

# アルミニウム粒と四塩化炭素との反応のメルカプタン類添加による阻害作用ならびに溶媒効果※

浅 岡 忠 知 ・ 作 道 栄 一  
島 崎 長一郎 ・ 武 部 幹 夫

Retarding Action of Various Mercaptanes on the Reaction between Aluminum Particles and Carbon Tetrachloride, and Solvent Effects for this reaction

Tadatomo ASAOKA, Eiiti TUKURIMITI  
Choitiro SIMASAKI, Mikio TAKEBE

Retarding action of many sorts of inhibitors on the reaction between aluminum particles and carbon tetrachloride was reported in the previous many papers. Now, analogous studies with mercaptanes as inhibitor are carried out and further more solvent effects of ligroins are checked. The outline of results may be summarized in the following:

- (1) N-alkyl-, sec-(iso-)alkyl mercaptanes prolonged the induction period, but tert-alkyl mercaptanes did not affect that period irrespective their carbon number.
- (2) In the mercaptanes having lower alkyl, the order of the prolonged effect is shown as follows:  $n < \text{sec-(iso-)} < \text{tert-}$ .
- (3) It is recognized that aromatic mercaptanes are more valid for prolonging the induction period than aliphatic mercaptanes.
- (4) Since mercaptanes is weaker agents for coordinating with produced  $\text{AlCl}_3$  and less reactive for aluminum particles than corresponding alcohols, the former is inferior to the latter for prolonging the induction period.
- (5) In the case of pretreatment of aluminum particles, benzyl mercaptane is inferior to tert-butyl, but regarding to washing effect, if any benzyl mercaptane is sorped (chemical sorption) on the surface of aluminum particles, this film is very powerful.
- (6) In solvent effect, the induction period is shortened with a narrow range having the small quantity, but is prolonged with the quantity beyond that range.

## 1. 緒 言

アルミニウム粒と四塩化炭素の反応について、各種の阻害剤の添加効果の研究に対しては従来浅岡らが多数の報告を行って来ている。本報ではこれらに関連して、メルカプタン類添加の場合と、溶媒としてリグロインを添加した場合の誘導期におよぼす影響について行ったものである。

## 2. 試料および実験方法

(I) 試 料 四塩化炭素は従来と同じく市販試薬用一級品(和光純薬)を再蒸留して、沸点 $75.5 \pm 0.2^\circ\text{C}$ の留分をとり、シリカゲルで乾燥して後使用した。メルカプタン類はn-アルキルメルカプタン類としてはエチル-, プロピル-, アミル-, オクチル-, セチル-メルカプタンは試薬一級を, ブチル-, ヘキシル-メルカプタンは試薬特級を使用した。Lsc-, sec-, tet-アルキルメルカプタン類としては, iso-プロピル-, tet-ブチル-, tet-ドデシルメルカプタンは試薬一級を, sec-ブチルは研究室で試作して B.P.  $85 \sim 90^\circ\text{C}$  の留分のものを使用した。芳香族メルカプタン類としてはフェ

ニル-, ベンジル-メルカプタンはいずれも試薬特級を使用した。使用したメルカプタン類は全部で14種類である。リグロインは市販試薬一級(キンダ化学)を分液漏斗で濃硫酸と混合し、振り混ぜたのち分液し、リグロインの方を水洗し、オレフィン類を除去し、金属ナトリウムを用いて乾燥し、そのまま蒸留フラスコ中に入れて蒸留し、77~78°, 87~88°, 97~98°, 107~108°, 117~119°Cの5留分に分別して用いた。

(II) 実験装置 反応容器は硬質ガラス製の二口付円筒状反応管を使用し、寸法は直径30mm, 長さ210mmで、一つの口(内径14mm)には温度計を挿入して、その水銀球が完全に反応液相中にあるようにし、他の口(内径17mm)には還流冷却器を装備し、冷却器の他端はシリカゲルをつめた管を経て大気に接せしめる。実験装置の概要については図-1に示す。

