

多環芳香族化合物の純度とケイ光特性

岩 島 聰

1 結 言

多環芳香族化合物(図・1)は、物性研究の分野でも貴重な材料となっているが、これら物質の中でもつい見逃がされているものに「純度と物性」の関係があるように思われる。あるいは見逃がされているというより、多環芳香族化合物を高純度にする自体その精製法は、そして、その純度決定は、となるときわめて困難な問題に直面するため、万策つき「アキラメ」の境地で多少不純と知りつつ利用しているといった方がよいかもしれない。微量の不純物(10^{-4} mol/mol 位)が混入している物質を用いての研究でも十分価値がある場合も少なくないが、多環芳香族化合物中には発ガン性物質もかなりあり、医学の見地より、また、物質の光学的、電気的などの物性の研究分野で用いる材料中には、決して不純物が混入していない物質を利用しての研究が急務であると考えられている。しかしながら、近年問題となっている石油蛋白中に混入の疑惑がもたれている、3,4-ベンゾピレン(9)や、カネミ油症時のポリ塩化ビフェニール(10)などとりあげても不純物が混入していない純物質が簡単に入手できるかとなると、かなり問題があるように思われる¹⁾。

最近のエレクトロニクスの技術の発展は、測定技術の発達によるところも多いが、むしろ、

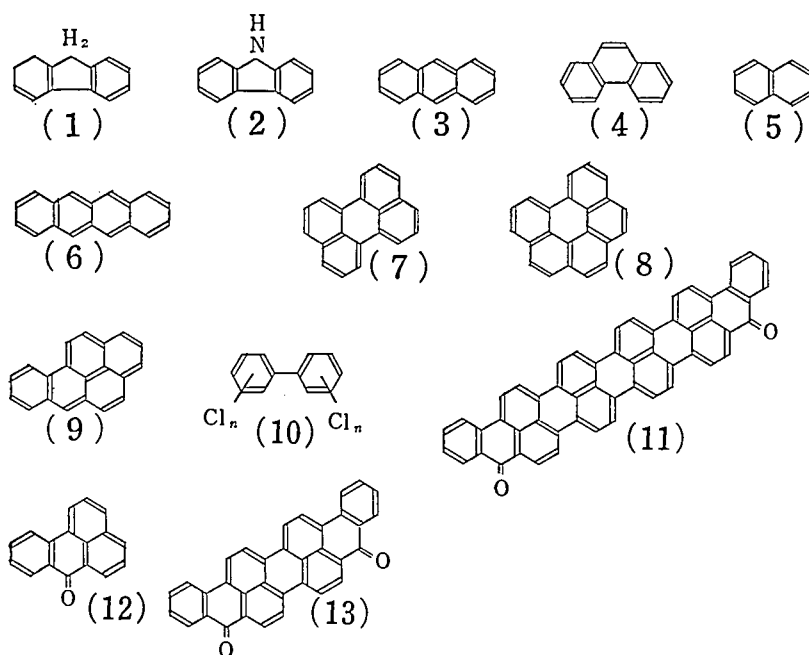


図1 多環芳香族化合物の構造式

半導体材料のゲルマニウムやシリコンを高純度にする方法が確立したためであると断言できる。このように、「本当にキレイな物質」を作り出すことは、物質自体の本質を知るためにも、また、マテリアルサイエンスの立場から眺めると新物質発見と同じ程度の価値をもつ場合も少なくない¹¹⁾。

多環芳香族化合物は19世紀の終り頃より高温タールピッチから分離、精製されていたが、その後、Perkin²⁾、Scholl³⁾、Clar⁴⁾ などにより合成法が開発されるようになってから急速な発達をとげ、近年ではベンゼン環15個のピオロングトロン(11)⁵⁾まで合成できるようになっている。

ところで、多環芳香族化合物の結晶構造は⁶⁻¹¹⁾、表1に示すように類似している物質がかなり多くあるため、高温タールピッチより分離精製(再結晶、クロマトグラフィー、昇華、帯域融解など)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、混晶となっている場合が多い¹²⁾。

表1 多環芳香族化合物の結晶構造

化 合 物 名	融 点 [°C]	Z	格 子 定 数				文 献
			a	b	c	β	
アントラセン	218	2	8.56	6.04	11.16	124.7	6
ナフタレン	80	2	8.24	6.00	8.66	122.9	7
フェナントレン	99~101	2	8.57	6.11	18.54	82.3	8
カルバゾール	245	4	7.77	5.72	19.18	90	9
フルオレン	114	4	8.49	5.72	18.97	90	10
ペリレン	280.3	4	11.35	10.87	10.31	100.8	11
ベンゾ[ghi]ペリレン	273	4	11.75	11.88	9.89	98.5	11
コフネン	435	2	16.10	4.70	10.15	110.8	11

但し a, b, c の単位は Å, β は度。

例えば、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アントラセン(3)は、市販アントラセンを種々の精製処理をした後、帯域融解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が、市販アントラセンは淡黄色のフレーク状の結晶である。この結晶を再結晶、昇華、クロマトグラフィーなどをくり返すと、みるからに美しい白色の結晶になる。この美しい結晶をもつアントラセンも、アントラセン自身と大凡、似ても似つかぬケイ光特性を示す。これは表1に示したアントラセンの結晶構造などがきわめて類似した不純物としてのナフタセン(6)が $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ mol/mol}$ 混入し、アントラセンのケイ光特性が「マスク」されるためである。図2にアントラセン-ナフタセン系混晶のケイ光特性を示す¹³⁾。実際には、光を吸収して励起したアントラセンから、この母体中に分子分散しているナフタセン分子へ、エネルギー移動が起こって、ナフタセン分子自身のケイ光が主役を演ずるためである。したがってアントラセン自体の結晶のケイ光を求めるには、余程高純度の物質をつくる必要があることが図2の結果からもわかると思う。さらに、母体と不純物の結晶構造がもっと類似してくると、その分離はさらに困難となってくる。

例えば、ペリレン(7)とベンゾ[g h i]ペリレン(8)が混った場合である¹⁴⁾。実際市販ベンゾ[g h i]ペリレン中には、ペリレンが約 10^{-2} mol/mol 混入しており、もはや再結晶、

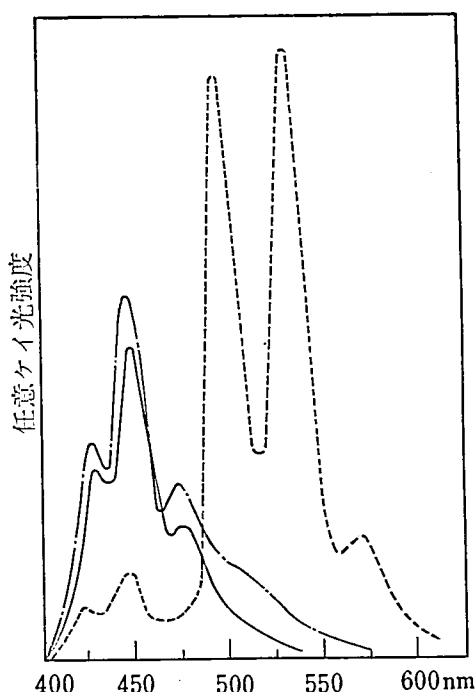


図2 高純度アントラセン—ナフタセン混晶のケイ光スペクトル(室温)
 ——〔3〕高純度,〔6〕 10^{-8} mol/mol以下
 ----〔3〕中に〔6〕 10^{-7} mol/mol混入
〔3〕中に〔6〕 10^{-4} mol/mol混入

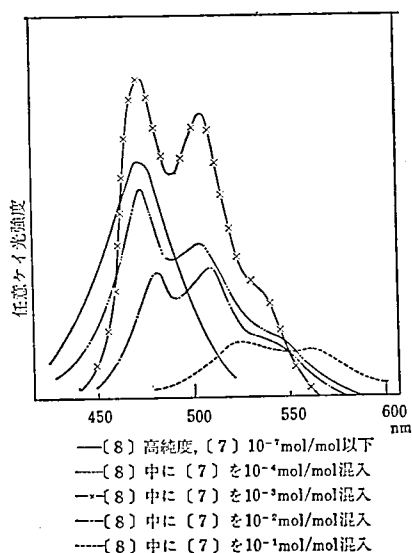


図3 高純度ベンゾ〔g h i〕ペリレン—ペンリン混晶のケイ光スペクトル(室温)

昇華, クロマトグラフィーおよび帯域融解をくり返しても除去することは困難である。そのためか, 1960年代の文献¹⁵⁾でもベンゾ〔g h i〕ペリレン中にペリレンが約 10^{-5} mol/mol混入した物質を純物質であると報告している。このようなケースは他にもみられる。図3にベンゾ〔g h i〕ペリレン—ペリレン系混晶のケイ光スペクトルを示す。

したがって, 極端な言葉を使うと極く微量の不純物が大きく影響する物性の, 最近までのデーターは, 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¹⁶⁾。

