

多環芳香族化合物の純度と物性

岩 島 聰

1. はじめに

多環芳香族化合物は古くから知られた物質で、染料などを中心にその基礎的¹⁾および、応用研究²⁾(ケイ光体、発ガン物質、有機半導体など)も盛んに行なわれている。これらの研究のうちで特殊な分野を占める研究として、芳香族炭化水素中に混入する同族の微量の不純物に敏感なケイ光³⁾、電荷の易動度⁴⁾、電気抵抗の温度依存性⁵⁾なども多く報告されている。しかし、これらの測定結果は報告者によってかなり差異がある⁵⁾。

1925年以来混迷を続けながらも少しずつ研究が累積した無機半導体の急速な発展は、1945年～1948年にかけてこれら半導体を高純度にする方法が開発され、特に Ten Nine の高純度ゲルマニウム、高純度シリコンが出現しその物質本来 (Intrinsic) の物性が解明されたためであると考えられる。

しかし、物質を高純度にすることは代数の方程式を解くように、きちんときまった方法もなくある場合には、きわめてきびしい条件で化学反応をさせたり、また、ある場合にはちょっとした思いつきが、おもわぬ成果を上げることが多い。Pfann らによって開発された帯域融解法⁷⁾などは後者の以表的な例かもしれない。

無機化合物の精製については藤本氏や実験化学講座⁸⁾などに詳述され、また、多環芳香族化合物を精製する方法については青木氏⁹⁾の報告もあり、純物質の純度の研究もいくつかの研究グループによって精力的な研究がされ、着々と成果もあげられている。

多環芳香族化合物は19世紀の終り頃から、高温タールピッチから分離、精製¹⁰⁾されていた。しかし、scholl¹¹⁾ らによってナフタレン[1]からペリレン[7]が合成されて以後、これら多環芳香族化合物(図1参照)の合成は、Clor¹²⁾らにより急速な発展をとげた。

ところで、表1に示すこれら物質の特性、結晶構造¹³⁾は類似しているため、高温タールピッチより分離精製(再結晶、昇華、クロマトグラフィーなど)して得た、一見「キレイ」と思われる物質でも微量の同族の不純物が混入して、混晶となっていることが多い¹⁴⁾。

一方、合成法により得た物質は一般的に複雑な反応過程を経ているので、当然主反応の他に副反応も起り微量の同族の不純物の混入がまぬがれない(図2参照)。しかし、反応過程を検討することによって、また使用中間原料を検討するこより、およそ混入する不純物がどのような物質であるか予期することができる。

このような高温タールピッチより分離精製して得た物質、あるいは合成して得た物質を一般的精製に用いられ、かつ、多くの成果をあげている再結晶、昇華、クロマトグラフィー、或は帯域融解などをくりかえし適用して得た物質も、筆者らの研究から分離が非常に困難な物質が微量混入していることが、これら物質のケイ光スペクトルなどの測定結果より明らかになった¹⁴⁾。

共有結合を主体とする無機半導体に比較して、Van der Waals 力からなる多環芳香族化合物(分子性結晶)が、その特異な電子状態によって半導体的特性を示すことを赤松氏、

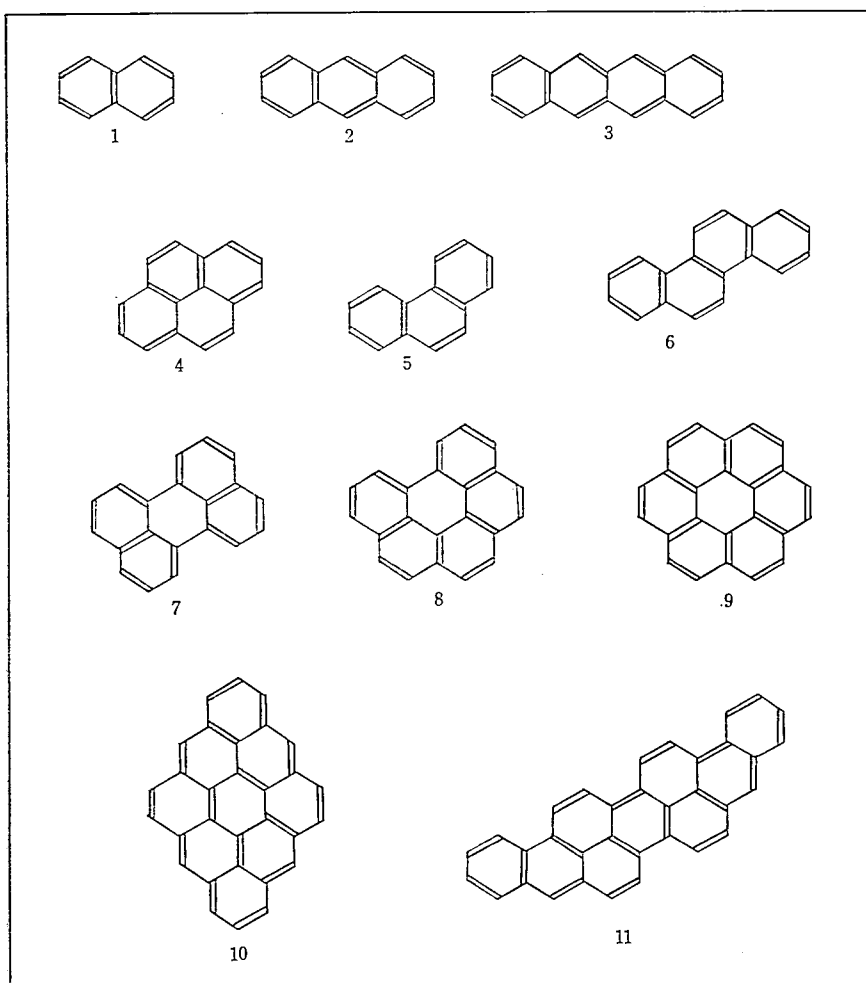


図 1. 多環芳香族化合物

1. ナフタレン 2. アントラセン 3. ナフタセン 4. ピレン
 5. フェナントレン 6. クリセン 7. ペリレン 8. ベンゾ [g, h, i] ペリレン
 9. コロネン 10. ジベンジコロネン 11. ビオラントレンA

表 1. 多環芳香族化合物の結晶構造

物 質 名	融 点	昇 華 熱	Z	格 子 定 数*			
	(°C)	Kcal/mol		a 軸	b 軸	c 軸	B
ナ フ タ レ ン	80	15.3	2	8.24	6.00	8.66	122.9
ア ン ト ラ セ ン	218	21.3±0.4	2	8.56	6.04	11.16	124.7
ク リ セ ン	254		4	8.34	6.18	25.0	115.8
ペ リ レ ン	274	30.0±0.5	4	11.35	10.87	10.31	100.8
ベンゾ [g, h, i] ペリレン	273	30	4	11.75	11.88	9.89	98.5
コ ロ ネ ン	435	35.5	2	16.10	4.70	10.15	110.8

* a, b, c 軸単位 (Å), B 単位 (°)

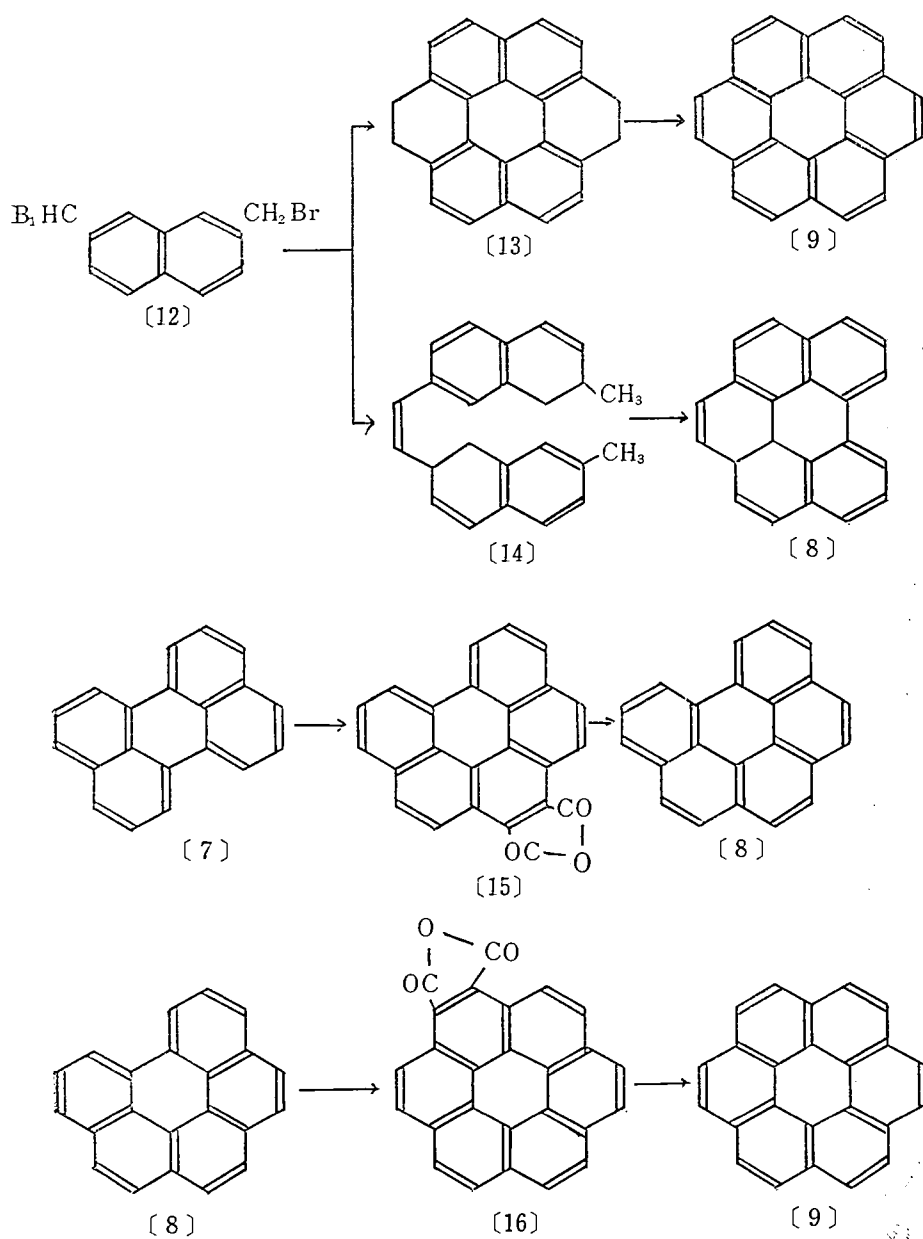


図 2. コロネンの合成過程

井口氏¹⁵⁾によって実験的に証明されて以来数10年になるが、理論の面でも実用面でも飛躍的な発展を見ないのは、無機半導体に匹敵するほどの高純度物質を得る方法が確立していないためと思われる。

