添加剤基礎講座 (第XI講)

色材, 66 (8), 501-514 (1993)

キレート化合物

奴 間 伸 茂*

1. はじめに

我々人間を含め脊椎動物の赤血球中において酸素運搬という重要な役割を果たしているヘモグロビンの最も重要な部分はポルフィリンの鉄(II)キレートであり、緑色植物の光合成反応の触媒作用の中心的役割を果たしているクロロフィルも、またポルフィリンのマグネシウムキレートである。

このように、キレート化合物(chelate compound)は生命現象とは不可分の重要な化合物であるが、塗料分野でもキレート化合物、とりわけアルミニウム、チタン等のキレート化合物は、従来から添加剤として使用されてきた馴染み深い化合物である¹⁾。特に 常温乾燥型アルキド樹脂塗料には、塗膜表面の皺より(縮み)の防止、内部硬化性、耐水性、耐候性、硬度の向上を目的として、現在でもキレート化合物が広く使われている。

本稿では、最近特に注目されている顔料分散剤、架橋剤あるいは架橋反応などの触媒としてのキレート化合物に焦点をあてた。

キレート化合物は金属と配位子の組み合わせ方によって様々な形のもので得られ、それぞれ特有の性質を発揮する。したがって、現在実用化されているキレート化合物以外にも無限の可能性を秘めたキレート化合物が開発を待っているともいえる。そこで、まずキレート化合物について基本的な事柄をまとめておく。

2. キレート化合物とは

キレート化合物に関する成書²⁾⁻⁶⁾は多数出版されているので詳細は省略し、要点¹⁾のみ述べる。

2.1 用語の定義

遷移金属などの金属イオンが電子受容体となって、電

子供与体(donor; 供与体)と配位結合して生ずる物質を錯化合物(complex)または配位化合物(co-ordination compound)といい、金属と結合する物質を配位子(リガンド; ligand)という。配位子中において、ドナー原子を持った基を配位基(co-ordination group)と呼び、1つの配位子中に1つの配位基を持つものを1座配位子(unidentate ligand)といい、2, 3, 4個の配位基を持つものをそれぞれ2座(bidentate), 3座(terdentate), 4座(quadridentate)配位子と呼ぶ。2座以上の配位子を多座配位子(multidentate ligand)と呼ぶ。

多座配位子が1個またはそれ以上の環状構造を形成する場合には、その錯化合物の安定度は著しく高められ、これをキレート化合物と呼び、このような多座配位子をキレート化剤(chelating agent)という。

有機配位子の代表的なものを表-1に示す。

周期律表に含まれる金属のほとんどすべてが錯化合物

表-1 有機配位子の例

1 座配位子	ピリジン
2 座配位子	アセチルアセトン エチレンジアミン 2,2'-ビピリジン 1,10-フェナントロリン
3 座配位子	ジエチレントリアミン
4 座配位子	ニトリロ三酢酸
6 座配位子	エチレンジアミン四酢酸

【氏名】 ぬま のぶしげ
【現職】 関西ペイント(株)技術研究所 第1部課長
【趣味】 絵画・音楽鑑賞、ゴルフ
【経歴】 昭和47年、東京大学理学部化学学科卒業、昭和48年、関西ペイント(株)入社、樹脂合成研究・開発に従事

平成 5.1.12 受理
Chelate Compound
Nobushige Numa

* 関西ペイント(株)技術研究所第1部
神奈川県平塚市東八幡 4-17-1 (〒254)

表-2 金属イオンの配位数と方向性

配位数	立体方向性	金属イオン
2	直線型	Cu(I), Ag(I), Hg(I), Hg(II)
4	四面体型	Be(II), B(III), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Co(II), Al(III)
	平面型	Co(II), Ni(II), Cu(II), Ag(II), Au(III), P(II), Pt(II)
6	八面体型	Ca(II), Sr(II), Ba(II); Ti(IV), V(III)(IV), Cr(III), Mn(II)(III), Fe(II)(III); Co(II)(III), Ni(II), Pd(IV), Pt(IV), Cd(II); Al(III), Sc(III), Y(III) とランタニド; Si(IV), Sn(II)(IV), P(II)(IV), Ru(III), Rh(III), Os(III), Ir(III)
8		Zr(IV), Hf(IV), Mo(V), W(V), U(V) その他のアクチニド, ランタニド

やキレート化合物をつくる。

キレート化剤の数は極めて多いが、金属との結合にあずかるドナー原子は電子供与性の強いⅤ族、Ⅵ族およびⅦ族の元素に限定され、普通にみられるのは、N, O, S およびハロゲンである。

2.2 金属イオンの配位数

Werner は配位説において、配位圏内に何個の配位子が入り得るかは中心原子となる各々の金属について決まっているとしたが、中心金属イオンに配位する配位原子の数を配位数 (coordination number) と呼ぶ。

ほとんどの金属は、一定の原子価状態において一定の配位数を持つが、2通りの配位数を持つものもある。

表-2 に主な金属イオンの配位数を示す。

我々に馴染み深いアルミニウム (Ⅲ)、チタン (Ⅳ) の配位数はそれぞれ 4 (または 6)、6 (一般的ではないが 8 もあり得る) である。

2.3 配位結合の方向性

配位子は金属の配位数をなるべく満たすように結合するが、中心金属の種類により配位数のみならず配位結合の方向性が異なるので、生成したキレート化合物の立体構造はいろいろ変わってくる (表-2)。

