

アルミニウム粒と四塩化炭素との反応の芳香族
 カルボン酸エステル類、芳香族カルボン酸アル
 キル化物およびその塩類添加による阻害作用※

浅岡 忠知・島崎長一郎・上原 猛
 野津山靖彦・西脇 健夫・上村 康子

Retarding Action of Various Aromatic Carboxylic Esters, Aromatic
 Carboxylates and their Salts on the Reaction between
 Aluminum Particles and Carbon Tetrachloride

Tadatomo ASAOKA, Choichiro SHIMASAKI
 Takeshi UEHARA, Yasuhiko NOZUYAMA
 Takeo NISHIWAKI, Yasuko KAMIMURA

In the previous paper it was shown that the reaction between aluminum particles and carbon tetrachloride was ionic considering the relation of the induction period with retarding agent versus their electric conductivity, and further-more various metallic salts of aromatic carboxylic acid have specified by their ionizing ability. Now the similar studies are carried out using various aromatic carboxylic esters, aromatic carboxylates and their salts which may ionize in the organic solvent, and the relation between the promoting action and the solubility in boiling carbon tetrachloride is checked.

The outline of results may be summarized in the following:

- (1) The influence of water of crystallization on the induction period mainly depends upon the dehydration temperature.
- (2) For Series I the induction period is prolonged with the carbon number of alkyl group contained, and the order of the prolonged effect is shown as follows: aliphatic- \langle aromatic-.
- (3) For Series II the induction period is prolonged over the lower alkyl range (within their carbon number 5), but shortened over the higher alkyl range. The latter effect may be explained by steric hindrance.
- (4) For Series III the order of the prolonged effect is shown as follows: n-alkyl- \langle iso-alkyl- \langle aryl-, and it is recognized that the effect is greater on the appreciably soluble aromatic carboxylate than on the insoluble ones.
- (5) For Series IV the relation between the critical concentration of the induction period and the specific conductivity was shown that the reagent having ionizing ability in the organic solvent has a shorter induction period. The relation of induction period with regard to each metallic salt versus their solubility is similar to Series III.

1. 緒言

著者らは Al 粒と CCl_4 との反応においての各種類の添加物による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、これらの反応がおそらくイオンの進んでいるということ指摘した¹⁾。さらに芳香族カルボン酸塩類の場合には反応性と導電率との関連性が芳香族カルボン酸の種類により異なる結果が得られることを前報²⁾で報告した。本報ではこれと関連して芳香族カルボン酸エステル類、芳香族カルボン酸アルキル化物およびその金属塩類の添加による阻害作用および沸とう CCl_4 中における溶解度との関連性について報告する。

2. 試料および実験方法

(I) 試料 CCl_4 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 $n_D^{20} 1.4609 \pm 0.0001$ (文献値: 1.4605) であった。Al 粒は市販化学用品をふるいでふるって 30~50 mesh のものを使用。添加物として使用した試料は全て著者らの研究室で合成したものである。その一覧を表-1 に示す。

表-1 添加物一覧表

系列 I サリチル酸エステル類

メチルー、エチルー、*n*-ブチルー、ラウリルー、
イソプロピルー、イソアミルー、

計 7種

系列 II メチレンジサルチル酸 (M.D.S.A.) エステル類

メチルー、エチルー、*n*-ブチルー、ラウリルー、
イソプロピルー、イソアミルー、

計 6種

系列 III M.D.S.A. アルキル化物類

メチルー、エチルー、*n*-プロピルー、*n*-ブチルー、
ラウリルー、イソプロピルー、イソブチルー、
イソアミルー、ベンジルー、

計 9種

系列 IV M.D.S.A. アルキル化物の金属塩類

出発原料として使用したものはメチルー、イソプロピルーの 2 種類。

金属塩の種類は Na, K, Ca, Ba, Mg, Zn, Al の 7 種類。

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た。

添加物を阻害剤として使用する前に全試料について三田村製の手動直読式示差熱分析装置により遊離水分、結晶水の有無を調べ、無水塩になっていることを確認して後使用した。

(II) 実験方法 反応容器は従来と同じく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、冷却器の他端にはシリカゲルをつめた管を付属し、大気中よりの湿気を防いだ。これらの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して、ガラスより溶出するアルカリ分を除去した。

前記装置に CCl_4 30.0g と Al 粒 0.5g にある量の阻害剤を精秤して加え、それらの混合物を入れる。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要する時間を測定して反応誘導期とした。

