低い触媒に比べて脱水能が大きいが、焼結によって生成したこの物質が脱水反応に関与しているとする、750°Cで焼結した60%触媒でも脱水能が強くなるはずであるが、このようなことは認められない。それ故に51.70°の回折に相当する物質が脱水を促進するとは考えられない。

触媒含有率60%と80%の650°Cで焼結した焼結体の構造を比較すると、80%の方には60%では、ほとんど認められない30.90°, 44.95°に回折が存在しており、アルカリ展開した80%触媒においてはさらに21.50°, 23.66°に回折が認められる。80%触媒においてはこのように新しい回折に対応する物質が生成しており、この物質が80%触媒の脱水能と関係があるものと考えられる。

また、再生触媒の活性は劣化しにくくなっているが、その構造を再生前触媒の構造とX線回折によって比較するとほとんど差は

認められなかった。しかし、アルカリ展開後の触媒の構造と比較すると再生触媒の銅の回折ピークは高くなり、半価幅は小さくなっていることから反応温度において銅の結晶は成長していると考えられる。

4 総 括

粒状化ラネー銅触媒は脱水素能を保持しシクロヘキサノールの接触的脱水素触媒として有効で、再生の可能であることが明らかになった。さらに、ラネー銅含有率によって触媒の脱水素能および選択性が変化し、80%触媒は脱水素能を持つようになること、また、触媒の再生は酸化-還元法が最もよいことが判明した。

(1965年10月、有機合成化学協会東海支部大会講演)

終りに、X線回折をして下さいました日揮化学株式会社に厚く御礼申し上げます。

α -カルボキシ n -アルキルホスホン酸の性状

(昭和41年2月11日受理)

岡本 能 樹・桜 井 洸^{*1}

炭素数11~17の奇数炭素の n -アルキル基を持つ α -カルボキシ n -アルキルホスホン酸を次式に従い合成した。

得られた生成物の界面活性を、さきに報告した n -アルキルホスホン酸、およびアルコキシメチルホスホン酸のそれと比較検討した。 α -カルボキシ n -アルキルホスホン酸は、アルコキシメチルホスホン酸と同じように酸性で水に溶け、界面活性を示した。しかし後者はアルカリ性でも界面活性を示したが、前者はほとんど界面活性を示さなかった。たとえば α -カルボキシウンデシルホスチン酸は pH 3 で 25 dyne/cm, pH 11 で 71 dyne/cm であった。アルキル基の大きい α -カルボキシ n -アルキルホスホン酸では温度によって界面活性は大きく変化した。たとえば α -カルボキシヘプタデシルホスホン酸は 25°C で 47 dyne/cm, 80°C で 25 dyne/cm であった。

1 緒 言

さきに n -アルキルホスホン酸は酸性では水に溶けない¹⁾が、アルコキシメチルホスホン酸 ($\text{ROCH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$) は溶けて、酸性でもよい界面活性を示すことを報告した²⁾。このことから n -アルキルホスホン酸にもう一つの極性基を導入すれば、その水溶性は増大し、酸性でもすぐれた界面活性があって、両性的な界面活性剤としての性質を持つようになると思われる。

本報では極性基としてカルボキシル基をホスホン酸基の α 位に導入した炭素数12から18までの α -カルボキシ n -アルキルホスホン酸を合成して、その性状を置換基を持たない n -アルキルホスホン酸、およびアルコキシメチルホスホン酸と比較検討し、その特質を明らかにすることを目的とした。

2 実験と結果

2.1 試 薬

高級脂肪酸は市販のものを精留して用いた。それらの性状は表1に示す。

表1 高級脂肪酸の性状

高級脂肪酸	沸点 °C (1 mmHg)	中和価 (計算値)
ラウリン酸	120.5~121.0	280.7 (280.1)
ミリスチン酸	141.0~142.0	246.8 (245.7)
パルミチン酸	154.0~155.0	219.1 (218.8)
ステアリン酸	173.0~174.0	196.2 (197.2)

