

“ビオラントレン B ($C_{34}H_{18}$) の精製とケイ光特性”

岩 島 聰

1. 諸 言

多環芳香族化合物のケイ光スペクトルは Sangster⁽¹⁾ Stevens⁽²⁾ あるいは著者⁽³⁾ などが報告しているが、それらの多くはベンゼン環 7 個以下の物質が多い。この原因はベンゼン環 7 個以上の物質の合成が困難であることよりも、それら物質の精製法自体が開発されていないといった方がよいと思われる。

本研究においては、ベンゼン環 9 個のビオラントレン B〔1〕($C_{34}H_{18}$, 以下 VEB と記す) をベンザントロン〔2〕より合成し、得られた粗 VEB の精製法を不純物に敏感なケイ光スペクトルの温度依存性を検討することによって、高純度 VEB〔1〕の精製法を検討した結果にそいて記述する。

粗 VEB の合成は、青木, Clar⁽⁴⁾ が報告しているベンザントロン〔2〕をアルカリ融解して得られる物質 (ビオラントロン A〔3〕, ビオラントロン B〔4〕, イソビオラントロン A〔5〕, イソビオラントロン B〔6〕および未縮合物〔7〕) よりビオラントロン B〔4〕 (以下 VOB と記す) をアルカリ性ハイドロサルファイトナトリウムで分離後、精製単離した VOB〔4〕を原料として亜鉛末を塩化ナトリウムとともに還元した物質を用いた。

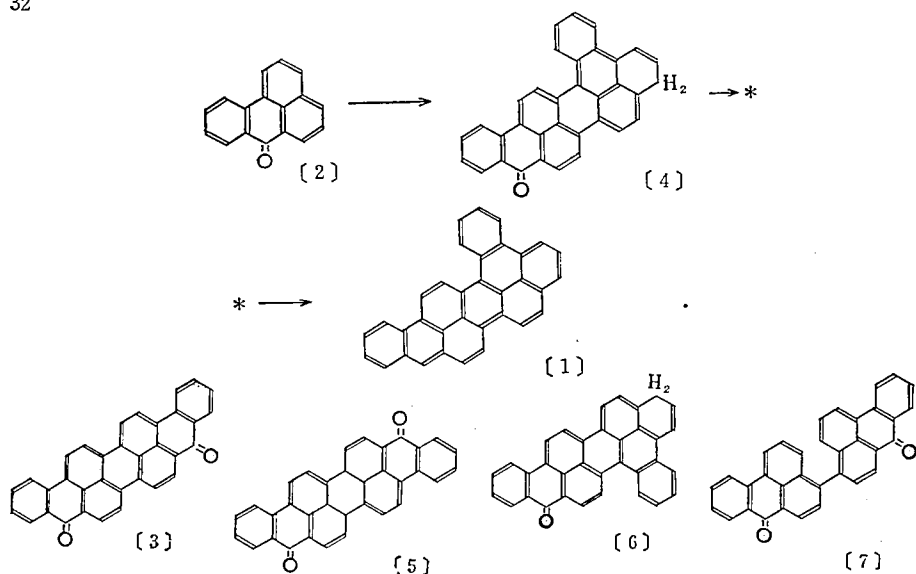
この粗 VEB の精製は、融点も 300°C 以上と高く、帯域触解を行なうにはかなり困難である。したがって、一般的な物理的手法の再結晶 (O-ジクロルベンゼンより) と真空昇華をそれぞれ 9 回くりかえして得た物質, および、物理的精製と化学的手法を組み合わせた方法, すなわち、粗 VEB を再結晶と真空昇華を 6 回くりかえした VEB をさらに、イソアミルアルコールと金属ナトリウムとともに 3 時間加熱処理後、再結晶と真空昇華をそれぞれ 1 回行なった物質などである。

これらの精製過程で得られた種々の VEB 微結晶のケイ光スペクトルを室温、液体窒素温度および液体ヘリウム温度で、またベンゼン溶液と蒸着薄膜の吸収スペクトルおよび、臭化カリウムベレットとして室温の赤外線吸収スペクトルを測定した。その結果、O-ジクロルベンゼンからの再結晶および真空昇華をくりかえす物理的精製だけでは、高純度 VEB〔1〕を得ることは困難であることがわかった⁽⁵⁾。

