研究論文

脂肪族カルボン酸の解離とアルミニウムの
腐食抑制の考察

関川 清*・小檜山 守*

A consideration of dissociation of aliphatic carboxylic
acids and corrosion inhibition for aluminum

Kiyoshi SEKIGAWA* and Mamoru KOBIYAMA*

Bond dissociation energies, ΔH , have theoretically been evaluated for the four aliphatic carboxylic acids by use of the molecular orbital method (6-31 G). The calculated values of ΔH are as follows: 383 kJ/mol for formic acid, 466 kJ/mol for acrylic acid, 469 kJ/mol for acetic acid and 480 kJ/mol for propionic acid, each of which agrees well with the experimental ones. The aliphatic carboxylic acids having small values of ΔH dissociates easily. The order of the values of ΔH is in formic acid < acrylic acid < acetic acid < propionic acid, in agreement with that of values of pK_a for the acids. The values of ΔH describes that the strong acid easily dissociates the H atom in COOH group of the acids. The order of magnitude of theoretical ΔH agrees well with that of the critical electric current density for pitting corrosion initiation, I_{corr} , suggesting that ΔH would become a measure of degree of corrosion inhibition of the carboxylic acids.

Keywords: theoretical evaluation of ΔH , bond dissociation energy ΔH , 6-31 G molecular orbital calculation, facility of dissociation, acid strength

(Received October 2, 1991)

1. 緒 言

我々は純アルミニウム単結晶の塩酸溶液中の分極において、その溶液への4種の脂肪族カルボン酸（カルボン酸と略記）添加は、単結晶面(100), (110)および(111)面の各面に対して、それぞれ腐食抑制効果があることを報告した¹⁾。その作用の基準としてアノード分極曲線から求めた孔食発生臨界電流密度 i_{corr} ¹⁾の大きさを取った。カルボン酸添加により i_{corr} は値を減じ、カルボン酸無添加および添加の i_{corr} の差, Δi_{corr} がアノード表面に生ずるピット被覆面積の減少の大きさ ΔS と比例することを示した¹⁾。さらに Δi_{corr} の大きさは扱ったカルボン酸の強度 (pK_a) と比例することを示した¹⁾。以上のほかアノード表面の顕微鏡観察からもカルボン酸の酸強度が大ほど、ピット面積および深さがカルボン酸無添加時に比べて著しく減少していることも認めた。なぜ強酸ほど

腐食抑制効果が大きいのか。本来、酸は腐食作用があるのに、なぜ逆に腐食抑制作用があるのか。以上のことを明らかにすべく、カルボン酸の解離を理論的に解析し、それと腐食抑制の機構を考察説明するのが本論文の目的である。

水溶液中で酸強度大とは、酸から H^+ イオンの解離が盛んに行われ、溶媒である H_2O 分子と結合して H_3O^+ イオンを作り、このイオンの濃度が大きいことである。それは酸からの H^+ イオンの解離の容易さに基因している。この根拠を明らかにすべく、カルボン酸の解離について分子軌道法に基づく計算を行い、上述の問題点の解明を試みた。

2. 計 算 方 法

一般に、ある酸 AH が解離して A^- と H^+ イオンになるとき、この解離エネルギーは AH と $(A^- + H^+)$ のエ

* 茨城大学工学部（日立市）。Faculty of Engineering Ibaraki University (Hitachi-shi, Ibaraki).

Fig. 1 Potential energies against reaction coordinates for (a) $\text{AH} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}^+$ and (b) $\text{RCOOH} \rightarrow \text{RCOO}^- + \text{H}^+$.

