銅の腐食に対するアニリン p -置換体の腐食抑制作用

関川 清*, 小松山 守**

**茨城大学工学部物質工学科

Corrosion Inhibition Action of p -Substituted Anilines for Corrosion of Copper

Kiyoshi Sekigawa* and Mamoru Kobiyama**

** Department of Material Science, Faculty of Engineering, Ibaraki University

Polarization of copper has been carried out in each of solutions of nitric acid added several p -substituted anilines. The addition of the p -substituted anilines makes the values of the corrosion potential E_{corr} (V) noble in the following order : +0.01(aminophenol) > -0.02(aniline) > -0.06(nitroaniline) = -0.06(chloroaniline) > -0.10(aminobenzoic acid) > -0.12(benzamide) > -0.17(no addition). The E_{corr} values are heightened by electron-donor substituents and lowered contrary by electron-acceptor substituents. The values of corrosion current density i_{corr} (A/cm²) are reduced by the addition of the p -substituted anilines and the i_{corr} values are in the following order : 1.3×10^{-5} (nitroaniline) < 2.5×10^{-5} (benzamide) < 4.0×10^{-5} (no addition) = 4.0×10^{-5} (aminobenzoic acid) < 4.5×10^{-5} (chloroaniline) < 1.8×10^{-4} (aniline). The data show that the electronic-attractive substituent effect is large in the order $\text{NO}_2 > \text{CONH}_2 > \text{COOH} > \text{Cl}$ and the order agrees with that of the corrosion inhibition effects of the substituted anilines. The *ab initio* 3-21G molecular orbital calculations for the p -substituted anilines were carried out. The electronic charges on the atoms of the substituted anilines show that there are a possibility of two adsorption forms for the substituted anilines on the copper atoms. The one of adsorptions is caused by the benzene ring of the substituted anilines and another is by the substituents. The values of E_{corr} are heightened by the increase of negative electronic charge of the benzene ring. The large negative charges on the substituents result in the smaller values of i_{corr} .

Key words : corrosion inhibition, substituent effect, p -substituted anilines, polarization curves, corrosion potential and current density, structure of adsorption

1. 緒 言

銅の防食の研究は古くから極めて多くの防食剤について研究されている。無機及び有機系防食剤の腐食抑制及びその機構についての研究が紹介されている¹⁾。アニリン置換体については鉄に対する N-置換アニリンの防食効果の解明が²⁾、8 種のアニリン置換体の鉄に対する腐食抑制の研究³⁾などがある。この Vosta らの研究では塩酸中での鉄の腐食減量の減少でアニリン置換体の防食性が示されている。さらにアニリン置換体の HOMO のエネルギーを最も初期の分子軌道法の Hückel 法で計算

し、アニリン分子の N 原子の電子密度と腐食抑制効果が比例することが示されている。最近行われた研究で、アニリン置換体について分子軌道法 CNDO/2 法による計算を行い、Vosta らの測定した腐食速度(K)³⁾と電子密度、原子分極率、フロンティア電子密度などの関連を表す式が求められた^{4), 5)}。

以上の研究で使用された分子軌道法は方法が古く、しかも信頼度が低い。そこで我々は以上の計算より信頼度の高い *ab initio* 分子軌道法の 3-21 G***法計算で、アニリン置換体の電子密度を求め、この置換体の腐食抑制

* 〒310 水戸市新荘 1-5-33 (1-5-33, Shinso, Mito, 310 Japan)

** 〒316 日立市中成沢 4-12 (4-12, Nakanarusawa, Hitachi, 316 Japan)

*** 3-21G 法。G は Gauss 関数で G で原子軌道 (AO) を扱う方法。原子の最も内側の AO を 3 個の G、中間の AO を 2 個の G、最外側の AO を 1 個の G で扱う。この G の数を略して 3-21 G と書く。

Fig. 1 Polarization curves of 99.99% copper in each of HNO_3 solutions without additives (over figure) and added aniline (under figure). E_{corr} and i_{corr} are respectively corrosion potential and corrosion current density in every figures.

