

フェナントレンの歪エネルギー

炭素は人間にとって最も身近な純物質です。人間が直接手にした元素単体としては金属より古いでありましょう。また、炭素は多様な結合様式をとるため、大変有用な材料でもあります。フラーレンやナノチューブなどの新しい炭素結合系が今日なお発見され、それらの特異な物理的・化学的性質が注目され続けています。まさに炭素は変幻自在の元素であり、その物理化学的性質は汲み尽くせていません。当研究センターにおいても、フラーレンの大量合成が可能になった直後から、これらの新しい炭素材料の化学熱力学的研究が取り組まれてきました。化学結合論の観点からは、(1) 世界に先駆けて C_{60} 、 C_{70} の燃焼熱を測定し、これらの標準生成エンタルピーを決定し、その結果熱力学的に C_{70} が C_{60} より安定であることを明らかにしたこと (1993)、(2) 燃焼熱測定によって、フラーレンの基本構造である 5 員環の周りを 6 員環が取り囲む構造をもつ多環芳香族炭化水素コラヌレンの標準生成エンタルピーを決定し、それからフラーレンのもつ歪エネルギーを評価したこと (1995)、(3) フラーレンが効率よく生成する条件で造られた煤が、グラファイトよりむしろフラーレンに近い大きな燃焼熱を与えることを明らかにし、グラファイトとは異なるフラーレン煤と呼ぶべきものであることを示したこと (1995)、は当研究センターからの貢献として特筆されるべきことと思われます。

さすがにグラファイトの物理化学的性質ならもうよく分かっているだろうと思われるかもしれませんが、あにはからんやここにもホットな話題がたくさんあります。グラファイトシート 1 枚だけを剥がしとると、自分でくると巻いたロール紙のような構造になると考えられています。比較的小さいシート片はグラフェンリボンと呼ばれていて、エッジの部分はジグザグ型とアームチェア型の 2 種類の構造をとります。グラフェンリボンはこのエッジの違いによってフェルミレベルの状態密度が大きく異なると考えられています。実際のグラフェンリボンでは、エッジの部分は水素などで化学的に修飾されるので、この誘起効果によっても電子状態は影響を受けます。また、アームチェア型エッジでは隣り合った炭素に結合した修飾基は互いに立体障害をもたらす、グラファイトシートの平面性を壊す要因になります。この立体障害は、フェナントレン分子のベイ領域にある 4, 5-水素の立体障害として古くから知られているものと同じです。実際にフェナントレン分子の骨格はこの立体障害のために平面でない構造になっています。

フェナントレン分子の分子内立体障害の大きさは、歪エネルギーとして表すことができます。すなわち、4, 5-水素が頭をつき合わせている実際の電子状態と、4, 5-水素の原子間に相互作用が無いと仮定した電子状態のエネルギー差

Table 1. Thermodynamic quantities of PAHs at 298.15 K.

	$\Delta_f H^\circ(1/\text{cr}) / \text{kJ mol}^{-1}$		$\Delta_{\text{cr}} H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$		$\Delta_f H^\circ(\text{g}) / \text{kJ mol}^{-1}$	
Benzene	48.95	± 0.54	33.83	± 0.068	82.78	± 0.54
Naphthalene	77.90	± 1.2	72.6	± 0.6	150.5	± 1.34
Phenanthrene	110.4	± 1.0	91.3	± 2.7	201.7	± 2.9
Anthracene	126.7	± 1.1	103.4	± 2.7	230.1	± 2.9
Pyrene	125.49	± 1.24	100.2	± 3.6	225.7	± 3.8

を歪エネルギーとします。後者は平面分子になります。この歪のために、4, 5-水素は化学的に活性であると考えられ、今から 50 年近く前に無水 HF 溶液中での H-D 交換反応の速度から、この立体障害のもたらす自由エネルギー差がおよそ 6 kJ mol^{-1} と推定されました。これが現在までフェナントレンの歪エネルギーの大きさについて、唯一の実験値となっていました。上に述べたように、この歪は多環芳香族炭化水素に限らず sp^2 炭素系のエッジに普遍的に現れるものであり、またトータルの歪エネルギーの大きさはエッジの長さに比例して積算されと考えられます。したがって、フェナントレンの歪エネルギーの大きさを確定することは、エッジの効果が顕著に現れるナノスケールの sp^2 炭素系の立体構造、電子構造を考えるためにも必要なことです。

当センターでは最近、独自に開発を進めてきたマイクロ燃焼熱量計の高精度化に成功し、わずか数 mg の試料でも g 単位の試料を燃焼させる従来型に引けを取らない測定精度を達成しました。これによって、一連の多環芳香族炭化水素の精密燃焼熱測定が行なわれました。その結果、フェナントレンの標準生成エンタルピーは従来広く採用されてきた Pedley らの推奨値より 6 kJ mol^{-1} も小さいことが明らかになりました。フェナントレンの標準生成エンタルピーが確定できたことから、これまでに確定できた一連の多環芳香族炭化水素の標準生成エンタルピーの値に基づいて、フェナントレンの歪エネ

ルギーを評価することがようやく可能になりました。

その方法は以下のとおりです。まず多環芳香族炭化水素の中から最も信頼性の高い熱力学データをもつと思われる 5 つの化合物を選び出します。それらを表 1 に示します。この中で歪のある化合物はフェナントレンだけです。これらの熱力学データと化合物の基準振動をもとに、それらの化合物の原子化エネルギー (Electronic Atomization Energy) E_{atom} を導出します。一方、 E_{atom} の理論値 $E_{\text{atom}}^{\text{T}}$ を $E_{\text{atom}}^{\text{T}} = n_{\text{CC}}E_{\text{CC}} + n_{\text{CH}}E_{\text{CH}} + TRE\beta$ で定義します。ここで、 n_{CC} , n_{CH} は化合物内の CC 結合数, CH 結合数, E_{CC} , E_{CH} は CC 結合エネルギー, CH 結合エネルギー, $TRE\beta$ はグラフ理論による共鳴エネルギーです。パラメータ E_{CC} , E_{CH} , β はベンゼン, アントラセン, ピレンの E_{atom} の値を使って決定します。この E_{CC} , E_{CH} , β を使って、ナフタレンの $E_{\text{atom}}^{\text{T}}$ を計算すると E_{atom} に完全に一致しますが、フェナントレンは 4.9 kJ mol^{-1} だけ小さくなります。これがまさしくフェナントレンの歪エネルギーということになります。計算に用いた熱力学データの不確かさから最終的に、その大きさは $(4.9 \pm 2.8) \text{ kJ mol}^{-1}$ と決定されました。

(長野八久)

発表

Y. Nagano, M. Nakano, *J. Chem. Thermodyn.*, **35**, 1403 (2003).

Strain Energy of Phenanthrene

The strain energy of phenanthrene was derived to be $(4.9 \pm 2.8) \text{ kJ mol}^{-1}$, on the basis of the latest standard enthalpies of formation of polycyclic aromatic hydrocarbons.

(by Y. Nagano)