

フェナントレンの純度とケイ光特性

岩 島 聡*・澤 田 忠 信**

Purity and Fluorescence Characteristics of Phenanthrene

by Satoshi IWASHIMA & Tadanobu SAWADA

Both ethanol solutions and evaporated thin films of mixed crystals containing pure anthracene in pure phenanthrene were prepared in various mole concentrations. By measuring fluorescence spectra and life-times of these samples, the influence of anthracene was investigated.

The fluorescence spectra of phenanthrene were reported by Sangster in 1956 and by Yee in 1970. The fluorescence life-times were reported by Liebson in 1950, by Hanle in 1951, by Birks in 1959 and by Berlman in 1971.

The phenanthrene measured in their experiments was to be found to include much anthracene comparing with our experiment.

1. 結 言

多環芳香族化合物を高純度化するために、現在多くの努力がなされているが、各々の物質に適合した方法は見いだされにくい。このため、石油タール中より抽出しある程度精製され試薬特級と表示されている物質、あるいは合成によって得られたものを一般的精製法で精製された物質中には結晶構造の類似した化合物が混入してくる。したがって、微量の不純物にも著しく影響される光学的物性、特にケイ光特性については、そのもの本来の性質が知られていない場合が多い。

今回取り上げたフェナントレンについても多くの報告がなされているが、このうちケイ光特性については報告者によってかなり異った報告がなされており、どの報告が本来の性質に近いものか、あるいは、どの位不純物の影響を受けているかを知るとは困難である。

図1に、1956年 Sangster ら¹⁾が、また、1970年に Yee ら²⁾が報告したフェナントレンのケイ光スペクトルを示す。また、1974年著者らも図4、5に示すケイ光スペクトルを報告³⁾している。図1、4、5で解るとおり報告者によって、その特性波長位置はかなり異っている。

* 理工学部化学科教授 有機化学

** 理工学部化学科講師 有機化学

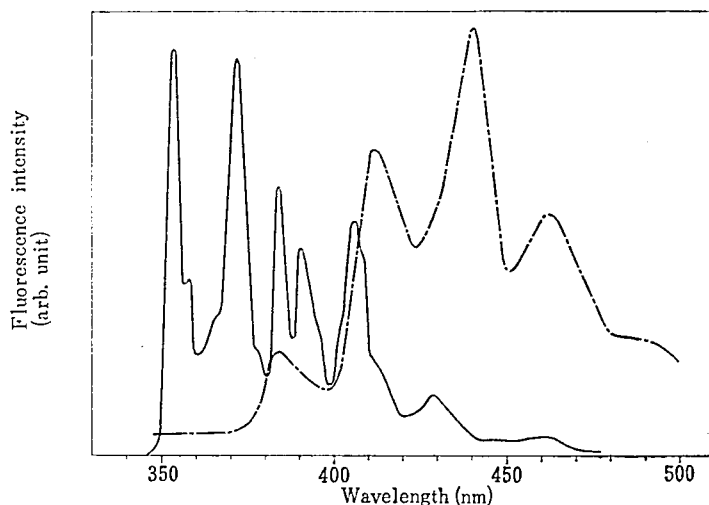


Fig. 1 The fluorescence spectra of phenanthrene
 ———— measured at room temperature
 by R.C. Sangster in 1956
 - - - - - measured at liquid nitrogen
 temperature by E.M. Yee in 1970

一方、固体状態でのフェナントレンのケイ光寿命については、1950年 Liebson ら⁴⁾ は $5.2\text{n}\cdot\text{sec}$ と、1951年 Hanle ら⁵⁾ は $13.5\text{n}\cdot\text{sec}$ と報告している。そして1975年著者らも $69.6\text{n}\cdot\text{sec}$ (平均値) と、従来の結果からは考えられないほど長い寿命を報告⁶⁾ している。

また、アルコール溶媒中でのケイ光寿命については、1959年 Birks ら⁷⁾ が $71\text{n}\cdot\text{sec}$ と報告し、1971年刊の “Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules” の中には $57.5\text{n}\cdot\text{sec}$ ⁸⁾ と記されている。また、1975年著者らは $85.8\text{n}\cdot\text{sec}$ (平均値) を報告⁹⁾ している。