効果との関係を求めた。さらに銅表面上の置換体の吸着状態の推定も試みた。置換体の腐食抑制効果は分極曲線と、銅についての腐食減量試験で明らかにし、そのデータを基にして置換体の吸着エネルギーも求めた。置換体の銅表面上の吸着は ATR スペクトルにより確認した。本論文では主としてアニリン置換体の分極測定と 3-21 G 法計算に基づく置換体の銅表面上の吸着状態の推定について報告する。

2. 実験方法

市販の純度 99.99% の銅インゴットから $15 \times 10 \times 13$ mm の大きさの試片を切り出し、耐水性研磨紙で各試料表面に水を流しながら、試料面の表裏を研磨した。次にその試片をアセトン液中で 30 分間超音波洗浄し、その後 2 M* の水酸化ナトリウム水溶液中に試片を 2 分間浸漬後、水道水で試料表面を十分に洗浄し、さらに 1 M 硝酸水溶液中で 1 分間試料表面を活性化した。続いて試片を水道水、さらにアセトンで表面を洗浄しデシケータ

Fig. 2 Polarization curves of 99.99% copper in each of HNO_3 solutions added *p*-nitroaniline (over figure) and *p*-benzamide (under figure).

中で乾燥後実験に用いた。ポテンシオスタット（北斗電工 HA-305）を用い電解槽中で 0.5 M 硝酸中で、 N_2 ガスをたえず流して液中の酸素を脱気しつつ停電位分極測定を行った。電子式恒温水槽（Thomas T-105）で液温を $25 \pm 0.002^\circ\text{C}$ に制御した。5 種のアニリン置換体の各々の $5 \times 10^{-3}\text{M}$ をエタノール 10 ml に溶かし、エタノールとアニリン置換体混合物を作り、この液と 0.5 M 硝酸水溶液の 500 ml とを混合し腐食液として分極測定した。腐食液に添加した抑制剤はアニリン及びその置換体で、置換基は NO_2 、 CONH_2 、 COOH 、 Cl 及び OH 基である。ここで OH 基以外の置換基は、これらが結合しているベンゼン環から電子を引き抜く性質の電子受容基で、 OH 基は NH_2 基と同様にベンゼン環に電子を与える電子供与基である。本研究の目的はこれらの電子移動の大きさや、方向が異なる置換基作用と腐食抑制作用との関係を明らかにすることである。

3. 実験結果及び考察

アニリン置換体を添加した硝酸溶液における銅の定電位分極曲線を Fig. 1 ~ 4 に示す。各曲線のターフェル線の交点から腐食電位 (E_{corr}) 及び腐食電流密度

* 1 M = 1 mol dm^{-3}

Fig. 3 Polarization curves of 99.99% copper in each of HNO_3 solutions added *p*-aminobenzoic acid (over figure) and *p*-chloroaniline (under figure).

(i_{corr}) を求めた。 E_{corr} (V 単位) は次の順に貴である。 $+0.01$ (アミノフェノール: 置換基 OH) > -0.02 (アニリン) > -0.06 (ニトロアニリン: 置換基 NO_2) $= -0.06$ (クロロアニリン: 置換基 Cl) > -0.10 (アミノ安息香酸: 置換基 COOH) > -0.12 (ベンズアミド: 置換基 CONH_2) > -0.17 (無添加)。これらの値はアニリン及びその5種類の置換体はいずれも E_{corr} の値を貴の方向に上げ、防食効果があることを示している。電子供与基の OH 及び NH_2 基は防食効果が大である。 NO_2 , COOH などの電子受容基を持つ置換体は、電子供与基を持つ置換体より防食効果が小である。この事は分子内電子移動について次の事を示している。アミノフェノールは OH 及び NH_2 基と2個の電子供与基を持ち、これらの基から供与された電子はベンゼン環に蓄えられる。アニリンは NH_2 基1個を持っており、ベンゼン環に蓄えられる電子の量はアミノフェノールより小である。 NO_2 , COOH 基などの電子受容基は、ベンゼン環の炭素原子から電子を吸引し、O 原子に電子が蓄えられる。その分だけベンゼン環内の電子の量は NH_2 基などに比べて少なくなる。 E_{corr} の値はベンゼン環に電子を多量に持つ置換体ほど防食効果が大であることを示してい

Fig. 4 Polarization curves of 99.99% copper in the HNO_3 solutions added *p*-aminophenol.