高純度 VEB〔1〕を得るには、粗 VEB を数回再結晶および真空昇華を行なった後、イソアミルアルコールを金属ナトリウムで 3 時間加熱処理後、再結晶および真空昇華を 1 回行なうことによって得ることができる。

この高純度 VEB〔1〕微結晶のケイ光極大位置は、室温で 640, 670nm 付近、液体窒素温度では 645, 665nm 付近、および液体ヘリウム温度では 640, 675nm 付近に観測される⁽⁶⁾。

一方物理的手法によって取り除くことのできない物質は、再結晶および真空昇華を 6 回くりかえした VEB〔1〕をイソアミルアルコールと金属ナトリウムとともに加熱処理後、析出物をエチルアルコールとともに煮沸し、そのエチルアルコール可溶物を減圧濃縮して取り出し、赤外線吸収スペクトル測定した結果、 2920cm^{-1} に特異の吸収が観測されその



図一1 ビオラントレン類の構造式

他は変らない。このことより、炭素—炭素の骨格は VEB〔1〕と同じであるが、ベンゼン環のいずれかが一部分ヒドロ化された構造すなわち、ヒドロビオラントレンB〔8〕ではないかと考えられる⁽⁶⁾。

2. 実験

図3にビオラントレンBの精製概略を示す。

2.1. ビオラントロンB〔4〕の合成⁽⁴⁾

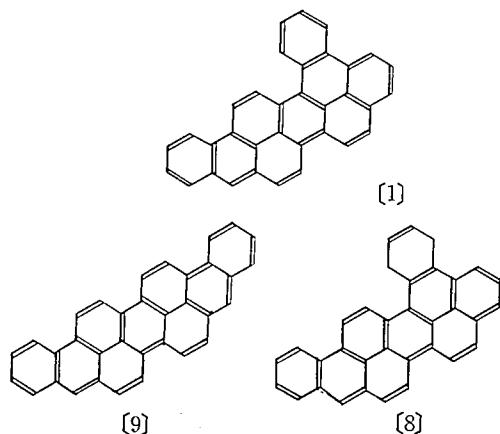
2.1.1. ベンザントロン〔2〕のアルカリ融解

ステンレス製ビーカーに 40g の水酸化カリウム (85%) と 4.0g の石炭酸を取り、マントルヒーターで加温しフェノールカリウムを生成させる。次にこれを 220~260°C として 10g の〔2〕(mp.171°C) を少量ずつ添加し、同じ温度で30分間かきまぜた後、大量の水の中に入れ、空気を導入酸化し、ビオラントレン類〔3〕、〔4〕、〔5〕、〔6〕および〔7〕

を析出させ結晶を口別水洗乾燥する。

2.1.2. ビオラントロンB〔4〕の分離と精製

2.1.1 で得た物質を 300ml の水と 15g の水酸化ナトリウムを 55~60°C としてこの中に 10g のヒドロサルファイトナトリウムを加え、同じ温度で20分間保ち熱口過し不溶物を数回アルカリ性ヒドロサルファイトナトリウム(上記割合および温度)で処理し、赤紫色の溶液が流出しなくなるまでくりかえし洗浄を行なう。(この処理で〔3〕および〔5〕が除去できる。)



