芳香族炭化水素の炭化初期過程

—赤外分光法による研究—

玉井 桂子*・中 溝 実*

(昭和 58 年 9 月 30 日受理)

Carbonization Processes of Some Aromatic Hydrocarbons — Infrared Spectroscopic Studies —

Keiko Tamai* and Minoru Nakamizo*

* National Industrial Research Institute of Kyushu,
Shuku-machi, Tosu-shi, Saga-ken 841

1. 緒 言

有機物の炭化初期過程については、クロマトグラフ法や示差熱分析、質量分析、磁気分析、赤外分析などの分析手段によって、また光学顕微鏡などの組織観察によって研究されている¹⁾。その中で、アセナフチレンについては、炭化初期の熱分解生成物の化学構造や熱分解反応、メソフェーズの生成過程などについて詳細に研究された。

本研究は、KBr 錠剤中での熱処理という全く新しい手法を使って、二、三の芳香族化合物の熱分解反応によって生成する炭化中間生成物の高分解赤外吸収スペクトルを得ることを目的としている。KBr 中での熱処理法というのは、今まで固相での化学反応やそれによって生成する化学的に不安定なイオンの赤外スペクトルの測定に関する研究に用いられている^{15~17)}。従来、赤外分光法は、石炭の構造や有機物質の炭化過程に関する研究にしばしば用いられてきた。この場合、赤外スペクトルの測定試料は、炭化物の一部を数mg 採集し、微粉碎した後、KBr 粉末と混合、成型して作製していた^{7~8, 10)}。この方法は、実験室でよく用いられている標準的方法である。しかし、炭化物試料は物質を吸着する性質があるため、微粉碎や混合など KBr 錠剤作製過程で空気中の水分を吸収する。このため、炭化物の赤外スペクトルの 3,000~3,700 cm⁻¹ に水分子の OH による強い吸収が現われ、CH 基の伸縮振動による吸収を不鮮明にすることが多い。更に、炭化過程のある段階で得られる炭化物の中には、粉碎困難なものもある。本研究で用いる手法は、炭化開始前に微粉碎して KBr 錠剤に成型し、錠剤のまま熱処理してスペクトルを測定するので、上述の問題点

は解決されるものと期待される。

2. 実 験

炭化試料としてメソフェーズを生成し、易黒鉛化性炭素を与えるテトラセンとアセナフチレン、ならびに難黒鉛化性炭素を与える *p*-ペンタフェニル(キンケフェニル)を用いた。

Fig. 1 Experimental procedure.

Fig. 1 に示すように、まず常法に従って 2mg の試料を微粉碎後、300mg の KBr と混合・粉碎して赤外吸収スペクトル(IR スペクトル)測定用錠剤を成型する。これを出発物質の IR スペクトルを測定し、次に、KBr 錠剤を窒素気流中、管状炉の中で所定の温度まで加熱する。この熱処理により KBr 錠剤は表面にフクレが発生したり、茶色から黒色に着色し不透明になるが、KBr

* 九州工業技術試験所：〒841 佐賀県鳥栖市宿町

錠剤をプレス成型器で再び加圧すると赤外線に対して透明な試料になる。このようにして得られた錠剤の IR スペクトルは、水による吸収を全く示さないの、バックグラウンドの吸収が少なく、芳香族と脂肪族による CH 伸縮振動の吸収を明確に区別して観測することができる。

IR スペクトルの測定は日立—パーキンエルマー 125 型により、4000~400 cm^{-1} の領域について行なった。

3. 実験結果と考察

Fig. 2 にテトラセンを KBr 錠剤中で熱処理したときの IR スペクトルを示す。この化合物は融点(340℃)までは熱的に安定であるが、350℃を超えると熱分解が始まる²⁾。初期段階では、飽和 CH 基による吸収が 3000~2800 cm^{-1} の間に現われる。400℃で得られた IR スペクトルはいくつかの吸収バンド(矢印をつけたバンド)を除けば、ほぼ 5,12-ジヒドロテトラセンのスペクトルと一致する。飽和 CH 基の出現は、テトラセンの熱重合による脂環構造の生成に基づくものと考えられる。この Fig. 2 で注目されることは、テトラセンを熱処理することにより、本来この分子には存在していない飽和 CH 基

