

初心者のためのカロリメトリー

X. 反応カロリメトリー (2) 化学物質のエネルギー論

崎山 稔*

1. はじめに

反応カロリメトリーの目標は前回¹⁾で述べた標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$ の決定であって、その目的の一つは熱容量測定によって決定されるエントロピーと組み合わせ、標準生成ギブスエネルギー $\Delta_f G^\circ$ を導き、化学反応の自発性を調べ、熱力学的平衡定数を求めることである。ここで $\Delta_f G^\circ$ は式: $\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T\Delta_f S^\circ$ で定義される量で、 $\Delta_f S^\circ$ は標準生成エントロピーといい、基準状態の元素からの生成反応における S° の変化である。もう一つの目的は、 $\Delta_f H^\circ$ が基準状態の元素を基準にした物質の相対的なエンタルピー値である点に着目して、化学物質のエネルギー的安定性を調べることである。特に、気体状態の標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ(g)$ から導かれる原子化エンタルピー $\Delta_a H^\circ$ は、気体の標準状態として分子間相互作用が存在しない仮想的な理想気体の状態を撰択しているので、原子を基準にした個々の分子の分子内エネルギーの尺度となる。

2. 有機エネルギー論

2.1 結合および原子団エネルギースキーム

原子化エンタルピー $\Delta_a H^\circ$ は、例えばメタンについては、反応: $\text{CH}_4(g) = \text{C}(g) + 4\text{H}(g)$ に対する標準反応エンタルピーであって、各化学種の $\Delta_f H^\circ(g)$ (通常、298.15 K の値) から算出される。左辺の物質が常温で固体、液体の場合には、夫々の状態の $\Delta_f H^\circ$ に標準昇華エンタルピー $\Delta_{\text{sub}} H^\circ$, 標準蒸発エンタルピー $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ を加えて $\Delta_f H^\circ(g)$ を求める。

上記反応の主要な内容はメタン分子の4本のC-H結合の開裂による気体原子の生成であり、その ΔH は各C-H結合を切断するのに要するエネルギーの4倍に対応すると考えられる。こうして、二原子分子や同等なX-Y結合から成る XY_n 型分子について、 $\Delta_a H^\circ$ から結合の強さの尺度としての結合エネルギー $E(\text{X}-\text{Y})$ が直

接に算出される。

次にプロパン分子の原子化反応: $\text{C}_3\text{H}_8(g) = 3\text{C}(g) + 8\text{H}(g)$, を考えると、この反応の内容は2個の等価なC-C結合と8本(2種類の)C-H結合の開裂による気体原子の生成で、 $\Delta_a H^\circ$ という一つの量から3個の結合エネルギーを一義的に決めることはできない。そこで、更に、飽和炭化水素については各結合がどの分子のどの部分に存在しても $\Delta_a H^\circ$ に対して同じ大きさの寄与をするという転用性 (transferability) の仮定をおき、すでに導入した加成性 (additivity) の仮定に基づいて、非環状飽和炭化水素の $\Delta_a H^\circ$ の経験的な解析の結果、 $\Delta_a H^\circ$ が結合間の相互作用を考慮した次式によって精度よく表わされることが、Allen²⁾によって示された。

$$\Delta_a H^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = (n-1)B(\text{C}-\text{C}) + (2n+2)B(\text{C}-\text{H}) + \left[N_p - 6 + \frac{N_s}{2}\right]\Gamma_{\text{CCC}} + (N_t + 4N_q)\Delta_{\text{CCC}} - m[S], \quad (1)$$

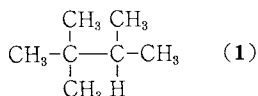
ここで、 N_p , N_s は夫々、一級および二級C-H結合 ($-\text{CH}_3$ および $>\text{CH}_2$ のC-H結合) の数、 N_t と N_q は

夫々、三級および四級C原子 ($\text{H}-\underset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}$ と $\text{C}-\underset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{C}$ の中

心C原子) の数、 m は1,4-ゴース相互作用対 [1個当りの寄与 $[S]$, これについては2.2.1で説明する] の数である。 $B(\text{C}-\text{C})$ と $B(\text{C}-\text{H})$ は夫々の結合の実効結合エネルギー項 (effective bond energy term) で、 Γ_{CCC} は隣接結合間の相互作用の寄与 P_1 ($\text{H}-\underset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}$), P_2 ($\text{H}-\underset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}$), P_3 ($\text{C}-\underset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}$) によって、 $\Gamma_{\text{CCC}} = P_1 - 2P_2 + P_3$ で定義される量であり、 Δ は三個の隣接C-C結合 ($\text{C}-\underset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}$) 間の相互作用の寄与である。上記の $B(\text{C}-\text{C})$ と $B(\text{C}-\text{H})$ は本来の結合エネルギー項 $E(\text{C}-\text{C})$, $E(\text{C}-\text{H})$ と P_1, P_2, P_3 を用いて、 $B(\text{C}-\text{C}) = E(\text{C}-\text{C}) - 3P_1 + 6P_2$, $B(\text{C}-\text{H}) = E(\text{C}-\text{H}) - (3/2)P_1$ で定義される。

一例として2,2,3-トリメチルブタン(1)をとると、その $\Delta_a H^\circ$ は $\Delta_a H^\circ = 6E(\text{C}-\text{C}) + 16E(\text{C}-\text{H}) + 15P_1$

*大阪大学理学部化学熱学実験施設: 豊中市待兼山町1-1 〒560



+18P₂+9P₃+5Δ-4[S]で表わされる(各項の係数は上の構造式を用いて数えれば得られる)。一方、n=7, N_p=15, N_s=0, N_t=1, N_q=1であるから、式(1)からはΔ_aH°=6B(C-C)+16B(C-H)+9Γ_{CCC}+5Δ_{CCC}-4[S]となるが、両式は等価である。右辺に、B(C-C)=32987 kJ・mol⁻¹, B(C-H)=41547 kJ・mol⁻¹, Γ_{CCC}=10.79 kJ・mol⁻¹, Δ_{CCC}=-230 kJ・mol⁻¹, [S]=251 kJ・mol⁻¹を代入すると、Δ_aH°=87023 kJ・mol⁻¹となり、実測値8697.6 kJ・mol⁻¹をよく再現する。

Δ_aH°とΔ_fH°(g)の関係は、飽和炭化水素C_nH_{2n+2}については、

$$\Delta_a H^\circ = -\Delta_f H^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}, \text{g}) + n\Delta_f H^\circ(\text{C}, \text{g}) + (2n+2)\Delta_f H^\circ(\text{H}, \text{g}) \quad (2)$$

となる。CとHの原子価を考慮して、Δ_aH°に関する実効結合エネルギー項B(C-C)_aとB(C-H)_aを、

$$B(\text{C}-\text{C})_a = -B(\text{C}-\text{C})_f + (1/2)\Delta_f H^\circ(\text{C}, \text{g}) \quad (3)$$

$$B(\text{C}-\text{H})_a = -B(\text{C}-\text{H})_f + (1/4)\Delta_f H^\circ(\text{C}, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}, \text{g}) \quad (4)$$

とにおいて、Δ_fH°(g)に関する結合寄与項B(C-C)_f, B(C-H)_fを定義すると、Δ_fH°(g)に対しても、Δ_aH°の場合と同様な結合寄与スキームを作ることができる³⁾, Γ_{CCC}とΔ_{CCC}はΔ_aH°に対するものと絶対値は等しく、符号が反対である。

Laidler⁴⁾のスキームは、Δ_aH°をC-C結合とC-H結合の寄与の和で表わす点では上記のものと同じであるが、今度はC-H結合を一級(>CH₃)、二級(>CH₂)、三級(>CH)の三種に分類し、Δ_aH°に対して異なる大きさの寄与をすると考える。従って、飽和炭化水素C_nH_{2n+2}のΔ_aH°はN_p, N_s, N_tを夫々、一級、二級、三級C-H結合の数とし、E(C-H)_x[x=p, s, t]を各C-H結合の寄与として、次式で表わす。

$$\Delta_a H^\circ = (n-1)E(\text{C}-\text{C}) + N_p E(\text{C}-\text{H})_p + N_s E(\text{C}-\text{H})_s + N_t E(\text{C}-\text{H})_t - m[S] \quad (5)$$

BensonとBuss⁵⁾は飽和炭化水素が-CH₃, >CH₂, >CH, >C<の四種の原子団から成ることに着目し、これらのΔ_aH°への寄与を夫々、[C-(C)(H)₃], [C-(C)₂(H)₂], [C-(C)₃(H)], [C-(C)₄]と表わした。

$$\begin{aligned} \Delta_a H^\circ = & N(\text{CH}_3)[\text{C}-(\text{C})(\text{H})_3] \\ & + N(\text{CH}_2)[\text{C}-(\text{C})_2(\text{H})_2] \\ & + N(\text{CH})[\text{C}-(\text{C})_3(\text{H})] \\ & + N(\text{C})[\text{C}-(\text{C})_4] - m[S] \end{aligned} \quad (6)$$

