



総合論文

非平面環状共役系化合物の燃焼熱に基づく 共鳴エネルギーと歪エネルギーの評価*

清林 哲[†], 崎山 稔[†], 山本景祚[‡]

(1997年1月13日受理)

Resonance and Strain Energies in Non-planar Cyclic Conjugate Molecules by Combustion Calorimetry*

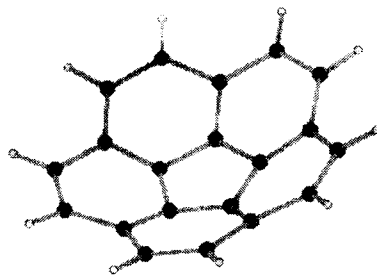
Tetsu Kiyobayashi,[†] Minoru Sakiyama[†] and Kagetoshi Yamamoto[‡]

(Received January 13, 1997)

Resonance and strain energies in non-planar cyclic conjugate molecules, such as C₆₀ and corannulene, are discussed quantitatively based on combustion calorimetric measurement. Energetics of planar aromatic molecules are reasoned in order to provide reference energies. The energetics is extended to the non-planar sp² carbon networks. The formation enthalpies of graphite fragment, fullerenes and fullerene anions are predicted as functions of the number of carbon atoms.

1. 序

燃焼熱測定は熱測定技術の中でも非常に古くから行われているが¹, 現在でも分子の生成エンタルピーを決定するための最も信頼の置ける方法である^{1, 2)}。ただし, この方法は完全な破壊検査であるので僅少で高価な試料の測定のために装置の小型化が現在求められている。当マイクロ熱研究センターでは独自に微量燃焼熱量計を開発し, C₆₀, C₇₀, コラヌレン (Fig. 1), コロネンの燃焼熱測定を行ってきた³⁾。本稿ではこれらの結果に基づき, 非平面sp²炭素共役系の歪エネルギーと共鳴エネルギーの定量的評価について議論する。

Fig. 1 Corannulene, C₂₀H₁₀.

2. 微量燃焼熱量計

我々が用いている微量燃焼熱量計は一回の燃焼に安息香酸の場合, 20 mg を用いることとしている。これは従来の

燃焼熱測定では1 g 程度を用いていたことからすると1/50の小型化である。しかしこれに応じて装置を単に小型化しただけでは燃焼中の坩堝の温度が充分に上がらず, しばし

* Contribution No.123 from the Microcalorimetry Research Center

† 大阪大学理学部マイクロ熱研究センター: 〒560 大阪府豊中市待兼山町 1-1

‡ Microcalorimetry Research Center, Faculty of Science, Osaka University, Toyonaka 560, Osaka, Japan

‡ 大阪大学大学院理学研究科: 〒560 大阪府豊中市待兼山町 1-1

‡ Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka 560, Osaka, Japan

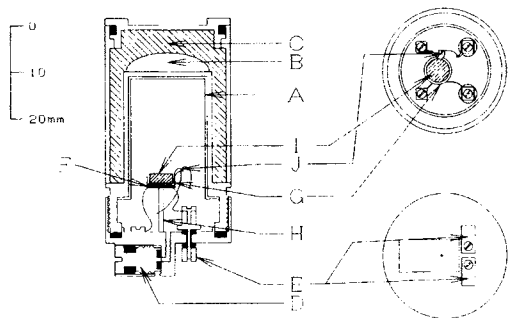


Fig. 2 Micro-bomb.

- A: Platinum liner. B: Alumina cement.
- C: Granular zirconia insulator. D: Micro-valve.
- E: Electrodes. F: Microheater.
- G: Platinum crucible. H: Alumina strut.
- I: Sample pellet. J: Polyethylene fuse.

ば不完全燃焼を起こすことが判った。特に今回紹介するような試料は難燃性であるので、この装置では増埫の下に白金線で作った補助ヒータを接着し燃焼中に電気エネルギーを供給することによって、不完全燃焼を防ぐことに成功した。ここで電気エネルギーは標準安息香酸の燃焼熱測定によって正確に較正されている。電気エネルギーであるので従来用いられてきた助燃剤より制御しやすいことも利点である。Fig.2に燃焼室の断面図を示す^{3c, 3d}。今回紹介する試料では約50~150Jの電気エネルギーを供給し、これは総発生エネルギーの10~30%である。

3. 多環ベンゼノイド芳香族炭化水素のエネルギー論

この節では非平面共役系を考察する前に、平面共役系を取り扱ってみる。ここでのエネルギー論は次節以降での非平面共役系の考察に参照としての役割を果たす。

ある分子をその結合様態によって幾つかのグループに分類し、分子の生成エンタルピーや原子化エンタルピーを、それらのグループに割り振られた定数を加えて再現させる方法、いわゆるgroup additivity schemeは古くから考案されている。たとえば多環ベンゼノイド芳香族炭化水素 (Polycyclic Benzenoid Aromatic Hydrocarbon; PBAH) に対してはBenson⁴⁾ やStein⁵⁾の研究がある。しかしPBAHへの適用に際しては、これらの加成的なgroup parameter等に、本来加成的ではない共鳴エネルギーを取り込むために多くの例外が生ずる。またこの方法は、後で考察することになる五員環を含む非平面分子をも統一して議論するための土台を提供し難い。そこでHerndon⁶⁾らに倣ってPBAHの原子化エンタルピーや生成エンタルピーが加成的な結合エネルギーの項と共鳴エネルギーの項の和として表されるか否かを実験値に基づき考えてみる。

Table 1 Experimental $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_a H^\circ$, and E_{TR} for PBAHs.

Molecule	$\Delta_f H^\circ$ /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_a H^\circ$ ^d	n_{CC}	n_{CH}	E_{TR} / β
benzene	82.7 ^a	5525.3	6	6	0.273 ^e
naphthalene	150.6 ^a	8760.1	11	8	0.389 ^e
anthracene	221.6 ^a	11991.8	16	10	0.475 ^e
pyrene	225.7 ^a	13421.0	19	10	0.598 ^e
naphthacene	302.4 ^a	15213.6	21	12	0.553 ^e
coronene	295.4 ^b	19520.6	30	12	0.947 ^e
graphite sheet (per atom)	6.1 ^c	710.6	1.5	0	0.0468 ^f

^aRef.7. ^bRef.3c. ^cRef.8, 9. As the formation enthalpy of bulk graphite is defined as zero, this value corresponds to the sublimation enthalpy of infinite graphite sheet. ^dFor calculation of $\Delta_a H^\circ$, CODATA recommended values of $\Delta_f H^\circ(C, g)$ and $\Delta_f H^\circ(H, g)$ were used. Ref.10. ^eRef.11f. ^fRef.11a.