ンタルピー差 ΔH である。発熱反応の場合は Fig. 1(a) に示すとおりで ΔH は負の値であり、しかもその大きさは反応熱の大きさ（圧力一定）をも表わす。我々はこの ΔH の値を、カルボン酸 RCOOH およびその陰イオン RCOO^- について分子軌道法計算を行い、得られたデータから求めることを試みる。Fig. 1 の AH として我々が腐食抑制剤として用いた RCOOH 、 A^- は RCOO^- につきそれぞれのポテンシャルエネルギーを精密な分子軌道法計算で求めた。

分子軌道法計算はほとんどの場合、分子中の全電子について次のエネルギーを求める。(1)各電子につきすべての原子核の周囲を回転する運動エネルギー、(2)各電子につきすべての原子核からの引力、(3)すべての2電子間のクーロン反発力、(4)すべての2電子間の位置交換に要する交換エネルギー、(5)原子核間同士の反発エネルギーである。これらのうち(2)~(5)の和が分子中の電子についてのポテンシャルエネルギー E_p である。 RCOOH 、 RCOO^- についてこれらのすべてのエネルギーを求めた。 H^+ は電子がないので電子エネルギーはゼロである。以上のほかに(6)として RCOOH から H 原子が脱離するとき、 COOH 部分の OH 結合から電子1個が引き抜かれる。このエネルギーを考慮に入れる必要がある。それは RCOOH 分子からの電子1個の引き抜きのエネ

ルギーで、分子のイオン化ポテンシャル I_p に相当する。この I_p を(6)として用いた。その値は分子軌道法で理論的に RCOOH 分子の HOMO^* の値に相当する。上述の(2)~(5)のエネルギーの RCOOH と RCOO^- との差 (ΔE_p) に I_p (エネルギーは負符号) を差し引いて ΔH とした。計算に用いた分子軌道法はかなり精度のよい 6-31 G 法^{*2}を用いた。この方法の信頼性は、分子中の原子間結合距離、結合角はそれぞれ実測値に非常に近い値が得られることが証明されている^{2),3)}。

3. 計算結果および考察

3.1 結合解離エネルギー ΔH の算出

前報¹⁾で腐食抑制剤として用いた4種の RCOOH および RCOO^- につき、計算により得られた上記のエネルギー(2)~(5)を Table 1 に示す。この表で負符号は電子状態が安定なことや電子が原子核と引力的に作用していることを示している。正符号は反発作用があることを表す。(2)~(5)のエネルギーの総和 E_p はすべて RCOOH の方が RCOO^- より低く（絶対値大）、 $\text{RCOOH} \rightarrow \text{RCOO}^- + \text{H}^+$ の解離（気相解離に相当する）により生ずる RCOO^- は不安定であることを Fig. 1(b) に示す。得られた E_p の値の大きさは $\text{EtCOOH} > \text{CH}_2=\text{CHCOOH} > \text{MeCOOH} > \text{HCOOH}$ であることがわかる。すなわちすべての値の大きさは分子の大きさにほぼ比例する。Fig. 1(b)は $\Delta H > 0$ で吸熱反応である。したがって、カルボン酸のこの解離は ΔH の絶対値が小ほど解離しやすいことになる。

次に Table 1 のデータを用いて ΔH の算出を行う。まず、ギ酸から述べる。軌道エネルギーはすべて原子単位 (a.u.) で表す習慣で、Table 1 では a.u. 単位^{*3}で表した。 HCOOH 分子中には24個の電子があり、それからのすべてが H , C および O 原子核からそれぞれ引力を受けていて、そのエネルギーの総和 (Table 1 の(2)) は a.u. 単位で -397.09621 である。24個の電子がすべて分子中を自由に動き回り、それらの2個ずつが互に負電荷で反発し合い、さらに互に電子の位置を交換する可能性がある。これら2種の2電子間ポテンシャルエネルギーの和 (Table 1 の(3)+(4)) は 138.42770 である。さらに H , C , O の各原子核同士の反発エネルギーの総和 (Table 1 の(5)) は 70.00803 である。これらの値から HCOOH 分子

*1 Highest Occupied Molecular Orbital 最高被占軌道

*2 Gauss 分布関数 (G) を用いて、原子の核に近い内部の軌道に G を 6 個、中間部の軌道に G を 3 個、最外側軌道に G を 1 個を用いる。略して 6-31 G と記する。

*3 1 原子単位 (a.u.) = $2.6255 \times 10^3 \text{ kJ/mol} = 27.212 \text{ eV}$ 、1 eV = 0.03675 a.u.

Table 1 The various electronic energies in RCOOH and RCOO⁻ (in a.u.)

