1,3,5-トリフェニルベンゼンの炭素化

大谷 杉郎*・岡本 泰明*
大島 利道*・大谷 朝男*

(昭和51年11月15日受理)

Carbonization of 1,3,5-triphenylbenzene

Sugio ÔTANI, Yasuaki OKAMOTO, Toshimichi ÔSHIMA, Asao ÔYA

Faculty of Technology, Gunma University,
Tenjinchyo-1, Kiryu, Gunma

1. 緒 言

原料の種類によって得られる炭素質の黒鉛化性が左右されることは一般論としてはすでに周知のことである^{1),2)}。また種々のモデル物質について、前駆体生成の経路が検討されている³⁾が、まだ前駆体の構造を左右する因子が十分に把握されてはいない。筆者等は芳香族化合物を原料とした場合に得られる炭素前駆体、ひいては炭素の黒鉛化性が、原料有機物の立体構造と一義的な関係にあるか否かを検討するため、さきに2個の四方炭素を軸として、三方向に芳香族環をもつ典型的な立体構造を示すジベンゾトリブチセン(DBT)の加熱変化を検討した⁴⁾。この場合には450℃付近の温度で四方炭素による単結合が開裂して平面分子となり、これらがメソフェースを経由して易黒鉛化性の炭素前駆体に移ることがわかった。このことは固体状態の炭素前駆体が生成するよりも低い温度で原料分子の立体構造が開裂したために原料分子の立体構造が影響を与えなくなった場合に相当すると考えた。そこで、単結合よりも結合エネルギーがやや高いビフェニル型結合で非平面的な構造をつくる場合の例として1,3,5-トリフェニルベンゼン(TPB)を炭素化して、DBTに関する結果と比較することを試みた。

2. 実 験

1,3,5-トリフェニルベンゼン(TPB)は市販の一级試薬を用いた。TPBは常圧下では460~470℃で完全に蒸発するため、500℃までの加熱はオートクレーブを使用した。試料約5gを直径1.5cm、長さ7mmの金管に入れ窒素ガスを用いてあらかじめ120~150 kg/cm²の圧力をかけ、2.5℃/分の速度で、480, 490および500

*群馬大学工学部 桐生市天神町1丁目

℃の各温度まで昇温し、各温度で90分間保持した後放冷した。金管内に残った資料を残留物、オートクレーブ内の金管外の場所で得られた試料を昇華物として区別した。

残留物については、溶解性の検討の他赤外吸収スペクトルによる観察を行なった。これらの試料はさらに1気圧の窒素気流中で、1000℃まで5℃/分、2800℃までは50℃/分の昇温速度で加熱し、最終温度で10分間保持した後X線回折用試料とした。

昇華物はすべてクロロホルムに可溶であった。この中の成分については、クロロホルムを揮発させた後分別昇華法⁵⁾によって分離した。分別昇華は直径1cm、長さ85cmのガラス管に500℃から室温までの温度勾配をつけ、減圧下で3時間保持して行なった。ここで分離された各成分をさらに再結晶またはシリカゲルを吸着剤とする薄層クロマトで分離し、赤外および紫外吸収スペクトルおよびマススペクトルによって成分化合物を同定した。

3. 結 果

3.1 残留物の収率と溶解性

Table 1に残留物収率とクロロホルム不溶分の含有率を示した。残留物の色は480, 490, 500℃の順に茶色、褐色そして黒色に変化した。500℃試料は加熱によっても溶融しなかった。これらの結果から、TPBは480~

Table 1 Yield of the residues and the content of chloroform-insolubles in them.

heat-treatment temperature (°C)	yield (%)	content of CHCl ₃ -insoluble (%)
480	62.3	0
490	56.7	60
500	53.5	100

～500℃間の比較的狭い温度範囲でコークス状の前駆体に変ることがわかる。

3.2 残留物の赤外吸収スペクトル

Fig. 1に各温度における残留物の赤外吸収スペクトルを示した。いずれのスペクトラムにおいても芳香族構造にもとづく吸収のみで、DBTの場合にみられるような脂肪族構造に帰属すべき吸収はみられなかった。480℃では、 790 cm^{-1} と 840 cm^{-1} の3個隣接および2個隣接の芳香族水素の面外振動にもとづく吸収(δH_3 と δH_2)が強くなり、490℃では、孤立水素の面外振動(δH_1)に帰属される $870\sim 875\text{ cm}^{-1}$ の吸収が著しく減少し、500℃ではすべての特性吸収が弱くなっている。

3.3 残留物及び加熱処理物の構造変化

各種の補正を施さないX線回折図形の変化をFig. 2に示した。480℃処理物はすでに原料の構造をもたずコークス化された500℃残留物と類似し、 $4.7\text{ \AA}$ の面間隔に相当する回折角($2\theta=19^\circ$)に最強線をもつ図形を示す。このピークは550℃で 25° 付近(面間隔: $3.55\text{ \AA}$)まで高角側に移動した後、750℃までに再びやや低角側に移動する。その後処理温度の上昇につれて1800℃までは回折角はほとんど変わらずに強度が増加する。(10)回折線が明確になるのも750℃以上であった。2800℃処理物は複合図形を示し、典型的な難黒鉛化性炭素質であることがわかる。

Fig. 1 IR spectra of the residues.