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, 当然主反応生成物の他に副反応生成物も混入してくることがまぬがれない。しかし, 反応機構および原料などを検討すれば, およそ, 混入する不純物がどのような物質であるか予測することができる。例えば, ベンザントロン(12)を一般のアルカリ融解法¹⁷⁾にしたがって反応すると, ビオラントロンA(13), ビオラントロンB(14), イソビオラントロンA(15)およびイソビオラントロンB(16)ができ, 決して単一物質を得ることは困難である¹⁸⁾。また, この反応によって得た物質を還元後得られる母体

の炭化水素, すなわち, ビオラントレンA(17), ビオラントレンB(18), イソビオラントレンA(19)およびイソビオラントレンB(20)を精製しても, ケイ光スペクトルなど不純物に対して敏感な物性を測定できる材料にすることは不可能に近い¹⁹⁾。したがって, この場合は別途合成法を考案することが必要になってくる²⁰⁾。

それでは, どのような方法によって高純度物質を得るのであろうか, 一般的方法については日化誌²¹⁾や本研究紀要²²⁾, 物性¹¹⁾などに記述したように, 物質を取り扱う者の経験を通じて会得した, 化学的な反応をともなった精製とか, 物理的精製とか, またある場合

には合成法それ自体にまで立ち入り、それらをうまく組み合わせることによって高純度物質を得ているのである。したがって、これをやれば大丈夫であるという特効薬も代数の方程式を解くような公式もない。さらに、純度測定はどうであろうか、種々の方法が考えられるが、この多環芳香族化合物の場合には、先に述べた図2のアントラセン—ナフタセンおよび図3のペリレン—ベンゾ[g h i]ペリレンなどの場合によくわかるようにケイ光スペクトルの波長特性²¹⁾、ケイ光寿命の波長依存性²³⁾あるいは電気抵抗の温度依存性³⁵⁾などが最も不純物に敏感で効果的な方法である。

それでは、具体的な例として市販フェナントレンを高純度にする精製法および、その純度とケイ光特性について、また、合成法まで考えなければならない例として、ビオラントレンA(17)について以下に記す。

2 市販フェナントレンの純化法²⁴⁾

2.1 市販フェナントレン中の不純物

市販フェナントレンは、高温タールピッチから抽出、ある程度精製されたもので、このフェナントレン中には、ナフタレン(5)、アントラセン(3)、カルバゾール(2)およびフルオレン(1)などが混入している²⁵⁾。これら不純物とフェナントレン(4)の結晶構造は表1からわかるようによく類似している。したがって、再結晶、昇華、カラムクロマトグラフィーおよび帯域融解をくり返しても除去が困難である。また、Feldman²⁵⁾が報告している精製法では、不純物に敏感な物性測定用としては不十分である。したがって、この物質に適合した化学的精製法を考える必要がある。

2.2 精製法と試料略号(図4参照)

2.2.1 物理的精製法：市販フェナントレン[O]を40倍量のエチルアルコールより再結晶した物質をフェナントレン[OR]とする。このフェナントレン[OR]を活性アルミナ—エチルアルコールよりカラムクロマトグラフィーした物質をフェナントレン[ORC]とする。フェナントレン[ORC]を 10^{-4} Torr, 80°C で昇華した物質をフェナントレン[ORCS]とする。さらにこのフェナントレン[ORCS]をアルゴンガスと共にパイレックス管中に封入し、帯の移動速度 0.3mm/lhr で200回偏析したものをフェナントレン[ORCSZ]とする。

2.2.2 化学的精製と物理的精製の併用〈その1〉：10gの市販フェナントレン[O]を100gの無水マレイン酸および8gのクロロアニルとともに粉碎混合し、還流冷却器とカキマゼ器および分液漏斗をとりつけてある三口フラスコに入れ、かきまぜながら4時間煮沸する。次に反応物を放冷し、分液漏斗より150mlのベンゼンを加え、さらに1時間かきまぜながら煮沸し、反応物を分液漏斗に移し、ベンゼン層を集める。このベンゼン液中に水酸化カリウム水溶液を加え、 80°C で30分間加熱し、再びベンゼン層を集め減圧蒸留し、得られたフェナントレンをエチルアルコールより再結晶したものをフェナントレン[OMR]とする。

このフェナントレン[OMR]を活性アルミナ—エチルアルコールよりカラムクロマトグラフィーした物質をフェナントレン[OMRC]とする。このフェナントレン[OMRC]を 10^{-4} Torr, 80°C で昇華した物質をフェナントレン[OMRCS]とする。さらにこのフェナントレン[OMRCS]をアルゴンガスとともにパイレックス管中に封入し、帯の移動速度 0.3mm/lhr で200回偏析したものをフェナントレン[OMRCSZ]とする。

2.2.3 化学的精製法と物理的精製法の併用〈その2〉：13gのフェナントレン[OMR]を100mlの無水アルコールに加えて煮沸かきまぜながら1.3gの金属ナトリウムを少しづつ

添加し、3時間かきまぜながら煮沸する。放冷後口別し、口液を減圧濃縮して得られる結晶を再び75% エチルアルコールより再結晶する。このフェナントレンを[OMRNa]とする。このフェナントレン[OMRNa]を 10^{-4} Torr, 80°C で昇華した物をフェナントレン[OMRNaS]とする。さらにこのフェナントレン[OMRNaS]をアルゴンガスとともにバイレックス管中に封入し、帯の移動速度0.3mm/lhrで100回偏析したものをフェナントレン[OMRNaSZ]とする。

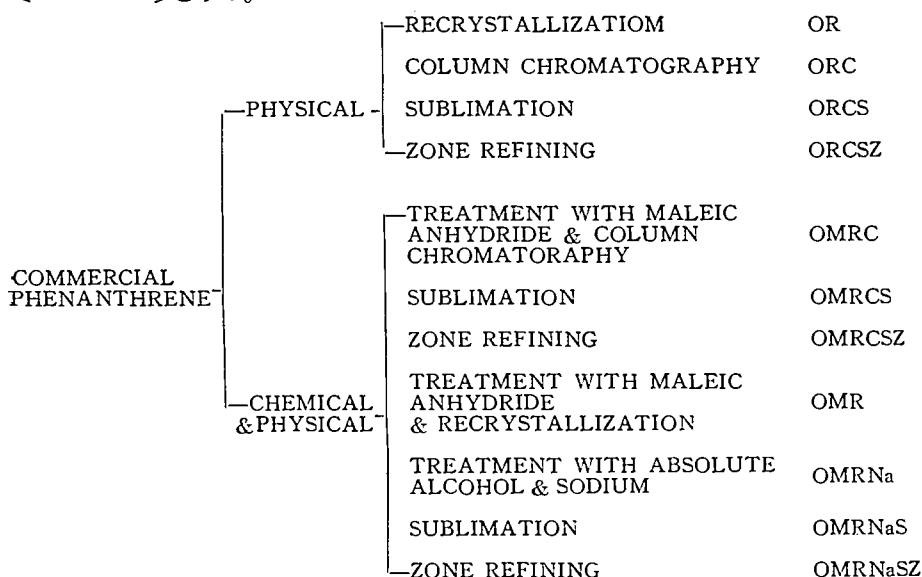


図4 Phenanthrene の精製と略号

2.3 光学的測定

2.3.1 ケイ光スペクトル：2.2の精製法で得た各種フェナントレン微結晶を石英ガラス管に入れ、日立自記々録ケイ光々度計 MPF3 型を用い、励起光 260nm で室温と液体窒素温度で測定した。

2.3.2 ケイ光寿命の波長依存性：2.3.1のケイ光スペクトル測定に用いた同一試料を、図5-a に示す装置で測定した。すなわち、試料を Avco-Everett 社の窒素ガスレーザー C950 型を用い、337.1nm で励起し、室温の発光スペクトルを島津ボッシュ・ロム回析分光器で分光し、そのケイ光減衰曲線を日立 V-1000 型シンクロスコープのブラウン管上に

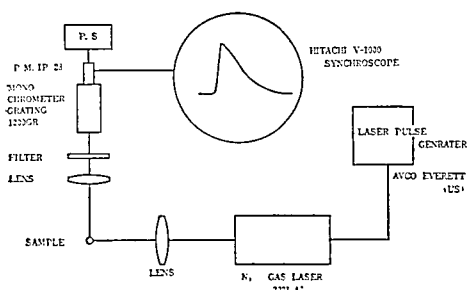


図5-a ケイ光寿命測定装置の概略

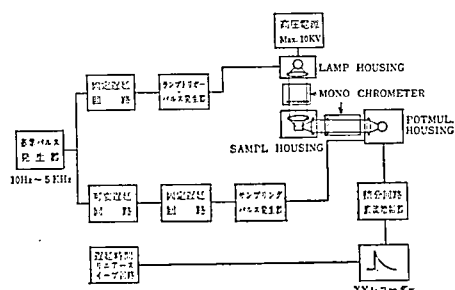


図5-b Nona sec. lamb を用いたケイ光寿命測定装置の概略

導き、この像をX線間接撮映フィルムに撮影し解析した²³⁾。また、図5-bの装置でも測定した。

2.4 フェナントレンのケイ光スペクトル

2.4.1 室温のケイ光スペクトル：2.2.1の物理的精製をした試料の結果を図6に2.2.2の化学的精製と物理的精製の併用〈その1〉をした試料の結果を図7に示す。

