

カルバゾールの高純度化と蛍光特性による不純物の定量

岩 島 聡*・澤 田 忠 信**

Purification and its Quantitative Determination of Carbazole by Fluorescence Characteristics

by Satoshi Iwashima & Tadanobu Sawada

Crude carbazole ($C_{12}H_9N$), extracted from coal-tar pitch, contains a small amount of impurities having very similar lattice constants to those of carbazole. In order to remove these impurities, crude carbazole (10 g) was heated with boiling maleic anhydride (20 g) and chloranil (1 g) in 1,2,4-trichlorobenzene (30 g). Next, it was treated with metallic sodium in isopentyl alcohol, sublimated, passed through alumina column, and refined by zone melting.

The evaporated thin films of mixed crystals containing pure anthracene and pure phenanthrene in pure carbazole were prepared in various mole concentration. By measuring fluorescence spectra, fluorescence lifetimes and time resolved fluorescence spectra of these samples, the determination limit of anthracene and phenanthrene in carbazole was quantitatively investigated. The concentration of anthracene in the carbazole could be quantitatively measured to 10^{-7} mol/mol by the fluorescence spectra, to less than 10^{-8} mol/mol by time resolved fluorescence spectra. The concentration of phenanthrene in the carbazole could be quantitatively measured to 10^{-7} mol/mol by the fluorescence lifetimes, and to 10^{-6} mol/mol by the time resolved fluorescence spectra.

Therefore, it was concluded that the concentration of anthracene and phenanthrene as impurities in pure carbazole are less than 10^{-8} mol/mol and less than 10^{-7} mol/mol respectively.

1. 緒 言

多環芳香族化合物を高純度化するため、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出されにくい。このため石油タール中より抽出し精製された試薬、あるいは合成によって得られたものを精製した物質の特性、特に不純物に敏感な光物性、即ち蛍光スペクトル・蛍光寿命・蛍光の時間分解スペクトルにおいてはその物質本来の特性であるか、不純物による影響を強く受けているためであるかを判断することは非常に難しい。

今回取り上げたカルバゾールについても精製法・不純物の定量法の報告があるが、その

* 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

方法は著者らが今回報告するものと比較すると、純度・定量感度とも必ずしも十分信頼できるものとはいえなかった。

2. 高純度化と蛍光特性の変化

2.1 精製法

2.1.1 物理的精製法

(1) 再結晶：市販カルバゾール [CO] (東京化成社, 高温タールピッチから乾留したもの, mp 242~243°C) に10倍量のベンゼン (特級) を加え, 2時間煮沸し放冷後析出物を汙別する。この処理によって得られた試料をカルバゾール [R] とする。

(2) 昇華：試料 [R] を 10^{-4} Torr, 170°C で昇華する。この処理によって得られた試料をカルバゾール [RS] とする。

(3) カラムクロマトグラフィー：試料 [RS] を *o*-ジクロロベンゼン (特級) 中に溶解させ, 活性アルミナを充填したカラムを通し, 流出液を濃縮し析出物を汙別する。さらに (2) と同一条件で昇華する。この処理によって得られた試料をカルバゾール [RSCS] とする。

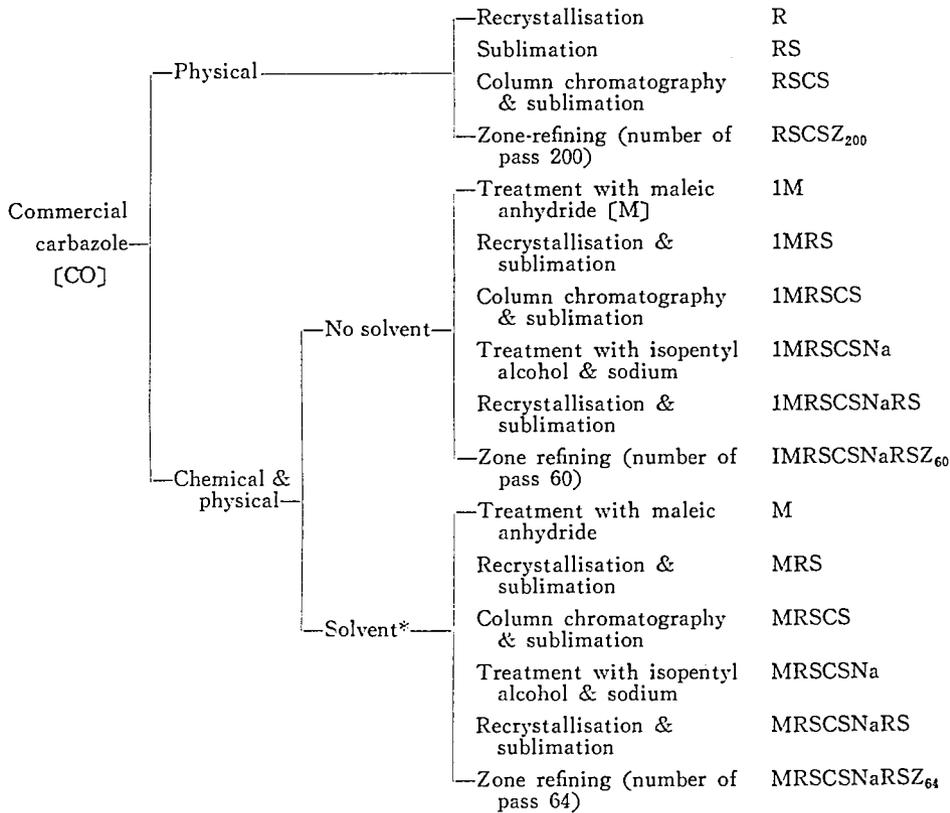
(4) 帯域融解：試料 [RSCS] をアルゴンガス置換したバイレックス管中で融解した後, 0.5atm のアルゴンガスを封入し, 試料管の移動速度 1mm/hr で200回偏析を行った。この処理で得られた試料をカルバゾール [RSCSZ₂₀₀] とする。

2.1.2 化学的及び物理的精製法の併用

(1) 無溶媒中での無水マレイン酸処理：カルバゾール [CO] 10g, 無水マレイン酸 20g およびクロロアニル 1g を混合粉碎し, 還流冷却器, 攪拌器, 分液漏斗および温度計をつけた四つ口フラスコに入れ, かきまぜながら6時間195~199°Cにたもつ。次に *o*-ジクロロベンゼン 100ml を添加し, さらに1時間かきまぜながら煮沸する。80°C に放冷後熱汙過し, 汙液に水酸化ナトリウム水溶液を加え, 80°C で30分間かきまぜ放冷後分液漏斗に移し, *o*-ジクロロベンゼン層を集め, 減圧濃縮し析出物を汙別する。得られた結晶をベンゼン (特級) から再結晶する。この試料 [1MR] を続いて昇華・カラムクロマトグラフィー・昇華 (2.1.1の(2)および(3)と同条件) したものをそれぞれカルバゾール [1MRS]・[1MRSC]・[1MRSCS] とする。

