.A., *ibid.*, 76, 5211 (1954).
- 8) Barrow, G.M., Yerger, E.A., *ibid.*, 77, 4474 (1955).
- 9) Barrow, G.M., Yerger, E.A., *ibid.*, 77, 6204 (1955).
- 10) Schug, J.C., *J. Phys. Chem.*, 70, 1816 (1966).
- 11) Isobe, T., Hazato, G., *J. Chem. Phys.*, 28, 356 (1958).
- 12) Isobe, T., Hazato, G., *ibid.*, 30, 1371 (1959).
- 13) Reeves, L.W., *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1684 (1959).
- 14) 清水, 日化, 81, (7), 1025 (1960).

国内ニュース

石油連盟、西アフリカ原油輸送のコスト削減策検討へ 石油業界ではナイジェリアなど西アフリカの原油輸入をすすめるため、近く石油連盟内に専門の委員会を設け、西アフリカ原油を安い運賃で輸入する方法を検討する。西アフリカ原油は安い分がきわめて少ないため、公害対策上石油業界で強い関心を集めているが、中東原油に比べ輸送コストがかさみ、これまでわが国ではほとんど輸入していない。新設する委員会では日本、欧州、西アフリカを結ぶ一種の三角輸送などが検討される見通しである。いまのところ最も有効な方法としてロイヤル・ダッチ・シェル、BP など西アフリカで原油生産をしている国際資本と話し合い、中東—欧州—西アフリカ—日本—中東の経路でタンカーを配船する構想が浮かびあがっている。こうして中東原油を欧州に、西アフリカ原油を日本に運べば、西アフリカと日本をピストン輸送するのに比べてタンカーを有効利用でき、かなり輸送コストを下げられるという。(日本経済 12/21)

灯油、快調な売れ行き 本格的な灯油の販売シーズンにはいっているが、石油業界では今シーズンの灯油の売れ行きはきわめて好調で 44 年度下期 (10 月～45 年 3 月) の需要

は前年同期比約 3 割増の 1,000 万 *kl* の大台を越えるのは確実と強気の見通しをたてている。これは石油ストーブの売れ行きが好調であること、寒い冬が予想されることなどによる。石油連盟がこのほどまとめた 44 年 11 月の灯油の販売量は前年同期比 27% 増の 145 *kl* 万と好調である。また、石油業界では 12 月の販売量を前年同月比 60% 増の 252 万 *kl* と見込んでいる。各社は需要増を見込んでシーズン初めに灯油の備蓄をふやし増産体制をとったが、このぶんでは 45 年 2 月末、3 月末の元売り会社の合計在庫はいずれも 60 万 *kl* を割り、末端の販売店では 2 月、3 月ごろに一部の地域で品不足も予想されるとしている。さらに年末から年始に襲ってくるのが予想される寒波が、“異常寒波”となれば、各地の品不足はかなり深刻化すると心配している。石油業界では、普通のポータブル式の石油ストーブに比べ、灯油の使用量が約 7 倍の大型のポット式が北海道、東北地方などで急速に出回っていること、生活様式の変化で石油ストーブが常時暖房として利用されだしたこと、セントラルヒーティングが本格的に普及し始めたこと、などを売れ行き好調の要因として指摘している。石油各社は需要が堅調であることを背景に各社平均して 12 月に元売り仕切り価格を 1 *kl* 当たり 1,000 円前後引き上げ、9,500 円前後にした。各社とも 45 年 1 月にさらに値上げし、10,000 円以上にすることをもちろんでいる。(日本経済 12/30)