る。アニリン置換体のベンゼン環が銅原子と弱い化学結合を作り、ベンゼン環内の電子が多いほど化学結合が強く、防食効果が大となると考える。

i_{corr} の値は次の順に大である (A/cm² 単位)。 1.8×10^{-4} (アニリン) $= 1.8 \times 10^{-4}$ (アミノフェノール) $> 4.5 \times 10^{-5}$ (クロロアニリン) $> 4.0 \times 10^{-5}$ (アミノ安息香酸) $= 4.0 \times 10^{-5}$ (無添加) $> 2.5 \times 10^{-5}$ (ベンズアミド) $> 1.3 \times 10^{-6}$ (ニトロアニリン)。これらの値は次の事を示している。アニリン置換体無添加の i_{corr} の値と比べて、電子供与基の NH_2 , OH 基をそれぞれ持つアニリン、アミノフェノールは i_{corr} の値を増大させ、銅に対して腐食を増進させる作用がある。これに反して電子受容作用の NO_2 , CONH_2 基をそれぞれ持つニトロアニリン、ベンズアミドは i_{corr} の値を減少させ、銅の腐食を抑制する。電子受容作用が NO_2 , CONH_2 基より小の COOH 及び Cl 基をそれぞれ持つアミノ安息香酸及びクロロアニリンは、アニリン置換体無添加の i_{corr} とほぼ同じ i_{corr} の値を示す。この傾向は置換体の E_{corr} の値についての傾向と逆である。その原因は次のように考える。置換体に蓄えられている電子が銅原子と弱い化学結合を起こし、その電子の量が銅の腐食速度を支配する。従って NH_2 , OH 基を持つ化合物は置換基部分に電子が不足しているので、銅の腐食を促進する。 NO_2 , CONH_2 基などの基は電子吸引力が大で、それぞれ O 原子に強く電子を吸引し、O 原子が銅原子と強い化学結合を起こして銅の腐食を抑制する。 E_{corr} と i_{corr} の値と置換基作用との関係から、アニリン置換体の防食作用につき次の結論を得る。ベンゼン環が銅原子上に吸着し、ベンゼン環の電子の量の大小と E_{corr} の値の貴、卑とはほぼ比例する。置換基が銅原子上に吸着し、置換基部分の電子の量の大小と、 i_{corr} の値の大小とはほぼ反比例する。

アノード曲線について、無添加の場合の曲線と比べて、ベンズアミド及びアミノ安息香酸についての曲線は、共に活性態部分の曲線の傾斜が緩く、アノード溶解

Fig. 5 The correlation between the substituent constants and the corrosion current densities for the *p*-substituted anilines.

電流が増大している。他の置換体及びアニリンについての曲線は無添加の曲線の形、位置はほとんど同じで変化はない。カソード曲線はベンズアミド及びアミノ安息香酸の電流停滞による曲線の形及び位置は無添加のそれとほとんど全く同じである。他の置換体及びアニリンについての電流停滞位置の曲線の傾斜は、無添加の場合と比べていずれも緩く、カソード反応が活発に起きていることを示している。アノード及びカソード曲線につき、ベンズアミド及びアミノ安息香酸のみが他の置換体と異なる形を示している。その理由は次のように考える。

ベンズアミド及びアミノ安息香酸の置換基はそれぞれ CONH_2 、 COOH である。これら置換基の共通点は $\text{C}=\text{O}$ 結合を持っており、 NH_2 、 OH 基は電子供与基である。これらの基はそれぞれ $\text{C}=\text{O}$ 結合の O 原子へ電子を送り出し、 O 原子に電子が蓄えられる。すなわち CONH_2 、 COOH 基は共に一つの基の中に電子供与性と電子吸引力と両方の部分の基がある。他の置換基はすべての電子の移動性について一種の置換基のみしかない。この事がベンズアミド及びアミノ安息香酸の分極曲線が他の置換体の曲線と異なる原因となる。

次にアニリンの分極曲線と他の置換体の分極曲線を比べてみる。アノード曲線の分極曲線のターフェル範囲に近い電流密度 10^{-2} A 以下の電流密度範囲の形を比較すると、いずれの曲線もほとんど同じ形で、曲線の傾斜は全く同じと言ってよく、アノード反応への置換基の影響はほとんど見られない。カソード曲線については曲線の傾斜について、置換基による差がはっきり現れている。電子供与性の OH 基の曲線の傾斜はアニリンのそれとはほとんど一致して比較的急である。ところが電子受容性の NO_2 、 CONH_2 、 COOH および Cl 基についての曲線の傾斜はいずれもアニリンの曲線の傾斜より緩くなっている。これらの基の中で置換基作用が最強の NO_2 基に

Fig. 6 The numbering of atoms in aniline and the substituents.

