



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	飽和炭化水素の生成熱とトポロジカルインデックス
Author(s)	鳴海, 英之; Narumi, Hideyuki; 細矢, 治夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 103, 19-25
Issue Date	1981-02-27
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41670">https://hdl.handle.net/2115/41670</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	103_19-26.pdf



## 飽和炭化水素の生成熱とトポロジカル インデックス

鳴海英之\* 細矢治夫\*\* 片山明石\*\*\*

(昭和55年9月30日受理)

### Heat of Formation of Saturated Hydrocarbons and Topological Index

Hideyuki NARUMI, Haruo HOSOYA and Meiseki KATAYAMA

(Received September 30, 1980)

#### Abstract

A linear relationship of the heat of formation of linear and branched saturated hydrocarbons with the topological index  $Z$  was found and discussed.

#### 1. 緒 言

不飽和炭化水素 ( $\pi$  系) の骨格 (トポロジー) と, 全  $\pi$  電子エネルギーの関係については, 多くの研究者によって充分論じられてきた<sup>1)</sup>。

然し, 飽和炭化水素 ( $\sigma$  系) の骨格と全電子エネルギーについては, ほとんど論じられた事がない。

炭素骨格法は,  $\sigma$  系を扱う最も簡単な LCAO 法であるが, C-C 結合間の共鳴積分と, 同一炭素原子の異った混成軌道間の共鳴積分を別なものとして扱う<sup>2)</sup>ので, Hückel 永年方程式を行列表を用いて表わすと,  $\pi$  系のように行列要素が0と1のみにはならない。

(1-1) は, ブタジエン (図1) の  $\pi$  電子系の永年方程式であり, (1-2) は, プロパン (図2) の  $\sigma$  電子系の永年方程式である。

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (1-1)$$

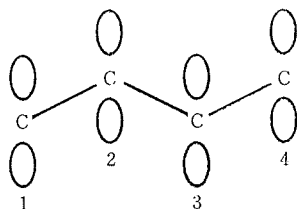


図1 ブタジエンの  $\pi$  軌道

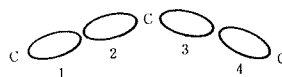


図2 プロパンの炭素骨格法による軌道

\* 北海道大学理学部化学第2学科

\*\* お茶の水女子大学理学部化学科

\*\*\* 原子工学科 放射体応用講座

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & r & 1 \\ 0 & r & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (1-2)$$

ここに  $r$  は、同一原子の異った混成軌道間の共鳴積分である。一般に  $0 < r < 1$  の関係があるので、 $\sigma$  系は、従来のグラフ理論的方法では扱い難く、新しい方法が望まれるのである。

さて、細矢は、飽和炭化水素の構造異性体を扱う量として、Topological Index  $Z$  を提案し<sup>3)</sup>、沸点<sup>4)</sup>やエントロピー<sup>5)</sup>との関連について論じた。

$Z$  は、同一炭素数からなる構造異性体の、枝分かれによる熱力学的量を反映するので生成熱についても関連があり、生成熱に対応する全電子エネルギーにも何らかの関係があると想定される。

それ故、第2章で生成熱  $\Delta H$  と、トポジカルインデックス  $Z$  との相関々係を調べ、最後に今後の見通しについて述べる。

## 2. 生成熱とトポジカルインデックスの関係

表1に生成熱<sup>6)</sup>  $\Delta H$  と、飽和炭化水素の炭素原子骨格グラフのトポジカルインデックス  $Z$ <sup>3)</sup> 及び  $Z'$  を示す。 $N$  は炭素原子数である (なお  $\Delta H$  は気体における生成熱である)。

表1 生成熱<sup>6)</sup>  $\Delta H$  (kJ/mol) とトポジカルインデックス<sup>3)</sup>  $Z$  及び  $Z'$

$N$	炭化水素	$-\Delta H$	$Z$	$\log Z$	$Z'$	$\log Z'$
1	メタン	74.85	1	0.00000	5	0.6989
2	エタン	84.67	2	0.30103	17	1.2304
3	プロパン	103.9	3	0.47712	56	1.7481
4	ブタン	124.7	5	0.69897	185	2.2671
	2-Me-プロパン	131.6	4	0.60206	176	2.2455
5	ペンタン	146.4	8	0.90309	611	2.7860
	2-Me-ブタン	154.5	7	0.84509	584	2.7664
	2,2-di Me-プロパン	166.0	5	0.69897	512	2.7092
6	ヘキサン	167.2	13	1.11394	2018	3.3049
	2-Me-ペンタン	174.3	11	1.04139	1928	3.2851
	3-Me-ペンタン	171.6	12	1.07918	1937	3.2871
	2,2-di Me-ブタン	185.6	9	0.95424	1712	3.2335
	2,3-di Me-ブタン	177.8	10	1.00000	1856	3.2685
7	ヘプタン	187.8	21	1.3222	6665	3.8238
	2-Me-ヘキサン	195.0	18	1.2552	6368	3.8040
	3-Me-ヘキサン	192.3	19	1.2787	6395	3.8058
	3-Et-ペンタン	189.7	20	1.3010	6422	3.8076
	2,2-di Me-ペンタン	206.2	14	1.1461	5648	3.7518
	2,3-di Me-ペンタン	199.2	17	1.2304	6152	3.7890
	2,4-di Me-ペンタン	202.1	15	1.1760	6080	3.7839
	3,3-di Me-ペンタン	201.5	16	1.2041	5720	3.7573
	2,2,3-tri Me-ブタン	204.8	13	1.1139	5504	3.7406

