

# アルミニウム粒と四塩化炭素との反応の芳香族 カルボン酸塩添加による阻害作用\*

浅岡 忠知 島崎 長一郎  
豊田 絢一郎 谷口 美紀生

Retarding Action of Various Metallic Salts of some Aromatic  
Carboxylic Acid on the Reaction between Aluminum Particles  
and Carbon Tetrachloride

Tadatomo ASAOKA Choitiro SIMASAKI  
Kenitiro TOYOTA Mikio TANIGUTI

In the preceding paper it was shown that the reaction between aluminum particles and carbon tetrachloride was ionic considering the relation of the induction period with each metallic salt versus their electric conductivity. Now the similar studies using various metallic salts of some aromatic carboxylic acid which may ionize in the organic solvent are carried out. The result obtained is as follows :

- (1) In the influence of water of crystallization on the induction period the linear relation was not found between the critical concentration of the induction period and the water content, as was suggested by M. Stern, and it is explained that its discrepancy came from the difference of each temperature at which water was liberated.
- (2) For the 6 sorts of aromatic carboxylic acids the order of the prolonged effect is as follows : salicylic->methylenedisalicylic->alkylsalicylates>benzoic-.
- (3) In various metallic salts of aromatic carboxylic acid, metallic salicylates or metallic methylenedisalicylates gave the negative effects compared with respective acid, while metallic benzoates gave the positive effects.
- (4) Since various metallic salts of aromatic carboxylic acid have respectively specified ionizing ability in the organic solvent, some relation of the critical concentration to the induction period versus the specific conductivity is obtained.

## 1. 緒 言

著者達の研究室では従来 Al 粒と CCl<sub>4</sub> との反応について、各種阻害剤の添加効果の研究を行なってきた。これと関連して前報<sup>1)</sup>においては有機溶媒中で電離性のあるジイソプロピルサリチル酸塩(以下 Dips 塩と略記する)の添加効果について報告し、この反応系の阻害作用は導電率と密接な関係があることを認め、これらの反応がある程度イオンのに進むことを指摘した。本報ではこれに引続いて芳香族カルボン酸と

して安息香酸、サリチル酸およびメチレンジサリチル酸(以下 M. D. S. A と略記する)の各種金属塩の添加による阻害作用について報告する。

## 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化学用品を再蒸留して、沸点 $76.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ の留分をとりシリカゲルで乾燥して後使用。屈折率は  $n_D^{20}$   $1.4600 \pm 0.0001$  (文献値 : 1.4605) であった。安息香酸、サリチル酸は市販化学用品をそのまま使用した。M. D. S.

A は E. Clemmensen ら<sup>2)</sup> による合成法を参考にし  
て著者達の研究室で合成したものである。すなわち、  
サリチル酸32g(0.23mol), 37%ホルマリン 10g(0.12  
mol) と50% 硫酸180g (0.92mol) を 50ml の丸底フ  
ラスコに入れて、よくかきまぜ、還流冷却器を装備し  
て油浴中に浸漬し、浴温を 110~155°C (特に 120~  
140°C) に調節して後、反応を10時間行なう。反応終了  
後、吸引口を通して500ml の水で残存硫酸および未反  
応のホルマリンを流去し、つぎに500ml の熱湯で洗浄  
して未反応のサリチル酸を取除く。よく水分をきって  
から、100°C内外の乾燥器中に60~100分間程入れて  
乾燥し、遊離水分または結晶水を取除き、無水塩とし  
て本反応に使用した。合成したM. D. S. A は融点232  
~238°C, 分子量 294.2 (文献値: 融点 238°C, 分子  
量288.27)であった。金属塩類のうちアルカリ金属塩と  
アルカリ土類金属塩はそれぞれ炭酸塩、塩基性炭酸塩  
を各酸と直接反応させて合成し、重金属塩はアルカリ  
金属塩の複分解法により作った。これより得られた芳  
香族カルボン酸の金属塩類はそれぞれ Na-, K-, Ca-  
Mg-, Ba-, Zn-, Al-塩の7種類づつである。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市販化学用品をそのまま使用し