有機溶媒中で添加物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-1DB 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 1cm^{-1} である。測定は全て 25°C において行なった。

CCl_4 の沸とう状態で溶解度を測定するために Pawlewski の装置を組立てて $84 \sim 87^\circ\text{C}$ に調節してある湯浴内で行なった。

3 実験結果と考察

(I) 実験結果

実験結果 I: 最初に前報と同様に添加剤の遊離水分および結晶水の有無が反応誘導期にどのような影響をおよぼすかを検討し、その結果を図-1 に示した。図

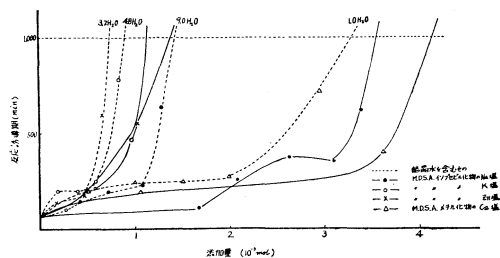


図-1 各種M.D.S.A. アルキル化物の金属塩類の結晶水の影響

—1 は添加量と反応誘導期の関係を示したものである。反応誘導期 1,000 分の添加量の濃度を臨界濃度と

して各試料の結晶水の有無による臨界濃度を表—2 に示す。

表—2 結晶水の有無による誘導期延長効果

試 料			含 水 塩 (mol)		無 水 塩 (mol)
M.D.S.A.	メチル化物	Ca塩	3.32×10^{-3}	(1.0H ₂ O)	4.14×10^{-3}
M.D.S.A.	イソプロピル化物	Na塩	1.43×10^{-3}	(9.0H ₂ O)	3.56×10^{-3}
"	"	K 塩	8.96×10^{-4}	(4.8H ₂ O)	1.38×10^{-3}
"	"	Zn塩	7.45×10^{-4}	(3.2H ₂ O)	1.13×10^{-3}

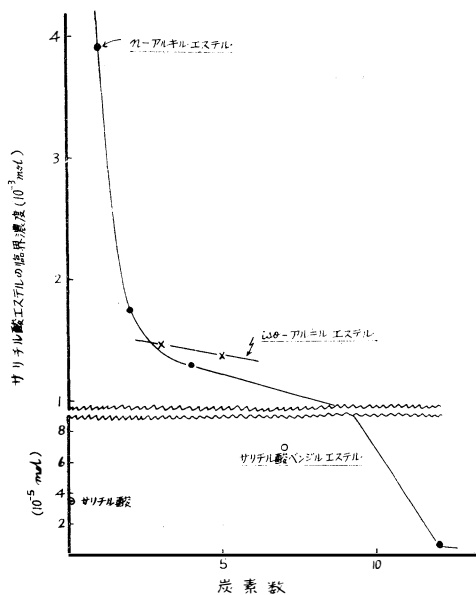
(注) 1. () 内の数値は結晶水の mol を示す。

2. 表中の数字は反応誘導期 1,000 分の mol である。

実験結果 II: Al 粒と CCl₄ との反応で阻害剤として系列 I のサリチル酸エステル類を使用した場合についてその結果を表—3, 図—2~図—4 に示した。表—3 は反応誘導期 1,000 分までに要する添加量の濃度を臨界濃度として表わしたものである。

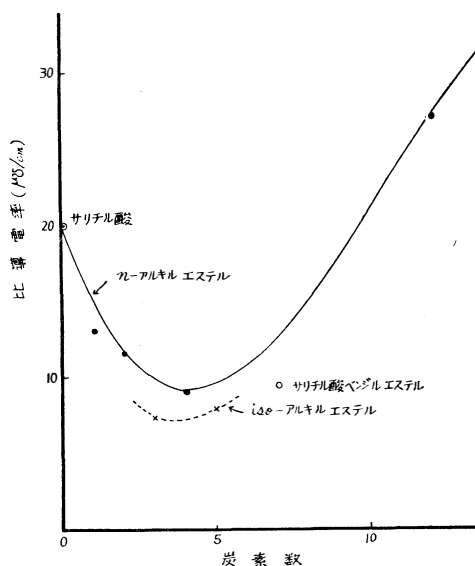
表—3 系列 I の誘導期延長効果

添 加 物	臨 界 濃 度 (誘導期 1,000 分の mol)
サリチル酸	3.50×10^{-5}
// メチルエステル	3.94×10^{-3}
// エチルエステル	1.74×10^{-3}
// n-ブチルエステル	1.30×10^{-3}
// ラウリルエステル	6.50×10^{-6}
// イソプロピルエステル	1.49×10^{-3}
// イソアミルエステル	1.40×10^{-3}
// ベンジルエステル	7.10×10^{-5}