多環芳香族化合物中アントラセン〔2〕はシンチレーションカウンタとしての実用性が古くから知られていたため、帯域融触法などの適用により高純度物質が得られやすい数少ない物質の一つである。しかし、他の多環芳香族化合物は一般に融点も高く、帯域融解法を適用するにはかなり工夫しなければならない、また、帯域融解を行なっても混入する微量の同族の不純物を除去するには、非常に困難な場合が多い¹⁴⁾。

したがって、いままでの物性を測定し報告されている試料の純度は、かなり劣っていると思われる。極端な言葉を使うと微量の不純物が大きく影響する物性(ケイ光スペクトル、ケイ光およびリン光の寿命¹⁶⁾、電荷の易動度、電気抵抗値など)の、いままでのデータは単一物質の特性でなく、二成分系以上の結果であると思われるので、全く考へなおさなければいけないのではないだろうか¹⁴⁾¹⁷⁾。

本稿では筆者が開発した多環芳香族化合物を高純度に導く方法、および、この方法で得られた高純度物質のケイ光スペクトルを中心に、従来から報告されている結果と比較した結果について記述する。

2. 高純度多環芳香族化合物を得るには

高純度多環芳香族化合物を得る方法は、従来から行なっている一般的注意の他に、(1)合成反応過程全体を通じて副反応が生じない場合には出発原料を、(2)副反応が起りうる場合と、高温タールピッチより抽出分離物質の場合には、最終物質を、化学的反応をともなった精製をし、混在している微量の不純物を水または有機溶剤可溶物に変化するか、あるいは、逆に母体よりも水または有機溶剤不溶性物質に変化させて分離除去後、従来から行なっている物理的精製法(再結晶、昇華、クロマトグラフィー、帯域融解法など)などを併用することによって、高純度に導く方法である。

2.1 出発物質を化学的に処理して高純度に導く方法

この方法は硫酸の濃度差により原料中に混在する不純物をスルホン化物として、水可溶物に変化させ除去後、副反応が生じない合成法を用いて高純度物質を得ようとする方法である。

本法によって得たアントラセン〔2〕¹⁸⁾、ペリレン〔7〕¹⁹⁾中に混在する不純物は、帯域融解精製を行なわなくても少なくとも 10^{-6} mol/mol $\sim 10^{-8}$ mol/mol にすることができる。

2.2 最終物質を化学的に処理して高純度に導く方法

ベンゼン環の多い物質は無水マレイン酸との付加反応速度が異なり、それらのマイレン酸付加物はトルエン、あるいはキシレンなどの有機溶剤不溶物にある場合が多い。この性質を利用して高温タールピッチより抽出分離した物質、あるいは、合成した物質をクロルアルを酸化剤として、無水マレイン酸中で加熱、煮沸し目的物質を有機溶剤にて抽出し一般的物理的手法により、その抽出液より高純度物質を得ようとする方法である。本法によって得た、クリセン〔6〕²⁰⁾、ベンゾ〔g, h, i〕ペリレン〔8〕²¹⁾およびコロネン〔9〕²²⁾は、帯域融解精製を行なわなくても、混在する不純物濃度を少なくとも 10^{-6} mol/mol $\sim 10^{-7}$ mol/mol にすことができる。具体的な実験例としてコロネン〔9〕を選びその化学的精製法を説明する。

2.3 コロネンの精製

2.3.1 コロネンの中に混入して来る不純物

図2に示したようにコロネン〔9〕の合成法は、2,7-ビス(ブロムメチル)ナフタレン〔12〕を原料とする方法²⁷⁾、ベンゾ〔g.h.i〕ペリレン〔8〕を原料とする方法²⁶⁾などがある。また、高温タールピッチより分離したものの精製は外国特許や Bontel¹⁰⁾らが詳述している。

合成法のうち2,7-ビス(ブロムメチル)ナフタレン〔12〕を原料として、コロネン〔9〕を得る反応は複雑で収量も少なく、副反応も起りベンゾ〔g.h.i〕ペリレン〔8〕の混入がまぬがれない。また、ベンゾ〔g.h.i〕ペリレン〔8〕を原料として、コロネン-1,2-ジカルボン酸無水物〔16〕を作り、これをナトリウム石灰とともに減圧下で加熱脱炭酸しても、図3に示す副反応が起り生成した一部のコロネンが酸化分解し、混在しているナトリウム石灰により、ベンゾ〔g.h.i〕ペリレン〔8〕あるいは、ペリレン〔7〕となりこれがコロネン〔9〕中に混在して来る。

一方、高温タールピッチより抽出分離したコロネン〔9〕中には、ピレン〔4〕、ペリレン〔7〕、アントラセン〔2〕、フェナントレン〔5〕、クリセン〔6〕、ナフタセン〔3〕、ベンゾ

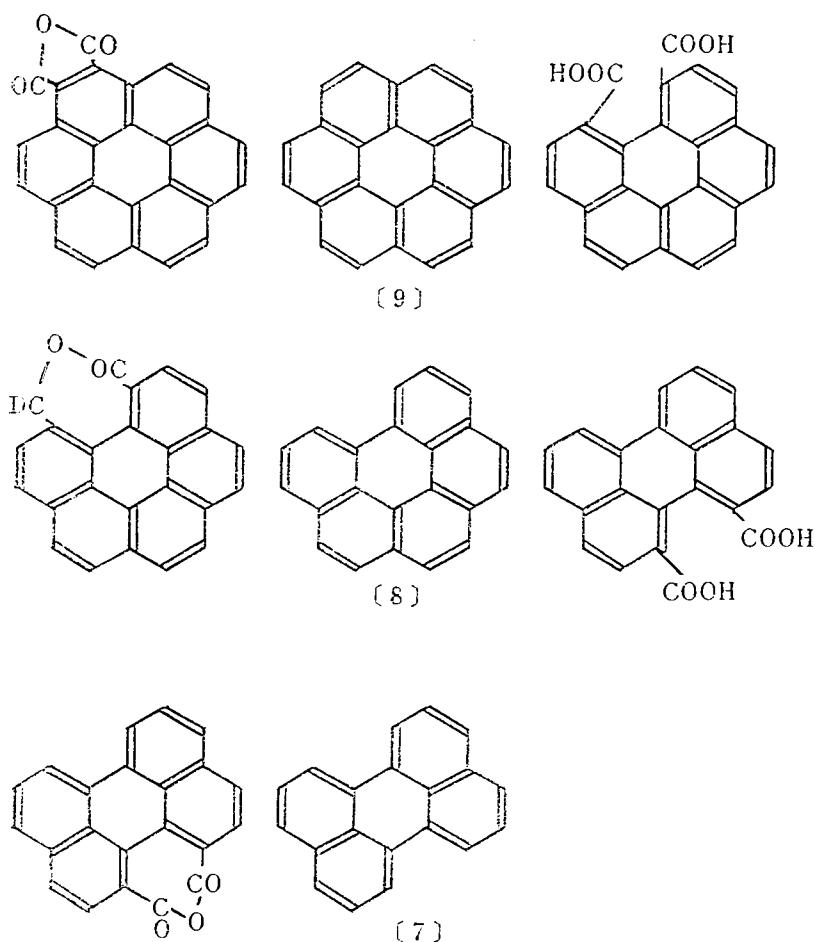


図3. コロネン〔9〕, ベンゾ〔g.h.i〕ペリレン〔8〕の酸化分解過程

[g. h. i] ペリレン[8], ジナフトコロネン[10], などの多くの多環芳香族化合物 (図1 参照) が混入して, その精製はかなり困難であるが, 再結晶, 昇華, クロマトグラフィーなどの処理をくりかえすことによって, ペリレン[7], ベンゾ[g. h. i] ペリレン[8]以外の不純物は除去できる。

しかし, いずれの方法で得られたコロネン[9]中に混在する, ペリレン[7]あるいはベンゾ[g. h. i], ペリレン[8]を一般的方法で精製しても, $10^{-2}\text{mol/mol} \sim 10^{-3}\text{mol/mol}$ 以下にすることは非常に困難である。

2.3.2 コロネン中の不純物の除去法

精製法の概略を図4に示す。

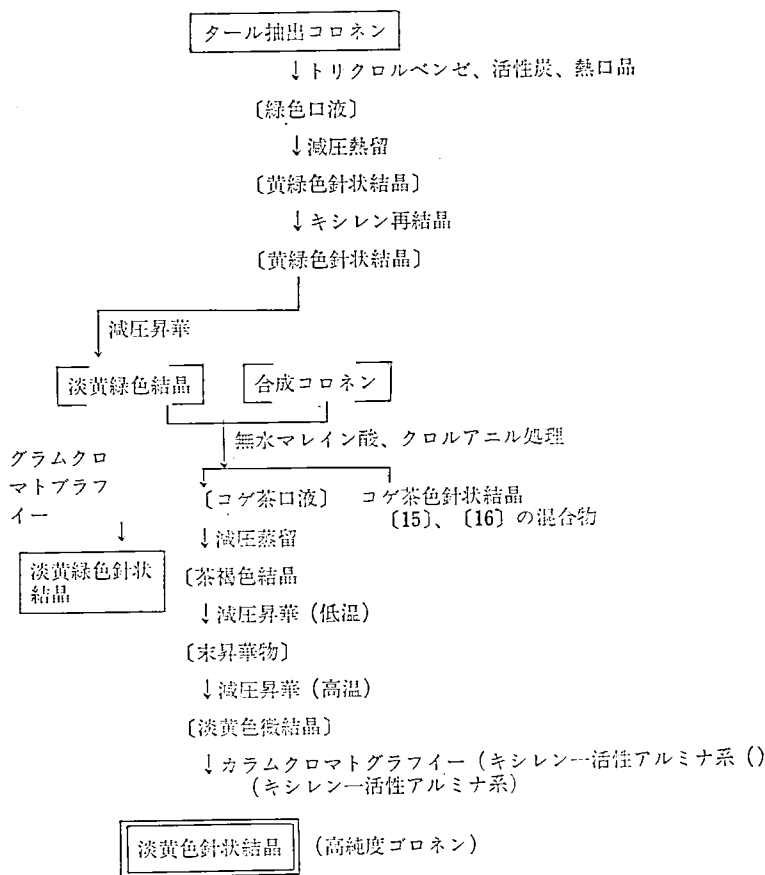


図 4. コロネンの化学的および物理的精製法

2.3.2.a 前処理（物理的精製1）

高温タールピッチより抽出粗コロネン3gを, 1,2,4-トリクロルベンゼン (特級) 300 ml に加熱溶解し, 放冷後活性炭 (十分乾燥してあるもの) 1g を加え30分間煮沸する。放冷 (60°C位) 後析出物を口別し, 口液を減圧濃縮して約 2.6 g の黄緑色ケイ光が強い黄緑色針状結晶を得る。この黄緑色針状結晶をキシレン (特級) で2回再結晶を行い, 次に 10^{-3}

mmHg の減圧下で 250°C, 3 時間昇華を行い昇華物を除き, 残部を別の容器に入れて, 10⁻⁴mmHg の減圧下で, 350°C, 4 時間昇華すると淡黄緑色微結晶 2.1g, 融点 436°C~440°C が得られる。