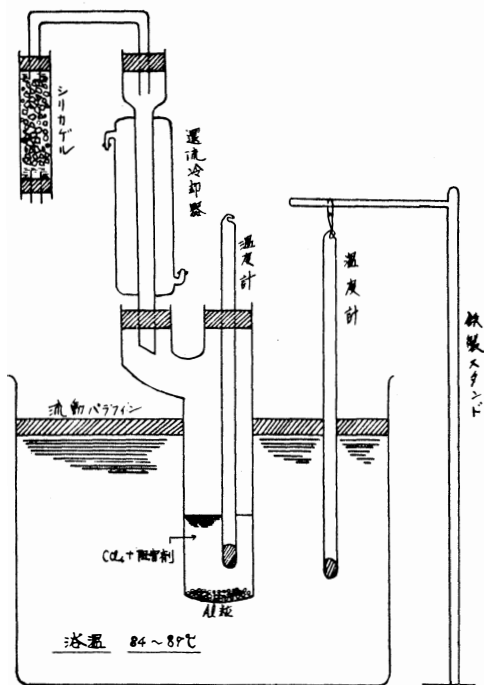


図-1 反 応 装 置

反応容器および還流冷却器は使用前に十分にスチーミングをして、ガラスより溶出するアルカリ分を除去した。

(III) 実験方法  $\text{CCl}_4$  30.0g と Al 粒 0.5g にある量の阻害剤を精秤して加え、それらの混合物を反応容器に入れ、あらかじめ約 84~87°C に加熱しておいた水浴につける。直ちに沸とうが始まり、その開始時をもって、反応の起点とし、ある時間後に急に着色してその着色度が増して黒褐色となる点を持って終点とし、

その間の時間を反応誘導期とした。反応誘導期 1,000 分にまで要する時間を臨界濃度として、その濃度を各種メルカプタン類と比較検討した。

つぎに Al 粒をメルカプタンで表面処理した場合についての実験では、以下の二つの実験方法を行った。

(i) 前処理時間の変化: 0.5g の Al 粒を n-セチル-, tet-ブチル-, ベンジルメルカプタン中に十分浸漬させ、あらかじめ 50°C に調節してある恒温槽に入れ、その槽中で処理時間を各々、1, 3, 5 時間とする。メルカプタンで処理後の Al 粒は 10g の  $\text{CCl}_4$  を 3 回に分けて洗浄したのち、濾紙で十分に表面に附着している  $\text{CCl}_4$  を拭き取り、前述の方法で  $\text{CCl}_4$  30.0g と反応させて、その反応誘導期の差を調べた。

(ii) 洗浄回数の変化: 0.5g の Al 粒を n-セチル-, tet-ブチル-, ベンジルメルカプタン中で各々十分に浸し、あらかじめ 50°C に調節してある恒温槽中で 5 時間処理してのち洗浄方法を、(イ) 10g の  $\text{CCl}_4$  を 3 回に分けて Al 粒を洗浄する。(ロ) イの操作を 2 回、すなわち 20g の  $\text{CCl}_4$  を 6 回に分けて洗浄する。(ハ) イの操作を 3 回、すなわち 30g の  $\text{CCl}_4$  を 9 回に分けて洗浄する。以上の 3 方法で処理したものを前述の方法で反応誘導期を調べた。