配位数 4, 6, 8 のものについて代表的なものを図-1 に示す。

この図にあるように、チタン (Ⅳ) は通常 6 配位であるが、8 配位の化合物も存在する。

2.4 キレート化剤とドナー原子

中心金属イオンの種類が同一であっても、キレート化剤の構造・種類によって、生成したキレート化合物の性質はいろいろ変わってくる。

例えば、キレート化剤に親水性の基が付いているか否かで水溶性のキレート化合物が生成したり、水に溶けずに有機溶媒に溶けやすいキレート化合物が生成したりする。

キレート化剤のなかで最も重要な部分は配位基の中心をなすドナー原子であるが、一般的なドナー原子は既に

4 配位

6 配位

エチレンジアミンのCu(Ⅱ), Zn(Ⅱ)およびCo(Ⅲ)キレートの立体構造

8 配位

図-1 キレート化合物の立体構造

述べたように N, O および S である。ハロゲンイオンは無機錯塩ではしばしばドナー原子となるが、有機配位子中では配位能力は持たない。

また、P, As (図-1), Se, Te 等もドナー原子となり得るがその例は少ない。

表-3 に O, N, S をドナー原子とする主な配位基を掲

表-3 O, N, S をドナー原子とする主な配位基

ドナー原子	配位基
O	—OH (アルコール, エノールおよびフェノール) —COOH (脂肪族, 芳香族などすべてのカルボン酸) >C=O (脂肪族, 芳香族のアルデヒド, ケトン, キノン) —O— (おもに脂肪族のエーテル) —COOR (脂肪族, 芳香族などすべてのエステル) —N=O (芳香族ニトロソ化合物, <i>N</i> -ニトロソ化合物) —NO ₂ (おもに芳香族ニトロ化合物) $\text{>N}\rightarrow\text{O}$ (芳香族 <i>N</i> -オキシド) —SO ₃ H (おもに芳香族スルホン酸) —PO ₃ H ₂ (おもに脂肪族)
N	—NH ₂ (すべての1級アミン, アミド, ヒドラジン) >NH (すべての2級アミン, ヒドラジン) >N (すべての3級アミン) —N=N— (おもに芳香族アゾ化合物, 塩素環化合物) =N—OH (すべてのオキシム) —NO ₂ (おもに芳香族ニトロ化合物) —N=O (おもに芳香族ニトロソ化合物) >C=N— (すべてのシッフ塩基, 複素環化合物) >C=NH (ケチミン, エナミン類)
S	—SH (すべてのチオール) —S— (おもに脂肪族チオエーテル) >C=S (チオケトン, チオアミド) >S (複素環化合物など) $\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$ あるいは $\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ および $\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$ (チオカルボン酸) —SCN (チオシアナート, イソチオシアナートなど)

げ⁷⁾, 表-4¹⁾ に代表的な有機配位子をタイプ別にまとめる。

2.5 キレート環の大きさ

環状化合物の最も小さいものは3員環化合物であるが, これは原子価角にかなりの歪みを持つため, 3員環

表-4 タイプ別キレート化剤

タイプ	代表的化合物
β -ジケトン	2,4-ペンタンジオン (アセチルアセトン) 2,4-ヘプタンジオン
ケトエステル	アセト酢酸メチル, アセト酢酸エチル, アセト酢酸ブチル
ヒドロキシカルボン酸またはそのエステル, 塩	乳酸, 乳酸メチル, 乳酸エチル, 乳酸アンモニウム塩, サリチル酸, サリチル酸メチル, サリチル酸エチル, サリチル酸フェニル, リンゴ酸, リンゴ酸エチル, 酒石酸, 酒石酸メチル, 酒石酸エチル
ケトアルコール	4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン, 4-ヒドロキシ-2-ペンタノン, 4-ヒドロキシ-2-ヘプタノン, 4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ヘプタノン
アミノアルコール	モノエタノールアミン, ジエタノールアミン, トリエタノールアミン, <i>N</i> -メチル-モノエタノールアミン, <i>N</i> -エチル-モノエタノールアミン, <i>N,N</i> -ジメチルエタノールアミン, <i>N,N</i> -ジエチルエタノールアミン
エノール性活性水素化合物	マロン酸ジエチルエステル, メチロールメラミン, メチロール尿素, メチロールアクリルアミド

キレート化合物の存在は確認されていないようである。4員環キレート化合物は, 例は少ないが, 存在が確認されている (図-2)⁸⁾。

すべての環状化合物において, 5員環および6員環化合物が最も安定で, 現在知られているキレート化合物はほとんど5員環あるいは6員環である。

C, O, N と金属 (M) からなる5員環, 6員環化合物について, 配位子の官能基の種類を考慮することなく, 従来から知られている化合物について, 環の種類によって分類すれば図-3 のようになる⁹⁾。

キレート化合物においては, 7員環のものはきわめて

図-2 4員環金属キレート化合物の例

5員環

6員環

図-3 5員環, 6員環キレート化合物の例
(環の骨格のみを示した)