ここで、N(X)[X=CH₃, CH₂, CH, C]は原子団Xの数である。

これまでのべた三つのスキームはいずれも[S]を除けば4個のパラメーターによってΔ_aH°を表わすものであり、Δ_aH°に関する各スキームの項の間には次の関係が成り立つ³⁾。

$$\begin{aligned} [\text{C}-(\text{C})(\text{H})_3] &= (1/2)E(\text{C}-\text{C}) + 3E(\text{C}-\text{H})_p \\ &= (1/2)B(\text{C}-\text{C}) + 3B(\text{C}-\text{H}) \\ [\text{C}-(\text{C})_2(\text{H})_2] &= (1/2)E(\text{C}-\text{C}) + 2E(\text{C}-\text{H})_s \\ &= B(\text{C}-\text{C}) + 2B(\text{C}-\text{H}) + \Gamma_{\text{CCC}} \\ [\text{C}-(\text{C})_3(\text{H})] &= (1/2)E(\text{C}-\text{C}) + E(\text{C}-\text{H})_t \\ &= (3/2)B(\text{C}-\text{C}) + B(\text{C}-\text{H}) \\ &\quad + 3\Gamma_{\text{CCC}} + \Delta_{\text{CCC}} \\ [\text{C}-(\text{C})_4] &= 2E(\text{C}-\text{C}) \\ &= 2B(\text{C}-\text{C}) + 6\Gamma_{\text{CCC}} + 4\Delta_{\text{CCC}} \end{aligned} \quad (7)$$

従って、三つのスキームの各項に対して、互いに矛盾しない数値を与えることができる。これらの値を用いる限り、いずれのスキームを用いてもΔ_aH°の計算値に差はない。これらの数値を用い、[S]=25 kJ・mol⁻¹とにおいて、C₃からC₃₂に至る飽和炭化水素42種についてΔ_aH°を計算し、実測値と比較した所、平均のずれは28 kJ・mol⁻¹であった。因みに、Δ_aH°は4000~38000 kJ・mol⁻¹の範囲にある。

これまでは説明の便宜上、飽和炭化水素を例にとったが、各スキームは、もちろん他の化合物にも適用可能で、種々の結合、原子団の寄与値が決定されている³⁾。

298.15Kの原子化反応には、全結合の開裂以外に、分子の並進、回転、振動運動(零点振動を含む)の消失、右辺の原子の並進運動の生成、標準状態圧力の下での体積増加の仕事の寄与までもが含まれるので、Δ_aH°を結合エネルギーの和とみなすことは一種の近似である。従って、議論を厳密に進めるには、温度を0Kまで下げ、更に零点振動の寄与をΔ_aH°(0K) [=Δ_aU°(0K)]から除去したものについて、結合乃至は原子団の加成性を調べなければならない。C₁からC₆までの直鎖炭化水素分子についてこのような検討が行なわれた結果、加成性に基づく計算値と実測値の合致の程度はΔ_aH°(298.15K), Δ_aH°(0K), 零点振動の補正を施したΔ_aH°(0K)のどれをとっても、ほぼ同じで、転用性と加成性の仮定に基づく限り、Δ_aH°(298.15K)を採用しても差しつかえないことが示された^{3, 6)}。

むしろ重要なのは、各スキームの本質的に経験的な性

格である。即ち、各スキームの寄与項は一つの分子について必要な数の項の和をとることで $\Delta_a H^\circ$ が精度よく算出されるよう決められた量で、それ自体の物理的意味はそれ以上のものではない。しかし、各寄与値が多数の実測値から決められるのは強味であって、それを用いて算出した $\Delta_a H^\circ$ や $\Delta_f H^\circ(g)$ の値は信頼性が高い。これらの量はすべての物質について実測されているわけではないので、このことは大きい意味がある。

2.2 (不)安定化エネルギー

分子内に何らかの安定化要因(π 電子の非局在化など)あるいは不安定化要因(環の歪など)をふくむ分子のエネルギーを、それらの要因を含まない仮想的分子(基準構造という)と比較して、そのエネルギー差を、前者の場合は安定化エネルギー、後者の場合は不安定化エネルギーという。いずれも正の量である。(不)安定化エネルギーの大きさは、安定化エネルギー E_s ならば、

$$E_s = \Delta_a H^\circ(\text{obs}) - \Delta_a H^\circ(\text{ref}) \quad (8)$$

$$= \Delta_f H^\circ(\text{ref}, g) - \Delta_f H^\circ(\text{obs}, g) \quad (9)$$

で表わされる。不安定化エネルギー E_{ds} は右辺各項の符が逆になる。ここで、ref は基準構造を表わし、 $\Delta_a H^\circ(\text{ref})$ あるいは $\Delta_f H^\circ(\text{ref}, g)$ は加成性に基づくスキームで算出するが、(不)安定化エネルギーの有用性が基準構造のとり方、換言すればスキームの選択、に依存する例を 2.2.3 で見るであろう。

2.2.1 1,4-ゴースュ相互作用

ブタン分子の C_2-C_3 結合を軸とする分子内部回転のポテンシャル曲線は、定性的に Fig.1 に示すように、 $\theta = 0^\circ$ のトランス配座(trans conformation)、 120° と 240° の2つのゴースュ(gauche)配座でエネルギーの極小を示す。トランス配座はゴースュ配座より安定で、トランスとゴースュのエネルギー差を1,4-ゴースュ相互

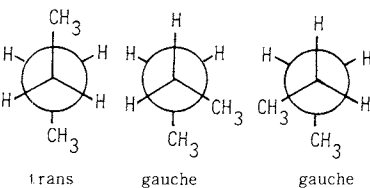
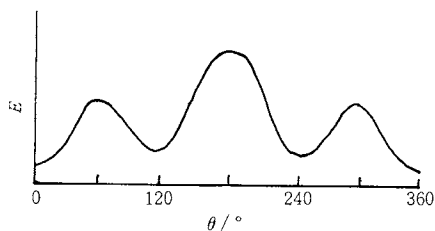
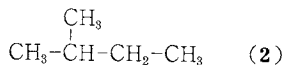


Fig. 1 Internal rotation energy and Newman projections of butane molecule.

作用エネルギー[S]という、このエネルギー差は、ゴースュ配座では、 C_1 と C_4 のメチル基の各1個のH原子間の距離が減少し、 $H \cdots H$ 間の反撓相互作用が増加するために生じたものである。ブタンの場合には、常温では大部分の分子はトランス配座をとり、この相互作用を考慮する必要はない。しかし、2-メチルブタン(2)の場合に



は、Fig.2(a)に示すように、少なくとも一組のメチル基が1,4-ゴースュ相互作用をすることを避けることができない。従ってこの分子は1,4-ゴースュ相互作用の数 m は1をとる。2.1で例示した2,2,3-トリメチルブタンの場合、とり得る配座はFig.2(b)の一種類だけで、 $m=4$ となる。

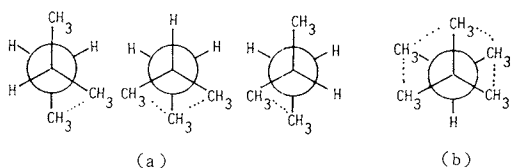
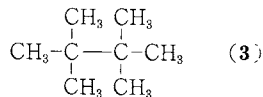


Fig. 2 Newman projections of (a) 2-methylbutane and (b) 2,2,3-trimethylbutane.