Table 1に7つのPBAHの原子化エンタルピー実験値を掲げる*1。Table 1にはさらに炭素炭素結合の数 n_{CC} 、炭素水素結合の数 n_{CH} および位相幾何共鳴エネルギー (Topological Resonance Energy: TRE) E_{TR} も挙げてある。TREはHückelの共鳴理論をグラフ理論に基づいて相原¹¹⁾とGutmanら¹²⁾が独立に拡張したもので、共役系の位相幾何にのみ依存し、五員環などを含む場合でも共鳴積分 β 以外のなんら経験的な可変パラメータを持ち込むことなく定義できる。つまり今回のように六員環のみからなる平面共役系と五員環を含む非平面共役系の双方に対し、同一理論基準の共鳴エネルギーを与え、 σ 結合の様態によって幾つかのパラメータを要するHess-Schaadによる共鳴エネルギー等よりも無理なく用いることができる。ただし共鳴積分 β に具体的なエネルギーを単位としての値を与えるのは実験値(または実験値と照応済みの計算値)との照応による他はなく、またそれが本稿の目的の一つでもある*2。

Table 1の原子化エンタルピー実測値を共鳴エネルギーと加成的な結合エネルギーの和として以下のような式に E_{CC} , E_{CH} , β を変数として重回帰分析によって最適化した。

$$\Delta_a H^\circ = n_{CC}E_{CC} + n_{CH}E_{CH} + E_{TR}\beta \quad (1)$$

その結果は $E_{CC}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 462.6$, $E_{CH}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 441.6$, $\beta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 362.2$, 標準誤差/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 1.8$ となった。これらの値と(1)式に基づいて各PBAHの原子化エンタルピーを逆算したものの $\Delta_a H^\circ(\text{prdt})$ と実測値 $\Delta_a H^\circ(\text{expt})$ とを比

*1) 他のPBAHについても幾つかの実験値はあるが、本稿では考慮していない水素水素反撥を含むものなどがあり除外した。

*2) 非平面性によるTREの補正に関しては後述(4.2節)。

較したのがTable 2である。Table 2に示されるようにこの方法でPBAHの原子化エンタルピーを非常によく再現できることがわかる。(1)式に類似の形でPBAHの原子化エンタルピーや生成エンタルピーを与える方法はHerndon^{6a)}も行っているが、彼の用いているKekulé構造数に基づく共鳴エネルギーはグラファイトの極限において共鳴エネルギーが一定値に収斂しないという欠陥が指摘されているので¹³⁾、ここではTREを用いた。

ここで得られた加成的炭素炭素結合エネルギー $E_{CC}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 462.6$ は σ 結合のエネルギーのみならず、PBAHの仮想的局在 π 結合のエネルギーも含むので、アルケンの炭素炭素結合エネルギーと単純に結びつくものではない。しかし、大きさ無限大のPBAH、すなわちグラファイトの極限を考えればわかるように、 E_{CC} は、Dewarの提出したPBAH共鳴エネルギーの参照結合エネルギー、 E_{C-C} と $E_{C=C}$ に対し、

$$3E_{CC} = 2E_{C-C} + E_{C=C} \quad (2)$$

なる関係にあるはずである。実際にDewarの値、 $E_{C-C}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Table 2 Experimental $\Delta_a H^\circ(\text{expt})$ and Calculated $\Delta_a H^\circ(\text{prdt})$ in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Molecule	$\Delta_a H^\circ(\text{expt})$	$\Delta_a H^\circ(\text{prdt})$	$\Delta_a H^\circ(\text{expt}) - \Delta_a H^\circ(\text{prdt})$
benzene	5525.3	5524.1	+1.2
naphthalene	8760.1	8762.3	-2.2
anthracene	11991.8	11989.7	+2.1
pyrene	13421.0	13422.0	-1.0
naphthacene	15213.6	15214.1	-0.5
coronene	19520.6	19520.2	+0.4
graphite sheet (per atom)	710.6	710.8	-0.2

$E_{CC}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 462.6$, $E_{CH}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 441.6$,
 $\beta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 362.2$, Standard error/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 1.8$

$\text{mol}^{-1} = 419.7$ および $E_{C=C}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 534.3$ ¹⁴⁾ を代入すると、(2)式の右辺は $457.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ となり、今回得た値 $462.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ に非常に近い。また共鳴積分の単位、 $|\beta|/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 362.2$ も相原が彼の理論を分子軌道法計算と比較して得た値 $343.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ に近い¹¹⁾。これらのことから(1)式で表されるモデルは妥当であるといえる。

ここで各PBAHの原子化エンタルピーに占める共鳴エネルギーの割合をTable 3に示す。Table 3から判るように共鳴エネルギーは確かにPBAHの安定性に重要な寄与をするものの、原子化エンタルピー、すなわち分子の全結合エネルギーに占める割合は数%でしかない。したがって後に述べるように非平面の共役分子では共鳴エネルギーを有しつつも、原理的には結合エネルギーの大きさのオーダーを持ちうる歪エネルギーが絶対値として共鳴エネルギーを上回ることがあり得る。以下そのことを、 C_{60} 、 C_{70} 、コラヌレンの燃焼熱の実測値に基づき、定量的な評価を展開する。なお、ここで求められた加成的炭素炭素結合エネルギーの値などは非平面分子の考察の際にも基準としての役割を果たす。またグラファイト一層の生成エンタルピーはTable 3にあるように $5.84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であるとして議論を進める。

4. フラーレンの歪エネルギーと共鳴エネルギー

4.1 フラーレンの曲率と歪

曲率の小さい球殻(閉じた)フラーレン C_n に対し、以下の関係が成立することが知られている¹⁵⁾。

$$\sum (\theta_{\sigma\pi} - \frac{\pi}{2})^2 \approx \frac{4\pi}{3\sqrt{3}} = 2.418 \quad (3)$$

ここで $\theta_{\sigma\pi}$ は「 π Orbital Axis Vector (POAV) 角」と呼ばれるもので、単位はラジアンである(Fig.3)。POAV角の正確な定義は文献16に譲るが、図式的には p_z 軌道(この p_z 軌道をどう定義するかがまさに問題なのだが)と σ 軌道との角度で、平面の時に $\pi/2$ である。この式から $(\theta_{\sigma\pi} - \pi/2)$