図6からわかるように、市販フェナントレンを再結晶、昇華、クロマトグラフィー、帯域融解などいわゆる物理的手法だけの精製をくり返しても、ケイ光スペクトルの波長特性は変化していない。このことは、精製をくり返しても決して純度が高くなっていないことになる。次に図7に示した市販フェナントレン〔O〕と無水マレイン酸処理系試料と比較すると、そのケイ光波長特性には大きな変化がみられる。すなわち、無水マレイン酸処理系試料では、400nm以上にケイ光極大位置が観測されない。

ところで、無水マレイン酸処理後昇華、クロマトグラフィー、帯域融解などの精製をくり返しても、そのケイ光波長特性はほとんど変化してない。また、図8に室温のフェナントレン(4)、カルバゾール(2)、およびフルオレン(1)の蒸着薄膜の吸収スペクトルを示す。図8からわかるように図7に示した無水マレイン酸処理系試料で観測された350nm付近以下のケイ光極大位置は、フェナントレンの吸収帯と対応がつかないことになる。したがって、無水マレイン酸処理を行なった後種々の精製をしても、350nm以下のケイ光波長を示す微量の不純物は除去されないことがわかる。

次に図6に示した無水マレイン酸処理試料〔OMR〕を金属ナトリウムと無水エチルアルコール中で処理(2.2.3)した試料と、図7に示した試料(2.2.2の処理)を比較してみる。す