1,4-ゴースュ相互作用の大きさ[S]は、この相互作用の影響が比較的軽微な飽和鎖状炭化水素では、結合(または原子団)寄与項の和と $\Delta_a H^\circ$ の実測値の比較から、 $[S] = 2.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.6 \text{ kcal}_{\text{th}} \text{ mol}^{-1}$ とすれば良いことがわかっている。しかし、この値を用いてメチル基が混み合って存在する分子、例えば2,2,3,3-テトラメチルブタン(3)の $\Delta_a H^\circ$ を算出すると、実測値より 143 kJ



$\cdot \text{mol}^{-1}$ も大きい値しか得られない。メチル基の混み合いの程度に応じて、[S]に異なる値を与えることが望ましく、例えば Skinner が提案した方法⁷⁾を採用すれば計算値と実測値の一致は向上する。

2.2.2 環状分子の歪エネルギー

炭素原子が他の原子と一重の共有結合を形成する時の原子価角は $109^\circ 28'$ (いわゆる四面体角)である。所が、シクロプロパン分子 $[\text{CH}_2]_3$ では、C原子から成る骨格が正三角形(正確にはやや外側にふくらんでいる)で、C-C-C 原子価角は上記の値から著しくずれ、これが不安定化エネルギーの原因となる(環の歪エネルギー)、飽和環状炭化水素 $[\text{CH}_2]_n$ について、歪エネルギーは式(9)から、 C_3 ($115.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 以下同じ)、 C_4

(109.2), C_6 (25.9)と n の増加と共に減少し, $n=6$ では C_6 (0.4)と最小になり, あと, C_7 (25.1), C_8 (39.3), C_9 (51.0), C_{10} (57.0)と増加したあと, 小さい増減をくり返すようになる。

分子内に複数の環をふくむ多環状化合物についても, 環の歪エネルギーが見積もられているが, 例えば, ビシクロ(1.1.0)ペンタン(4)とスピロペンタン(5)の歪エネルギーは夫々, $273 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と $268 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ で, シクロプロパンの歪エネルギーの2倍($230 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)に近い。



(4)



(5)

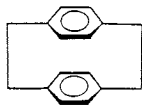
また, キューバン(6)の歪エネルギーは $681 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ で, シクロブタンのその6倍($665 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)に近い。



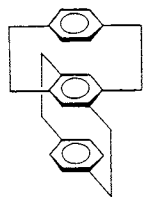
(6)

このように多環状分子の歪エネルギーは単位環の歪エネルギーの和で近似的に表わせる⁹⁾。

シクロファンはベンゼン環を環の一員とする大環状炭化水素で, [2.2]パラシクロファンは, 2個のベンゼン環を, それぞれの1と4の位置で, 2本の $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 橋で結んでできる化合物である。



(7)



(8)

[2.2]パラシクロファンの2層体(7)と3層体(8)の分子構造は極めて特異である。まず, 2層体の二つのベンゼン環と3層体の上下のベンゼン環は分子の中心から外向きに力が加わったかのように, 舟型に変形している。3層体の中間のベンゼン環は上下からひっぱられたかのように, ねじれた形に変形している。いずれも, 平面構造から著しくずれている。周知のように, ベンゼン環の芳香族的安定化(共鳴安定化)はベンゼン環が平面である時に最もよく発揮される。その安定化を一部犠牲にしてまで環を変形させる原因は, 対面するベンゼン環の π 電子間の空間を通しての強い反掩相互作用であると考えられている。事実, 二つのベンゼン環の間の距離は, 最長部でも 309 pm で, グラファイトの層間距離 335 pm より

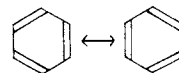
もかなり小さい。環の変形の他にも, 架橋の CH_2-CH_2 結合の伸長など, より小さい異常が各所に見出される。

筆者らが実験的に見積った歪エネルギーは, 2層体が $126 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 3層体が $252 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ で, 後者は前者の2倍である⁸⁾。この見積りにおいて, 基準構造の $\Delta_f H^\circ(\text{g})$ として, 実在のすべてのアルキルベンゼンの $\Delta_f H^\circ(\text{g})$ の実測値を $\pm 4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以内で再現しうることが確認されている Benson-Buss の原子相寄与スキームによる値⁹⁾を用い, 歪エネルギーを 298.15 K での基準構造との内部エネルギー差として求めるための補正(2層体で RT , 3層体で $2RT$)を行ない⁹⁾, 3層体の中央環の2組のメチレン基間オルト相互作用(反掩)も考慮した(上記のスキームの寄与項には共鳴エネルギーの寄与が含まれていることに注意)。

歪エネルギーを分子構造の異常個所と結びつけ, 各種異常の数を両分子について数え上げ, 上記の1:2の歪エネルギーの比とつき合わせると, 3層体の中央環の歪エネルギーへの寄与(共鳴エネルギーの減少分)が, その他の舟型環1個の寄与の2倍程度の大きさになると推定される。

2.2.3 共鳴エネルギー

Pauling はベンゼンで代表される芳香族炭化水素が示す不飽和炭化水素としては特別な安定性が, ベンゼンで云えば, 二つの Kekulé 構造の間の共鳴(resonance):

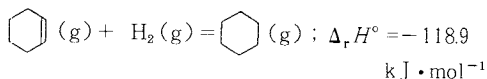
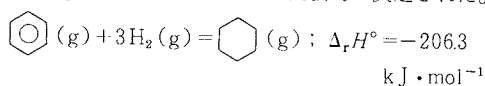


によって生じるためと考え¹⁰⁾, Kekulé 構造を基準とするエネルギーの低下分を共鳴エネルギーと名付けた。ベンゼン分子の骨格の正六角形は上記の共鳴によってうまく説明できる。

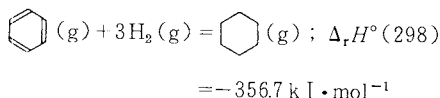
Pauling と Sherman¹¹⁾は, Kekulé 構造のベンゼンの $\Delta_a H^\circ$ をメタンの $\Delta_a H^\circ$ から求めた $E(\text{C}-\text{H})$, 鉛状飽和炭化水素の $\Delta_a H^\circ$ から求めた $E(\text{C}-\text{C})$, エチレンの $\Delta_a H^\circ$ から求めた $E(\text{C}=\text{C})$ を用いて, 式: $\Delta_a H^\circ(\text{Kekulé}) = 6E(\text{C}-\text{H}) + 3E(\text{C}-\text{C}) + 3E(\text{C}=\text{C})$ によって計算し, 実験値と比較して, ベンゼンの共鳴エネルギーを $156 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($=37.3 \text{ kcal}_{\text{th}} \text{ mol}^{-1}$)と求めた。Klagas¹²⁾と Franklin¹³⁾は共鳴安定化をうけない化合物の気体の燃焼エンタルピー $\Delta_c H^\circ(\text{g}, 298)$ に対する結合寄与スキームを作り, これを用いて計算した $\Delta_c H^\circ(\text{g}, 298)$ と実測値と比較して, 夫々 $151 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($=36.0 \text{ kcal}_{\text{th}} \text{ mol}^{-1}$), $152 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($=36.4 \text{ kcal}_{\text{th}} \text{ mol}^{-1}$)と求めているが, これらは, 前記の Pauling-Sherman の方法と比較して, 気体分子のエネルギーを気体原子を基準に見積るか, $\text{CO}_2(\text{g})$ と $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ を基準に見積るかの

違いがあるだけで、本質的な差はない。

ベンゼンの共鳴エネルギーは水素化反応の $\Delta_r H^\circ(298)$ からも見積られている。ベンゼンとシクロヘキサンの水素化反応の $\Delta_r H^\circ(298)$ は次のように実験的に決定された。



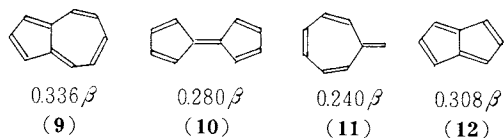
ベンゼンの基準構造として Kekulé 構造に対応するシクロヘキサトリエン分子を考えると、それを水素化して上記の反応と同様にシクロヘキサンに変える反応の $\Delta_r H^\circ(298)$ はシクロヘキサンの $\Delta_r H^\circ(298)$ の3倍に等しいと考えられる。すなわち、



ベンゼンの値とこの値との差: $150.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ がベンゼンの共鳴エネルギーである。この方法も $\Delta_r H^\circ(298)$ を $\Delta_r H^\circ(298)$ を用いて表現すれば、式(9)に基づく方法と本質的に同一であることがわかる。いずれの方法も $150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\approx 36 \text{ kcal}_{\text{th}} \text{ mol}^{-1}$) の値となる。1,3-ブタジエンの同様に求めた値は $146 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ である¹⁴⁾。

これらの方法は、エチレンやシクロヘキセンのような孤立した C=C 結合を基準に考える点では、理論上の Hückel 分子軌道(MO)法における π 電子の非局在化エネルギーと軌を一にする。Hückel MO法は分子から π 電子のみを取り除いた荷電分子骨格と電子との相互作用で分子を再形成する際の全エネルギーの変化(全 π 電子エネルギー) E_π を分子軌道法に基づいて、大胆な仮定を導入して求めるものである。ベンゼンの E_π は各電子の軌道エネルギーの和として、 $E_\pi(\text{ベンゼン}) = 6\alpha + 8\beta$ 。ここで α はクーロン積分、 β は交換積分で、共に負の量であるが、Hückel 法では数字を決めずパラメーターとして取扱う。エチレンの場合は、 $E_\pi(\text{エチレン}) = 2\alpha + 2\beta$ となり、ベンゼンの非局在化エネルギー DE は $DE = E_\pi(\text{ベンゼン}) - 3E_\pi(\text{エチレン}) = 2\beta$ となる。1,3-ブタジエンの DE は 0.47β である。ナフタレン、アントラセンを始めとする多くのベンゼン系芳香族化合物の非局在化エネルギーは環の数の増加と共に絶対値が増大し、 π 電子1個当りの DE (DE per electron: $DEPE$) も相当の大きさとなる。 DE は共鳴エネルギーと同一視され¹⁶⁾、芳香族性の有無を判断するのに役立つ指数とみな