(2) 溶媒中での無水マレイン酸処理：カルバゾール [CO] 10g, 無水マレイン酸 20g およびクロロアニル 1g を混合粉碎し, 溶媒をそれぞれ10, 20, 30, 40および50ml 用い2.1.1の(1)と同様の装置中で6時間かきまぜたのち, 溶媒量がそれぞれ100ml となるまで使用した溶媒を加え, 1時間煮沸後80°C迄放冷したのち熱汙過した。汙液に水酸化ナトリウム水溶液を加え80°Cで30分間かきまぜ放冷後有機溶媒層を集め濃縮し, 析出物を2.1.1の方法で再結晶・昇華・カラムクロマトグラフィーおよび昇華した。溶媒としては1,2,4-トリクロロベンゼン [2M系], *o*-ジクロロベンゼン [3M系], キシレン [4M系] を用いた。試料記号はたとえば1,2,4-トリクロロベンゼン 30ml を用いて上記処理を行ったものは [2MRSCS] とする。

(3) 金属ナトリウム処理：カルバゾール [1MRSCS] 20g を無水のイソペンチルアルコール 200ml (特級) に溶解し, 煮沸しながら 5g の金属ナトリウムを 0.5g ずつ30分毎に加え, さらに1時間煮沸後80°Cで熱汙過, 汙液を放冷後析出物を汙別し, 50%エタノール 100ml で洗浄し, エタノール (特級) から再結晶・昇華した試料をカルバゾール



* 2M: 1, 2, 4-Trichlorobenzene; 3M: o-Dichlorobenzene; 4M: Xylene

Fig. 1 Purification process of commercial carbazole and the symbols of the samples.

[1MRSCSNaRS] とする。この試料を帯域融解60回 (2.1.1の(4)と同条件) した試料をカルバゾール [1MRSCSNaRSZ₆₀] とする。また上記と同様な処理を 1, 2, 4-トリクロロベンゼン (2M 系) 30ml, o-ジクロロベンゼン (3M 系) 30ml およびキシレン (4M 系) 20ml を用いて無水マレイン酸処理し, 帯域融解は64回行った。これらの試料をそれぞれカルバゾール [2MRSCSNaRSZ₆₄], [3MRSCSNaRSZ₆₄], [4MRSCSNaRSZ₆₄] とする。こうして得られた試料の略号を図1に示す。

2.2 蛍光特性の測定

2.1 で得た各種カルバゾールを東京真空機械製 EG-10B 真空蒸着装置を用い無蛍光石英板上に蒸着薄膜として以下の試料とした。

蛍光スペクトルを日立 MPF-3 型自記分光蛍光度計で励起光 260nm と 330nm で測定した。蛍光寿命とその時間分解スペクトルを走光電子同期方式¹⁾を採用したウシオ電機製 URP-900 型高速時間分解分光測光装置で測定した。励起光は Avico Everett 社 C-3000A 窒素ガスレーザーの 337.1nm を用いた。発光スペクトルは日立 139 型分光器を用いて分光し, 蛍光スペクトルの種々のピーク波長位置で蛍光減衰曲線を記録し解析した。なお試料室では発光部分に UV35 フィルターを使用した*。

* この装置は本紀要12号P. 48に示す既略図の励起光部分にC-3000Aを接続したものである。

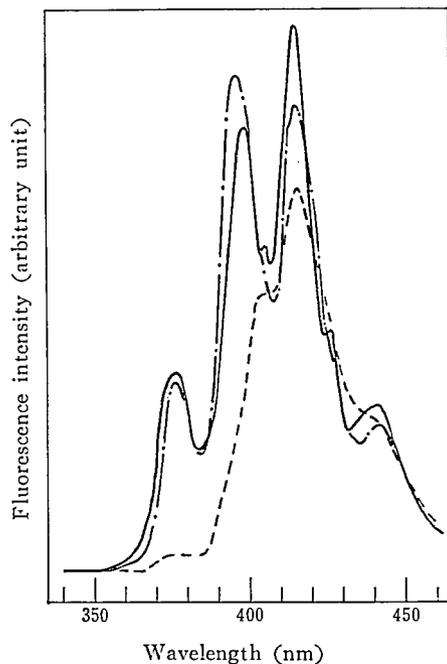


Fig. 2 Fluorescence spectra of the evaporated thin films of carbazole obtained by various physical methods of purification.
 —————: RSCSZ₂₀₀, — · —: RSCS, - - - - -: CO

Table 1 The lattice constants of the impurities in carbazole extracted from coal-tar pitch.

Sample	mp (°C)	Lattice constants					Reference
		(a)	(b)	(c)	(β)	(Z)	
Anthracene	218	8.56	6.04	11.16	124.7	2	2)
Fluorene	114	8.49	5.78	18.97	90	4	3)
Naphthalene	80	8.24	6.00	8.66	122.9	2	4)
Phenanthrene	99~101	8.57	6.11	18.54	82.3	2	5)
Carbazole	245	7.77	5.72	19.18	90	4	6)

2.1.1 蛍光スペクトル

(1) 物理的精製を行った試料：図2に蒸着薄膜カルバゾール〔CO, RSCS, RSCSZ₂₀₀〕の測定結果を示す。市販カルバゾール中には表1^{2~6)}に示す結晶格子定数などの物理的性質が類似したフルオレン, フェナントレン, アントラセンおよびベンゾ〔b〕カルバゾールなどの不純物が微量混入している⁷⁾。これらの不純物がカルバゾールと混晶をつくっているため、市販カルバゾール〔CO〕に再結晶〔R〕・昇華〔S〕・カラムクロマトグラフィー〔C〕・昇華〔S〕および帯域融解〔Z〕を200回行なったのち〔RSCSZ₂₀₀〕でも蛍光スペクトルの強度は多少異なるが、図2で明らかのように波長特性はほとんど変わっていない。このことから混入する不純物の除去は物理的手法だけの精製法では非常に困難なことが解る。木原らは溶媒中での無水マレイン酸処理をただけのものを報告^{8,9)}しているがこのカルバゾールは本実験の〔RSCSZ₂₀₀〕と同程度の純度であると考えられる。

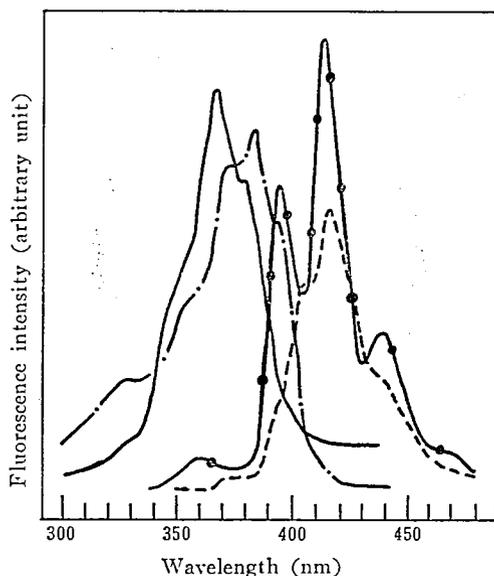


Fig. 3 Fluorescence spectra of the evaporated thin films of carbazole obtained by various chemical and physical methods of purification.
 —: 1MRSCSZ, — · —: 1MRS, - - - - -: CO,
 —○—: 2MRSCSNaRSZ₆₄-Anthracene mixed crystal