ついては曲線の傾斜は最も緩く、 NO_2 基はカソードに電子を与えカソード反応を活発にする。電子受容基のカソード曲線の傾斜がアニリンの曲線の傾斜より緩くなることは、これら置換基の E_{corr} の値がアニリンのそれより卑となり、 i_{corr} の値は小となる。この事が前述したように、電子受容基を持つ置換体は E_{corr} の値からアニリンより防食性は減少するが、 i_{corr} の値については防食性を増す原因となる。腐食液へのアニリン *p*-置換体の添加は、分極線のターフェル領域において、アノード反応にはほとんど影響を与えず、カソード反応に影響を与えカソードインヒビターとして作用する。 i_{corr} の値は置換基とベンゼン環間の相互作用が大きいほど腐食抑制効果がほぼ大である。この事を定量的に示すため、置換基の作用の大きさを表す置換基定数 σ と分極曲線から得られた i_{corr} の値の関係を考察する。 σ の値は文献⁶⁾ の値を用い、次の通りである。0.83(NO_2)、0.62(CONH_2)、0.59(COOH)、0.30(Cl)、-0.30(OH) であり、アニリンの σ 値を基準として 0.0 とする。これらの値で符号が正は電子吸引力、負は電子供与性を表す。Fig. 5 に σ と i_{corr} の関係を示す。この図から両値はほぼ比例することがわかる。さらに σ の正負の符号に無関係に σ の絶対値の大きさと i_{corr} の値の大きさはほぼ比例する。 i_{corr} の値の大きさから、 σ の値の大ほど、すなわち置換基効果の大ほど腐食抑制効果が大きであると言える。

4. 分子軌道法計算

4.1 電荷分布と置換基効果

本実験で扱ったアニリン及びその置換体分子の各原子の電荷を 3-21 G 法で計算し、各置換基の電子吸引、供与の性質の電荷分布への影響を定量的に示す。分子軌道法計算を行うには各分子構造の実測データが必要でそれらは文献の値を用いた。アニリン⁷⁾、*p*-ニトロアニリン ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}_2$)⁸⁾、*p*-アミノフェノール ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$)⁹⁾、*p*-アミノ安息香酸 ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$)¹⁰⁾。ただし、*p*-クロロアニリン ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$) 及び *p*-フェニ

Table 1 Distribution of electronic charges on the atoms in the p-substituted anilines (unit in e)

	Substituent	C ₁	C ₄	C ₁ -C ₆ *	NH ₂ (at C ₁)	H(Ring)**
NH ₂ C ₆ H ₅ :H ₄ (acceptor)	+0.2368	+0.4096	-0.2155	-0.8329	-0.3443	+0.9406
NH ₂ C ₆ H ₄ NO ₂ :NO ₂	-0.2710	+0.1683	+0.0635	-0.1287	-0.0210	+0.4207
NH ₂ C ₆ H ₄ COOH:COOH	-0.0707	+0.1605	-0.0208	-0.2576	-0.0336	+0.3618
NH ₂ C ₆ H ₄ Cl:Cl (donor)	-0.0726	+0.4211	-0.1717	-0.6615	-0.3246	+1.0586
NH ₂ C ₆ H ₄ NH ₂ :NH ₂	-0.2308	+0.4087	+0.2316	-0.4341	-0.3426	+1.0072
NH ₂ C ₆ H ₄ OH:OH	-0.3151	+0.4087	+0.2316	-0.4341	-0.3426	+1.0072

*Total charge from the C₁ to C₆ atoms

**Total charge of the H atoms bonding with the C atoms

レンジアミン (NH₂C₆H₄NH₂) のデータは見当たらないので、これらの置換基のベンゼン化合物の分子構造データ¹¹⁾から、置換基とベンゼン環との結合距離のデータを用いた。ベンズアミドの分子構造データは見当たらないのでこの分子については計算は行わなかった。フェニレンジアミンを扱う理由は NH₂基は作用が極めて大で、他の置換基と比較するためである。以上の分子につき Fig. 6 に示す原子につき、計算で得られた電荷に基づいて置換基効果や、原子の電荷の違いを Table 1 に示す。この表で+は電子供与（放出）、-は電子受容（吸引）していることを示す。ただしこの電荷は各電子につき 1s, 2s, 2p 軌道のすべての電子密度の総和から求めたものである。ここで問題なのは NH₂部分の N 原子の電荷が-符号で電子を吸引していることである。先に述べたように NH₂基は電子供与性であることと矛盾する。この矛盾は次に述べる原因による。置換基のベンゼン環の C=C 二重結合を通じて (π 電子系について) の効果は π 電子及び孤立電子対電子の相互作用による共鳴効果が主である。アニリンの π 電子だけ取り扱った簡単な分子軌道法計算では $Q(N_1) = +0.10e$, $Q(C_1) = -0.02e$ ¹²⁾, ニトロベンゼンでは $Q(N_4) = +0.59e$, $Q(O) = -0.42e$ ¹²⁾ で、NH₂基はベンゼン環に対して電子供与性、NO₂基は電子吸引性であることがわかる。我々の計算では二重結合を作っている π 電子と、一重結合を作っている σ 電子とのそれぞれの電荷は表せないで、Table 1 で置換基の影響が分子のどの原子まで及ぼしているかということで、置換基効果とその大きさを検討する。その基準としてアニリン分子での電荷をとる。

