デカメチレンイミンの腐食抑制機構に関する HSAB 則に基づいた一考察

荒牧國次*

慶應義塾大学名誉教授

A Consideration on Corrosion Inhibition Mechanism of Decamethyleneimine on the Basis of the HSAB Principle

Kunitsugu Aramaki*

Professor Emeritus, Keio University

*責任著者 (Corresponding Author) 〒158-0083 東京都世田谷区奥沢 2-23-26 (2-23-26 Okusawa, Setagaya-ku, Tokyo, 158-0083, Japan)

Decamethyleneimine ($(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}$) has been proposed to be an effective inhibitor due to a π -characterized unshared pair of electrons on the N atom deformed by strain in the ring to near 120° of C-N-C bond angle. It is concluded in this paper that the N atom in the sp^2 hybrid orbital geometry is classified as a soft base and the bare iron surface belongs to a soft acid, resulting in the formation of a stable chemisorption bond and hence, in the enhanced inhibition efficiency.

Key words : decamethyleneimine, π -characterized unshared electron pair, ring strain, sp^2 hybrid orbital geometry, HSAB principle, soft acid-soft base interaction, stable chemisorption bond, corrosion inhibition efficiency

1. 緒 言

今までに一般的な吸着インヒビター、酸化インヒビターおよび沈殿インヒビターの腐食抑制作用と硬いおよび軟らかい塩基の法則 (HSAB 則)^{1)~3)} の間に密接な関係があることを報告した^{4)~9)}。インヒビターの作用機構と HSAB 則の関係が明らかになったので、逆にこの関係を用いて今までに説明されていないインヒビターの作用機構をより深く考察してみたいと思っている。

酸性水溶液中で有効な吸着インヒビター R_nX は軟らかい塩基であり、腐食している裸の金属表面 M が軟らかい酸であるために、安定な酸-塩基結合を作って化学吸着し腐食を抑制する。

また、軟らかい塩基の陰イオン X^- が裸の金属表面に化学吸着し、腐食を抑制する。

化学吸着した陰イオンの負電荷によって陽イオンの吸着インヒビター R_nN^+ が静電吸着し、腐食を抑制する。

静電吸着は HSAB 則と直接関係がないが、陰イオンの化学吸着が関係するので間接的に影響される。

ポリメチレンイミン ($(\text{CH}_2)_n\text{NH}$ (アザシクロアルカン, C_n イミン)) は吸着インヒビターで、環を形成する共有結合の長さや角度が固有であるために、5 員環や 6 員環になる $n=4$ や 5 では環に歪がないが、 $n=9, 10$ で環の歪が大きくなり、それを越えると環が大きくなって自由度が増し、歪が小さくなる¹⁰⁾。この環の歪を緩和する

Fig. 1 Structures of N atoms for C_5 (A) and C_{10} imines (B). An unshared pair of electrons is indicated with '...'.

ために C-N-C 結合角が大きくなって、 $n=10$ では 120° 近くなると推定される¹¹⁾。このため、Fig. 1 に示すように、N 原子の混成軌道が sp^3 から sp^2 へと変化し、混成軌道に存在する非共有電子対は σ 結合性から π 結合性を持つようになる。この混成軌道の変化がデカメチレンイミン (C_{10} イミン) の高い抑制効果に影響することが Hackerman 等^{12)~14)} によって提唱されたが、なぜ歪や混成軌道の変化が C_{10} イミンの高い抑制効果に影響するのかは明確に示されなかった。

その後、著者は Hackerman の研究室においてこの研究を続けたが、この影響を支持する結果は多数得られたものの、明解な説明はできなかった^{15), 16)}。本報では、今までの実験結果を用い、 C_{10} イミンの腐食抑制機構を HSAB 則に基づいて考察することを試みる。