$N$	炭化水素	$-4H$	$Z$	$\log Z$	$Z'$	$\log Z'$
8	オクタン	208.4	34	1.5314	22013	4.3426
	2-Me-ヘプタン	212.6	29	1.4623	21032	4.3228
	3-Me-ヘプタン	212.6	31	1.4913	21122	4.3247
	4-Me-ヘプタン	212.1	30	1.4771	21113	4.3245
	3-Et-ヘキサン	210.9	32	1.5051	21203	4.3263
	2,2-di Me-ヘキサン	224.7	23	1.3617	18656	4.2708
	2,3-di Me-ヘキサン	213.9	27	1.4313	20312	4.3077
	2,4-di Me-ヘキサン	219.4	26	1.4149	20168	4.3046
	2,5-di Me-ヘキサン	222.6	25	1.3979	20096	4.3031
	3,3-di Me-ヘキサン	220.1	25	1.3979	18872	4.2758
	3,4-di Me-ヘキサン	213.0	29	1.4623	20393	4.3094
	2-Me-3-Et-ペンタン	211.2	28	1.4471	20384	4.3092
	3-Me-3-Et-ペンタン	215.0	28	1.4471	19097	4.2809
	2,2,3-tri Me-ペンタン	220.1	22	1.3424	18224	4.2606
	2,2,4-tri Me-ペンタン	224.1	19	1.2787	17792	4.2502
	2,3,3-tri Me-ペンタン	216.4	23	1.3617	18368	4.2640
	2,3,4-tri Me-ペンタン	217.4	24	1.3802	19520	4.2904
	2,2,3,3-tetra Me-ブタン	225.9	17	1.2304	16640	4.2211

Me はメチル, Et はエチルを意味する。

ここにトポロジカルインデックス (Topological Index) とは, 次のようにして定義された指数である。

$N$  個の点 (主に炭素原子) からなるグラフ又は構造  $G$  を考える時, 非隣接数  $P(G, k)$  とはグラフ  $G$  の  $K$  個の結合をもって来た時, それらのうちどの結合も互いに連結しないような選び方の数であるが, トポロジカルインデックスは, これを用いて定義される。

即ち

$$Z = \sum_{k=0}^m P(G, k) \quad (2-1)$$

と定める。ここに,  $m$  はグラフ  $G$  についての  $k$  の最大数である。

$P(G, 0)=1$  と定義する。又  $P(G, 1)=$  結合の数である。

例えば, 図3の2-メチルブタンについては, 図4のグラフ I が対応し, そのトポロジカルインデックスは  $Z=7$  である。この場合,  $P(G, 1)=4$ ,  $P(G, 2)=2$  で,  $Z=1+4+2$  である。

水素原子も炭素原子と同等に扱ったグラフについての  $Z$  を, ここでは  $Z'$  で表わす。図5のグラフ II については,  $Z'=584$  である。