Table 3 Contribution of resonance energy to the atomization enthalpy and predicted formation enthalpies in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Molecule	$\Delta_a H^\circ(\text{prdt})$	$E(\text{res})^*$	$\frac{E(\text{res})}{n(C)}$	$\Delta_f H^\circ(\text{prdt})$
benzene	5524.1	98.9(1.79)	16.5	83.9
naphthalene	8762.3	140.9(1.61)	14.1	148.4
anthracene	11989.7	172.1(1.44)	12.3	223.7
pyrene	13422.0	216.6(1.61)	13.5	224.7
naphthacene	15214.1	200.3(1.32)	11.1	301.9
coronene	19520.2	343.0(1.76)	14.3	295.8
graphite sheet (per atom)	710.8	16.9(2.38)	16.9	5.84

*Parentthesized value is the contribution of the resonance energy to the atomization energy, i.e. $100 \times \frac{E(\text{res})}{\Delta_a H^\circ(\text{prdt})}$.

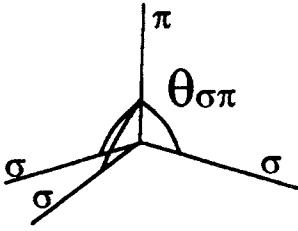


Fig. 3 π Orbital Axis Vector Angle, $\theta_{\sigma\pi}$.

が充分小さい限り、曲率を球殻全体に互って加えたものはフラレンの大きさに無関係で一定であることが期待される。この意味で(3)式は「フラレンの曲率保存則」とでも呼び得るであろう。実際に、孤立五員環則 (Isolated Pentagon Rule: IPR) を満たしかつ極端に扁平ではないフラレンは(3)式を満足することが確認されている^{15, 16a, 17)}。

本稿では後述の如く $E(\text{str})$ を局在参照構造の歪 (つまり σ 系の歪) として定義するので、この $E(\text{str})$ は以下のように単純な力場模型で説明できる可能性がある。すなわち $E(\text{str})$ を POAV 角によって記述される面外変形と σ 結合間の角度によって記述される面内変形のエネルギーの和と考えると、

$$E(\text{str}) = \frac{1}{2} k_{\theta} \sum_{\text{atom}} (\theta_{\sigma\pi} - \frac{\pi}{2})^2 + \frac{1}{2} k_{\phi} \sum_{\text{angle}} r r' (\phi - \phi_0) \quad (4)$$

ここで k_{θ} と k_{ϕ} はそれぞれ POAV 角、 σ 結合角に対する力の定数であり、 r と r' は結合角 ϕ をなす結合距離、また ϕ_0 は理想的な(歪のない) sp^2 結合角、すなわち 120° である。結合距離の積 rr' の項が入っているのは後に示すように面内変形の力の定数 k_{ϕ} として文献値¹⁸⁾ を用いるためにその文献に合わせたものである。

さて全ての球に近い IPR フラレンに対しては $\phi_{\text{hex}} = 120^\circ$ および $\phi_{\text{pent}} = 108^\circ$ と仮定できるので、(4)式の第二項には五員環しか寄与しない。さらにそれらのフラレンの五員環結合距離を一定とすれば、Euler の多面体定理によって五員環の数は常に 12 であるから(4)式の第二項はフラレンの大きさによらず一定ということになる。(3)式を(4)式に代入すれば

$$\begin{aligned} E(\text{str}) &= \frac{1}{2} k_{\theta} \times 2.418 \\ &+ \frac{1}{2} k_{\phi} \times 12 \times 5 \times 1.432^2 \times \frac{\pi}{180} ((120^\circ - 108^\circ))^2 \\ &= \frac{1}{2} k_{\theta} \times 2.418 + \frac{1}{2} k_{\phi} \times 5.397 \end{aligned} \quad (\text{すべての球殻フラレンに対し}) \quad (5)$$

ここで k_{θ} と k_{ϕ} はそれぞれ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{rad}^{-2}$ および $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{rad}^{-2} \cdot \text{\AA}^{-2}$ を単位とし、また五員環を構成する結合距離と

して C_{60} のそれ $1.432 \text{ \AA}^{19)}$ を採用した。今まで述べてきた仮定が正しければ(5)式に示されているようにフラレンの歪エネルギーは分子の大きさによらず 1 分子あたり (原子あたりではない) では一定であることになる。このことは後に示すように燃焼熱の実験値を以て検証される。

4.2 共鳴エネルギーの曲率による減少

共役分子における曲率は隣合う π 軌道間の重なりを減少させる原因となるので共鳴積分の値は平面の時に比べて次の量を掛けたものになる。

$$(\text{共鳴積分達成率}) \approx 1 - c (\theta_{\sigma\pi} - \frac{\pi}{2})^2 \quad (6)$$

ここで c は 1 に近い正定数である^{16b, 20, 21)}。 c を 1 にとると、非平面分子に対する平均の共鳴エネルギー補正因子 γ は

$$\gamma = \frac{1}{n} \sum (1 - (\theta_{\sigma\pi} - \frac{\pi}{2})^2) \quad (7)$$

で与えられる。したがって、位相幾何的共鳴エネルギーが E_{TR} で与えられる分子の実際の共鳴エネルギー $E(\text{res})$ は

$$E(\text{res}) = \gamma E_{\text{TR}} \quad (8)$$

となる。特に球殻フラレン C_n の場合、(3)式を(7)式に代入し、 $c=1$ とおくことによって

$$\gamma = 1 - \frac{4\pi c}{3\sqrt{3}} \frac{1}{n} = 1 - \frac{2.418}{n} \quad (9)$$

を得る。

4.3 実験値から得られる実際の数値

ここまで到我々が得ている実験値およびそれから導かれた諸量は、 C_{60} 、 C_{70} と corannulene の原子化エンタルピー、平面型 PBAH に対する加成的参照構造の結合エネルギー、および共鳴積分の値である。 C_{60} 、 C_{70} の E_{TR} はそれぞれ相原ら^{11b)} および Babić²²⁾ らによって β を単位として求められている。そこでこれら非平面分子の歪エネルギー $E(\text{str})$ を以下の式によって定義する。

$$\Delta_s H^\circ = n_{\text{CC}} E_{\text{CC}} + n_{\text{CH}} E_{\text{CH}} + E(\text{res}) - E(\text{str}) \quad (10)$$

すなわち上述の実験値等を(10)式の左辺と右辺のはじめの3項に代入することによって $E(\text{str})$ を得る。結果を Table 4 に掲げる。Table 4 によれば炭素原子あたりの共鳴エネルギー、 $E(\text{res})/n(\text{C})$ は C_{60} でも C_{70} でも $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 程で、これはナフタセン程度 (Table 3) である。すなわち、共鳴エネルギーの観点のみからすれば C_{60} も C_{70} も共に炭素原子あたりナフタセンの程度は芳香族的である。しかしながら、Table 4 の $E(\text{res}) - E(\text{str})$ の列に示されるように、フラレンでは $E(\text{str})$ が $E(\text{res})$ を大きく上回っており、結果として

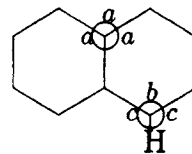
Table 4 Resonance and strain energies, and other related quantities of corannulene ($C_{20}H_{10}$), C_{60} and C_{70} .