2. 実 験

Hackerman 等の最初の研究では、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ イミンの腐食抑制効果しか測定されていなかった^{12)~14)}。これでは環の歪の増減に伴う抑制効果の変化を十分に確認できないので、 $\text{C}_{11} \sim \text{C}_{14}$ イミンを調製し¹²⁾、それらの腐食抑制率 $I/\%$ を次式によって求めた。

$$I/\% = 100(1 - R/R_0) \quad (4)$$

ただし、 R_0 および R はそれぞれインヒビター無添加および添加時の腐食速度である。

高純度 Fe 線 (99.5%, Mallinckrodt 分析用試薬, 直径 0.36 mm) を用い, 種々の濃度のインヒビターを含む N_2 脱気 6.1 M HCl 溶液中 30°C において腐食速度を測定した. 測定は定電流分極測定 (アノード, カソードターフェル線の交点から求めた腐食電流密度), 重量減測定および発生水素量の体積測定によって行われた. 各方法によって求められた I はよい一致が見られた¹⁷⁾. ここでは分極測定の結果を用いる. また, 陽イオンの静電吸着による抑制効果を調べる目的で, N,N -ジメチルポリメチレンアンモニウムイオン ($(CH_2)_nN^+(CH_3)_2$ (塩化物として使用) を合成し, 同じ条件下で I を求めた.

3. 実験結果と考察

Fig. 2 に 1×10^{-2} M の C_n イミンを添加した 6.1 M HCl 中 30°C における Fe 腐食に対する腐食抑制率 I と炭素数 n の関係を示す¹⁵⁾. 明らかに, I は $n=10$ でピークを示した. 一般に, 溶液中に十分に溶解する吸着インヒビターの非極性基の炭素数増加によって吸着分子の表面を覆う面積が増加し, 密に吸着した時には吸着分子間の分散力 (ファンデルワールス力) によって皮膜が安定化し, 厚くなるので, I は増加する. そこで, 歪のあまり大きくない $n=7$ から 12 を直線で結び, 環に歪のない時の I と n の関係を示すと仮定する. この線よりも高い I は環の歪による非共有電子対の π 電子化の影響と理解できる. 直線上の $I(I')$ とする) と各プロットの差を歪の影響と考えれば, $n=9$ または 10 で歪の影響が大きいことになる.

しかし, この I の評価は正しい評価ではない. それは I が 100% に収斂する数値であるために, 100% に近い数値ほど価値が高いからである. 例えば, $I=60\%$ と 80% では腐食速度 $(100-I)$ は $1/2$ である. 80% と 90% , 90% と 95% , 98% と 99% でも同様である. 100% に近い I を高く評価する必要がある. そこで腐食速度の比 $(100-I')/(100-I)$ をプロットすると, Fig. 2 のように, $n=10$ においてピークとなり, 最も高い抑制効果を示すことになる.

C_n イミンのような N 化合物は酸性溶液中でアンモニウムイオンとなり, 静電吸着 (物理吸着) する¹³⁾.

特に HCl 中では, Cl^- の化学吸着によって生じた負電荷によって静電吸着しやすい.

陽イオンの静電吸着が環の歪による影響に関係していないことを確かめる目的で N,N -ジメチルポリメチレンアンモニウムイオン ($(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$) の Fe 腐食に対する I を測定し, I と n の関係を Fig. 3 に示す. 明らかに Fig. 2 のようなピークが現れず, 環の歪が静電吸着と無関係であることが明らかになった¹⁶⁾. したがって, 環の歪の影響は化学吸着に関係することになり, HSAB 則は化学吸着と密接に関係するので, 環の歪と高い抑制効果の関係を HSAB 則に基づいて考察することが可能となる.

Fig. 2 Relations between the inhibition efficiency, I and the carbon number, n of polymethyleneimines ($\bigcirc$)¹⁵⁾ and the value $(100-I')/(100-I)$ and n ($\triangle$). I' indicates I value on the straight line.

Fig. 3 Relation between I and n for N,N -dimethylpolymethylene ammonium ion¹⁶⁾.