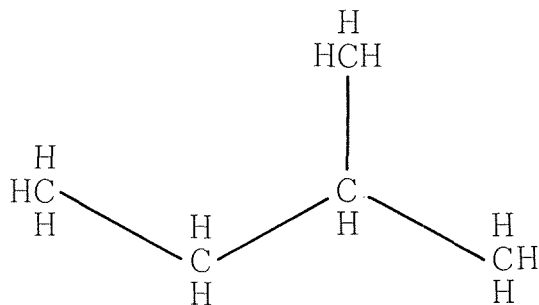


図3 2-メチルブタン

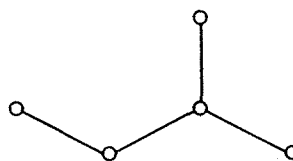


図4 2-メチルブタンの炭素原子骨格のグラフ (グラフ I)  
 $Z=7$

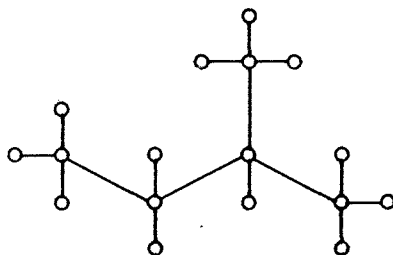


図5 2-メチルブタンの水素原子及び炭素原子骨格のグラフ (グラフ II)  $Z'=584$

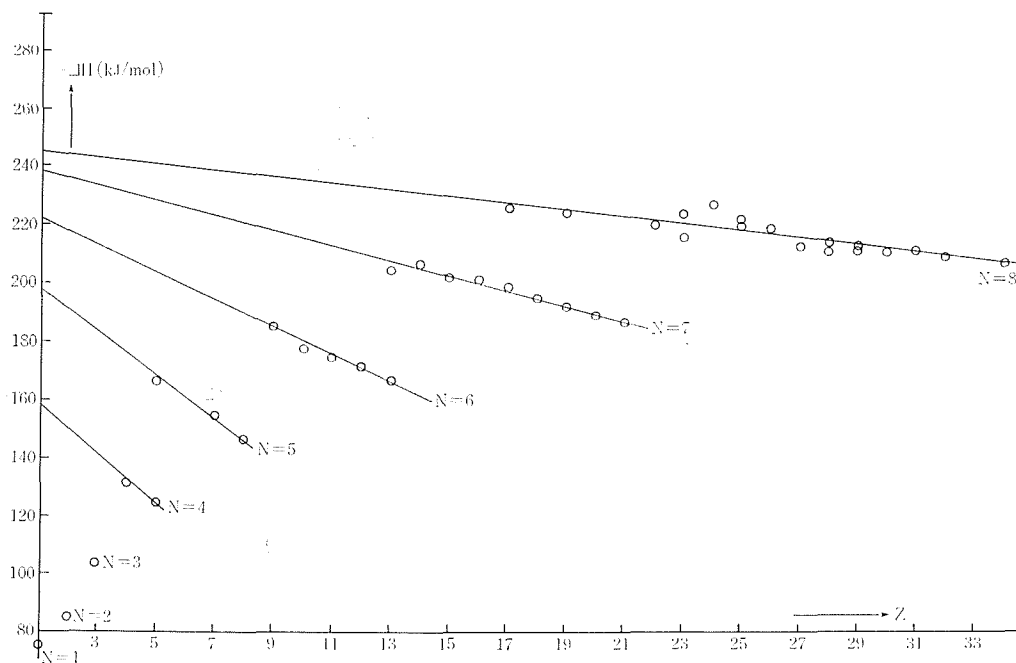


図6  $-\Delta H$  と  $Z$  の関係

表2 経験式  $-\Delta H=A+BZ$ ,  $-\Delta H=A'+B'Z'$  の係数及び相関係数  $\rho, \rho'$ ;  $N, n$  は炭素数及び異性体の数 ( $N=4, 5$  の値については数値が少く統計的値とはいえない)

$N$	$n$	$A$	$B$	$\rho$	$A'$	$B'$	$\rho'$
4	2	159.20	-6.9000	-1	266.53	-0.76666	-1
5	3	198.44	-6.4214	-0.99592	263.79	-0.19009	-0.98772
6	5	222.60	-4.3000	-0.97970	288.51	-0.059898	-0.99232
7	9	238.30	-2.3933	-0.98101	292.44	-0.015529	-0.93281
8	18	244.89	-1.0757	-0.90044	278.53	-0.0031356	-0.83619

図5のようなグラフを考える理由は、 $C-C$  と  $C-H$  の結合エネルギーがほぼ等しいからである。つまり、 $C-C$  結合と  $C-H$  結合を同等に考えている事になる。

図6には、 $-\Delta H$  と  $Z$  の関係を図示してある。

表2に、 $-\Delta H$  と  $Z$  又は  $-\Delta H$  と  $Z'$  の間の関係を線型であるとして、それぞれ

$$-\Delta H=A+BZ$$

(2-2)