図一2 ビオラントレン類の構造式

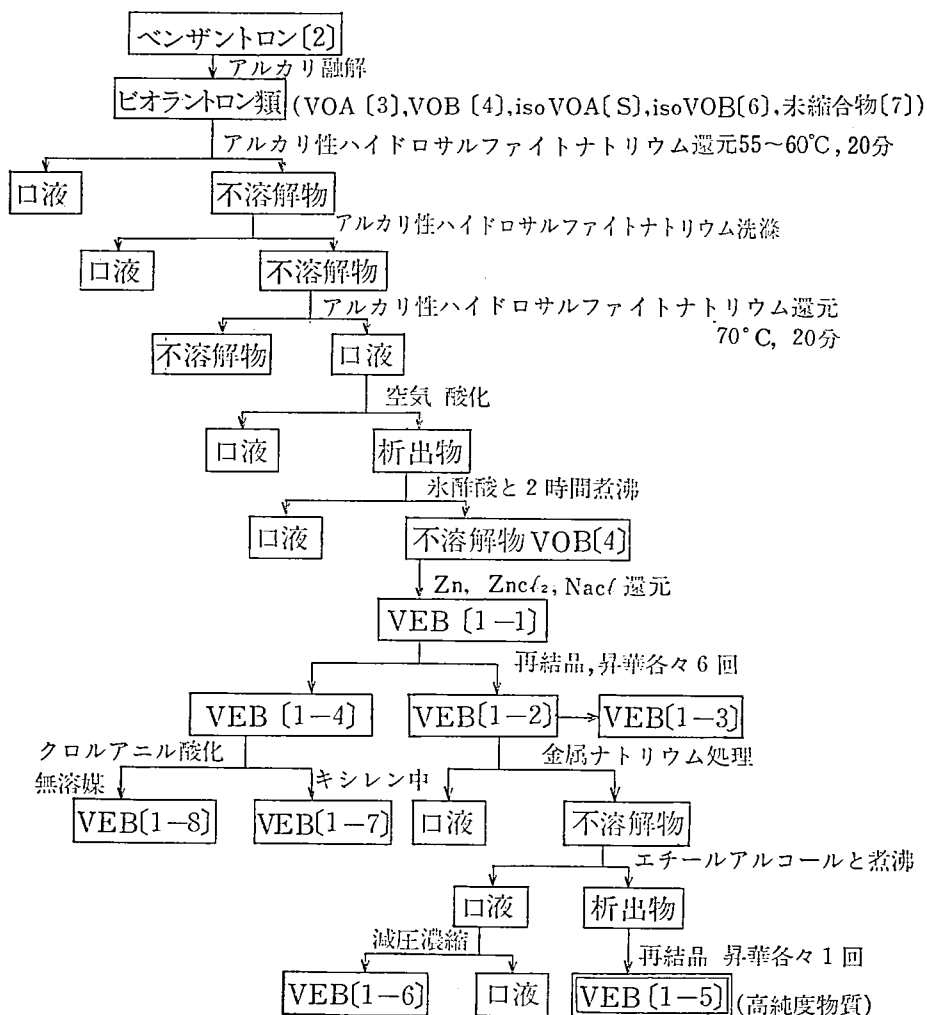


図-3 ビオラントレンB類の精製概略

次に、この不溶物を 300ml の 70° C の湯水と 10g の水酸化ナトリウムおよび 100ml のアルコールを加え、さらに 10g のハイドロサルファイトナトリウムを添加し、70° C で 20 分間保ち熱口過する。この口液に空気を導入し粗 VOB〔4〕を析出させ結晶を口別水洗乾燥する。(濃硫酸呈色 $\max \lambda$ 639nm)

次に、この乾燥物をさらに 200ml の氷酢酸とともに 2 時間煮沸し、放冷後析出物を口別乾燥する。(この処理で〔7〕が除去できる。)

2.2. ビオラントレンB〔1〕の合成

10g の塩化亜鉛と 2g の塩化ナトリウムを 220° C に加熱し、この中に 2.1.2 で得た VOB

[4]と2gの亜鉛末を混合した物を徐々に添加し、260°Cで20分間かきまぜながら還元する。反応物を放冷後希塩酸中に入れて、一夜間放置後、析出物を口別乾燥する。次に乾燥した粗VEB[1]を100倍量のO-ジクロルベンゼンより熱口過再結晶をする。融点328°C(未補正)340°C(補正值), 335°C(文献値⁷⁾)。このVEB[1]をVEB[1-1]とする。

2.3.1. ビオラントレンB[1]の精製

2.2で得たVEB[1-1]を100倍量のO-ジクロルベンゼンとともに2時間加熱し、熱口過放冷後析出する結晶を減圧乾燥後、得られた結晶を250°C, $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torrで減圧昇華する。この再結晶および減圧昇華を6回くりかえし行なって得た結晶をVEB[1-2]とする。さらに3回追加して得た結晶をVEB[1-3]とする。赤橙色針状結晶, 融点331°C(未補正)344°C(補正值)。