図-4 7員環キレート化合物の例
(フタル酸ジメチルの Ti(IV) キレート)

少数のものしか知られていないが、チタン (IV) のフタル酸ジメチルキレートのような例がある (図-4)¹⁰⁾。ただし、一般的には7員環キレート化合物はきわめて生成しにくい。例えば、チタン (IV) のアセチルアセトンキレートは、チタンのアルコラートとアセチルアセトンとを混合するだけで容易に生成するが、アセトニルアセトンキレートは同様の方法でつくことはできない。

2.6 キレート化合物の溶解性⁹⁾

アルミニウム (III) のアセチルアセトンキレート (図-5) は水に溶けず、ベンゼン等に可溶である。このキレートは構造式からもわかるように、アルミニウムイオンの +3 価がアセチルアセトネートイオン (-1 価) 3 分子で完全に中和されており、またアルミニウムイオンの 6 つの配位数も完全に満たされている。このようなキレートを特に分子内錯塩 (inner complex salt) と呼ぶが、このタイプのキレート化合物では、電荷が 0 で、金属イオンが疎水性の原子団で完全に取り囲まれているため、有機溶媒に溶け、水に溶けにくい性質を持つ。配位子の炭

図-5 Al(III) のアセチルアセトンキレート

(グリシンの Cu(II) キレート)

図-6 分子内錯塩型水溶性キレートの例

化水素基が大きいはどキレート化合物の水にたいする溶解度は小さく、無極性溶媒にたいする溶解度は大きくなる。

分子内錯塩を生成するような配位子であっても、配位子の極性が大きかったり、配位子自身に親水性基を持っていたりすれば、生成したキレート化合物の水溶性は増してくる。つまり、配位子がカルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基、フェノール基など親水性の強い基を持つと、キレート化合物の水溶性は増す (図-6)。

分子内錯塩の条件を満たさないようなキレート化合物の場合は、有機溶媒に溶けにくく、水に溶けやすくなる。図-7 に示すように、コバルト (III) のエチレンジアミンキレートでは、コバルトの配位数 6 は 3 分子のエチレンジアミンで完全に満たされているが、全体として +3 の電荷が残っており、水溶液中ではキレート陽イオンとして存在することになる。

図-5 と同じアセチルアセトンキレートであっても、コバルト (II) の場合には、図-8 のような構造で示され、コバルトイオンの +2 価はアセチルアセトネートイオン 2 分子で中和されているが、コバルトの配位数が 6

図-7 Co(III) のエチレンジアミンキレート

図-8 Co(II) のアセチルアセトンキレート

図-9 Cu(II), Zn(II) イオンの EDTA キレート

であるため、配位水 2 分子が残る（水溶液中でキレート化合物を合成するため）。このために水に対する溶解度が増すことになる。

配位基自体が親水性である場合が多いから、配位子の配位基が金属の配位数を満たして、なお余裕がある場合も一般に水溶性が増す。

例えば、配位数 4 の銅 (II)、亜鉛 (II) イオンの EDTA (エチレンジアミンテトラ酢酸) キレートは図-9 のような構造をとり、金属に配位していないカルボキシル基の存在が水に対する溶解度を大きくしている。

2.7 キレート化合物の色

キレート生成にともなう色の変化は、分析化学的にみて興味深いものであるが、実用的には、用途によって着色の強いキレート化合物は使用が制限される。

例えば、アルミニウムやジルコニウムのアセチルアセトンキレートは淡黄色であるが、チタンのアセチルアセトンキレートは低濃度溶液であっても濃赤褐色を呈し、自動車塗料などには使用できない。

2.8 キレート化合物の安定性

キレート化合物の性質は配位子の構造によって決定されるといってよいが、安定度との関係においてまとめて

表-5 ポリアミン銅キレート化合物とその安定度定数

配位子	化合物
NH ₃	
	log K 4.13
en	
	log K 10.72
dien	
	log K 15.9
trien	
	log K 20.5

みる。

キレート環の大きさについては既に述べたように、5 員環あるいは 6 員環構造が最も安定なキレート化合物を与える。

キレート環の数が多いほど安定なキレート化合物が得られる。Schwarzenbach はキレート環を形成することによって安定度が増加する現象をキレート効果 (chelate effect) と呼んだが、その例を表-5 に示す⁹⁾。

表-5 には、配位数 4 の銅イオン (Cu²⁺) にエチレンジアミン (en)、ジエチレントリアミン (dien)、トリエチレントリアミン (trien) などのポリアミンまたはアンモニアが配位した場合の化合物の構造と安定度定数が示されている。いずれの場合も、キレート環の生成によって、しかもその環の数が多くなるほど、対応する錯体に比べ安定度が非常に高くなっていることがわかる (図-10)。

亜鉛のイミノジ酢酸キレート (左) に比べ EDTA キレート (右) は常に高い安定度を示す

図-10 キレート効果の例

図-11 サリチルアルデヒドの酸解離と銅(Ⅱ)イオンとのキレート

Lewis の定義によれば、配位子は塩基に属し、 H^+ や金属イオンは酸に属し、配位子と金属イオンからキレート化合物が生成される反応は、酸と塩基の中和反応と考えることができる。塩基性の強いドナー原子を持った配位子は、 H^+ を強く引きつけるのと同様に金属イオンを強くひきつける。