図—2 サリチル酸エステル類の臨界濃度と炭素数の関係

図—2 は臨界濃度と導入アルキル基の炭素数との関係を示したものである。図—3 は導入アルキル基の炭素数と比導電率との関係を示し、図—4 は臨界濃度と比導電率との関係を示したものであり、図中の記号は図—3 と同じで、C の右下ツキの添字は炭素数を示している。



図—3 サリチル酸エステル類の炭素数と比導電率の関係

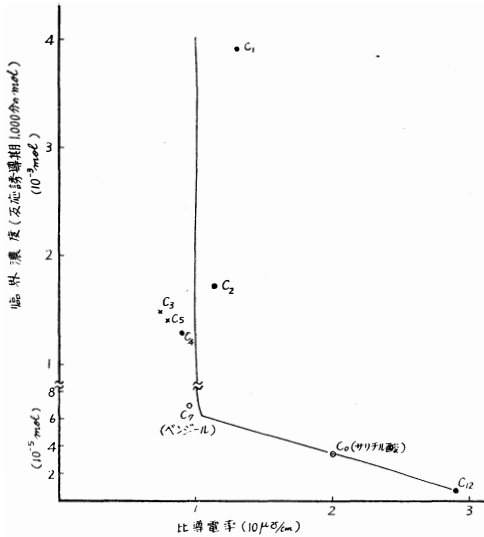


図-4 サリチル酸エステル類の臨界濃度と比導電率の関係

実験結果 III: Al粒と CCl₄との反応で阻害剤として系列 II の M.D.S.A. エステル類を使用した場合についてその結果を表-4 に示した。

表-4 系列 II の誘導期延長効果

添 加 物	臨 界 濃 度 (誘導期1,000分の mol)
M.D.S.A.	1.20×10^{-3}
// メチルエステル	3.63×10^{-4}
// エチルエステル	2.49×10^{-4}
// n-ブチルエステル	2.32×10^{-4}
// ラウリルエステル	6.33×10^{-4}
// イソプロピルエステル	2.15×10^{-4}
// イソアミルエステル	1.42×10^{-4}

表-4 の臨界濃度と炭素数の関係を図示したものが図-5 である。

実験結果 IV: Al粒と CCl₄との反応で阻害剤として系列 III の M.D.S.A. のアルキル化物類を使用した場合について誘導期延長効果を示したものが表-5 である。

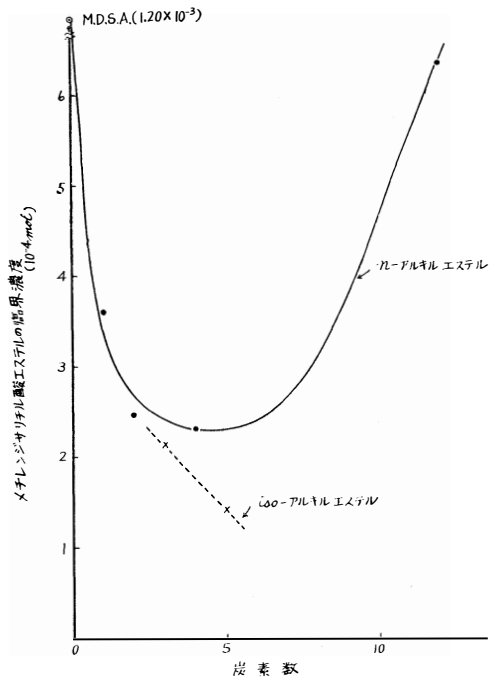


図-5 M.D.S.A. エステル類の臨界濃度と炭素数の関係

表-5 系列 III の誘導期延長効果

添 加 物	臨 界 濃 度 (誘導期1,000分) の mol
M.D.S.A.	1.20×10^{-3}
// メチル化物 (2)	1.77×10^{-3}
// エチル化物 (2)	9.95×10^{-4}
// n-プロピル化物 (1)	7.10×10^{-4}
// n-ブチル化物 (2)	8.40×10^{-4}
// イソプロピル化物 (1)	3.96×10^{-4}
// イソブチル化物 (2)	4.79×10^{-4}
// イソアミル化物 (2)	4.99×10^{-4}
// ベンジル化物 (2)	1.31×10^{-4}

