

炭素架橋 [14] アヌレンの燃焼熱測定

——単環の共鳴エネルギー——

「芳香族性」という言葉は大学初年度の化学教科書にでも見られる、馴染み深くまた歴史のあるものです。それら教科書で「芳香族性」として言及されるのは、Dewar らの生成エンタルピーに基づく共鳴エネルギーに始まり置換反応と付加反応の速度比や $^1\text{H-NMR}$ などで測定される反磁性磁気遮蔽効果など、様々な実験的指標です。またこれらの現象を物理的に説明すべく Hückel あたりを嚆矢としてグラフ理論の応用まで、現在までに実に様々な理論が提出されてきました。多様な実験指標の相互の関連を説明するための理論も幾つか提出されていますが、やはり一つ概念に斯くも多様な指標や説明が伴うことは、芳香族性という概念を引き合いに出して行われる議論に何らかの曖昧模糊としたものをもたらしたり、概念の強引な敷衍がなされたりする虞があります。何れにせよ概念の漠然さは実測可能な物理量の種類が限られていることと、その実験値そのものが少ないことに関連すると思われます。我々はこのような状況の中で燃焼測定を通して芳香族性をその熱力学的安定性から共鳴エネルギーなどの概念で議論するために基礎データを提供せんとするものです。

今回ここで紹介する *trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (DMDHP) ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}$, Figure 1) は以上のような状況の中で、注目に値する分子です。DMDHP はピレンと名が付いていますが架橋部分の炭素 (10b と 10c) は sp^3 混成なので共軛には関係なく、芳香族性の観点からは周縁部よりなる単環式 [14] アヌレンの一と見るができます。[14] アヌレンは周知のように、いわゆる Hückel の $[4n+2]\pi$ 電子則の $n=3$ に相当し、芳香族に分類されることになります。DMDHP におけるアヌレン環は平面で且つ結合交替していないことがわかっています。また実験的芳香族指標としては $^1\text{H-NMR}$ が測定されています。それによると架橋部のメチル基の化学シフトが実に $\delta = -4.25$ ppm と非常に大きく低磁場移動していて、 π

電子の非局在化を示しています。つまり「磁氣的指標」からは DMDHP は芳香族の要件を満たしています。「エネルギー的指標」はどうでしょうか。

試料は Victoria 大学 (Canada) の R. Mitchell 教授より提供していただきました。燃焼熱測定は、エネルギー当量を標準安息香酸 (NIST SRM 39i) で校正した微量燃焼熱量計で行いました。測定された標準燃焼エネルギーから二酸化炭素と水の生成熱などを考慮して得た DMDHP の 298.15K における標準熱力学量を Table 1 に示します。DMDHP の昇華熱は文献値などが得られなかったため、経験的な原子間ポテンシャル函数と DMDHP の X 線結晶構造を用いて計算しました。Table 1 の誤差は装置の校正時の不確定度などを加味した全標準偏差の 2 倍を表しています。

かくして得られた DMDHP の生成エンタルピーから [14] アヌレンの共鳴エネルギーに関して簡単な考察をしてみます。以下のように Dewar に倣って共鳴エネルギー E_{res} を定義します。

$$E_{\text{res}} \equiv \Delta_{\text{a}}H^{\circ}(\text{real}) - \Delta_{\text{a}}H^{\circ}(\text{ref})$$

ここで $\Delta_{\text{a}}H^{\circ}(\text{ref})$ は仮想的参照局在構造に予測される原子化エンタルピーで $\Delta_{\text{a}}H^{\circ}(\text{real})$ は

Table 1 Standard thermodynamic quantities of DMDHP at 298.15K.

* Estimated by an empirical atom-atom potential with crystal structure determined by X-ray diffraction.

$\Delta_{\text{c}}u^{\circ}(\text{c})/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	-41283 ± 17
$\Delta_{\text{c}}U^{\circ}(\text{c})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-9591.1 ± 4.0
$\Delta_{\text{c}}H^{\circ}(\text{c})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-9601.1 ± 4.0
$\Delta_{\text{f}}H^{\circ}(\text{c})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	231.2 ± 4.6
$\Delta_{\text{sub}}H^{\circ}(\text{c})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$105.1 \pm 0.9^*$
$\Delta_{\text{f}}H^{\circ}(\text{g})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	336.4 ± 4.9
$\Delta_{\text{a}}H^{\circ}(\text{g})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	16051.6 ± 9.3

Table 2 Resonance energies of benzene and DMDHP.

β : Resonance integral, $E_{\text{res}}(\text{HS})$: Resonance energy derived by Hess and Schaad, $E_{\text{res}}(\text{TR})$: Topological Resonance Energy derived by Aihara.

	benzene ([6]annulene)	DMDHP ([14]annulene)	$\frac{E_{\text{res}}(\text{DMDHP})}{E_{\text{res}}(\text{benzene})}$
$\Delta_{\text{a}}H^{\circ}(\text{real})$	5525.3	16051.6	—
$\Delta_{\text{a}}H^{\circ}(\text{ref})$	5431.0	15998.3	—
$E_{\text{res}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	94.3	53.3	0.57
$E_{\text{res}}(\text{HS})/\beta$	0.39	0.23	0.59
$E_{\text{res}}(\text{TR})/\beta'$	0.273	0.113	0.41

実際の原子化エンタルピーです。 $\Delta_{\text{a}}H^{\circ}(\text{ref})$ の計算には Dewar らの、ベンゼノイド芳香族に対する参照結合エネルギーなどを用いました。DMDHP の $\Delta_{\text{a}}H^{\circ}(\text{ref})$ の計算において架橋部分は単純アルカンの結合エネルギー（整合性のためにこれも Dewar らの値）を用いているので E_{res} には [14] アヌレンの共軛による効果のみが反映するようになっています。その結果が Table 2 です。Table 2 には比較のために [6] アヌレンと考えられるベンゼンについての値も載せてあります。DMDHP の共鳴エネルギーのベンゼンのそれに対する比は 57% となります。これを他の理論的に導かれた共鳴エネルギーによる値と比べてみると (59% と 41%)、少なくともその比に関する限りは概ね一致するようです。ただし今回は実験値が 2 点しかないので

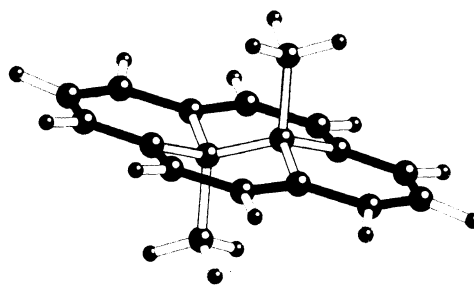


Figure 1 *trans*-10b, 10c-dimethyl-10b, 10c-dihydopyrene (DMDHP)

β や β' にエネルギーの値を当てはめることはしませんでした。

今回の実験によって初めて [14] アヌレンの一として DMDHP の生成エンタルピーが決められ、アヌレンに対する熱力学的芳香族指標としての共鳴エネルギーの基礎を漸く与えることができました。しかし定量的な議論や他の芳香族指標との整合性を考えるには、更なる実験値が必要でしょう。アヌレンのエネルギー論は緒についたばかりです。 (清林 哲)

参考文献

Tetsu Kiyobayashi, Yatsuhisa Nagano, Minoru Sakiyama and Reginald Mitchell, 14th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics (Osaka), W6-27-p03 (1996).