	$C_{20}H_{10}$	C_{60}	C_{70}
n_{CC}	25	90	105
n_{CH}	10	0	0
$\Delta_f H^\circ(g)/kJ\cdot mol^{-1}$	463.7 ^a	2501 ^b	2536 ^b
$\frac{\Delta_f H^\circ(g)}{n(C)}/kJ\cdot mol^{-1}$	23.19	41.68	36.23
$\Delta_a H^\circ(g)/kJ\cdot mol^{-1c}$	16049.7	40498	47531
$n_{CC}E_{CC} + n_{CH}E_{CH}^d$ /kJ $\cdot mol^{-1}$	15980.9	41634	48572
$E(res) - E(str)^e$ /kJ $\cdot mol^{-1}$	68.8	-1136	-1042
$E_{TR}/ \beta $	0.735 ^f	1.643 ^f	2.036 ^g
$\Sigma(\theta_{\sigma\pi} - \pi/2)^2$	0.133 ^h	2.418 ⁱ	
γ^j	0.994	0.960	0.965
$E(res)^k/ \beta $	0.730	1.577	1.965
/kJ $\cdot mol^{-1l}$	264.5	571	712
$\frac{E(res)}{n(C)}/kJ\cdot mol^{-1}$	13.22	9.52	10.17
$E(str)/kJ\cdot mol^{-1}$	195.7	1707	1754
$\frac{E(str)}{n(C)}/kJ\cdot mol^{-1}$	9.79	28.45	25.06

n_{CC} : Number of C-C bonds. n_{CH} : Number of C-H bonds. $n(C)$: Number of carbon atoms. ^aRef.3c, 3a. ^bRef.3c, 3b. ^cFor calculation of $\Delta_a H^\circ$, CODATA recommended values of $\Delta_f H^\circ(C, g)$ and $\Delta_f H^\circ(H, g)$ were used. Ref.10. ^d $E_{CC}/kJ\cdot mol^{-1} = 462.6$ and $E_{CH}/kJ\cdot mol^{-1} = 441.6$. See **Table 2**. ^eThis quantity is identical to $\Delta_a H^\circ - (n_{CC}E_{CC} + n_{CH}E_{CH})$. See eq.(10). ^fRef. 11b. ^gRef. 22. ^hRef. 16d. ⁱSee eq.(3). ^jResonance energy diminution factor eq.(7). ^kEq.(8). ^l $\beta/kJ\cdot mol^{-1} = 362.2$. See **Table 2**.

フラーレンに歪も π 電子の非局在化もなかったとした場合のエネルギーと比較した際の安定化エネルギーが負に(つまり不安定に)なっている。また大きな無限大のグラファイト一層に比べてフラーレンが不安定であることの原因は殆ど歪のせいであることもわかる。たとえば C_{60} と大きな無限大のグラファイト一層の場合、炭素原子あたりの生成エンタルピーは $41.68 kJ\cdot mol^{-1}$ (**Table 4**) と $5.84 kJ\cdot mol^{-1}$ (**Table 3**) であるが、この差 $35.84 kJ\cdot mol^{-1}$ は歪の寄与が $28.45 - 0 = 28.45 kJ\cdot mol^{-1}$ であるのに対し、共鳴エネルギーが C_{60} においてグラファイトより小さいことによる寄与は $|9.52 - 16.9| = 7.38 kJ\cdot mol^{-1}$ である。ただしフラーレンと有限の大きさを持ったグラファイト片の比較では事情は全く異なる(後述5.4節)。

C_{60} と C_{70} の歪エネルギーはほぼ等しく(それぞれ1707 と $1754 kJ\cdot mol^{-1}$)、このことは前述の仮説的な(5)式が実際に妥当であることを示している。Schmalzらは球殻フラ


Fig.4 Cyvin's in-plane force constants.

ーレンの歪エネルギーとして約 $1900 kJ\cdot mol^{-1}$ という値を提出している¹⁵⁾ *3。彼らの計算は平面型であるPBAHの面外変角振動の力の定数^{18b)}に基づいており、我々の燃焼熱測定による議論と起源がまったく異なることを考えると、この結果はよい一致であると言える。

4.4 力の定数

(5) 式の妥当性が判ったので、今度は(4)式に従い力の定数を決めてみる。とはいえ実験値が C_{60} , C_{70} , Corannulene の3つしかないので、以下のように考えを進める。まず **Table 4** における C_{60} , C_{70} の $E(str)$ および面内変角の力の定数 k_θ の文献値から、POAV角に対する力の定数 k_θ を決定する。こうして決められた力の定数により今度は(4)式によりコラヌレンの $E(str)$ を逆算してみる。これが **Table 4** にあるコラヌレンの $E(str)$ に一致すればこの力の定数は正しいことが確認される。

Table 4 よりフラーレンの $E(str)$ として C_{60} と C_{70} の平均値 $1731 kJ\cdot mol^{-1}$ とする。この値は(5)式によってフラーレンに関しては定数である。面内変角の力の定数は以下の文献値^{18a)}を用いる(**Fig. 4**)。

$$\begin{aligned}
 k_\theta(a) &= 241 kJ\cdot mol^{-1}\cdot rad^{-2}\cdot \text{\AA}^{-2} \\
 k_\theta(b) &= 422 kJ\cdot mol^{-1}\cdot rad^{-2}\cdot \text{\AA}^{-2} \\
 k_\theta(c) &= 211 kJ\cdot mol^{-1}\cdot rad^{-2}\cdot \text{\AA}^{-2}
 \end{aligned} \tag{11}$$