なお、減圧昇華の際6回目までは昇華管の先端部に淡橙色微結晶が昇華してくる。したがって、これだけを集め100倍量のエチルアルコールとともに2時間煮沸し、熱口過後口液を減圧濃縮して析出してくる結晶をVEB[1-4]とする。黄茶色微結晶, 融点275°C(未補正)284.5°C(補正值)。

2.3.2. 物理的精製と化学的精製

三口フラスコに環流冷却管とかきまぜ器を取りつけ、この中に2.3.1で得た1gのVEB[1-2]と100mlのイソアミルアルコールを加え加熱する。かきまぜながら細かく切った1gの金属ナトリウムを徐々に添加する。さらに1時間おきに細かく切った1gの金属ナトリウムを添加する。(全金属ナトリウム添加量3g, 全反応時間3時間)。

反応後放冷し、100mlの無水エタノールを加え過剰の金属ナトリウムを分解する。次に析出物を口別後、200mlのエタノールとともに2時間加熱煮沸し、不溶物を熱口過する。不溶物を減圧乾燥後250°C, $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torrで1回昇華を行ない、100倍量のO-ジクロルベンゼンと少量の活性アルミナを添加した液中で昇華して得た結晶を加熱溶解後、熱口過再結晶する。この結晶をVEB[1-5]とする。赤橙色針状結晶, 融点328°C(未補正)344.5°C(補正值)。

また、熱口過したエタノール液を減圧濃縮して得た結晶をVEB[1-6]とする。黄茶色微結晶, 融点276°C(未補正), 284°C(補正值)。

2.4. ビオラントレン VEB[1-4] のクロルアニル酸化 (図11参照)

100mlのキシレン中に2.3.1で得た0.2gのVEB[1-4]を加熱溶解しこの中に1gのクロルアニルを添加し、5時間かきまぜながら煮沸する。放冷後赤茶色針状結晶を口別する。この結晶をVEB[1-7]とする。融点319°C(未補正)330°C(補正值)。

また0.1gのVEB[1-4]と1gのクロルアニルを混合し、試験管中で15分間280°Cで加熱後放冷し100mlのキシレンで反応物を洗い出し、加熱煮沸後熱口過する。口液を減圧濃縮し赤茶色針状結晶を得た。この結晶をVEB[1-8]とする。融点313°C(未補正), 325°C(補正值)。

2.5. 光学的物性の測定

2.5.1. 吸収スペクトル

VEB[1-1, 1-2, ……1-8] の 8 種類をベンゼンに溶解した試料と, VEB[1-5] を石英板ガラスに減圧で蒸着薄膜を作り, 自記々録分光光度計 Cary 14M-50 を用いて室温で測定した。

2.5.2. ケイ光スペクトル

VEB [1-2, 1-3, 1-5, 1-6] の微結晶を石英管中に入れ, 室温および液体窒素温度で日立分光ケイ光光度計 MPF-3 を用いて測定した。なお, 光源は 150W キセノンランプ, 励起光側フィルター UV-35, ケイ光側フィルター UV-43, 励起波長 400nm, 光電子増倍管は浜松テレビ R446 を使用した。

また, VEB [1-3, 1-5] は液体ヘリウム温度で, 光源として超高圧水銀燈を用いアミノコ分光器とフィルター UV・D-25 を組み合わせ 365nm で試料を励起し, 発光スペクトルを UV-39 フィルターを通しスペックス 1700-Ⅲ 型分光器を用い, 光電子増倍管は浜松テレビ R550 を使用して測定した。

2.5.3. 赤外線吸収スペクトル

VEB[1-3] と VEB[1-5] を臭化カリウムとともに混合し, 減圧下でペレットして日立 EP1-G2 を用いて室温で測定した。

3. 結果と考察

3.1. ケイ光スペクトルの波長特性

3.1.1. 室温のケイ光スペクトル

VEB[1-2, 1-3, 1-5, 1-6] の結果を図4に示す。すなわち VEB[1-2] のケイ光極大位置は 660nm 付近, VEB[1-3] では 658nm 付近に観測され, O-ジクロロベンゼンより