2.3.2.6 化学的処理

2.3.2.a の前処理* をした淡黄緑色微結晶 2g を, クロルアニル(287°C 昇華) 2g と無水マレイン酸(融点 55.5°C) 30g とともにカニマゼ器と還流冷却器をつけた三口フラスコ中で, 3 時間加熱煮沸しかきまぜる。次に 60ml のキシレン(特級)を滴下漏斗から徐々に添加し, さらに 2 時間加熱し析出物を熱口過分離する。口別した析出物は熱キシレンで数回洗浄行ない, 母液と洗液とを集め 60°C 位に冷却して, 析出した茶褐色の結晶を口別し, この結晶をキシレン, ベンゼン, エタノール, エーテルで洗浄する。

2.3.2.c 後処理(物理的精製2)

2.3.2.b の化学的処理して得た, 茶褐色の結晶を始め 100°C で 4 時間, 10⁻³mmHg の減圧下で昇華し少量の無水マレイン酸を除去する。

次に, 同減圧下で 250°C として 1 時間晶華を行い, 微量のクロルアニルを除去する。

次に, 未昇華物を別の容器に入れ 300°C で 5 時間, 10⁻⁴mmHg の減圧下で昇華すると, 微弱なケイ光を出す淡黄色微結晶約 0.7g, 融点 436~444°C が得られる。この微結晶をキシレン(特級)に溶解し, 活性アルミナカラムを用いたクロマトグラフィーを行い, 流出液を集め溶剤を減圧蒸留すると, 淡黄色針状結晶, 融点 439~444°C のほとんどケイ光がない物質が得られる。

3. 純度と物性

3.1 純度と融点

従来報告されている多環芳香族化合物の融点は, その物質の純度がかなり悪いために低い結果¹²⁾となっている。しかし, その物質の純度が良くなると, 表 2 に示すように高い融点をいづれも示す。

表 2. 多環芳香族化合物の融点(°C)

3.2 純度と吸収スペクトル

吸収スペクトルを観測してその物質の純度を, 判定するにはやや問題があるが, 主物質間の吸収極大位置間に差があり, しかも, 二物質の分子吸収係数に大きな差がある場合には, かなりの精度で純度を相対的に比較できる。この場合試料の濃度が低い時よりも, 高濃度であった方が判定がしやすい。

物 質 名	高純度物質	従来 ¹²⁾ の報告
ア ン ト ラ セ ン	219.5	218
ク リ セ ン	256	254
ペ リ レ ン	280.3	274
ベンゾ [g, h, i] ペリレン	279.5	273
コ ロ ネ ン	444	435
ビオラントレン B	344.5	335(344)

具体的な例として, ベンゾ[g, h, i] ペリレン[8]とコロネン[9]について説明する。

3.2.1 ベンゾ[g, h, i]ペリレン

図 5 A, B に精製法の異なるベンゾ[g, h, i]ペリレン[8]をベンゼンに 10⁻⁴mol/l および, 10⁻³mol/l に溶解した結果を示す。

* 合成法で得た粗コロネンも化学的処理をすることにより, 混在する不純物が除去できる。

純度の差は 10^{-4} mol/l では著しい変化を示さないが、 10^{-3} mol/l に溶解した試料では顕著に現われる。

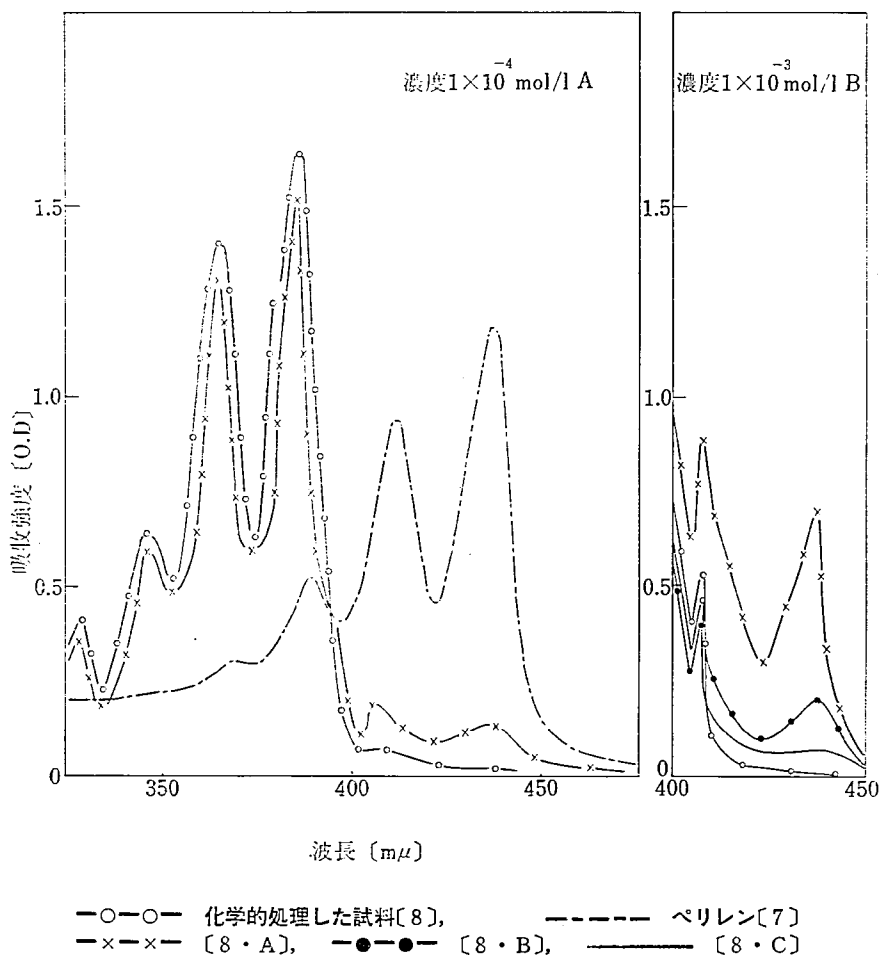


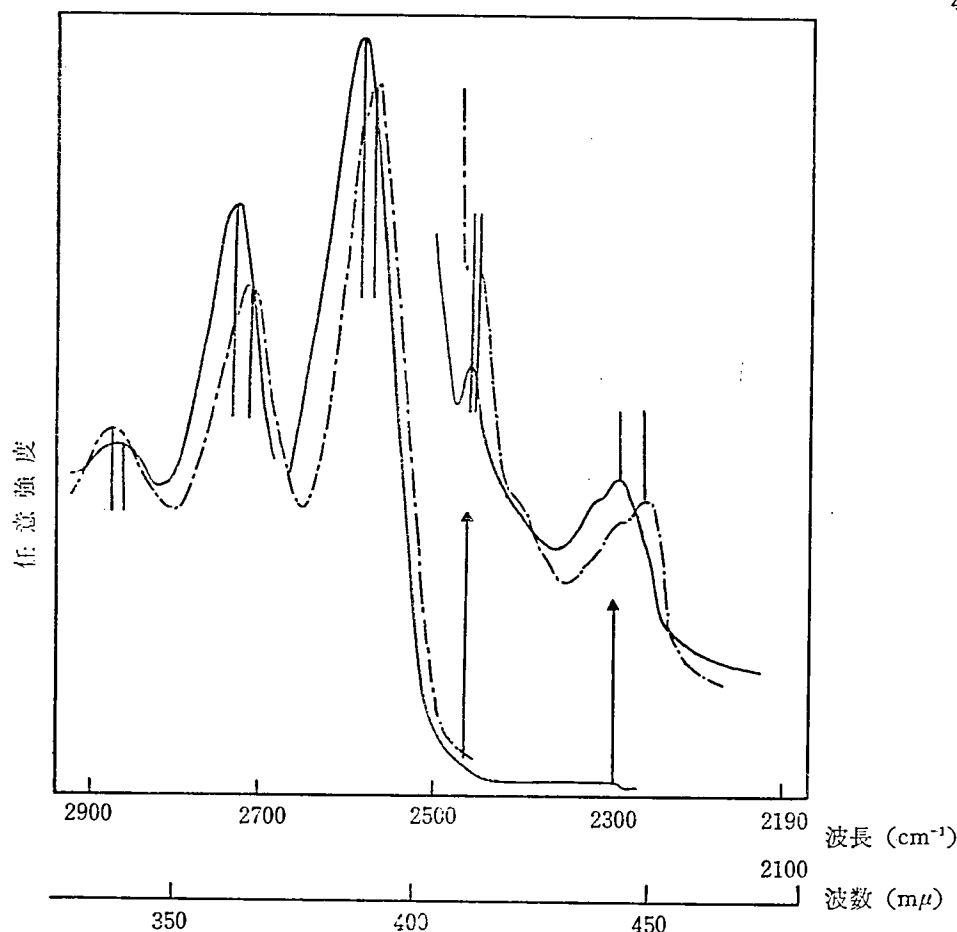
図5 精製法の異なるベンゾ [g. h. i] ペリレンの吸収スペクトル

すなわち、無水マレイン酸とクロルアニルによる、化学的な処理をしていない試料([8] A, [8] B, [8] C)は、 $406\text{m}\mu$ 以上に吸収極大値を示し、その吸収極大値の強度(分子吸光係数)は、試料精製法と密接な関係があることがわかる。

また、図6にケロシンを圧力媒体として吸収スペクトルの圧力変化を検討した結果を示す。

一般に同一分子からの振動にもとづく吸収スペクトルの圧力変化は、各吸収極大値ともほぼ同じ割合で移動する²³⁾。ところが、十分精製したベンゾ[g. h. i]ペリレン-1, 2-ジカルボン酸無水物[15]より合成した、ベンゾ[g. h. i]ペリレン[8]でも $438\text{m}\mu$ の吸収極大値は、ベンゾ[g. h. i]ペリレン[8]持有の $406\text{m}\mu$ の吸収極大値より、6倍近くも長波長側に移動している。この $436\text{m}\mu$ の吸収極大値は不純物として混在してくるペリレン[7]によるものである。(図3参照)

したがって、図5 A, Bに示した $406\text{m}\mu$ 以上の吸収極大値は、ペリレン[7]にもとづ



試料文献26)の中間体精製・昇華2回〔8〕C

——常圧, ——— 3.3Kbar

図 6. ベンゾ [g.h.i] ペリレンのケロシン中での吸収スペクトルの圧力変化

くものであると考えられる。この 438m μ の吸光係数とベルゾ [g.h.i] ペリレン〔8〕本来の 406m μ の吸光係数の比から、この物質の純度を定量することができる。