(注) 表中 () 内の数字は導入されたアルキル基の数を示す。

表-5 の臨界濃度と導電率の関係を示したものが図-6 であり、臨界濃度と CCl₄ の沸とう状態中での溶解度の関係を示すと図-7 になる。図中 () の付してあるのはアルキル基が 1 しか導入されていないことを示している。

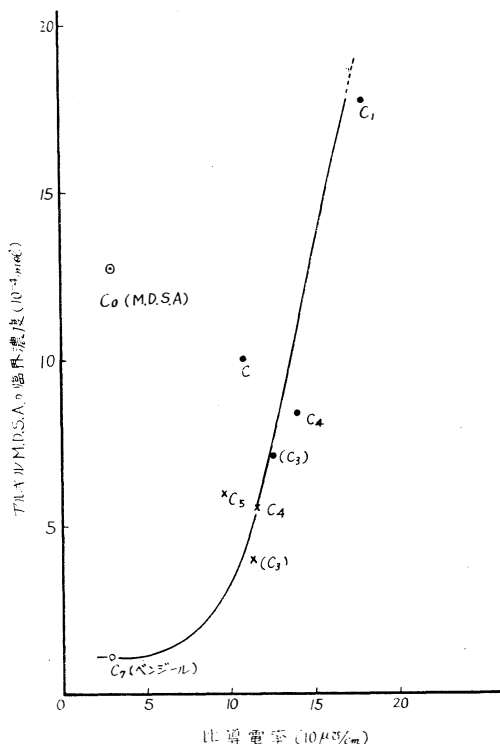


図-6 M.D.S.A. アルキル化物の臨界濃度と比導電率の関係

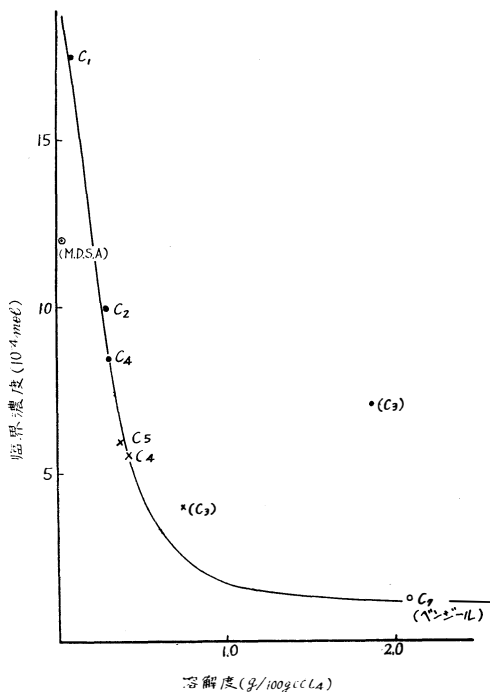


図-7 M.D.S.A. アルキル化物の臨界濃度と溶解度の関係

実験結果 V : Al 粒と CCl_4 との反応で阻害剤として系列 IV の M.D.S.A. アルキル化物の塩類を使用した場合について誘導期延長効果を検討し、その結果を示したものが表-6 である。

表-6 の臨界濃度と導電率の関係を示したものが図-8 であり、臨界濃度と四塩化炭素の沸とう状態での溶解度との関係を示すと図-9 になる。

表-6 系列 IV の誘導期延長効果

添 加 物			臨 界 濃 度 (誘導期1,000分) の mol
M.D.S.A.	メチル化物	Na 塩	—
〃	〃	K 塩	2.66×10^{-3}
〃	〃	Ca 塩	4.14×10^{-3}
〃	〃	Ba 塩	6.00×10^{-4}
〃	〃	Mg 塩	2.16×10^{-3}
〃	〃	Zn 塩	2.96×10^{-3}
〃	〃	Al 塩	—
M.D.S.A.	イソプロピル化物	Na 塩	3.56×10^{-3}
〃	〃	K 塩	1.38×10^{-3}
〃	〃	Ca 塩	6.60×10^{-4}
〃	〃	Ba 塩	5.65×10^{-4}
〃	〃	Mg 塩	—
〃	〃	Zn 塩	1.13×10^{-3}
〃	〃	Al 塩	—

