

# アルミニウム粒と四塩化炭素との反応のジイソプロピルサリチル酸塩添加による阻害作用ならびに溶媒効果<sup>※</sup>

浅岡 忠知 ・ 作道 栄一  
島崎 長一郎 ・ 三好 勉  
安本 弘

Retarding Action of Various Metallic Diisopropyl Salicylate on the Reaction between Aluminum Particles and Carbon Tetrachloride, and Solvent Effects for this Reaction

Tadatomo ASAOKA, Eiiti TUKURIMITI  
Choitiro SIMASAKI, Tutomu MIYOSI  
Hirosi YASUMOTO

Retarding action of many sorts of inhibitors on the reaction between aluminum particles and carbon tetrachloride was reported in the previous many papers. Now the similar studies using various metallic diisopropyl salicylate which may ionize in the organic solvent are carried out, and further—more solvent effects of ligroin, decalin, tetralin and methylcyclohexane are checked.

The outline of results may be summarized in the following:

- (1) Various metallic diisopropyl salicylate having ionizing ability in the organic solvent prolonged the induction period, and some relation between the critical concentration of the induction period and the specific conductivity was showed; this reaction, therefore, was presumed appreciably different from the radical reaction suggested by M.Stern.
- (2) In solvent effects of three solvents excepting tetralin, the induction period is shortened with a narrow range having the small quantity, but is prolonged with the quantity beyond that range.
- (3) The order of prolonged induction period with mixed inhibitors in these solvents may be classified into two groups, that is, the order of methylcyclohexane is normal, whereas the order of ligroin or decaline is inverse. It seems that this order associated the adaptability of Al ion concentration from  $AlCl_3$  complex of respective stability.

## 1. 緒 言

アルミニウム粒と四塩化炭素との反応について、各種の阻害剤の添加効果に対する研究を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、有機溶媒中で電離性のあるジイソプロピルサリチル酸の各種金属塩類（以下 Dips 塩類と略記する）の添加による阻害作用と溶媒としてリグロイン、デカリン、メチルシクロヘキサン、テトラリンを添加した場

合の反応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試薬一級品を再蒸留して、沸点 $75 \pm 0.2^\circ C$ の留分をとり、シリカゲルで乾燥した後使用した。Dips 塩類は Gérard Dessiegne<sup>12)</sup>によって報告されている合成法を参考にして著者らの研究室で試作したものである。すなわち、3

立の三つフロラスコ中にサリチル酸276g (2 mole) とイソプロピルアルコール 240g (4 mole) の混合物を入れてよくかきまぜし、40°C 以下に冷却した90%硫酸 1,200g (11mole) を徐々に添加し、70°C 以上にならないように注意する。次にエマルジョン状態を保ちながら、反応温度 70°C、反応時間3時間として反応させる。反応終了後1立の水を加え、室温まで冷却する。つぎに 500ml の水に懸濁させて数 ml の水酸化ナトリウムでもって中和する。重金属塩類はすべてアルカリ金属塩の複分解法によって作った。使用した Dips は m.p. 115°C、分子量は 230~240 (文献値: m.p. 114°C、分子量 222.2) である。これより得られた Dips 塩類はそれぞれ Na-, K-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn-, Sn-, Al-, Fe-塩の総計9種類である。

溶媒として使用したリグロインは試薬一級品を硫酸と処理して、オレフィン類を除去し、水洗し、金属ナトリウムを用いて乾燥し、そのまま蒸留し、80~100°C 留分を分別して使用した。その他の溶媒であるデカリン、テトラリンはそれぞれ片山化学 Ep品を、メチルシクロヘキサンは東京化成 Ep品をそのまま使用した。また有機溶媒中での電離性を調べるために用いた溶媒はジメチルホルムアミドで片山化学 Ep品をそのまま使用した。

(II) 実験装置 反応容器は硬質ガラス製の二口付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ようにする。反応容器および還流冷却器は使用前に十分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。

有機溶媒中で Dips 塩類の電離性を調べるために使用した装置は東亜電波工業株式会社製のCM-IDB型の数字式導電率計である。装置の概要はつぎのようである。目盛範囲は  $1 \sim 10^6 \mu\text{V}/\text{cm}$ 、検出用セルはガラス製投入型で極は白金黒、温度補償は  $5 \sim 45^\circ\text{C}$ 、セルコンスタントは  $1 \text{ cm}^{-1}$  である。

(III) 実験方法 最初に  $\text{CCl}_4$  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、つぎにあらかじめ約  $84 \sim 87^\circ\text{C}$  に加熱しておいた湯浴につける。直ちに沸とうが始まり、その開始時を持って、反応の起点とし、一定の着色をするに有する時間を測定して反応誘導期とする。いまの場合各金属塩によって従来のように同じ着色を示さず、各金属塩によって着色の条件が異なり、これについ