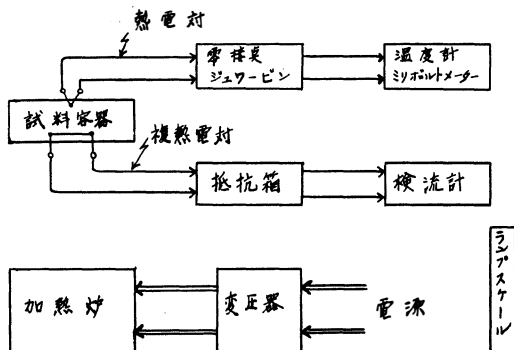


図-1 示差熱分析装置略図

た。

芳香族カルボン酸塩を阻害剤として使用する前に全  
試料について、図-1 で示すような手動一直読式示差  
熱分析装置 (三田村製, 常圧, 減圧式) により遊離水  
分, 結晶水の有無を調べた。代表例として芳香族カル  
ボン酸の D. T. A 曲線を図-2 に示した。測定条件は

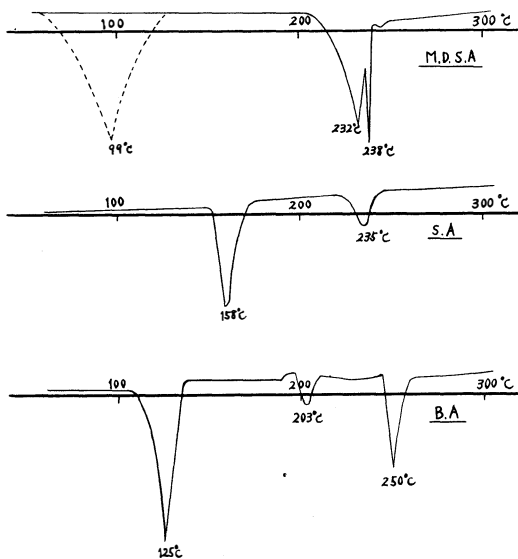


図-2 各種芳香族カルボン酸のD.T.A曲線

中性体として  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  を使用し、加熱速度は 5°C/  
min である。図-2 中の S. A はサリチル酸の略記で  
あり B. A は安息香酸の略記である。以下の図表にお  
いてもこの略記号を使用する。この図の M. D. S. A の  
D. T. A 曲線の所で点線で描いてあるのは結晶水を含  
んだ時の M. D. S. A のピークである。これらの D. T.  
A 曲線の最初のピークはいずれも融点によるもので文  
献値とかなりよく一致している。この方法で一部の物  
質について融点と分解点を調べたのでこれを表-1 に  
総括する。

表-1 各種芳香族カルボン酸塩類の融点および分解点

金属塩の種類		芳香族カルボン酸の種類					
		B. A		S. A		M. D. S. A	
酸	測定値	融点 (°C)	分解点 (°C)	融点 (°C)	分解点 (°C)	融点 (°C)	分解点 (°C)
	文献値	121.7	—	159	—	238	—
アルカリ	Na 塩	(379)	618	279	472	244	540
金属塩	K 塩	—	—	258	534	245	543

アルカリ土類 金属塩	Ca 塩	—	622	279	529	262	—
	Mg 塩	—	—	—	—	258	544
	Ba 塩	—	—	280	567	271	524
亜鉛・アルミ ニウム塩	Zn 塩	—	—	232	550	—	575
	Al 塩	(384)	640	293	523	—	510

(注) ( )内の数値は融解と同時に脱炭酸も起っていると見なされるもの。

また全試料について環状電気炉 (100 volt, 15A, 最高温度800°C) で分解点以上の温度 (約650°C) で2時間加熱する重量法により分析したので, その結果を表-2に総括した。分析値は全て酸化物として算出したものである。