ところで、石油タール中より抽出されたフェナントレン中には表1に示すように、格子定数の類似したアントラセン、フルオレン、カルバゾールなどの化合物が混入してくる。

Table 1 The lattice constants of anthracene, fluorene, carbazole and phenanthrene

	mp (°C)	Lattice constants					Reference
		(a)	(b)	(c)	(β)	(z)	
Anthracene	218	8.56	6.04	11.16	124.7	2	9)
Fluorene	114	8.49	5.72	18.97	90	4	10)
Carbazole	245	7.77	5.72	19.18	90	4	11)
Phenanthrene	99~101	8.57	6.11	18.54	82.3	2	12)

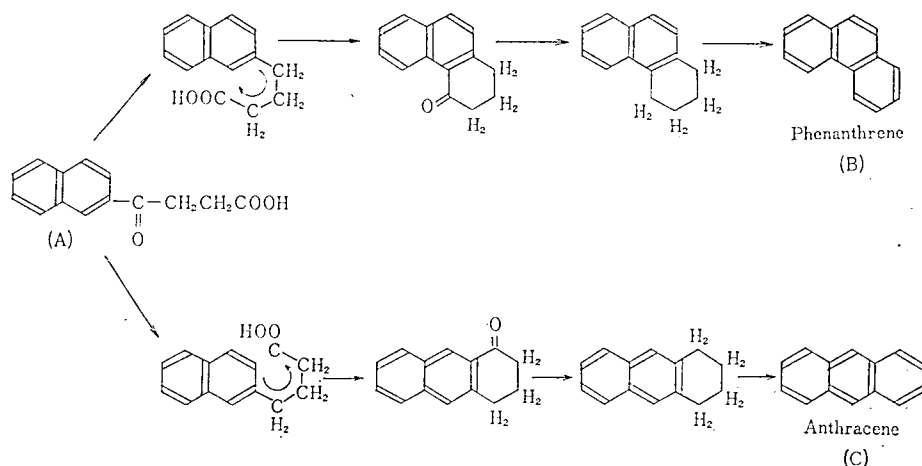


Fig. 2 The manufacturing process of phenanthrene

また、フェナントレンを合成する場合には図2に示す方法¹³⁾による場合が多い。すなわち、出発物質であるケト酸(A)の側枝の向きが異なるだけで全く同じ工程を経てフェナントレン(B)および副生物であるアントラセン(C)が合成されることが理解できると思う。

これらのことから報告者によってケイ光スペクトルおよび、ケイ光寿命が異っている原因は、不純物としての微量のアントラセンの影響であると推定できる¹⁴⁾。この原因を検討するために、高純度フェナントレン中に高純度アントラセンを種々のモル比で加えていった混晶ならびに溶液試料を作成し、ケイ光特性を測定した。

2. 実 験

2. 1 高純度試料

高純度フェナントレンおよび高純度アントラセンの作成については著者らがすでに報告しているのでその要旨だけにとどめる。

2. 1. 1 高純度フェナントレン¹⁵⁾

市販フェナントレン(東京化成試薬1級)を無水マレイン酸中で煮沸処理を行い、混在するアントラセンをマレイン酸付加物として除去した。さらに無水エタノール(特級)と金属ナトリウム(特級)で煮沸処理を行い、混在するカルバゾール、フルオレンを除去し、再結晶した。これを真空昇華し、帯域融解200回を行い、高純度フェナントレンを得た。

2. 1. 2 高純度アントラセン¹⁵⁾

市販アントラキノン(東京化成試薬1級)を10%発煙硫酸中で処理し、混在するナフタセン系化合物などの不純物を水可溶物として除去した。このアントラキノンをアントロンに還元し、さらにMartin法¹⁶⁾で還元しアントラセンとした。このアントラセンを帯域融解200回を行い高純度アントラセンを得た。

