表1 各温度における反応比速度

温度(°C)	$-\log k_r$	温度(°C)	$-\log k_r$
780	3.73	700	3.93
740	3.87	660	4.10

図4 Arrhenius 関係

において考えられる。すなわち、一定厚さのちみつな生成物層ができる反応である。この場合には最初膜が存在せず、反応開始後しだいに膜の厚さが増加していき、最後にある一定の厚さとなって始めて式(2)にしたがう。それまでは膜がうすいので式(2)で予想されるよりもすみやかに反応が起る。しかし本反応のように中間生成物が検知できず、反応固体と固体生成物のモル体積の比が小さいような反応では起り得ないと思われる。したがって初期のはやい分解はii)の過程が律速するつぎのような場合であると考えられる。

酸化ニッケルは普通化学量論的な組成比からずれて、つねに酸素過剰の状態にある。この過剰酸素は粒子全域にわたって分布しているのではなくて粒子の表面近くに存在していることが知られている¹⁰⁾。ゆえに酸化ニッケルからの酸素の発生速度は初期にお

いて急速になる。したがって式(2)による直線の切片に相当する分解率 F は過剰酸素の量をあらわすことになる。この値を表2の最後列に示す。最近 Peers¹⁰⁾は酸化ニッケル表面積と過剰酸素の間の関係をつぎの経験式であらわしている。

$$\log S = \log O + 1.55 \quad (6)$$

表2 縦軸との切片

温度(°C)	縦軸との切片 $1 - (1 - F)^{1/3}$	F	温度(°C)	縦軸との切片 $1 - (1 - F)^{1/3}$	F
660	0.0041	0.0120	740	0.0089	0.0265
700	0.0040	0.0120	780	0.0105	0.0310

ここで S は比表面積 m^2/g 、 O は過剰酸素%である。この式から過剰酸素 1.2~3.1% 程度の酸化ニッケルの比表面積は 40~100 m^2/g となる。このような値は金属酸化物粉体の比表面積として妥当な値と思われる。

このように非化学量論的な組成となっていると、式(1)は厳密に言えば正確でない。しかし 3.1%程度のずれまでであれば F の値にあまり影響しないので補正は行なわなかった。

すでに述べたように式(2)にしたがうということは生成物層中の酸素の拡散が界面反応にくらべてすみやかに起ることである。生成物層がちみつであればこのような現象は起りにくい。したがって生成物が多孔質であったりクラックが生じたりすることが考えられる。酸化ニッケルと金属ニッケルのモル体積の比は 0.658 であるから、生成物が完全な層をなして未反応粒子をおおうことは困難であり、多孔質となっているものと思われる。

以上の実験結果からは金属ニッケル層内の酸素の拡散が気体酸素の状態であるか、酸素イオンの状態であるのかは結論できないが、以上の考察から、金属ニッケル層の切目や細孔内を拡散するものとするおそらく気体酸素と思われる。

(1964年11月、日本化学会名古屋大会講演)

10) A. M. Peers, *J. Chim. Phys.* **60**, 449(1963).

N-置換ナフタリイミド類の赤外吸収スペクトル

(昭和40年1月8日受理)

西崎 俊一郎†

種々の N-置換ナフタリイミド類を合成、その赤外吸収スペクトルを測定して、イミド基カルボニルの特性吸収帯第1 $\nu_{\text{C=O}}$ 、第2 $\nu_{\text{C=O}}$ におよぼす置換基の影響について検討した。第1 $\nu_{\text{C=O}}$ は $1700 \sim 1720 \text{ cm}^{-1}$ 領域に、第2 $\nu_{\text{C=O}}$ は $1620 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$ 領域にあらわれるが、これらの吸収帯の位置は N-置換体の共鳴効果、感応効果の影響により、またナフタリン核の置換基も影響することがわかった。N-置換ナフタリイミド、ピロメリットジイミドなどの比較で $\nu_{\text{C=O}}$ は低波数側にシフトしていた。