表-2 各種芳香族カルボン酸塩類の分析値

金属塩の種類		芳香族カルボン酸の種類		
		B. A	S. A	M.D.S.A
酸		(%) 0.00 (0.00)	(%) 0.00 (0.00)	(%) 0.08 (0.00)
アルカリ 金属塩	Na 塩	17.27 (15.95)	14.59 (14.35)	14.04 (13.84)
	K 塩	28.73 (24.40)	25.62 (22.19)	23.67 (21.46)
アルカリ土類 金属塩	Ca 塩	14.72 (14.20)	13.63 (12.75)	11.51 (12.28)
	Mg 塩	9.52 (9.51)	8.65 (8.15)	7.36 (7.83)
	Ba 塩	38.04 (36.18)	43.93 (43.36)	36.22 (32.42)
亜鉛・アルミ ニウム塩	Zn 塩	26.74 (21.25)	19.42 (19.25)	15.79 (18.59)
	Al 塩	7.87 (6.67)	6.61 (5.94)	5.93 (5.90)

(注) ( )内の数値は理論値である。

(II) 実験方法 最初に CCl<sub>4</sub> 30.0g と Al 粒 0.5g が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 (硬質ガラス製の二口付筒状反応管, 直径30mm, 長さ210mm) で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の) に入れ, あらかじめ約 84~87°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要する時間を測定して反応誘導期とした。各種芳香族カルボン酸塩類によって着色状態が異なり, これについて二, 三の例を記載したのが表-3である。表-3中の最終の着色状態を誘導期の終点とした。

表-3 反応進行に伴う着色状態の変化  
ならびに終点の決定  
(ただし反応誘導期500分近くのもの)

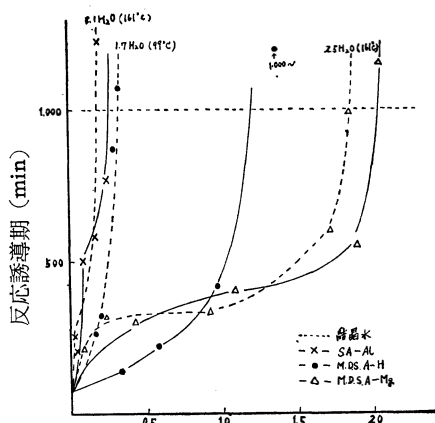
試薬名	着色状態
安息香酸およびその塩類	白色(または白濁色)→薄黄色(またはネズミ色)→同色(Al粒多数黒変)→濃黄色(またはカツ色)
サリチル酸およびその塩類	無色→薄桃色→桃色→濃桃色→濃茶色
M. D. S. A およびその塩類	薄茶色(または薄桃色)→茶色→濃茶色(黒色リング生成)
Dips	白色→帯黒緑色リング生成
ジイソブチルサリチル酸 (Dibs と略記)	無色→薄黄色→黄緑色→濃緑色
ジ第三級ブチルサリチル酸 (Dtbs と略記)	無色→薄紫色→紫色→濃紫色

(注) 反応誘導期 500 分以内のものは色の変化の間隔時間が短かく, つぎつぎと色に変化し, 終点の決定は容易。

### 3. 実験結果と考察

#### (I) 実験結果

実験結果 I : 最初に芳香族カルボン酸類の結晶水の有無が反応誘導期におよぼす影響を調べ, その結果を図-3に示した。図中, ( )内の温度の数値は脱結



芳香族カルボン酸塩類の添加量 ( $10^{-3}\text{mol}$ )

図-3 各種芳香族カルボン酸塩類の結晶水の影響

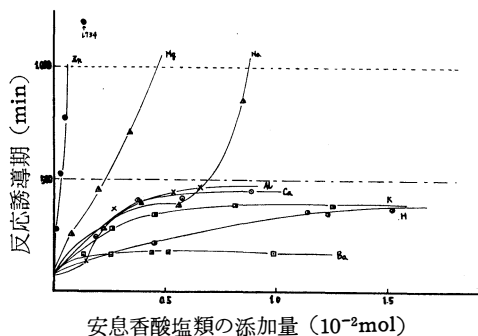
晶水の生じる温度である。反応誘導期1,000分までに要する添加量の濃度を臨界濃度として図-3より求め、その結果をまとめたものが表-4である。