2. 2 フェナントレン-アントラセン混晶

2. 2. 1 混晶の作成

バイレックス管それぞれに高純度フェナントレン100mgを入れ、この中にベンゼン(特級)に溶解させた高純度アントラセンを 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} , 10^{-8} , 10^{-9} , mol

/mol の割合になるよう添加した。このベンゼンを注意深く蒸発させた後、バイレックス管を減圧系装置に接合し 10^{-4} Torrの減圧下に一夜間放置しベンゼンを完全に除去した。つぎに、このそれぞれのバイレックス管中に1/2気圧のアルゴンガスを入れ、アルゴンガス気流中で溶解し $10^{-3}\sim 10^{-5}$ mol/molの混晶を作成した。

2. 2. 2 蒸着薄膜の作成

2.2.1 で作成した混晶の少量を別のバイレックス管の中に入れ減圧系装置に接合し、 10^{-4} Torr 中で外部より加温し、石英ガラス板上にそれぞれの混晶の蒸着薄膜を作成した。また、同一方法で高純度フェナントレン、高純度アントラセンの蒸着薄膜を作成した。こうして得られた蒸着薄膜を、ケイ光スペクトル、およびケイ光寿命の測定試料とした。

2. 3 ケイ光特性

2. 3. 1 ケイ光スペクトルの測定

2.2.2 で作成したフェナントレン、アントラセンおよび混晶の蒸着薄膜を日立 MPF 3 型自記ケイ光強度計を用い、励起光330nmで室温と液体窒素温度で測定した。

2. 3. 2 ケイ光寿命の測定

高純度フェナントレンを無水エタノール 10^{-3} mol/l 中に溶解させたものをバイレックス管に入れ減圧系装置に接合した。この溶液部分を外部から液体窒素でトラップし、 10^{-4} Torr で脱気し、できるだけ溶液中の空気を除去して密封した。こうして得られた試料および 2.3.1 で用いた試料を測定した。

測定は走行電子同期方式¹⁷⁾を採用した、図3に示すウシオ電機製高速時間分解分光測光装置 URP-900 型¹⁸⁾を用いた。励起光は窒素ガス封入 n・sec ランプの310nmを島津ボッシュ・ロム回折分光器で分光し、発光スペクトルは日立 139 型分光器を用いて分光し、室温でそのケイ光寿命の減衰曲線をXYレコーダーに記録させ解析した。

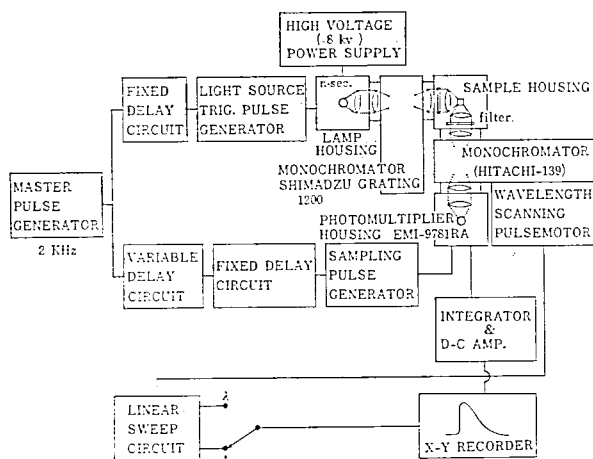


Fig. 3 The block diagram of time resolved spectrophotometer (Model URP-900)