トリエチルホスファイトは前報¹⁾の通り合成した。bp 47.5~48.5°C (10 mmHg), n_D^{20} 1.4137。

2.2 合 成

2.2.1 α -ブロムカルボン酸エチル 2%の赤リンを触媒として、脂肪酸1molを80°Cに加熱融解し、かきまぜながらこれに臭素1.2molを2時間かけて滴下し加えた。さらに2時間同温度で反応をつづけてから、無水エチルアルコールを10倍mol加えて2時間加熱還流し、エステル化を行なった。反応後混合物

*1 Yoshiki OKAMOTO, Hiroshi SAKURAI 大阪大学産業科学研究所：堺市東浅香山町。

1) 桜井 洸, 岡本能樹, 青山正英, 岡本輝彦, 工化, 65, 938 (1962)。

2) 堀内 浄, 岡本能樹, 桜井 洸, 工化, 69, 1302 (1966)。

を、エーテルに溶かし、炭酸ナトリウム水溶液および水で洗浄した。エーテルを留去して、減圧精留を行ない生成物を得た。それらの性状を表2に示す。

表2 α -ブロムカルボン酸エチルの性状
($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CHBrCOOC}_2\text{H}_5$)

n	収率 (%)	沸点 $^{\circ}\text{C}$ (mmHg)	n_D^{20}
9	54	128~129 (2)	1.4580
11	41	156~158 (2.5)	1.4583
13	39	162~165 (2)	1.4585
15	30	180~182 (2)	1.4589

2.2.2 α -エトキシカルボニルホスホン酸ジエチルの合成

2.2.1 で得られた α -ブロムカルボン酸エチル 1 mol にトリエチルホスファイト 2 mol 加え、前報¹⁾と同様にして Arubzov 反応を行なった。反応後混合物を減圧蒸留して生成物を得た。それらの性状を表3に示す。

表3 α -エトキシカルボニルホスホン酸ジエチルの性状
($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)

n	収率 (%)	沸点 $^{\circ}\text{C}$ (mmHg)	n_D^{20}	元素分析値 (計算値)		
				P%	C%	H%
9	88	161~163 (1)	1.4454	8.5(8.47)	59.10(59.11)	10.17(10.19)
11	87	179~182 (1)	1.4473	7.9(7.86)	60.72(60.99)	10.50(10.49)
13	75	199~203(1.5)	1.4500	7.2(7.34)	62.33(62.64)	10.69(10.75)
15	70	211~212(1.5)	1.4509	6.8(6.88)	64.08(64.06)	10.99(10.98)

液膜でとった α -エトキシカルボニルウンデシルホスホン酸ジエチルの赤外吸収スペクトルを図1に示す。

図1 α -エトキシカルボニルウンデシルホスホン酸ジエチルの赤外吸収スペクトル

炭素数の異なる他のものも同じ吸収スペクトルであった。各吸収帯の帰属は次のようである。

波数 cm^{-1}	化学基	波数 cm^{-1}	化学基
1745	C=O	1020	C-O
1255	P=O	960	P-O
1050	C-O		

2.2.3 α -エトキシカルボニルホスホン酸ジエチルの加水分解および加水分解生成物

2.2.3.1 アルカリによる加水分解： α -エトキシカルボニルホスホン酸ジエチルを、アルカリで加水分解して、その挙動を調べた。すなわち α -エトキシカルボニルウンデシルホスホン酸ジエチル 10 g を、0.2 N 水酸化カリウムの 95% エチルアルコール性溶液 500 ml に溶かし、67 $^{\circ}\text{C}$ で加温して、所定時間ごとに反応混合物を 10 ml ずつとり出して、直ちに 20 ml の 0.2 N 塩酸水溶液に入れ中和し、その過剰の塩酸を 0.1 N 水酸化カリウム水溶液で逆滴定して、消費されたアルカリ量を測定し反応を追跡した。結果を図2に示す。縦軸には、反応に用いたエステルの mol 当り消費されたアルカリの mol 量を示した。