これらの値を(5)式に代入し、 k_θ について解くと、

$$k_\theta = 893 kJ\cdot mol^{-1}\cdot rad^{-2} \tag{12}$$

を得る。逆に、(11), (12), ならびにコラヌレンの分子構造データ²³⁾ と $\Sigma(\theta_{\sigma\pi} - \pi/2)^2 = 0.133$ (**Table 4**) を(4)式に代入すれば、コラヌレンの歪エネルギーとして $190.2 kJ\cdot mol^{-1}$ を得る。この値は **Table 4** の値 $195.7 kJ\cdot mol^{-1}$ と、きわめてよく一致する。故にこのようにして得られた力の定数は妥当かつ一般性を有するものと思われる。

*3) 彼らの報文は歪エネルギー = $1930 kJ\cdot mol^{-1}$ としているが、これは共鳴エネルギーの減少をも歪に含めた値と論理的に考えられる。ここでの議論に合わせて共鳴エネルギーの減少を除くと $1900 kJ\cdot mol^{-1}$ が歪エネルギーとなる。

5. フラーレン, フラーレンオニオン, グラファイト

この節ではフラーレン(C_n , $n \leq 60$), フラーレンオニオン, グラファイト片の生成エンタルピーをこれまでの議論に基づき予測してみる。

5.1 グラファイト片

すべて六角形からなるグラファイト片は必然的にダングリングボンド (dangling bond) を周辺に持つ。ダングリングボンドは明らかに不安定化の要因であるので, ある与えられた炭素原子数から成る安定なグラファイト片というのはダングリングボンドの数が最小なものであろう。そこでここでは分子式 C_{6k^2} (k は自然数) で表される D_{6h} 対称のグラファイト片に限って考察することにする。任意の D_{6h} 対称グラファイト片の共鳴エネルギー E_{TR} はベンゼン・コロネン・大きさ無限大のグラファイトを除いて計算されていない。しかしここでは比較的大きな炭素数での議論を考えるので, 炭素原子あたりの E_{TR} は大きさ無限大のグラファイトと同じであると仮定する, すなわち $E_{TR}(n)/n = 0.04676\beta = 16.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。よってグラファイト片 C_{6k^2} の原子化エンタルピー $\Delta_a H^\circ$ は炭素炭素結合数が $(9k^2 - 3k)$ である (e.g. ベンゼン様片 ($k=1$) で6, コロネン様片 ($k=2$) で30) ことから以下のように予測される。

$$\frac{\Delta_a H^\circ(\text{grpt frgm}, 6k^2)}{6k^2} = \frac{9k^2 - 3k}{6k^2} E_{CC} + \frac{E_{TR}(6k^2)}{6k^2}$$

すなわち

$$\frac{\Delta_a H^\circ(\text{grpt frgm}, n)}{n} = \left(\frac{3}{2} - \sqrt{\frac{3}{2n}}\right) E_{CC} + \frac{E_{TR}(n)}{n} \quad (13)$$

ここで $n = 6k^2$ である。

さらに $E_{CC} = 462.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{TR}(n)/n = 16.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ を (13) 式に代入して

$$\frac{\Delta_a H^\circ(\text{grpt frgm}, n)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{n} = 710.83 - \frac{566.56}{\sqrt{n}} \quad (14)$$

をグラファイト片の原子化エンタルピーとして得る。したがってグラファイト片の生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ(\text{grpt frgm}, n)$ は

$$\begin{aligned} \frac{\Delta_f H^\circ(\text{grpt frgm}, n)}{n} \\ \equiv \Delta_f H^\circ(\text{C}, \text{g}) - \frac{\Delta_a H^\circ(\text{grpt frgm}, n)}{n} \quad (15) \end{aligned}$$

に (14) 式および炭素原子生成エンタルピー¹⁰⁾ $\Delta_f H^\circ(\text{C}, \text{g}) = 716.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ を代入して,

$$\frac{\Delta_f H^\circ(\text{grpt frgm}, n)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{n} = 5.84 - \frac{566.56}{\sqrt{n}} \quad (16)$$

となる。

グラファイト片が N 層重なった分子 C_n (つまり一層あたり n/N 個の炭素原子) に対しては, 以下のように考えることができる。($N-1$) 組の層間相互作用があり, この相互作用はグラファイト一層の生成エンタルピーの逆符号値, すなわち原子あたり $-5.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ である (Table 3 を見よ)。したがって, 積層グラファイトの生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ(N\text{-layer}, n)$ は

$$\begin{aligned} \frac{\Delta_f H^\circ(N\text{-layer}, n)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{n} \\ = \frac{N\Delta_f H^\circ(\text{grpt frgm}, n/N) - 5.84(N-1)n/N}{n} \\ = 5.841 - N + 566.56\sqrt{N/n} \quad (17) \end{aligned}$$

となる。

5.2 単殻フラーレン

前述のように曲率保存則 (3) 式が満たされる限り, 分子あたり (原子あたりではない, 念の為) の歪エネルギー $E(\text{str})$ は分子の大きさによらず約 $1731 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ で一定である (5) 式および 4.3, 4.4 節を見よ)。したがって任意のフラーレンの生成エンタルピーを予測する上であと問題になるのは共鳴のエネルギーの予測である。共鳴エネルギーは本来分子の全体としてのトポロジーに依存する量であって5員環や6員環の数勘定だけで測られる量ではないが, 本稿で用いている E_{TR} と同様なグラフ理論に基づく共役回路模型 (conjugate circuit model) によれば, 実際に共鳴エネルギーに寄与するのは5~8員環 (回路) の存在であって, グラフ理論的にフラーレンに存在する12点や18点などから成る回路はほとんど共鳴エネルギーに寄与しないことが知られている²⁴⁾。孤立5員環則を満たすフラーレンを考慮する限り, 結局これらの共鳴エネルギーは反芳香族的寄与の5員環と芳香族的寄与の6員環の数の和で近似される。さらに5員環の数は分子あたり12個で一定であり, 6員環の数は概ね原子数に比例することを考えると, 単殻フラーレン C_n の E_{TR} は,

$$\frac{E_{TR}(n)}{n} = C_{ar} - \frac{C_{a,ar}}{n} \quad (18)$$

と表されるであろう。 $n \rightarrow \infty$ の極限で $E_{TR}(n)/n$ はグラファイトの値 (0.04676β) と一致するはずなので, $C_{ar} = 0.04676\beta$ を得る。そのうえで, (18) 式に $E_{TR}(60) = 1.643\beta$ を代入すると, $C_{a,ar} = 1.163\beta$ を得, 同様に $E_{TR}(70) =$