されて来た。しかし、この認識はやがていろいろの点で破綻を示すようになった。ベンゼンと同じ様に環状共役炭化水素ではあるが、例えば下に示す奇数員環の化



合物(9~12)は $DEPE$ がかなり大きい。アズレン(9)以外は安定でない。単環の(偶数員)共役炭化水素 ([CH=CH]_n ; $[n/2]$ アヌレン)も、 n が大になれば芳香族的安定性がほとんど認められないのに $DEPE$ がかなり大きい。これらはその様な破綻の顕著な例である。この為、非局在化エネルギーと同一視された共鳴エネルギーは芳香族性を評価するための指数として見捨てられ、忘れようとしていた。このような状態を打開して、共鳴エネルギーを正しい形で復活させたのは Dewar である¹⁶⁾。

Dewar はまず、 π 結合に関与する電子をその他の電子(コア電子と σ 結合に関与する電子)から分離して、それだけを対象とする半経験的な自己無撞着分子軌道(MO)法の開発を行なった。一般に MO法では、エネルギーの原点を核と電子が相互作用せずに存在する状態(互いに無限遠に離れた状態)にとって、分子のエネルギー $E(<0)$ を求める。 E は π 電子以外の電子を核と相互作用させて分子の骨格を形成する時のエネルギーの変化 $E_\sigma(<0)$ と次に π 電子を作用させて分子を完成させる時のエネルギーの変化 $E_\pi(<0)$ の和である(HMO法と E_π と同じ)。

$$E = E_\sigma + E_\pi \quad (10)$$

次に核と電子を相互作用させて原子を生成する際のエネルギーの変化を $E_a(<0)$ とし、分子を原子に分解する

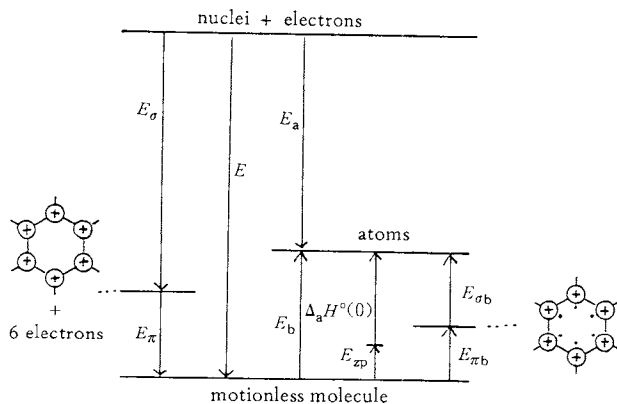


Fig. 3 Energy diagram for semiempirical MO method of Dewar.

時のエネルギー変化を $E_b (>0)$ とすれば,

$$E = E_a - E_b \quad (11)$$

と書ける。更に E_b は π 結合を開裂させるために必要な π 結合エネルギー $-E_{\pi b} (>0)$ と σ 結合を切るための σ 結合エネルギー $-E_{\sigma b} (>0)$ の和である。

$$E_b = E_{\pi b} + E_{\sigma b} \quad (12)$$

E_b は 0K にある静止分子を等温的に気体原子に分解する時のエネルギーで, 0K の原子化エンタルピー $-\Delta_a H^\circ (= \Delta_a U^\circ)$ との間に分子内振動の零点振動 E_{zp} だけの差がある。

$$E_b = \Delta_a H^\circ (0K) + E_{zp} \quad (13)$$

$E_{\sigma b}$ は芳香族分子における C-C (σ) 結合エネルギー $-E_{CC}$ と C-H 結合エネルギー $-E_{CH}$ の代数和として表わす。

$$E_{\sigma b} = N_{C-C} E_{CC} + N_H E_{CH} \quad (14)$$

ここで, N_{C-C} は C-C 結合の数, N_H は C-H 結合の数である。

分子に $E_{\pi b}$ だけのエネルギーを与えて π 結合だけ切断した状態は Fig. 3 に模式的に画いてあるが, これを π 電子以外の電子を核と相互作用させて生じる状態と比較することによって, E_π と $E_{\pi b}$ の関係が次のように導かれる。

$$E_{\pi b} = -E_\pi - n(W_p) - E_{cr} \quad (15)$$

ここで, $-W_p$ は原子価状態 (Valence state) にある C 原子のイオン化ポテンシャルで, 過程: $C(sp^2) \rightarrow C(sp^2)^+ + e$ のエネルギー変化に等しい。 E_{cr} は正荷電した C 原子のコア間静電反発エネルギー, n は π 電子数で, 例示したベンゼンでは 6 である。Dewar の π 電子近似の MO 法は $E_{\pi b}$ を上の式 (15) で計算するもので, これと $E_{\sigma b}$ から E_b が求められる。原子化エンタルピーの実測値は多くの場合, 298.15K の値しか知られていない。これと E_b の関係は,

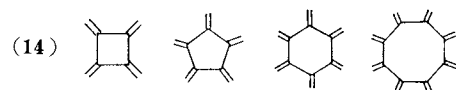
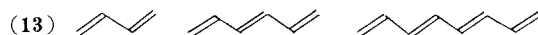
$$\Delta_a H^\circ (298) = E_b - E_{zp} + \int_0^{298.15} \{C_p (\text{molecule}) - \sum C_p (\text{atom})\} dT \quad (16)$$

で与えられる。 E_b を $E_{\pi b}$ と $E_{\sigma b}$ に分け, 式 (16) の第 2 項, 第 3 項を $E_{\sigma b}$ と合体して実効 σ 結合エネルギー $-D$ に吸収し, その和として $E_{\pi b}$ 以外の部分を表わす。

$$\Delta_a H^\circ (298) = N_{C-C} D_{CC} (r) + N_H D_{CH} + E_{\pi b} \quad (17)$$

ここで, D_{CH} は一定とするが, D_{CC} は最終的には C-C 距離 r の関数として扱っている。Dewar はベンゼンから始めて, 最大 5 個までの縮合ベンゼン環から成る 11 個の化合物の $\Delta_a H^\circ (298)$ の実測値を再現するよう, 式 (17) に基づいて D_{CH} の値と $D_{CC} (r)$ の関数形を決定したのち, ベンゼン系および非ベンゼン系環状共役炭化水素, 非環状共役炭化水素の $\Delta_a H^\circ (298)$ を算出した所, 実測値と良好な一致が得られた。計算は $\Delta_a H^\circ (298)$ の

実測値が存在しない化合物についても多数行なわれたが, その中で, 鎖状共役炭化水素 (13) と二重結合が環形成に参加していないラジアル (14) の $\Delta_a H^\circ (298)$ の値に結合に関する加成性が見出された。この種の分子では,



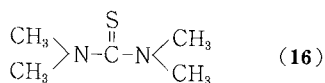
π 電子の共役によって二重結合の間に介在する一重結合も二重結合性を幾分帯びるが, ベンゼン環の各結合の様に全結合が均等にはならず結合の交替を示す。この種の化合物の $\Delta_a H^\circ$ が二重結合性をいくらか付与された C-C 結合, その影響をうけている筈の C=C 結合, そして C-H 結合の各寄与の代数和で表わされることがわかった (この種の化合物の実測値はブタジエンをふくむ一, 二の化合物にしか存在しない, 広汎な化合物のデータが得られるのが理論の大きなメリットである)。重要なことは, $\Delta_a H^\circ (298)$ に対して結合に関する加成性が成り立つ共役炭化水素には π 電子の非局在化はある程度生じてはいるものの, それは共鳴ではないと考え, このような加成性を越える分子の安定化を共鳴と定義したことである。複数の Kekulé 構造を画ける分子でも, C=C 結合と C-C 結合の数は一定であるから, 非環状共役炭化水素の $\Delta_a H^\circ (298)$ の計算値から決めた結合エネルギー値を用いて, 加成性に基づいて環状共役分子の基準構造の $\Delta_a H^\circ (298)$ を算出し, これを MO 法で直接求めた値と比較して共鳴エネルギーを求めると, 得られた値と分子の安定性の間には良好な対応関係が見出され, ある物質が芳香族性を示すかどうかを示す芳香族性指数の一つとして共鳴エネルギーが再評価されるようになったのである。

Dewar は半経験的 MO 法を用いた共鳴エネルギーの算出法を提出したわけであるが, 実質的に同一の結果が Hückel MO 法でも得られることを示したのは Hess-Schaad¹⁷⁾ であり, 更に一般的な方法で導いたのが相原の仕事である¹⁸⁾。歴史的経過を含めて, これらの方法についてのすぐれた総説が最近本誌に, 相原によって書かれているので, 是非参照してほしい¹⁹⁾。