まず置換基だけの電荷を比較する。その基準としてアニリンの C₄ 原子に結合している H₄ 原子の電荷 +0.2368e をとる。これは H 原子から 0.2368 個分の電子が C₄ 原子へ供与されていることを示す。電子受容基として NO₂, COOH, Cl 基の各置換基部分の電荷はそ

れぞれ -0.2710e, -0.0707e, -0.0726e で H₄ 原子の電荷の供与性と逆傾向であり、いずれの置換基も電子吸引力であることがわかる。さらにその作用の大きさは NO₂ 基が最大でそれは置換基定数 σ^6 が 0.83(NO₂), 0.59(COOH), 0.30(Cl) で σ の値が NO₂ 基が最大なことと一致する。次に電子供与基の NH₂, OH 基についての電荷はそれぞれ -0.2308e, -0.3151e でこれらの基の一重結合については電子吸引力（誘起効果）で、その大きさは OH > NH₂ > Cl, 二重結合については共鳴効果を持つ電子供与性で、その大きさは NH₂ > OH > Cl であることが有機化学の分野で知られている。したがって Table 1 の電荷の値は有機化学の常識と一致している。

アニリンの NH₂基が結合している C₁ 原子の電荷に、置換基がどのように影響しているかを見るため、置換基の C₁ 原子の電荷への大きさの影響を比較する。Table 1 からアニリンの C₁ 原子の電荷は +0.4096e, これに対して電子受容基の NO₂, COOH, Cl 基はそれぞれの C₁ 原子の電荷は +0.1683e (NO₂), +0.1605e (COOH), +0.4211e (Cl) である。これらの数字は電子吸引力が大ほど+電荷が小、つまり C₁ 原子から置換基への電子移動が、すぐ隣同志間原子だけでなく C₁ 原子から遠くにある数個の C 原子からも置換基へ電子が流れ込むため、C₁ 原子の電子供与が小であることを示している。つまり置換基効果の大きさの現れとして、電子移動が C₁ 原子から遠くにある数個の C 原子にまで及んでいる。電子供与基の NH₂, OH 基では C₁ 原子の電荷はいずれも +0.4087e で、アニリンの電荷 +0.4096e とほとんど同じである。すなわち NH₂, OH 基は C₁ 原子以外の C 原子への影響は少である。

次に置換基が直接結合している C₄ 原子の電荷の置換基の影響を検討する。アニリンの C₄ 原子の電荷は -0.2155e, NO₂ 基については +0.0635e, COOH 基は

Fig. 7 The schematic diagram of charge transfer in the aniline molecule and the orbital structure of the adsorption of aniline on the copper plane.

$-0.0208e$, Cl 基では $-0.1717e$ である。この傾向は置換基の電子吸引性が大ほど置換基が C_4 原子から多量に電子を吸引していることを示している。この事はこれらの基の置換基数 σ の大きさの順とよく一致し、 C_4 原子の電荷の大きさは置換基効果をよく説明できる。一方、電子供与基の NH_2 , OH 基についての C_4 原子の電荷はいずれも $+0.2316e$ でこれは先に述べたこれらの誘起効果を表している。