Fig. 2 Infrared spectra of tetracene heat-treated in KBr disk. (RT: room temperature)

の吸収が現われることである。更に、熱処理温度を上げると、IR スペクトル全体がブロードになり、飽和 CH 基の吸収は弱くなり、550℃以上でスペクトルから消える。

900~700 cm^{-1} の領域に現われる吸収は芳香環にある水素の面外振動によるもので、芳香環の縮合度や置換度に関連づけられる。従って、この低波数領域の吸収は熱処理温度に強く依存する。Fig. 2 から明らかであるように、温度が 450℃から 650℃に高くなるにつれて、750 cm^{-1} のバンドが弱くなり、870 cm^{-1} のバンドが強くなる。このことは、通常の炭化反応から期待されるように、重縮合が高度に進み、巨大な縮合多環分子が生成したことを示唆するものである。

Fig. 2 の IR スペクトルを見ると、水の OH 基による吸収が全く現われていないことがわかる。しかも、バックグラウンドの吸収が少ないので、CH 基の伸縮振動による吸収が明確に観測される。

Fig. 3 は、CH 基の伸縮振動による吸収が現われる 3200~2800 cm^{-1} の領域を詳細に示したものである。飽和 CH 基による吸収は 300℃ぐらいから出現し始め、425℃で最も強くなる。これ以上の温度では、だんだん弱くなり 550℃ではほぼ消失する。テトラセンの炭化過程

Fig. 3 Changes in the absorption profile of CH stretching vibrations of tetracene with HTT.

については、Lewis ら²⁾、Evans ら⁵⁾、さらに Brooks ら¹¹⁾の研究があり、液相炭化により光学的異方性小球体であるメソフェースの液晶相を経由して、最終的に易黒鉛化性炭素を生成することはよく知られている。メソフェースの生成に関連して、ここで注目したいのは、テトラセンの炭化反応によって生成する飽和CH基の吸収強度が最大になる温度(425℃)が、テトラセンの液相炭化におけるメソフェース発生、成長の最適温度とほぼ一致するという点である。このことは、メソフェースの構成成分として、飽和CH基を有するような分子が適しており、またこのような分子の存在が炭化系を液相に保つのに必要であるということを示唆するものである。アントラセンやピレン、フルオランテンは液晶の性質を示さないが、これらの分子の適当な位置にアルキル基を導入するとネマチックやスメクチック液晶相を示すようになる¹⁸⁾。飽和CH基の存在が液晶化に必要であることを示している。

Fig. 4 は、アセナフチレンをKBr錠剤中で熱処理したときのIRスペクトルを示す。テトラセンと同じように、この化合物も液相炭化によりメソフェースを生成し、易黒鉛化性炭素を与えることはよく知られている⁷⁾。こ

Fig. 4 Infrared spectra of acenaphthylene heat-treated in KBr disk.