(2) 無溶媒中での化学的処理を併用した試料：蒸着薄膜カルバゾール [CO, 1MRS, 1MRSCSZ₆₀] の測定結果を図3に、カルバゾール [2MRSCSNaSZ₆₀] に 10^{-3} mol/mol のアントラセン¹⁰⁾を添加した混晶の結果を同じく図3に示す。無水マレイン酸処理 (2.1.2) したそれぞれの試料と図2に示した物理的手法だけの精製をくり返した試料とを比較すると、その波長特性が大きく異なっている。すなわち、物理精製をくり返しただけの試料の場合には、極大位置375, 397および415nm付近から長波長側に観測される蛍光スペクトルはいずれも図3から微量のアントラセンの影響を大きくうけていることがわかる。したがってカルバゾール中に混在する不純物としてのアントラセンの濃度はその蛍光相対強度から推定できると考えられる。図3には示さなかったが、無水マレイン酸処理後カラムクロマトグラフィーしたカルバゾール [1MRSC] を [1MRS] と比較すると [1MRSCSZ₆₀] と同様に380~400nm付近の蛍光強度が低下していた。このことは古澤らが報告⁷⁾をしているように、無水マレイン酸処理では除去できなかったベンゾ [b] カルバゾールが、*o*-ジクロロベンゼン—活性アルミナ系カラムクロマトグラフィーにより除去されたためと考えられる。

しかしながら、無溶媒中で無水マレイン酸処理をすると、一部がタール状となりカルバゾールの収量が50%と減少する。この為二三の溶媒中で無水マレイン酸処理を行い、溶媒の種類および溶媒量とアントラセン除去の効果、またそのときの収量について以下検討した。

(3) 溶媒中での無水マレイン酸処理：図4 (A) に1,2,4-トリクロロベンゼン中 (2M系)、同 (B) に *o*-ジクロロベンゼン中 (3M系)、同 (C) にキシレン中 (4M系) での溶媒量の変化によるアントラセンの除去の効果を蒸着薄膜試料の蛍光スペクトルの測定によ

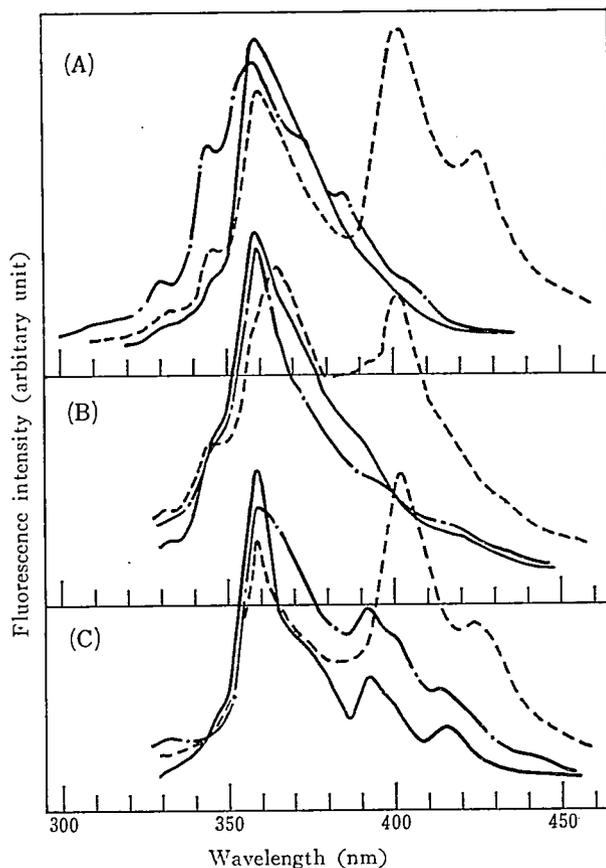


Fig. 4 Fluorescence spectra of the evaporated thin films of carbazole treated with maleic anhydride in 1,2,4-trichlorobenzene (A), o-dichlorobenzene (B) and xylene (C).
Solvent; —: 10ml, - · - : 30ml, ----: 50ml

って示す。いずれの場合も、溶媒量が多いと 397nm 以上のアントラセン領域の蛍光強度が高く、溶媒量が少ないとカルバゾール領域の 360nm 付近の蛍光強度が高くなって来る。したがってこの図4について360nm 付近の蛍光ピーク強度と、アントラセン領域の402nm 付近のピーク強度との比をとり、溶媒量とその種類を変えた時のアントラセン除去の効果と収量を検討した。(図5参照)

これらの溶媒は溶媒量が増加するにつれて収量も増加するが、アントラセン除去の効果は悪くなる。したがって溶媒の使用限界は 2M 系では溶媒量 30ml (収率 77%) まで、3M 系では 30ml (同72%) まで、4M 系では 20ml (同53%) までであり、このことからアントラセンの除去の効果と収量の良い無水マレイン酸処理の条件は市販カルバゾール [CO]10g に対し、1,2,4-トリクロロベンゼン 30ml 中クロロアニル 1g, 無水マレイン酸 20g とともに反応温度 195~199°C で 6 時間処理を行うことであると考えられる。また無水マレイン酸処理を 30分, 60分と短い反応時間でも行なったが、アントラセンの除去は不十分であった。しかしながら無水マレイン酸処理後、帯域融解による精製をしたカルバゾールでも、蒸着薄膜の吸収スペクトル¹¹⁾と対応のつきかねる蛍光極大位置が 320~340nm に

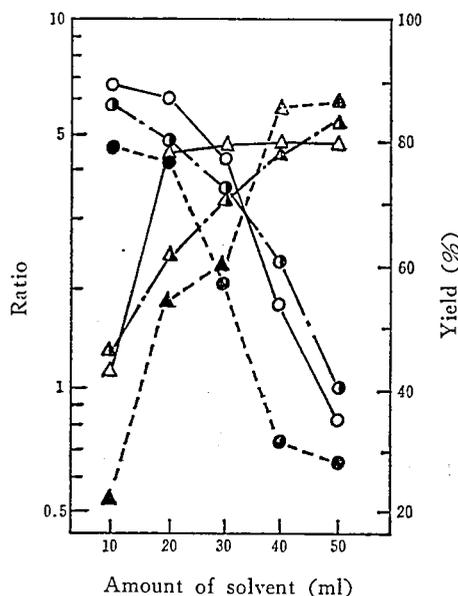


Fig. 5 The yield, and the intensity ratio of the peaks of fluorescence spectra versus the amount of solvent.