溶媒効果の実験方法は、阻害剤の代りに溶媒としてリグロインを用いただけで、前述の方法と同じなので詳細は省略する。

### 3. 実験結果と考察

#### (I) 実験結果

実験結果 I: Al 粒と  $\text{CCl}_4$  との反応で阻害剤として

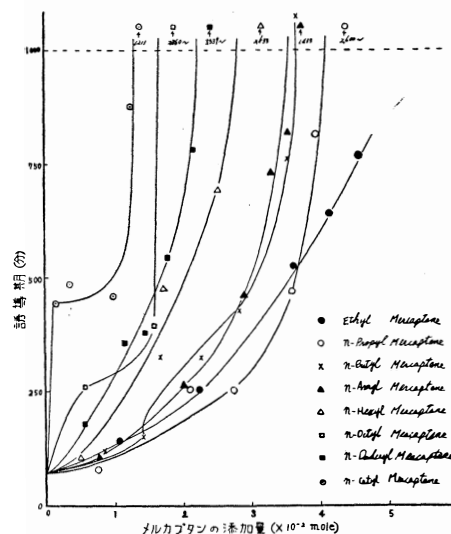


図-2 n-メルカプタン類の誘導期延長効果

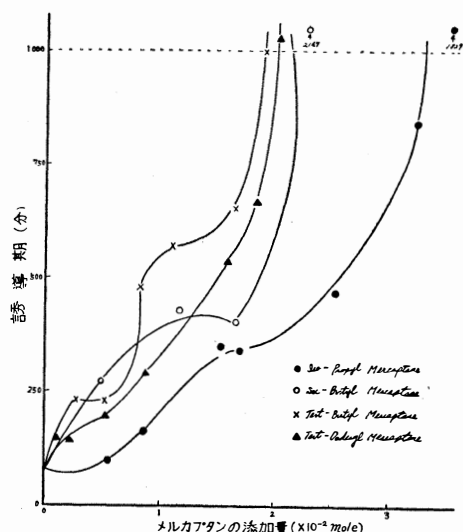


図-3 iso-, sec-, tert-メルカプタン類の誘導期延長効果

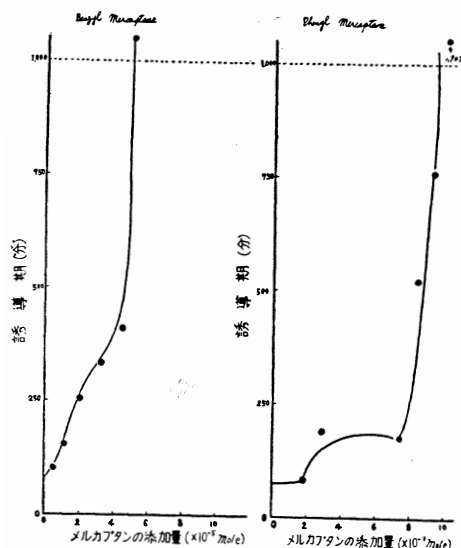


図-4 芳香族メルカプタン類の誘導期延長効果

図中のプロットの下に数字は反応誘導期の時間を表示し～の記号はその時間まで測定したが反応が終了していないことを示す。

メルカプタン類を使用した場合について、その結果を図-2～図-4に示した。図-2はn-アルキルメルカプタン類、図-3はiso-, sec-, tert-アルキルメルカプタン類、図-4は芳香族メルカプタン類であり、いずれも添加量と反応誘導期の関係を表わしたものである。

反応誘導期1,000分に必要する添加量の濃度を臨界

濃度とし、各種メルカプタン類についてその結果をまとめたものが表-1である。

表-1 メルカプタン類の誘導期延長効果

メルカプタン類の大別	メルカプタン類の名称	臨界濃度 (誘導期1,000分のmole)
n-アルキル類	エチル-	
	n-プロピル-	$4.10 \times 10^{-2}$
	n-ブチル-	$3.63 \times 10^{-2}$
	n-アルミ-	$3.57 \times 10^{-2}$
	n-ヘキシル-	$2.80 \times 10^{-2}$
	n-オクチル-	$2.22 \times 10^{-2}$
	n-ドデシル-	$1.67 \times 10^{-2}$
iso-, sec-, tert-, アルキル類	n-セチル-	$1.32 \times 10^{-2}$
	iso-プロピル-	$3.31 \times 10^{-2}$
	sec-ブチル-	$2.15 \times 10^{-2}$
	tert-ブチル-	$1.93 \times 10^{-2}$
	tert-ドデシル-	$2.02 \times 10^{-2}$
芳香族類	フェニル-	$9.4 \times 10^{-3}$
	ベンジル-	$5.2 \times 10^{-5}$

実験結果Ⅱ：Al粒を各種メルカプタン類で処理した場合、その処理時間を変化させて反応誘導期の影響を調べた結果が図-5であり、また処理後  $\text{CCl}_4$  での洗浄回数の影響について調べた結果が図-6である。