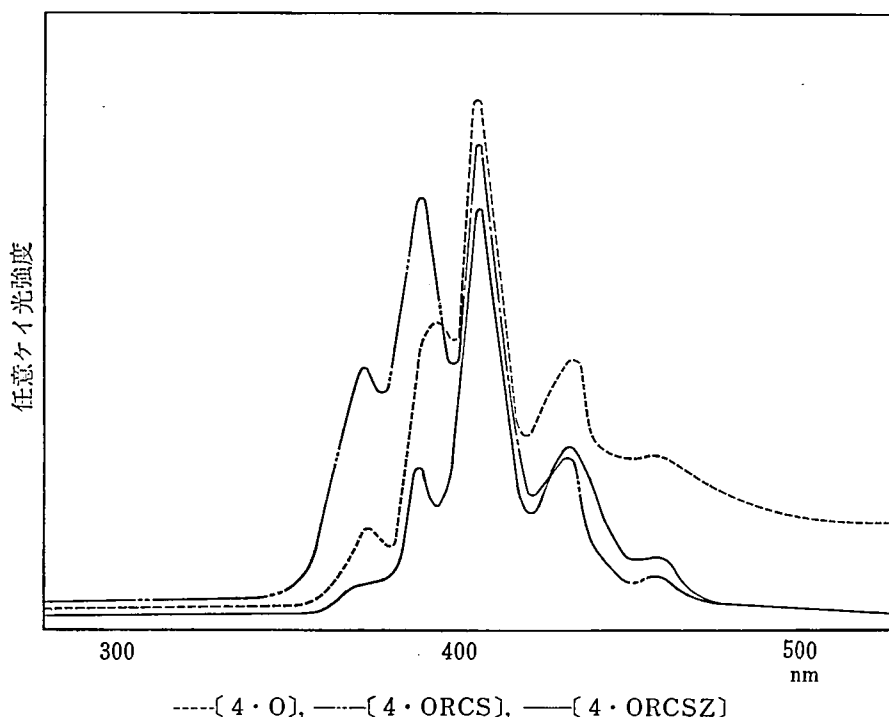


図6 Phenanthrene〔4〕のケイ光スペクトル
室温、微結晶、物理的精製のみの場合

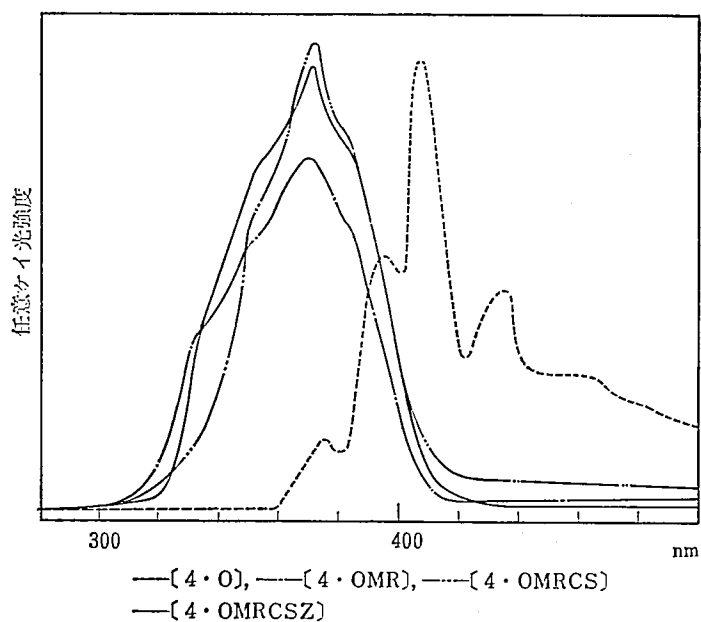


図7 Phenanthrene [4] のケイ光スペクトル
室温，微結晶，物理的精製と化学的精製〈その1〉

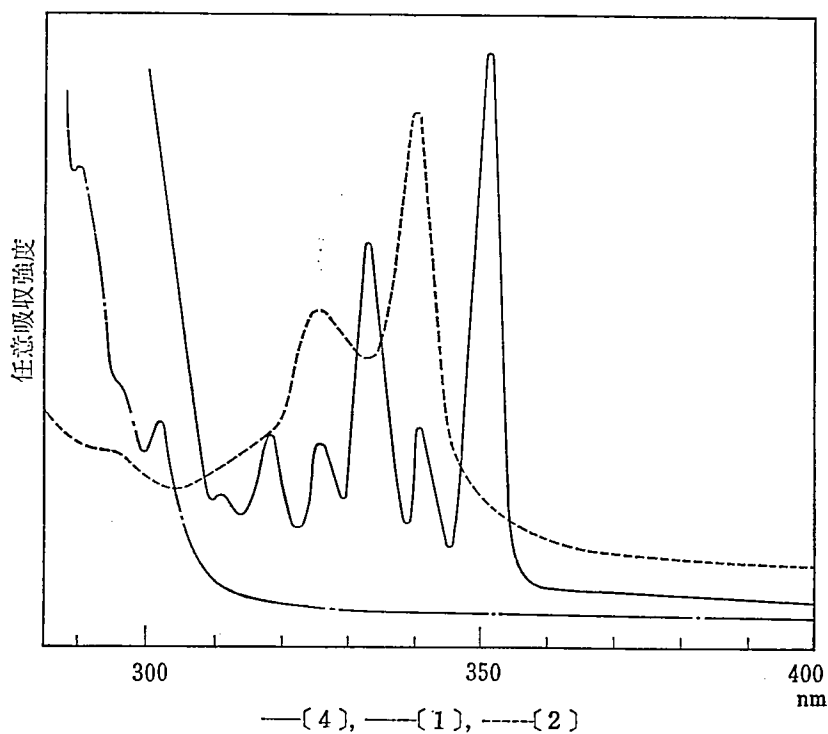


図8 Phenanthrene [4], Carbazole [2] および Fluorene [1] の
吸収スペクトル，室温，蒸着薄膜

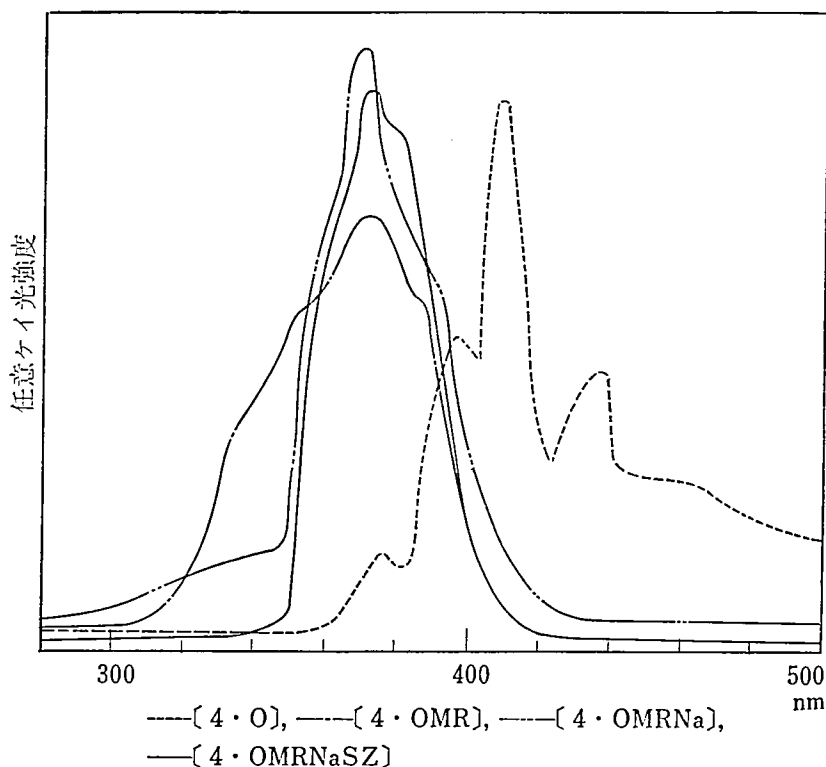


図9 Phenanthrene [4] のケイ光スペクトル
室温，微結晶，物理的精製と化学的精製〈その2〉

なわち，無水マレイン酸処理系試料で除去できなかった350nm付近以下に観測されたケイ光波長は，金属ナトリウムと無水エチルアルコールの処理することにより観測されなくなる。この結果は，350nm付近にケイ光を示す不純物が，この処理で還元され，75%エチルアルコールに溶解しやすい形に化学的に変化したためで，その後の昇華，帯域融解精製も非常に効果的に働いている。

2.4.2 液体窒素温度のケイ光スペクトル：2.2.1の物理的精製をした試料の結果を図10に，2.2.2の化学的精製と物理的精製の併用〈その1〉をした試料の結果を図11に，2.2.3の化学的精製と物理的精製そのをした試料の結果を図12に示す。

図10，11，12はそれぞれの試料の室温のケイ光スペクトルの結果より，そのケイ光スペクトルがシャープになっている程度以外には，ほとんど変化していない。また，図13にフェナントレン[OMRCSZ]中に高純度アントラセン²⁶⁾を 10^{-3} mol/mol添加した混晶のケイ光スペクトルを示す。この図13からわかるように，フェナントレン中に微量のアントラセンが混入している場合には，400nm以上にケイ光極大位置を示し，フェナントレンの350～370nm付近のケイ光極大位置は観測され難くなる。この現象は先に述べたアントラセン-ナフタセン系混晶(図2)および，ベンゾ[g h i]ペリレン-ペリレン系混晶(図3)の場合と同じエネルギー移動によるものであると考えられる。

したがって，市販フェナントレン[O]中に混入するアントラセン(3)は無水マレイン酸処理により，マレイン酸付加物として溶剤不溶物の形として，フルオレン(1)，カルバゾ

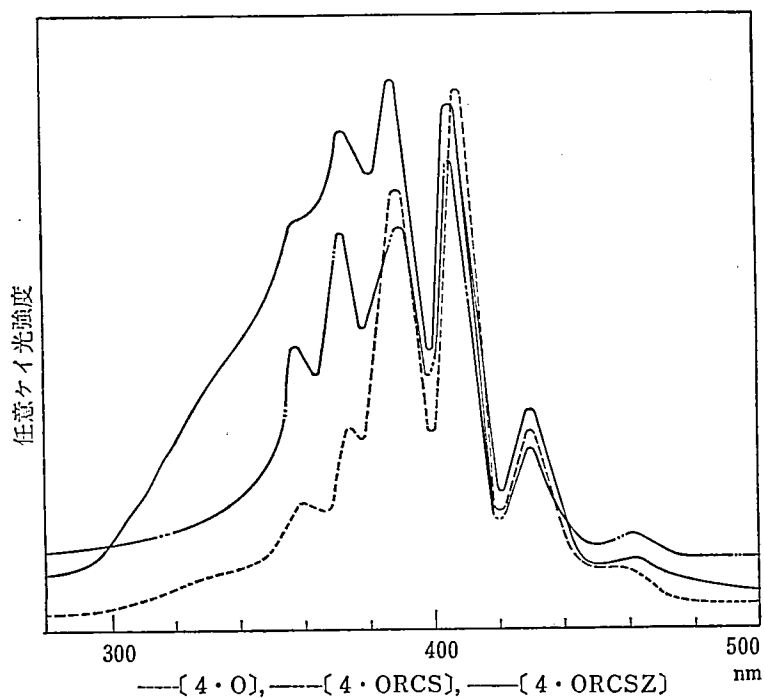


図10 Phenanthrene [4] のケイ光スペクトル
液体窒素温度，微結晶，物理的精製

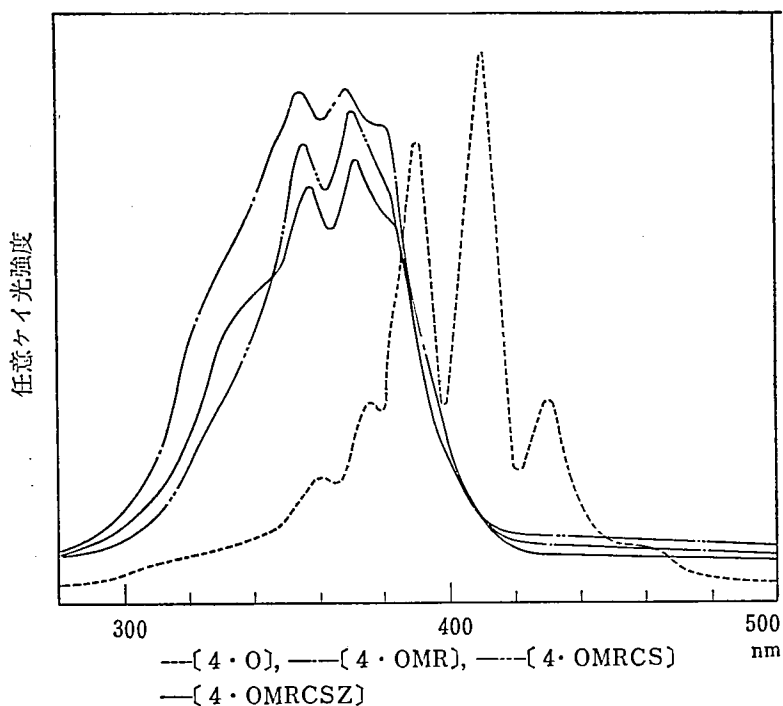


図11 Phenanthrene [4] のケイ光スペクトル
液体窒素温度，微結晶，化学的精製と物理的精製〈その1〉

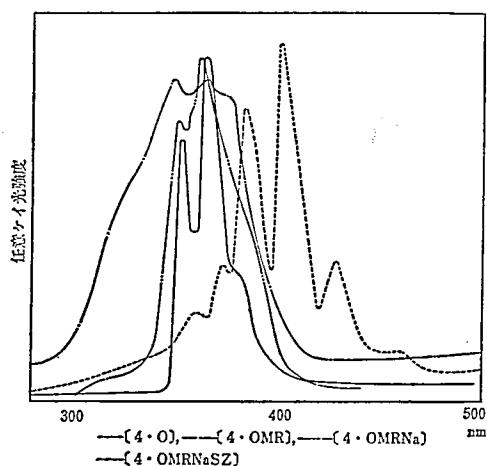


図12 Phenanthren [4] のケイ光スペクトル
液体窒素温度, 微結晶, 化学的精製と物理的精製〈その2〉

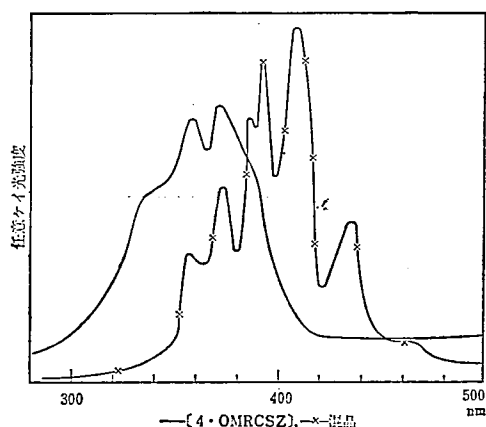


図13 Phenanthrene [4·OMRCSZ]-Anthracene 混晶のケイ光スペクトル
液体窒素温度 Anthracene 10^{-3} mol/mol

ール(2)は, 金属ナトリウム処理により還元され, 75% エチルアルコール可溶物の形として, それぞれ除去することにより, 高純度フェナントレンを得ることができる。

高純度フェフェナントレン微結晶のケイ光極大位置は, 室温では 370, 380nm, 液体窒素温度では 350, 370 および 390nm 付近に観測される。一方, 市販フェナントレンを再結晶, クロマトグラフィー, 昇華および帯域融解をくり返しても, そのケイ光極大位置は, 室温および液体窒素温度でも 395, 409 および 430nm に現われ, 370 と 355nm のケイ光極大位置は観測され難い。

