

## テトラメチルジ(H) ビフェニルの燃焼熱測定

芳香族に特有の熱力学的安定性を説明するに、共鳴エネルギーを以てするは化学結合論の初歩で教えられることです。たとえば単純 Hückel 理論では、 $\pi$  電子の数が  $4n + 2$  ( $n$  は自然数) の時、 $\pi$  電子系が特別な安定化エネルギーを獲得することになります。しかし、これはあくまで  $\pi$  電子系がエネルギーを獲得することを述べているのであって、ある分子の全体としての熱力学的安定性は、当然  $\sigma$  電子をも含めて考えなければなりません。否、むしろ結合エネルギーとしては  $\sigma$  結合の方が  $\pi$  結合より大きいので、まず安定性に関して考慮すべきは  $\sigma$  結合に歪があるかないか、といった点であるべきです。しかしこの点で化学の初等の教科書に出てくる芳香族の例は「典型的・模範的」なものが多く、たとえばある分子に共に存在する共鳴エネルギーと歪エネルギーを実験値に基づき定量的に議論したものは希です。このこと背景にはそもそも「非典型的」な分子の生成エンタルピーの実験値が得られていない実状があります。我々のはかかる現状を乗り越えるべく、今までに  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , corannulene, coronene や [14]annulene の一種、の燃焼熱を測定し、その非平面性による歪エネルギーと共鳴エネルギーの定量的関係を明らかにしたり、 $14\pi$  電子系の共鳴エネルギーなどについて議論してきました。

表題の 4,4,4',4'-tetramethyl-4,4'-di(H)-biphenyl (以後 TMDHB と略す) は両端の4つのメチル基により biphenyl には存在する芳香族的共軌が切断された構造を持ちます (Fig. 1)。現在のところ分子構造

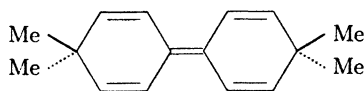


Fig. 1 4,4,4',4'-tetramethyl-4,4'-di(H)-biphenyl ( $C_{16}H_{20}$ )

や結晶構造がわかっておらず、この分子が歪を有するか否かや昇華熱を計算することはできませんでしたが、燃焼熱測定により固相の生成エンタルピーを決定しましたのでここに紹介します。

燃焼熱測定はマイクロ熱研究センターで独自開発された微量燃焼熱量計を用いて行いました。また試料

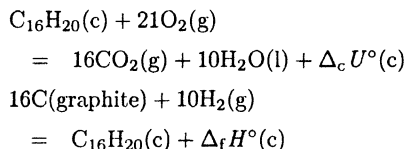
は Harvard 大学の邵黎明 (SHÀO Líming) らによって合成されたものです。標準安息香酸 (NIST SRM 39i) の燃焼による熱量計のエネルギー当量較正值は  $1375.46 \pm 0.40 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$  でした。試料燃焼実験の結果を Table 1 に示します。試料は 9 ~ 13 mg の錠剤に成形し ( $m(\text{compd.})$ ), ポリエチレンのヒューズ ( $m(\text{fuse})$ ) を導火線として着火します。また坩堝下部にとりつけた小型ヒータに燃焼中約 60 J の電気エネルギー ( $E_{el}$ ) を供給して試料の完全燃焼を助けました。従来の燃焼ではセッティングの都合上、ポリエチレンヒューズを試料錠剤の下に敷いて点火していましたが、これでは燃焼中の試料が飛び散るらしく、かなりの確率で不完全燃焼を起こしました。従って最後二回の実験では、少量のワセリンを錠剤の上に付け ( $m(\text{vas})$ ) これにポリエチレンヒューズを貼って点火しました。この条件で熱量計の温度上昇は 350 ~ 450 mK です ( $\Delta T_{ad}$ )。

Table 2 にこれら 5 回の燃焼実験から得られた TMDHB の標準熱力学量を示します。ここでこれら

Table 2 Standard thermodynamic quantities of 4,4,4',4'-tetramethyl-4,4'-di(H)-biphenyl at 298.15 K.