	Kinetic Energy (1)	Nucleic Attraction (2)	Two Electron Potential (3) + (4)	Nucleic Repulsion (5)	E _p (2) - (3 + 4 + 5)
HCOOH	188.57904	-397.09621	138.42770	70.00803	-188.66048
HCOO ⁻	188.08147	-388.56864	138.31119	62.16539	-188.09206
CH ₂ =CHCOOH	265.60889	-685.96632	257.00016	163.43634	-265.52982
CH ₂ =CHCOO ⁻	265.13932	-675.24328	257.02221	153.71934	-264.95174
MeCOOH	227.43753	-549.41872	201.40753	120.34818	-227.66301
MeCOO ⁻	226.97066	-499.72029	201.30452	111.33103	-227.08474
EtCOOH	266.76769	-713.58295	270.29421	176.69321	-266.59553
EtCOO ⁻	266.24479	-703.25818	270.42726	166.80285	-266.02807

中の電子についてのポテンシャルエネルギー E_p は (2) - {(3) + (4) + (5)} = -397.09621 + {138.42770 + 70.00803} = -188.66048 (a.u.) と求まる。Table 1 での E_p の値は電子の運動エネルギーの総和188.57904とほぼ同じ大きさで符号が逆であることがわかる。次に HCOO⁻ の E_p の求め方について述べる。この陰イオンはその中性分子と同じく24電子系である。分子軌道法でこのような陰イオンを扱う特徴は、直接結合にあずかっていない電子1個（陰イオンの性質を与える電子）は、分子中の各原子全体に関与し、O原子などの局所に関与する（非局所的）という局所的な扱いをしない。したがって、HCOO⁻ は24電子系で分子全体として負符号として扱い、O⁻ としては扱わない。HCOO⁻ の全電子のすべての引力エネルギー(2) (a.u. 単位) は -388.56864, 2電子間の反発, 位置交換エネルギーの総和(3) + (4) は138.31119, 核間反発力の総和(5) は62.16539である。したがって, E_p は -388.56864(2) - {138.31119(3+4) + 62.16539(5)} = -388.56864 + 205.25745 = -188.09206 (a.u.) と求まる。HCOO⁻ についても HCOOH と同様, 電子の総運動エネルギーは188.08147で, これはここで求めた E_p と値がほぼ同じで符号は逆である。

以上で得られたデータを用い ΔH を算出する。まず RCOOH と RCOO⁻ のそれぞれの E_p の差 (ΔE_p) を求める。ΔH は生成系から原系のエネルギーを差し引いて求める。すなわち HCOO⁻ の E_p の値から HCOOH のそれを差し引いて ΔE_p とする。ΔE_p = -188.09206 - (-188.66048) = 0.56842 (a.u.) と求まる。前述したようにこの値に HCOOH の I_p の値を差し引いて ΔH を得る。この I_p の値は分子軌道法計算の HOMO の値（エネルギーは負）として与えられる。ここで行った分子軌道法計算で各分子軌道のエネルギーはすべて出力されていて, 電子のつまった軌道（被占軌道）はエネルギーが負符号, 電子のない軌道（空軌道）はエネルギーは正符号である。得られた軌道エネルギーで符号が変わる所を

見い出せば, HOMO のエネルギーは容易に見い出せる。その値と実測値⁹⁾の絶対値を次に示す。I_p は電子ボルト eV 単位で表わす。ギ酸12.843(実測値11.50), アクリル酸10.86(実測値10.90), 酢酸12.442(実測値10.87), プロピオン酸11.617(実測値10.47)。I_p の計算値と実測値を比べると, アクリル酸は両値の一致はかなりよい。しかし他のカルボン酸では両値に約1 eV の差がある。これは I_p としては比較的大きな差である。しかし, 一般に分子軌道法計算で求めた I_p は実測値より大の傾向がある。そこで本研究では I_p の値は実測値を用いることにした。このようにしてギ酸の ΔH は最終的に ΔH (calc) = ΔE_p - I_p = 0.56842 - 0.42262 = 0.1458 (a.u.) = 382.798 kJ/mol となる。ΔH (calc) > 0 で吸熱変化であることを示している。ΔH の実測値⁹⁾は374 kJ/mol で, この値と比べて ΔH (calc) の誤差は382.798 - 374 = 8.798 (kJ/mol) = 0.00335 a.u. である。この値と計算の根拠となる E_p の値の比率は0.00335/188.66048 = 0.002% である。ΔH (exp) の値に比して, きわめて大の電子エネルギーを用いて求めた ΔH (calc) はよく一致していると言えよう。