—○—, —△— : Ratio and yield vs. amount of 1,2,4-trichlorobenzene
 - - -●- - - , - - -▲- - - : Ratio and yield vs. amount of o-dichlorobenzene
 - - -⊙- - - , - - -▲- - - : Ratio and yield vs. amount of xylene

観測される。したがって木原らの精製方法^{8,9)}では、アントラセン以外の不純物は帯域融解をくり返しても除去され難いと考えられる。

(4) 無水マレイン酸処理と金属ナトリウム処理後物理的精製を行なった試料：図6に蒸着薄膜カルバゾール [CO, 1MRS, 2MRSCNaRS, 2MRSCNaRSZ₆₄] の測定結果を示す。無溶媒中および溶媒中で無水マレイン酸処理して得た試料系に観測された 320~340 nm 付近の不純物の蛍光極大はイソペンチルアルコールと金属ナトリウムによる処理により効果的に除去あるいは除去されやすい状態に変化するため、再結晶、昇華および帯域融解をすると、この蛍光極大は次第に観測されなくなる。したがって高純度カルバゾール [2MRSCNaRSZ₆₄] では 358nm 付近に蛍光極大が現われるほか、345, 375nm 付近に蛍光極大が現われる。さらに(2)及び(3)の無水マレイン酸処理を無溶媒中あるいは溶媒中で行なった試料のうち、397nm 以上に蛍光極大が観測される試料に対して(4)の金属ナトリウム処理を行なっても高純度カルバゾールの蛍光スペクトルは示されない。したがって高純度カルバゾールを得るためには、無水マレイン酸処理の時間および使用する溶媒とその使用量が重要であると思われる。

2.2.2 蛍光寿命

表2に2.1の精製法で得た各種蒸着薄膜カルバゾールの純度を検討するために測定した蛍光寿命の結果を示す。蛍光寿命は不純物が少なくなるにつれて長く、その波長依存性も小さくなることから、蛍光寿命の測定波長位置は、2.1の精製法で得た各種カルバゾール

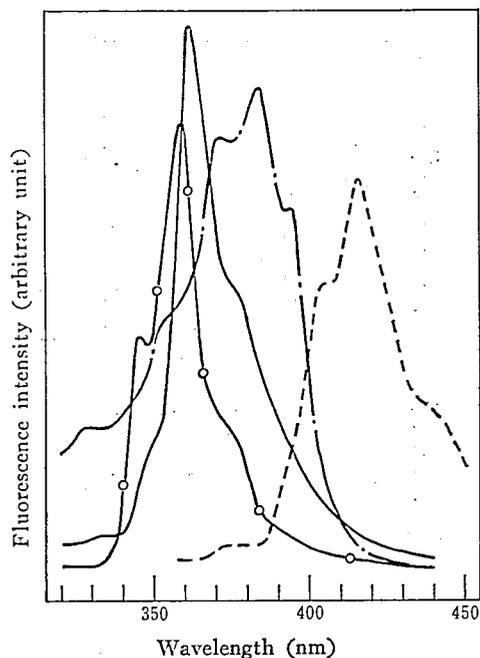


Fig. 6 Fluorescence spectra of the evaporated thin films of carbazole by various chemical and physical methods of purification.
 —○—: 2MRSCSNaRSZ₆₄, —: 2MRSCSNaRS,
 - · - ·: 1MRS, - - - -: CO

蒸着薄膜が示す蛍光スペクトル中の蛍光ピーク位置あるいは肩が観測された波長位置で測定した。2.1.1の物理的処理による試料の蛍光寿命は再結晶、昇華後カラムクロマトグラフィおよび昇華 [RSCS] を行なうと長くなる。しかし帯域融解を行なった試料 [RCSZ₂₀₀] ではこの系列の試料より寿命が短くなるが、波長依存性は小さくなっている。またカルバゾール特有の 345nm 付近での寿命の観測は困難で (図 2 では 345nm で蛍光スペクトルが観測されていない) ある反面、アントラセンまたはフェナントレンの混入によると思われる 417nm 以上でも観測できる。これは著しくカルバゾールよりアントラセンにエネルギー移動しているためと考えられる。2.1.2の無水マレイン酸処理による試料の蛍光寿命は物理的処理をした試料より短くなっている。さらにその波長依存性をみると、物理的精製法で測定できなかったカルバゾール特有の 345nm 付近が測定できるようになる。そして、425nm 付近以上では測定困難となる。これは図 3 に示したカルバゾール-アントラセン混晶の蛍光スペクトルからわかるように、混入していたアントラセンが無水マレイン酸付加物として除去され、検出されなくなったと思われる。また 1M, 2M, 3M および 4M 系試料と、無水マレイン酸処理後帯域融解を行なった試料 [1MRSZ] とを比較すると、後者は寿命もカルバゾール特有の 345nm は長く、その波長依存性も小さくなり、前者より純度が良いと思われる。しかし 1M, 2M, 3M および 4M の純度の差は、この寿命の測定結果から判定することは困難であった。一方、2.1.4の(3)の処理、すなわち無水マレイン酸処理後、イソペンチルアルコールと金属ナトリウム処理をし、さらに物理的精製を行なった試料 [2MRSCSNaRSZ₆₄] の蛍光寿命は、試料 [1MRZ] あるいは他の試料と比較すると、いずれの測定波長位置でも長く、その平均寿命は 19.2n·sec を示し、417nm 以

Table 2 Wavelength dependence of fluorescence life-time (n-sec) of the thin films' samples of carbazole prepared by various purification procedures, 2MRSCSNaRSZ₆₄-anthracene mixed crystal and high-purity anthracene.

Wavelength	[CO]	[RSC]	[RSCRSZ ₂₀₀]	[MRSCS]				[1MRSCSZ]	[2MRSCSNaRSZ ₆₄]	[Anth. in Carbazole] ¹⁰	[Anth.] ¹⁰
				[1M] ¹⁰	[2M] ¹⁰	[3M] ¹⁰	[4M] ¹⁰				
345	—	—	—	—	10.0	11.1	9.9	18.9	21.0	—	—
360	10.9	10.7	10.9	10.3	12.8	12.9	11.7	16.0	18.1	14.7	—
372	10.0	13.4	13.1	10.7	13.0	8.1	12.2	16.5	20.5	14.7	—
380	13.0	12.0	15.3	10.7	16.0	18.0	9.1	16.1	19.2	15.3	17.2
392	17.0	19.0	18.5	14.0	13.7	16.0	14.6	16.0	18.3	15.6	18.0
400	16.9	18.9	18.4	15.6	13.9	16.6	14.4	16.4	18.4	15.1	18.2
417	12.8	—	—	—	19.5	13.3	16.9	—	18.8	15.6	—
420	18.0	20.0	18.0	18.9	—	—	—	17.6	—	15.6	19.8
425	—	—	—	—	14.1	10.8	9.4	—	—	—	—
440	17.2	23.7	19.8	17.2	—	—	—	17.5	—	18.6	20.5
470	20.5	22.0	18.9	—	—	—	—	—	—	16.1	20.1
Average	15.1	17.5	16.6	13.9	14.1	13.4	12.3	16.9	19.2	15.7	19.0
Difference	10.5	13.0	8.9	8.6	9.5	9.9	7.8	4.9	2.9	3.9	3.3

a) 1,2,4-Trichlorobenzene: 30ml. b) o-Dichlorobenzene: 30ml. c) Xylene: 20ml. d) 10⁻³ mol/mol of anthracene in carbazole [2MRSCSNaRSZ₆₄]. e) High-purity anthracene.