表-4 芳香族カルボン酸塩類の結晶水の有無による誘導期延長効果

芳香族カルボン酸塩類	含水塩	無水塩
M. D. S. A	$3.00 \times 10^{-4}$ (1.7H <sub>2</sub> O)	$1.20 \times 10^{-3}$
M.D.S.A-Mg	$1.90 \times 10^{-3}$ (2.5H <sub>2</sub> O)	$2.00 \times 10^{-3}$
S.A-Al	$1.70 \times 10^{-4}$ (8.1H <sub>2</sub> O)	$2.60 \times 10^{-4}$

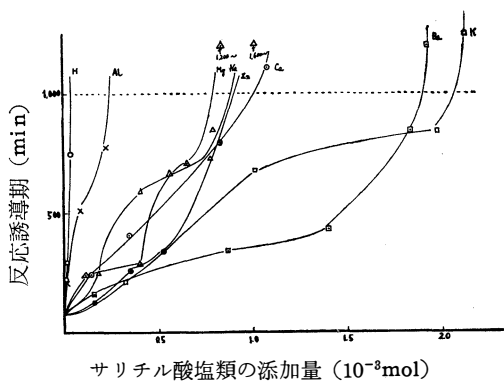
(注) 1. ( ) 内の数値は結晶水の mol を示す。  
2. 表中の数値は反応誘導期1,000分の mol である。

実験結果Ⅱ : Al粒とCCl<sub>4</sub>との反応で阻害剤として芳香族カルボン酸塩類を使用した場合について、その結果を図-4~図-6に示した。図-4は安息香酸塩類、図-5はサリチル酸塩類、図-6はM.D.S.A塩類



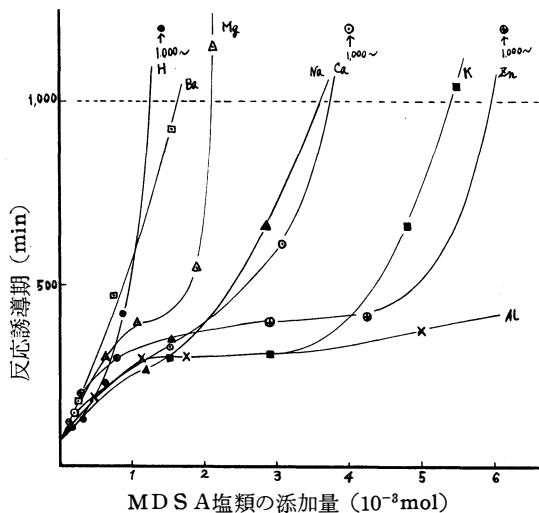
安息香酸塩類の添加量 ( $10^{-2}\text{mol}$ )

図-4 安息香酸塩類の添加による阻害作用



サリチル酸塩類の添加量 ( $10^{-3}\text{mol}$ )

図-5 サリチル酸塩類の添加による阻害作用



M.D.S.A塩類の添加量 ( $10^{-3}\text{mol}$ )

図-6 M.D.S.A塩類の添加による阻害作用

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分にまで要する添加量の濃度を臨界濃度とし、各種芳香族カルボン酸塩類についてその結果をまとめたものが表-5である。

表-5 各種芳香族カルボン酸塩類の反応誘導期延長順位と臨界濃度

金属塩の種類		反応誘導期延長順位	
酸		S.A > M.D.S.A > B.A	
		$3.50 \times 10^{-5}$	$1.20 \times 10^{-3}$ —
アルカリ金属塩	Na 塩	S.A > M.D.S.A > B.A	
		$9.00 \times 10^{-4}$	$3.60 \times 10^{-3}$ $9.00 \times 10^{-3}$
	K 塩	S.A > M.D.S.A > B.A	
		$2.25 \times 10^{-3}$	$5.40 \times 10^{-3}$ —

アルカリ土類金属塩	Ca 塩	S. A > M.D.S.A > B. A 1.00×10 <sup>-3</sup> 3.70×10 <sup>-3</sup> —
	Mg 塩	S. A > M.D.S.A > B. A 8.00×10 <sup>-4</sup> 2.00×10 <sup>-3</sup> 5.00×10 <sup>-3</sup>
	Ba 塩	M.D.S.A > S. A > B. A 1.60×10 <sup>-3</sup> 1.90×10 <sup>-3</sup> —
亜鉛・アルミニウム	Zn 塩	B. A > S. A > M.D.S.A 8.50×10 <sup>-4</sup> 1.00×10 <sup>-3</sup> 5.90×10 <sup>-3</sup>
	Al 塩	S. A > B. A > M.D.S.A 3.00×10 <sup>-4</sup> — —