1 緒言

N-置換ポリイミドの生成において、ポリピロメリットイミド

およびポリ(ナフタリン-1,4,5,8-テトラカルボン酸ジイミド)の場合、赤外吸収スペクトルでイミド基カルボニルの吸収帯が、それぞれ特有な領域にあらわれることを指摘した¹⁾²⁾。

† Shun-ichiro NISIZAKI 三菱電機株式会社中央研究所、尼崎市南清水字中野

1) 西崎, 不可三, 工化 **66**, 382(1963).
2) 西崎, 工化 **68**, 9号掲載予定(1965).

種々の *N*-置換フタルイミドで、その置換基による $\nu_{C=O}$ の赤外吸収帯の変化については、一、二の報告³⁾⁴⁾ があるが、著者は上記ナフタリン核を含むポリイミドにおける6員環ジカルボン酸イミドとの比較のために、種々の *N*-置換ナフタリイミド類において、その $\nu_{C=O}$ 吸収帯の位置の置換基による影響を検討して、一、二の知見を得た。

2 結果と考察

N-置換ナフタリイミド類は、1,8-ナフタル酸無水物と過剰の第一アミンをジメチルアセトアミドなど極性溶媒中で反応させて容易に得ることができる。この報告で用いたイミド化合物の合成条件、収量、分析値は実験に示した。

ジカルボン酸イミドのカルボニル伸縮振動はカップリングによって、第1 $\nu_{C=O}$ と第2 $\nu_{C=O}$ にわかれる。フタルイミド類で、その水素原子をアルキル基で置換したときは第2 $\nu_{C=O}$ が低波数域に移行し、 $-I$ 効果の大きいオキシ-, アルコキシ-, アシルオキシ-基で置換したものでは第1 $\nu_{C=O}$ が、高波数側に移行するといわれている⁵⁾。

種々の *N*-アルキル置換、*N*-アリル置換ナフタリイミド類の赤外吸収スペクトルの測定によって、第1 $\nu_{C=O}$ および第2 $\nu_{C=O}$ 吸収帯の波数を求めたものが表1である。

表1 *N*-置換ナフタリイミド類のカルボニル吸収帯の (cm^{-1})

置換基 R^b	第1 $\nu_{C=O}$	第2 $\nu_{C=O}$
H	1702	1684
$-\text{CH}_3$	1698	1671
$-\text{C}_2\text{H}_5$	1697	1660
$-\text{C}_3\text{H}_7(n)$	1693	1660
$-\text{C}_4\text{H}_9(n)$	1698	1664
$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	1694	1666
$-\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$	1698	1662
1702	1672
1703	1652
1701	1672
1700	1652
1707	1674
1705	1675

注 a) 臭化カリウム錠剤 . b)

これらナフタリイミド類の第1 $\nu_{C=O}$ は 1700 cm^{-1} 付近に、第2 $\nu_{C=O}$ は $1650\sim 1680\text{ cm}^{-1}$ 領域にあらわれているが、*N*-

メチル、*N*-エチル、*N*-*n*-プロピル、*N*-*n*-ブチルなどのアルキル置換体は、ナフタリイミドにくらべて、第1 $\nu_{C=O}$ はごくわずかに低波数側に移行するが、第2 $\nu_{C=O}$ は $13\sim 24\text{ cm}^{-1}$ も低波数側に移行している。*N*-オキシエチル、*N*-オキシプロピル置換体においても、やはり第2 $\nu_{C=O}$ は約 20 cm^{-1} だけ低波数値にシフトしている。このようなシフトには、イミド原子の非共有電子対とカルボニル π 電子には共鳴効果があることから、*N*-置換体の置換基の共鳴効果および感応効果が影響していると考えられる。