Fig. 2 Change of X-ray diffraction profiles with a raise of heat-treatment temperature.

3.4 昇華物の分離と同定

490℃および500℃における昇華物の分別昇華においては、相互に多少の位置のずれはあるがほとんど同じ4群に分離された。より低温側に析出したものから順に(I), (II), (III), (IV)群と呼ぶことにする。

(I)群の白色結晶はエタノールで再結晶し、他の3群はさらに薄層クロマトで分離後、エタノールで再結晶して同定用の試料とした。その結果をTable 2に示した。(I)群では154, (II)群は230, (III)群は306, (IV)群は382の質量数をもつものが主体とみられ、紫外吸収ではポリフェニル系特有の単純なスペクトルを示し、赤外吸収スペクトルの結果では、Fig. 1に一例を示したように脂肪族構造にもとづく吸収はいずれの試料にも見られなかった。これらの結果から、昇華物中にはTable 2に示したように未変化の1,3,5-トリフェニルベンゼンの他に

Table 2 Identification of the compounds sublimed at 490℃ and 500℃.

Fraction	mass numbers M/e	UV Spectra λ max. ($\text{\AA}$)	compounds identified
I	154	2500	biphenyl
II	(230)	2570	m-terphenyl
	230	2730	p-terphenyl
III	306	2520	1, 3, 5-triphenylbenzene
IV	382	2575	3, 5-dibenzo-p-terphenyl

ビフェニル, *p*-および*m*-ターフェニル, 3,5-ジベンゾ-*p*-フェニルが存在するものと判断した。

4. 考 察

ジベンゾトリプチセン(DBT)と違ってTPBの場合には, 470℃付近まで変化を生じない。480℃以上のオートクレープ中の変化でも, 500℃での残留物収率が50%以上であり, Table 2の昇華物組成からみても, さほど複雑な開裂は考え難い。したがってその変化の主体は炭素-水素結合とビフェニル結合の一部開裂と再結合と思われる。残留物の赤外吸収スペクトルは, 480℃で δH_3 および δH_2 による吸収が増加し, 不溶解成分の増加する490℃のそれでは, δH_1 の吸収が減少する。またFig. 1に示したように490℃での残留物の赤外吸収スペクトルと, 3,5-ジベンゾ-*p*-ターフェニルを主体とする昇華物のフラクションのそれとが基本的によく似たスペクトルを示す。これらのことから, Fig. 3に示した δH_2

の吸収が増加する(Ⅰ), あるいは δH_3 の吸収が増加し, δH_1 の吸収が減少する(Ⅱ)の経路あるいはそれと類似の経路を通り, 非平面的なビフェニル結合を残したままで多量化する反応が500℃までの変化の主体と考えてよいだろう。クロロホルム不溶分100%で不融性の500℃残留物で, 通常の(002)回折線の回折角より著しく高角側の19°(2 θ)に回折帯があらわれ, 通常の難黒鉛化性前駆体を示す(002)回折線の位置に移動するとともに(10)回折帯があらわれることは, 詳細な構造を推定できないが, 極めて興味深い。

出発原料が非平面的な構造であっても, DBTは400℃前後で平面分子を主体とする液相を経由して炭化する。これに対して, 熱的にやや強いビフェニル結合を中心とする場合には, 原料分子の非平面的構造がそのままLewisら⁶⁾の言う非平面性ラジカル中間体を生む直接の要因となる。またこの開環を伴わない変化はFig. 3に示されたように比較的短い過程で縮合多環平面がビフェニル結合を介して結合した三次元的でかつ剛直な多環多核巨大分子をつくりやすい。このため480~500℃という比較的狭い温度範囲で変化の進行につれて急速に粘度の上昇と溶解性の減少が生ずるものと推測される。このことは, 非平面性ラジカル中間体の生成とともに, 平面的な配列をとるメソフェースの形成とその成長をさまたげることとなり, 難黒鉛化性の前駆体をつくるものと考えられる。

文 献

- 1) T. Edstrom & I. C. Lewis, Carbon, **7** 85 (1969)
- 2) 大谷杉郎, 渡部勝治, 大谷朝男, 炭素, No. 70, 78 (1972)
- 3) 例えばつぎの総説および講義にまとめた紹介がある。
E. Fitzer, K. Muller & W. Scheafer, Chemistry & Physic of Carbon, Vol. 7, 298 (1971) Marcel Dekker, New York
大谷杉郎, 石油学会誌, **18**, 606, 699, 796 (1975)
- 4) 大谷杉郎, 大島利道, 大谷朝男, 太田悦郎, 炭素, No. 77, 45 (1974)
- 5) 加茂睦和, 神田久生, 佐藤洋一郎, 瀬高信雄, 炭素, No. 78, 77 (1974)
- 6) I. C. Lewis & L. S. Singer, Carbon, **7** 93 (1969)

Fig. 3 Proposed mechanism for the conversion of 1,3,5-triphenyl benzene to carbon precursor.