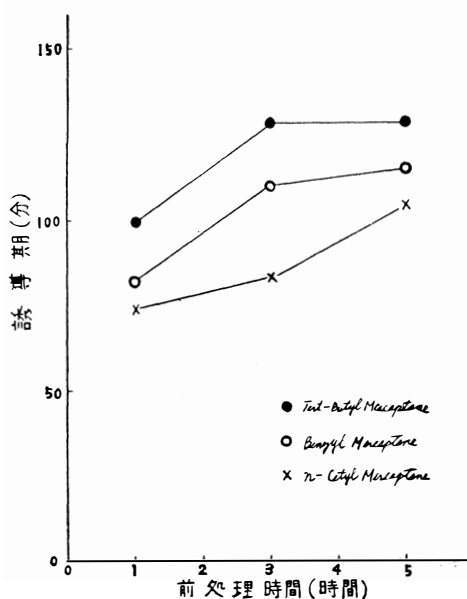


図-5 前処理時間の変化による誘導期の差

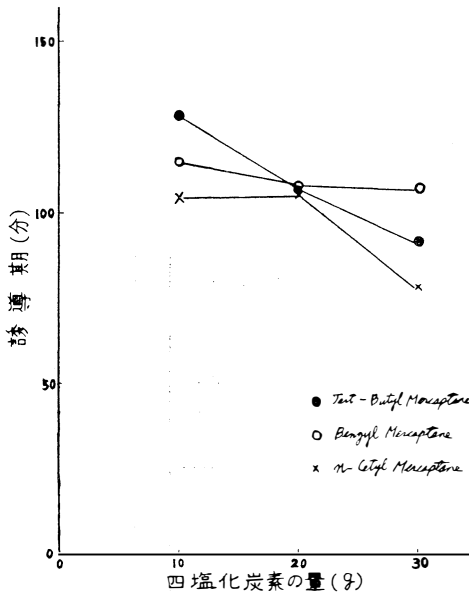


図-6 洗浄回数の変化による誘導期の差

実験結果Ⅲ：溶媒としてリグロインを使用した場合にある添加量で最小迄に誘導期短縮が認められたので、これについて最初に Al 粒と  $\text{CCl}_4$  での反応にリグロインを添加したした場合の誘導期にあたる影響を示したのが図-7である。つぎにメルカプタン類で処理した Al 粒\* を使用してリグロイン (80~100°C 留分) を添加した場合の結果が図-8である。

\*印。50°C に保持した恒温槽中で各種メルカプタン類で 5 時間処理したもの。

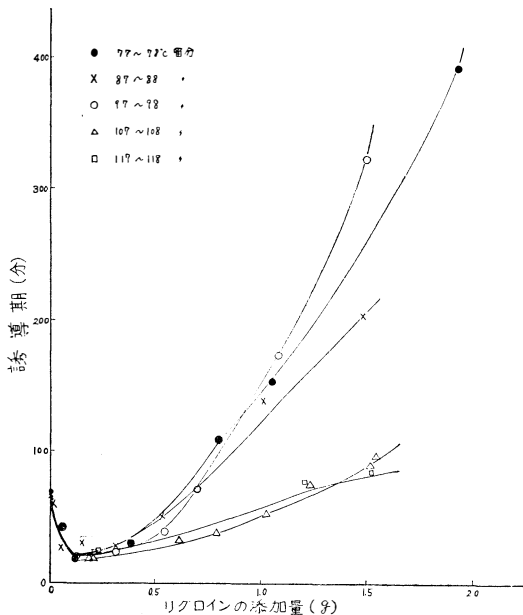


図-7 四塩化炭素とアルミニウム粒の反応におけるリグロイン添加による誘導期の変化

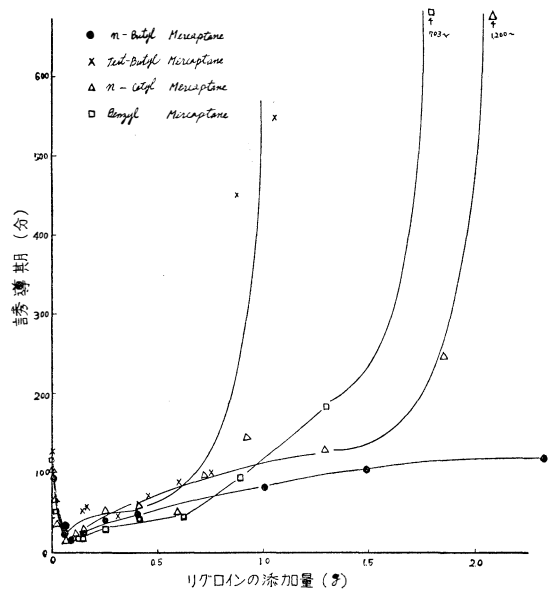


図-8 リグロイン添加による前処理アルミニウム粒の反応誘導期の差 (使用したリグロインの留分は80~100°C)