この効果がさらに明瞭にあらわれているのは、*N*-オキシフェニル置換ナフタリイミド類であって、その *o*-および *p*-位置置換のものは、フェニル体にくらべて、第2 $\nu_{C=O}$ が 20 cm^{-1} も低波数の 1752 cm^{-1} に移行しているが、*m*-位置置換のオキシフェニル体は、フェニル体とほぼ同じ位置に吸収帯があり、このような $\nu_{C=O}$ の移行は明らかに置換フェノールにおける *M* 効果の影響を受けていることを示している。さらに *M* 効果の存在しない *m*-クロルフェニル体と *p*-クロルフェニル体では、その *N*-置換ナフタリイミドの第1 $\nu_{C=O}$ 、第2 $\nu_{C=O}$ ともにフェニル体とほぼ同じ位置で、 $2\sim 5\text{ cm}^{-1}$ の差しか存在しない。

N-置換ナフタリイミド類のこのようなカルボニル吸収帯は、*N*-置換体のみではなく、カルボニル基と共役しているナフタリン核の影響も受けることは明らかである。すなわち、4-ニトロナフタリイミドと4-アミノナフタリイミドの比較を表2で示したように、ナフタリン核の4-位置に置換されたニトロ基は電子吸引的に、アミノ基は電子給与的に作用し、イミド基カルボニルの第1 $\nu_{C=O}$ および第2 $\nu_{C=O}$ に影響して、ニトロ誘導体では高波数側に、アミノ誘導体では低波数側にあらわれている。これらは *N*-未置換、*N*-置換体いずれでも認められる。これらは芳香族核における π 電子がカルボニル基への非局在化の寄与が大きいものとして説明される。

表2 *N*-置換-4-アミノナフタリイミド、*N*-置換-4-ニトロナフタリイミドのカルボニル吸収帯 (cm^{-1})

置換基の R^a \ 置換基の R^b	$-\text{NO}_2$		$-\text{NH}_2$	
	第1 $\nu_{C=O}$	第2 $\nu_{C=O}$	第1 $\nu_{C=O}$	第2 $\nu_{C=O}$
H	1721 ^{b)}	1698 ^{b)}	1664 ^{c)}	1618 ^{d)}
$-\text{CH}_3$	1698 ^{e)}	1661 ^{e)}	1658 ^{e)}	1621 ^{e)}
1704 ^{d)}	1667 ^{d)}	1667 ^{h)}	1621 ^{h)}
1698 ^{e)}	1667 ^{e)}	1695 ⁱ⁾	1639 ⁱ⁾

注 a) b) Sadtler Standard IR Spectra No. 13046 より.

c) 同 No. 13048. d) 同 No. 13057.

e) 同 No. 13060. f) 同 No. 13062.

g) 同 No. 13063. h) 同 No. 13070.

i) 同 No. 13073.

3) W. R. Roderick, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5196 (1957).

4) L. W. Kissinger, H. E. Ungnade, *J. Org. Chem.* **23**, 815 (1958).

5) 藤野, 山口, “赤外線吸収スペクトル第6集 化学の領域増刊 32号” 南江堂 (1958) p. 103.

表3 *N*-置換フタルイミド, *N,N'*-置換ピロメリットジイミド, *N*-置換ナフタルイミド, *N,N'*-置換ナフタリン-1,4,5,8-テトラカルボン酸ジイミドのカルボニル吸収帯の (cm^{-1})

	R =		R = H	
	第1 $\nu_{\text{C=O}}$	第2 $\nu_{\text{C=O}}$	第1 $\nu_{\text{C=O}}$	第2 $\nu_{\text{C=O}}$
1780	1737 1712	1772	1735
1786	1725 1710	1775	1696
1703	1670	1701	1684
1713	1675	1704	1681