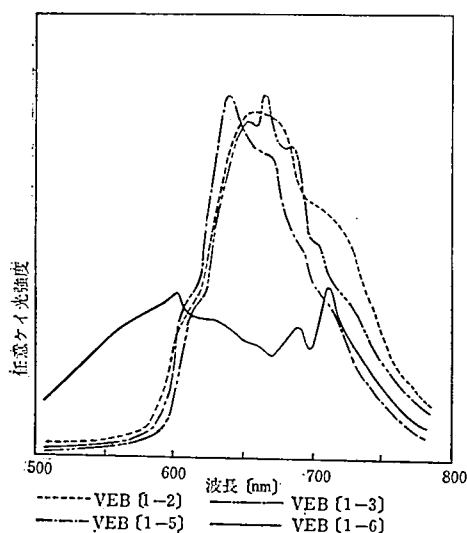


図-4 ビオラントレンB類のケイ光スペクトル (微結晶・室温)

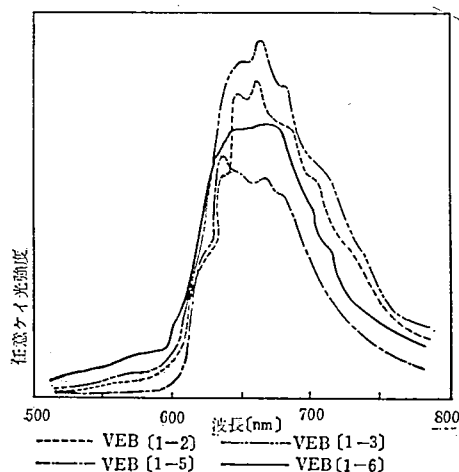


図-5 ビオラントレン類のケイ光スペクトル (微結晶, 液体窒素温度)

の再結晶および減圧昇華精製のくりかえしの差はほとんど見られなかったが、そのケイ光ピークの差は有る。

一方イソアミルアルコールと金属ナトリウムによる処理をした VEB[1-5] のケイ光極大位置は 640, 670nm 付近に観測され、その相対ケイ光強度は 640nm 付近の方が 670nm 付近より高い。また VEB[1-6] のケイ光極大位置は、600, 640, 685, 710nm 付近に観測され VEB[1-2, 1-3, 1-5] とはかなり異なっている。

3.1.2. 液体窒素温度のケイ光スペクトル

VEB[1-2, 1-5, 1-6] の結果を図 5 に示す。VEB[1-2, 1-3] では室温の結果とほぼ同じで、そのケイ光極大位置およびその相対強度もほとんど変わらない。しかし VEB[1-3] と金属ナトリウム処理をした VEB[1-5] を比較すると、ケイ光極大位置およびその相対強度はかなり変化している。すなわち VEB[1-5] は 645, 665nm 付近にケイ光極大位置が観測され、その相対強度は室温の結果と同じように 645nm 付近の方が 665nm 付近より高い。一方 VEB[1-3] のケイ光極大位置は 650, 670nm 付近に観測され、その相対強度は 670nm 付近の方が 650nm 付近より高い。

また VEB[1-6] は VEB[1-2, 1-3, 1-5] よりケイ光極大位置は、室温同様に、短波長側に観測されるが、十分精製した試料でないために VEB[1-2, 1-3, 1-5] と同じようなスペクトルを示している。

