

Coronene の精製についての考察 — 意外に難しい炭化水素の精製 —

◎序 : fullerene の大量合成と単離の方法が確立されて以来、炭素炭素結合のエネルギーや縮合多環芳香族炭化水素 (polycyclic aromatic hydrocarbon : PAH) の熱力学安定性についての議論が再燃しています。これに関連して当マイクロ熱研究センターでは今まで C_{60} , C_{70} , corannulene の燃焼熱を測定し、それらの標準精製エンタルピーを決定してきました。この度、あらたに PAH の一つとして coronene ($C_{24}H_{12}$, Fig. 1 a) の燃焼熱測定を計画しました。市販品の PAH の多くは石油から分離されており、不純物として他の同様な PAH (例えば benzene 環の数が 1 つ多いもの、少ないものなど) を含むと考えられます。従って以下に述べるように昇華によっては分離し難く、更に coronene の場合、融点が 400°C と非常に高く帯融解による精製も困難を伴うと考えられます。低純度ならば多量入手も容易であるにも拘わらず、この精製の難しさが coronene などの大きな PAH の燃焼熱測定をこれまで阻碍してきた原因の一つと言えます。この稿では市販品の不純物の分析と液体クロマトグラフによる精製の可能性について報告します。

◎試料 : 東京化成製および Aldrich 製。後者は昇華精製済みの試料です。

◎ ^1H NMR (CDCl_3 中) : 8.9ppm の coronene 自身の単一ピークの他に小さなピークが

とも不純物は芳香族であろうこと、また信号強度から数%のオーダーで含まれていることがわかりました。これらの傾向は東京化成製と Aldrich 製でともに見られました。更に東京化成製の試料を 200°C に於いて真空昇華してみました。NMR の測定結果によると明確な純度改善は見られませんでした。

◎分析用高速液体クロマトグラフ : 逆相系のカラムを用いた分析結果を Fig. 2 に示します。

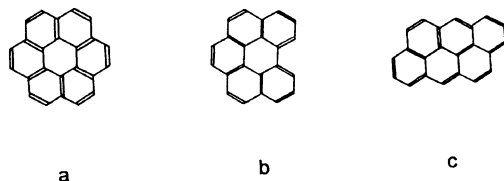


Fig.1 (a) : Coronene $C_{24}H_{12}$, (b) and (c) : Candidates of $C_{24}H_{12}$ impurities

幾つか $8 \sim 9 \text{ ppm}$ に散見されました。定量できるほど大きなピークではありませんが少なく

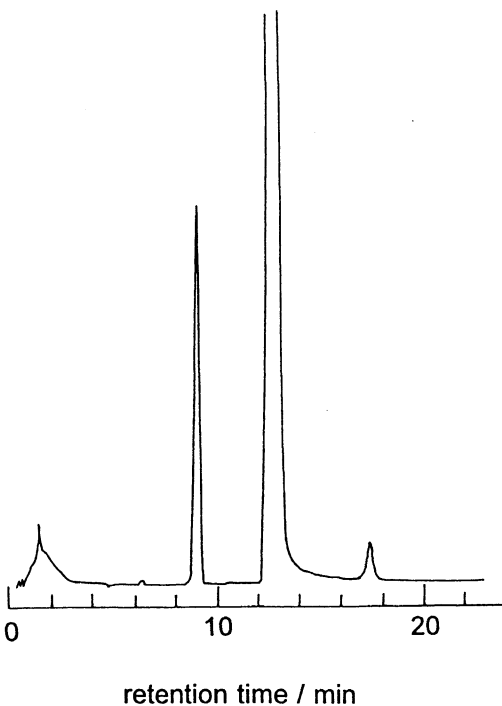


Fig.2 Reverse phase liquid chromatogram of coronene.

Column : YMC J'sphere ODS-L80 ($150 \times 4.6\text{mm } \phi$)

Eluent : $\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O} = 65 : 35$, Flow rate : $2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, UV detector : 284 nm

再現性のない初めのピークを除き Fig.2からは明らかに3つの特徴的なピークが見て取れます。このうち保持時間13min 付近のピークは強度から言っても coronene であることは間違いありませんので不純物は主に 9 min 付近のものと 18 min 付近の2種類あることになります。ピーク面積の比と純度とは直接関係ありませんがオーダーとして数%の不純物を含むとみられ NMR の結果と矛盾しません。

◎質量分析 : (株)島津製作所にて液体クロマトグラフのフラクションを直接、質量分析していただいた結果 (LC MASS), Fig.2の 18 min 付近のピークに相当するものは同定できなかったものの、9 min 付近のピークに相当するフラクションからはプロトン付加体として分子量277のカチオンが検出されました。coronene と、benzene 環に置換基がついたものやヘテロ原子を含む化合物の液体クロマトグラフの保持時間の差は Fig.2に見られるものよりずっと大きいと期待されることから、不純物の候補を置

換基なしの PAHに限ると、分子式 $C_{22}H_{12}$ の化合物 (Fig.1 b and/or 1 c) が考えられます。これら不純物の候補は市販品が石油からの分離で得られたものであることを示唆し、昇華によっては分離が難しかったことも頷けます。

◎ 以上の分析結果より市販の coronene に含まれる不純物は主に Fig.1 b, 1 c に示す物質であろうと判断し、また Fig.2に示したように逆相系のカラムを用いた場合保持時間に明確な差があることから分取用逆相高速液体クロマトグラフによって精製が可能であろうと思われます。但し、逆相系の場合 coronene の溶解度の低い溶媒を使わざるを得ませんので燃焼熱測定に必要な100mg程度の試料を得るには効率が悪いかもしれません。従って toluene や dichloromethane などの溶媒が使える順相系のカラムで不純物のピークがよく分離する条件を探す必要があるかもしれません。

(清林 哲)