注 a) 臭化カリウム錠剤。

N-フェニル置換および未置換のナフタルイミドとフタルイミド, ナフタリン-1,4,5,8-テトラカルボン酸ジイミドとピロメリットジイミドのカルボニル吸収帯は表3に示したように, ナフタルイミド誘導体ではいずれも, 対応するフタルイミドよりも低波数側にシフトして, 第1 $\nu_{\text{C=O}}$ の差は約 $70 \sim 80 \text{ cm}^{-1}$ を示す。これは, Lee ら¹⁰⁾の指摘するように, ナフタルイミドではフタルイミドの場合より, ナフタリン環との共鳴効果が大きいこと, および6員環と5員環の環張力の差⁹⁾の両者によるものと考えられる。

3 実 験

赤外吸収スペクトルの測定はすべて臭化カリウム錠剤法により, 赤外分光器は島津 AR-275 形, 塩化ナトリウムプリズムを用いた。波数補正にはポリスチレン膜による内挿法をとった。

測定に用いたイミド化合物はつぎのように合成した。

ナフタルイミド(I): 無水ナフタル酸 5g に 20% アンモニア水溶液 30 ml を加え, 水を追いだしながら加熱, 乾固したのを $170^\circ \sim 180^\circ \text{C}$ に 30 分加熱し, エチルアルコールから再結晶。収率 56%, mp 297°C (文献値⁷⁾ 300°C)。

分析値 N 6.82%

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NO}_2$ としての計算値 N 7.10%

***N*-メチルナフタルイミド(II):** 無水ナフタル酸 5g に 30% メチルアミン水溶液 21.4g を加え, 100°C で 5 時間還流後, 過剰のメチルアミン水溶液を留去し, エチルアルコールから再結晶。収率 72%, mp 205°C (文献値⁷⁾ 205°C)。

分析値 N 6.58%

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO}_2$ としての計算値 N 6.60%

***N*-エチルナフタルイミド(III):** 無水ナフタル酸 5g に 10% エチルアミン水溶液 30.4g を加え, 100°C で 3 時間還流後, 過剰のエチルアミン水溶液を留去し, エチルアルコールから再結晶。収率 69%, mp $154^\circ \sim 156^\circ \text{C}$ (文献値⁷⁾ 154°C)。

分析値 N 6.09%

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ としての計算値 N 6.22%

***N*-*n*-プロピルナフタルイミド(IV):** 無水ナフタル酸 5g に *n*-プロピルアミン 4.5g, 水 30 ml を加え, 100°C で 2 時間還流後, 過剰のプロピルアミンを追いだす。エチルアルコールから再結晶。収率 74%, mp $158^\circ \sim 160^\circ \text{C}$ (文献値⁷⁾ $158^\circ \sim 159^\circ \text{C}$)。

分析値 N 5.74%

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ としての計算値 N 5.86%

***N*-*n*-ブチルナフタルイミド(V):** 無水ナフタル酸 5g に *n*-ブチルアミン 5.5g, 水 30 ml を加え, 100°C で 2 時間還流し, 過剰のブチルアミンを留去し, エチルアルコールから再結晶。収率 73%, mp $96^\circ \sim 98^\circ \text{C}$ (文献値⁷⁾ $96.5^\circ \sim 97^\circ \text{C}$)。

分析値 N 5.45%

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ としての計算値 N 5.53%

***N*-(β -オキシエチル)ナフタルイミド(VI):** 無水ナフタル酸 3g に 2-アミノエチルアルコール 3g と水 60 ml を加え, 100°C で 5 時間還流, 生成物はエチルアルコールから再結晶。収率 76%, mp $173^\circ \sim 175^\circ \text{C}$ 。

分析値 C 69.38%, H 4.81%, N 5.41%

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ としての

計算値 C 69.70%, H 4.60%, N 5.79%

***N*-(γ -オキシプロピル)ナフタルイミド(VII):** 無水ナフタル酸 3g に 3-アミノプロピルアルコール 3g, エチルアルコール 60 ml を加え, 5 時間還流したのをエチルアルコールを留去し, 生成物をエチルアルコールから再結晶。収率 70%, mp $103^\circ \sim 105^\circ \text{C}$ 。