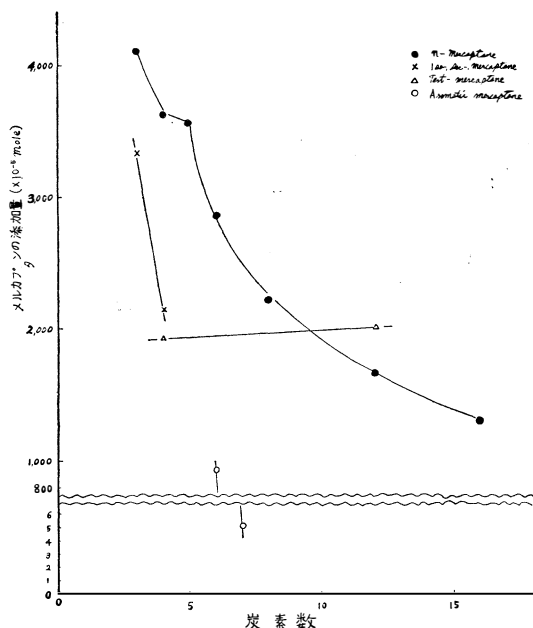
## (Ⅱ) 実験結果の考察

考察Ⅰ (実験結果1について)：実験結果の曲線は図-2～図-4の結果から判別されるように、いずれの場合も同じ形を示し、添加量の少いうちは誘導期はそんなに延びないが、ある量以上では急に上昇することを示している。n-アルキルメルカプタン類では図-2からわかるように炭素数の増加と共に誘導期延長効果が認められる。これは炭素数が大きくなる程、-SH 基の電子密度が大きくなって Al 粒との界面膜形成が起り易くなり、同時に  $\text{AlCl}_3$  との反応性も増加すると考えられる。

Iso-, sec-, tet-アルキルメルカプタン類は、図-3から判別されるように、いずれの場合もn-アルキルメルカプタン類より誘導期延長効果は大である。しかし tert-の場合は炭素数により反応誘導期は短くなっている。これはtert-の特異性でその立体構造に関係していると考えられ、iso-, sec-ではn-より炭素の電子移動が起り易いために延長効果が大であるが、tert-は炭素数が大きくなるにつれて立体構造的に起り難くなるためと考えられる。

芳香族では図-4から見られるように、フェニルに較べてベンジルメルカプタンの方が反応誘導期延長効果は顕著である。これらの事からベンジルメルカプタンの方が良いというのはフェニルメルカプタンより

も共鳴構造によるS原子の電子密度の増加のためと考えられる。



図—9 各種メルカプタン類の炭素数と誘導期延長効果

図—9 は表—1 を阻害剤の炭素数と臨界濃度の関係に書き換えたものであるが、炭素数の小さい所は  $n < \text{sec} < \text{tert}$  の順に誘導期延長効果があり、炭素数の大きい所、すなわち  $\text{C}_{12}$  では  $\text{tert} < n$  となっていることは前述した通りである。また既報<sup>6)</sup>でアルコール類についての阻害作用を検討したが、これと比較すると、この傾向は同じだが、臨界濃度は脂肪族では桁違いにアルコールの方が小さい。これは  $-\text{OH}$  基と  $-\text{SH}$  基の官能基の相違によるものと考えられる。すなわち  $-\text{OH}$  基の方は生じられる  $\text{AlCl}_3$  との反応性に富み、 $\text{Al}$  粒との界面膜形成（化学的収着）能も  $-\text{SH}$  基に比して大きいためであると考えられる。またフェニル、ベンジルメルカプタンなどの芳香族のものがあまり大差はないが、これは芳香族の特殊性で Friedel-Crafts 反応（以下、F.C. 反応と略す）による芳香族のアリル化が起るためと考えられ、その裏付けとして  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{Al}$  粒,  $\text{C}_6\text{H}_6$  との反応でトリフェニルメタンが生ずる事から、 $\text{CCl}_4$  と  $\text{Al}$  粒の反応で生じられた  $\text{AlCl}_3$  が触媒として消費されたためといえる。

考察Ⅱ（実験結果Ⅱについて）：前処理時間と誘導期延長効果については、図—5 からわかるように阻害作用の強さの順位は次のようになる。なわち、 $\text{tert}$ -ブ

チル＞ベンジル＞ $n$ -セチルの順である。前処理を行うと、末処理のものより誘導期が延長されるが、3時間処理と5時間処理とは大差がない事がわかる。しかし  $n$ -セチルメルカプタンでは3時間と5時間とは20分間位の誘導期の差がある。

