

カリ-黒鉛-テトラヒドロフラン三元層間化合物の生成反応

(豊橋技科大) 稲垣道夫, 内田孝次, 逆井基次, 伊藤健児

1. 緒言

黒鉛層間化合物は有機反応の試薬や触媒としての利用が一つの可能性として検討されている。なかでも、カリ-黒鉛層間化合物は脱水素、重合反応などの触媒としていくつかの研究がなされている。カリ-黒鉛層間化合物はまた、有機分子を層間にヒリ込んで、三元層間化合物を生成することが知られており、テトラヒドロフラン (THF)、ベンゼンなどの化合物が研究されている。THF、ベンゼンなどは有機反応における溶媒としていかなるに用いられており、これらと黒鉛層間化合物との反応は、その有機反応への利用を拓げ、またその触媒機構を解明するうえにも、充分理解しておく必要がある。

本実験では、カリ-黒鉛層間化合物の有機反応への利用の研究の一環として、オーステージ化合物 KC_8 の THF またはベンゼン中におけるアントラセンなどの芳香族分子との反応、生成三元層間化合物の生成反応について検討した。なお、オーステージ以上の化合物は THF やベンゼンを直接ヒリ込んで種々の三元層間化合物を生成するのに対して、オーステージの KC_8 はそのまゝでは三元層間化合物を生成せず、アントラセン等の芳香族分子が存在してはじめて、三元層間化合物を生成することが知られている。

2. 実験

カリ-黒鉛層間化合物は、セイロン産天然黒鉛粉末を原料として、パイレッツフスガラス製アンブル中で、金属カリと直接混合するか、いわゆる双子炉法によって合成した。金属カリの量を加減することによって、オーステージ化合物 KC_8 、および KC_8 とオーステージ化合物 KC_{24} との混合物も合成した。このように合成した層間化合物をあらかじめ脱水した THF またはベンゼン中に入れて後、アントラセン、フェナントレンまたはベンゾフェノンを加え、層間化合物との反応を観察した。出発試料である層間化合物および反応生成物である化合物は X 線粉末法により同定した。粉末図形はほとんど $00l$ 回折線のみを示し、高角にあるいくつかの $00l$ 回折線の面間隔から、 c 軸方向の周期 I_c を決定した。

3. 実験結果

THF 中では KC_8 はアントラセン、フェナントレンおよびベンゾフェノンと反応し、溶液は特徴的な色を示した。アントラセンの場合は暗青色、フェナントレンの場合は暗緑色、ベンゾフェノンの場合は青色であり、それぞれの陰イオンラジカルの色であった。これと同時に、層間化合物 KC_8 は金色から暗青色に変わり、その c 軸方向の周期 I_c も $5.40 \text{ \AA}$ から $8.92 \sim 8.94 \text{ \AA}$ に変化した。この I_c 値は既報の三元層間化合物 $KC_{24}(\text{THF})_2$ の値¹⁾と一致している。フェナントレンの THF 溶液で KC_8 を繰返し洗滌し、溶液が着色しなくなるまでに要するフェナントレン量を調べたところ、原料 KC_8 が KC_{24} 組成に変化するによって放出される K 量と等モルのフェナントレン量が必要であった。

ベンゼン中では、 KC_8 はアントラセンなどが存在しても変化せず、その金色を保っていた。なお、 KC_8 と KC_{24} 混合物をベンゼン中に入れると、 KC_{24} のみが選択的にベンゼンと反応して、 I_c が $8.99 \text{ \AA}$ の化合物に変化した。

KC_8 は THF とベンゼンの等量混合液中ではその金色を失い、暗青色の $I_c = 8.92 \text{ \AA}$ の化合物に変化した。 I_c からは、THF が優先的に層間化合物中に入ったものと考えられる。Bequin and Setton²⁾ も同様の結果を報告している。この溶液は着色しなかった。