反応は等量のアルカリを消費するまで急速に進むが、それ以上

図2 α -エトキシカルボニルウンデシルホスホン酸ジエチルのアルカリによる加水分解反応

この条件ではほとんど進まないことを認めた。

つぎにエチルアルコールを減圧留去し、得られた残留分を塩酸性としてエーテル抽出した。エーテル溶液を水洗、脱水してエーテルを留去し、得られた加水分解生成物についてガラス電極を用いて滴定曲線を求めた。結果は図3に示す。

図3 α -エトキシカルボニルウンデシルホスホン酸ジエチルのアルカリ加水分解生成物およびドデコキシメチルホスホン酸エチルの滴定曲線

a. 加水分解生成物 b. ドデコキシメチルホスホン酸モノエチル

ドデコキシメチルホスホン酸ジエチルのエステル基の一つを加水分解して得られるモノエステルの滴定曲線³⁾(図の点線)と比較してみると、解離定数に差のあること、および他の脂肪酸エステルのアルカリによる加水分解の速度定数(カプリル酸エチルの場合、50 $^{\circ}\text{C}$ で $k=1.3 \times 10^{-2} (\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, 85% エチルアルコール中³⁾)とホスホン酸エステルのそれ(n -ブチルホスホン酸ジエチルの場合、100 $^{\circ}\text{C}$ で $k=2.05 \times 10^{-3} (\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, 水中⁴⁾)。ドデシルホスホン酸ジエチルの場合、67 $^{\circ}\text{C}$ で $k=3.1 \times 10^{-5} (\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, 80% エチルアルコール中⁵⁾)と比較してみて、得られた一塩基酸はエトキシカルボニル基が加水分解された α -カル

3) A. W. Ralston, "Fatty Acids and Their Derivatives" John Wiley and Sons Inc., New York (1948) p. 521.

4) J. R. Cox, O. B. Ramsay, *Chem. Revs.*, **64**, 319 (1964).

5) 堀内 浄, 岡本能樹, 桜井 洗, 日本化学会第19年会(1966)発表.

ボキシウンデシルホスホン酸ジエチルであると考えられる。

炭素数の異なる他の α -エトキシカルボニルアルキルホスホン酸ジエチルも、同様に加水分解した。 α -カルボキシウンデシルホスホン酸ジエチルは結晶としては得られなかったが、それ以上の炭素数のものは結晶として得られ、95% エチルアルコールで再結晶して精製した。得られた生成物の性状を表4に示す。中和価は滴定曲線より求めた。

表4 α -カルボキシアルキルホスホン酸ジエチルの性状

$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{COOH})\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)$				
<i>n</i>	融点(°C)	P% (計算値)	中和価 (計算値)	
9	液 状	9.1 (9.18)	165.7 (166.1)	
11	29~31	8.4 (8.44)	148.8 (153.4)	
13	47~48	7.8 (7.86)	147.9 (142.7)	
15	57~58	7.3 (7.34)	138.7 (132.8)	

2・2・3・2 酸による加水分解 2・2・3・1 で得られた α -カルボキシアルキルホスホン酸ジエチルに 6N 塩酸を 10 倍量加えて、12 時間砂浴上で加熱還流を行なった。反応後、冷えてからエーテルを加えて溶解し、塩酸水溶液を分離した後、エーテルを留去し、得られた残留分を 95% エチルアルコールで再結晶した。ただし炭素数の少ない α -カルボキシウンデシルホスホン酸はエーテルに溶解し難く、アルコールには非常に溶解しやすいので、エーテル飽和の塩酸水溶液に托して再結晶した。得られた生成物の性状を表5に示す。