2.036βを代入すると、C_{a,ar}=1.237βを得る。したがってこれらの平均としてC_{a,ar}=1.20βを採用することにする。以上から(10)式は以下ようになる。

$$\frac{\Delta_a H^\circ(\text{fuller}, n)}{n} = \frac{3}{2} E_{CC} + \frac{\gamma E_{TR}(n)}{n} - \frac{E(\text{str})}{n}$$

$$= \frac{3}{2} E_{CC} + \left(1 - \frac{\Sigma(\theta_{\sigma\pi} - \pi/2)^2}{n}\right) - \left(C_{ar} - \frac{C_{a,ar}}{n}\right) \frac{E(\text{str})}{n} \quad (19)$$

これにTable 4にある具体的な数値、E_{CC}=462.6 kJ·mol⁻¹, C_{ar}=0.04676β=16.9 kJ·mol⁻¹, C_{a,ar}=1.20β=434.7 kJ·mol⁻¹, Σ(θ_{σπ}-π/2)²=2.418 rad², E(str)=1731 kJ·mol⁻¹を代入して、

$$\frac{\Delta_a H^\circ(\text{fuller}, n)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{n} = 710.83 - \frac{2209}{n} + \frac{1051}{n} \quad (20)$$

を単殻フラーレンの原子化エンタルピーとして得る。したがって生成エンタルピーは先の(15), (16)式と同様の計算で、

$$\Delta_i H^\circ(\text{fuller}, n)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= n \Delta_i H^\circ(C, g) - \Delta_a H^\circ(\text{fuller}, n)$$

$$= 5.84n + 2209 \quad (21)$$

を得る。ただし、(20)式においてn⁻²に比例する項の寄与は小さいので(21)式では無視した。

5.3 フラーレンオニオン (多殻フラーレン)

フラーレンオニオンにおいては、一つの殻あたりの歪エネルギーは1731 kJ·mol⁻¹で一定であるので全体の歪エネルギーは1731 kJ·mol⁻¹×(殻の数)となる。したがって歪エネルギーのみを考えれば、フラーレンオニオンは同じ炭素数からなる単殻フラーレンに比べて不安定となると思われる。しかしフラーレンオニオンには殻間の相互作用による安定化があり得るので、ある与えられた炭素数でフラーレンオニオンの安定性が単殻フラーレンのそれを凌駕する点が存在するかもしれない。以下このことを考察する。

C₆₀の上にM枚の殻を重ねたもの(つまり全部でM+1殻)をM-オニオンとする。ある殻に存在する炭素数nはその殻の半径の自乗に比例するので、

$$n_i = 60(R_i/R_0)^2$$

を得る。ここで添字iはi番目の殻(中心のC₆₀を0番目とする)を意味し、n_i, R_iはそれぞれその殻の炭素数と半径である。ところでC₆₀の半径R₀は3.5 Åであり^{19, 25)}、一方フラーレンオニオンの殻間距離r≡R_{i+1}-R_iは顕微鏡観察^{26a, 26b, 27c)}や計算²⁸⁾によれば3.4 Åとされていて、C₆₀の半径

R₀に近い。したがって、

$$n_i = 60 \left(\frac{R_0 + ir}{R_0}\right)^2 \approx 60 \left(\frac{R_0 + iR_0}{R_0}\right)^2$$

$$= 60(1+i)^2 \quad (22)$$

のように殻を構成する炭素原子数はその半径に顕に依存しない単純な式で近似される。(22)式は具体的にはn_i=60, 240, 540, …となるので、0-オニオン, 1-オニオン, 2-オニオンはそれぞれC₆₀, C₆₀₊₂₄₀, C₆₀₊₂₄₀₊₅₄₀となる*4。ここまでの考察でM-オニオンの生成エンタルピーは以下のようになる。

$$\Delta_i H^\circ(M\text{-onion}) = \sum_{i=0}^M \Delta_i H^\circ(\text{fuller}, 60(1+i)^2) + E_{int} \quad (23)$$

ただしE_{int}は殻間の相互作用である。

殻間の相互作用は以下のように考えられる。前述の殻間距離r=3.5 Åは実はグラファイトの層間距離(3.35 Å)にも近く、したがって殻間相互作用は炭素あたり単層グラファイトの生成エンタルピーの逆符号値-5.84 kJ·mol⁻¹で近似される(Table 3を見よ)。ここでの、殻間の相互作用が炭素原子数に比例する、すなわち炭素原子あたり一定であるという仮定は多重フラーレンチューブの*ab initio*計算でもその妥当性が示されている²⁸⁾。したがって、最内殻と最外殻は一方の面しか相互作用しないことを考慮すると

$$E_{int} = -\frac{1}{2} \cdot 5.84 \cdot 60 - \sum_{i=1}^{M-1} 5.84 \cdot 60(1+i)^2$$

$$= -\frac{1}{2} \cdot 5.84 \cdot 60(1+M)^2$$

$$= -10 \cdot 5.84M(2M^2+6M+7)^2 \quad (24)$$

となる。(21)式と(24)式を(23)式に代入し、M-オニオンの炭素数n=Σ_{i=0}^M 60(1+i)²=10(M+1)(M+2)(2M+3)で両辺を割って、

$$\frac{\Delta_i H^\circ(M\text{-onion})}{n} = 5.84 \frac{3(M^2+2M+2)}{(M+1)(M+2)(2M+3)}$$

$$+ \frac{2209}{10(M+2)(2M+3)} \quad (25)$$

を最終的にM-オニオンの炭素原子あたり生成エンタルピーとして得る。

*4) (22)式の与える数値は偶然にもI_h点群多面体の頂点数と一致する。ただし、一般にI_h点群に属する多面体の頂点数nは二組の整数hとk(0<h≤k≤0)を以てn=20(h²+hk+k²)のように表されるので、(22)式は全ての可能なI_h点群多面体の頂点数を与えるわけではない。

5.4 炭素クラスターの安定状態

Fig. 5 にグラファイト片 ((17)式), 単殻フラレレン ((21)式) およびフラレレンオニオン ((25)式) の生成エンタルピーを炭素数に対してプロットした。また, 具体的な個々の数値として同じ炭素数に対する単殻フラレレンとフラレレンオニオンの生成エンタルピーを Table 5 に比較してある。図から明らかなように最も不安定なものはグラファイト片であり, ダングリングボンドによる不安定化を積層による安定化を以て取り返すにはかなりの数の炭素数を要することがわかる。 $n \approx 10^3$ に単殻フラレレンとフラレレンオニオンの生成エンタルピーが交叉するところがある。すなわち, $n \geq 10^3$ においてフラレレンオニオンの方が単殻フラレレンより安定となる。この交叉点は Bennemann らの計算値²⁹⁾に近い。なお Maiti らはこの交叉点を $n = 6000$ ³⁰⁾, Tománek らは $n = 660$ ³¹⁾ とそれぞれ予測している。