サリチルアルデヒドは、図-11 のように、酸解離し、銅(Ⅱ)イオンと1:2キレートを生成する。Calvin は、サリチルアルデヒドおよびその誘導体の酸としての強さ(酸解離定数: pK_a 、この値が小さいほど酸性が強い)と、これらの銅(Ⅱ)キレートの安定度定数($\log \beta_2$ 、この値が大きいほど安定度が高い)との関係を調べ、キレート試薬に新しい置換基が導入された場合、それによって配位基のドナー原子の塩基性が強くなれば、置換基を持たないキレート試薬よりもより安定なキレート化合物がえられ、逆に置換基の影響が酸性を強める方向に働け

表-6 サリチルアルデヒド誘導体の酸としての強さと銅キレートの安定度

	$\log \beta_2$	pK_a
1 サリチルアルデヒド	13.0	9.5
2 3- <i>n</i> -プロピル-サリチルアルデヒド	14.2	9.6
3 5-メチル-サリチルアルデヒド	13.4	9.7
4 4,6-ジメチル-サリチルアルデヒド	14.4	10.4
5 3-エトキシ-サリチルアルデヒド	14.2	9.4
6 3-メトキシ-サリチルアルデヒド	13.2	9.2
7 4-メトキシ-サリチルアルデヒド	13.8	9.3
8 3-ニトロ-サリチルアルデヒド	8.2	6.0
9 4-エトロー-サリチルアルデヒド	9.2	7.4
10 5-ニトロ-サリチルアルデヒド	8.8	5.9
11 3-フルオール-サリチルアルデヒド	11.4	7.8
12 3-クロール-サリチルアルデヒド	10.6	7.8
13 5-クロール-サリチルアルデヒド	10.4	8.6

図-12 アセチルアセトンのケト-エノール互変異性体

図-13 アセチルアセトナートイオンとキレート化合物(6員環内に共役二重結合をもち配位側 π 軌道と金属イオンの d 軌道との間に $\pi-d$ 結合生成キレート環の共鳴)

ば、より不安定なキレート化合物が得られることを証明した。表-6 に結果を掲げる⁶⁾。

配位子に対する置換基の導入による立体障害の効果については Basolo の研究例がある。エチレンジアミン銅(Ⅱ)およびニッケル(Ⅱ)の安定度におよぼす *N*-アルキル置換の影響を調べたところ、ドナー原子に大きな置換基がつくことによって、ドナー原子と金属イオンとの結合が妨げられ安定度は小さくなっていくことがわかった。

また、キレート環内に共役二重結合を持っている場合には、環内の共鳴の強さに応じてキレート化合物は安定になる。代表的な例はアセチルアセトンである。アセチルアセトンは図-12 に示すように、ケト型とエノール型をとる。エノール型のアセチルアセトンからプロトンが解離して生じたアセチルアセトナートイオンは(図-13)、二つのOをドナー原子として多くの金属に配位結合して非常に安定なキレート化合物を生ずる。

金属イオンの側からキレート化合物の安定度をみる。周期律表のほとんどすべての金属元素がキレート化合物を生成することは既に述べたが、特に遷移金属元素はドナー原子から電子対を受けとって安定な配位結合を形成する傾向が強い。配位子が一定な場合、正電荷の大きな、イオン半径の小さな金属イオンほど安定なキレート化合物を生成すると考えられる(静電効果)。しかし、より一般的には静電効果だけでは説明できず、結晶場の理論の助けを借りる必要があるが、ここでは省略する。

2.9 キレート化合物の反応性⁶⁾

キレート化合物の関与する反応は、中心金属の酸化還元反応、キレート化した配位子自身の起こす反応およびキレート中の配位子がほかの配位子によって置換される反応に大別される。

表-7 市販のアルミニウムキレート化合物例

製品名	ALCH ALCH-50*1 ALCH-75*2	ALCH-TR ALCH-TR-20*3	アルミキレート M (ブレンアクト AL-M)*4	アルミキレート D	アルミキレート A
既存化学物質 CAS Reg. No	2-2225 14782-75-3	2-3010 15306-17-9	9-2000 80481-35-2	2-3009 19443-16-4	2-2142 13963-57-0
化学名 (又は組成)	エチルアセトアセテート アルミニウム ジイソプロピレート	アルミニウム トリス (エチルアセト アセテート)	アルキルアセトアセテート アルミニウム ジイソプロピレート	アルミニウム モノアセチルアセトネート ビス (エチルアセトアセテ ート) 76%イソプロパノール溶液	アルミニウム トリス (アセチルアセトネ ート)
分子式 (又は構造式)					
分子量	274.3	414.4	490.9	384.3	324.3
性状	淡黄色粘稠液体	淡黄色固体又は 淡黄色粘稠液体	黄色粘稠液体	淡褐色液体又は固体	淡黄色結晶性粉末
融点 (°C)	—	約 75	—	—	約 192~195
Al 比 (%)	9.8 1.035 (25/4)	6.5	5.5 0.953 (25/4)	5.4 1.047 (20/4)	8.3
溶解度 (%)	常温	常温 50°C	常温	トルエン イソプロパノール メタノール 酢酸エチル 易溶	ベンゼン可溶 トルエン メタノール微溶