表5 α -カルボキシアルキルホスホン酸の性状

$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{COOH})\text{PO}(\text{OH})_2)$				
<i>n</i>	融点(°C)	P% (計算値)	中和価 (計算値)	
9	133~134	10.3 (10.99)	590 (597)	
11	132~133	9.9 (10.00)	538 (543)	
13	132~132.5	9.2 (9.17)	488 (498)	
15	131~132	8.3 (8.47)	453 (460)	

アルキル基の大きさによっては融点に差が認められなかった。 α -カルボキシウンデシルホスホン酸の滴定曲線を図4に、また赤外吸収スペクトルを図5に示した。

図4 α -カルボキシウンデシルホスホン酸の滴定曲線

炭素数の異なる他のホスホン酸の滴定曲線、および吸収スペクトルもほとんど同じであった。各吸収波数 (cm⁻¹) 化学基帯の帰属はつぎようになる。

C=O, および P→O の吸収帯はとも 1200~1185 P→O

に水素結合、あるいは分子会合により低波数にずれている。

図5 α -カルボキシウンデシルホスホン酸の赤外吸収スペクトル (in Nujol)

生成物はアルコールに易溶で、水にも溶解、その溶液は酸性を示す。炭素鎖長の大きいものは低温では溶解度低く、濃度 0.1% ではうすく白濁しているが、温度を上げる (40~45°C) と透明になる。しかし溶液の粘度は増大する。水酸化ナトリウムで pH 11~12 のアルカリ性にすればいずれも低温で透明に溶解、温度を上げても溶液の粘度に変化は見られなかった。また *n*-アルキルホスホン酸の場合と同じく⁶⁾、その酸のアルコール溶液に食塩水および硫酸ナトリウム水溶液を加えれば結晶が沈殿する。これはモノナトリウム塩であると考えられる。

2・3 界面活性性状

α -カルボキシアルキルホスホン酸ジエチル、および α -カルボキシアルキルホスホン酸の水溶液について、その表面張力を種々の条件で du Nöuy の表面張力計を用いて測定した。

2・3・1 α -カルボキシアルキルホスホン酸ジエチルの界面活性性状

2・2・3・1 で得られた生成物についてつぎの各条件で表面張力を測定した。ただし生成物は酸性および中性の水には不溶であったので、アルカリ性でのみ測定した。

2・3・1・1 アルキル鎖長および濃度による表面張力の変化 pH 11, 温度 30°C で濃度を変えて、表面張力の変化を測定した。そ

図6 α -カルボキシアルキルホスホン酸ジエチルのアルキル鎖長および濃度による表面張力の変化

11: α -カルボキシウンデシルホスホン酸ジエチル
13: α -カルボキシトリデシルホスホン酸ジエチル
15: α -カルボキシペンタデシルホスホン酸ジエチル
17: α -カルボキシヘプタデシルホスホン酸ジエチル

6) 岡本能樹, 桜井 洗, 油化学 14, 517 (1965).

の結果を図に 6 示す。

アルキル基の小さくなるに従って表面張力低下能が増大した。

またアルキル基の大きいものは非常に低濃度でもその低下能が変化しなかった。

2.3.1.2 温度による表面張力の変化 濃度 0.1%, pH 11 で, 30~80°C までの温度による変化を測定した。結果は図 7 に示す。

図 7 α -カルボキシアルキルホスホン酸ジエチルの温度による表面張力の変化

11: α -カルボキシウンデシルホスホン酸ジエチル
13: α -カルボキントリデシルホスホン酸ジエチル
15: α -カルボキシペンタデシルホスホン酸ジエチル
17: α -カルボキシヘプタデシルホスホン酸ジエチル