3.2.2 コロネン

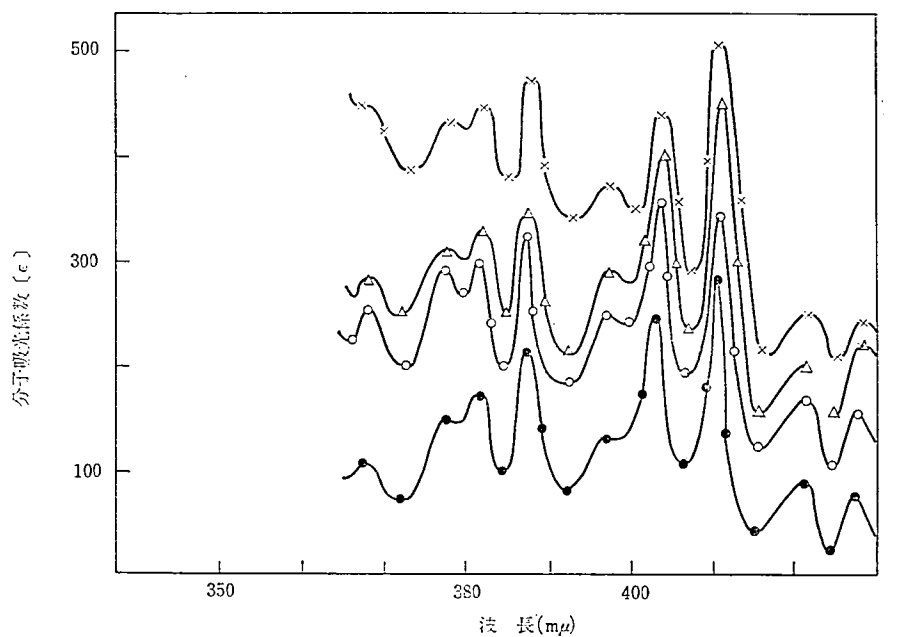
精製法の異なるコロネン〔9〕のベンゼン溶液の吸収スペクトルは、濃度を変化させてもあまり変化しない。これは試料がベンゼンに溶解しにくいためで、溶剤を 1,2,4-トリクロルベンゼンにし、 10^{-3} mol/l に溶解した結果を図 7 に示す。

すなわち、360m μ 以上の分子吸収係数は試料の純度と密接な関係がある。今、無水マレイン酸とクロルアニルで、化学的処理をしたコロネン〔9〕の分子吸収係数を 1 とし、他の試料との比を図 8 に示す。この図 8 からわかるように精製がよい試料では、この比が 1 に近くなる。

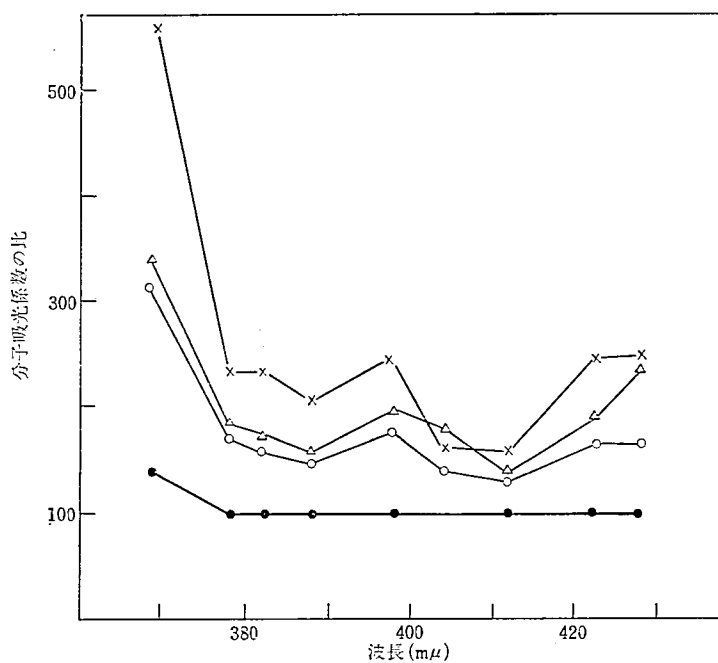
そのほか、高純度になって来るとその物質の分子吸収係数は、従来報告¹²⁾されている結果より大きな値を示す¹⁷⁾。

3.3 純度とケイ光スペクトル

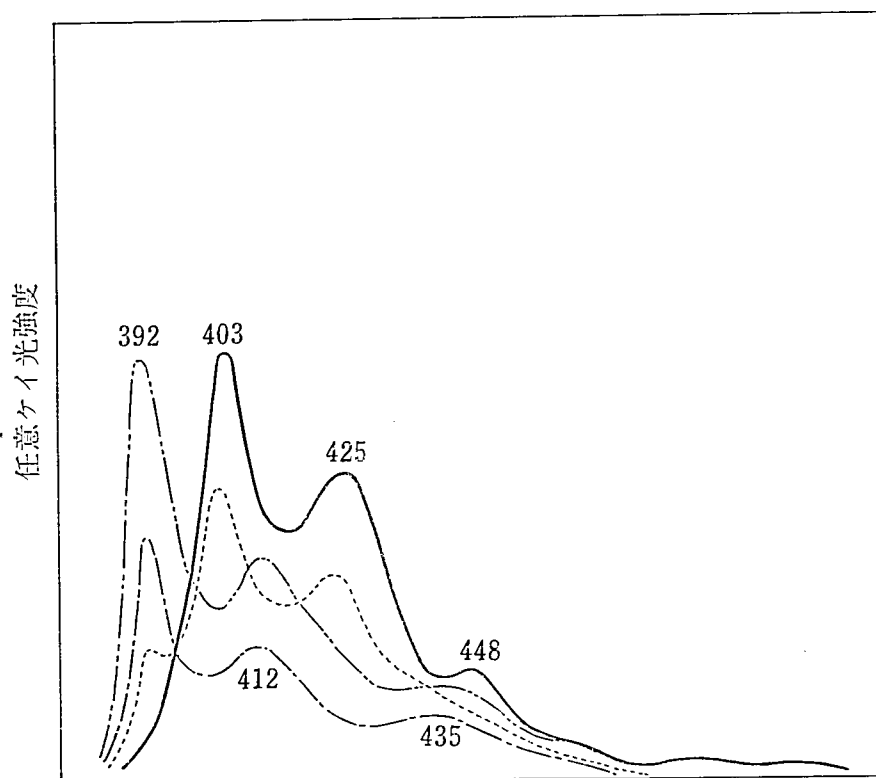
多環芳香族化合物のケイ光スペクトルは、吸収スペクトルより著しく純度に対して敏感に影響される。すなわち、主物質と混在する不純物の電子状態が類似している場合に、光



・――・ 化学的精製をした高純度コロネン ○――○ 文献26) 初期生成コロネン
 △――△ 文献26) 後期生成コロネン ×――× タール抽出コロネンを精製
 図 7. 精製法の異なるコロネンの吸収スペクトル (室温, 1,2,4-トリクロロベンゼン溶液)



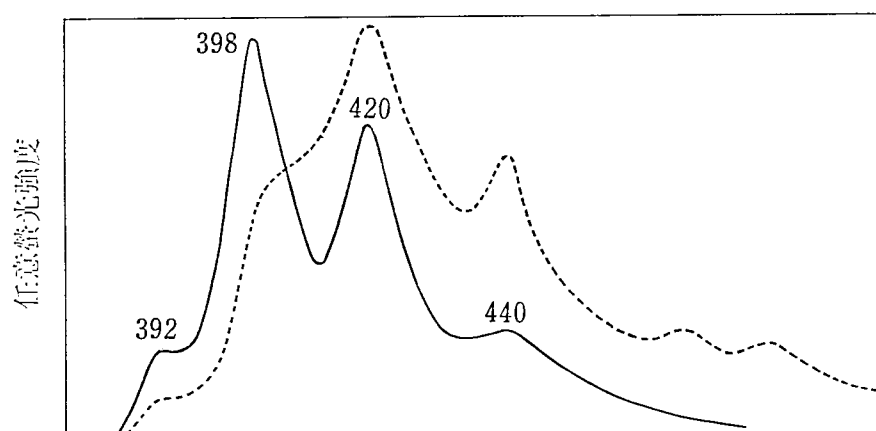
試料は図7に示した物質と同じ
 図 8. 精製法の異なるコロネンの分子吸光係数比



出発物質はいずれもタール抽出物を使用した。

—— ベンゼン再結晶, ベンゼン再結晶後帯域融解 (50回)
 - - - 化学的処理, 化学的処理後帯域融解 (50回)

図 9. 精製法の異なるクリセンのケイ光スペクトル (室温, 蒸着薄膜)



波長 (mμ)

—— クリセン中にアントラセンを 10^{-3} mol/mol を混入
 文献 3) の R. C. Sangster

図 10. クリセン-アントラセン混晶のケイ光スペクトル (室温, 蒸着薄膜)

照射によって生じた主物質の励起状態が、基底状態におちる前に不純物の励起状態に移動し、そこから基底状態におちる。その結果主物質よりの発光は非常に弱くなるか消去し、混在する不純物による発光がいちじるしく強められる特異現象（エネルギー移動現象）が起る。このエネルギー移動現象を利用することにより、主物質中に混在する不純物濃度を $10^{-6}\text{mol/l} \sim 10^{-8}\text{mol/l}$ までかなりの精度で定量することができる。（エネルギー移動現象を利用した純度測定法については別の機会に記述したい。）

具体的な例としてクリセン〔6〕、ベンゾ〔g. h. i〕ペリレン〔8〕、コロネン〔9〕について説明する。なを、ケイ光スペクトルと純度との関係は液体試料より固体試料の方が感度が優れている。