最近決定されたフラレレン煤 (アーク放電によるフラレレン製造過程でできる C_{60} 等を取り出す前の煤そのもの) の燃焼熱測定から, フラレレン煤は C_{60} や C_{70} と同程度の生成

エンタルピーを持つこと, すなわちフラレレン煤はグラファイトに比べて C_{60} や C_{70} と同程度に不安定であることが示された³²⁾。このことと Fig. 5 から, フラレレン類は一緒に生成する煤も含めて, 炭素電極のアーク放電やグラファイトのレーザー気化の過程で炭素原子蒸気が高温で凝集した, 同程度の高エネルギー準安定状態にあることがわかる。また Fig. 5 は以下の実験事実とも符合する。すなわち, フラレレン煤やアモルファス炭素の電子照射²⁷⁾, 煤の衝撃波処理³³⁾, ベンゼンのレーザー分解による蒸着³⁴⁾, 高圧セル中での炭素のレーザー融解³⁵⁾, ダイアモンドナノ粒子の熱処理³⁶⁾によりこれらの物質からフラレレンオニオンが生成すること, しかし一方でこれらの実験に比べればより穏和な条件で行われた煤の熱処理^{27a, 27b)}では不完全な形の角張ったフラレレンオニオンが得られることなどである。言い換えれば, 高エネルギー状態にある炭素結合が大きな熱エネルギーを得ることによりアニール (anneal) されて, より安定な*5 フラレレンオニオンになること。ただし結合の再編成に伴うエネルギー障壁は高く, その為にフラレレンやフラレレン煤は一度できてしまえば常温常圧では高エネルギー状態を保ったまま存在することがわかる。

Table 5 Formation enthalpies per carbon atom of hollow fullerenes and fullerene anions in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

M	hollow fullerene	fullerene anion
1	C_{300} 13.2	C_{60+240} 17.6
2	C_{840} 8.5	$C_{60+240+540}$ 10.0
3	C_{1800} 7.1	$C_{60+240+540+960}$ 6.6
4	C_{3300} 6.5	$C_{60+240+540+960+1500}$ 4.7
5	C_{5460} 6.2	$C_{60+240+540+960+1500+2160}$ 3.6

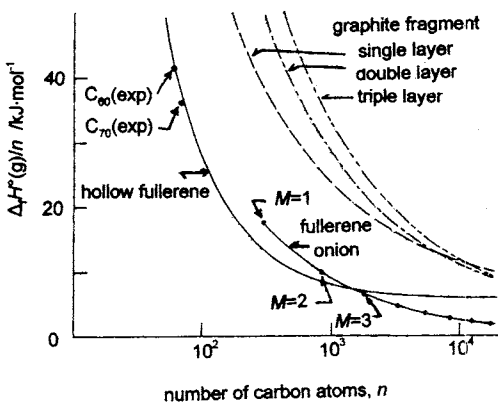


Fig.5 Formation enthalpies of fullerenes, anions and graphite fragments.

*5) 最安定ではない。最安定は勿論 $\Delta_f H^\circ = 0$ のグラファイト結晶である。

おわりに

本稿では非平面共役化合物の生成エンタルピー実測値に基づき, 幾つかの理論的手法と併せて, それらの共鳴エネルギーと歪エネルギーの定量化を行った。ここで展開されたエネルギー論をさらに負の曲率を持った sp^2 炭素ネットワークへ拡張するために, 現在 [7] サーキュレンの燃焼熱測定実験を手がけつつある。

謝辞

著者らに本稿の執筆を薦め, 草稿の通読と批判をいただいた長野八久博士に心より感謝いたします。また著者の一人 (T. K.) に経済的援助を与えてくださった財団法人鈴木奨学会にも併せて謝意を表明いたします。

文献

- 1) IUPAC, "Experimental Chemical Thermodynamics Vol.1: Combustion Calorimetry" S. Sunner; M. Månsson eds., Pergamon Press, Oxford (1979).
- 2) F. D. Rossini, "Experimental Thermochemistry", Interscience Publishers, New York (1956).
- 3) a) T. Kiyobayashi, Y. Nagano, M. Sakiyama, K. Yamamoto, P.-C. Cheng and L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 3270 (1995); b) T. Kiyobayashi, M. Sakiyama, *Full. Sci. Technol.* **1**, 269 (1993); c) T. Kiyobayashi, Doctoral Thesis, Osaka University