(注) 表中の数値は反応誘導期 1,000 分の mol を示す。

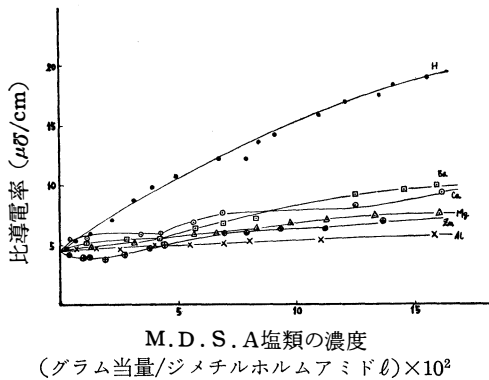


図-7 M.D.S.A 塩類の濃度と比導電率の関係

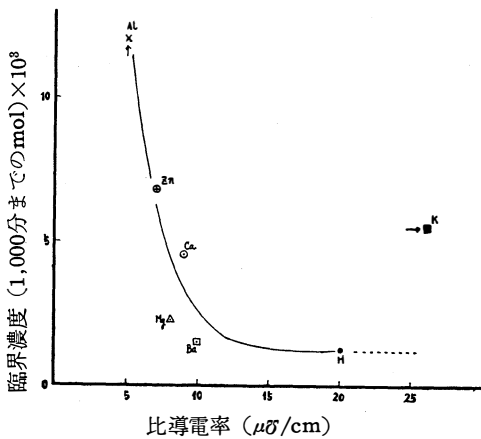


図-8 M.D.S.A 塩類の比導電率と臨界濃度の関係

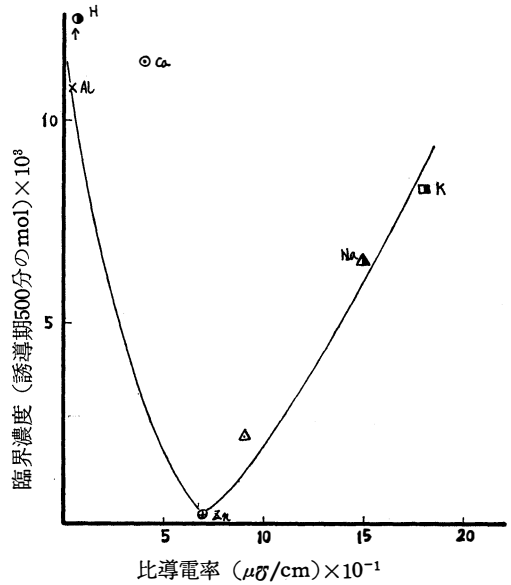


図-9 安息香酸塩類の比導電率と臨界濃度の関係

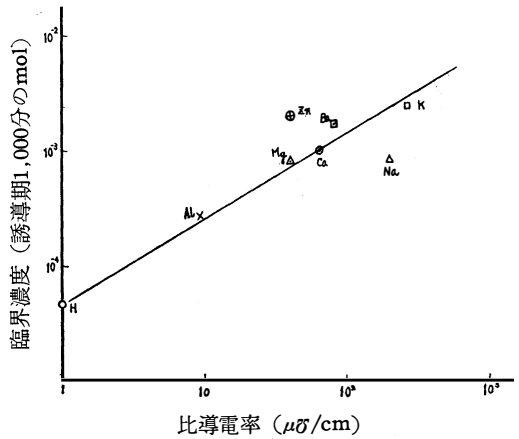


図-10 サリチル酸塩類の比導電率と臨界濃度の関係

実験結果 III : 有機溶媒中での電離性を調べるために東亜電波製の CM-IDB 型の数字式導電率計でジメチルホルムアミド溶媒中での各種芳香族カルボン酸塩類の濃度と比導電率の関係を測定した。その結果を図-7 に代表例として M.D.S.A 塩類の比導電率(μS/cm) と添加濃度(グラム当量/ジメチルホルムアミド) の関係を示した。図-6 と図-7 の結果から各 M.D.S.A 塩類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求めると図-8 のようになる。同様に安息香酸とサリチル酸の各金属塩について測定した結果がそれぞれ図-9, 図-10 である。ただし、図-9 は臨界濃度を 500 分とした。