て、二、三の例をあげると表一のようなになる。

表一 Dips 塩添加による着色状態  
(ただし、これは反応誘導期500分近くのもの)

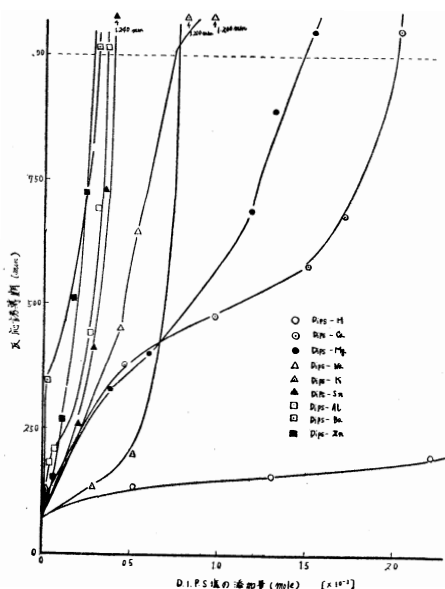
Dips 塩類の種類	着色状態
Dips-Mg	透明→淡黄色→緑色→カッセルリング生成
Dips-Ca	白濁→淡青色→緑色→リング生成
Dips-Zn	透明→黒塊生成→淡青色→青リング生成
Dips-Al	透明→緑色→帯緑黒色
Dips-H	白濁→帯黒緑色リング生成

表一中の最終の着色状態を誘導期の終点とした。溶媒効果の実験法もこれに準じた方法で行った。

### 3. 実験結果と考察

#### (I) 実験結果

実験結果 I: 前記した  $\text{CCl}_4$ , Al 粒, Dips 塩類を使用して、最初に反応誘導期と Dips 塩類の添加量の関係を調べ、その結果を図一に示した。反応誘導期 1,000 分まで要する添加量の濃度を限界濃度とし、各種 Dips 塩類について図一より求め、その結果をまとめたものが表二である。



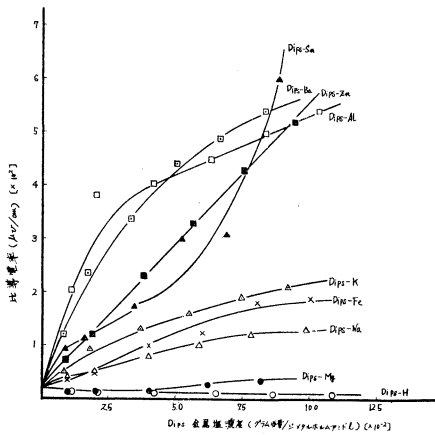
図一 Dips 塩類の添加による阻害作用

つぎに有機溶媒中で電離性を調べるために、前記した東亜電波製の CM-IDB 型の数字式導電率計を使用し、有機溶媒としてジメチルホルムアミドを用いて測定した結果は図二に示すようである。図二は比導電率 ( $\mu\text{V}/\text{cm}$ ) と Dips 塩類の濃度 (グラム当量/ジメチルホルムアミド立) の関係を表わしたものであ

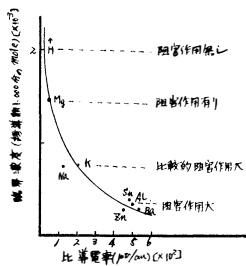
表—2 各種の Dips 塩類の誘導期延長効果

Dips 塩類の種類	臨 界 濃 度 (誘導期 1,000分の mole)
Dips-H	—
Dips-K	$7.70 \times 10^{-4}$
Dips-Na	$7.40 \times 10^{-4}$
Dips-Mg	$2.15 \times 10^{-3}$
Dips-Ca	$1.45 \times 10^{-3}$
Dips-Zn	$2.72 \times 10^{-4}$
Dips-Ba	$2.90 \times 10^{-4}$
Dips-Al	$3.33 \times 10^{-4}$
Dips-Sn	$3.80 \times 10^{-4}$

る。図—1と図—2の結果から各金属塩を臨界濃度における比導電率で表示して、その値と臨界濃度との関係を探ると図—3のようになる。



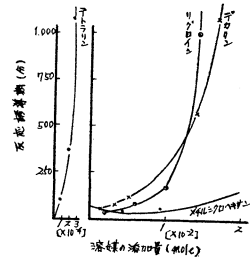
図—2 Dips 塩類の濃度と比導電率の関係



図—3 臨界濃度と比導電率の関係

10)  
実験結果 II: 前報においてリグロインを添加した場合の誘導期にあたる影響を調べたところ、77~98, 107~118°C の二つの留分において誘導期短縮効果が認められたので、これについて最初に CCl<sub>4</sub> と Al 粒の反応にリグロイン(80~100°C 留分)を添加した場合の反応誘導期にあたる影響を再度実験し、この他に溶媒としてデカリン、メチルシクロヘキサン、テトラリンにつ、て同様な実験をしてその影響を示したのが図