3. 結果と考察

3. 1 ケイ光スペクトル

高純度フェナントレンと高純度アントラセンの蒸着薄膜の室温でのケイ光スペクトルを図4に、また、それぞれの液体窒素温度でのケイ光スペクトルを図5に示す。図4に示し

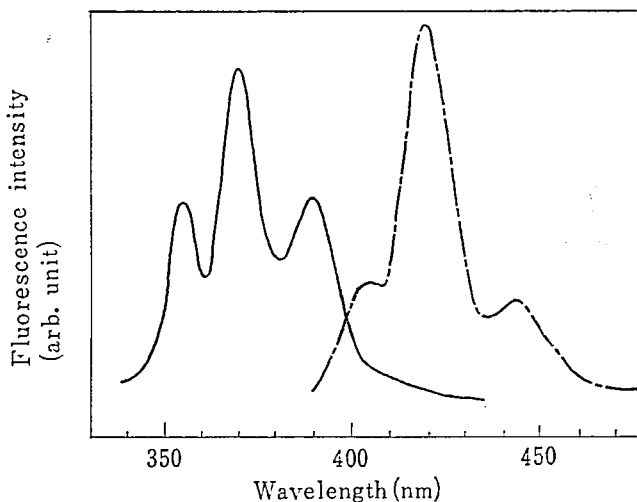


Fig. 4 The fluorescence spectra in the form of thin films excited by 330 nm radiation. (observed at room temperature)
 — pure phenanthrene
 - - - pure anthracene

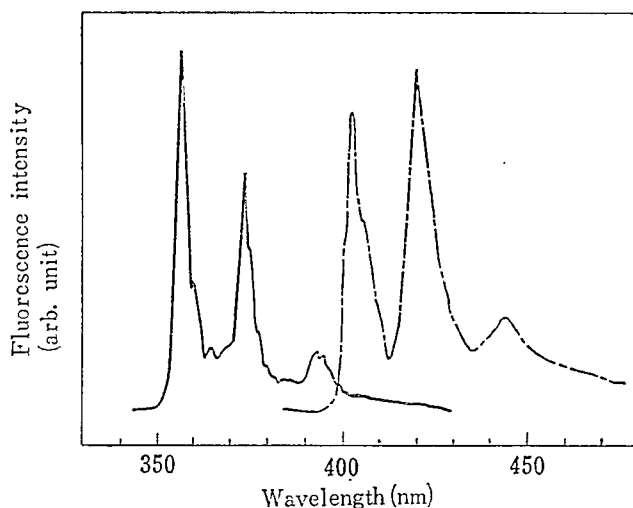


Fig. 5 The fluorescence spectra in the form of thin films excited by 330 nm radiation. (observed at liquid nitrogen temperature)
 — pure phenanthrene
 - - - pure anthracene

た室温での高純度フェナントレンのケイ光極大位置は 355, 370, 390nm 付近に, 高純度アントラセンのそれは 405, 420, 445nm 付近に現われる。また図 5 に示した液体窒素温度での高純度フェナントレンのケイ光極大位置は 355, 360, 372, 393nm 付近に, 高純度アントラセンのそれは 401, 405, 422, 448nm 付近に現われる。これらの結果より, ほぼ 400nm を境としてフェナントレンはそれ以下に, アントラセンはそれ以上に, それぞれ特有のケイ光スペクトルが現われることが解る。特に図 5 の液体窒素温度での測定では明

隙に現われている。

一方、2.2 で得たフェナントレンーアントラセン混晶 (10^{-3} , 10^{-5} , 10^{-7} , 10^{-9} mol/mol) の蒸着薄膜の室温のケイ光スペクトルを図6に、液体窒素温度のそれを図7に示す。室温および液体窒素温度ともアントラセンの混入濃度が高いときは、フェナントレン特有の370nm (室温), 355nm (液体窒素温度) 付近の相対ケイ光強度が著しく減少し、アントラセン特有の410nm (室温), 408nm (液体窒素温度) の相対ケイ光強度が非常に増加する。これは、アントラセンーナフタセン混晶¹⁵⁾のときと同様に著しいエネルギー移動によるものであると考えられる。しかし、ベンゾ [ghi] ペリレンーペリレン混晶¹⁹⁾のときに観測されるような、ケイ光波長位置の変化はほとんど観測されない。

したがって、フェナントレン中に混在する不純物としての微量アントラセンの混入濃度を検討するには、アントラセンーナフタセン混晶およびコロネーペリレン混晶²⁰⁾などと同様に、その相対ケイ光強度比より推定できると考えられる。すなわち、室温および液体窒素温度測定の際いずれにおいても、400nm以上のアントラセン特有の相対強度と400nm以下のフェナントレン特有の相対強度との強度比の変化を検討すると、アントラセン混入量が多い程400nm以上の相対強度は増加しており、400nm以下の相対強度は減少している。