4. C_{10} イミンの高い抑制効果の HSAB 則に基づいた一考察

著者が Hackerman の研究室で C_{10} イミンの高い抑制効果を研究してから約 50 年が経過したが, その間にこの研究に関連した論文が 2 つある. いずれも分子軌道法を使った量子計算機化学によって検討された C_{10} イミンの抑制機構に関するものである. 第 1 のものは C_n イミンとジアルキルアミン ($(C_{n/2}H_{n+1})_2NH$) の構造を仮定してそれらの構造や性質を計算している¹⁸⁾. 実際に近い分子構造を示す Stuart 型の分子模型で調べると, C_{10} イミンは非常に密に詰まった自由度の少ない構造で, N 原子を sp^2 混成軌道の結合角にしないと環が結べないほどの三次元的な非対称構造である. この研究では, 単純な対称形の環構造に基づく計算をしているために, 例えば C_{10} イミンの C-N-C 結合角が予想される sp^2 混成軌道の 120° よりも大きい 123.1° となっている. それでも C_{10} イミンの最高被占軌道のエネルギー準位 E_{HOMO} が最も大きくなることから, C_{10} イミンの非共有電子対が Fe の空の軌道

へ容易に供与されることを予想した数値が示されている。しかし、C₁₀ イミンの環の歪の影響が高い腐食抑制効果につながる十分な説明はされていない。

第2の論文¹⁹⁾は逆に歪のあるC₁₀ イミンよりも歪のないジペンチルアミン(C₅H₁₁)₂NHの方がFe表面への吸着によって最も安定な非極性基のすべてがアンチ構造から不安定な構造へと変化することで、安定性が失われるために、C₁₀ イミンの抑制効果が相対的に高くなるためとしている。Hackerman等の最初の提言¹²⁾と違って、より大きいC-N-C結合角はFe表面とジアルキルアミンの相互作用を弱め、その結果、アミンの抑制効果が低下するとしている。いずれにしても、これらの論文からは環の歪によるC-N-C結合角の増加がC₁₀ イミンの高い抑制効果につながる明確な説明はなされていない。

Pearsonによれば²⁾、アルキルアミンのようなσ電子性の非共有電子対を持つN原子は硬い塩基に分類されるが、アニリンのように共鳴構造によってπ電子性の非共有電子対を持つN原子は中位の塩基に分類される^{3),4)}。アニリンでは、次の共鳴構造が存在する。

前二者のN原子はsp³混成軌道であるので非共有電子対はσ電子性、後三者のN原子はsp²混成軌道であるので非共有電子対はπ電子性である。σ電子性の非共有電子対を持つN原子は硬い塩基、π電子性の電子対を持つN原子は軟らかい塩基であるので²⁰⁾、両者の構造を持つアニリンのN原子は軟らかさと硬さの両方を持ち、中位の塩基になる。歪によって主にπ電子性の非共有電子対を持つC₁₀ イミンのN原子はさらに軟らかい塩基として作用するはずである。酸性溶液中の裸のFe表面は軟らかい酸であるので、π電子性の非共有電子対を持つC₁₀ イミンのN原子が軟らかい塩基として作用し、安定な酸-塩基結合を作ってFe表面に化学吸着することになる。

その結果、C₁₀ イミンの化学吸着分子が増加し、表面のFe原子の安定化と皮膜によるH⁺拡散の防止によってアノード、カソード反応が抑制され、Iにピークを生じることになる。軟らかい酸である裸のFe表面とπ電子性の非共有電子対を持つ軟らかい塩基のN原子による安定な化学吸着によって、C₁₀ イミンの高い抑制効果が得られたものと結論し、長年説明できなかった環の歪が抑制作用に及ぼす影響をHSAB則によって説明できたと考える。

5. 結 論

C₁₀ イミンの高い抑制効果は環の歪によって生成したsp²混成軌道を持つN原子に存在するπ結合性非共有電子対の供与と関連する。環に歪の少ないC₅ イミンやC₁₄

イミンのN原子はσ結合性の非共有電子対を持ち、硬い塩基に分類される。そのため、軟らかい酸である裸のFe表面へ化学吸着しにくく、硬い酸であるH⁺と結合して陽イオンとなり、Cl⁻と静電吸着する。アニリンの共鳴構造の内、sp³混成軌道のN原子にある非共有電子対はσ結合性を、sp²混成軌道のN原子の非共有電子対はπ結合性を持つ。このためアニリンでは硬い塩基の性質と軟らかい塩基の性質が混在している軟らかく硬い塩基であり、Pearsonの表現では中位の塩基である。