置換基ベンゼン環の電子移動の現れとして、ベンゼン環の C_1 - C_6 原子の電荷の総和を Table 1 について比較する。アニリンでは電荷の総和は $-0.8329e$, $-0.1287e$ (NO_2), $-0.2576e$ ($COOH$), $-0.6615e$ (OH) で、置換基の電子吸引性が大ほどベンゼン環から置換基への電子吸引が大で、そのため NO_2 基では C 原子の負電荷の総和が最小となっている。これらの置換基の電荷の絶対値の小的順と置換基効果の大的順はよく一致し、上記の考えが正しいことが証明される。電子供与基の NH_2 , OH 基では C_1 - C_6 原子の電荷の総和はいずれも $-0.4341e$ でアニリンのその値 $-0.8329e$ よりはるかに負電荷が小さい。この事はこれら置換基の誘起効果の現れで、ベンゼン環から置換基への電子が移動するためと考える。

置換基の影響がアニリンの NH_2 基まで及んでいるか否かを見るため、この NH_2 基の電荷を各置換体について比べてみる。アニリンではその電荷は Table 1 から $-0.3443e$, $-0.0210e$ (NO_2), $-0.0336e$ ($COOH$), $-0.3246e$ (OH) で、電子吸引性が大的置換基ほどアニ

リンの NH_2 基中の N 原子の孤立電子対電子がベンゼン環を通じて置換基へ流れこみ、そのため NH_2 基の負電荷が小さくなっている。すなわち置換基の負電荷が小ほど σ の値が大で、 NH_2 基全体の電荷の大きさは置換基効果の大きさを表し、妥当であることが示される。電子供与基の NH_2 , OH 基については NH_2 基の電荷はいずれも $-0.3426e$ であり、アニリンのその値とほとんど同じである。これら二種の置換体はアニリンの NH_2 基までほとんど影響を与えていないことがわかる。

最後にアニリンのベンゼン環に結合している H_2 , H_3 , H_5 , H_6 原子の電荷の総和への置換基の影響を調べる。アニリンではその値は $+0.9406e$, $+0.4207e$ (NO_2), $+0.3618e$ ($COOH$), $+1.0586e$ (Cl) で、置換基効果の大きさと比例関係は見られないが、置換基効果が大きだと H 原子からの電子供与は小である。すなわち置換基への電子供与はベンゼン環の C 原子が主であることがわかる。 NH_2 , OH 基については全 H 原子の電荷総和はアニリンのそれとほとんど同じで、ベンゼン環の H 原子へは置換基効果はほとんど及ぼされてない。

4.2 アニリン置換体の銅表面上の吸着状態

以上述べたアニリン置換体の電荷分布と置換基効果との関係を基にして、防食剤としてのアニリン置換体の銅電極上の吸着状態を推定する。

(a) アニリン

アニリンは Fig. 7 に示すように N 原子に孤立電子対があり、その 2 個の電子のうち 1 個はベンゼン環に供与され、ベンゼン環は電子が多くなり、N 原子は正電荷となる。単独の Cu 原子の原子軌道は 3d, 4s 軌道にそれぞれ 10 個、1 個の電子が存在している。N 原子は 2s, 2p 軌道が混ざった sp^2 混成軌道を作って H 原子と結合して NH_2 部分を形成する。一方 Cu 原子は 3d 軌道と 4s 軌道との d-s 混成軌道は作らないので¹³⁾, Fig. 7 に示すように Cu 原子についての外側にある軌道は 3d 軌道と、図に円で示した 4s 軌道について考えればほぼ十分である。本実験で行った分極測定でのアノードでは Cu^{2+} に近い状態になっている。そしてアニリンと Cu^{2+} 原子との結合は次の二通りが考えられる。その一つはアニリンの電子の多い部分、すなわちベンゼン環に余分にある電子を、電子が不足している Cu^{2+} 原子の 4s と 3d 軌道に与えて、弱い化学結合を作る。これがアニリンの銅電極上の吸着状態となると考える。Fig. 7 で Cu-Cu 結合距離は $3.615 \text{ \AA}$ ¹⁴⁾ であり、アニリン分子については C_1 - N_1 距離は約 $1.43 \text{ \AA}$ ¹⁵⁾, C_1 - C_2 及び C_2 - C_3 距離は $1.395 \text{ \AA}$ ¹¹⁾ であるので、Fig. 7 の N_1 原子から H_4 原子までの距離は $5.31 \text{ \AA}$ となる。したがってアニリン分子 1 個が銅表面上に吸着するとき、1 個のアニリン分子は少なくとも 9 個の Cu 原子を単位とした面上に吸着すると考え

Fig. 8 The schematic diagram of charge transfer in the *p*-nitroaniline molecule and the orbital structure of the adsorption of *p*-nitroaniline on the copper plane.