このことより図6と1956年 Sangster ら¹⁾が報告したスペクトル (図1) と比較検討を行ってみると、図6の 10^{-3} mol/mol 試料で得られたスペクトルよりさらに400nm以上の相対強度は強く、400nm以下は弱いことが解る。これらのことから Sangster らの用いたフェナントレン試料には不純物としてのアントラセンが 10^{-3} mol/molより多い量、おそらく 10^{-2} mol/mol 位、混入しているものと思われる。

また、1970年 Yee ら²⁾が 6.7×10^{-6} mol/mol のアントラセンが混入しているとしているフェナントレンを液体窒素温度で測定した結果 (図1) においても、400nm以上はかなり大きなスペクトルが観測されている。この結果と図7と比較検討を行ってみると、Yee ら

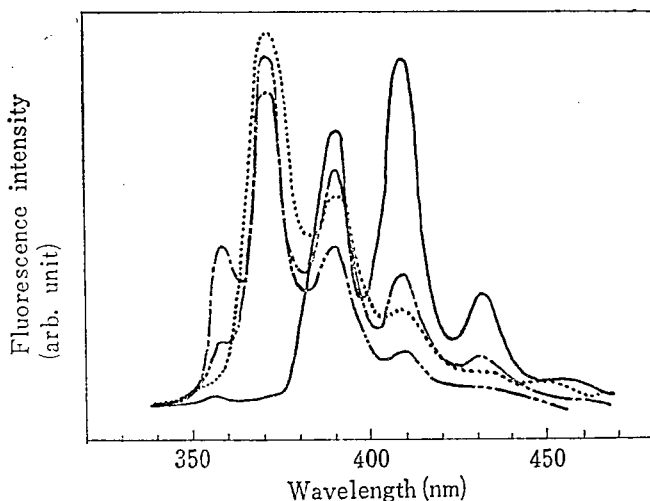


Fig. 6 The fluorescence spectra of the mixed crystals in the form of thin films excited by 330 nm radiation. (observed at room temperature)
 —, — — —, — · — · —, :
 10^{-3} , 10^{-5} , 10^{-7} and 10^{-9} mol/mol.

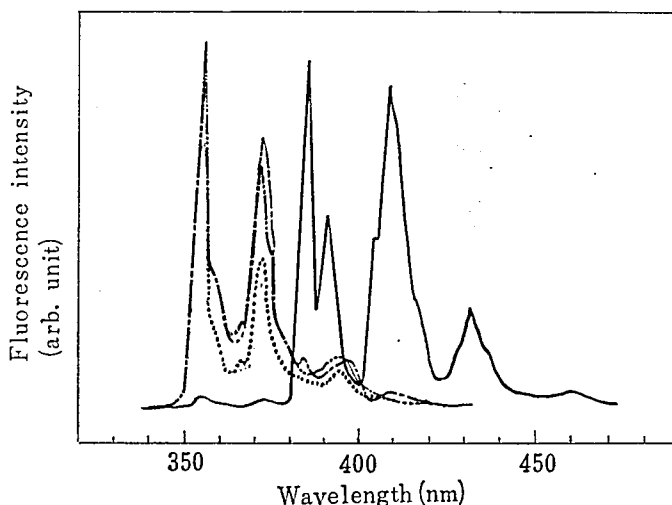


Fig. 7 The fluorescence spectra of the mixed crystals in the form of thin films excited by 330 nm radiation (observed at liquid nitrogen temperature), mole ratios of anthracene to phenanthrene
 —, — — —, — · — · —, ····· :
 10^{-3} , 10^{-5} , 10^{-7} and 10^{-9} mol/mol.