の化合物は、分子中に非常に反応性の高いビニール二重結合をもっているため、110~250℃に加熱するとき、容易に重合しポリアセナフチレンとなる。Fig. 4 に示してある240℃のIRスペクトルは、ほとんどポリアセチレンのものと一致する。テトラセンの場合と同様に、熱処理により飽和CH基による吸収が2900~2800 cm⁻¹に現われる。これは重合による脂環構造の生成に基因するものと考えられる。240℃のIRスペクトルの矢印(↑)に対応する吸収バンドはポリアセナフチレン特有のものである。熱処理温度が350~425℃になると、この矢印の吸収は非常に弱くなるか、または消失する。しかし、飽和CH基による吸収はそのまま残る。このIRスペクトルはアセナフテンとデカサイクレンを主成分とし、これにフルオロサイクレンを少し含んでいる混合物であると考えられるか、あるいはこれらの分子を構造単位とする高分子物質から成ると仮定すればよく説明できる。このことはLewis ら²⁾やFitzer ら⁷⁾の結果と一致する。熱処理温度を450℃以上にすると、飽和CH基の吸収強度は著しく減少し、500℃を超えると完全に消え、芳香族CH基の吸収のみになる。さらにIRスペクトル全体がブロードになり、870 cm⁻¹付近に芳香環にある孤立水素の面外振動による吸収が現われ、高度に重縮合が進行したことを示唆している。この870 cm⁻¹の吸収は650℃で最も強くなり、縮合多環化合物の生成を示している。1600 cm⁻¹付近に現われる吸収は芳香環のC=C伸縮振動によるもので、このような芳香族化合物には常に現われる¹³⁾。

Fig. 5 は、アセナフチレンの炭化に伴うCH基の伸縮振動による吸収スペクトルの変化を詳しく示したものである。この化合物も、芳香族CH基のみからできているが、テトラセンと同じように、熱処理により飽和CH基の吸収が現われ、炭化初期反応は主として環の開裂を伴わない重合反応が優先的に起きていることを示している。熱処理によって現われる飽和CH基の吸収は、400℃付近で最も強くなる。テトラセンの場合に述べたように、アセナフチレンの場合も飽和CH基の伸縮振動による吸収が最も強くなる温度が、液相炭化におけるメソフェースの発生、成長を促進する最適温度に相当する⁴⁾。従って、炭化系を液相に保つためにも、且つまた構成分子が液相で液晶として平行配列をとるためにも、このような飽和CH基が構成分子内に存在することが必要であるということが出来る^{12, 14)}。

Fig. 6 は *p*-ペンタフェニルの炭化によるIRスペクトルの変化を示す。テトラセンやアセナフチレンと異なると、この化合物は670℃まで加熱しても芳香環のCH基の伸縮振動による吸収のみで、炭化過程で飽和CH基に

Fig. 5 Changes in the absorption profile of CH stretching vibrations of acenaphthylene with HTT.

よる吸収は現われることはない。さらに、この化合物は熱的に安定で、炭化反応は600℃付近から顕著になる。この化合物は、炭化過程でメソフェースを発生することではなく、従って得られる炭素も難黒鉛化性炭素である。

以上の実験結果から明らかなように、KBr錠剤中で炭化する方法はバックグラウンドによる吸収を低く抑えると共に、水の吸収による干渉を受けずに炭化生成物の高分解IRスペクトルをとるのに優れている。通常の方法でバックグラウンドの吸収を少なくし、高い透過率の吸収スペクトルを得るためには、試料をできるだけ微粉碎する必要がある。前に述べたように、炭化試料はものによっては粘弾性があり、粉碎が困難である場合が多い。さらに、粉碎やKBr錠剤調製過程で空気中の水分を吸収し易い性質があるので、2500~4000 cm⁻¹の領域に現われるIRスペクトルが不鮮明になる。本研究で用いた方法は、有機化合物を炭化処理する前に、粉碎—錠剤成型を終了しているため、上述の問題点は解決される。この方法での炭化過程を研究するには、10数mg程度の試料があれば十分である。この新しい方法の問題点としては、熱処理過程における試料とKBrの反応であるが、この研究に用いた化合物についてはそのような反応は起

Fig. 6 Infrared spectra of p-pentaphenyl heat-treated in KBr disk.