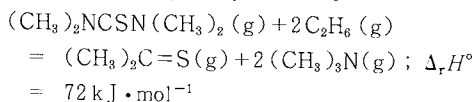
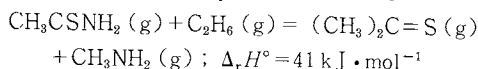
2.2.4 チオアミドとチオ尿素の安定化

カルボニル基 $>C=O$ に比べて, チオカルボニル基 $>C=S$ は化学的活性が大で, $>C=S$ 基に 2 個の炭化水素基が結合したチオケトンで安定なものは極端に少ない。所が $>C=S$ 基に N 原子が隣接してチオアミドやチオ尿素になると分子は安定化して我々になじみのある化

化合物になる。これは $>C=S$ 基の π 電子が N 原子上の孤立電子対と相互作用して、介在する C-N 結合に二重結合性をいくらか付与する、すなわち π 電子が非局在化することと関係がある。チオケトンに比較して、チオアミドやチオ尿素がどれだけ安定化したかを明らかにするため、筆者らはチオアセトアミド(15)とテトラメチルチオ尿素(16)の $\Delta_f H^\circ(g)$ を実験的に決定し、これら物質の

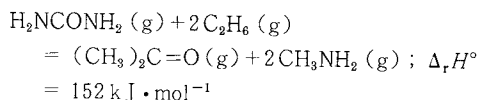
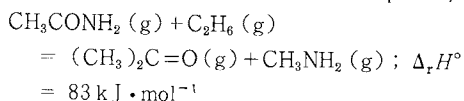


エタンによる分解反応の $\Delta_f H^\circ$ を算出した²⁰⁾。



これらの式の右辺のチオアセトン $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{S}]$ の $\Delta_f H^\circ(g)$ にはチオホルムアルデヒド $(\text{H}_2\text{C}=\text{S})$ の $\Delta_f H^\circ(g)$ に基づく推定値を用い、あとの $\Delta_f H^\circ(g)$ には実験値を用いている。上の反応では開裂する C-N 結合、C-C 結合と夫々同数の C-N 結合、C-C 結合が再生しているが、変化としては① $>C=S$ 基の π 電子と N 原子上の孤立電子対の分子内相互作用(非局在化)の解消と② C-N 結合、C-C 結合の性格の変化: $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{N} + \text{C}(\text{sp}^3)-\text{C}(\text{sp}^3) = \text{C}(\text{sp}^3)-\text{N} + \text{C}(\text{sp}^2)-\text{C}(\text{sp}^3)$, が起っており、 $\Delta_f H^\circ$ はエタン、チオアセトンおよび(トリ)メチルアミンに比較してのチオアミド(チオ尿素)の安定化エネルギーとみなせる。

カルボニル化合物に対する同様の反応の $\Delta_f H^\circ$ は、



であって、チオカルボニル化合物の $\Delta_f H^\circ$ は対応するカルボニル化合物のその約 50% である。チオ尿素のそれはチオアミドの約 1.7 倍で、いずれもかなりの大きさであり、これが化学的安定性の一要因であることは確かである。

3. 無機エネルギー論

3.1 無機分子の原子化エンタルピー

原子の性質から出発して、あらゆる元素の化合物分子

の $\Delta_a H^\circ(298)$ を古典的な理論的取扱いで求めようとするのが Sanderson の化学結合論である²¹⁾。先ず、原子の平均電子密度 D を次式で定義する。

$$D \equiv \frac{Z}{(4/3)\pi r^3} \quad (18)$$

ここで、 Z は原子番号、 r は非極性共有結合半径である。不活性気体の r は、例えば Ne ならば O^{2-} , F^- , Na^+ , Mg^{2+} のイオン半径の原子番号依存性からの補間値を用いる。

次に原子の電気陰性度 S を次式で定義する。

$$S \equiv c \left(\frac{D}{D_i} \right) \quad (19)$$

ここで、 D_i は不活性気体の D 値の原子番号依存性からの各元素の補間値で、Pauling の電気陰性度にならって F の S 値が 4 になるよう定数 c を決める。

等核共有結合の結合エネルギーには、① 孤立電子対による結合弱体化効果(Lone Pair Bond Weakening Effect; LPBWE)と② 多重結合による LPBWE の減殺、の 2 つが働く、①の例はヒドラジン分子 $(\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2)$ の N-N 結合で、 $E(\text{N}-\text{H})$ に $[\Delta_a H^\circ(\text{NH}_3)/3]$ を用い、 $[\Delta_a H^\circ(\text{H}_2\text{NNH}_2) - 4E(\text{N}-\text{H})]$ として求めた $E(\text{N}-\text{N})$ は $159 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ で、同じ周期の Li, Be, B, C の等核共有結合エネルギーの傾向からの補外値 $397 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ より著しく小さい、このような異状は周期律表の 5~7 族でのみ現われるので孤立電子対の出現と結びつけて LPBWE という。②の例は N_2 分子に見られる、 N_2 分子の全結合エネルギーは $945 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ で、N 原子間が三重結合で、単結合の 1.787 倍(二重結合なら 1.488 倍、これら倍率は $\text{C} \equiv \text{C}$, $\text{C}=\text{C}$ 結合の強さから経験的に決められた)の強さを持ち、また、結合エネルギーが原子間距離の逆数に比例するとして、N-N 単結合の結合エネルギーを求めると、 $(945/1.787) \times (109.8/146.8) = 396 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ となり、前記の補外値によく一致する。ここで、 146.8 pm は N-N 等核共有結合距離、 109.8 pm は N_2 分子の原子間距離である。つまり N_2 分子の N-N 単結合の LPBWE は π 結合の存在で完全に消滅したことを示す。一般には、LPBWE をうけない値 E''' , 半分うけた値 E'' , 100% うけた値 E' の三種の等核共有結合エネルギーを考える。

異種原子 A, B (Aの方が S 値が大とする)が近づくと、A から B へ部分的に電子が移動し、極性共有結合が形成され、同時に A の S は上昇し、B のそれは減少する。この変化は A と B が同じ S 値となるまで続く(電気陰性度均等化原理)。極性共有結合の結合エネルギー E は、共有結合とイオン結合のブレンドとして与えられる。

$$E = t_c E_c + t_i E_i \quad (20)$$

$$t_c + t_i = 1 \tag{21}$$

ここで、 E_c, E_i は共有およびイオン結合エネルギー、 t_c, t_i は夫々共有性、イオン性の寄与率である。

E_c, E_i を求めるには先ず、分子形成後の各原子に共通な S 値を各原子の元々の S 値の幾何平均 S (mean) として求める。次に、部分電荷を原子 A ならば、

$$\delta_A = \frac{S(\text{mean}) - S_A}{\Delta S_i} \tag{22}$$

で計算する。 S_A は A の元々の S 値、 ΔS_i は $-e$ だけ A に電荷が増加した時の S 値の変化量で、 $1.56\sqrt{S_A}$ に等しい。 t_i は、

$$t_i = \frac{\delta_A - \delta_B}{2} \tag{23}$$

より算出し、 t_c は式(21)で求める。 E_c は $E(A-A)$ と $E(B-B)$ の幾何平均に結合距離の補正を施して求める。

$$E_c = \sqrt{E(A-A)E(B-B)} \times \frac{r_c(A) + r_c(B)}{R_0} \tag{24}$$

$$E_i = \frac{N_A e^2}{R_0} \tag{25}$$

ここで、 R_0 は原子間距離の実測値、 $r_c(A)$ と $r_c(B)$ は等極共有結合半径である。 $\Delta_a H^\circ$ は各結合の結合エネルギーの和として求められる。

例えば CO_2 の場合、必要なデータは Table 1 のものだけである。 $S(\text{mean})$ は 3.322、 δ_c は 0.221、 δ_o は -0.111、 t_i は 0.166、 t_c は 0.834 で、結合エネルギーとして $E'''(C-C)$ と $E''(O-O)$ を用い、二重結合の倍率 1.488 を用いると、 $E = t_c E_c + t_i E_i = 505 + 296 = 801 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ で、実験値 $805 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ に近い。

Table 1 Data used in the calculation of $\Delta_a H^\circ$ of CO_2 and SO_2 .

A	$\frac{r_c}{\text{pm}}$	S	ΔS_i	$\frac{E'''}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{E''}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{E'}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
C	77.2	2.746	2.602	357.3	—	—
O	70.1	3.654	3.001	435.1	287.9	140.6
S	104.9	2.957	2.700	257.2	252.7	229.7

$R_0(\text{CO}_2) = 116.0 \text{ pm}$, $R_0(\text{SO}_2) = 143.2 \text{ pm}$.