3.3.1 クリセン

精製法の異なるクリセン〔6〕のケイ光スペクトルを図9に示す。精製法の相異によるケ

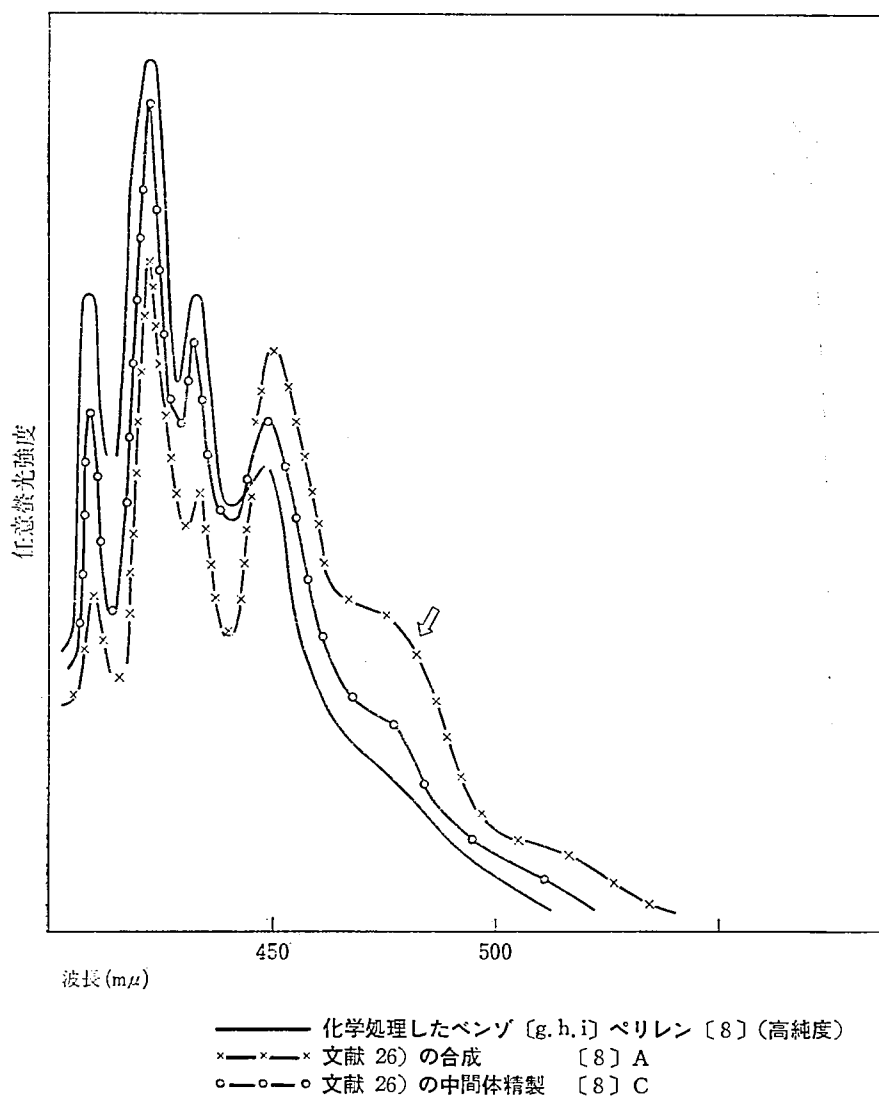


図11. 精製法の異なるベンゾ〔g. h. i〕ペリレンのケイ光スペクトル（室温，ベンゼン溶液）

イ光極大値の変化は顕著である。

クリセノーアントラセン系混晶のケイ光スペクトルを図10に示す。この混晶系のケイ光スペクトルと、図9に示した Sangster や Stevens³⁾ らが報告している、ケイ光極大値はよく一致する。

これらの結果より、Sangeter, Stevens らは Clar が提案している、キシレン中で無水マレイン酸と処理後さらに、帯域融解精製した試料を用いてケイ光スペクトルを測定しているが、この試料中にはアントラセン[2]が混在していることが明瞭で、その混入濃度は 10^{-3}mol/mol 以上と推定される。

したがって、クリセソ[6]の純度が悪いものは、クリセソ特有の $392\text{m}\mu$ のケイ光強度が低下し、アントラセンに起因する $398\text{m}\mu$ のケイ光強度が大きく現われて来る。

高純度クリセソはクロルアエルを酸化剤として、無水マレイン酸処理(前記 2.3.2. b)を2時間行い、混在する不純物を溶剤不溶物として、除去する方法がもっとも効果的でそのケイ光極大値は、 $390, 412, 435\text{m}\mu$ (室温, 蒸着薄膜)に現われるものと考えられる。また、Sangster, Stevens らが報告している $480\text{m}\mu$ 以上のケイ光極大値はナフタセン[3]の混在によるものに思われる。

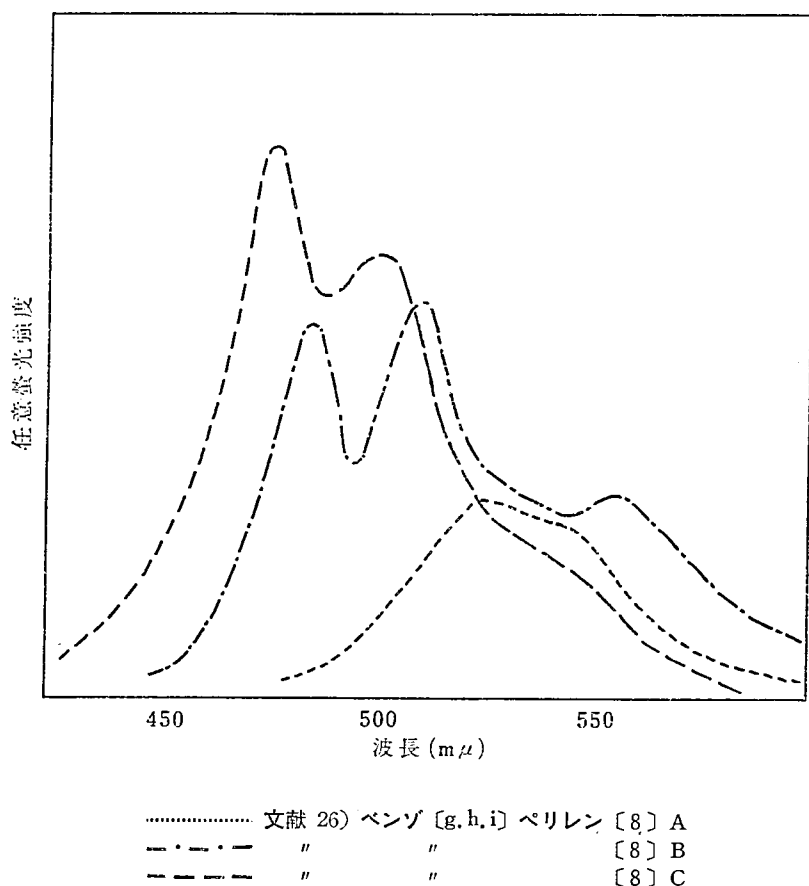


図 12. 精製法の異なるベンゾ [g, h, i] ペリレンのケイ光スペクトル (室温, 蒸着薄膜)

3.3.2 ベンゾ[g,h,i]ペリレン

3.3.2. A ベンゼン溶液試料

精製法の異なるベンゾ[g,h,i]ペリレン〔8〕をベンゼンに、 10^{-4} mol/l に溶解した試料のケイ光スペクトルを図11に示す。

精製度の悪い試料では $475\text{m}\mu$ 付近にペリレ〔7〕に起因する、ケイ光極大値が観測され $422.5\text{m}\mu$ 付近のケイ光強度が低下する。また、 $410\text{m}\mu$ 付近のケイ光極大値は試料の濃度が濃くなると再吸収が起こるので、純度を比較する場合には 10^{-4} mol/l 以下の濃度で測定することが望ましい。

3.3.2. B 蒸着薄膜試料

図11に示したベンゼン溶液の結果より蒸着薄膜試料の方が、その精製法により著しくケイ光極大値が室温および、液体窒素温度ともに変化する。室温の結果は図12に、液体窒素温度の結果は図13に示す。

また、無水マレイン酸とクロルアニルを用いて化学的精製をした、高純度ベンゾ[g,h,i]ペリレン〔8〕のケイ光スペクトルの温度依存性を、図14に示す。

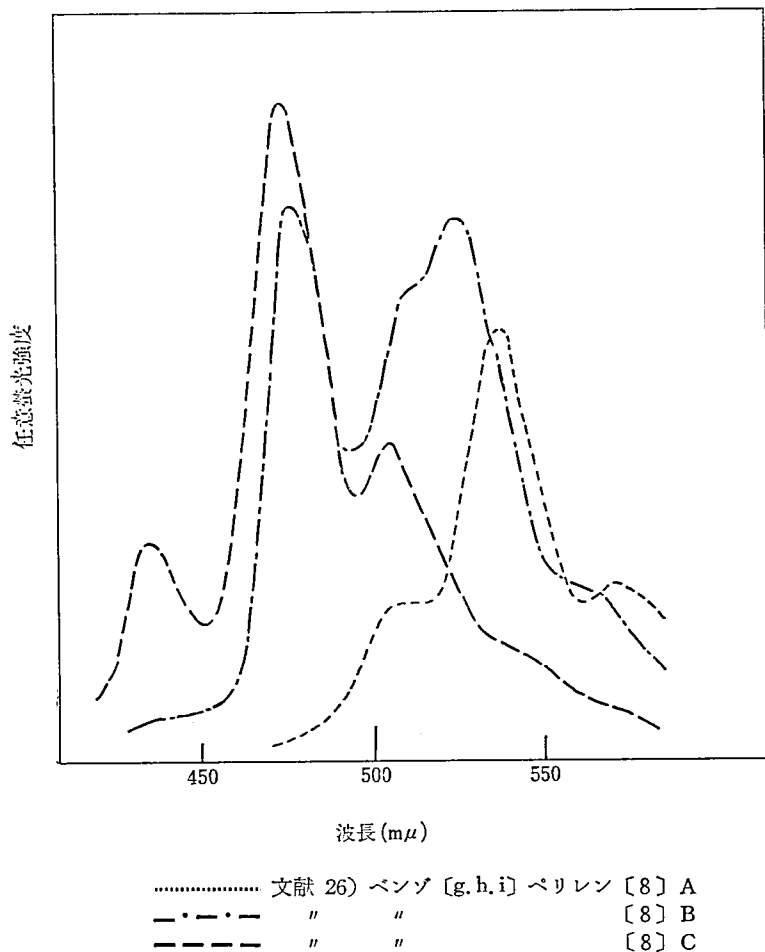


図 13. 精製法の異なるベンゾ [g, h, i] ペリレンのケイ光スペクトル
(液体窒素温度, 蒸着薄膜)

図12, 13, 14, より高純度ベンゾ[g. h. i] ペリレン[8]の室温のケイ光極大値は, $470\text{m}\mu$ だけを示すが不純物としてのペリレン[7]が混入している試料では, ベンゾ[g. h. i] ペリレンからペリレンにエネルギー移動が起り, ベンゾ[g. h. i]ペリレン本来の $470\text{m}\mu$ を示さず, そのケイ光極大値は波長測に移動する。この傾向は液体窒素温度でも同様である。

また, Stevens³⁾らが報告しているケイ光極大値は, 室温で $475\text{m}\mu$ と $510\text{m}\mu$ 付近を示している。この結果はベンゾ[g. h. i] ペリレン[8]中にペリレン[7]が, $10^{-3}\sim 10^{-4}\text{mol/mol}$ 混入した試料の結果で, そのケイ光スペクトルはエネルギー移動をしたスペクトルを報告しているものであると考えられる。

したがって, 高純度ベンゾ[g. h. i]ペリレン[8]を得るには, クロルアニルを酸化剤として無水マレイン酸中で10~15分間かきまぜながら煮沸し, ベンゾ[g. h. i] ペリレン[8]の一部がコロネン-1, 2-ジカルボン酸無水物[16]となるのを無視して, 混在するペリレン[7]をマレイン酸付加物(15)に変えて分離することによってのみ得られる。