る。他の一つのアニリンの銅表面上の吸着は、カソード面上で分極測定するとき、腐食液中には O_2 は極めて少ないと考えられるので、Cu 原子はイオン化していない Cu の状態になっている。この原子上にアニリンの NH_2 部分の N^+ 原子が接近し、Cu 原子の 4s 軌道の電子を引き抜き、カソード上の電子を少なくするため Fig. 1 で示した強い電流停滞を起こす。

(b) *p*-ニトロアニリンの吸着

Fig. 8 に示すように *p*-ニトロアニリンは 2 個の O 原子に負電荷が多く集まっており、 NH_2 と NO_2 の 2 個の N 原子はそれぞれ正電荷になっている。したがって *p*-ニトロアニリンの銅表面上の吸着は NH_2 の N^+ 原子と 2 個の O 原子とによることと、ベンゼン環の吸着が考えられる。アノード上の O 原子の吸着は Fig. 8 の破線を引いた Cu^{2+} 原子を 2 個の O 原子が真上から 1 個の銅原子をはさむようにして、 Cu^{2+} 原子が電子を吸引して弱い化学結合を作ると考えられる。もう一つの吸着は 2 個の Cu^+ 原子間の中央上の NO_2 中の N^+ 原子があり、2 個の O 原子がそれぞれ近くの Cu^{2+} 原子に電子を与えて Cu^{2+} 原子の 4s 軌道に電子が入り、 NO_2 , Cu^{2+} 間に弱い化学結合を作り吸着する。さらにアニリンの吸着と同様に、ベンゼン環の銅表面上の吸着がある。この場合 Table 1 の C_1 - C_6 の負電荷はアニリンより少ないので、吸着はアニリンより弱い。さらにカソード上では上記の NO_2 による吸着型ではカソード上に吸着し、カソードに電子を与えてカソード反応を促進する。

(c) *p*-ベンズアミドの吸着

Fig. 9 The schematic diagram of charge transfer in the *p*-benzamide molecule and the orbital structure of the adsorption of *p*-benzamide on the copper plane.

この分子の電荷分布を Fig. 9 に示す。この分子は 2 箇所に NH_2 基があり、それらのいずれについても N 原子の孤立電子対は電子を供与する。これと逆に $C=O$ 部分の O 原子は電子を C 原子および N 原子から吸引し、図中に示した矢印のように π 電子の移動が考えられる。この分子全体の縦方向の大きさはだいたい *p*-ニトロアニリンと同じくらいなので、*p*-ベンズアミドの銅表面上の吸着は少なくとも Cu 原子 9 個が必要と考えられる。カソード上では O 原子による電子供与と、アノード上では O 原子及びベンゼン環から Cu^{2+} 原子への電子供与の 2 種が考えられる。O 原子の位置は Cu^{2+} 原子の真上にある構造が最も吸着が強く、2 個の Cu^{2+} 原子間に O 原子がある構造も Cu^{2+} 原子に電子をそれぞれ供与し得るから、この構造も考え得る。

(d) *p*-アミノフェノールの吸着

以上では電子受容基について述べたが、電子供与基を持つ *p*-アミノフェノールの吸着につき考える。この分子の π 電子系の電荷分布は Fig. 10 に示すように、 NH_2 基の N 原子及び O 原子の 2 組の孤立電子対のうち 1 組の電子対がベンゼン環に電子を供与し、その影響でベンゼン環の C 原子の π 電子が、次々に図の矢印のように移動する共鳴効果により、ベンゼン環に負電荷が集まる。それと同時に O 原子は一重結合を通じて隣の H 原子から電子を吸引して O^- になる。しかし O 原子の孤立電子はベンゼン環へ供与されて、いくぶん O^+ になる。*p*-アミノフェノールの銅表面状の吸着部分は 2 箇所、

Fig. 10 The schematic diagram of charge transfer in the p-aminophenol molecule and the orbital structure of the adsorption of p-aminophenol on the copper plane.

