

Corannulene のミクロ燃焼熱測定

炭素の第三の同素体としての fullerene が発見され、その意外な熱力学的安定性を以て炭素骨格の、特に非平面系の歪み、共鳴エネルギーなどの議論が再び喚起されています。実験的にこの安定性の尺度を得るには燃焼熱測定を行うのが最善です。以前、我々は当ミクロ熱研究センターで等温壁型微量燃焼熱量計を開発し、 C_{60} と C_{70} の燃焼熱測定を行い標準生成エンタルピーを決定しました。今回我々は fullerene の部分骨格を有する corannulene ($C_{20}H_{10}$) [Fig.1] に注目し、ミクロ燃焼熱測定を行いました。

Boston College の Scott らは corannulene の合成段階を大幅に減少させることに成功しました。それによって微量燃焼熱量計を以て測定するに十分な量の試料を今回提供していただきました。精製は HPLC で行われ、 ^1H NMR の結果は不純物 1% 以下と見積もられ、これは燃焼熱測定に影響を与えないものと判断しました。

燃焼熱測定は内容積 9 cm^3 の燃焼室を備えた微量燃焼熱量計で行いました。装置のエネルギー等量は約 $1,380\text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ です。

試料は一回の燃焼につき約 13 mg の錠剤に成型し、 30 atm 酸素下で燃焼させました。その際、

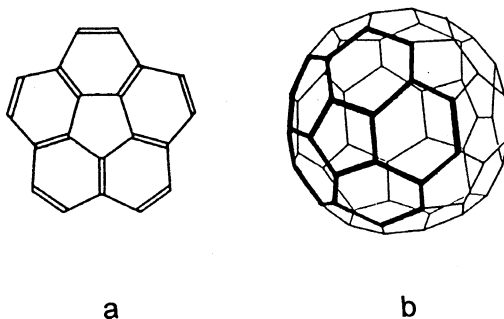


Fig.1 (a) Corannulene $C_{20}H_{10}$ and (b) its relation to fullerene structure.

不完全燃焼を防ぐために白金坩堝の下に備えつけたヒータに試料の燃焼中 90 J の電気エネルギー E_{el} を加えました [Table 1]。熱量計の校正、電気エネルギーの校正には NIST の標準安息香酸 (SRM39 i) を用いました。

298.15 K に於ける corannulene の標準熱力学量を Table 2 に挙げておきます。これらの値は

Table 1 Summary of combustion calorimetry of corannulene.

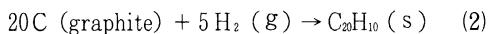
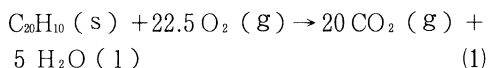
ΔT_{ad} : adiabatic temperature rise, E_{ign} : ignition energy, E_{el} : electric heating energy, IBP : isothermal bomb process, $\Delta_c u^0$: standard specific energy of combustion, $\Delta_c U^0$: standard molar energy of combustion

Exp. No.	1	2	3	4	5	6
$m(\text{compd.})/\text{mg}$	15.3160	12.6067	13.7959	12.1777	11.4265	6.7699
$m(\text{fuse})/\text{mg}$	0.1201	0.1805	0.1902	0.1596	0.1308	0.1601
$\Delta T_{\text{ad}}/\text{mK}$	493.142	423.903	452.870	406.471	388.001	271.475
E_{ign}/J	0.0934	0.1432	0.1219	0.1233	0.0894	0.1113
E_{el}/J	84.7153	90.1325	84.1345	83.8227	88.9955	106.1120
$-\Delta_{\text{IBP}}U/\text{J}$	595.3837	494.4133	540.3886	476.6995	446.0220	268.1675
$-\Delta_c u^0/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	38480	38523	38503	38508	38474	38487
$-\Delta_c U^0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	9631.6	9642.3	9637.4	9638.6	9630.0	9633.3

Table 2 Standard thermodynamic quantities of corannulene at 298. 15 K.

$\Delta_c u^\circ(\text{s})/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	-38496±22
$\Delta_c U^\circ(\text{s})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-9635.5±5.4
$\Delta_c H^\circ(\text{s})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-9641.7±5.4
$\Delta_f H^\circ(\text{s})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	342.3±5.6

6回の燃焼実験の平均値として得られたものであり、不確定度は安息香酸による校正の不確定度などを加味した平均値の総合標準偏差の二倍を表しています。また計算に必要な corannulene の理想燃焼反応式を(1)に、固相 corannulene の生成反応式を(2)に示します。



気相に於ける corannulene の生成エンタルピーを得るには昇華エンタルピーを得る必要があります。これを経験的原子間ポテンシャルと X 線回折による結晶構造から計算して $\Delta_{\text{sub}}H^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 121.4$ を得ました。その結果、気相 corannulene

の標準生成エンタルピーは $\Delta_f H^\circ(\text{g})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 463.7$ となります。

他の縮合多環芳香族に対する標準生成エンタルピーの熱化学データが不足している現段階で詳細な議論を展開するのは困難ですが、以前に行った C_{60} , C_{70} の燃焼熱測定結果と幾つかの計算値とを比較すると非平面炭素骨格を有する分子の生成エンタルピーをある程度再現しうるのは $6-31\text{G}^*$ などの大きな基底関数系による *ab initio* 法か分子力場法によるもので、MNDO などの半経験的分子軌道法は実験値との乖離が著しいという傾向があります。

(清林 哲)

参考文献

清林 哲, 長野八久, 崎山 稔, 山本景祚, L. T. Scott, P-C. Cheng, 第30回記念熱測定討論会(豊中), 2 B04, (1994).

Tetsu Kiyobayashi, Yatsuhisa Nagano, Minoru Sakiyama, Kagetoshi Yamamoto, Lawrence T. Scott, Pei-Chao Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, (投稿中).