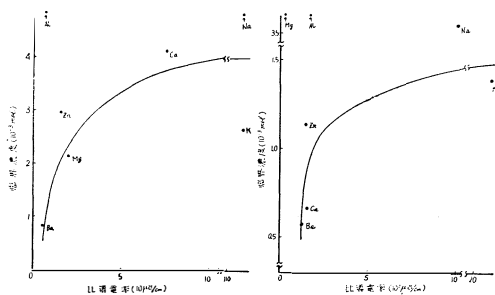
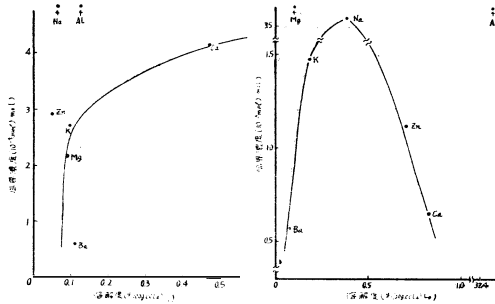


図-8 A M.D.S.A. メチル化物の金属塩の臨界濃度と比導電率の関係

図-8 B M.D.S.A. イソプロピル化物の臨界濃度と比導電率の関係

(II) 実験結果の考察 実験結果 I の図-1, 表-2 より判るよういづれの場合も結晶水および遊離水分の有無による影響はかなり明瞭に認めることが出来



図—9 A M.D.S.A.
メチル化物の金属塩
の臨界濃度と溶解度
の関係

図—9 B M.D.S.A.
インプロピル化物の
金属塩の臨界濃度の
関係

る。この場合も脱結晶水の温度が影響して来ることが判った。

実験結果 II については図—2 で示したようにサリチル酸エステル類の誘導期延長効果は導入されたアルキル基の炭素数が増加するにつれて大きくなる傾向が認められる。これは炭素数が増加するにつれて官能基の電子密度が大になるためと考えられる。また誘導期延長効果は芳香族>脂防族の順位である。導入アルキル基の炭素数と導電率の関係は図—3 で示したように炭素数が4~5の所で最小値となる関係が得られた。図—4 より誘導期延長効果が大きければ大きい程比導電率が大きくなる傾向が認められる。これは前報で報告したジイソプロピルサリチル酸¹⁾、M.D.S.A.の金属塩²⁾の場合と同様で Stern ら³⁾が考えているようなラジカル反応のみでは説明出来なく、イオン反応が随伴していると考えられる。

実験結果 III については図—5 より判るように入力されたアルキル基の炭素数が5付近までは炭素数の増加と共に誘導期延長効果があり、エステル化することにより阻害効果が大になる。これと図—2 のサリチル酸エステルの場合と比較すると、サリチル酸自体は Al 粒の表面との親和性が大きく、これをエステル化することにより親和性が低下し、Al 粒の表面とエステル類の作用によって界面膜が形成されて Al 粒面への CCl₄ の拡散を防げる作用が主となるためと推定される。一方系列 II の M.D.S.A. のエステル関係については M.D.S.A. の CCl₄ 中での溶解度が小さいため、Al 粒面への親和性が小になる。M.D.S.A. を

エステル化することにより完全溶解することが出来るため、Al 粒面への親和性が増大し、また生成 AlCl₃ との親和性も増すためと推定される。また系列 II > 系列 I であることはアルコールの場合⁴⁾と同様芳香核の数が増すと阻害作用は大になることは電子論的にも良く説明出来る。炭素数が5以上になるにつれて誘導期延長効果がなくなるのは立体障害が生じて来ると推定される。

実験結果 IV については図—6 より炭素数が増加するにつれて誘導期延長効果が大になることが判る。また導入アルキル基の種類により阻害作用の順位は芳香族>イソアルキル化物>n-アルキル化物である。系列 I, 系列 III において炭素数の増加とともに誘導期延長効果が大になるのはアルキル基の炭素が増加するにつれて OH 基の酸素の電子密度が大となって生成する AlCl₃ との親和性も増すためと推定される。

実験結果 V については図—8 より判るように M.D.S.A.メチル化物の金属塩 (A), M.D.S.A.インプロピル化物の金属塩 (B) の両者共比導電率が小さな程、誘導期延長効果が大きくなる傾向が認められる。これは系列 III と同じ傾向であるが、同一金属と比較した場合は比導電率の大きいもの程阻害効果が大であることより、ラジカル反応のみでなくイオン反応が随伴してイオン機構に便宜な系の電導度領域が存在して、それからの開きによって阻害作用が生じて来ると考えた方がよく説明出来る⁵⁾。