3.3.3 コロネン

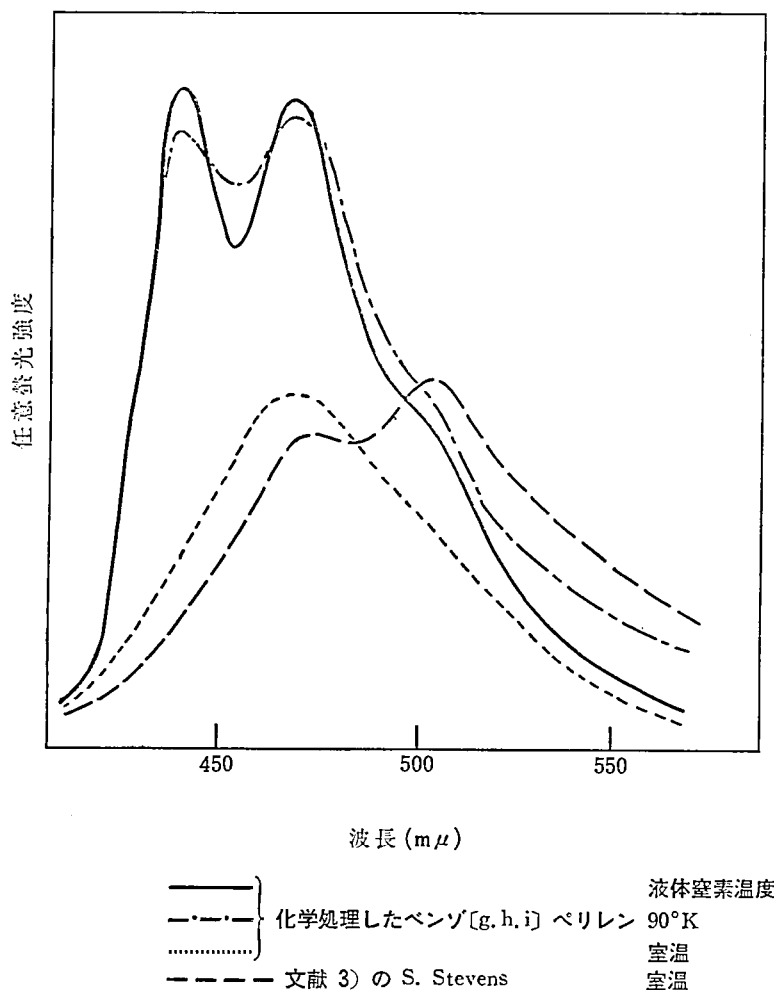


図 14 化学処理した高純度ベンゾ [g. h. i] ペリレンのケイ光スペクトルの温度依存性 (蒸着薄膜)

3.3.3. A 液体試料

図15に無水マレイン酸とクロルアニルの化学的精製（図4 参照）した、コロネン〔9〕をトルエン、キシレン、テトラヒドロフランに溶解した結果を示す。すなわち、極性が強い溶媒であるキシレン、トルエンではケイ光極大値の分離が悪い。なを、*n*-ペプタンでの結果は Hein らによって報告²⁴⁾されている。

3.3.3. B 蒸着薄膜試料（室温）

図16に無水マレイン酸とクロルアニルによる化学的精製をしてない試料（純度が悪いもの）結果を示す。

この結果は従来報告されている結果³⁾と同じ $475\text{m}\mu$ と $508\text{m}\mu$ 付近にケイ光極大値を示すが、ややスペクトルの形が異なる。いづれにしても、コロネン〔9〕中に混在する不純物（ペリレンあるいはベンゾ〔g.h.i〕ペリレン）によりエネルギー移動を起したケイ光スペクトルであることが、次の図18から判断できる。

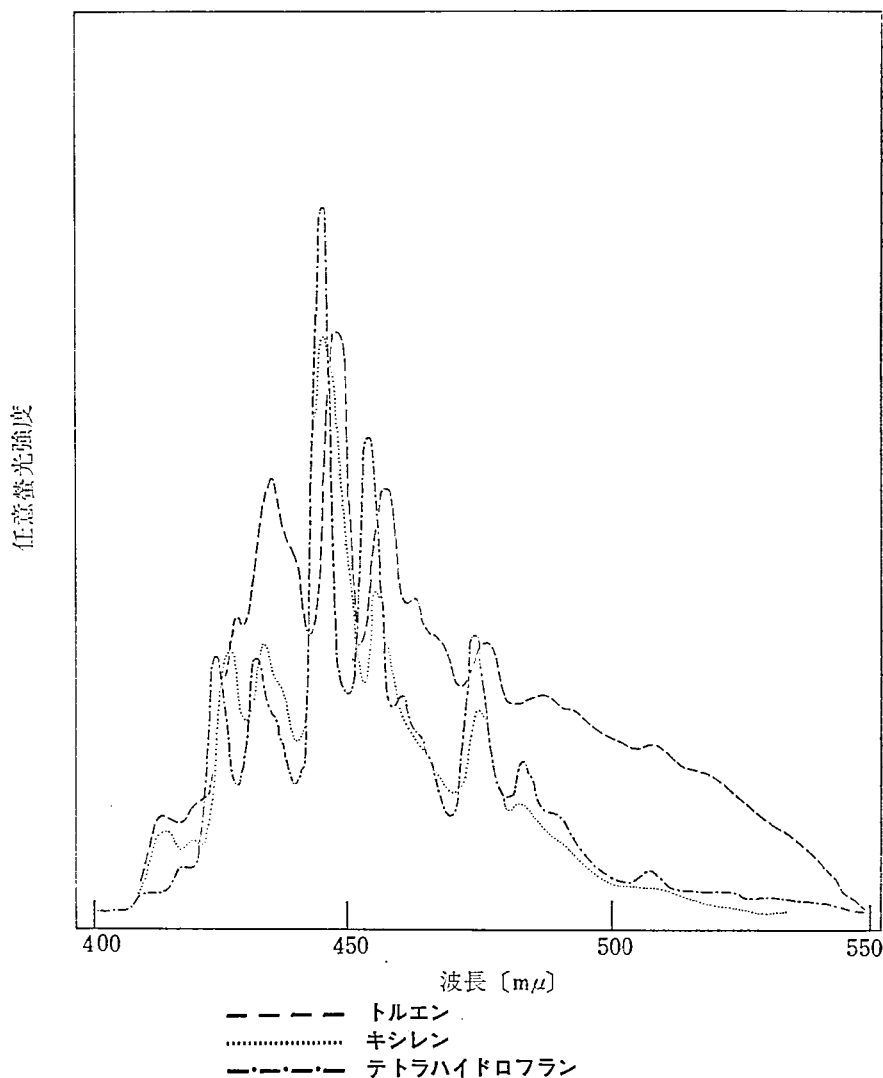


図 15. 化学処理した高純度コロネンのケイ光スペクトル（室温，液体試料）

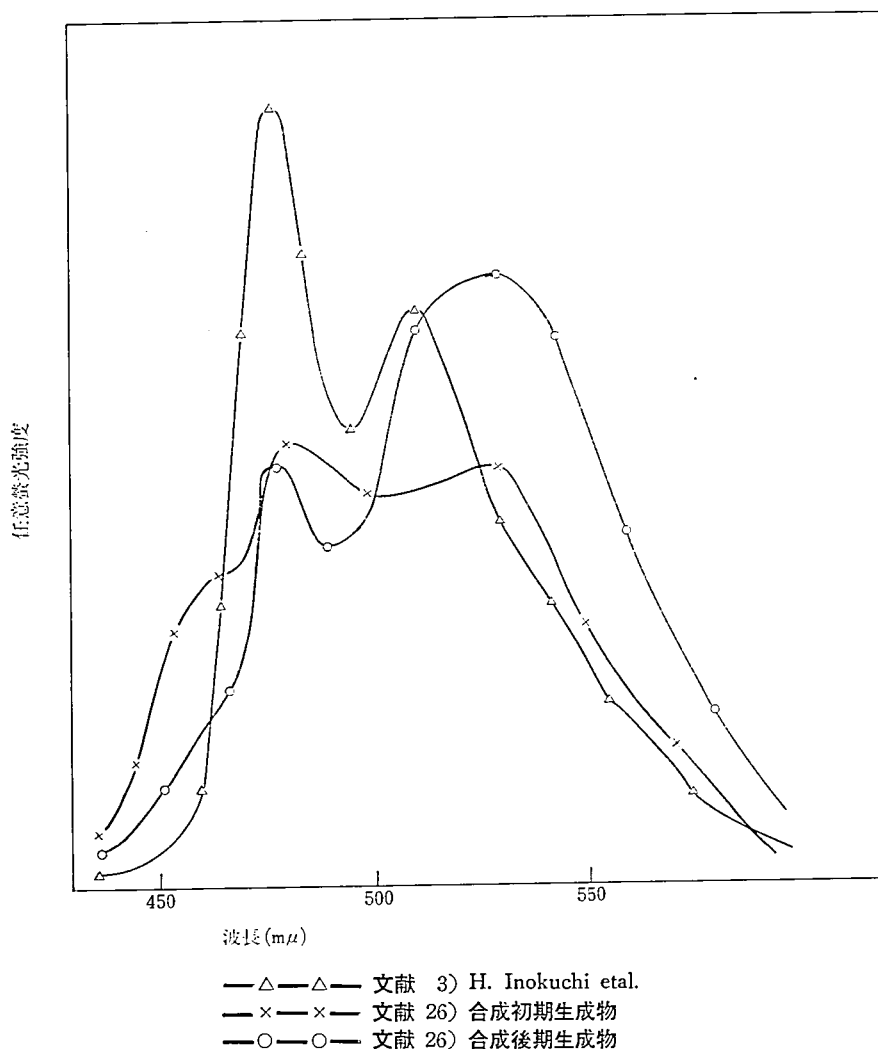


図 16. 化学処理をしてない各種コロネンのケイ光スペクトル (室温, 蒸着薄)

図17に化学的反応をともなった精製をした, 種々のコロネン〔9〕の結果を示す。

この結果は図16に示したケイ光スペクトルや従来報告されている結果³⁾とは, いちじるしく異なり 460m μ 付近と 528m μ 付近にそのケイ光極大値が現われる。

したがって, 高純度コロネン〔9〕では 528m μ と 460m μ 付近に, そのケイ光極大値を示し, 純度が良い試料ほど 528m μ 付近のケイ光極大値の強度が, 460m μ に比較して大きな値を示す。

3.3.3. C 蒸着薄膜試料 (液体窒素温度)

図18化学的精製をしたコロネン〔9〕試料, 図19に化学的精製をした試料の結果を示す。

すなわち, 高純度コロネン (化学的精製をした試料) では 446m μ と 470m μ にそれぞれケイ光極大値を示し, 純度が悪い試料では 446m μ のケイ光極大値を示さないか, 示し