O⁺原子とベンゼン環が考えられる。この吸着機構は(a)で述べたアニリンの機構と同じと考える。カソード上の吸着はO⁺原子による。カソード上では電子が不足しFig. 4の電流停滞を示す。

5. 結 論

硝酸溶液にアニリン及びその5種の置換体のそれぞれの 5×10^{-3} M ずつを添加した液中での銅の分極測定を行い、分極曲線から E_{corr} 及び i_{corr} の値を求めた。アニリン及びその置換体の添加により E_{corr} の値は無添加の場合より貴方向に上昇し、置換体の添加は銅に対して防食効果を示す。 i_{corr} の値は添加により減少し、これも防食効果を示す。*ab initio* 分子軌道法 3-21G 法での計算で添加物の分子中の各原子の電荷を求め、その電荷の置換基効果への影響を明らかにした。その電荷の値を基にアノード及びカソードとしての銅表面上のアニリン置換体の吸着構造及びそれと置換基効果との関係を明らかにし次の結論を得た。

1) E_{corr} (V 単位) の値は次の順に貴でいずれも防食性を増す。 $+0.01$ (アミノフェノール) > -0.02 (アニリン) > -0.06 (ニトロアニリン) $= -0.06$ (クロロアニリン) > -0.10 (アミノ安息香酸) > -0.12 (ベンズアミド) > -0.17 (無添加)。電子供与基は E_{corr} の値がより貴、電子受容基はその値がやや卑。

2) 以上の結果は置換体のベンゼン環が銅表面上に吸着し、ベンゼン環の負電荷が多いほど E_{corr} の値を貴にする。

3) i_{corr} の値は次の順に小である (A/cm²単位)。

1. 3×10^{-6} (NH₂C₆H₄NO₂) $< 2.5 \times 10^{-5}$ $< (\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-CONH}_2) < 4.0 \times 10^{-5}$ (NH₂C₆H₄COOH) $= 4.0 \times 10^{-5}$ (無添加) $< 4.5 \times 10^{-5}$ (NH₂C₆H₄Cl) $= 1.8 \times 10^{-4}$ (NH₂C₆H₄OH) $= 1.8 \times 10^{-4}$ (NH₂C₆H₅)。電子供与基は無添加の場合より腐食を増進し、電子受容基は腐食を抑制する。アニリンの i_{corr} の値を基準にとれば置換基作用のほとんど腐食抑制作用が大である。

4) ベンゼン環のC₁-C₆原子の電荷の総和は置換基効果の伝達の度合いを表しており、置換基効果のほとんど遠くにあるC原子からも電子を吸引してC原子の電荷を小にしている。 $-0.1287e$ (NO₂) $< -0.2576e$ (COOH) $< -0.6615e$ (Cl) $< -0.8329e$ (アニリン)。この大の順に E_{corr} の値はほぼ貴である。

5) p-ニトロアニリンの銅表面上の吸着は二通り考えられる。一つは置換体のベンゼン環により、他は置換基によるものである。ベンゼン環の負電荷の多いほど E_{corr} の値を貴にする。その作用は電子供与基が大、電子受容基が小である。置換基がカソード上に吸着し、置換基に負電荷が多いほどカソード反応を促進し i_{corr} の値は小となり、腐食抑制作用が大となる。その事は電子受容基の置換基作用がほとんど i_{corr} の値は小となることを示す。

(Manuscript received April 26, 1994 ; in final form September 8, 1994)

文 献

- 1) 能登谷武紀：防食技術, **27**, 661 (1978).
- 2) 荒牧国次：防食技術, **28**, 77 (1979).
- 3) Jan Vosta, Jaroslav Eliasek and Petr Knizek : *Corrosion*, **32**, 183 (1976).
- 4) P. G. Abdul-Ahad and S. H. Al-Madfa : *Corrosion*, **45**, 978 (1989).
- 5) 関川 清：材料と環境, **42**, 37 (1993).
- 6) 井本 稔：新化学序説 (第2版), 化学同人.
- 7) O. Kennard and D. G. Watson : *Molecular Structures and Dimensions*, Crystallographic Data Centre, Cambridge, (1972).
- 8) J. Donohue and K. N. Trueblood, *Acta Cryst.*, **9**, 960 (1956).
- 9) C. J. Brown : *Acta Cryst.*, **4**, 100 (1971).
- 10) D. C. Craig, E. T. Pallister, and N. C. Stephenson : *Acta Cryst.*, **27**, 1163 (1971).
- 11) L. E. Sutton : *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, The Chemical Society, (1958), (1965).
- 12) 原田義也：量子化学, 裳華房, 321, 322 (1978).
- 13) 日本化学学会編：化学総説 無機量子化学, No. 13, 169 (1991).
- 14) 小間 篤, 八十克道, 塚田 捷, 青野正和：表面物性工学ハンドブック, 丸善, p. 559 (1987).
- 15) 日本化学会編：化学便覧 基礎編, 改訂3版, 丸善, p. 1225 (1984).