以下同様に Table 1 の E_p の値を用いてアクリル酸, 酢酸, プロピオン酸の ΔH (calc) を求めた。その概略は a.u. 単位で次のようである。[アクリル酸] ΔE_p = 0.57808, I_p = 0.40057, ΔH (calc) = 0.57808 - 0.40057 = 0.17751 (a.u.) = 466.00 kJ/mol [酢酸] ΔE_p = 0.57827, I_p = 0.39947, ΔH (calc) = 0.57827 - 0.39947 = 0.17880 (a.u.) = 469.44 kJ/mol (実測値⁹⁾ ΔH (exp) = 442 ± 8 kJ/mol [プロピオン酸] ΔE_p = 0.56746, I_p = 0.38477, ΔH (calc) = 0.56746 - 0.38477 = 0.18269 (a.u.) = 479.65 kJ/mol (ΔH (exp)⁹⁾ = 458 kJ/mol) である。

以上をまとめると ΔH (calc) (kJ/mol) の大きさはギ酸 (382.79) < アクリル酸 (466.00) < 酢酸 (469.44) < プロピオン酸 (479.65) で, この大小の順はこれらの酸の Δi_{corr} の実測値¹⁾とまったく同じである。この関連を Fig. 2 に

Fig. 2 The correlation between ΔI_{corr} and $\Delta H \text{ (calc)}$ for aliphatic carboxylic acids adsorbed on the Al (100) and (110) planes.

示す。すなわち理論的に求めた結合解離エネルギー $\Delta H \text{ (calc)}$ の小ほど、カルボン酸から H^+ イオンを解離しやすく、酸強度が大、 Δi_{corr} が大で腐食抑制効果が大であることを理論的に解明できる。すなわち一般に H 原子を含む酸素酸の強度は、 H^+ イオンの解離のしやすさで決まる、という有機化学の初歩の常識をここに示すように電子エネルギーを精密に求めることにより、量子力学に基づく現代理論で証明できる。エンタルピーを量子力学に基づく分子軌道法で精密に求めるには、本研究で扱った E_p のほかに分子内のすべての結合について原子振動エネルギーを算出し、これと E_p との和をとるべきである。しかし、これはやや労力がかかりすぎるので、本研究では E_p で ΔH がかなり正確に求まることを示した。

3.2 $Q(\text{H})$ と ΔH の関連

以上のようにカルボン酸の強酸ほど $\Delta H \text{ (calc)}$ が小で COOH 部分の H 原子が解離しやすいことが証明できる。そのことは O-H 結合の H 原子が O 原子へ電子を放出し、H 原子の電子密度 $q(\text{H})$ が小ほど、H 原子の陽電荷 ($Q(\text{H})$) が大ほど、H 原子の解離が容易となり、酸強度が大になることが考えられる。この $Q(\text{H})$ (単位 e) については前報⁷⁾で報告したようにギ酸 0.4407 > アクリル酸 0.4308 ≈ 酢酸 0.4379 で、上記のことが大体証明できよう。これと同じことは、芳香族カルボン酸 (RCOOH の R がベンゼン環) の置換体につき、簡単な分子軌道法で求めた $q(\text{H})$ の小ほど酸性度が大である