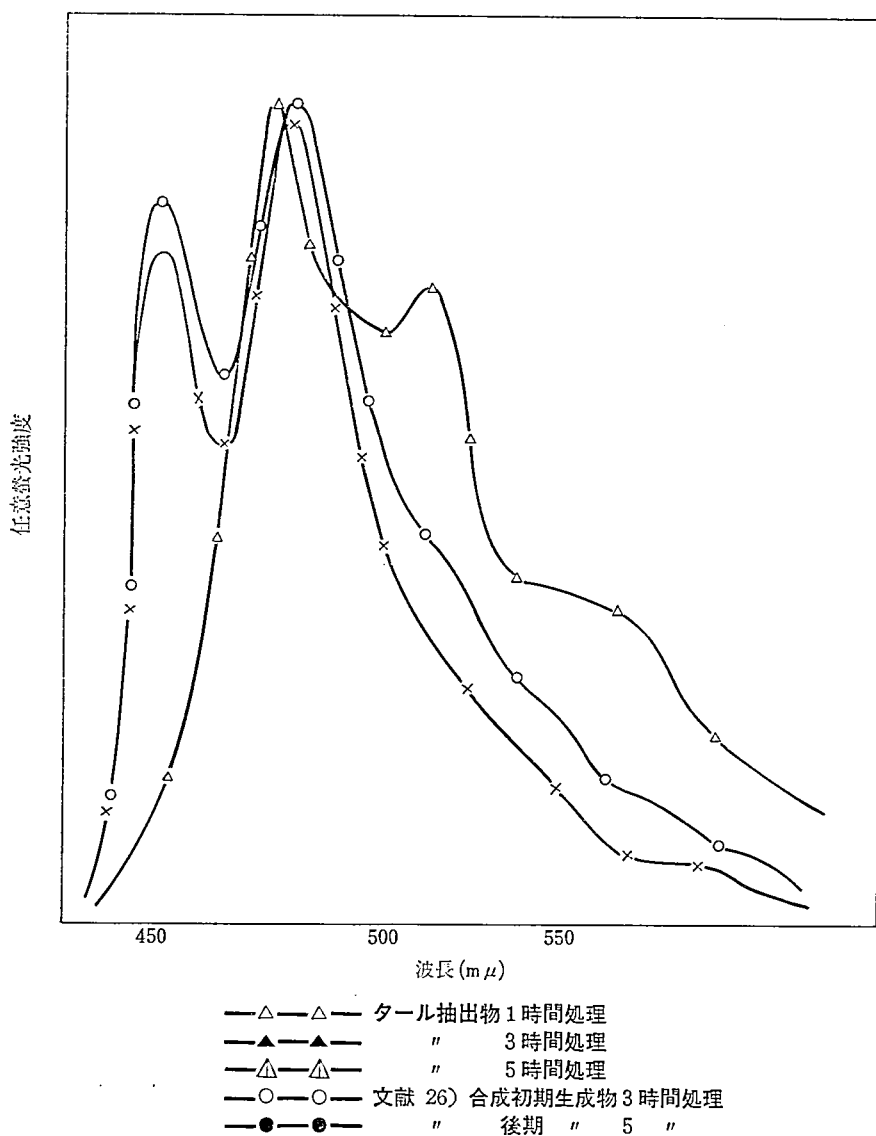


図 17. 各種コロネンを化学的処理した試料（室温，蒸着薄膜）

てもその強度は弱く 470mμ 付近のケイ光極大値の強度の方が大きい²²⁾。

3.3.3. D 高純度コロネンのケイ光スペクトルの温度依存性

図20に蒸着薄膜試料，図21に単結晶の結果を示す。また，各種コロネンの波長特性を表3に示す。

蒸着薄膜試料および単結晶ともに室温では 528mμ に大きなケイ光極大値を示す，これは励起2量体によるもので液体窒素温，および液体ヘリウム温度に冷却していくと図15に示した，テトラヒドロフラン中で測定した結果と同じようなケイ光極大値を示す。

また，蒸着膜試料と単結晶の液体窒素温度および，液体ヘリウム温度のケイ光極大は大きな変化はないが，それぞれ相対ケイ光強度が変わってくる。これは，試料中に混在する不

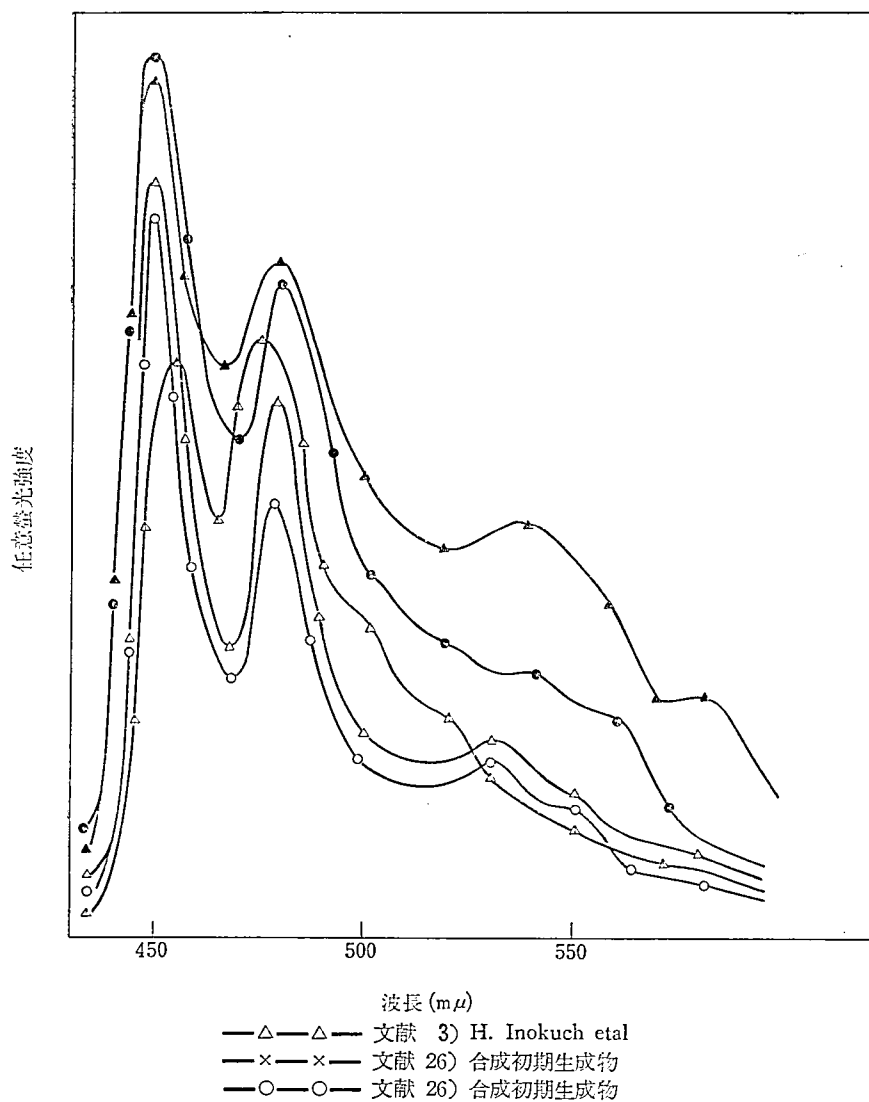


図 18. 化学的処理をしてない各種コロネンのケイ光スペクトル (液体窒素温度, 蒸着薄膜)

表 3. 高純度コロネンのケイ光スペクトルの波長特性

試料の状態		測定温度	ケイ光極大値 (m μ)
溶液状態	トルエン	20(°C)	413.5, 420, 426.7, 434, 445.5, 454.5, 464.5, 474.5, 485.5, 491.5, 517
	m-キシレン	20(°C)	415, 420.5, 427, 434.5, 437.5, 446, 454.5, 493.5, 464.5, 485, 491, 508.5
	テトラヒドロフラン	20(°C)	412, 420.5, 426.5, 433.3, 437, 445, 453, 460, 565, 473.5, 484, 490, 506, 517, 524, 542
固体状態	単結晶	77(°K)	449, 457.5, 475.5, 488.5, 497.5, 506.2
		4.2(°K)	438.5, 443.5, 458, 467, 488.5, 499, 526, 537, 542, 552, 566, 578
	蒸着薄膜	20(°C)	455, 462, 472, 480, 528
		77(°K)	447.5, 476.5, 503.5
		4.2(°K)	437.5, 447.5, 456.5, 465.5, 476.5, 487.5, 503.5

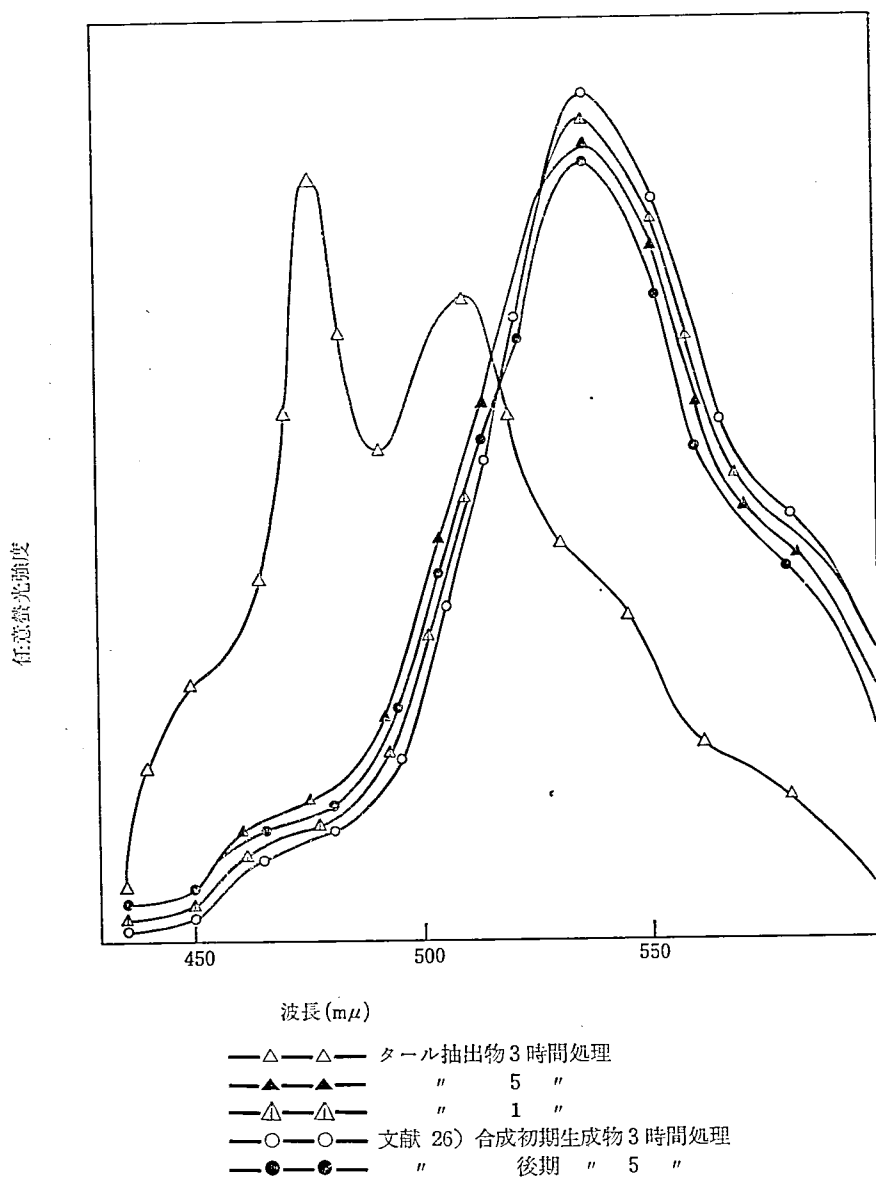


図 19. 各種コロネンを化学的処理した試料（液体窒素温度，蒸着薄膜）

純物によるものと考えられず，結晶の集合状態例えば多結晶体（薄膜）であるとか，単結晶状態であるといった差によるものと考えられる。

以上のようにケイ光スペクトルは物質の精製度，すなわち，純度に顕著に影響する物性であるから，この特異現象（エネルギー移動）を利用することにより，精度よく不純物の濃度を定量することができる，また，さらに感度を高くしたい場合には，ケイ光の寿命を測定することによって可能¹⁴⁾である。