溶液の表面張力は温度の上昇とともに下がるが、大きい変化は見られなかった。

2.3.2 α -カルボキシアルキルホスホン酸の界面活性性状

2.2.3.2 で得られた生成物についてつぎの各条件で表面張力を測定した。

2.3.2.1 アルキル鎖長および濃度による表面張力の変化: pH 3, 温度 30°C で濃度を変えて表面張力の変化を測定した。その結果を図 8 に示す。

α -カルボキシウンデシルホスホン酸をのぞき、低濃度で極小値を示し、アルキル基の小さくなるに従って表面張力低下能は大き

図 8 α -カルボキシアルキルホスホン酸のアルキル鎖長および濃度による表面張力の変化

11: α -カルボキシウンデシルホスホン酸
13: α -カルボキントリデシルホスホン酸
15: α -カルボキシペンタデシルホスホン酸
17: α -カルボキシヘプタデシルホスホン酸

くなった。

2.3.2.2 pH による表面張力の変化: 濃度 0.1%, 温度 30°C で測定した。結果は図 9 に示す。

図 9 α -カルボキシアルキルホスホン酸の pH による表面張力の変化

11: α -カルボキシウンデシルホスホン酸
13: α -カルボキントリデシルホスホン酸
17: α -カルボキシヘプタデシルホスホン酸

pH の影響は大きく、低下能力は pH 6 付近で急に悪くなり、アルキル基の小さいものはアルカリ性ではほとんど界面活性を示さなくなり、アルキル基の大きい方がよい性能を示し、酸性での順位と逆転した。

2.3.2.3 温度による表面張力の変化: pH 3, 濃度 0.1% で測定した。結果を図 10 に示す。

図 10 α -カルボキシアルキルホスホン酸の温度による表面張力の変化

11: α -カルボキシウンデシルホスホン酸
13: α -カルボキントリデシルホスホン酸
15: α -カルボキシペンタデシルホスホン酸
17: α -カルボキシヘプタデシルホスホン酸

温度の上昇とともに溶液の表面張力は低下した。特にアルキル基の大きい α -カルボキシヘプタデシルホスホン酸ではその影響が大きく、25°C で溶液の表面張力は 47 dyne/cm であるが、80°C では 26 dyne/cm であった。

3 考 察

期待されていたように n -アルキルホスホン酸にカルボキシ基を導入することによって水への溶解度は増大し、アルコキシメ

チルホスホン酸と同じように酸性で界面活性が認められた。しかし、アルコキシメチルホスホン酸はアルカリ性でも界面活性が十分認められたのに対し、 α -カルボキシホスホン酸はアルカリ性ではその活性が極端に悪くなり、その炭素数による表面張力低下能の順位も逆転した。

α -カルボキシアルキルホスホン酸の場合、アルカリ性ではホスホン酸基とともに、カルボキシル基が解離し、アルコキシメチルホスホン酸の場合よりもその親水性基の極性が強まり、その分子は水溶液の表面へ吸着層をつくらず、溶液の内部に溶け込むために、界面活性が極めて低くなるものと考えられる。またその順位の逆転するのは、アルカリ性で強まった親水性基につり合うべき疎水性基、すなわちアルキル基にも大きなものが必要となるからであろうと考えられる。

アルキル基の大きな α -カルボキシアルキルホスホン酸の 0.1% 水溶液は低温ではうすく白濁していたが、温度を上げる (40~45°C) と可逆的に透明になり、溶液はゲル状となり、この変化と並行してその表面張力も大きく変化した。この変化はアルキル基の大きいものほど大きかった。

これは低温では、ホスホン酸基やカルボキシル基の極性基間の水素結合による会合、およびアルキル基間の Van der Waals 力によって分子はミセルあるいは微結晶を形成し、完全な 1 分子となって溶解しておらず、溶液の表面への分子単位の吸着層が形成されていないため、表面張力低下能が、よくないものと考えられる。特にこの会合の度合はアルキル基の大きいものほど大きくなり、そのため低い温度ではアルキル基の大きいものほど表面張力低下能が悪いものと考えられる。温度を上げるとそれらの結合は熱運動によって切断され、自由となった分子で表面吸着層が形成され、その結果表面張力低下能がよくなるものと考えられる。完