(Ⅱ) 実験結果の考察 実験結果Ⅰの図-3, 表-4より判るようにいずれの場合も結晶水の影響が明らかに認められる。M. Sternら<sup>3)</sup>によると Al 粒と  $\text{CCl}_4$  の反応における水含量と誘導期延長効果は直線関係になる筈であるが、含水塩がいずれも  $\text{CCl}_4$  に難溶であるために、脱結晶水の温度が影響してきて直線的にならない。すなわち、本実験におけるように脱水温度が  $100^\circ\text{C}$  以下の場合には相当に影響が認められるが  $150^\circ\text{C}$  以上で脱結晶水するものは  $\text{CCl}_4$  の沸とう状態において結晶水が遊離し難いためと考えられる。

実験結果Ⅱについては図-4の安息香酸塩類の場合は酸自体の誘導期延長効果よりも、これを金属塩にすることにより効果が大きい。これは表-3で示したように安息香酸は反応時間が進むにつれて、Al 粒の黒化が多くなり腐蝕性を示すので誘導期延長効果がない。他方、これらを金属塩にすると  $\text{CCl}_4$  には難溶性であるが Al 粒表面上に吸着被膜を形成して  $\text{CCl}_4$  の Al 粒面への接近を阻害することにより誘導期延長効果が出て来る。図-5のサリチル酸塩類の場合、および図-6の M.D.S.A 塩類の場合はいずれも金属塩類にすることにより、酸よりも反応誘導期延長効果が少なくなる。これは金属塩にすることにより難溶性になり、Al 粒面への吸着性が少なくなり、また  $\text{AlCl}_3$  に対する反応性も減ることにより、このような現象になると思われる。芳香族カルボン酸として安息香酸、サリチル酸、M. D. S. A と前報<sup>1)</sup>の Dips など5種のものについて添加量と反応誘導期の関係は図-11のようになる。この図から誘導期延長順位はサリチル酸>

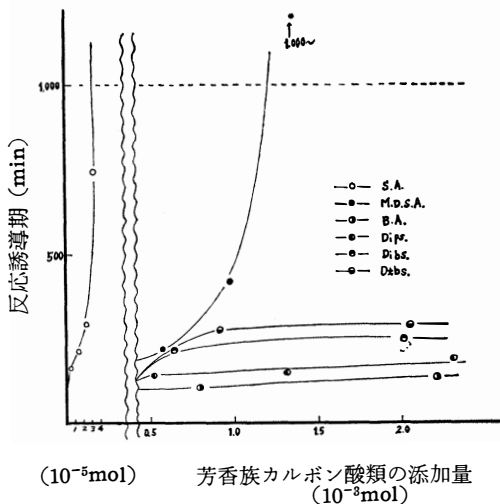


図-11 各種芳香族カルボン酸類の添加量と反応誘導期の関係

M. D. S. A>Dtbs>Dibs>Dips>安息香酸の順である。サリチル酸の反応誘導期延長効果が大きいのは  $\text{CCl}_4$  にかかり溶解し、Al 粒面への吸着性およびアルコール性水酸基による  $\text{AlCl}_3$  の錯化合物の形成が行なわれ易いためである。一方、M. D. S. A はこの反応条件の温度では溶解し難いため、Al 面への吸着性  $\text{AlCl}_3$  との反応性も少なくなるためと考えられる。サリチル酸のアルキル化物が阻害作用の小さいのはアルキル化することにより恐らく立体障害が生じ、また酸としての解離度が減じて生成  $\text{AlCl}_3$  との反応性が劣るためである。アルキル化物同志ではアルキルについて第三級->イソ-, プチル->プロピル-の順位で、これは官能基の電子密度の差異によるものと考えると定性的に説明出来る。また安息香酸は  $\text{CCl}_4$  にかかり溶解するが、前記したように酸自体が Al 粒を腐蝕させる現象が認められることから、誘導期延長効果がなくなると推定される。表-5の結果を大局的にまとめるとサリチル酸塩類>M. D. S. A 塩類>安息香酸塩類の順位になっている。そのうち、アルカリ金属塩類について示すと図-12のようになり、これから延長順位はい