3.1.3. 液体ヘリウム温度のケイ光スペクトル

VEB[1-3, 1-5] の結果を図 6 に示す。すなわち金属ナトリウム処理した VEB[1-5] の

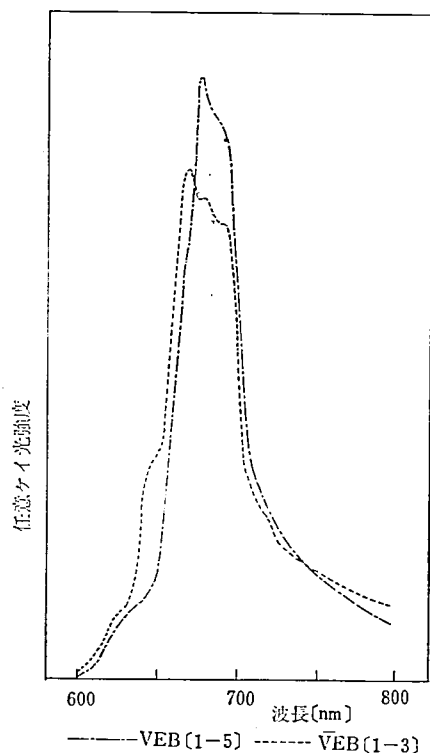


図-6 ビオラントレンB類のケイ光スペクトル(微結晶、液体ヘリウム温度)

ケイ光極大位置は 675nm 付近と、ケイ光ピークとして 645nm 付近に観測される。一方金属ナトリウム処理していない VEB[1-3] のケイ光極大位置は 668nm 付近と、その他ケイ光ピークとして、625, 645 および 690nm 付近にも観測される。これらのケイ光ピークは VEB[1-6]あるいはビオラントレンA[9]の室温および液体窒素温度のケイ光スペクトルの測定結果より (VEA[9]系のケイ光スペクトルの結果は次号に記す。) 625nm 付近のケイ光ピークは VEB[1-6], また 690nm 付近はビオラントレンA[9]の混入によるものではないかと考えられる。

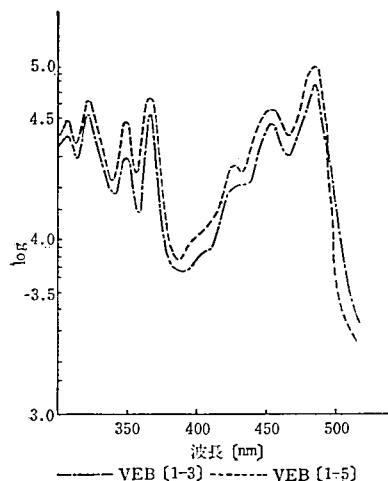
3.1.4. 融点と吸収スペクトル

融点は VEB[1-4, 1-6] は 284~284.5°C を示し、他の VEB 系より低い。また VEB[1-4, 1-6]を除いた VEB 系では VEB[1-5] が 344.5°C と高い温度で、しかも非常にシャープに融解する。

吸収スペクトルは図 7・8 に示す。図 7 に示す VEB[1-3] と [1-5] のベンゼン溶液の吸収極大位置 482nm にはほとんど差がない

が、分子吸光係数は VEB[1-5] の方が高い。また、図 8 に示す VEB[1-4] と [1-6] のベンゼン溶液の吸収ピークは、図 7 に示した VEB [1-3, 1-5] より 470.5nm と短波長側に観測される。このことから VEB[1-3] あるいは VEB[1-5] とは異なる物質であると考えられる。

また、VEB[1-5] の蒸着薄膜の吸収スペクトルは、図 9 に示すようにベンゼン溶液で測定した結果と、その吸収ピークはほとんど変わらない。



図—7 ビオラントレンB類の吸収スペクトル(ベンゼン溶液室温)

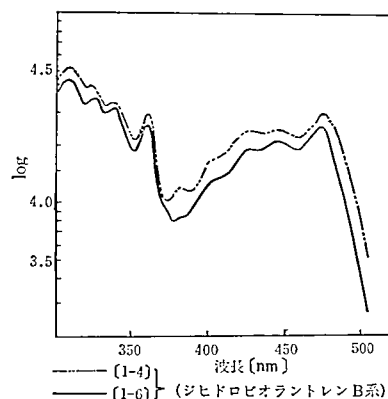
一方 VEB[1-4] をクロルアニルで酸化した VEB[1-7, 1-8] のベンゼン溶液の結果は、図 8 に示した VEB [1-4] の吸収極大位置 470.5nm を示さず図 7 の VEB [1-3, 1-5] 系と同様な 482nm の吸収ピークが観測される。