全に溶けたこの状態では、アルキル基の大きい α -カルボキシアルキルホスホン酸の方が小さいものより親水性基と疎水性基とのバランスがよく、したがって、表面張力低下能のよくなりかたが大きいものと考えられる。このことは n -アルキルホスホン酸およびアルコキシメチルホスホン酸においても、アルキル基の大きい方が低下能のよかったことから推察される。

また温度が上昇して、溶液が透明になるとともに粘度が増すのは、極性基間の水素結合が切れるとともに、それに水和が起こり、そのため粘度が増大するものと考えられる。

アルコキシメチルホスホン酸モノエチルが酸性でも多少溶解し、界面活性を示したことをさきに報告した²⁾が、これに対し、カルボキシル基のみ遊離にした α -カルボキシホスホン酸ジエチルは、酸性、中性では全く溶けず界面活性を示さなかった。このことから、カルボキシル基はホスホン酸基のモノエステルよりもさらに親水性の弱いものと考えられる。

しかし、 α -カルボキシアルキルホスホン酸ジエチルはアルコキシメチルホスホン酸モノエチルと同様、アルキル基の小さなものの方が、大きなものより表面張力低下能がすぐれていた。

炭素数 12~18 を持つ n -アルキルホスホン酸の融点は 90~100°C で、アルキル基の大きくなるにつれて、融点の低下することを見出し³⁾きたが、対応するアルキル基を持つ α -カルボキシホスホン酸はさらに融点は高く、炭素数による影響はほとんど認められなかった。

これは結晶の赤外吸収スペクトルの測定からもわかるように、カルボキシル基やホスホン酸基間の相互作用が強く、それによって結晶の融点は左右され、アルキル基の大小による影響はほとんど現われてこないためと考えられる。

アクリル樹脂塗料の帯電防止^{*1}

(昭和 41 年 2 月 21 日 受理)

丸茂 秀雄・二宮 守男^{*2}

外部用、内部用の帯電防止剤によるアクリル樹脂塗料の帯電防止について検討した。水溶液またはエアロゾルの形で外部用帯電防止剤を使用した場合には、ある種のカチオンならびに両性の界面活性剤がすぐれた効果を示したが、永久性はなかった。ワックスに界面活性剤を配合して自動車の塗装面を磨くと、帯電発生ならびにホコリ付着が効果的に防止された。内部用帯電防止剤としては、塗膜の表面固有抵抗、摩擦帯電圧からみて、ある種のカチオン界面活性剤、両性界面活性剤が、塗膜性能を損ずることなしに、すぐれた帯電防止性を示し、ホコリ付着の防止にも、すぐれた効果が認められた。

1 緒 言

昔から塗料は表面を保護する目的で塗装が行なわれていたが、最近では合成樹脂塗料を使用して、表面に硬い塗膜をつくると同時に、美麗な外観を自動車、電気機器、高級車輛、事務用機器にあたえるようになっている。このような発展は前報¹⁾までのブラ

スチック、合成繊維と同様に、石油化学工業、高分子工業の進展によるものであるが、材料が天然物から合成高分子にかわるにつれて、静電気の問題に強い関心が塗料工業でもよせられている。この間の事情は著者の 1 人がくりかえし紹介してきた^{2,3)}。

アクリル塗料は上記の方面にさかんに使用されているが、プラスチックと同様に電撃、ホコリ付着などの帯電障害が顕著にあらわれていて、商品価値をいじめるしく損ずるほかに、2 次的災害

*1 本報を「帯電防止剤に関する研究 (第 15 報)」とする。

*2 Hideo MARUMO, Morio NINOMIYA ライオン油脂株式会社研究所：東京都江戸川区平井。

1) 丸茂, 高井, 斎藤, 荻田, 工化, 69, 1504 (1966)。

2) 丸茂, 色材, 35, 397 (1962)。

3) 丸茂, 油脂, 17, No. 11, 76 (1964)。