*1 ALCH-50 : ALCH の 50%7 号ソルベント (石油系溶媒) 溶液

*2 ALCH-75 : ALCH の 75% イソプロパノール溶液

*3 ALCH-TR-20 : ALCH-TR の 20% トルエン溶液

*4 ブレンアクト AL-M は川研ファインケミカル(株)が製造し, 味の素(株)が販売

H. Taube は錯体を反応活性な錯体 (labile complex) と反応不活性な錯体 (inert complex) に分類した。前者では錯体中の配位子がほかの配位子で速やかに置換されるが、後者では置換反応が遅い。

遷移金属イオンと非遷移金属イオンの錯体の反応性を比べると非遷移金属錯体のほうが反応活性である。

各周期ごとの遷移金属を比較すると、第一系列の遷移金属が最も反応活性で、周期律表上、後の系列になるほど反応性が低下する。

アルミニウム、チタン、ジルコニウムのアセチルアセトンキレートを比較してみても、この順に反応活性は小さくなる。

また、キレート化合物は、1 座配位子からできた錯体よりも反応活性が小さい。さらに、キレート配位子の座数が多いほど反応活性は低下する。

中心金属イオンの配位数についてみれば、配位数の大きい錯体は、同じ配位子による配位数の小さい錯体よりも反応不活性といえる。

以上ざっと整理したが、配位子置換反応における溶媒の重要な役割など割愛した事項も多い。キレート化合物を添加剤として検討される方々は、この項をまとめるに当たって参考にさせていただいた成書^{2)~6)}、とりわけ“入門キレート化学”⁶⁾などを読まれることをお勧めする。

3. 添加剤として用いられる一般的なキレート化合物

3.1 市販されているキレート化合物

市販のアルミニウムキレート化合物¹¹⁾とチタンのキレート化合物¹²⁾を表-7、-8 に示す。

ジルコニウムに関してはジルコニウムテトラアセチルアセトナートが市販されている (Hüls 社, 旧 Dynamit Nobel 社製造, パーカーコーポレーション販売)。図-1 に示したように、正方逆錐型の立体構造をとっている。溶解性は、メタノールに対して 2.5%, トルエン/*i*-プロパノール=85/15 には 10% であり、水中でもかなり安

表-8 市販チタンキレート化合物例

(TAA から TOG まで日本曹達(株)カタログより)

		TAA (チタボンD-50)	TAT	TLA (Tilac)	TOG	TEAA
構 造 式		$\text{Ti}(\text{O}-i\text{soC}_3\text{H}_7)_2$ [OC(CH ₃) CHCOCH ₃] ₂	$\text{Ti}(\text{O}-n\text{C}_4\text{H}_9)_2$ [OC ₂ H ₄ N (C ₂ H ₄ OH) ₂] ₂	$\text{Ti}(\text{OH})_2$ [OCH (CH ₃)COOH] ₂	$\text{Ti}[\text{OCH}_2\text{CH}$ (C ₂ H ₅)CH(OH) C ₆ H ₇] ₄	$\text{Ti}(\text{O}-i\text{soC}_3\text{H}_7)_2$ [OC(CH ₃) CHOOC ₂ H ₅] ₂
化 学 名		ジ- <i>i</i> -プロポキシ・ビス (アセチルアセトン) チタネート	ジ- <i>n</i> -ブトキシ・ビス (トリエタノールアミン) チタネート	ジヒドロキシ・ビス (ラクティクアシッド) チタネート	テトラオクチレングリコールチタネート	ジ- <i>i</i> -プロポキシ・ビス (アセト酢酸エチル) チタネート
分 子 量		364	490	260	628	424
外 観 純 度 (%) TiO ₂ (%) 比重 (25°C/4°C) 塩 素 (%)	外 観	淡赤色透明液体	黄色透明液体	淡黄色結晶	淡黄色液体	赤褐色粘稠液体
	純 度 (%)	>75 (<i>i</i> -プロパノール溶液)	>77 (<i>n</i> -ブタノール溶液)	>90	>72 (<i>i</i> -プロパノール溶液)	78 (<i>i</i> -プロパノール溶液)
	TiO ₂ (%)	>16.5	>12.5	>30.7	>9.2	14.7
	比重 (25°C/4°C)	1.00±0.01	1.05±0.01	—	0.96±0.01	1.0955
	塩 素 (%)	—	—	—	—	—
主 な 物 性	粘度 (25°C/cps)	10	50	—	100	25~40
	沸点 (°C/mm·Hg)	—	—	(分解)	—	—
	引 火 点 (°C)	—	—	—	—	—
	凝 固 点 (°C)	10	<-20	—	<-20	25
	水に対する挙動	<i>i</i> -プロパノール + 水に溶解し、徐々に加水分解	徐々に加水分解	加水分解しない	徐々に加水分解	徐々に加水分解
代 表 的 溶 剤		<i>i</i> -プロパノール <i>i</i> -プロパノール + 水 ベンゼン メチルクロロホルム	水 <i>i</i> -プロパノール ベンゼン メチルクロロホルム	水	<i>i</i> -プロパノール <i>n</i> -ヘキサン ベンゼン メチルクロロホルム	<i>i</i> -プロパノール <i>i</i> -プロパノール + 水 ベンゼン メチルクロロホルム