3.1.5. 赤外線吸収スペクトル

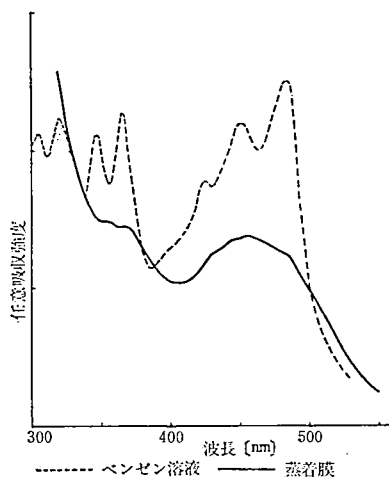
VEB [1-5, 1-6] を臭化カリウムペレットとして室温で測定した結果を図10に示す。すなわち VEB[1-5, 1-6] のスペクトルは非常に類似していることから、炭素の骨格は変わらない物質であると考えられる。しかし VEB[1-6] には VEB[1-5] に観測されないシクロペンタノンあるいはシクロヘキサンが示す特有の 2920cm^{-1} に吸収を示す。このことより VEB[1-6] の構造を推定するとヒドロビオラントレンB[8]ではないかと考えられる。

このようなヒドロビオラントレンB[8]の混入は、単離した VOB[4] を使用しても VEB[1] に還元する条件が亜鉛末を用いた高温で、きびしい反応であるためと思われる。

また、VEB [1-5] をイソamilアルコールと金属ナトリウムによる処理を行なっても、ヒドロビオラントレンB[8]に相等する生成物は、ベンゼン溶液の吸収スペク(図11参照)



図—8 ビオラントレンB類の吸収スペクトル(ベンゼン溶液室温)



図—9 ビオラントレンB[1-5]類の吸収スペクトル(室温)