ことが証明されている⁸⁾。

3.3 電子親和力、 I_p と ΔH の関連

Catalán ら⁸⁾は上記の芳香族カルボン酸置換体の酸強度を理論的に求め、実測値とよい関連があることを示した。この計算で芳香族カルボン酸 RCOOH (Arom) とその陰イオン RCOO⁻ (Arom) の両者の電子親和力^{*4} E_A の差、 $\Delta E = E_A(\text{RCOOH (Arom)}) - E_A(\text{RCOO}^- \text{ (Arom)})$ がほぼ ΔH に近い値を持つことを示している。この方法を我々の RCOOH および RCOO⁻ に適用し、 E_A を我々の計算で得た値を用いて ΔE を求める。 E_A は分子軌道法では LUMO^{*5} のエネルギーの大きさで求めることができる。6-31 G 計算で得た E_A (a.u. 単位) は次のとおりである。HCOOH (0.14593), HCOO⁻ (0.43627), CH₂=CHCOOH (0.09019), CH₂=CHCOO⁻ (0.29953), MeCOOH (0.14773), MeCOO⁻ (0.37879), EtCOOH (0.18051), EtCOO⁻ (0.38509) でいずれも陰イオンのほうが値が大である。これらの値から得られる ΔE はギ酸 (0.29034), アクリル酸 (0.20934), 酢酸 (0.23106), プロピオン酸 (0.20458) で、 ΔE の大小の順と $\Delta H \text{ (exp)}$ $\Delta H \text{ (calc)}$ のいずれの順とも一致しない。すなわち我々の扱ったカルボン酸では ΔE は ΔH の大小の順はうまく説明できない。しかし、RCOOH の E_A の順は次のとおりで、アクリル酸 < ギ酸 < 酢酸 < プロピオン酸、 Δi_{corr} ¹⁾ の順とよく一致する。 Δi_{corr} (10⁻⁶ A/cm²) の順はアクリル酸 (16) < ギ酸 (37) < 酢酸 (55) < プロピオン酸 (79)。 E_A の小ほど ΔH が小でカルボン酸は解離しやすく、腐食抑制作用と関連がある。 $\Delta H \text{ (calc)}$ の算出で ΔE_p と I_p の値の大小を比較してみる。 E_p の値の最大、最小の差は約 0.0109 a.u. = 28.61 kJ/mol、 I_p のそれは 0.0382 a.u. = 100.29 kJ/mol で I_p の方がはるかに値が大である。これはカルボン酸の解離の難易は、解離のとき RCOOH から電子 1 個を引き抜きやすいほど、 I_p の大ほど H^+ イオンを放出しやすいことを示している。 I_p の大きさの順は HCOOH > CH₂=CHCOOH > MeCOOH > EtCOOH で、 pK_a の値⁹⁾の小的順 (酸強度) とまったく同じである。

3.4 電子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの比較

Table 1 でいずれのカルボン酸についても、電子の運動エネルギー T とポテンシャルエネルギー E_p との大きさはほぼ同じで、符号が逆であることを先に述べた。Table 1 の (2) は、電子の全引力的エネルギーから T を差し引いて求めた。そこで T と E_p の大きさ (絶対値)

*4 分子に外部から電子 1 個を引き入れるに要するエネルギー。

*5 Lowest Unoccupied Molecular Orbital 最低空軌道

を比較して、どちらがより多く $\Delta H(\text{calc})$ に寄与しているかを検討する。ギ酸と酢酸については、 RCOOH , RCOO^- とともに $T < E_p$ の傾向があり、アクリル酸とプロピオン酸についてはいずれも $T > E_p$ で上記の2種の酸とは逆の傾向がある。その原因を考えてみる。アクリル酸とプロピオン酸では、アルキル基 R 中に、 $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{C}$ の結合を持っている。さらに CH_3 の構造は C 原子を中心に3個の H 原子が傘を開いたような立体的構造をしている。プロピオン酸の CH_2 の構造は2個の H 原子が分子平面に上下に結合している立体的構造である。アクリル酸の CH_2 , CH 部分はいずれも分子平面上で結合している平面構造である。 CH_3 , CH_2 の占める空間が大きく、電子の運動空間が大である。これが $T > E_p$ の原因になると考える。これに反してギ酸は R 中に C 原子を持たず、酢酸では CH_3 1個しかないのので、 $T < E_p$ になると考える。