図-14 キレート化合物生成例

定であるといわれている¹³⁾。

3.2 レート化合物の製法

一般的にはそれぞれのアルコキシドと β -ジケトンやケトエステルなどのキレート化剤との反応によって得られる。図-14 には、アルミニウムイソプロピレートとアセト酢酸エチルとの 1:1 反応の例を示す。

チタンアルコキシド $\text{Ti}(\text{OR})_4$ とアセト酢酸エチルまたはアセチルアセトンとの反応については、Schmidt により始めて明らかにされたが、彼はモル比 1:1 では図-15 (a) のように配位し、モル比 1:2 ではキレート化剤がエノール型でエステル交換して図-15 (b) が得られるとした。しかし神原・山本らの研究によれば、モル比 1:1 でもエノール型でエステル交換して図-15 (c) を生ずることが明らかにされている¹⁴⁾。さらに、モル比 1:2 のアセチルアセトンキレートに水を加えて加水分解させると OR 基のみ加水分解を受けて縮合して図-16 のような 2 量体が生ずることを IR スペクトル、分子量測定により明らかにしている。このような形をとるため

図-15 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ とアセト酢酸エチルまたはアセチルアセトンの反応

図-16 Ti アセチルアセトンキレートの 2 量体化

に加水分解に対して縮合が進まず比較的安定となっているのであろう。

ジルコニウムテトラアセチルアセトナートもジルコニウムアルコキシド (例えば $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) とアセチルアセトンとの反応で得られるが、オキシ塩化ジルコニウム $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ から出発する方法もある¹⁵⁾。

3.3 キレート化合物の特徴

市販されているキレート化合物も 1. 項で述べたキレート化合物の一般的な性質を示す。

溶解性についてみても、キレート化剤がアセト酢酸エチルからアセチルアセトンに変わっただけで変化する (表-7, ALCH-TR とアルミキレート A)。表-8 に示したチタンキレートの溶解性の違いについても 2.6 で述べたことによって説明できる。

反応性について、表-7 の ALCH を例に説明する¹¹⁾。基本的には、ALCH のアルコキシ基がアルミニウムイソプロピレート $\text{Al}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_3$ のイソプロポキシ基と同様な反応を行うが、ALCH はキレート化されているためにその反応性は非常に穏やかである。

(a) 水との反応 (図-17-a)

(b) アルコールとの反応 (図-17-b)

種々のアルコールと反応してアルコール交換を行う。

(c) 脂肪酸との反応 (図-17-c)

アルミニウム塩を生成する。

(d) 磷酸エステルおよびスルホン酸との反応 (図-17-d)

磷酸塩、スルホン酸塩を生成する。これらの塩は親水性表面を持つ粉粒状物質 (カーボンブラック、炭酸カルシウム、二酸化チタンなど) の表面改質剤として使われた報告がある¹⁶⁾。

アルコキシ基を持たないアルミニウムトリス (エチルアセトアセテート) のような飽和なキレート化合物は、図-17-e のようにキレート化剤内のアルコール交換反応を行う。

チタニウム、ジルコニウムのキレート化合物も基本的

(a) 水との反応

(b) アルコールとの反応

(c) 脂肪酸との反応

(d) 磷酸エステル、スルホン酸との反応

(e) キレート基内のアルコール交換反応

には同様の反応を行う。

水、有機酸、アルコールなどとの反応性は、アルミニウムイソプロピレートなどのアルコキシドが最も大きく、以下 $\text{ALCH} > \text{アルミキレートM} > \text{ALCH-TR} > \text{アルミキレートD} > \text{アルミキレートA}$ の順となる。2.9 で述べたようにキレート環が増えるほど安定度が増す。ま

図-17 アルミニウムキレートの反応

た、ジケトンの方がケトエステルよりもアルミニウムとの配位結合力が大きく、3モルのアセチルアセトンが配位したアルミキレートAが最も安定である。

アルコキシドとキレート化合物の反応性が大きく異なることを示す例を表-9 に示す¹¹⁾。

4. キレート化合物の応用

キレート化合物を合成樹脂、塗料、印刷インキ、接着剤などに添加剤として用いることについては、おびただしい数の特許、報文が出されている^{1),11),12)}。

効果は二つに大別できる。

一つは水酸基、カルボキシル基、シラノール基、ケトエノール基あるいは親水性表面との化学反応性に基づくものである。これによって、樹脂の架橋あるいは顔料の表面改質などが可能となる。

もう一つはキレート化合物の重合触媒作用に基づくものである。例えば、アルミニウムキレート化合物はエポキシ基の開環重合触媒として有効であるが、これを架橋に応用することができる。

表-9 アルミニウムアルコキシドとキレート化合物の反応性（ゲル化時間）比較

樹脂 キレート化合物	アルキッド樹脂*	不飽和ポリエステル樹脂**
ALCH	5 分	9 分
ALCH-TR	420 分	42 分
アルミキレートA	400 時間以上	280 時間以上

