

アントラセンとフェナントレンの標準生成エンタルピー

多環芳香族炭化水素は、ベンゼン環の縮環の仕方によってカタ縮環とペリ縮環の2つに分類されます (Fig. 1). 前者はベンゼン環が数珠状に線形につながったもので、アントラセンやフェナントレンがこれに相当します. 後者は3つ以上のベンゼン環が互いに接して縮環しているもので、ピレンやコロネンがあります. カタ縮環芳香族炭化水素は更に、まっすぐに連なったアセン型とジグザグに連なったピセン型の2種類に分けられます. アントラセンとフェナントレンはアセン型とピセン型の芳香族炭化水素の最も小さいものとなります. ところで、アセン型とピセン型の芳香族炭化水素の化学的安定性には顕著な違いが知られています. この違いは主に両構造の共鳴エネルギーの差から説明することができます. 実際、アントラセンは2つの共鳴構造しか書けないのに、フェナントレンは4つの共鳴構造が書けるので、フェナントレンの方が安定というわけです. またアセン型芳香族炭化水素は酸化されやすく、容易にキノンを生成することも知られています.

標準生成エンタルピーは、これら縮環様式のちがいによる多環芳香族炭化水素の安定性を議論する時に最も重要な熱力学量となります. 固体 (結晶) 状態の標準生成エンタルピーは、主

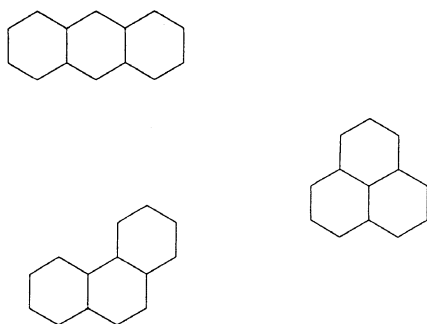


Fig. 1. Fundamental structures observed in polycyclic aromatic hydrocarbons: acene- (left top), picene- (left bottom), and peri-form (right) condensations of hexagon.

に燃焼熱測定で決められます. 熱量計自身に問題が無いとした時に、系統誤差にもっとも大きく寄与するのが、試料の純度と完全燃焼度です. 燃焼熱はアントラセンでも 7 MJ mol^{-1} にも達するので、化学熱力学の要求精度 1 kJ mol^{-1} に応えるためには、4桁の精度の測定が必要になります. したがって、試料の純度と完全燃焼度の要求は非常に厳しいものであることがわかります. Fig. 2と3は、それぞれアントラセンとフェナントレンの燃焼エンタルピーの報告値を報告年の関数として示しています. 右端の西暦2000年のデータは当研究センターによって加えられた点です. 一見して明らかな事は、報告値がそれらの誤差範囲を越えて、分散している事です. これらの点の中で、Pedleyらがデータ集 (1986年) を編纂する時に選択したのがColemanとPilcherによる値 (1966年, Fig. 1, 2の66COR/PIL)で、今日最も良く引用される値になっています. ところが、Steeleらはフェナントレンについて、水素付加反応の平衡定数がこの標準生成エンタルピー値を使ったのでは説明できない事に気付いて、1990年になってフェナントレンの燃焼熱測定を行い、ColemanとPilcherによる値から 6 kJ mol^{-1} も違う値を得ました (Fig. 2の90STE/CH1).

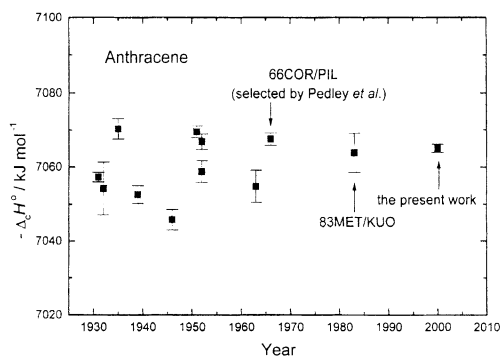


Fig. 2. Standard enthalpy of combustion of anthracene as a function of the reported year.

最近当研究センターでわずか数 mg の試料でも高精度測定できるマイクロ燃焼熱測定法が開発されました。これを使ってアントラセンとフェナントレンの燃焼熱を測定しました。幸いな事に、アントラセンとフェナントレンは帯域溶融法による高純度試料を手に入れる事ができます。測定結果は、過去の測定例の中で最も統計誤差の小さいものになっており、かつ直近の報告値と非常に良く一致しています。高精度の測定が要求される燃焼熱測定では、独立した試料と装置による複数の測定結果が一致する事によって、はじめてその値の信頼性が保証されます。今回のマイクロ燃焼熱測定によって、アントラセンとフェナントレンの結晶状態の標準生成エンタルピーはそれぞれ、 $126.7 \pm 1.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $110.4 \pm 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ となりました。これによって多環芳香族炭化水素の中で、2つの結晶の標準生成エンタルピーが、化学熱力学の要求精度で確定されました。

多環芳香族炭化水素の化学は、燃焼反応でのベンゾピレン類の生成や、星間物質の生成過程など、環境や物質進化の問題も含む多くの興味に関わっています。多環芳香族炭化水素の熱力学的安定性の予測は、これらの化学にとって幹となる部分です。したがって、燃焼熱測定の果たすべき役割も大きい分野です。ところが、多環芳香族炭化水素は環数が大きくなるにつれて、構造異性体間の単位質量当たりのエネルギー差は小さくなります。同時に、環数の増加は試料の精製と完全燃焼を難しくします。故に、環数

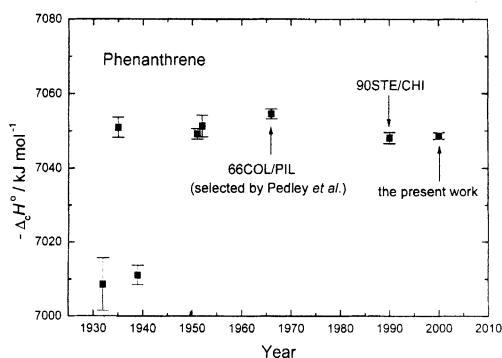


Fig. 3. Standard enthalpy of combustion of phenanthrene as a function of the reported year.

の大きい多環芳香族炭化水素のエネルギーは、今後どうしても理論計算に依存することになります。しかし、その理論計算の信頼性を高めるためには、理論的に鍵となる幾つかの化合物については、実験的に標準生成エンタルピーが確定されていなくてはなりません。実験と理論計算の本格的協力関係が可能な時代になりつつあります。

(長野八久)

発表

Y. Nagano, High-precision microcombustion calorimetry of anthracene, *J. Chem. Thermodyn.* in press.

Standard Enthalpies of Formation of Anthracene and Phenanthrene

Standard enthalpies of formation of anthracene and phenanthrene in the crystalline state were determined to be $126.7 \pm 1.1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $110.4 \pm 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectively, by means of high-precision micro-combustion calorimetry.

(by Y. Nagano)