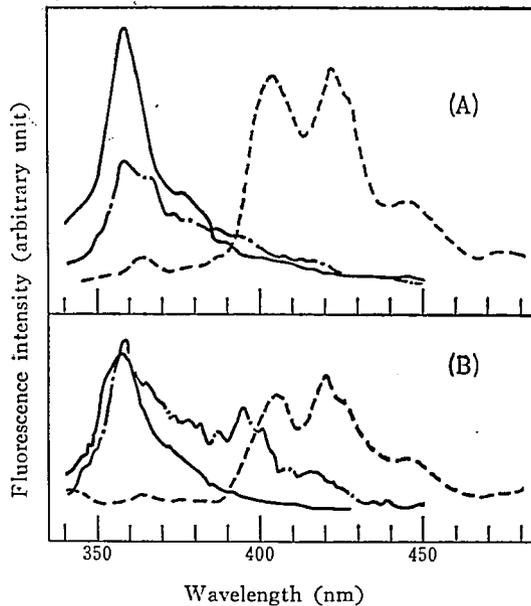


Fig. 7 Time resolved (at 356nm) fluorescence spectra.
 (A): 20 n-sec. delay.
 (B): 40 n-sec. delay.
 —: MRSCSNaRSZ₆₄, - - -: MRSCS,
 - · - · -: CO

上は測定困難となり高純度になっていると思われる。

2.2.3 蛍光の時間分解スペクトル

2.1で得た各種カルバゾールの蒸着薄膜試料を蛍光の時間分解スペクトル測定を行った。蛍光スペクトル測定の結果より、特徴あるピークを示す 345, 356, 372, 392, 402, 417 nm の各波長位置で時間分解を行った。各波長毎に遅延時間は 20n-sec (τ_1 とする) と 40 n-sec (τ_2 とする) でのスペクトルを測定した。

図7にカルバゾール特有のピークである 356nm の波長位置での τ_1 (A) 及び τ_2 (B) での時間分解スペクトルを示す。[CO], [MRSCS], [MRSCSNaRSZ₆₄] の順にカルバゾール特有の 356nm 付近の相対強度比が増加し、一方、アントラセン及びフェナントレン特有の波長ピークを示す 370nm 以上では逆に減少していることが解る。以上の点および本図中では省略したが、各波長位置での時間分解スペクトルの測定結果より [MRSCSNaRSZ₆₄] が最も高純度であると考えられる。蛍光スペクトル・蛍光寿命測定では [CO] と [MRSCS] との違いはあまり観測されなかったが、図7の蛍光の時間分解スペクトル測定では 356nm 付近と 400nm 以上との変化においてその違いは明瞭となった。356nm 以外の波長位置での測定においてもフェナントレン特有のピークを示す 372nm やアントラセン特有の 417nm で時間分解スペクトルも各試料毎に明らかな違いを観測することができ、微量の不純物を検出するには測定に多少の繁雑さがともなうが蛍光の時間分解スペクトルの測定が非常に有効な手段となりうることを示している。

2.2.4 高純度カルバゾールの蛍光特性

2.1の各精製法で得られたカルバゾール中、最も純度の良いものは蛍光スペクトル、蛍

光寿命, 蛍光の時間分解スペクトルの測定より [MRSCSNaRSZ₆₄] であると考えられる。そして高純度カルバゾールを収率よく得るには溶媒中での無水マレイン酸処理, すなわち, 市販カルバゾール 10g, 無水マレイン酸 20g, クロロアニル 1g を 1, 2, 4-トリクロロベンゼン 30ml 中で 195~199°C で 6 時間加熱攪拌後, イソペンチルアルコールと金属ナトリウムによる処理を行い, さらに昇華, カラムクロマトグラフィー, 帯域融解による偏析をくり返すことによって得ることができる。

また, 結晶格子定数などの類似した微量の不純物が混入している市販カルバゾールは, 帯域融解など物理的精製法を適用しても蛍光スペクトルはその前後においてほとんど変化しない。したがって帯域融解すれば高純度になると考えるのは適当ではない。ところで, 市販カルバゾールでは 400nm 以上に蛍光ピークを示していた試料が無水マレイン酸処理をすることにより, まずアントラセン領域と思われる 397nm 以上の蛍光強度が低下し, さらにカラムクロマトグラフィーを行うことによってベンゾ[b]カルバゾールと思われる 380~400nm 付近の蛍光ピークが低下する。次に金属ナトリウム処理をすることにより 330 nm 付近以下のフルオレンと思われる蛍光強度が減少し, 低純度カルバゾールから高純度カルバゾールになるにしたがってその蛍光波長位置は逐次短波長側に移行してくる。

高純度カルバゾール蒸着薄膜の蛍光極大位置は, 345, 356, 370nm 付近に明瞭に観測される。また蒸着薄膜の蛍光寿命は 345nm で 21.0n·sec を示し, 345~425nm の波長間の平均値も 19.0n·sec を示し, 寿命の波長依存性も 2.9n·sec と小さい。蛍光の時間分解スペクトルではカルバゾール特有の 356nm の波長位置での励起光の影響の少ないと考えられる τ_1 , すなわち遅延時間 20n·sec 位の位置で得られる時間分解スペクトルにより, 純度の違いによるスペクトルの差が明瞭に観測された。これは蛍光スペクトルよりも不純物の影響が明らかとなり, 356nm にカルバゾール特有のピークが観測される。

以上のことからカルバゾールの純度を検討するには蛍光スペクトル, 蛍光寿命, 蛍光の時間分解スペクトルの測定をし, また蛍光寿命についてはできる限り蛍光スペクトル全域について波長依存性を検討することが望ましい。

3. 混晶の作成と蛍光特性

3.1 高純度試料

2 の結果より最も高純度のカルバゾールは化学的及び物理的精製法を併用した [MRSCSNaRSZ₆₄] と考えられるのでこのカルバゾールを用いた。アントラセン, フェナントレンについてはすでに著者らが報告しているのでその骨子を次に記す。

3.1.1 高純度アントラセン¹⁰⁾

市販アントラキノン¹⁰⁾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¹⁰⁾をアントロンに還元し, 更に Martin 法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。

3.1.2 高純度フェナントレン¹¹⁾

市販フェナントレン¹¹⁾を無水マレイン酸中で煮沸処理を行いマレイン酸付加物となる不純物を除去した。次にエタノールと金属ナトリウムで煮沸処理を行い, さらに混在する不純物を除去し, 再結晶, 真空昇華を行った。このフェナントレン¹¹⁾を帯域融解 200 回を行い高純度フェナントレン¹¹⁾を得た。