—4である。図—4から反応誘導期 1,000 分までに要する添加量の濃度を臨界濃度とし、各種の溶媒類についてその結果をまとめたものが表—3である。

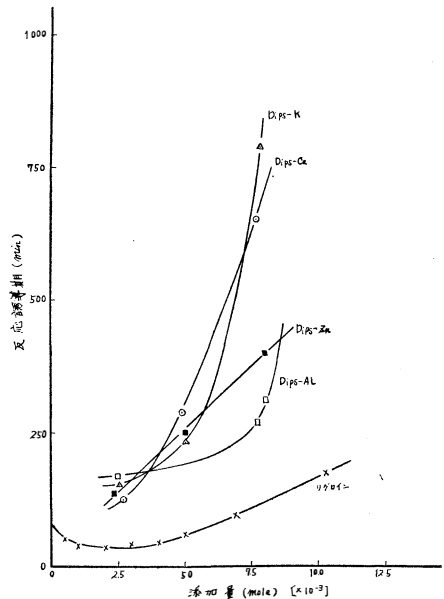


図—4 四塩化炭素とアルミニウム粒の反応における各種溶媒添加による誘導期の変化

表—3 溶媒類の誘導期延長効果

溶媒の種類	臨 界 濃 度 (誘導期 1,000分の mole)
リグロイン	$1.44 \times 10^{-2}$
デカリン	$1.66 \times 10^{-2}$
メチルシクロヘキサン	—
テトラリン	$2.20 \times 10^{-4}$

つぎに各種の溶媒類に Dips 塩類の一定量 (Dips 塩類はすべて  $1 \times 10^{-4}$  mole) を添加した場合について反応誘導期におよぼす影響を調べた結果を図—5~図—7に示した。



図—5 メチルシクロヘキサン添加による各種 Dips 塩の誘導期の変化

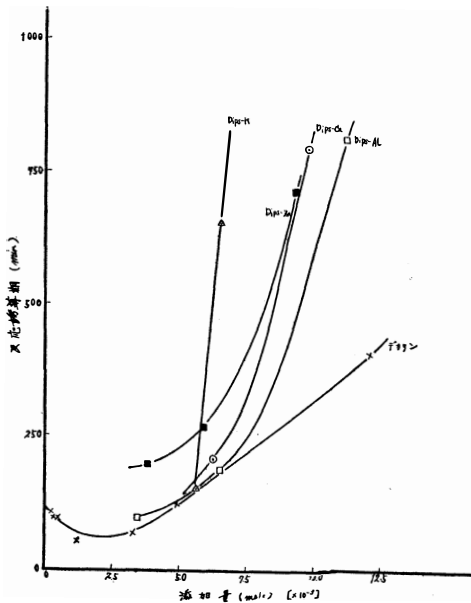


図-6 デカリン添加による各種 Dips 塩の誘導期の変化

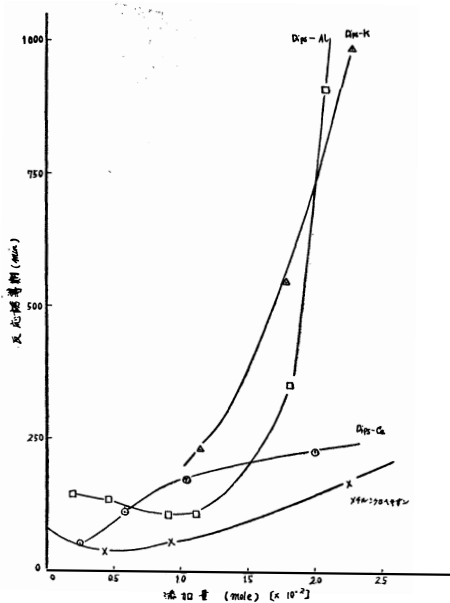


図-7 リグロイン添加による各種 Dips 塩の誘導期の変化

(II) 実験結果の考察

考察 I (実験結果 I について) : 図-1 における実験結果の曲線から判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延長効果はそれほどなく、ある量以上で急に上昇することを示している。ただ Dips-H はほとんど誘導期延長効果は認められな