の得たスペクトルは図7の 10^{-3} と 10^{-5} mol/mol の中間に位置していることが解る, そして図7中では省略したが, 本実験で 10^{-4} mol/mol 試料を測定して得られたスペクトルと酷似している。したがって, Yee らが 6.7×10^{-6} mol/mol のアントラセンが混入しているとしているこの試料は, 実際にはほぼ 10^{-4} mol/mol のアントラセンが混入しているフェナントレンであると考えられる。

3. 2 ケイ光寿命

図8に高純度フェナントレンと高純度アントラセンおよびフェナントレン—アントラセン混晶の蒸着薄膜の室温でのケイ光寿命を示す。また, 高純度フェナントレンをエタノールに 10^{-8} mol/mol 溶解後, 脱気密封した試料の室温でのケイ光寿命を示す。

フェナントレン—アントラセン混晶のケイ光寿命も, ケイ光スペクトル同様にアントラセンの混入濃度に大きく依存する。すなわち, アントラセンの混入濃度が $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mol/mol まではほぼアントラセンに近い寿命を示すが, 10^{-6} mol/mol になると40~45 n·sec 位になる。また, ケイ光スペクトルの場合にはアントラセンの混入濃度が 10^{-6} mol/mol 以下になると, フェナントレンおよびアントラセン特有の極大位置での相対ケイ光強度がほとんど変化しないが, ケイ光寿命の場合には 10^{-6} mol/mol 以下になっても高純度フェナントレンより短い。

なお, これらの結果より, 本実験で用いた高純度フェナントレン中には, 不純物としてのアントラセン混入量は 10^{-6} mol/mol, より微量であると考えられる。

さらに, ここで得られたケイ光寿命と従来報告されているフェナントレンのケイ光寿命とを比較検討してみると, その寿命に著しい差があることが解る。

固体フェナントレンのケイ光寿命について, 1950年 Liebson ら⁴⁾ は 5.2 n·sec, 1951年

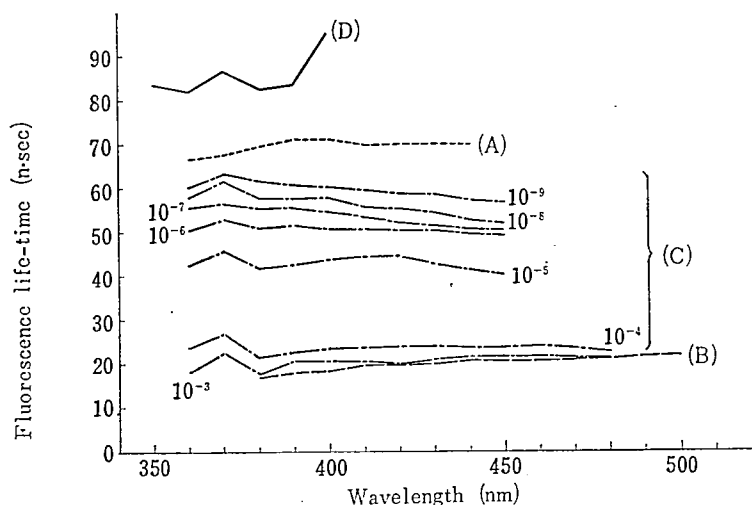


Fig. 8 The fluorescence life-times of (A) pure phenanthrene, (B) pure anthracene, (C) mixed crystals in the form of thin films, where numeral figures show the mole ratios of anthracene to phenanthrene and (D) pure phenanthrene in ethanol.

Hanle ら⁵⁾は $13.5\text{ n}\cdot\text{sec}$ と報告しているが、これは本実験で得られた 10^{-8} アントラセン mol/フェナントレン mol 試料のケイ光寿命 $20.5\text{ n}\cdot\text{sec}$ (平均値) より短い。また高純度アントラセンの $19.9\text{ n}\cdot\text{sec}$ (平均値) より短い。この原因は不純物としてアントラセン以外にも表1に示したフルオレン、カルバゾールなどが混入しており、その影響をあわせて受けているものと考えられる。

高純度フェナントレンをアルコール中に 10^{-3} mol/mol 溶解させた試料のケイ光寿命は $85.8\text{ n}\cdot\text{sec}$ (平均値) を示し、従来報告されている $57.5\text{ n}\cdot\text{sec}$ ⁵⁾, $71\text{ n}\cdot\text{sec}$ ⁷⁾ はやはり短い、これも同様に不純物の影響によるものと考えられる。