SO_2 の場合には実験値に合うのは、 $E''(S-S)$ と $E''(O-O)$ を用いた二重結合としての値と、 $E'(S-S)$ と $E'''(O-O)$ を用いる一重結合としての値の代数平均値である。このように、若干の任意性が含まれるものの、290 個の無機分子に適用して平均偏差 2.1% で $\Delta_a H^\circ$ の実測値を再現し、4% 以上ずれたものは 5%、残りは 4% 以内であるという。

3.2 イオン結晶の格子エネルギー

0K においてイオン結晶を構成イオンの気体に分解す

る反応、食塩ならば反応： $\text{NaCl}(c) = \text{Na}^+(g) + \text{Cl}^-(g)$ 、の標準内部エネルギー変化 $\Delta_f U^\circ(0K)$ を格子エネルギー $E_L (>0)$ という。熱力学データから E_L を求めるには、先ず上記過程の $\Delta_f H^\circ(298)$ を $\Delta_f H^\circ(298) = \Delta_f H^\circ(\text{Na}^+, g) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, g) - \Delta_f H^\circ(\text{NaCl}, c)$ として求め、次いで上記反応のモル熱容量変化の 0K から 298.15 K までの積分値で補正し、 $\Delta_f H^\circ(0K)$ を決めれば、これが $\Delta_f U^\circ(0K)$ に等しい。

イオン結晶のイオン生成型(heterolytic)蒸発過程はたとえ十分な高温で実験しても、純粋な形で実現し、その $\Delta_f H^\circ$ を直接に決定することは不可能である。そこで、熱化学サイクル(NaCl を例にとる)：① $\text{NaCl}(c) = \text{Na}(c) + (1/2)\text{Cl}_2(g)$ ；② $\text{Na}(c) \rightarrow \text{Na}(g)$, $(1/2)\text{Cl}_2(g) = \text{Cl}(g)$ ，③ $\text{Na}(g) = \text{Na}^+(g) + e$, $\text{Cl}(g) + e = \text{Cl}^-(g)$ ；④ $\text{Na}^+(g) + \text{Cl}^-(g) = \text{NaCl}(c)$ を考えると、heterolytic 蒸発の $\Delta_f H^\circ(298)$ は過程④のその符号を変えたものに等しいから、①～③の各過程の $\Delta_f H^\circ(298)$ の値を用いて算出することができる。このようなサイクルを Born-Haber のサイクルというが、heterolytic 蒸発過程に関する化学種の $\Delta_f H^\circ$ を用いる直接的算出と実質的には同じである。

イオン結晶の格子エネルギーはイオン結晶を整数単位の電荷をもつ剛体球に近いイオンの集合とみなすイオンモデルでは次のように説明される。格子エネルギーの主要な要素はイオンの中心においた点電荷の間の Coulomb 相互作用による引力のエネルギー(第1項)とイオンが近接するにつれて急激に増大する斥力による Born エネルギー(第2項)である。

$$E_L = \frac{N_A Z_1 Z_2 A e^2}{r} - \frac{N_A B}{r^n} \tag{26}$$

ここで、イオンは $Z_1 e, -Z_2 e$ の電荷をもつとし、 A は格子型で決まる Madelung 定数(NaCl 型で 1.7476, CsCl 型で 1.7627)、 r はイオン間距離、 N_A はアボガドロ数、 n は 9 前後の定数である。 B は反捲エネルギーの寄与を決める定数で、実測のイオン間距離 r_0 で E が極小になる条件から B を決めて式(26)に代入すると、

$$E_L = \frac{N_A Z_1 Z_2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \tag{27}$$

を得る。この式を Born-Landé の式という。食塩について $n=8$ とおいて求めた E_L は実測値の 96% に達する。

式(26)の斥力項を $N_A B \exp(-r/\rho)$ [$\rho = 34.5 \text{ pm}$] に置きかえると E_L は Born-Mayer の式：

$$E_L = \frac{N_A Z_1 Z_2 A e^2}{r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right) \tag{28}$$

で与えられる。この式で求めた NaCl の E_L の値は先の値とはほぼ同一である。

Coulomb項とBorn項以外にイオン内の電荷の瞬間的な偏りによるイオン間相互作用を、双極子-双極子間、双極子-四極子間相互作用としてとり入れ、更に格子の零点振動の寄与を考慮した拡張計算では、計算値と実験値の一致は更に向上し、ハロゲン化アルカリでは計算値が実験値の平均98%に達する。一方、Cu, Ag, Tlのハロゲン化物では拡張計算を行なっても計算値は実験値の平均90%にしか達しない。この不一致は共有性結合の存在によると考えられている。

3.3 イオンモデルの問題点

ハロゲン化アルカリの格子エネルギー算出におけるイオンモデルの華々しい成功は、この種の結晶が実際に理想的なイオンの集合体であって、イオン間には共有性の相互作用が全く存在しないという一面的に極端な物質観を一部の人の持たせることになった。もちろん、この種の結晶の格子エネルギーの主要な引力的要素がCoulomb相互作用であることに疑問の余地はないが、イオンモデルの成功がイオンモデルの完全さの十分な証明になり得ないことをPhillipsとWilliamsは次のような一般的な形で示した²²⁾。

Londonの分散力や共有結合など、Coulombエネルギー以外の引力的なエネルギーを分極エネルギーと総称して、 $\sum C_m/r^m$ (C_m は定数)の形で表わすことにする。格子エネルギーは、

$$E_L = \frac{A'}{r} + \sum \frac{C_m}{r^m} - \frac{B}{r^n} \quad (29)$$

で与えられる。平衡距離 r_1 での E_L 最小の条件から B を求め、これを式(29)に代入する。

$$B = \frac{A'}{n} \cdot r_1^{n-1} + \sum \frac{m C_m}{n} \cdot r_1^{n-m} \quad (30)$$

$$E_L = \frac{A'}{r_1} \left(1 - \frac{1}{n}\right) + \sum \frac{C_m}{r_1^m} \left(1 - \frac{m}{n}\right) \quad (31)$$

一方、純イオンモデルの格子エネルギー: $E'_L = A'/r - B/r^n$ が、Paulingの結晶イオン半径の和に等しいイオン間距離 r_i で最小になるという条件で B を求めて E'_L を書くと、

$$B = \frac{A'}{n} \cdot r_i^{n-1} \quad (32)$$

$$E'_L = \frac{A'}{r_i} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (33)$$

分極の効果によって、 r_1 は r_i よりも小さい値をとる。式(30)と式(32)より B を消去して得られる式:

$$\left(\frac{r_i}{r_1}\right)^{n-1} = 1 + \frac{\sum (m C_m / r_1^m)}{(A'/r_1)} \quad (34)$$

の左辺を $[1 + (r_i - r_1)/r_1]^{n-1}$ と書きかえ、二項定理によって展開し、最初の二項のみをとると、

$$\left(\frac{r_i}{r_1}\right)^{n-1} \doteq 1 + (n-1) \frac{r_i - r_1}{r_1} \quad (35)$$

これを式(34)に代入すれば、純イオンモデルを採用した場合の格子定数の縮小率が、

$$\frac{r_i - r_1}{r_1} \doteq \frac{\sum (m C_m / r_1^m)}{(n-1) A' / r_1} \quad (36)$$

で与えられる。

次にそれぞれの平衡イオン間距離に対応する格子定数をもつ格子エネルギーの差は、

$$E_L - E'_L = \frac{A'}{r_i} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \left(\frac{r_i - r_1}{r_1}\right) + \sum \frac{C_m}{r_1^m} \left(1 - \frac{m}{n}\right) \quad (37)$$

となり、式(36)を代入すると、

$$E_L - E'_L = \frac{r_i}{r_1} \sum \frac{m}{n} \cdot \frac{C_m}{r_1^m} + \sum \frac{C_m}{r_1^m} \left(1 - \frac{m}{n}\right) \quad (38)$$

(r_i/r_1)は近似的に1に等しく、

$$E_L - E'_L \doteq \sum \frac{C_m}{r_1^m} \quad (39)$$

すなわち、夫々のモデルの平衡イオン間距離における格子エネルギーの間には分極による付加項の寄与にほぼ等しい差がある。

一方、純イオンモデルに対して平衡距離に r_1 を用いて格子エネルギーを計算し、これと分極をふくむモデルの格子エネルギーの差を求めると、 $\sum (C_m/r_1^m) [1 - (m/n)]$ となり、 $m \approx n$ ならば十分小になる形をしている。 $m = n$ ならば0である、このように、純イオンモデルと分極をふくむモデルでは本来、格子エネルギーに差を生ずる筈であるのに、同一のイオン間距離を採用することによって、ほとんど変わらない結果を得ることになる。これは、イオンモデルの不完全性による誤差が自動的に補償される可能性を示している。従って、ハロゲン化アルカリが実体的に純イオンモデルに等しいとか、Cu, Ag, Tlのハロゲン化物の共有性寄与が10%とは必ずしも言えない。イオン結晶における共有性の存在を示す実験的事実は増加しつつあるが、その寄与の大きさを定量的に評価するには至っていない。