3.5 酸強度と腐食抑制作用の考察

我々はここで扱った4種のカルボン酸の各を添加した塩酸溶液中での、単結晶 Al の分極実験を行い¹⁾、その Al 片上のカルボン酸の吸着をATRスペクトルで調べた¹⁰⁾。それらの種々のスペクトルの比較から、 Al アノード上でカルボン酸が水酸化皮膜を作り、腐食抑制作用を持つことを示した。分極測定で $\Delta i_{\text{corr}}^{(1)}$ が減少することは、カルボン酸添加により、 Al 面上にピットが生成しやすくなることを示す。それにもかかわらず、これらの酸の添加は腐食抑制作用を示す。それはカルボン酸にピットの成長抑制作用があると考えられる。そのことはアノード分極曲線で、酸添加により保護皮膜保持電位領域¹⁾ E が大になること、および Al アノード試片表面の顕微鏡観察により証明できる¹⁾。アルミニウム合金の NaCl 溶液中のアノード分極曲線¹¹⁾ の孔食電位が腐食抑制剤の添加により貴の方へ変化し、腐食抑制作用を示すことが確かめられている。これに比べて我々のアノード分極曲線¹⁾ は、カルボン酸添加により孔食電位の大きさはほとんど変化しない。このことはカルボン酸が Al アノード面上に直接吸着し、電位変化を及ぼすのではないと考えられる。すなわちカルボン酸の腐食抑制作用は、上記のようにカルボン酸が溶媒の H_2O 分子と水和物を作り、それが間接に Al アノード表面上に吸着するため、 Al 面上の腐食電流の流れることを抑制すると考える。つまり腐食抑制の中心は水和物の生成にあり、それがカルボン酸の酸強度と関係していると考えられるので、そのことを考察する。

前報¹⁾で述べたように、我々の分極実験は $\text{pH}=1.0$ の強濃度の HCl 溶液に 0.1 mol の各カルボン酸を添加して行った。このような強酸に弱酸(カルボン酸)を加えた溶液ではその弱酸は塩基として作用することが知られて

Fig. 3 Probable configurations of H_2O molecules in hydrates of (a) RCOOH and (b) RCOO^- .

いる。つまり、腐食液中にはカルボン酸は未解離の中性分子 RCOOH として存在する可能性が大である。しかし腐食液中でわずかに陰イオン RCOO^- としても存在する可能性があり得る。したがって、考えられるカルボン酸水和物はすべて H_2O 分子の O , H 原子とそれぞれカルボン酸の H , O 原子間の水素結合で生成する。それらの考えられる構造は Fig. 3 に示すように、 RCOOH と RCOO^- との2種につき水和物が考えられる。水和物 (a) については構造 (9) は COOH 平面に垂直方向に $\text{O}-\text{H}$ が配位している。アルキル基 R に結合する H_2O 分子は、酢酸とプロピオン酸については CH_3 , CH_2 部分は前述のように立体構造であるので、この部分への H_2O 分子の配位は立体的である。ギ酸、プロピオン酸についての R の部分の構造はすべて平面的であるので、 R に結合する H_2O は平面的配位である。このことは構造 (b) についても同じである。これらの水和物の生成の可能性とカルボン酸の酸強度の関係を考察する。

水和は RCOO 部分の最も陰性部分、すなわち O 原子に最も起こりやすい。 COO 部分の電荷 $Q(\text{COO})$ は精密な分子軌道法、6-31 G 法での計算で求めてあり⁷⁾、次の順に COO 部分の陰性が大である。ギ酸 > アクリル酸 > 酢酸の順である。これはカルボン酸の強度 (pK_a ⁹⁾ の小の順) の順とまったく一致する。すなわち、強酸ほど COO 部分に電子が多くなり、陰性度が大となっている。したがって、この部分への水和は強酸ほど起こりやすく、生成した水和物がより安定であると考えられる。

Δi_{corr} がカルボン酸の強度と比例するのは、このことを証明していると考えられる。プロピオン酸だけ上記の $Q(\text{COO})$ の順からはずれている⁷⁾。アクリル酸は他のカルボン酸にはない $\text{C}=\text{C}$ 2 重合を持ち、 π 電子を持っている。そのため分子内の電子移動が他のカルボン酸より活発である。それで電荷が COO 部分に局在せず分子全体に存在する。したがってアクリル酸は COO 部分以外の $\text{C}=\text{C}$ 部分は他のカルボン酸より陰性度が大きい⁷⁾。そしてアクリル酸は $\text{C}=\text{C}$ 部分への水和生成が他のカルボン酸より活発に行われる。このことがアクリル酸は活発かつ安定に水和膜生成を起こし、4 種のカルボン酸中腐食抑制作用が最大である原因と考える。