かったが、これらを金属塩にすることによって誘導期の延長効果が認められた。

これから誘導期延長効果は大体四つの群に分けることが出来る。すなわち、

- (i) 誘導期延長効果のないもの……酸
- (ii) 誘導期延長効果のあるもの……Mg, Ca 塩
- (iii) 誘導期延長効果の比較的大なもの  
……K, Na 塩
- (iv) 誘導期延長効果の大きいもの  
……Al, Zn, Ba, Sn 塩

(i) の場合は四塩化炭素、ベンゼン中で水素結合を媒介として会合し、反応の進行により溶出してきた Al を捕捉出来ないため、反応誘導期が短縮されると考えられる。(ii), (iii), (iv) については (i) の場合と異り、会合分子は出来てはいるが、そのもの自体の電離性により多く関係があると考えられる。図-2 によれば Dips 塩類の濃度と比導電率の関係は大体において四つの群に分けることが出来る。したがって各金属塩の臨界濃度における比導電率で臨界濃度を表示した図-3 から上の事柄が明らかである。このことから比導電率の大きいもの程阻害作用が大であり、Dips-H は濃度を増加させても比導電率は原液(ジメチルホルムアミド)とほとんど変化がない。これも阻害作用との関連性がある<sup>13)</sup>と考えることが出来る。これらのことより、従来 Stern らが考えているラジカル反応のみでは説明出来ない点が出て来ると考えられる。

考察 II (実験結果 II について) : テトラリン溶媒は促進効果のある添加量を捕捉出来なくて、阻害作用としての効果が大きであった。その他のものはリグロインと同様にある添加量範囲で反応誘導期の短縮効果を認めることが出来る。これらの溶媒については図-4 の結果より、リグロインの場合は  $7.5 \times 10^{-3}$  mole (ただし、ヘプタンとして計算)、デカリンは  $4.4 \times 10^{-3}$  mole、メチルシクロヘキサンは  $1.7 \times 10^{-2}$  mole まで反応誘導期の短縮効果がみとめられる。リグロイン、デカリンではそれ以上になると誘導期延長効果がある。一方メチルシクロヘキサンの場合は短縮効果のある添加量以上加えても反応誘導期はそれ程延長しない。

図-5 はメチルシクロヘキサンの場合は反応誘導期延長の順位は Al, K, Ca 塩の順であり、この順位は図-1 の場合と同じ結果である。図-6 のデカリンの場合は K, Zn, Ca, Al 塩の順になり、図-7 のリグロインの場合は K, Ca, Zn, Al 塩という順位である。これらの順位は図-1 と異った結果になった。

それで Dips 塩のジメチルホルムアミド溶液中にこれらの溶媒を加え、比導電率を測定したが、その順位

は図一2の場合と全く同じ傾向であること、またおそらくジメチルホルムアミドに溶媒のみを加えた場合の比導電率はそれ程異った値を示さないと考えられることから、溶解した Al の最適濃度範囲があって、これらの溶媒のうちリグロイン、デカリンの組とメチルシクロヘキサンの組とがイオン機構に便宜な系の導電率領域のいずれかの側にあるためにこのような結果が生じたと考えられる。

#### 4. 総 括

(i) 有機溶媒中で電離性のある Dips 塩類は阻害剤としての効果があり、またこれらを添加したとき比導電率と反応誘導期延長効果はかなりの関係があり、従来 Stern らのラジカル反応のみでは十分でなく、ある程度イオニックな反応も起っていると考えられる。

(ii) 溶媒効果としてはリグロイン、デカリン、メチルシクロヘキサンは反応誘導期短縮効果が明きらかであったが、それに反してテトラリンについては反応誘導期の短縮効果が認められなかった。

(iii) 溶媒に Dips 塩類を混ぜた場合の反応誘導期の延長効果は各溶媒により、その順位が異なることがあ

り、溶解した Al の最適濃度というものがあるのではないかと考えられる。

終りに臨み Dips 塩類を合成して頂いた吉井和雄君に深謝する。

#### 文 献

※ 日本化学会第17年会(昭和39年3月31日)に発表。

- 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 32 (1954)
- 5) 浅岡・安川・高田 : 本誌 6 35 (1955)
- 6) 浅岡 : 化学 11 414 (1956)
- 7) 浅岡・安川・伊藤 : 工化誌 63 957 (1960)
- 8) 浅岡・安川・長沢・菊賀・石黒 : 工化誌 64 881 (1961)
- 9) 安川・浅岡 : 金属表面技術 13 87 (1962)
- 10) 浅岡・作道・島崎・武部 : 本誌 15 53 (1964)
- 11) 浅岡 : 有機合成化学協会誌 22 816 (1964)
- 12) Gérard Desseigne : Bull. soc. chim. France. 68 (1948)
- 13) M. Stern, H.H. Uhlig : J. Electrochem. Soc. 100 543 (1953) (昭和39.10.30受付)