3.2 カルバゾール-アントラセン混晶及びカルバゾール-フェナントレン混晶

3.2.1 混晶作成

2.1で得たカルバゾール 100mg の中に2.1で得たアントラセンのベンゼン（特級）溶液を 10^{-3} , 10^{-4} ~ 10^{-8} アントラセン mol/カルバゾール mol の割合になるよう添加した。次にベンゼンを注意深く蒸発させた後, 10^{-4} Torr 中に1夜間保ち添加したベンゼンを完全に除去した。次に1/2気圧のアルゴンガス気流中で熔融し, カルバゾール-アントラセン混晶を作成した。この混晶の少量をEG-10Bを用い, 10^{-4} Torr 中で無蛍光石英板上にそれぞれの混晶の蒸着薄膜を作り, カルバゾール-アントラセン混晶（以下 C-A 混晶と略す）試料とした。カルバゾール-フェナントレン混晶（以下 C-P 混晶と略す）試料も同

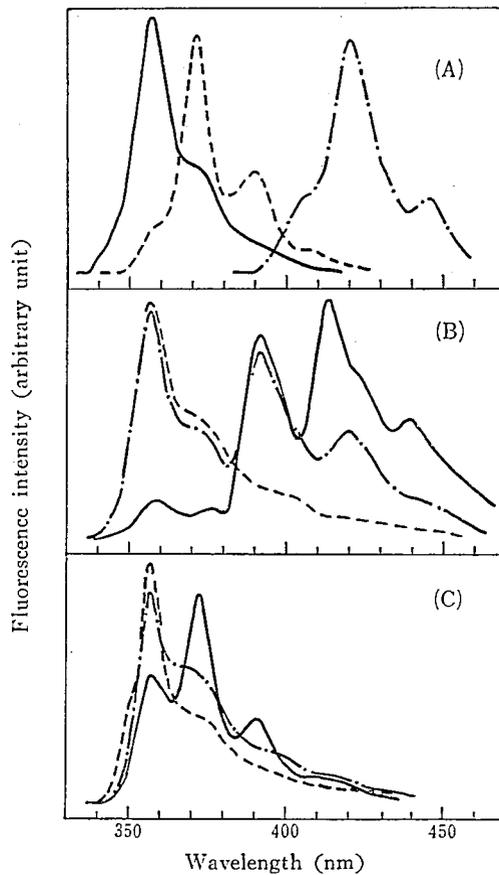
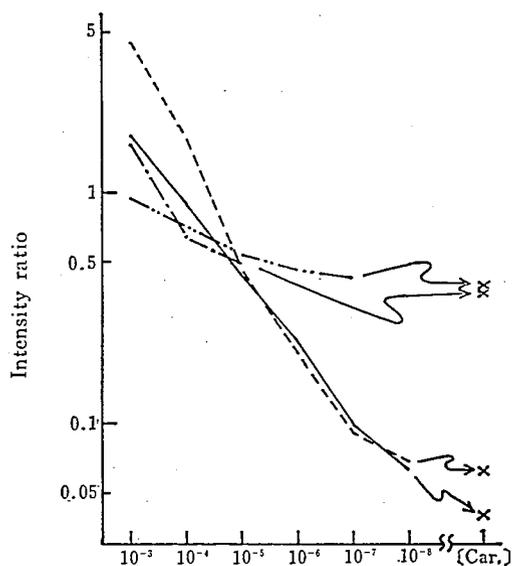


Fig. 8 Fluorescence spectra of the evaporated thin films.

- (A) — : carbazole, ---- : phenanthrene, - · - : anthracene.
 (B) Carbazole-anthracene mixed crystals
 anthracene in carbazole (mol/mol) — : 10^{-3} , - · - : 10^{-5} ,
 ---- : 10^{-7} .
 (C) Carbazole-phenanthrene mixed crystals and carbazole.
 phenanthrene in carbazole (mol/mol) — : 10^{-3} , - · - : 10^{-4} ,
 ---- : carbazole.



Anthracene or phenanthrene mol/Carbazole mol,
and carbazole.

Fig. 9 [Anthracene or Phenanthrene]/[Carbazole]

- Ratio of fluorescence intensity of carbazole-anthracene mixed crystals, 420nm/356nm;
- · - Ratio of fluorescence intensity of carbazole-phenanthrene mixed crystals, 371nm/356nm,
- Ratio of time resolved (at 356nm) fluorescence intensity of carbazole-anthracene mixed crystals, 415nm/356nm;
- Ratio of time resolved (at 371nm) fluorescence intensity of carbazole-phenanthrene mixed crystals, 371nm/356nm.

様に作成した*。2.1で得たカルバゾール、アントラセン、フェナントレンそれぞれについてもEG-10Bを用いて無蛍光石英板上に蒸着薄膜とし高純度試料とした。また2.1で得たカルバゾールをベンゼン(特級)に溶かした後、混晶系と同様の操作を行い無蛍光石英板上に蒸着薄膜としこれを比較試料とした。

3.2.2 蛍光スペクトル

高混度カルバゾール、高純度フェナントレン、高純度アントラセン試料を330nmで励起し蛍光スペクトルを測定した結果を図8(A)に示す。カルバゾールは356nmに、フェナントレンは371nmに、アントラセンは420nmに特有の蛍光極大位置を示す。これよりカルバゾール、フェナントレン両者はその特徴あるピーク波長位置が互に接近していることが分る。

C-A混晶系試料を励起光330nmを用いて測定した結果を図8(B)に示す。 10^{-3} から 10^{-8} mol/mol試料までカルバゾール特有の356nm付近の蛍光強度は相対的に増大し、アントラセン特有の420, 440nm付近の蛍光強度は逆に減少した。図8(A)よりカルバゾー

* カルバゾール精製のため真空昇華を行っても結晶構造の類似しているフェナントレン、アントラセンなどの除去にはほとんど効果がなかった。このためこの方法で蒸着薄膜を作成しても測定に影響する程の濃度変化は起らない。

ル特有の 356nm のピーク強度を分母に、アントラセン特有の 420, 440nm のピーク強度を分子にとり相対強度比を求めると 10^{-3} から 10^{-8} mol/mol 試料まで次第に減少した。この相対強度比のうち 420nm/356nm を図 9 に示す。アントラセン混入量に応じ、特に 10^{-7} mol/mol までほぼ直線関係を示していることから、この相対強度比は定量曲線として使用しうると考えられる。比較試料のカルバゾールで得られたスペクトルより求めた同比の値をも図 9 中 [Car.] に示す。なお 440nm/356nm の比も同様に 10^{-8} mol/mol まで減少するが直線性がやや劣っていた。