* 樹脂 100 部、*n*-ブタノール 30 部、Al-キレート 3 部よりなる混合系のゲル化までの時間 (20°C)

** 樹脂 70 部、スチレンモノマ 26.5 部、Al キレート 3.5 部よりなる混合系のゲル化までの時間 (25°C)

かなり以前の応用例については文献 1), 11), 12) を参照していただくこととして, ここでは表面改質作用および重合反応などの触媒作用を中心に述べることにする。

4.1 表面改質作用

キレート化合物は物質表面に存在する水などの吸着成分や水酸基, カルボキシル基などと反応して表面の性質を変える働きがある。

特に顔料分散剤, カップリング剤として設計されたものは, 顔料やフィラー表面の官能基と化学結合する部分と, ビヒクルを構成する樹脂に親和性のある部分とを合

図-18 チタンキレートタイプカップリング剤の化学結合機構

図-19 プレンアクト AL-M の作用機構

図-20 カーボンブラック/鋳油系におけるアルミニウムキレートの粘度低下効果

わせ持っている。

代表的なものには, アルミニウムキレートではプレナクト AL-M (味の素(株)販売, 表-7, AL-M と省略する), チタニウムキレートではプレナクト KR 138 S, 同 KR 238 S (図-18) などがある。

AL-M を例にとって, その作用機構と効果を紹介する。

AL-M は親水性固体の表面の水酸基, カルボキシル基, 吸着水と結合するアルコキシ基と有機物に親和性のあるアルキルアセト酢酸基をもっている。親水性固体に AL-M を添加すると, 図-19 のように固体表面に有機物と親和性のある層が形成され, 親水性固体の有機媒体中への分散性が向上する。

カーボンブラック-鋳油系に AL-M を添加した場合の粘度低下効果を図-20¹⁷⁾に, カーボンブラックの分散性向上効果を図-21¹¹⁾に示す。

図-21 アルミニウムキレートによるカーボンブラックの分散性向上・着色力の増大(反射率の低下)

配合

PVC (P720: 日本ゼオン EP103-8D)	100部
ステアリン酸カルシウム	1部
ステアリン酸亜鉛	1部
エポキシ化大豆油	3部
炭酸カルシウム	10~100部
フレンアクト 238S (無機物に対して1~3%)	

図-22 チタンキレートによる CaCO_3/PVC 系の衝撃強度改善効果

フィラー充てん樹脂成型物の物性改善例を図-22 に示す¹⁸⁾。KR 238 S で処理した炭酸カルシウムを、硬質塩化ビニルに充てんした場合、未処理の炭酸カルシウムに較べて KR 238 S 1% 処理したものは衝撃強度が大きく改善されている。ただし、KR 238 S 3% で処理したものは未処理の場合よりも悪化しており最適な添加量を選ぶ必要がある。

顔料など無機物の処理方法には、前処理法とインテグラルブレンド法がある¹⁸⁾。

前者は、樹脂と無機物をブレンドする前に無機物の表面をキレート化合物で処理しておく方法である。有機溶

剤や水を用いない乾式法と湿式法がある。

インテグラルブレンド法は、無機物と樹脂を混練する際にキレート化合物も同時に添加し、無機物の表面処理と混練とを同時に行う方法である。

表面改質しようとする無機物、それを分散しようとする樹脂系に最適なキレート化合物を選び、最も効果的な処理方法を選ぶべきである。

表面が塗装される場合の被塗物であるならば、塗料に添加されたキレート化合物は塗料の被塗物に対する付着性向上剤となり得る。

4.2 重合反応などの触媒作用

磯崎らは、シラノール基をもつラダー型シロキサンモノマー、脂環式エポキシ基をもつモノマーおよび水酸基

図-23 ESCA システムの硬化性

図-24 ESCA システムの耐候性

式 (1)

式 (2) $\text{>Si(OH)} + \text{Al(acac)}_3$ 式 (4) $\text{I} + \text{>SiOH}$ 式 (5) $\text{H}_2\text{O} + \text{II} \longrightarrow \text{HO-C} \begin{array}{c} | \\ | \end{array} \text{C-} + \text{I}$

含有モノマーの3成分を必須共重合成分としたアクリルポリマーと、アルミニウム（またはチタン、ジルコニウム）キレート化合物によって引き起こされる新規架橋方式を開発した¹⁹⁾。一液型で低温で硬化し（図-23）、優れた耐候性を示す（図-24）硬化システム（ESCA システムと省略）である。

起こっている反応は、

- ・エポキシ基の開環重合
- ・エポキシ基と水酸基の反応
- ・エポキシ基とシラノール基の反応
- ・シラノール基と水酸基の反応
- ・シラノール基同士の反応

などであるが、このいずれの反応に対しても、キレート化合物とシラノールとのコンプレックスが触媒的に効いていると考えられている。

キレート化合物、シラノール基、エポキシ基が関与する反応については Bank と Michael²⁰⁾, Gaul と Carr²¹⁾, Hayase²²⁾, Schickert と Rühlmann²³⁾ らが基本的に検討を加えている。