格子エネルギー計算のもう一つの問題点は、現状ではアニオンの $\Delta_f H^\circ(g)$ の実験値が極く少数のものにしか存在しないことである。例えばNBS Tableに記載されているのは次の通りである²³⁾(カッコ内の数値は $\Delta_f H^\circ(g)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$): $\text{O}^- (101.63)$ [O^{2-} でないことに注意], $\text{OH}^- (-143.5)$, $\text{F}^- (-255.39)$, $\text{Cl}^- (-233.13)$, $\text{Br}^- (-219.07)$, $\text{I}^- (-197)$, $\text{S}^- (71)$ [S^{2-} ではない], $\text{N}_3^- (180.7)$ 。

$\Delta_f H^\circ(g)$ の実験値が存在しない場合には、拡張計算で E_L を求め、 E_L から heterolytic 蒸発過程に対する

$\Delta_f H^\circ$ (298 K)を導き、次いで塩の結晶とカチオン気体の $\Delta_f H^\circ$ を用いてアニオンの $\Delta_f H^\circ(g)$ を求める。この計算を共通アニオンをもつ多くの塩について行ない、アニオンの $\Delta_f H^\circ(g)$ 値が一致することを根拠として、その値を正しいものとする。更に、多原子イオン(アニオン、カチオン)については、アニオンを構成する各原子に部分電荷をおき(総和は e の整数倍)、これをパラメーターとして E_L の計算を行ない、 E_L 最小の条件で部分電荷と E_L を決め、後は上の方法でアニオンの $\Delta_f H^\circ(g)$ を求める。文献24)に記載されているアニオンの $\Delta_f H^\circ(g)$ の多くはこのような性格のものである。

3.4 金属カルボン酸塩の homolytic 格子エネルギー²⁵⁾

ここでいう homolytic 格子エネルギー E_R とは、例えば酢酸カリウムならば、反応： $\text{CH}_3\text{COOK}(c) = \text{CH}_3\text{CO}_2 \cdot (g) + \text{K}(g)$ のように、気体中性ラジカルと 1 mol の気体金属原子を生ずる反応に対する $\Delta_r U^\circ$ (298 K) を意味する。アセチルラジカル [$\text{CH}_3\text{CO}_2 \cdot$] とホルミルラジカル [$\text{HCO}_2 \cdot$] の $\Delta_f H^\circ(g)$ には実験値があり、金属(1価、2価)の辛酸塩の E_R に対する酢酸塩の E_R のプロットは、Fig.4 に示す通り、原点を通り勾配がほぼ 1 の直線で表わされる。修酸バイラジカル [$\cdot\text{O}_2\text{CCO}_2 \cdot$] の $\Delta_f H^\circ(g)$ の実測値は存在しないが、辛酸、酢酸の O-H 結合解離エネルギー(夫々、443 及び 440 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) に近い O-H 平均解離エネルギーを与える推測値を代入して、修酸塩の E_R を辛酸塩の E_R に対してプロットすれば、1価、2価の金属塩に対してやはり原点を通り、勾配がほぼ 1 の直線を得る。グリコール酸 (HOCH_2COOH) の塩では、カルボキシルの O-H 結合解離エネルギーが辛酸、酢酸のそれと等しくなるようラジカル $\Delta_f H^\circ(g)$ を推

定して同様のプロットをすれば、1価金属は切片 44 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、2価金属は 88 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ で勾配がほぼ 1 の直線関係を得る。辛酸塩、酢酸塩、修酸塩ではカルボキシルの O 原子はすべて金属原子に配位した構造を結晶中であっているが、グリコール酸では α 位の C 原子に結合した OH 基の O 原子も金属原子に配位し、更に、分子間 $\text{OH}\cdots\text{O}$ 水素結合が存在する。上記の切片はこれら(特に後者)の寄与として説明できる。以上の事実は金属カルボン酸塩の金属-酸素間結合に配位共有性結合の寄与が存在することを示唆するものである。なお、heterolytic 格子エネルギーに関する異種カルボン酸塩の間の相関は、アニオンの $\Delta_f H^\circ(g)$ の実測値の欠如の為に明らかでないが、勾配が 1 に近い直線関係の存在だけは上の homolytic 格子エネルギーの相関関係から導かれる。

3.5 格子エネルギーの近似式²⁶⁾

Kapustinskii は単原子イオンから成るイオン結晶について、先ず示式式に含まれるイオンの数 ν (例、 MgCl_2 の場合は $\nu = 3$) を用いて、Born-Landé の式を、

$$E_L = \left(\frac{N_A \nu}{2}\right) \left(\frac{\alpha z_1 z_2 e^2}{r_0}\right) \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (40)$$

と書きかえた。ここで α は $\alpha \equiv A / (\nu/2)$ で定義され、 A は ν に比例するので、 α は ν に無関係な量である。 α は格子型が異なれば同じ値にならないが、一つの格子型から他の格子型への α の変化量が、イオン間距離 r_0 の対応する変化に比例することが経験的に見出された。これは、すべての結晶について、 α と r_0 が NaCl 型格子のイオンに対応するように同時に値を修正すれば、格子エネルギーの値を変えることなく NaCl 型格子に変換できることを示している、すなわち、X線結晶構造解析を行なって結晶型(従って α)を決め、 r_0 を測定して式(40)で E_L を計算しても良いが、NaCl 型に対応する 6 配位の Goldschmidt イオン半径の和 ($r_c + r_a$) と NaCl 型の $\alpha = 1.745$ を用いても同じ結果が得られるということである。

$$E_L = \left(\frac{N_A \nu}{2}\right) \left(\frac{1.745 z_1 z_2 e^2}{r_c + r_a}\right) \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (41)$$

この式を Kapustinskii の式というが、この式の有効性は多原子イオンをふくむイオン結晶の近似的算出に使える点にある。電荷はイオンの中心に点電荷として存在するとし、イオンの実効的な半径として熱化学半径を採用して式(41)に基づいて計算を行なう。熱化学半径は、例えば NO_3^- イオンについては次のようにして決定する。 NaNO_3 と KNO_3 について、式(41)は次のように書ける。

$$E_L(\text{NaNO}_3) = \frac{1.745 N_A e^2}{r_{\text{Na}^+} + r_{\text{NO}_3^-}} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (42)$$

$$E_L(\text{KNO}_3) = \frac{1.745 N_A e^2}{r_{\text{K}^+} + r_{\text{NO}_3^-}} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (43)$$

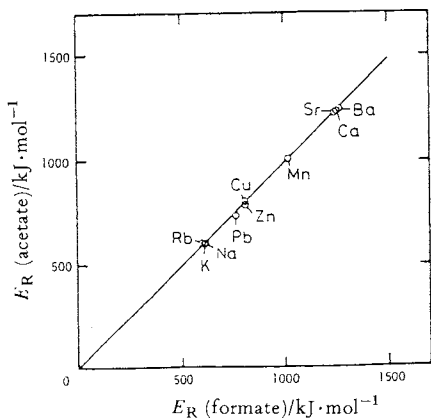


Fig. 4 Plot of homolytic lattice energy of metal acetates against that of metal formates. Slope of the straight line is 0.9818.

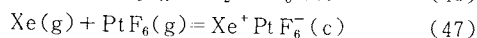
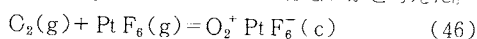
一方、熱力学量を用いた関係式は次の通りである。

$$E_L(\text{NaNO}_3) = \Delta_f H^\circ(\text{Na}^+, g) + \Delta_f H^\circ(\text{NO}_3^-, g) - \Delta_f H^\circ(\text{NaNO}_3, c) \quad (44)$$

$$E_L(\text{KNO}_3) = \Delta_f H^\circ(\text{K}^+, g) + \Delta_f H^\circ(\text{NO}_3^-, g) - \Delta_f H^\circ(\text{KNO}_3, c) \quad (45)$$

式(42)と式(43)では r_{Na^+} , r_{K^+} には Goldschmidt 半径を用いれば良いが, $r_{\text{NO}_3^-}$ が未知である。式(44)と式(45)では, 右辺の $\Delta_f H^\circ(\text{NO}_3^-, g)$ が未知であるため, E_L を算出できない, そこで Na 塩と K 塩の格子エネルギーの差をとって, 二つの方法での差を等置する。こうして $\Delta_f H^\circ(\text{NO}_3^-, g)$ は消去され, 残る未知数 $r_{\text{NO}_3^-}$ が求まることになる。このように決めたイオン半径が熱化学半径で, Kapustinskii の式に代入して任意のイオン結晶の近似的算出に用いることができる。熱化学半径の性格はこの点に集約されており, 現実のイオンのイオン半径と同一視してはいけぬ。