しかし，多環芳香族化合物に混在する同族の不純物中には，このようなエネルギー移動を起し難い物質も混在することもあるので，ケイ光スペクトルだけで純度を決定することは十分であるとはいえない。

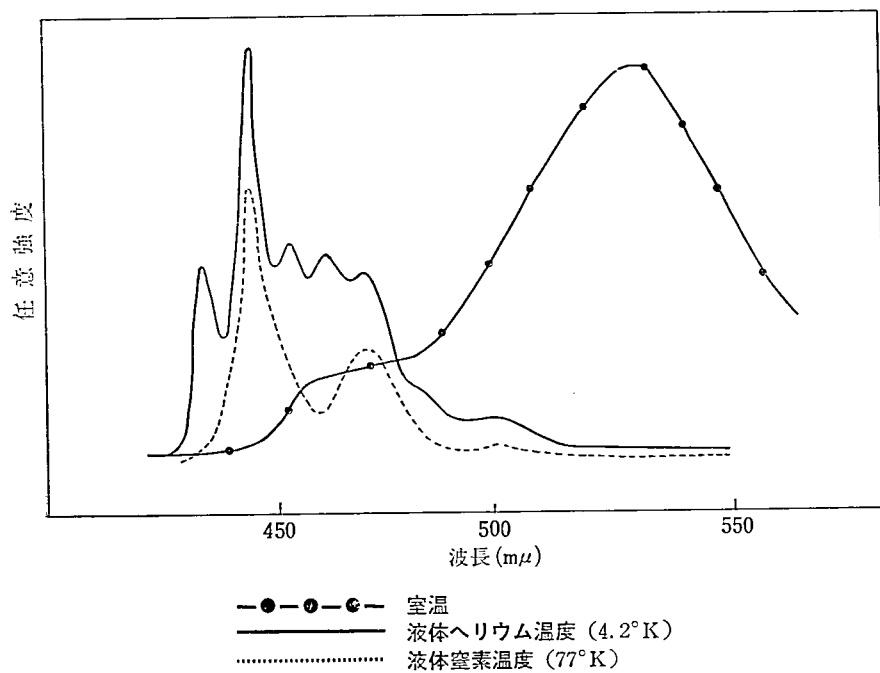


図 20. 高純度コロネン（化学的処理した）の紫外光スペクトルの温度依存性（蒸着膜）

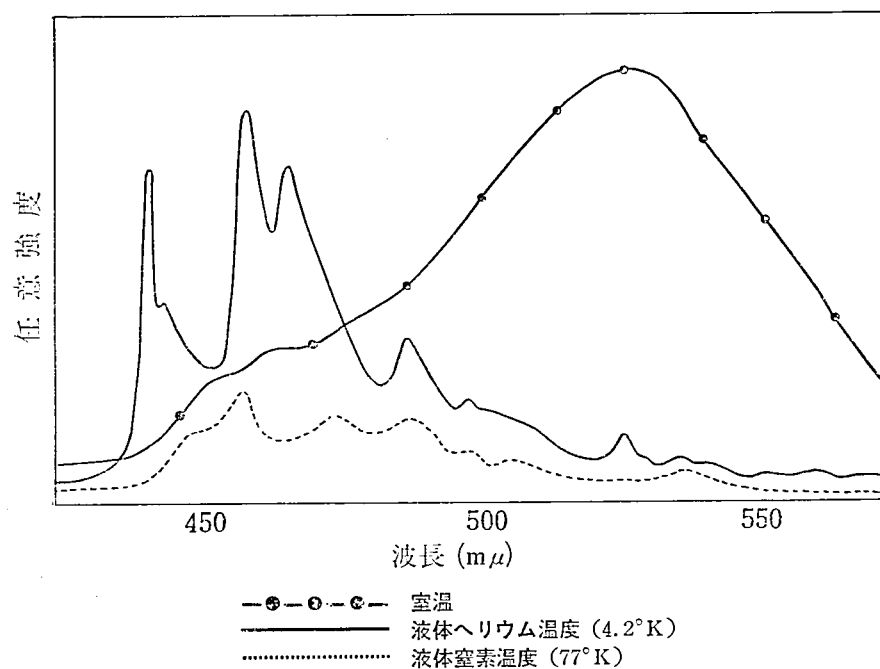


図 21. 高純度コロネン（化学的処理した）の紫外光スペクトルの温度依存性（単結晶）

4. む す び

多環芳香族化合物を高純度にするには、再結晶、昇華、クロマトグラフィーあるいは、帯域融解法などの物理的な精製をくりかえしても、混在する不純濃度を 10^{-3}mol/mol 以下にすることは非常に困難である。

したがって、従来報告されている多環芳香族化合物の物性は、不純物が微量混入した試料を用いて研究された結果が多く、不純物に敏感な物性のデータについては再検討を要すると思われる。

高純度物質を得るには従来の物理的手法による精製法だけでなく、その物質に適合した化学反応をともなった精製法を考案し、物理的精製法と化学的精製法とを組み合わせ、はじめて高純度物質が得られる。

すなわち、硫酸の濃度差を利用し混在する不純物をスルホン化し水可溶物として除去する方法、クロルアニルと無水マレイン中で加熱処理して、不純物を有機溶剤可溶物として除去する、このような化学的精製を行なった後に、従来から用いられている物理的精製をすることにより、多環芳香族化合物中に混在する不純物濃度は、すくなくとも 10^{-6}mol/mol 以下にすることができる。

高純度物質の物性についてはケイ光スペクトルを中心に記述したが、従来報告されている結果といちじるしく異なっている。

すなわち、従来の結果は主物質から不純物にエネルギー移動した、ケイ光スペクトルであることが明瞭になった。また、高純度物質は一般的に固体状態で強いケイ光を発光するといわれているが、これも微量の不純物による原因で、その強いといわれているケイ光は逆に非常に弱くなってくる、したがって、ケイ光を発している間は、まだ微量の不純物が混在していると考えてよい。

その他純度と密接な関係にある物性としては、電気抵抗の温度変化²⁵⁾、電荷の易動度⁴⁾、ケイ光の寿命などあるが、紙面の関係でいづれ多環芳香族化合物の純度測定法と合せて記述したいと思う。

なを各々の具体的な問題については参考文献を参照いただければ幸に思う。

参 考 文 献

- 1) 堀口博, “綜説合成染料” 三共出版 (1969)
牧鋭夫, “論文集” 東京大学 (1955)
- 2) 井口洋夫他, “有機半導体” 共立出版 (1966)
- 3) R. C. Sangster and J. W. Irvine, J. Chem. Phys., 24 691 (1956)
B. Stevens, Spectrochem. Acta., 18 439 (1962)
H. Inokuchi, Y. Harada and T. Kondow, J. Opt. Soc. Am., 54 842 (1964)
- 4) R. G. Kepler, Phys. Rev., 119 1226 (1960)
丸山有成, 井口洋夫, “物性” 8 323 (1968) 槇書店
- 5) 井口洋夫, “有機半導体” 槇書店 (1964)
- 6) 文献 5) の p. 72
- 7) C. D. Thurmond and N. B. Hannay, “Semiconductors” p. 145 Reinhold Publ. Corp. N. Y (1959)
- 8) 物性編集委員会 “物をきれいにする方法” 槇書店 (1965)

- “実験化学講座” 続 vol. 2. 丸善 (1967)
- 9) 青木淳治, “物性” 3 239 槇書店 (1962)
 - 10) J. Y. Johnson and G. W. Johnson, E. P., 510376, 470338 (1937)
I. G. Farbrndustdic, A. G. Brit., p., 497089 (1938), F. P., 816162 (1937)
L. Boent, Bromnstoff-chim., 36 210 (1955)
 - 11) R. Scholl, Ber., 43 2203 (1910)
 - 12) E. Clar, “Polycyclic Hydrocarbons” Academic Press (1964)
 - 13) 文献 2) の p. 140
 - 14) 岩島聰, “イオン結晶と有機結晶の純度と物性研究会” 主催東京大学物性研究所 (1971)
 - 15) H. Inokuchi and H. Akamasu J. Chem. Phys., 18 810 (1950)
 - 16) J. B. Birks and I. H. Munro, “Reaction Kinetics” vol 14, p. 296 Pergamon Press (1967)
 - 17) 岩島聰, “物性” 11 272 槇書店 (1970)
岩島聰, “染料と薬品” 15 349 化成品協会 (1970)
 - 18) 岩島聰, 荻野恭平, 青木淳治, 日化., 89 338 (1968)
 - 19) S. Iwashima and J. Aoki, Bull. Chem. Soc. Japan., 41. 2789 (1969)
 - 20) 岩島聰, 竹川実, 青木淳治, 日化秋季大会., 要旨集 p. 140 北海道工業大学 (1970)
 - 21) 岩島聰, 荻野恭平, 梶原峻, 青木淳治, 日化., 89 1159 (1968)
T. Kajiwara, I. Shirotani, H. Inokuchi and S. Iwashima, J. Mol. Spectry., 29 454, 32 1 (1969) U. S
F. Masuda, M. Kochi, S. Iwashima and H. Inokuchi., Japan. J. Appl. Phys., 6 1423 (1967)
小林字嘉, 長倉三郎, 岩島聰, 井口洋夫, 分子構造総合討論, 要旨集 p. 217 (1970) 電通大
 - 22) 岩島聰, 大野公一, 梶原峻, 青木淳治, 日化., 90 884 (1969)
T. Kajiwara, K. Ohno, S. Iwashima and H. Inokuchi., Bull. Chem. Soc. Japan., 42 2734 (1969)
岩島聰, 大野公一, 梶原峻, 青木淳治, 日化., 90 1112 (1969)
大野公一, 梶原峻, 岩島聰, 井口洋夫, 分子構造総合討論会, 要旨集 p. 215 (1970) 電通大
 - 23) S. N. ederhorn and H. G. Drickamar, J. Phys. Chem. sold., 9 330 (1964),
G. A. Samara and H. G. Drickamar., J. Chem. Phys., 32 474 (1963)
 - 24) D. H. Hein and H. W. Offew, Mol. Crystals., 5 217 (1969)
 - 25) Y. Hori, S. Iwashima and H. Inokuchi Bull. Chem. Soc., 43 3293 (1970)
 - 26) E. Clar and K. Myer, Ber., 65 902 (1932)
S. M. Newman, J. Am. Chem. Soc., 62 1983 (1940)