ベンジルが  $\text{tert}$ -ブチルよりも劣るのは前述したように  $\text{Al}$  粒への収着（化学的収着）よりも F.C 反応によるベンゼン核へのアリル化が起って誘導期の延長を行うと考えられる。

つぎに洗浄回数による差は図—6 に示した結果より 10g の  $\text{CCl}_4$  で洗浄したものの順位は図—5 と一緒であるが、20～30g の洗浄方法では洗浄回数に影響なく一番良くなる。この事よりベンジルは界面膜形成が一度行われると  $\text{CCl}_4$  に対してハク離し難いと考えられる。

以上の図—5、図—6 の結果から、この温度ではベンジルのような芳香族メルカプタン類は F.C. 反応による誘導期延長効果の方が大であるため、 $\text{tert}$ -ブチルよりも前処理による収着は小さいため誘導期延長効果は劣るが、一度収着されたものが少ないながらも仲々ハク離し難いといえる。

考察Ⅲ（実験結果Ⅲについて）：図—7 は  $\text{Al}$  粒と  $\text{CCl}_4$  との反応にリグロインを添加した場合の誘導期の延長効果を示したものである。これより  $77 \sim 98^\circ\text{C}$  留分のものはリグロイン添加量 0.6g（ヘプタンとして  $6.6 \times 10^{-3} \text{mole}$ ）以上から反応誘導期が長くなり、 $107 \sim 119^\circ\text{C}$  留分のものは 1.0g（ヘプタンとして  $1.1 \times 10^{-2} \text{mole}$ ）以上になって始めて反応誘導期が長くなる。

これは炭素数 6, 7 の当りで生じられた  $\text{AlCl}_3$  と反応し易くなるのではないかと考えられる。また反応誘導期が延長されるのはパラフィン系統の非極性のものを反応系に加えることにより稀釈され、 $\text{CCl}_4$  の  $\text{Al}$  粒への拡散速度が減じるためである。

図—8 より、リグロイン添加量が少量の時は添加量の増加と共に無添加の場合よりも誘導期が次第に短縮され最小値に迄達した後、次第に延長されてついには無添加の場合の誘導期をこえる。リグロイン添加の場合もその順位は実験結果Ⅱと同様に、 $\text{tert}$ -ブチル＞ベンジル＞ $n$ -セチル＞ $n$ -ブチルの順であり、リグロイン添加による順位の変動は認められなかった。図—7、図—8 により、リグロイン添加によりある添加量で誘導期が最小になるのは非常に興味ある事であり、今後さらに研究の余地がある。

#### 4. 総括

(i) メルカプタン類添加の場合は  $n$ -,  $\text{sec}$ - ( $\text{iso}$ -), アルキルメルカプタン類については炭素数の増加と共に

に反応誘導期が延長されるが、tert-アルキルメルカプタンでは炭素数の増加によってそれ程影響しない。炭素数の比較的小さい所ではn<sec<tert-の順に反応誘導期が延びている。芳香族は脂肪族に比して誘導期延長効果が有効であると認められた。

(ii) メルカプタン類とアルコール類とを比較した場合、後者の方が反応誘導期延長効果が大きい。これは生起された  $\text{AlCl}_3$  の捕捉性、Al 粒との反応性が S 原子より O 原子の方が有効であるためといえる。

(iii) Al 粒を前処理した場合、ベンジルの方がtert-ブチルよりも劣ることが認められ、洗浄効果ではベンジルは少しでも収着（化学的収着）が行われると非常に強固であることが認められた。

(iv) 溶媒効果では、添加濃度の低い所で誘導期短縮の値が出ており、添加量が増すにつれて誘導期が延長することがわかった。

※ 日本化学会第16年会(昭和38年3月31日)に発表

#### 文 献

- 1) 浅岡：本誌 3, 49 (1951)
- 2) 浅岡：本誌 4, 52 (1953)
- 3) 浅岡・安川・荒館：本誌 4, 58 (1953)
- 4) 浅岡・安川・金盛・荒館：本誌 5 (1954)
- 5) 浅岡・安川・高田：本誌 6, 35 (1955)
- 6) 浅岡・安川・伊藤：工化誌 63 957 (1960)
- 7) 浅岡・安川・広田・長沢・菊賀・石黒：工化誌 64 881 (1981)
- 8) 安川・浅岡：金属表面技術 133 87 (1962)

(昭和38, 10, 30受付)