Kapustinskii の式が新化合物の合成に役立つ例として, Bartlett による XePtF_6 の合成がある²⁷⁾。すでに $\text{O}_2^+ \text{PtF}_6^-$ の合成に成功していた Bartlett は最初, イオン結晶 $\text{Xe}^+ \text{PtF}_6^-$ が合成できるのではないかと考えた。



$\text{Xe}^+(g)$ の $\Delta_f H^\circ(298)$ は $1176 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ で, $\text{O}_2^+(g)$ のそれ ($1171 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) とほぼ等しい。Kapustinskii の式の形から考えて, $r(\text{O}_2^+)$ と $r(\text{Xe}^+)$ がほぼ同程度の大きさならば, アニオンは共通だから, $\text{O}_2^+ \text{PtF}_6^-(c)$ と $\text{Xe}^+ \text{PtF}_6^-(c)$ の格子エネルギーは同程度の大きさになるだろう。結晶の $\Delta_f H^\circ(298)$ は O_2^+ 化合物, Xe^+ 化合物とも,

$$\Delta_f H^\circ(\text{M}^+ \text{PtF}_6^-, c) = E_L - \Delta_f H^\circ(\text{M}^+, g) - \Delta_f H^\circ(\text{PtF}_6^-, g) \quad (48)$$

但し $\text{M} = \text{O}_2$ および Xe , であるから, 左辺の量は O_2^+ 化合物と Xe^+ 化合物で大きく異なるとは考えられない。

式(40)と式(47)の標準反応エンタルピー $-\Delta_f H^\circ$ は, 共に,

$$\Delta_f H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{M}^+ \text{PtF}_6^-, c) - \Delta_f H^\circ(\text{PtF}_6, g) \quad (49)$$

で表わされ, O_2^+ 化合物と Xe^+ 化合物で同程度の大きさと考えられる。式(47)と式(48)の反応は共に, 2 mol の気体が消失して 1 mol の結晶を生ずるので ΔS は負である。しかし, 現実には $\text{O}_2^+ \text{PtF}_6^-$ の合成に成功しているので, 不利な $T \Delta S^\circ$ に ΔH° が打ち勝って, $\Delta G^\circ < 0$ になっているにちがいない。このような考察の末, $\text{Xe}(g)$ と $\text{PtF}_6(g)$ を反応させて, 不活性気体の化合物 $\text{XePtF}_6(c)$ を得たのであった。予想外だったのは, 得られた化合物が $\text{Xe}^+ \text{PtF}_6^-$ ではなくて, XePtF_6 であった点だけ

である。

4. おわりに

今回は化学物質のエネルギー論の諸断面を概括的に論じたが, 紙数の関係で, 説明を簡略にした部分があり, 引用データも必要最小限に止めた。詳しいことは引用文献で調べていただきたい²⁸⁾。エネルギー論の重要な問題ではできるだけ多く取扱い, それらについての評価や問題点の指摘は公正に行なうよう努めたつもりであるが, 独断を怖れるのみである。

最後に分子軌道法とエネルギー論の関係に一言しておきたい。分子であれ, 結晶であれ, 究極的にはエネルギー論の理論的支柱は分子軌道法であろうが, 現在実用されている標準的な方法である ab initio 法は, 同一軌道にある電子間の相関を無視する Hartree-Fock の近似を採用している為, 分子エネルギーの絶対値を正しく求めることはできない。従って MO 法による計算が $\Delta_f H^\circ$ 決定において実験にとって変ることは当然有り得ないし, たとえそのような状態に近づいたとしても, 理論的算出の結果は常に可能な限り実験によって検証されねばならない。現在の ab initio 法でも, $\Delta_f H^\circ$ 算出の信頼性はかなり向上している。これは反応方程式の両辺の $\Delta_f H^\circ$ の差をとることによって, 上記の電子相関無視の誤差が相殺されるからである。こうした状況下では, 理論と実験の近接が急速に進む可能性があると言える。

文 献

- 1) 崎山 稔, 熱測定 **12**, 149 (1985).
- 2) T. L. Allen, *J. Chem. Phys.* **31**, 1039 (1959).
- 3) J. D. Cox, G. Pilcher, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic (1970).
- 4) K. J. Laidler, *Can. J. Chem.* **34**, 626 (1956).
- 5) S. W. Benson, J. H. Buss, *J. Chem. Phys.* **29**, 546 (1958).
- 6) T. L. Cottrell, *J. Chem. Soc.* **1948**, 1448.
- 7) H. A. Skinner, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4396.
- 8) K. Nishiyama, M. Sakiyama, S. Seki, H. Horita, T. Otsubo, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53**, 869 (1980).
- 9) B. Nelander, S. Sunner, *J. Chem. Phys.* **44**, 2476 (1966).
- 10) L. Pauling, G. W. Wheland, *J. Chem. Phys.* **1**, 362 (1933).
- 11) L. Pauling, J. Sherman, *J. Chem. Phys.* **1**, 606 (1933).
- 12) F. Klages, *Chem. Ber.* **82**, 358 (1949).
- 13) J. L. Franklin, *Ind. Eng. Chem.* **41**, 1070 (1949).
- 14) G. W. Wheland, "Resonance in Organic Chem-

- istry”, Wiley (1955).
- 15) A. Streitwieser, “Molecular Orbital Theory for Organic Chemists”, Wiley (1961).
- 16) (a) A. L. H. Chung, M. J. S. Dewar, *J. Chem. Phys.* **42**, 756 (1965);
 (b) M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 685, 692 (1965);
 (c) M. J. S. Dewar, C. de Llano, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 789 (1969).
- 17) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 305, 2413 (1971); *J. Org. Chem.* **36**, 3418 (1971).
- 18) J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2750 (1966); *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2048 (1976); *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 3540 (1978).
- 19) 相原惇一, 熱測定 **12**, 61 (1985); 他に, 化学の領域, **30**, 269, 379 (1976).
- 20) S. Inagaki, S. Murata, M. Sakiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 2808 (1982).
- 21) R. T. Sanderson, “Chemical Bonds and Bond Energy”, 2nd ed., Academic (1976); “Polar Covalence”, Academic (1983).
- 22) C. S. G. Phillips, R. J. P. Williams, “Inorganic Chemistry”, Clarendon (1965).
- 23) D. D. Wagman *et al.*, “The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties”, ACS and APL for NBS (1982).
- 24) R. C. Weast (ed), “CRC Handbook of Chemistry and Physics”, 59th ed., CRC Press (1979).
- 25) M. Sakiyama and S. Murata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 1174 (1984).
- 26) A. F. Kapustinskii, *Quart. Revs.* **10**, 283 (1956).
- 27) N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 218.
- 28) 上記以外のもの : C. T. Mortimer, “Reaction Heats and Bond Strengths”, Pergamon (1962); W. E. Dasent, “Inorganic Energetics”, 2nd ed., CUP (1982). 前者は内容的にやや古い, 後者は今日的な内容である。

【新刊紹介】

“Compiled Thermodynamic Data Sources for Aqueous and Biochemical Systems: An Annotated Bibliography (1930–1983)”

R. N. Goldberg (N.B.S.) 著. NBS Special Publication 685.

U.S. Government Printing Office (1984). 106頁.

1930年発行の International Critical Table に始まり, 1983年発行の NBS Table までを含む水溶液系および生化学系の熱力学データに関する, 注釈付きの参考書—覧, 換言すれば文献解題で, Gibbs エネルギー, 平衡定数,

生成および反応エンタルピー, 熱容量とエントロピー, これらの部分モルおよび過剰量, これらに関係する量のデータを記載した162編のデータ集, 単行本, 論文の内容に関する情報を簡潔にまとめてある。初学者にはこの分野の熱力学文献のガイドブックとして, シニアの研究者には文献学的知識の整理に役立つものと思われる。わが国から直接購入する時の価格は1985年前半で5.63ドルであったが念のため問合わせることをおすすめする。洋書店を通じて入手できる。(阪大理 崎山 稔)

燃焼カロリメトリ用の新しい標準試料

N.B.S.からの通知によれば, 次の2種類の standard reference material が N.B.S. から新たに頒布されることになった。

(1) 廃棄物起源の可燃物の燃焼カロリメトリ用標準試料 (SRM 1657)

実用定容燃焼カロリメーター (combustion bomb calorimeter) の校正に用いる約 80 mass% の微結晶セルロース, 15 mass% の石英, 5 mass% のアルミナより成り, 公称粒径は 50 μm で, この組成は固体の都市廃棄物の平均組成に近い。1985年冬季現在の価格は \$135/100g。

(2) 2,2,4-トリメチルペンタン〔イソオクタン〕

屈折率測定, 液体密度測定及び燃焼性測定用の標準試料である。この物質は液体炭化水素の燃焼カロリメトリの test material として IUPAC から推奨されている。価格は次の通り。

SRM 217c	5 cm ³	\$100
SRM 2213	25 cm ³	\$300

(阪大理 崎山 稔)