2.5 フェナントレンの純度とケイ光寿命

2.5.1 物理的精製系試料: 2.2.1 の処理をした試料の結果を表 2 に示す。市販フェナントレン[O]を再結晶, クロマトグラフィーおよび昇華精製をくり返すことによりそのケイ光寿命は次第に長くなる。このことはそれぞれの精製処理が有効的に働いていることになる。しかし, フェナントレン[ORCS]を帯域融解精製した試料[ORCSZ]は, かえって

ケイ光寿命が短くなっている。この原因は、フェナントレン [ORCS] 中に混入している不純物（アントラセン、カルバゾール、フルオレン）が、帯域融解を行なっている過程でフェナントレン中に分子分散して、非常にいい混晶を作ったためと考えられる。このようにケイ光スペクトルがあまり変化しない時でも、ケイ光寿命を測定することによりその物質の純度を判定できる。

2.5.2 化学的精製と物理的精製の併用〈その1〉系試料：2.2.2の処理をした試料の結果を表2に示す。市販フェナントレン [O] を無水マレイン酸処理すると、アントラセンが除去され、そのケイ光スペクトルも変化していたように、ケイ光寿命も大きな変化を示している。また、フェナントレン [OMRC] を昇華した [OMRCS] の方が長くなっていることは、昇華精製の効果があったことになる。しかし、フェナントレン [OMRCS] を帯域融解した [OMRCSZ] は、かえってケイ光寿命は短くなるが、その波長間の差は非常に小さい。この原因は、フェナントレン [OMRCS] 中に混入する不純物としてのフルオレンやカルバゾールが、無水マレイン酸処理だけでは除去されないために、これらが帯域融解によりフェナントレン中に分子分散されたためであると考えられる。フェナントレン [OMRCS] にフルオレンやカルバゾールがまだ混入していることは、図7・11に示したケイ光スペクトルおよび吸収スペクトルの結果からも判断できると思う。これらの結果より、さらに明瞭に判断できるのは、表2に示したフェナントレン [OMRC] および [OMRCS] のケイ光寿命である。すなわち、いずれも400nm以上のケイ光寿命は50n・sec. と長く、400nm以下のケイ光寿命は37・sec. と短い。したがって、400nm付近の発光を境にし、変化していることになる。ここで図13に示したフェナントレン [OMRCSZ]—アントラセン系混晶のケイ光スペクトルからわかるように、アントラセンが混入している場合は、400nm以上にケイ光極大位置が観測される。しかし、フルオレンやカルバゾールが混入していても、この発光波長までの影響は少ないことがわかる。したがって、フェナントレン [OMRC] および [OMRCS] の400nm付近以上のケイ光寿命は、フェナントレン自体の寿命と非常に近い値を示していることになる。しかし、400nm以下は、カルバゾールとかフルオレンの影響を受けているために、そのケイ光寿命は短くなっている。このようにケイ光スペクトルだけでは十分判断できかねる状態の試料でも、ケイ光寿命を測定すれば具体的になってくる²³⁾。しかし、ケイ光寿命を測定する場合には、その物質の発光スペクトル全域について検討しないと大きな間違いをすることになるので、注意が必要である。

2.5.3 化学的精製と物理的精製の併用〈その2〉：2.2.3の処理をした試料の結果を表2に示す。フェナントレン [OMRCS] 系では400nm付近を境としてのケイ光寿命が分れていたが、フェナントレン [OMR] を金属ナトリウムの処理をした試料系 [OMRNaS] および [OMRNaSZ] では、このようなことは見られない。また、フェナントレン [OMRNaS] を帯域融解した [OMRNaSZ] は、そのケイ光寿命はさらに長くなり、発光波長間の差も小さくなっている。このことは、フェナントレン [OMR] を金属ナトリウム処理することにより、混入する不純物としてのフルオレン、カルバゾールが母体より除去されやすい形に変化しているので、帯域融解精製の効果が十分発揮されていることになる。したがって、帯域融解の効果は、母体から分離されやすい形に不純物になっている場合に大きな威力を発揮でき、結晶構造がきわめて類似している場合には、期待できないことが理解できると思う。

ところで、従来報告されているフェナントレン微結晶のケイ光寿命は、5.2n・sec.²⁷⁾ お

表 2 各種精製法の異なるフエントレン〔4〕微結品のケイ光寿命の波長依存性⁴⁰⁾ (単位 n・sec, 室温)

波長(n. m)	フエントレン〔4〕									
	[4.0]	[4.0R]	[4.0RC]	[4.0RCS]	[4.0RCSZ]	[4.0MRC]	[4.0MRCS]	[4.0MRCSZ]	[4.0MRNaS]	[4.0MRNaSZ]
366.5	10.5	12	15	15.5		24.5	23		37.5	58.5
370										
376.5	11	12.5	16	16	7	28.5	23.5			
380										
386.5	12	12.5	16.5	16	7.5	28		26.5	38	59
390										
396.5	11	12	17	16	7	32.5	37	24	39	61
400										
406.5	11	11.5	16	15		57	52	24	40	63.5
410										
416.5	9	11	15	15	9.5	58	57	22	40.5	62.5
420										
426.5	11	12.5	14.5	14.5	9.5	58	57	22	40.5	65.5
430										
436.5	10	12.5	14.5	14.5	9	56.5	60.5			
440										
446.5		12.5	13.5	14	9.5	56.5	62	22	47.6	64
平均値	10.1	12.0	15.3	15.2	8.4	44.4	41.1	23.2	41.0	62.5

尚、図5-bのNona sec, lampを用いた装置で測定しても同様の結果が得られた。

よび $13.5\text{n}\cdot\text{sec}$,²⁸⁾で表2に示した物理的処理系の試料の結果とよく似ている。したがって、2.5.1および2.5.2の結果からわかるように従来の結果は、その試料中にアントラセン、カルバゾールおよびフルオレンなどが混入している結晶のケイ光寿命である。

高純度フェナントレンのケイ光寿命は、表2に示したフェナントレン[OMRNaSZ]の結果からわかるように、発光領域(370~440nm)の平均値が $62.5\text{n}\cdot 59\text{sec}$ 、その差は $6\text{n}\cdot\text{sec}$ である。また、不純物が混入しているフェナントレンでは発光領域でのケイ光寿命差も大きく、その値は、7~44 $\text{n}\cdot\text{sec}$ を示す。このように一般的にケイ光寿命は物質の純度が高くなってくると、寿命も長く、その波長間の差も小さくなる。したがって純度との関係を検討する場合には、非常に効果的な方法であるが、このような場合だけではないので、ケイ光スペクトルと併用して検討することが望ましい。例えば、フルオランテン²³⁾およびクリセン²³⁾などがある。

3 高純度ピオラントレンの合成法^{18, 19)}の検討

以下に述べるピオラントレンA(17)および、イソピオラントレンA(19)の合成過程を図14に示す。

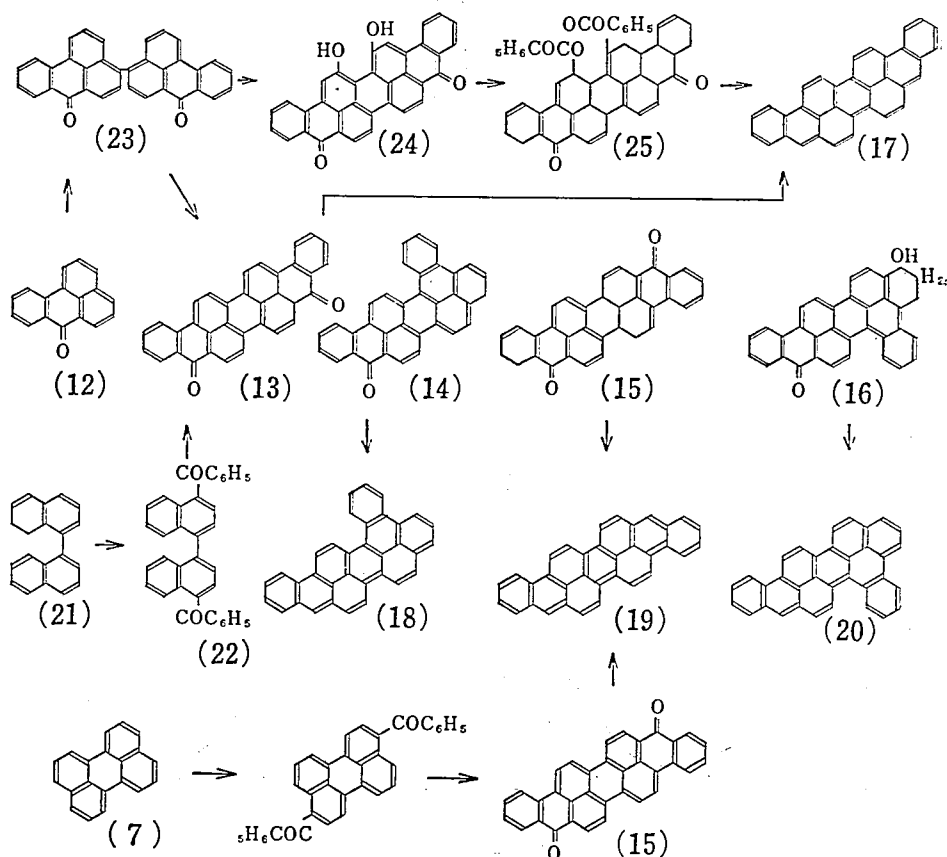


図14 ピオラントロン類およびピオラントレン類の合成過程

3.1 ビオラントロンAの合成法の検討

3.1.1 ベンザントロン(12)のアルカリ融解法：ビオラントロンA (13)は通常ベンザントロン(12)のアルカリ融解法²⁹⁾，あるいはこの反応の時に触媒としてフェノールを添加する方法³⁰⁾などによって得られるが，副生物としてビオラントロンB(14)をかなり多く生成する。これは，アルカリ性ハイドロサルファイト溶液に対する溶解度の差を利用して分離することができるが，微量混入することはさげがたい。そこで，この方法で得られた試料