分析値 C 70.28%, H 5.40%, N 5.21%

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ としての

計算値 C 70.60%, H 5.13%, N 5.47%

***N*-フェニルナフタルイミド(VIII):** 無水ナフタル酸 5g にアニリン 5g, ジメチルアセトアミド(DMA と略記)60 ml を加え, 180°C 6 時間還流, DMA を留去濃縮し, 生成沈殿をエチルアルコール・DMA から再結晶。収率 82%, mp $201^\circ \sim 203^\circ \text{C}$ (文献値⁷⁾ 202°C)。

分析値 N 4.92%

$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ としての計算値 N 5.13%

***N*-(*o*-オキシフェニル)ナフタルイミド(IX):** 無水ナフタル酸 5g に *o*-アミノフェノール 5.5g, DMA 60 ml を加え, 180°C 6 時間還流, 生成物はエチルアルコール・DMA から再結晶。収率 77%, mp 300°C 以上。

分析値 C 74.42%, H 4.01%, N 4.76%

$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ としての

計算値 C 74.74%, H 3.83%, N 4.84%

***N*-(*m*-オキシフェニル)ナフタルイミド(X):** *m*-アミノフェノールを用いて, IX とまったく同様に合成, 再結晶。収率 75%, mp

6) 中西, “赤外スペクトル分析 実験化学講座 1 基礎技術(上)” 丸善(1957) p. 338.

7) Beilstein 21, 527.

8) Chem. Abst. 57, 4519(1962).

243°~245°C。

分析値 C 74.55%, H 4.11%, N 4.66%

$C_{18}H_{11}NO_3$ としての

計算値 C 74.74%, H 3.83%, N 4.84%

N-(*p*-オキシフェニル)ナフタリイミド(XI): *p*-アミノフェノールを用いてⅡとまったく同様に合成, エチルアルコールから再結晶。収率 73%, mp 300°C 以上。

分析値 C 74.62%, H 3.90%, N 4.61%

$C_{18}H_{11}NO_3$ としての

計算値 C 74.74%, H 3.83%, N 4.84%

N-(*m*-クロルフェニル)ナフタリイミド(XII): 無水ナフタル酸 3g に *m*-クロルアニリン 5.7g, DMA 70ml を加え, 170°~180°C 6 時間還流して, 生成物をエチルアルコールから再結晶。収率 71%, mp 220°~222°C。

分析値 C 69.92%, H 3.51%, N 4.18%

$C_{18}H_{10}NO_2Cl$ としての

計算値 C 70.27%, H 3.28%, N 4.55%

N-(*p*-クロルフェニル)ナフタリイミド(XIII): *p*-クロルアニリンを用いてⅡとまったく同様に合成, 再結晶。収率 68%, mp 300°C 以上。

分析値 C 70.11%, H 3.15%, N 4.25%

$C_{18}H_{10}NO_2Cl$ としての

計算値 C 70.27%, H 3.28%, N 4.55%

N, N'-ジフェニルピロメリットジイミド⁹⁾, ピロメリットジイミド⁹⁾, ナフタリン-1,4,5,8-テトラカルボン酸ジイミド²⁾, N, N'-ジフェニルナフタリン-1,4,5,8-テトラカルボン酸ジイミド²⁾の合成はいずれも既報によった。

9) 西崎, 不可三, 工化 88, 383(1965).

10) C. M. Lee, W. D. Kumler, *J. Org. Chem.* 27, 2055(1962).