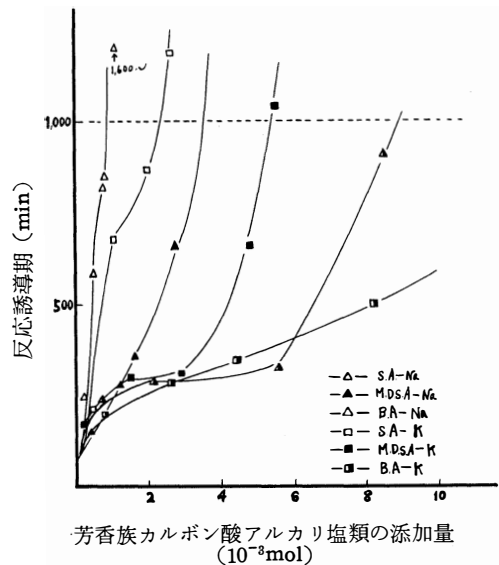


図-12 各種芳香族カルボン酸アルカリ塩類の添加量と反応誘導期の関係

ずれの場合もサリチル酸塩類>M. D. S. A 塩類>安息香酸塩類の順であり、また Na->K-塩の順となっており、イオン強度の大きいものについては傾向が同じであることが判る。

実験結果Ⅲでは図-7, 図-8の結果からM.D.S.Aの場合にはアルカリ金属塩を除いて、比導電率の大きい

もの程阻害作用が大であることが判る。この傾向は Dips 塩の場合と同じく、M. Stern らのラジカル反応のみでは説明出来ない。図一9の安息香酸塩類の場合は極小値を示す曲線になっており、図一10のサリチル酸塩類の場合は臨界濃度と比導電率の関係を対数でプロットするとほぼ直接関係が得られ、比導電率の値が大になるにつれて、臨界モル濃度が大きくなって阻害作用が小さいことが判る。これらのことから Al と  $\text{CCl}_4$  との反応は本来、ラジカル反応だけとしたり、イオン反応だけとすることは出来なくて両方の性質をかねそなえ、添加物質によりどちらの反応が強く表われて来るかによって異なると推定されるが、反応系にはイオン機構に便宜な系の電導度領域<sup>9)</sup>があつてそれからの開きによって阻害性が起つて来ると推論した方が定性的に説明出来る。

#### 4. 総 括

(i) 誘導期におぼす結晶水の影響について、臨界モル濃度と水含量との関係は M. Stern らが報告しているような直線関係は得られなかった。この相異は脱結晶水の温度に関係することが判った。

(ii) 6種の芳香族カルボン酸の阻害作用はサリチル酸>M. D. S. A>アルキルサリチル酸類>安息香酸の順位によって誘導期延長効果がある。

(iii) 芳香族カルボン酸を金属塩にすることによりサリチル酸、M. D. S. A は酸と比較すると負の効果を示し、一方安息香酸の場合は正の効果を示している。

(iv) 芳香族カルボン酸塩類の比導電率と臨界モル濃度の関係は芳香族カルボン酸の種類により異なった関係が得られた。これは有機溶媒中でそれぞれ特定のイオン化能を持っているということを示している。

#### 文 献

※ 日本化学会第18年会(昭和40年4月3日)に発表。

- 1) 浅岡・作道・島崎・三好・安本：本誌，16 84 (1965)
- 2) E. Clemmensen, H. C. Heitman :  
J. Am. chem. Soc. 33 733 (1911)
- 3) M. Stern, H. H. Uhlig :  
J. Electrochem. Soc. 99 381 (1952)
- 4) M. Stern, H. H. Uhlig :  
J. Electrochem. Soc. 100 543 (1953)
- 5) 浅岡：有機合成化学協会誌 22 816 (1964)

(昭和40.10.30受付)