- (1995); Submitted to *J. Chem. Thermodyn.*
- 4) S. W. Benson, "Thermochemical Kinetics", 2nd ed., Wiley, New York (1976); b) S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw and R. Walsh, *Chem. Rev.* **69**, 279 (1969).
 - 5) S. E. Stein and A. Fahr, *J. Phys. Chem.* **89**, 3714 (1985); S. E. Stein, D. M. Golden and S. W. Benson, *ibid.* **81**, 314 (1977).
 - 6) a) W. C. Herndon, P. C. Nowak, D. A. Connor and P.-P. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 41 (1992); b) W. C. Herndon, *Thermochimi. Acta* **8**, 225 (1974).
 - 7) J. B. Pedley, R. D. Naylor and S. P. Kirby, "Thermochemical Data of Organic Compounds", 2nd ed., Chapman and Hall, London (1986).
 - 8) L. Malaspina, G. Bardi and R. Gigi, *J. Chem. Thermodyn.* **6**, 1053 (1974).
 - 9) D. R. Stull, E. F. Westrum, Jr. and G. C. Sinke, "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds", Wiley, New York, N.Y. (1969).
 - 10) CODATA Committee on Key Values for Thermodynamics, *J. Chem. Thermodyn.* **10**, 903 (1978).
 - 11) a) J. Aihara, T. Yamabe and H. Hosoya, *Synth. Met.* **64**, 309 (1994); b) J. Aihara and H. Hosoya, *Bull. Chem. Soc.* **61**, 2657 (1988); c) J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2750 (1976); d) 相原惇一, 熱測定 **12**, 61 (1985); e) 相原惇一, 化学の領域, **30**, 269 (1976); f) 相原惇一, *ibid.* **30**, 379 (1976); g) 相原惇一, *ibid.* **30**, 812 (1976).
 - 12) I. Gutman, M. Milun and N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1692 (1977).
 - 13) S. E. Stein and R. L. Brown, "Molecular Structures and Energetics", Liebman and Greenberg, eds., VCH Publishers (1987) Chapter 2.
 - 14) M. J. S. Dewar and C. de Llano, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 789 (1969).
 - 15) T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein and G. E. Hite, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 1113 (1988).
 - 16) a) R. C. Haddon, *Science* **261**, 1545 (1993); b) R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 3385 (1990) [Additions and Corrections: *ibid.* **112**, 8217 (1990).]; c) R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **21**, 243 (1988); d) R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 1676 (1987); e) R. C. Haddon, *J. Phys. Chem.* **91**, 3719 (1987); f) R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 2837 (1986); g) R. C. Haddon, L. E. Brus and K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.* **131**, 165 (1986); h) R. C. Haddon, L. E. Brus and K. Raghavachari, *ibid.* **125**, 459 (1986).
 - 17) D. Bakowies and W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 3704 (1991).
 - 18) a) A. Bakke, B. N. Cyvin, J. C. Whitmer, S. J. Cyvin, J. E. Gustavsen and P. Klacboe, *Z. Naturforsch.* **34a**, 579 (1979); b) B. N. Cyvin, G. Neerland, J. Brunvoll and S. J. Cyvin, *ibid.* **35a**, 731 (1980).
 - 19) J. M. Hawkins, A. Meyer, T. A. Lewis, S. Loren and F. J. Hollander, *Science* **252**, 312 (1991).
 - 20) D. J. Klein, T. G. Schmalz, W. A. Seitz and G. E. Hite, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 1301 (1986).
 - 21) P. W. Fowler and J. Woolrich, *Chem. Phys. Lett.* **127**, 78 (1986).
 - 22) D. Babić and O. Ori, *Chem. Phys. Lett.* **234**, 240 (1995).
 - 23) J. C. Hanson and C. E. Nordman, *Acta Cryst.* **B32**, 1147 (1976).
 - 24) a) D. J. Klein, N. Trinajstić, *Pure Appl. Chem.* **61**, 2107 (1989); b) M. Randić, D. Plavšić, N. Trinajstić, *Molec. Struct.* **185**, 249 (1989); c) M. Randić, *Chem. Phys. Lett.* **38**, 68 (1976); d) M. Randić, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 444 (1977).
 - 25) K. Hedberg, L. Hedberg, D. S. Bethune, C. A. Brown, H. C. Dorn, R. D. Johnson and M. de Vries, *Science* **254**, 410 (1991).
 - 26) a) S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991); S. Iijima, T. Ichihashi and Y. Ando, *ibid.* **356**, 776 (1992).
 - 27) a) W. A. de Heer and D. Ugarte, *Chem. Phys. Lett.* **207**, 480 (1993); b) D. Ugarte, *Carbon* **32**, 1245 (1994); c) D. Ugarte, *ibid.* **33**, 989 (1995).
 - 28) J.-C. Charlier and J.-P. Michenaud, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1858 (1993).
 - 29) K. H. Bennemann, D. Reichardt, J. L. Morán-López, R. Kerner and K. Penson, *Z. Phys.* **D29**, 231 (1994).
 - 30) A. Maiti, C. J. Brabec and J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3023 (1993).
 - 31) D. Tománek, W. Zhong and E. Krastev, *Phys. Rev.* **B48**, 15461 (1993).
 - 32) N. Man, Y. Nagano, T. Kiyobayashi and M. Sakiyama, *J. Phys. Chem.* **99**, 2254 (1995).
 - 33) K. Yamada, H. Kunishige and A. B. Sawaoka, *Naturwissenschaften* **78**, 450 (1991).
 - 34) N. Hatta and K. Murata, *Chem. Phys. Lett.* **217**, 398 (1994).
 - 35) M. S. Weathers and W. A. Basset, *Phys. Chem.*

Minerals **15**, 105 (1987).

- 36) V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, Yu. V. Butenko, I. Yu. Mal'kov and V. M. Titov, *Chem. Phys. Lett.* **222**, 343 (1994); b) V. L. Kuznetsov, I. Yu. Mal'kov, A. L. Chuvilin, E. M. Moroz, V. N. Kolomiichuk, Sh. K. Shaichutdinov and Yu. V. Butenko, *Carbon* **32**, 873 (1994); c) I. Yu. Mal'kov, V. M. Titov, V. L. Kuznetsov and A. L. Chuvilin, *Fiz. Gorenia i Vzryva* **30**, 130 (1994).

要 旨

燃焼熱測定の実験値に基づき、C₆₀やコラヌレンなどの非平面共役系の共鳴エネルギーや歪エネルギーの定量的評価を行った。まず参照分子としての平面共役系のエネルギー論を定式化し、ついで非平面sp²炭素ネットワークへと拡張した。グラファイト片、フラレン、フラレンオニオンの生成エンタルピーをこのエネルギー論に基づき構成炭素数の関数として予測した。

★★ 国際会議のお知らせ ★★

**International Symposium on
Calorimetry and Chemical Thermodynamics**

April 5-9, 1998
Universidade de Campinas, Campinas, Brazil

1. Biological Systems (living and non-living)
 2. Solutions (reactive and non-reactive systems)
 3. Solid and Interfacial Systems
 4. Applied Thermodynamics (with special emphasis on biotechnology and related topics)
- Workshop on "Molecular and Reaction Energetics"

contact:

Prof. Watson Loh (Symposium Secretary)
Institute de Quimica-UNICAMP, Caixa Postal
6154,
13083-970 Campinas-SP-Brazil
FAX. + 55 19 239 3805
E-mail: wloh@iqm.unicamp.br

**Nonstoichiometric Ceramics and
Intermetallics**

April 26 - May 1, 1998
Kona, Hawaii

contact:

Dr. Jules L. Routbort,
Argonne National Laboratory
TEL. 1-630-252-5065
FAX. 1-630-252-4798
E-mail: routbort@anl.gov

Prof. Rudiger Dieckmann,
Cornell University
TEL. 1-607-255-4315
FAX. 1-607-255-2365
E-mail: dieck@msc.cornell.edu

Prof. Thomas Mason
Northwestern University
TEL. 1-847-491-3198
FAX. 1-847-491-7820
E-mail: t-mason@nwu.edu