

コロネンのマイクロ燃焼熱測定

多環ベンゼノイド芳香族炭化水素 (polycyclic aromatic hydrocarbons: PBAH) は石油化学, 発癌物質の研究, 星間化学などの分野で常に興味を持たれてきました。また理論物理化学においても共鳴エネルギーなどの用語に代表される芳香族性に関する議論の対象となってきました。近年の (とはいえ 10 年前ですが) フラーレンの発見はこの基本的な物理化学の概念の再検討を誘発した感があります。芳香族性という概念は, 共鳴エネルギー, 反磁性環電流, 置換

反応性など様々な観点から評されますが, いずれも直接測定や定量化が困難なこともあって議論の已むことがありません。殊に共鳴エネルギーの基礎を与える分子の標準生成エンタルピーの実験値は PBAH においてもあまり測定されていないのが実状です。その理由の一つは大量に精製することが困難であることです。故にこれら PBAH の実験データ不足を補うは, 当マイクロ熱研究センターにおいて開発されたマイクロ燃焼熱量計の面目躍如たるところです。今回は今まで測定された中で最大の PBAH たるコロネン $C_{24}H_{12}$ (図 1) 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。

購入した試料 (東京化成) には前回の化学熱学レポート (No. 15) でも示しましたように数 % の不純物を含んでいましたので, トルエンからの 5 回の再結晶の後シリカゲルカラムをトルエンを溶媒として通し, 真空中で 100°C , 2 時間乾燥しました。 ^1H NMR の測定から不純物は 0.3mol% 以下と見積もられ, これは燃焼熱測定に影響しないと判断されました。

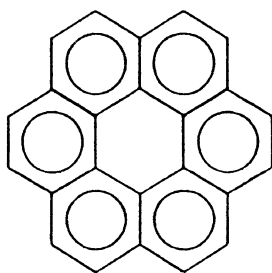


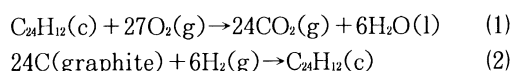
Fig.1 Coronene, $C_{24}H_{12}$

Table 1 Results of Combustion Calorimetry of Coronene. $m(\text{compd.})$: Sample mass. $m(\text{fuse})$: Mass of polyethylene fuse. ΔT_{ad} : Adiabatic temperature rise. E_{ign} : Ignition energy. E_{el} : Electric energy to the internal heater. IBP: Isothermal bomb process. $\Delta_c u^{\circ}(c)$: Standard specific energy of combustion. $\Delta_c U^{\circ}(c)$: Standard molar energy of combustion.

Exp. No.	1	2	3	4	5	6	7
$m(\text{compd.})/\text{mg}$	11.0401	14.8522	14.7080	13.8926	12.0583	17.6734	15.2305
$m(\text{fuse})/\text{mg}$	0.2998	0.2761	0.1762	0.2083	0.1752	0.2315	0.2187
$n(\text{HNO}_3)/\mu\text{mol}$	1.513	0.893	0.397	0.770	0.342	0.884	2.030
$\epsilon^1/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	0.345	0.349	0.349	0.348	0.346	0.352	0.349
$\epsilon^1/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	0.357	0.365	0.364	0.363	0.359	0.371	0.360
$T_i/^{\circ}\text{C}$	24.57993	24.58043	24.57975	24.57983	24.57882	24.49820	24.57898
$T_f/^{\circ}\text{C}$	25.01473	25.10525	25.09119	25.08074	25.06343	25.09048	25.10310
$\Delta T_c/\text{mK}$	77.03	57.52	60.01	62.28	65.89	60.25	56.54
$\Delta T_{\text{ad}}/\text{mK}$	357.77	467.29	451.42	438.63	418.72	532.03	467.59
E_{ign}/J	0.084	0.153	0.096	0.134	0.123	0.119	0.109
E_{el}/J	61.337	69.036	57.854	69.573	112.643	53.746	57.756
$-\Delta_{\text{IBP}} U/\text{J}$	429.810	572.428	561.870	532.550	462.152	676.636	584.161
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{J}$	0.090	0.053	0.024	0.046	0.020	0.053	0.121
$\Delta U_{\Sigma}/\text{J}$	0.282	0.389	0.383	0.360	0.308	0.471	0.399
$-\Delta_c u^{\circ}(c)/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	37640.6	37651.1	37619.3	37609.9	37626.4	37649.4	37655.6
$-\Delta_c U^{\circ}(c)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	11305.7	11308.8	11299.3	11296.5	11301.4	11308.3	11310.2

マイクロ燃焼熱量計は NIST の標準安息香酸 (SRM 39i) によって校正され、エネルギー等量は約 $1373 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ でした。表 1 にコロネンの燃焼熱測定結果を示します。一回の燃焼にはおよそ 15mg の試料が用いられ、不完全燃焼防止のために坩堝の下に取りつけられた内部ヒータに燃焼中 60J 程度の電気エネルギーを加えました。

表 2 に以上 7 回の測定から得られたコロネンの標準熱力学量を示します。これら諸量を得るに必要な理想燃焼反応式を(1)に、生成反応式を、(2)に示します。実験値に示された不確定度は装置の校正時の不確定度などを加味した総合標準偏差に二倍を表しています。



気相の生成エンタルピーを得るのに必要な昇華熱は幾つかの実験値と計算値の平均として得られたものです。

さてこの気相の標準生成エンタルピーをこれまでに提出されている幾つかの理論予測値と比較してみたところ次のようなことが判りました。前回の化学熱学レポート (No. 15) でも述べましたようにコラヌレンの標準生成エンタルピーを正しく予測した *ab initio*(6-31G*)/group equivalent による方法は今回も実験値に近い値を示します。また結合エネルギーの加成性を仮定し、実験値によって四種程度のパラメータを PBAH 専用に決定した additivity による方法

Table 2 Standard Thermodynamic Quantities of Coronene.

$\Delta_c u^\circ(\text{c})/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	-37636 ± 20
$\Delta_c U^\circ(\text{c})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-11304.3 ± 6.1
$\Delta_c H^\circ(\text{c})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-11311.7 ± 6.1
$\Delta_f H^\circ(\text{c})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	152.5 ± 6.9
$\Delta_{\text{sub}} H^\circ/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	142.9 ± 6.0
$\Delta_f H^\circ(\text{g})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	295.4 ± 9.1

ではコロネンの値をまともに予測できないことが判りました。Additivity による方法は六員環が一辺を共有しているような PBAH (catacondensed PBAH) の標準生成エンタルピーは比較的正しく予測するものの、コロネンのように共有辺が二つ以上になると実験値からずれてきます。もちろん、パラメータの数を増やせばいくらかでも合わせることができそうですが、抑も実験値がそれほど多くない現状ではそれは無意味です。ところが一方、結合エネルギーパラメータを二種に限定する代わりに共鳴エネルギーに比例するとされる量 (Kekulé 構造数の対数や Topological Resonance Energy など) を新たに別なパラメータとして、実験値によって各パラメータを決定する方法では今回の実験値に近い値が得られます。このことは、共鳴エネルギーが化成的に表され得ず、いわば分子全体のトポロジーに依ることを改めて示唆しています。

(清林 哲)