以上を総括してカルボン酸の酸強度と腐食抑制作用の関係は次のように考える。強酸ほど COOH 部分からの H 原子の解離結合エネルギー ΔH が小である。その H 原子は強酸ほど電子を COO 部分へ放出しやすく、 COO 部分はより陰性が大となる。したがって、この部分への H_2O 分子の水素結合、すなわち水和は強酸ほど起こりやすく、しかも生成した水和物はより安定である。この水和物が Al アノード上に間接に吸着し (ATR スペクトルで確認してある¹⁰⁾)、より大の腐食抑制効果を表わすと考える。

4. 結 言

以上のように精密な分子軌道法の計算により、 RCOOH , RCOO^- のポテンシャルエネルギー差 ΔE_p とイオン化ポテンシャル I_p の差から、カルボン酸の H 原子の結合解離エネルギー $\Delta H(\text{calc})$ が求まる。その値は実測値とかなりよく一致し、 ΔH の小ほど酸強度大のことがよく証明される。このこととカルボン酸の腐食抑制効果の関係がうまく説明でき、次の結論を得た。

(1) RCOOH および RCOO^- につき電子の原子核からの引力(2)、2 電子間ポテンシャル(3)、2 電子間の交換エネルギー(4)、原子核間の反発エネルギー(5)、 RCOOH の $I_p(\text{exp})$ の値から、カルボン酸の結合解離エネルギー $\Delta H(\text{calc})$ は次のように求まる。 $\Delta H(\text{calc}) =$

$\Delta E_p(\text{RCOO}^- - \text{RCOOH}) - I_p E_p$ は RCOOH , RCOO^- につき $E_p = (2) - \{(3) + (4) + (5)\}$ である。

(2) $\Delta H(\text{calc})$ と $\Delta H(\text{exp})$ はかなりよく一致し、その大小の順は、ギ酸 < アクリル酸 < 酢酸 < プロピオン酸で、これらの酸の強度 (pKa 値) の大小の順とまったく一致する。

(3) 以上のことから、カルボン酸の COOH 部分から H 原子を引抜きやすい酸ほど解離が容易で、酸強度大となることがよく証明できる。

(4) さらに強酸ほど水溶液中で、より安定な水和物を作りやすく、そのことが Al アノードの腐食抑制作用を支配する。

(5) したがって、 $\Delta H(\text{calc})$ の値の小的カルボン酸ほど、カルボン酸の COO 部分の陰性度が大きい水和物を作りやすく、より大の腐食抑制効果を持つことが示される。

(6) 以上のように、現代物性の理論的方法の一つである分子軌道法に基づいて、腐食抑制効果の根元的一端を解明することを試みた。これが本研究の目的である。

参 考 文 献

- 1) 関川 清, 小檜山守: 軽金属, **41** (1991), 95.
- 2) 藤永 茂: 分子軌道法, 岩波書店 (1980).
- 3) 米澤貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村 詮, 諸熊奎治: 三訂量子化学入門 (下), 化学同人 (1983), 420.
- 4) 日本化学会編: 改訂 2 版化学便覧基礎編 II, 丸善 (1975), 579.
- 5) 日本化学会編: 改訂 3 版化学便覧基礎編 II, 丸善 (1984), 324.
- 6) 小竹無二雄: 大有機化学, 朝倉書店 (1963), 543.
- 7) 関川 清, 小檜山守: 軽金属, **42** (1992), 16.
- 8) J. Catalan and A. Macias: J. Chem. Soc., Perkin II, (1979), 1632.
- 9) G. Körting, W. Vogel and K. Andrussov: Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution, London, Butterworths (1961).
- 10) 関川 清, 小檜山守: 軽金属, **41** (1991), 304.
- 11) 当摩 建: 軽金属, **32** (1981), 521.