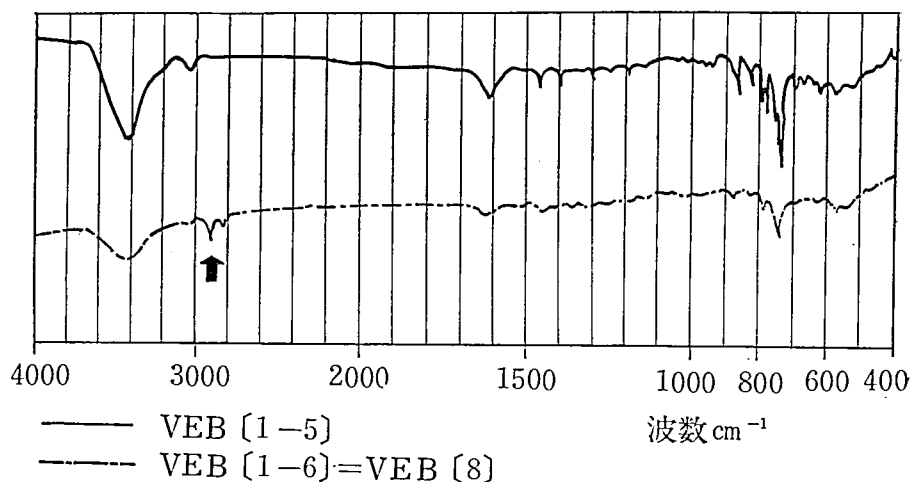


図-10 ビオラントレンB類系の赤外吸収スペクトル

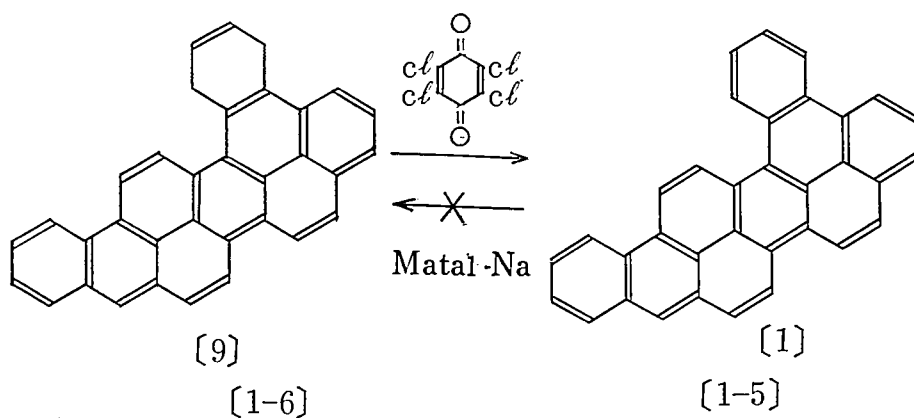


図-11 ビオラントレンB類の酸化と還元

トルを測定した結果、VEB [1-6] に観測された 472nm 付近の吸収ピークは観測できなかった。(図7, および8参照)。

4. 結 論

ケイ光スペクトル, 吸収スペクトル, 赤外線吸収スペクトルおよび融点の測定結果より, 高純度のビオラントレンBを得るためには高純度のビオラントロンBを還元し, O-ジクロルベンゼンよりの再結晶および減圧昇華をそれぞれ9回くりかえしても, 除去が困難な不純物例えば, ヒドロビオラントレンBの混入がまぬがれない。この不純物はビオラントロンB中に混入していたと考えるより, むしろ還元反応の時に副成されると思われる。

高純度ビオラントレンBを得るには, かなり精製したビオラントロンBを還元し, 粗ビオラントレンBを合成する。次にO-ジクロルベンゼンよりの再結晶および, 減圧昇華を数回くりかえした後, イソamilアルコールと金属ナトリウムとともに加熱煮沸する。次

に析出物を集め少量の活性アルミナを添加した O-ジクロルベンゼンからの再結晶と減圧昇華をすることによって得ることができる。

この高純度ビオラントレンB微結晶のケイ光極大位置は、室温で 640, 670nm 付近、液体窒素温度では 645, 665nm 付近、および、液体ヘリウム温度では 640, 675nm 付近に観測される。

また、金属ナトリウムの処理をしてないビオラントレンB微結晶のケイ光極大位置は、いずれの測定温度でも高純度ビオラントレンBに比較して短波長側と長波長側にもケイ光ピークが観測される。

参 考 文 献

- (1) R. C. Sangster and J.W.Irvine J. Chem. Phys., 24 670(1956)
- (2) B. Stevens : Spectrochem. Acta., 18 439(1962)
- (3) F. Masuda, M. Kochi, S. Iwashima and H. Inokuchi : Japan. J. Appl. Phys., 6 1423(1967)
 岩島聰, 荻野恭平, 青木淳治 : 日化., 89 338(1968)
 岩島聰, 荻野恭平, 梶原峻, 青木淳治 : 日化., 89 1157(1968)
 T. Kajiware, I. Shirotani, H. Inokuchi and S. Iwashima : J. Mol. Spectry., 29 454 (1969), 32 1(1969) U. S
 岩島聰, 大野公一, 梶原峻, 青木淳治 : 日化., 90 884(1969), 日化., 90 1112(1969)
 T. Kajiware, K. Ohno, S. Iwashima and H. Inokuchi : Bull. Chem. Soc. Japan., 42 2734(1969)
 岩島聰 : 物性., 11 271(1970)
 岩島聰, 小林孝嘉, 青木淳治 : 日化., 1 686(1972)
 T. Kobayashi, S. Nagakura, S. Iwashima and H. Inokuchi : J. Mol. Spectry., 41 44 (1972)
 T. Kobayashi, S. Iwashima S. Nagakura and H. Inokuchi : Mol. Cryst. Liquid. Cryst., 18 117 (1972)
- (4) E. Clar : Tetrahedron., 10 26(1960)
 T. Maki : 工化., 35 577B(1932), 36 99B(1933), 37 213B(1934) 38 487B(1935)
 T. Maki : Bull. Chem. Soc. Japan., 12 1817, 1820(1961)
- (5) 青木淳治, 竹川実, 藤沢捷二, 岩島聰 : 第 8 回九州大会, 九大 (日化主催) 発表 (1971)
- (6) 岩島聰, 竹川実, 藤沢捷二, 青木淳治 : 1972 年分子構造総合討論発表, 東北工大 (日化主催) 日化誌, 投稿中
- (7) E. Clar : "Polycyclic Hydrocarbons" 2 256(1964) Academic Press.