金属塩と溶解度の関係は図—9 で判るように (A) では溶解度が大になるにつれて臨界濃度が大になる傾向にあり、(B) では臨界濃度が 0.5g/100g CCl₄ の溶解度で最大になる傾向が認められる。これら両者を比較すると (A) では最大の臨界濃度を示すものが溶解度 0.5g/100g CCl₄ であることから、さらに溶解度が增大すると臨界濃度が小さくなり誘導期延長効果が大になるように考えられることから溶解度が反応誘導期におよぼす大きな因子の一つであることが図—7 の結果と対応させると明きらかである。同時に金属塩にすることにより 1, 2 の例外を除いて溶解度は小さくなる傾向にあり、阻害作用も一般に小になることからもある程度裏付けることが出来る。

最後に前報で報告したサリチル酸、ジイソプロピルサリチル酸および M.D.S.A. の金属塩の臨界濃度と本報で行なった金属塩類とを対比させて表—7 に一括して示した。

表一七 各種芳香族カルボン酸塩類の誘導期延長効果

金属塩類	サリチル酸	ジイソプロピル サリチル酸	M. D. S. A.	M. D. S. A. の メチル化物	M. D. S. A. の イソプロピル化物
酸	3.50×10^{-5}	> ————	1.20×10^{-3}	$\cong 1.77 \times 10^{-3}$	< 3.96×10^{-4}
アルカリ 金属塩	Na 塩	9.00×10^{-3} < 7.40×10^{-4}	3.60×10^{-3}	> ————	< 3.56×10^{-3}
	K 塩	2.25×10^{-3} < 7.70×10^{-4}	5.40×10^{-3}	< 2.66×10^{-3}	< 1.38×10^{-3}
アルカリ土類 金属塩	Ca 塩	1.00×10^{-3} > 1.45×10^{-3}	3.70×10^{-3}	$\cong 4.11 \times 10^{-3}$	< 6.60×10^{-4}
	Mg 塩	8.00×10^{-4} > 2.15×10^{-3}	2.00×10^{-3}	$\cong 2.16 \times 10^{-3}$	> ————
	Ba 塩	1.90×10^{-3} < 2.90×10^{-4}	1.60×10^{-3}	< 6.00×10^{-4}	$\cong 5.65 \times 10^{-4}$
亜鉛・アル ミニウム塩	Zn 塩	1.00×10^{-3} < 2.72×10^{-4}	5.90×10^{-3}	< 2.96×10^{-3}	< 1.13×10^{-3}
	Al 塩	3.00×10^{-4} $\cong 3.33 \times 10^{-4}$	—————	\cong ————	\cong ————

(注) 表中の数字は誘導期 1,000 分の mol.

この表よりジイソプロピルサリチル酸以外は金属塩にすることにより、誘導期延長効果が小になる傾向にある。Al 塩の場合はサリチル酸、サリチル酸アルキル化物については誘導期延長効果は大であるが、M. D. S. A. および M. D. S. A. のアルキル化物についてはほとんどないことが著しい特長であり、このことは金属塩とした時の溶解性の相違によるものと推定される。

4. 総括

(1) 結晶水の影響は脱水の温度に主として依存している。

(2) 系列 I においては導入アルキル基の増加とともに臨界濃度が小さくなり、誘導期延長効果が大きくなる。芳香族 > 脂肪族の順位である。

(3) 系列 II では導入アルキル基の炭素数 5 付近まで増加するにつれて誘導期延長効果が大きくなり、それ以上になると阻害効果(誘導期延長効果)がなくなる。

この影響は立体障害によって説明される。

(4) 系列 III では誘導期延長効果の順位が芳香族 > イソアルキル化物 > n-アルキル化物の順であり、溶解度の大なるもの程誘導期延長効果が大きくなる傾向にある。

(5) 系列 IV では臨界濃度と比導電率の関係は比導電率が小なるほど誘導期延長効果が大きくなる。溶解度との関係はある溶解度(0.5g/100gCCl₄)のところで最大の臨界濃度を示し、それ以後は溶解度の増加とともに臨界濃度が小になり、誘導期延長効果が生じて来る。

文 献

※ 日本化学会第19年会(昭和41年4月1日)に発表。

1) 浅岡・作道・島崎・三好・安木: 本誌 16 84 (1965)

2) 浅岡・島崎・豊田・谷口: 本誌 17 32 (1966)

3) M. Stern, H. H. Uhlig: J. Electrochem. Soc. 100 543 (1953)

4) 浅岡・安川・伊藤: 工化誌 63 957 (1960)

5) 浅岡: 有機合成化学協会誌 22 816 (1964)

(昭41.10.31受付)