C-P 混晶系試料を励起光 330nm を用いて測定した結果を図 8 (C) に示す。 10^{-3} , 10^{-4} , 比較試料と、カルバゾール特有の 356nm 付近は相対的に増大し、フェナントレン特有の 371nm 付近は相対的に減少した。なお (10^{-5} ~ 10^{-8}) mol/mol 試料はほとんど違いがなかった。このスペクトルより求めた 371nm/356nm の相対強度比を図 9 に示す。カルバゾールとフェナントレンは特徴あるピーク波長位置が接近重複しているが、この強度比の変化よりカルバゾール中のフェナントレンは蛍光スペクトルにより 10^{-4} mol/mol まで定量可能と考えられる。なお、[Car.] に比較試料での同比を示す。

C-A 混晶系、C-P 混晶系とも励起光 260nm での測定の場合、330nm 励起と比較し相対強度比の勾配は多少緩やかになるが、特徴あるピーク波長位置、相対的变化の関係は変らなかった。

古澤らがモノクロロベンゼンを溶媒として液体状態の試料で蛍光スペクトルを測定し、カルバゾール中のアントラセンは 0.005% まで定量可能と報告している¹²⁾。これは固体試料を用いた本蛍光法より 2 桁以上感度が劣る。また、古澤らはフェナントレンの影響は小さいので無視しうるとしているが、本法によりはっきりとその影響があることを知った。このように定量感度が良いのは著者らが種々報告しているとうり^{10,13-15)}、固体状態では分子間距離が近いことエネルギー移動が生じやすいことに起因しているためと考えられる。

3.2.3 蛍光寿命

高純度カルバゾール、高純度フェナントレン、高純度アントラセン試料それぞれの蛍光スペクトルのピーク波長位置で蛍光寿命を測定した結果を表 3 に示す。いずれも波長依存性は $3.0\text{n}\cdot\text{sec}$ 以内と小さい。そして平均値はカルバゾール $17.0\text{n}\cdot\text{sec}$ 、フェナントレン $55.6\text{n}\cdot\text{sec}$ 、アントラセン $19.6\text{n}\cdot\text{sec}$ を示す [表中 () はそれぞれの特徴ある波長域外であるので除いた]。C-A 混晶、C-P 混晶試料それぞれの蛍光寿命も表 3 に示す。表 3 で分るようにカルバゾールとアントラセン両者の寿命は近似しており、その混晶系の寿命も近似したものとなり、この値を定量に利用することは困難と考えられる。C-P 混晶試料の蛍光寿命は蛍光スペクトル以上に著しくフェナントレンの混入濃度に依存する。すなわち混晶試料の蛍光スペクトルのどのピーク位置で測定しても、フェナントレン混入量の増加に従ってフェナントレンの寿命に近づいてくる。この結果より 371nm 及びその他の波長での寿命から 10^{-7} mol/mol までカルバゾール中のフェナントレンの定量が可能と考えられる。

なお、従来報告されている蛍光寿命は、結晶状態のカルバゾールで $6.7\sim 7.0\text{n}\cdot\text{sec}$ ¹⁶⁾、シクロヘキサン中での測定で $16.1\text{n}\cdot\text{sec}$ ¹⁷⁾ とある。著者らが用いたカルバゾールをシクロヘキサン中で測定したときの値は $19.2\text{n}\cdot\text{sec}$ であった。また、アントラセンの蛍光寿命は従来報告¹⁸⁾されている値と同様であり、フェナントレンのそれはやや短い寿命¹⁸⁾となった。

3.2.4 蛍光の時間分解スペクトル

Table 3 Fluorescence life-times (n-sec) of carbazole [C], phenanthrene [P], anthracene [A], carbazole-anthracene [C-A] mixed crystals and carbazole-phenanthrene [C-P] mixed crystals.

Wavelength (nm)	[C]	[P]	[A]	[C-A] mol/mol				[C-P] (mol/mol)		
				10 ⁻³	10 ⁻⁵	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻³	10 ⁻⁵	10 ⁻⁷
346	16.5	—	—	16.1	15.9	16.0	16.0	16.3	16.2	16.3
356	16.3	—	—	16.0	16.1	16.0	16.0	35.1	30.4	22.5
361	—	55.3	—	—	—	—	—	—	—	—
371	—	56.6	—	—	—	—	—	39.5	31.6	19.4
373	17.8	—	—	16.3	16.4	16.5	16.5	—	—	—
381	—	55.3	(17.2)	17.2	17.0	16.8	16.1	—	—	—
386	17.6	—	—	17.8	17.6	17.1	16.2	—	—	—
393	—	55.3	—	—	—	—	—	38.8	30.8	22.5
396	17.5	57.5	18.0	18.3	18.0	18.0	17.5	—	—	—
399	16.1	54.5	—	—	—	—	—	36.8	30.8	19.4
403	—	—	18.2	18.1	17.8	17.2	16.0	36.1	30.0	26.7
414	—	—	—	18.8	18.5	18.0	16.5	—	—	—
418	—	(52.0)	—	—	—	—	—	33.2	28.5	19.5
426	(14.9)	—	19.9	20.5	19.8	19.9	16.7	—	—	—
431	—	—	19.9	19.7	19.6	17.9	16.5	—	—	—
441	—	(50.5)	20.6	19.7	20.1	19.6	17.0	31.7	28.6	21.3
451	—	—	20.2	20.0	20.1	19.6	17.1	—	—	—
461	—	—	20.1	—	—	—	—	—	—	—
471	—	—	20.2	—	—	—	—	—	—	—

高純度カルバゾール，高純度フェナントレン，高純度アントラセンの螢光の時間分解スペクトルを測定した結果を図10(A)に示す。カルバゾール特有の螢光位置は358nm，フェナントレンのそれは371nm，アントラセンのそれは420nm付近に現れる。カルバゾール，フェナントレン，アントラセンそれぞれの螢光スペクトルのどのピーク位置で時間分解スペクトルを測定しても，またその螢光寿命の減衰曲線のどの遅延時間点で測定しても時間分解スペクトル測定で得られるピーク波長位置にはほとんど変化がなかった。

C-A 混晶試料をカルバゾール特有の356nmにおける時間分解スペクトルを測定した結果を図10(B)に示す。明らかに390nm付近を境として，アントラセン混入量の増加に従い415，440nm付近のスペクトル極大位置の強度は増大し，356nm付近のそれは減少している。そして境界域の395nm付近も増大している。このほか，時間分解スペクトルを測定する波長位置や遅延時間を変えてもほぼ同様の結果が得られた。図10(B)のスペクトルよりカルバゾール特有の356nmのピーク強度を分母に，アントラセン特有の415，440nmのピーク強度を分子にとり相対強度比を求めた。両者とも(10⁻³~10⁻⁸) mol/mol 試料まで漸次減少していった。このうち415nm/356nmを図9に示す。そして比較試料での同比を[Car.]に示す。この415nm/356nmの相対強度比は直線性もよく，また10⁻⁸mol/molの値と[Car.]の値との間に相当の差があることからカルバゾール中のアントラセンの定量曲線として使用でき，その定量限界は10⁻⁸mol/molより微量まで可能と考えられる。

C-P 混晶試料を室温でフェナントレン特有の371nmにおける時間分解スペクトルを測定した結果を図10(C)に示す。このスペクトルはフェナントレン混入量が増加するに従っ