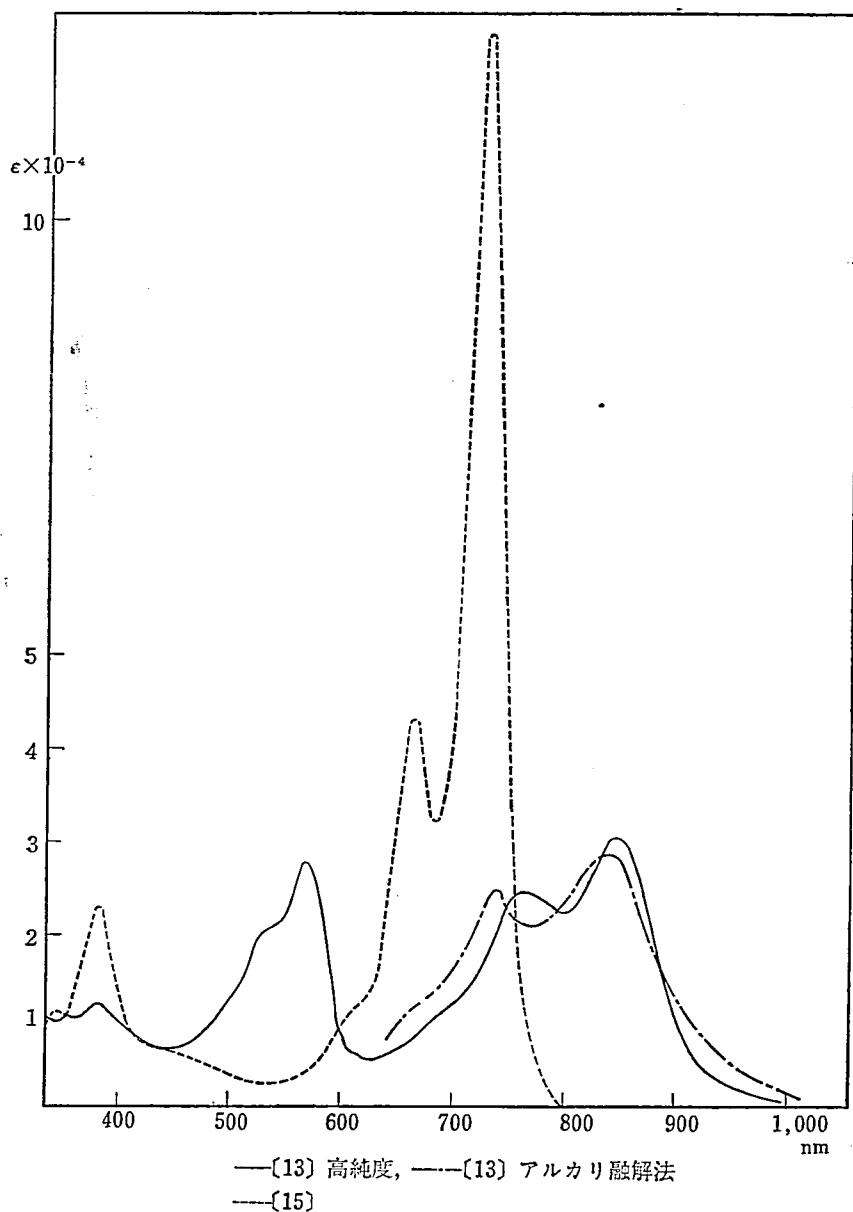


図15 ビオラントロンA [13]とイソビオラントロンA [15]の吸収スペクトル
室温，濃硫酸（96％）中

を還元するとビオラントロンB(14)の還元により生成するビオラントレンB(18)を含むものが得られるが、再結晶や昇華をそれぞれくり返すことにより、ある程度までは取り除くことができる。

しかし、この合成法^{29,30)}の最も不利な点は、異性体のイソビオラントロンA(15)も副生し、その量は反応条件により異なるが、ビオラントロンA(13)の最適合成条件でも主物質に対して約7%混入している^{18,19)}。図15にこの方法で得たビオラントロンA(13)と、3.1.3

