

マイクロ燃焼熱測定 of 現在

近年の非経験的分子軌道計算の著しい進歩は、ほとんどの有機分子の生成エンタルピーは、もはや実験によらずとも十分に高い精度で計算できるものと、多くの化学者に信じさせていました。しかし、炭素の安定な第3の同素体フラーレンの発見はこの空気をいっぺんに吹き飛ばすことになりました。マイクロ熱研究センターにおけるマイクロ燃焼熱測定装置の完成は、折しも我々が実験室で C_{60} の単体を手にすることができるようになったちょうどその時に当たりました。幸いに精製試料の提供を受けて、完成したばかりのマイクロ燃焼熱測定装置で燃焼熱を測定し、世界に先がけ C_{60} と C_{70} の標準生成エンタルピーを発表することができました。マイクロ熱研究センターではその後、フラーレンの部分骨格を持つコラヌレンなども手がけてきました。フラーレンの安定性の問題が、燃焼熱測定の再び注目される時代をもたらしたと言えるのかもしれません。そこで、熱測定の研究者の間でもあまり知られる機会のない、世界のマイクロ燃焼熱測定の現状について紹介しましょう。

すでに70年代にスウェーデンのルンド大学で、現在のマイクロ燃焼熱量計の原型とも言うべき熱量計が造られましたが、そのまま引き継がれることはありませんでした。現在マイクロ燃焼熱測定を行っているのは、世界で僅かに4グループしかありません。その4グループはリスボンの Instituto Superior Técnico のグループ、マルセイユの Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie のグループ、フライブルク大学のグループと、大阪大学のグループで、それぞれ独自に開発された熱量計を用いています。リスボンの熱量計は、もともとマンチェスター大学とルンド大学で共同開発された熱量計を引き継いだものです。表1にそれぞれの熱量計の特徴を比較のためマクロ熱量計の特徴と並べて掲げています。マルセイユの装置以外は等温壁型で、それぞれ燃焼熱を伝える熱媒体に、ヘリウムガス、銅ブロック、水を用いています。ヘテロ原子を含む化合物の燃焼熱測定には燃焼生成物を均一にするための回転か攪拌の機構が必要ですが、それが可能なのはリスボンとマルセイユの装置です。リスボンの装置の回転機構は現在テスト段階です。 $V(\text{bomb})$, $m(\text{BA})$, $\varepsilon(\text{calor})$, sdm はそれぞれ、燃焼室の容積、標準試料の安息香酸を燃焼させるときの質量、熱量計のエネルギー当量、エネルギー当量の平均標準偏差を示します。

マイクロ燃焼熱測定と言っても約10mgの試料を燃焼させて、数百Jの燃焼熱を発生させるのですから、現在の到達点は化学の今日的感覚からすれば「マイクロ」とは言いがたいかもしれません。しかし、従来の燃焼熱測定では1回の燃焼実験に約1gの試料を必要としていたのですから、この間の進歩はやはり大きいものがあります。

燃焼熱測定は炭化水素ならずべて二酸化炭素と水にしてしまうので、完全に燃えてくれるかぎり化合物によらず測定が可能な一方、有意な熱力学データを得るためには、4桁の測定精度を要求されます。今日市販されている最も精度の高い電子天秤が0.1 μg まで読みとることができるので、4桁の測定精度を得るためには秤量精度の点で1mgの試料が現在における限界です。マイクロ燃焼熱量計開発の現在はその極限を射程に入れつつあると言えます。

マイクロ熱研究センターでは今年3月をもって崎山稔助教授が定年退官されました。崎山先生は、当研究センターの前身である化学熱学実験施設発足時より一貫してマイクロ燃焼熱量計の開発に力を注がれてきました。燃焼試料の微小化は必然的に、燃焼熱測定には致命的な不完全燃焼の危険を増大させます。崎山先生はこれを解決するために熱量計に幾多のきめ細かい改良を重ねて来られましたが、ついには完全燃焼を助けるための内部ヒータの導入によって、この問題の根本的解決を見出されました。その結果、92年の本熱学レポートに報告されたマイクロ燃焼熱測定装置の完成に至った訳です。試料の更なる微小化は不完全燃焼の危険を益々増大させるので、崎山先生の導入されたこの技術は、1mgを目指すマイクロ燃焼熱量計の開発にとってまさにブレークスルーとなる可能性があります。

(長野八久 記)

Table 1 Characteristics of Micro-bomb Combustion Calorimeters.

	Lisboa	Freiburg	Marseille	Osaka	Macro(Osaka)
Type	isoperibol stirred gas(He)	isoperibol aneroid(Cu)	heat-flow —	isoperibol stirred water	isoperibol stirred water
Bomb Rotation	Yes ¹⁾	No	Yes	No	Yes
Thermometer	thermistor	quartz	thermopile	thermistor	thermistor
V(bomb)/cm ³	18	46	43	9	347
m(BA)/mg	20-40	50	5	20	1040
ε (calor)/J $\cdot$ K ⁻¹	1809.82	1481.04	15.964 ²⁾	1371.78	15350.0
sdm/%	0.016	0.018	0.04	0.02	0.003

1) under test

2) J $\cdot$ V⁻¹ $\cdot$ s⁻¹