Bank らは、アルミニウム化合物触媒存在下、式 (1) の反応を提案している。

Gaul らは、エポキシ/メチルジフェニルシラノール/Al アセチルアセトンキレートのモデル反応を ¹³C, ²⁹Si, ²⁷Al-NMR スペクトルにより解析し、シラノールとキレートから錯体酸が形成され、シラノールの縮合が促進されること、および Si とフェニル基の結合の解裂により生成する高縮合シロキサンを観察している。

Hayase らは、シラノールと Al アセチルアセトンキレートがエポキシの重合を促進する触媒を形成することを確認している。

Schickert らは、まずシラノールとアルミニウムキレートから錯体が形成され（式 (2)）、この錯体の触媒作

図-25 部分的に加水分解したキレートとHECの間の水素結合

用によりシラノールとエポキシ (式 (3)), シラノール同士の反応 (式 (4)), エポキシの重合 (式 (5)) などが起こることを確認している。

その他, 架橋剤, 硬化触媒的な応用例は多数報告されている^{24)~26)}。

4.3 その他

ラテックスペイント用のレオロジーコントロール剤として, チタニウムのトリエタノールアミンキレートが有効であることが報告されている²⁷⁾。図-25 のように, 部分的に加水分解したキレートとヒドロキシエチルセルローズ (HEC) の間の水素結合により増粘するものと考えられている。

5. お わ り に

4.2 で述べたように, キレート化合物の触媒作用の解明が, ここ 10 年ほどの間に大きく進歩した。

これらの基本的な成果により, 一層多様な応用展開が可能になると思われる。

今回, キレート化合物についてまとめてみて, キレート化合物は, 表面改質作用にしても, 化学反応の触媒作用にしても, 限られた資源, エネルギーをより有効に利用する上で, 非常に有用な材料であることを再認識した。

地球環境保全が切実な課題となっている今日, キレート化合物に関する基本研究, 開発がますます活発になることを期待する。

文 献

- 1) 山下晋三監修: “架橋剤ハンドブック”, p. 297, IV-8, キレート反応による塗料の架橋 (奴間伸茂), 大成社 (1981)
- 2) 小竹無二雄監修: “大有機化学 18 有機金属化合物”, 朝倉書店 (1957)
- 3) A. E. Martell, M. Calvin 著, 小林道夫, 藤本昌利, 水町邦彦共訳: “金属キレート化合物” 共立出版 (1960)
- 4) 近畿化学工業会有機金属部会編集: “有機金属の化学と応用” 朝倉書店 (1962)
- 5) 坂口武一, 上野景平編集: “金属キレート I, II, III” 南江堂 (1965)
- 6) 上野景平: “入門キレート化学” 南江堂 (1969)
- 7) 坂口武一, 上野景平編集: “金属キレート I” p. 22, 南江堂 (1965)
- 8) F. P. Dwyer: *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 78 (1941)
- 9) 坂口武一, 上野景平編集: “金属キレート I” p. 19, 南江堂 (1965)
- 10) G. Scagliarini, G. Tartarini: *Atti Accad. Lincei*, 4, 318 (1926)
- 11) 川研技報—No. 14 (改訂): “アルミニウムアルコレートおよびアルミニウムキレート化合物” 川研ファインケミカル株式会社 (1992)
- 12) 日本曹達株式会社技術資料: “有機チタン化合物その物性と応用”, 有機チタネート・カタログ他
- 13) 松本製薬工業株式会社カタログ
- 14) A. Yamamoto, S. Kambara: *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 4344 (1957)
- 15) “Inorganic Syntheses Vol. II” p. 121, McGraw Hill Book Company, Inc. (1946)
- 16) 特開昭 57-197285, 特開昭 57-200428 (川研ファインケミカル)
- 17) 味の素 (株) プレンアクト: 技術ニュース No. 5 (1980)
- 18) 千葉直樹, 木村康弘: 表面, 30, 73 (1992)
- 19) Y. Akaki, O. Isozaki, A. Tominaga, Y. Sasaki: '92 International Conference on Colour Materials Proceedings, p. 30 (1992) その他関連特許として, 特開昭 63-108048, 特開昭 63-108049, 特開平 2-252725 など
- 20) Belg. Pat. 831761, CA 85, 109547 q, US Pat. 3,971,747
- 21) J. H. Gaul, T. M. Carr: *Spectroscopy Letters*, 16, 651 (1983)
- 22) S. Hayase, T. Ito, S. Suzuki, M. Wada: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 19, 2185 (1981)
- 23) P. Schickert, K. Rühlmann: *Acta Polymerica*, 38, 562 (1987)
- 24) 特公昭 55-41712, 特公昭 60-50223, 特公昭 60-50224, 特公昭 60-50225, 特公昭 61-23816, 特公昭 61-23817, 特開昭 64-75502, 特開平 4-139281 以上関西ペイント
特開平 1-259071, 特開平 1-287177, 以上日本ペイント
- 25) D. J. Love: *J. Coat. Tech.*, 53 (680), 55 (1981)
- 26) J. C. Graham, Ta-Wei Wang: *J. Coat. Tech.*, 57 (729), 47 (1985)
- 27) J. E. Hall: *J. Coat. Tech.*, 59 (749), 51 (1987)