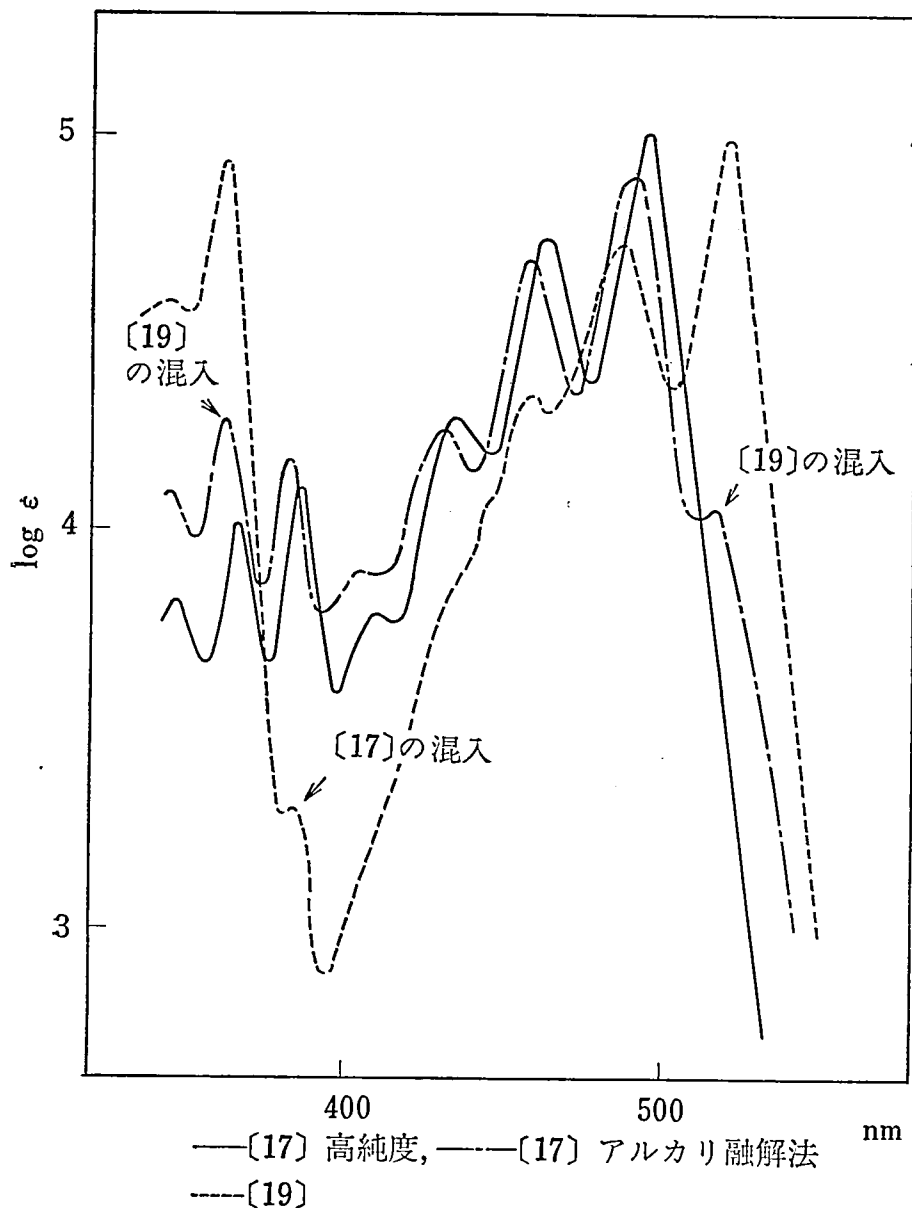


図16 ビオラントレンA〔17〕とイソビオラントレンA〔19〕の吸収スペクトル
室温、トリクロロベンゼン中

で述べる高純度ビオラントロンA(13)とペリレン(7)より合成したイソビオラントロンA(16)を濃硫酸に溶解した室温の吸収スペクトルを示す^{18,19)}。ビオラントロンA(13)は847nmに、イソビオラントロンA(15)は732nmにそれぞれ極大吸収位置を示すので、その混入濃度を検討することは可能である^{18,19)}。また、ベンザントロン(12)より得たビオラントロンA(13)を精製した場合でも、847nmの他にイソビオラントロンA(15)の混入とわかる732nmに背が観測されている。このような試料を還元し³¹⁾、再結晶、昇華をそれぞれ9回ずつくり返しても、けしてイソビオラントロンA(19)を分離することは困難である³²⁾。図16に高純度ビオラントロンA^{18,19)}(17)とかなり純度の高いイソビオラントロンA(19)および、ベンザントロンのアルカリ融解法³⁰⁾によって得たビオラントロンAを再結晶、昇華を7回くり返した試料をトリクロロベンゼンに溶解し、室温の吸収スペクトルを測定した結果を示す。すなわち、高純度ビオラントロンA(17)では、498nmに、イソビオラントロンA(19)は520nm付近に吸収極大位置を示す。しかし、他の方法で得たビオラントロンAは498nm付近の他に、イソビオラントロンA(19)特有の520nm付近にも吸収が観測されている。したがって、ベンザントロン(12)のアルカリ融解法^{29,30)}は、高純度ビオラントロンA(17)の合成法とはいえないことになる。

3.1.2 1,1'-ビナフチルよりの合成法：1,1'-ビナフチル(21)をベンゾイル化し、4,4'-ジベンゾイル-1,1'-ビナフチル(22)とし、これを閉環する方法は、Schollの方法³³⁾として有名であり、B-化合物および異性体を副生しないので高純度のビオラントロンA(13)が得られ、この還元^{31,32)}により高純度のビオラントロン(17)を得ることができるはずであるが、4,4'-ジベンゾイル-1,1'-ビナフチル(22)の精製および、各々の反応条件と操作法には、まだ多くの検討する余地が残っている^{18,19)}。そのためか、この方法で得たビオラントロンA(17)にも図16に示したイソビオラントロンA(19)特有の520nm付近の吸収極大位置を示す物質を得る場合もある¹⁹⁾。

3.1.3 4,4'-ジベンゾアントロニルを原料とする方法：4,4'-ジベンゾアントロニル(23)³³⁾を硫酸中で二酸化マンガンを作用させ、16,17-ジヒドロキシビオラントロン(24)³⁴⁾とし、これをベンゾイル化して得られる16,17-ジベンゾイルビオラントロン(25)³¹⁾は、ベンゼンからの再結晶ができる。したがって、この物質をよく精製して、これを還元する方法が現在の時点では最も高純度のビオラントロンA(17)を得る合成法である³²⁾。この方法で得た高純度ビオラントロン(17)、および3.1.1の方法で得たあまり純度のよくないビオ

表3 ビオラントロンの電気抵抗³⁵⁾

試料の形	測定条件			
	真空中 (10 ⁻⁷ Torr)		大気圧中	
	$\rho_{15}(\Omega\text{cm})$	$\Delta\epsilon(\text{eV})$	$\rho_{15}(\Omega\text{cm})$	$\Delta\epsilon(\text{eV})$
低純度蒸着薄膜	8.5×10^8	0.094	8.5×10^8	1.06
高純度蒸着薄膜	—	—	3.7×10^{12} 1.6×10^{13}	1.10 (<55°C) 1.65 (>55°C)
高純度単結晶	3.8×10^{18}	1.95	6.5×10^{15}	0.99
低純度サンドイッチ	—	—	$\sim 10^{14}$	9.9
低純度サーフェス	—	—	$\sim 10^9$	0.9

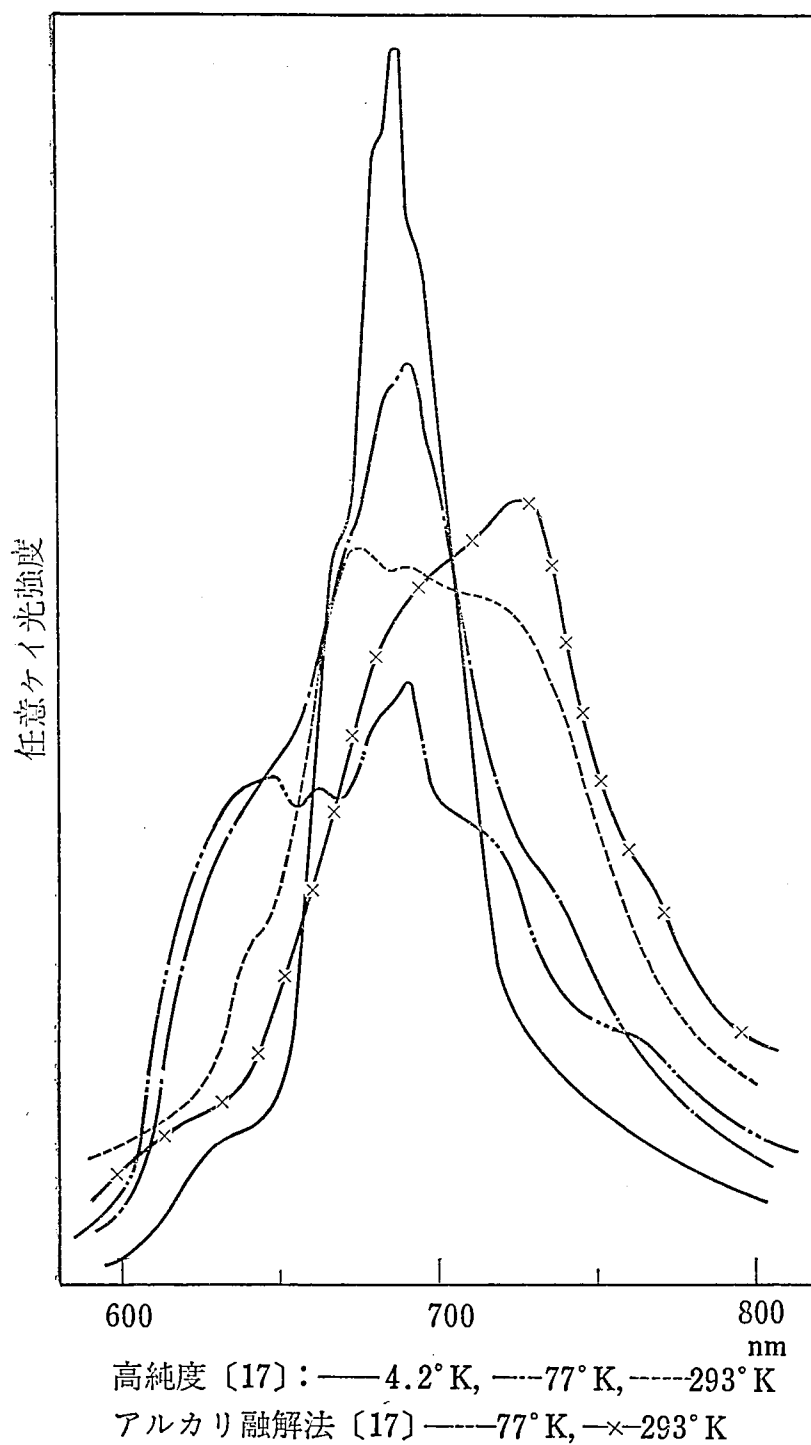


図17 ビオラントレンA〔17〕のケイ光スペクトルの温度依存性, 単結晶

ラントレンA(17)の単結晶のケイ光スペクトル³²⁾を図17に、また、電気伝導度³⁵⁾を表3に示す。

ところでなぜ、この方法では一般のアルカリ融解法で混入してくる。B—化合物および異性体の混入がないのであろうか。これはジ4,4'—ベンゾアントロニル(23)を硫酸中で二酸化マンガンを作用させると、2,2'位の酸化と、3,3'位の閉環が同時に起こり転位[4,3'(16), 4,6'(14), 6,3'(16)位]が起らないためであると考えられる³²⁾。また、16, 17—ジヒドロキシビオラントロン(24)のジベンゾエト(25)は有機溶媒に対して、溶解性がよく、再結晶の処理が非常にやりやすいためである。

それでは、4,4'—ジベンゾアントロニル(23)を一般のアルカリ融解法^{29, 30)}を適用した場合はどうであらうか、たしかにビオラントロンA(13)はできる。しかし、分解と転移が起こりけして高純度のビオラントロンA(13)を得ることはできない³²⁾。