塩基性炭酸亜鉛から生成した酸化亜鉛の毛管構造

(昭和 40 年 1 月 11 日 受理)

宇津木 弘†・田宮 幸造††

塩基性炭酸亜鉛($2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot H_2O$)の熱分解から生じる酸化亜鉛(ZnO)の生成過程, およびその毛管構造をその分解速度, 粒度変化, X線回折像, 赤外吸収スペクトルにより検討した。粒度測定は吸着法, X線小角散乱法を併用した。分解はすみやかな界面を形成しながら内部へと進み, 分解過程では水, 二酸化炭素が同時に放出され特別な中間体を形成しない。生成酸化亜鉛微粉体は小径粒子が2次の空孔をつくりながら聚合した粉末からなると認められた。特定処理温度(216°~314°C)で処理した試料の0°Cエタノール等温線は変曲点をもつ階段的等温線を示し, それ以外の温度で処理した試料および原試料ではBET分類によるⅡ型等温線を示した。

1 緒 論

気体放出をともなう結晶性微粉体の熱分解により生じる超微粉体の2次構造ともいふべき毛管構造をその生成過程とともに検討することは興味深い。等温線の高圧部分は吸着剤の毛管に支配される毛管凝縮であるとの観点から, 樋口, 宇津木, 石川¹⁾は活性炭, シリカゲルなどの超微粉体の多孔性は単位粒子の2次的, 3次的聚合体が形成する2次の空孔と認められることを示した。この模型にしたがうとき, これら超微粉体の加圧成型にともなう空孔の圧縮, 焼結効果を合理的に説明することができた²⁾。また最近, 樋口, 鈴木³⁾は粒度の異なる超微粉体混合成型試料につき粒子接触部分が毛管と同様な作用をするとした模型⁴⁾により種々な型の等温線を示し得ることを理論的, 実験的に証明する興味深い結果を報告している。

塩基性炭酸亜鉛の熱分解により得られる酸化亜鉛は特定処理温度で後述するように, BET分類のいずれにも属さない特徴のあ

る等温線を示すことを見いだした。本報においては熱分解機構, 粒度変化から酸化亜鉛粉末の生成過程, およびその毛管構造について検討し, 次報では特徴のある階段的等温線について検討する。

2 実験方法

塩基性炭酸亜鉛は硫酸亜鉛, 0.3mol/l 溶液に等モルの炭酸アンモニウム溶液を小過剰加え, 数時間放置熟成後ろ過, 洗浄, 50°C で乾燥したものである。熱分解による減量は28.1%であるから $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot H_2O$ と認められる。またX線回折の結果もこれを裏づける。

粒度測定は吸着法およびX線小角散乱法を用いた。前者は0°Cエタノール恒温吸着平衡の測定により行なった。装置は既報⁵⁾のもので石英スプリング秤, 圧力計, 水銀カットで閉蔵されたエタノール貯蔵管からなる静的測定法によるものである。一部の試料については窒素の吸着平衡を測定したがいずれも同種装置, 方法によるものである。後者は後報に報告する装置, 方法を用いた⁶⁾。

塩基性炭酸亜鉛の分解機構について検討する目的で熱分解速度を測定した。吸着恒温平衡測定装置を用い, 吸着管を電気炉で所定温度にたもち真空下で分解した。減量は石英スプリング秤で測定し分解速度を測定した。

5) 宇津木, 日化 72, 812(1951).

6) 日化投稿予定。

† Hiroshi UTSUGI 東北大学工学部応用理学教室, 仙台市桜小路

†† Kozo TAMIYA 東北大学理学部化学教室, 仙台市片平丁; 現在 日立製作所多摩工場, 日立市川原子町

1) 樋口, 宇津木, 石川, 日化 75, 634(1954).

2) 宇津木, 日化 75, 1126, 1130(1954); 76, 448(1955).

3) 樋口, 鈴木, 日化 84, 306(1963).

4) I. Higuchi, H. Wtsugi, *J. Chem. Phys.* 20, 1180(1952); *Sci. Repts. Tohoku Univ. First Ser.* 38, 27(1952); 樋口, 宇津木, 日化 73, 395, 397(1952); 樋口, 牛木, 鈴木, 日化 83, 808(1962).