C₁₀ イミンのN原子の非共有電子対は環の歪のためにσ結合性が弱く、π結合性が強い。少なくともアニリンよりはずっと軟らかい塩基である。こうしてC₁₀ イミンはC₅ イミンやC₁₄ イミンよりもはるかに軟らかい塩基として作用する。酸性溶液中の裸のFe表面が軟らかい酸であるので、軟らかい塩基のC₁₀ イミンは安定な酸-塩基結合を作り化学吸着する。このため、化学吸着する分子が増加し、抑制効果を高める。このほか、吸着分子の非極性基による抑制効果を高めるnの増加やCl⁻の化学吸着と関連するアンモニウムイオンの静電吸着が抑制効果に寄与する。

参 考 文 献

- 1) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**[22], p.3533 (1963).
- 2) R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **45**[9], p.581 and [10] p.643 (1968).
- 3) K. Aramaki, *Actions and Applications of Corrosion Inhibitors* (Revised and Enlarged Edition), p.81, Tokyo, Japan Association of Corrosion Control (2017).
- 4) K. Aramaki, *Proc. 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, vol.1, p.267, Ferrara, Università Degli Studi di Ferrara (1980).
- 5) K. Aramaki and H. Nishihara, *Proc. 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, vol.1, p.67, Ferrara, Università Degli Studi di Ferrara (1985).
- 6) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **45**, p.674 (1996).
- 7) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **46**, p.342 (1997).
- 8) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **46**, p.748 (1997).
- 9) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **63**, p.417 (2014).
- 10) J. Sicher, *Progress in Stereochemistry*, Vol. 3, de la Mare and W. Klyne, Editors, p.202, London, Butterworths (1962).
- 11) J. D. Dunitz and H. T. Weber, *Helv. chim. Acta*, **47**, p.1128 (1964).
- 12) N. Hackerman, R. M. Hurd, and R. R. Annand, *Corrosion*, **18**[1], p.37t (1962).
- 13) N. Hackerman, *Corrosion*, **18**[9], p.332t (1962).
- 14) N. Hackerman and R. M. Hurd, *Proc. 1st International Congress on Metallic Corrosion*, II.6, p.166, London, Butterworths (1961).
- 15) K. Aramaki and N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **115**[10], p.1007 (1968).
- 16) K. Aramaki and N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **116**[5], p.568 (1969).
- 17) K. Aramaki, *Actions and Applications of Corrosion Inhibitors* (Revised and Enlarged Edition), p.17, Tokyo, Japan Association of Corrosion Control (2017).
- 18) K. F. Khaled, K. Babić-Samardžija and N. Hackerman, *Electrochim. Acta*, **50**[12], p.2515 (2005).
- 19) S. Satoh and H. Fujimoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**[12], p.7323 (2011).
- 20) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **67**, p.346 (2018).

(Manuscript received June 7, 2018;
in final form August 23, 2018)

要 旨

デカメチレンイミン ($\overline{\text{CH}_2}_{10}\text{NH}$) は C-N-C 結合角が環の歪によって 120° 近くに変形した N 原子の π -電子化した非共有電子対のために有効なインヒビターであることが提唱されている。本報において、この sp^2 混成軌道構造の N 原子が軟らかい塩基に分類され、裸の Fe 表面が軟らかい塩基に属するために、安定な化学吸着結合を作り、その結果、高い抑制効果をもたらすものと結論する。

キーワード デカメチレンイミン, π -結合性非共有電子対, 環の歪, sp^2 混成軌道構造, HSAB 則, 軟らかい酸-軟らかい塩基相互作用, 安定な化学吸着結合, 腐食抑制率