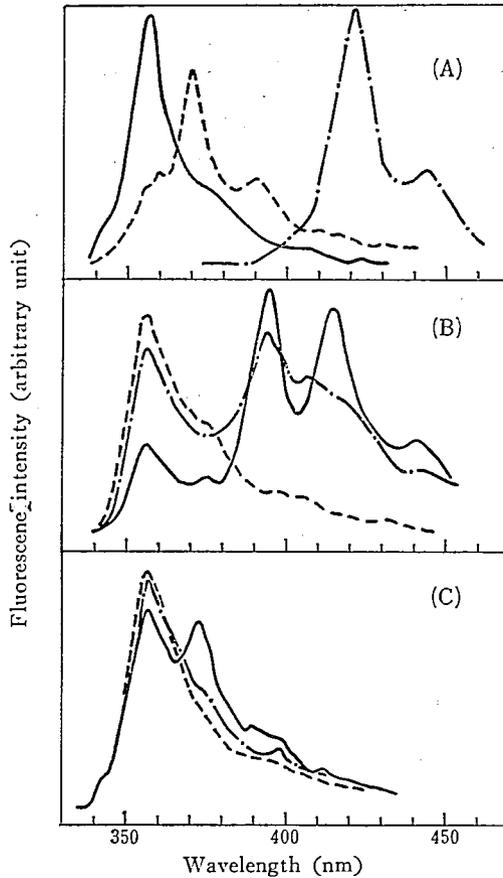


Fig. 10 Time resolved fluorescence spectra (20 n-sec. delay).

- (A) — : carbazole, - - - : phenanthrene, ··· : anthracene.
 (B) Carbazole-anthracene mixed crystals
 Anthracene in carbazole (mol/mol) — : 10^{-3} , - - - : 10^{-5} ,
 ··· : 10^{-7} .
 (C) Carbazole-phenanthrene mixed crystals and carbazole.
 phenanthrene in carbazole (mol/mol) — : 10^{-3} , - - - : 10^{-5} ,
 ··· : 10^{-7} .

て、371, 390nm 付近の強度が増加し、逆に 356nm 付近の強度は減少する。しかし C-A 混晶ほどに著しい影響は観測されず、また時間分解の測定波長域を種々変化させてもあまり変らなかった。一方、時間分解する遅延時間を 50n·sec とすると、 10^{-3} mol/mol ではフェナントレン特有の波長 371nm 付近の強度が大きくなるが、 10^{-4} mol/mol 以下は遅延時間 20n·sec のときと同様であった。図10(C)のスペクトルよりカルバゾール特有の356nm を分母にフェナントレン特有の 371, 390nm を分子にとり相対強度比を求めた。この 371 nm/356nm を図9に示す。そして比較試料での同比を [Car.] に示す。フェナントレンの減少に従って強度比も直線性よく減少しているが、勾配が緩やかなことと 10^{-7} mol/mol の値と [Car.] との値が近いことから、カルバゾール中のフェナントレンの定量は 10^{-6} mol/mol ぐらいがその限界と思われる。これは図10(A)で明らかなようにカルバゾール、フェナントレン両者の特徴あるピークを示す波長域がかなり接近重複しているためと考えられ

る。なおカルバゾールとアントラセン、カルバゾールとフェナントレン系試料での蛍光の時間分解スペクトルは現在までのところ報告されていない。

4. 結 論

著者らの考案による物理的及び化学的精製法を組合せて得られた最も高純度と考えられるカルバゾール中に高純度アントラセン、高純度フェナントレンを定量的に混入させ蛍光特性を検討した。その結果、カルバゾール中のアントラセンは蛍光の時間分解スペクトルで 10^{-8} mol/mol 以下迄、蛍光スペクトルで 10^{-7} mol/mol 迄定量でき蛍光寿命からは検出が困難であった。カルバゾール中のフェナントレンは蛍光寿命で 10^{-7} mol/mol 迄、蛍光の時間分解スペクトルで 10^{-6} mol/mol 迄、蛍光スペクトルで 10^{-4} mol/mol 迄定量できることが解った。

以上のことから、本実験で得た高純度カルバゾール中には不純物としてのアントラセンは 10^{-8} mol/mol 以下、フェナントレンは 10^{-7} mol/mol 以下であることが判明した。

カルバゾールの精製法については木原らが物理的精製法と化学的精製法を組合せる方法を報告しているが、本実験で得られたカルバゾールほどには不純物の除去は出来ない。また古澤らがカルバゾール中のアントラセンの定量法を報告しているが、定量感度は 0.005% と本実験で得られた定量感度より 2 桁以上劣っている。これは固体試料を用いること、また蛍光の時間分解スペクトルを用いることの有用性を示している。

文 献

- 1) R.G. Bennett, *Rev. Soc. Instrum.*, **31**, 1275 (1960); **39**, 54 (1968)
- 2) A. Mcl. Mathieson, J.M. Robertson, J.G. White, *Acta Cryst.*, **3**, 245, 251 (1950).
- 3) D.M. Burns, J. Iball, *Proc. Roy. Soc.*, **227A**, 200 (1955).
- 4) M.J. Robertson, *Proc. Roy. Soc.*, **125A**, 542 (1929).
- 5) B.S. Basak, *Indian J. Phys.*, **24**, 309 (1950).
- 6) M. Kurahashi, M. Fukuyo, A. Shimada, A. Fukusaki, I. Nitta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 2178 (1969).
- 7) 古澤源治, 武内次夫, 小倉和子, 松下篤, 工化, **69**, 629 (1966).
- 8) 木原清, 石井義彦, 鈴木義二, 武内次夫, 工化, **73**, 72 (1970).
- 9) 木原清, 分析機器, **12**, 193 (1974).
- 10) 岩島聡, 萩野恭平, 青木淳治, 日化, **89**, 338 (1968).
- 11) 岩島聡, 倉町三樹, 澤田忠信, 小林孝嘉, 竹川実, 藤澤捷二, 青木淳治, 日化会誌, **1974**, 814.
- 12) 古澤源久, 橋正樹, 武内次夫, 分析化学, **25**, 474 (1976).
- 13) T. Kobayashi, S. Nagakura, S. Iwashima, H. Inokuchi, *J. Mol. Spectry.*, **41**, 44 (1972).
- 14) T. Kobayashi, S. Iwashima, S. Nagakura, H. Inokuchi, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **18**, 117 (1972).
- 15) 岩島聡, 澤田忠信, 本多等, 倉町三樹, 青木淳治, 分析化学, **25**, 29 (1976).
- 16) J.B. Birks, D.J. Dyson, I.H. Munro, *Proc. Roy. Soc.*, **A275**, 575 (1963).
- 17) I.B. Berlman, "*Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*", (1971) p. 205 (Academic Press, N.Y. and London).
- 18) 岩島聡, 本多等, 倉町三樹, 澤田忠信, 竹川実, 藤澤捷二, 青木淳治, 日化会誌, **1975**, 746.