こっていない。本研究のIRスペクトルから明らかなように、液相炭化で、しかもメソフェースを発生する化合物には炭化過程で飽和CH基をもった物質が生成する。この飽和CH基がアルキル基なのか又は脂環構造に基因するのかは今のところ明らかではない。もしも、炭化初期反応で芳香環の開裂が起こるのであれば、それはアルキル基の生成につながる。一方、重合が主反応であるならば脂環構造の生成につながる。飽和CH基の吸収や比較的低い炭化温度で現われることから、この吸収は脂環構造によるものと考えている。

謝辞：本研究を進めるに当って、いろいろ御教示いただいたペンシルバニア州立大学化学教室 I. C. Hisatsune 教授に深く感謝します。

文 献

- 1) E. Fitzer, K. Mueller and W. Schaefer, In *Chemistry and Physics of Carbon* (Edited by P. L. Walker, Jr.), Vol. 7, pp. 237-403. Marcel Dekker, New York (1971), and references therein.
- 2) I. C. Lewis and T. Edstrom, *J. Org. Chem.* **28**, 2050 (1963)
- 3) L. S. Singer and I. C. Lewis, *Carbon* **2**, 115 (1964)
- 4) M. Kamo, H. Kanda, Y. Sato and N. Setaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47**, 1527 (1974); *Chem. Lett.* **1974**, 797.
- 5) S. Evans and H. Marsh, *Carbon* **9**, 733 (1971)

- 6) A. G. Sharkey, Jr., J. L. Shultz and R. A. Friedel, *Carbon* **4**, 365 (1966)
- 7) E. Fitzner and K. Mueller, *Ber. Dt. Keram. Ges.* **48**, 269 (1971)
- 8) J. K. Brown, *J. Chem. Soc.* **1955**, 744; *ibid.* **1955**, 752.
- 9) Y. Yamada and S. Toyoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 3571 (1973)
- 10) K. Ouchi, *Carbon* **4**, 59 (1965)
- 11) J. D. Brooks and G. H. Taylor, *Carbon* **3**, 185 (1965)
- 12) I. Mochida, T. Ando, K. Maeda and K. Take-shita, *Carbon* **16**, 453 (1978)
- 13) L. J. Bellamy, In *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen Co., London, pp. 64—84 (1964)
- 14) H. Marsh and C. Cornford, In *Petroleum Derived Carbons* (Edited by M. I. Deviney and T. M. O'Grady), pp. 266—281. Amer. Chem. Soc., Washington, D.C. (1976)
- 15) M. M. Stimson and M. J. O'Donnel, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1805 (1952)
- 16) I. C. Hisatsune and N. Haddock Suarez, *Inorg. Chem.* **3**, 168 (1964)
- 17) K. O. Hartman and I. C. Hisatsune, *J. Phys. Chem.* **69**, 583 (1965); *ibid.* **71**, 392 (1967)
- 18) 坂上, 中溝, 九州工業技術試験所報告, **1979** [No. 22], 1283

「炭素繊維の新しい展開」セミナーテキスト

昭和58年2月28日, 3月1日の両日に開催された標記セミナーのテキストを希望者にお分け致します。

内　　容

1. PAN系高伸度高強度炭素繊維	東レ㈱ 森 田 健 一
2. メソフェースピッチ系炭素繊維	九州工業技術試験所 山 田 泰 弘
3. 気相成長炭素繊維	信州大学工学部 遠 藤 守 信
4. 繊維状活性炭について	東邦ベスロン㈱三島工場 平 井 実
5. CFRPの航空機への応用	川崎重工業㈱ 政枝英雄, 小塩国次
6. CF/炭素複合材料	繊維高分子材料研究所 福 多 健 二
7. 炭素繊維補強セメント複合材 (CFRC) の
開発・実用化現況について	鹿島建設㈱技術研究所 秋 浜 繁 幸
8. (パネルディスカッション)
炭素繊維工業の現状と今後の展望 アンケート集計結果	

1部 4,000円(送料込み) 代金を添えてお申込み下さい。

申込先 〒113 東京都文京区湯島1-5-31 第一金森ビル
炭素材料学会事務局 電話 03-815-3988