$\Delta_c u^\circ(c)/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$-43371 \pm 15$
$\Delta_c U^\circ(c)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-9209.1 \pm 3.2$
$\Delta_c H^\circ(c)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-9221.5 \pm 3.2$
$\Delta_f H^\circ(c)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$67.0 \pm 3.8$

の量を計算する際の燃焼反応式・生成反応式は以下のとおりです。



また二酸化炭素と水の生成エンタルピーは CODATA の推奨値  $-393.51 \pm 0.13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $-285.830 \pm 0.042 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  をそれぞれ用いました。

ここで大雑把に気相の標準生成エンタルピーを見積もってみましょう。TMDHB と同じ炭素数の飽和および不飽和炭化水素の昇華熱を見てみると、概ね 90 ~ 110  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  の範囲にあることがわかります。

Table 1 Results of combustion calorimetry of 4,4,4',4'-tetramethyl-4,4'-di(H)-biphenyl.

Exp. No.	1	2	3	4	5
$m(\text{compd.})/\text{mg}$	9.2080	13.3480	10.4236	11.4142	9.9574
$m(\text{fuse})/\text{mg}$	0.2259	0.2432	0.3048	0.1191	0.1263
$m(\text{vas})/\text{mg}$	—	—	—	0.3516	0.1705
$\epsilon^i/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	0.345	0.350	0.322	0.323	0.321
$\epsilon^f/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	0.369	0.385	0.349	0.354	0.348
$T_i/^\circ\text{C}$	24.59254	24.59251	24.59366	24.59222	24.59378
$T_f/^\circ\text{C}$	25.02687	25.13262	25.06247	25.08879	25.04971
$\Delta T_c/\text{mK}$	91.23	66.90	83.25	77.02	86.89
$\Delta T_{\text{ad}}/\text{mK}$	343.11	473.21	385.55	419.55	369.04
$E_{\text{ign}}/\text{J}$	0.158	0.145	0.165	0.130	0.129
$E_{\text{el}}/\text{J}$	61.459	60.099	63.442	59.875	61.815
$-\Delta_{\text{IBP}}U/\text{J}$	410.061	590.302	466.419	517.211	445.778
$\Delta U_{\Sigma}/\text{J}$	0.171	0.259	0.190	0.214	0.181
$-\Delta_c u^\circ(\text{c})/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	43373.8	43357.6	43369.9	43384.2	43367.6
$-\Delta_c U^\circ(\text{c})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	9209.77	9206.33	9208.95	9211.99	9208.44

$m(\text{compd.})$ : Sample mass.  $m(\text{fuse})$ : Mass of polyethylene fuse.  $m(\text{vas})$ : Mass of vaseline.  $\epsilon^i$ : Energy equivalent of the bomb contents in the initial state.  $\epsilon^f$ : Energy equivalent of the bomb contents in the final state.  $T_i$ : Initial temperature of the reaction period.  $T_f$ : Final temperature of the reaction period.  $\Delta T_c$ : Correction to the temperature rise.  $\Delta T_{\text{ad}}$ : Adiabatic temperature rise.  $E_{\text{ign}}$ : Ignition energy.  $E_{\text{el}}$ : Electric energy to the internal microheater. IBP: Isothermal bomb process.  $\Delta U_{\Sigma}$ : Standard-state correction.  $\Delta_c u^\circ(\text{c})$ : Standard specific energy of combustion.  $\Delta_c U^\circ(\text{c})$ : Standard molar energy of combustion.

TMDHB もこれらの例に漏れないとすると、固相の生成エンタルピー ( $67.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) にこれを加えて気相の生成エンタルピーは約  $170 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ということになります。さて、もし TMDHB が共鳴エネルギーを持たないオレフィンであったと仮定した場合の気相生成エンタルピーは Benson の Group Additivity Scheme によって予測可能で、それは  $167.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  となります。この一致は、やはり TMDHB が共鳴エネルギーを持たずオレフィンであることを示唆しているようです (ちなみにベンゼンの共鳴エネルギーは約  $90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  です)。ただし、これは TMDHB に歪がなかったと考えた場合の話で、場合によっては分子内の歪と何らかの共鳴安定化が相殺している可能性も捨て切れません。たとえば、ビフェニルは 2-2' および 6-6' 水素の反撥により気相では捻れていることが知られていますし、TMDHB のそれぞれ二つのメチル基を酸素に置き換えた 4,4'-diphenoquinone も非平面であるとされています。TMDHB の分子構造がまだわかっていない現時点では残念ながら TMDHB における歪や何らかの共鳴安定化の有無、その大きさなどを詳しく議論することができません。現在進行中の X 線結晶構造解析の結果が待たれます。

#### 参考文献

清林 哲, 崎山 稔, 邵 黎明, W. v. E. Doering, 第33回熱測定討論会(岡山), 1C1600 (1997).

(清林 哲)