4. 考察

以上の実験結果から、THF 中での KC_8 とフェナントレンなどとの反応は以下の3つのステップから成ると考えられた。表1には、フェナントレンを用いた場合について、反応式として示した。

ステップ(1)では、芳香族分子、たとえばフェナントレン、は KC_8 からの電子移動によって陰イオンラジカルとなり、また KC_8 から K^+ が引き抜かれる。ステップ(2)では、この K^+ は THF 分子が配位し、陰イオンラジカルとイオンペアを形成し、安定化する。ステップ(3)では、 K^+ を放出した層間化合物は KC_{24} となって、THF 分子を取り込んで、三元層間化合物 $KC_{24}(\text{THF})_2$ として安定化する。

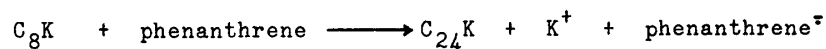
ステップ(1)では用いる芳香族分子の電子親和力が重要なパラメーターと考えられる。Bequin³⁾ の結果と合わせて、表2にまとめた。ビフェニール、フェナントレンを用いた場合は、 KC_8 は KC_{24} 組成まで変化するのであるに対して、電子親和力のより高いアントラセンでは KC_{24} と KC_{72} 混合物、さらにペリレンでは KC_{72} 組成にまで変化する。

ステップ(2)は客観として用いた分子の配位能と関係し、ステップ(3)は客観分子の黒鉛層間への侵入能と関係している。ベンゼンと THF 混合液の場合は、ベンゼン(電子親和力 = 0)が陰イオンラジカルとなり、THF 分子の配位をうけて K^+ とのイオンペアを作って安定化したのに対して、ベンゼンのみの場合には、それ自身黒鉛層間への侵入能を持っていても、配位能が無いためステップ(2)が進まず、 KC_8 からの電子移動、 K^+ の引き抜きも起りえなかったものであろう。

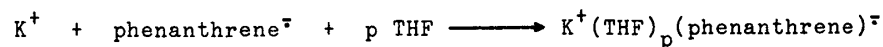
ベンゼン中で KC_{24} が反応して生成した層間化合物の $I_c = 8.99 \text{ \AA}$ は Bonnetain ら⁴⁾ が $KC_{24}(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ として報告した $I_c = 9.26 \text{ \AA}$ より小さい値であるが、それは黒鉛層の厚み $3.35 \text{ \AA}$ とベンゼン分子の短い方の幅 $5.65 \text{ \AA}$ の和に等しく、同様の三元化合物が生成していると考えられる。試料中には、少量の $I_c = 12.36 \text{ \AA}$ の化合物も認められ、 $8.99 + 3.35 = 12.34 \text{ \AA}$ であるので、これは第2ステージの三元層間化合物と考えられる。

表1 THF 中における C_8K とフェナントレンの反応式

electron transfer



coordination of THF



penetration of THF



表2 芳香族分子の電子親和力と反応生成物

hydrocarbon	electron affinity	reaction products	
benzene	0	$KC_{24}(\text{THF})_2$	this work
biphenyl	1.0	$KC_{24}(\text{THF})_2$	Beguin ³⁾
phenanthrene	1.4	$KC_{24}(\text{THF})_2$	this work Beguin ³⁾
anthracene	1.8	$KC_{24}(\text{THF})_2$	this work
		$KC_{24}(\text{THF})_1 + KC_{72}(\text{THF})_1$	Beguin ³⁾
perylene	2.2	$KC_{72}(\text{THF})_1$	Beguin ³⁾

引用文献

- 1) F. Beguin, R. Setton, A. Hamwi and P. Touzain, Mat. Sci. Eng. 40, 167 (1979)
- 2) F. Beguin and R. Setton, J.C.S. Chem. Comm. 1976, 611 (1976)
- 3) F. Beguin, These, Universite d'Orleans (1980. 6.)
- 4) L. Bonnetaine, A. Hamwi and P. Touzain, Mat. Sci. Eng. 31, 45 (1977)