4 結 論

4.1 市販フェナントレンの高純度化

高温タールピッチから抽出したフェナントレンには、除去が困難なフルオレン、カルバゾール、アントラセンなどが不純物として混入してくる。この不純物を除去するには、市販フェナントレンを無水マレイン酸とクロロアニルとともに煮沸後、混在するアントラセンを有機溶剤不溶物に化学的に変化し、除去する。次に、無水エチルアルコールと金属ナトリウム中で煮沸し、混在するフルオレンおよびカルバゾール75%をエチルアルコール水に可溶物の形に変化後除去し、さらに帯域融解をくり返すことによって高純度にすることができる。

また、結晶構造などが類似した微量の不純物が混入しているフェナントレンに、帯域融解などの物理的手法の精製をくり返し適用しても、ケイ光特性は、その前後でほとんど変化しない。したがって、帯域融解を行なえば高純度になると考えるのは適当でない。

不純物の検出には、固体状態のケイ光スペクトルおよびケイ光寿命の波長依存性から求めた。高純度フェナントレン微結晶のケイ光極大位置は、室温および液窒素温度ともに355, 370, 385nm付近に現れ、355, 385nm付近は室温では明瞭に観測されにくい。また、低純度試料では、室温および液体窒素温度で370nm付近は観測され難く、395, 430nm付近に現れる。

一方ケイ光寿命は、室温で高純度試料で、平均値として62.5n·sec., 370nmで、58.5n·sec., 420nmで65.5n·sec.を示し、各波長間のケイ光寿命の差も非常に小さい。ところが、低純度試料では、10~40n·sec.を示し、各波長間の差が非常に大きい。

純度を検討する場合には、ケイ光スペクトルだけでは不十分で、そのケイ光寿命も併用することが必要で、ケイ光寿命測定に際しては、できる限り発光スペクトル全域について依存性を測定しなければ、純度に対する判定はできない。

4.2 ビオラントレンA

ベンゼン環9個のビオラントレンAを得る方法は、ベンゾアントロンをアルカリ融解して得た多環キノン化合物を、アルカリ性ヒドロサルファイトナトリウムにより精製処理後、亜鉛末で還元後得られた炭化水素をさらに1,2,4—トリクロロベンゼンによる再結晶、および 10^{-5} Torr, 400°C昇華精製を各々9回くり返しても、決して高純度ビオラントレンAは得られない。

次に、1,1'—ビナフチルをベンゾイル化後、フリーデルクラフツ法により環化し、得ら

れた多環キノンを還元すれば、不純物が混入しないビオラントレンAは合成されるはずであるが、1,1'-ビナフチルのベンゾイル化合物の精製を十分しないと不純物の混入をまぬがれない。ところがこのベンゾイル化合物の精製はまだ確立されない。

したがって、高純度ビオラントレンAを得るには、16, 17-ジオキシビオラントロンをベンゾイル化した後ベンゼンによる再結晶をくり返した物を還元する方法以外にない。しかし、この場合、16, 17-ジオキシビオラントロンを合成する際の原料および条件が問題である。すなわち、ベンザントロンのアルカリ融解によって得たビオラントロンAを精製後酸化しても、16, 17-ジオキシビオラントロンは得られるが、この方法で得た物質中には不純物の混入がまぬがれない。したがって、4,4'-ジベンゾアントロニルを硫酸と二酸化マンガンで処理し、酸化と環化が同時に起こる反応を適用することが必要である。

アルカリ融解法は環式キノンの2分子縮合としては非常に優れた反応であるが、一般的にいずれの場合にも転位と分解が同時に起こり、決して単一物質を得ることは非常に困難である。したがって、この種多環式化合物を得る場合には、アルカリ融解法を適用することはさけるべきである。

高純度ビオラントレンA単結晶のケイ光スペクトルは、室温で640, 674, 690, 722nm, 液体窒素温度では625, 670, 684, 735nm, 液体ヘリウム温度では625, 668, 680, 684, 694nmである。さらに、高度純ビオラントレンA単結晶電気抵抗値は、大気中で $6.5 \times 10^{-15} (\Omega \text{cm})$, 10^{-7} Torr 中で $3.8 \times 10^{18} (\Omega \text{cm})$ 。一方、低純度ビオラントレンA単結晶のケイ光スペクトルは、室温で690, 720, 730nm, 液体窒素温度で625, 638, 648, 660, 690, 720, 760nmを示す。

上記のように、多環芳香族化合物の純度はそのケイ光スペクトルおよび、ケイ光寿命あるいは電気抵抗などと密接な関連性があることを理解していただけたと思う。したがって、このような不純物に敏感な物性の測定にあたっては、使用材料の純度に対する配慮を絶対忘れてはならない。

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、帯域融解などの物理的な精製をくり返しても、混在する同族の不純物濃度を 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、高純度物質を得るには、従来の物理的手法による精製だけでなく、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、化学的精製法と物理的精製法とを組み合わせるか、あるいは不純物の混入しない合成法自体を開拓する必要がある。これらの一例として、市販フェナントレンを高純度に精製する方法および、高純度ビオラントレンAを合成する方法について記述した。

なお、各々の具体的な諸問題については、参考文献を参照していただければ幸に思う。

参考文献

- 1) 岩島聡, "現代化学" 東京化学同人 (1974) No. 6 印刷中
- 2) W. H. Perkin, J. Chem. Soc., 93, 2214 (1908)
- 3) R. Scholl, Chr. Seer. Ann., 934, 171 (1912)
- 4) E. Clar, "Polycyclic Hydrocarbons" Academic Press (1964)
- 5) 永井芳男, 工化, 68 (1965)
- 6) A. McL. Mathieson, J. M. Robertson, and J. G. White, Acta., 3 245 (1950)
- 7) 井口洋夫, 中田一郎, 簗野昌弘, "有機半導体" p. 140 (1966) 共立出版
- 8) B. S. Basak, Indian. J. Phys., 24, 309 (1950)

- 9) M. Kurahashi, M. Fukuyo, A. Shimada, and A. Furusaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 2178 (1969)
- 10) 文献9) の p. 2178, D. M. Burns, I. Iball, *Roy. Soc.*, 227A, 200 (1955)
- 11) 岩島聰, “物性” 11 272 (1970)
- 12) 文献11) p.271, 岩島聰, “染料と薬品” 15, 349, 394, 440 (1970), 化成品協会
- 13) 岩島聰, 荻野恭平, 青木淳治, *日化*. 89 338 (1968)
- 14) 岩島聰, 荻野恭平, 梶原峻, 青木淳治, *日化*. 89 1157 (1969), T. Kajiwara, I. Shirotani H. Inokuchi and S. Iwashima, *J. Mol. Spectry.*, 29 454 (1969), 32 1 (1969)
- 15) B. Stevens, *Spectrochim. Acta.*, 18 439 (1962)
- 16) 文献14) の他に, 岩島聰, 本記要, 6 41 (1971), 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)
- 17) Luttringhaus, Neresheimer, *Ann.*, 473 259 (1921), 牧鋭夫, *工化*. 35 1441 (1932)
- 18) 岩島聰, 青木淳治, 竹川実, 藤沢捷二, “分子構造総合討論会” 東北工大 (1972)
- 19) 青木淳治, 岩島聰, 藤沢捷二, 竹川実, “有機合成化学秋季総合研究講演会” 要旨集, p. 38 (1973) 東京大学薬学部
- 20) 文献12), 18), 19)
- 21) 岩島聰, 青木淳治ほか, *日化*. 89 338, 1157 (1968), 90 884, 112 (1969), 1972 686
- 22) 岩島聰, 明星大学理工学部研究紀要, 6 41 (1971), 8 31 (1973)
- 23) 岩島聰, 小林孝嘉, 青木淳治, *日化*, 1972 686, T. Kobayashi S. Nagakura S. Iwashima and H. Inokuchi, *J. Mol. Spectry.*, 41 44 (1972), *Mol. Cryst. and Liquid Cryst.*, 18 117 (1972)
- 24) 岩島聰, 倉町三樹, 沢田忠信, 竹川実, 藤沢捷二, 青木淳治, *日化*. (1974) No.5 印刷中
- 25) J. Feldman, P. Panlages and M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 4341 (1951)
- 26) 岩島聰, 荻野恭平, 青木淳治, *日化*. 89 338 (1968)
- 27) S. H. Liebson, M. E. Bishop and J. O. Elliott, *Phys. Rev. Lett.*, 80 907 (1950)
- 28) W. Hanle, O. Kotschak, and A. Scharmann, *Z. Naturfor.*, 6a 202 (1950), J. L. Powell. *J. Chem. Phys.*, 47 95 (1967)
- 29) Luttringhaus, Neresheimer, *Ann.*, 473 259 (1921)
- 30) 牧鋭夫, 永井芳男, *工化*. 35 1441 (1932), 37 493 (1934)
- 31) J. Aoki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37 1356 (1964)
- 32) 文献18), 19), 35)
- 33) 牧鋭夫, 永井芳男, *工化*. 46 1256 (1943), 35 1441 (1932)
- 34) 牧鋭夫, 永井芳男, 林雄二, *工化*. 38 1542 (1935)
- 35) Y. Hori, S. Iwashima. and H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43 3294 (1970)