4. 結 論

フェナントレンのケイ光特性は微量の不純物に敏感に影響され、報告者によってかなりの差異がある。この原因を検討するため、高純度フェナントレン中に高純度アントラセンを種々のモル比で加えた試料を作りケイ光スペクトル、ケイ光寿命の測定を行い比較検討をした。

この結果、固体試料でケイ光スペクトルの測定を行った Sangster ら (1956) の用いた試料には不純物としてのアントラセンが 10^{-3} mol/mol より多い量が混入のていることが判明した。

また、Yee ら (1970) が 6.7×10^{-6} アントラセン mol/フェナントレン mol として報告している試料にも、実際にはほぼ 10^{-4} mol/mol のアントラセンが混入していることが判明した。なお不純物としてアントラセン以外にもフルオレン、カルバゾールなども混入していることが考えられる。

固体試料のケイ光寿命測定を行った Liebson ら (1950), Hanle ら (1951) の用いた試料には、いずれもアントラセン、フルオレン、カルバゾールなどの不純物が相当量混入し

ていると考えられる。

Birks らは1959年, Berlman らは1971年アルコール溶媒中でのケイ光寿命の測定結果を報告しているが, これらの結果もアントラセン, フルオレン, カルバゾールなどの影響が大きいと考えられる。

したがって, これら報告者の用いたフェナントレンは, いずれも本実験で用いたフェナントレンより不純物の多い試料を用いて測定した結果である。

終りに, 本研究を遂行するにあたって, 近藤一二主任教授および藤尾誓教授のご理解とご配慮が大きかったことをここに記し, 感謝致します。

References

- 1) R. C. Sangster, J. W. Irvine, J. Chem. Phys., **24** 670 (1956)
- 2) E. M. Yee, M. A. El-Sayed, J. Chem. Phys., **52** 3075 (1970)
- 3) 岩島, 倉町, 澤田, 小林, 竹川, 藤澤, 青木, 日化会誌 **1974** 841
- 4) S. H. Liebson, M. E. Bishop, J. O. Elliott, Phys. Rev. Lett., **80** 907 (1950)
- 5) W. Hanle, O. Kotschak, A. Scharman, Z. Naturforsch., **6a** 202 (1951)
- 6) 岩島, 本多, 倉町, 澤田, 竹川, 藤澤, 青木, 日化会誌 **1975** 746
- 7) J. Birks, A. Cameron, Proc. Roy. Soc. (London), **249A** 297 (1959)
- 8) B. Berlman, "Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules", Academic Press, N. Y. (1971) p. 346
- 9) A. Mcl. Mathieson, J. M. Robertson, J. G. White, Acta. Cryst., **3** 245, 251 (1950)
- 10) D. M. Burns, J. Iball, Proc. Roy. Soc., **227A** 200 (1955)
- 11) M. Kurahashi, M. Fukuyo, A. Shimada, A. Furusaki, I. Nitta, Bull. Chem. Soc. Jap., **42** 2178 (1969)
- 12) B. S. Basak, Indian J. Phys., **24** 309 (1950)
- 13) Haworth, R. D., J. Chem. Soc., 1125 (1932)
- 14) 岩島, 澤田, 本多, 倉町, 青木, 分析化学 **25** No.1 (1976)
- 15) 岩島, 萩野, 青木, 日化 **89** 338 (1968)
- 16) E. L. Martin, J. Am. Chem. Soc., **58** 1441 (1936)
- 17) R. G. Bennett, Rev. Sci. Instrum., **31** 1275 (1960); **39** 54 (1968)
- 18) 山崎, 数永, 大西, 電気学会・光源関連装置研究会要旨集 SL-'72-11
- 19) T. Kajiwara, I. Shirotnani, H. Inokuchi, S. Iwashima, J. Mol. Spectry., **29** 454 (1969)
- 20) 岩島, 大野, 梶原, 青木, 日化 **90** 1112 (1969)

(昭和50年9月10日受理)