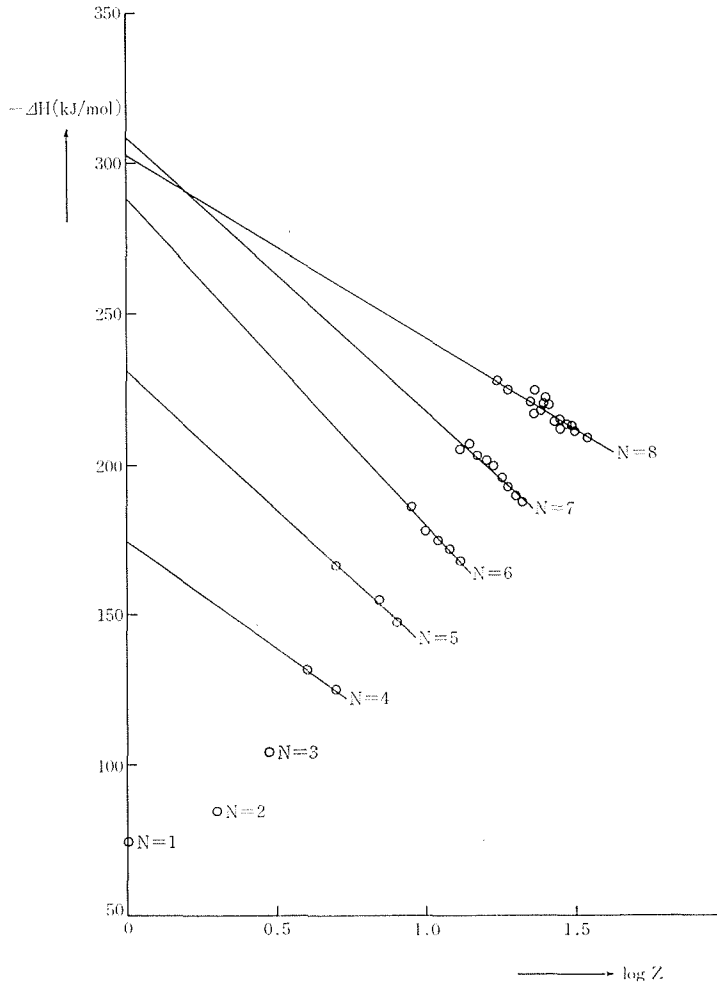


図7  $-\Delta H$  と  $\log Z$  の関係

表3 経験式  $-\Delta H=C+D \log Z$ ,  $-\Delta H=C'+D' \log Z'$  の係数及び相関係数  $\rho, \rho'$ ;  $N, n$  は炭素数及び異性体の数 ( $N=4, 5$  の値については、数値が少く統計的値とはいえない)

$N$	$n$	$C$	$D$	$\rho$	$C'$	$D'$	$\rho'$
4	2	174.46	-71.200	-1	848.91	-319.44	-1
5	3	231.21	-92.662	-0.98958	824.86	-243.01	-0.98461
6	5	287.92	-108.534	-0.98666	1011.02	-255.12	-0.99046
7	9	309.32	-91.164	-0.97029	1009.43	-214.48	-0.92681
8	18	302.46	-60.738	-0.89043	813.41	-138.97	-0.83234

$$-\Delta H = A' + B'Z' \tag{2-3}$$

と仮定して最小自乗法によって求めた係数を与えてある。 $N$  は炭素数、 $n$  は異性体の数、 $\rho, \rho'$  は相関係数である\* (それぞれの共分散を附録表4に挙げた)。

\*  $N=4$  又は5については、 $n$  が小さいので  $\rho, \rho'$  は形式的な値で統計的値とはいえない。

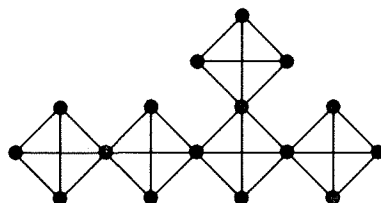


図8 各混成軌道間の相互作用を同等に扱った場合のグラフ  
(黒丸●は、軌道を意味する。2-メチルブタンの例)

$N=6$  については、 $Z'$  の方が相関性が良いが、 $N=7$ 、 $N=8$  については、 $Z$  を用いた方が相関性が良い。

図7に、 $-\Delta H$  と  $\log Z$  の関係を図示する。

表3には、 $-\Delta H$  と  $\log Z$  の関係が線型であるとして、

$$-\Delta H = C + D \log Z \quad (2-4)$$

とおいた場合の値を示してある。 $\rho_i$  は相関係数である。

又、表3には、

$$-\Delta H = C' + D' \log Z' \quad (2-5)$$

とした場合の係数  $C'$ 、 $D'$ 、相関係数  $\rho'_i$  も示してある(附録表5を見よ)。

表3でもやはり、 $N=6$  のときは  $-\Delta H$  と  $\log Z'$  の方が相関が良いが、 $N=7$ 、 $N=8$  のときには、 $-\Delta H$  と  $\log Z$  の方が相関が良い。

$\pi$  系では、エネルギー  $E$  が  $\log Z$  に線型である<sup>1)</sup>が  $\sigma$  系ではどうであろうか。

$\Delta H$  と  $\log Z$  がなぜ表3にみられるように、よい精度で線型になるかの説明は今後に残された問題である。Hückel 理論<sup>7,8)</sup>にもとずいた説明を検討中であるが、まだ成功していない。

$\Delta H$  と  $\log Z'$  については、 $C-C$  結合と  $C-H$  結合を図5に見られるように、同等にグラフで扱った為と考えられる。

$C-C$  結合と  $C-H$  結合を同等に扱うやり方を、軌道同志の相互作用まで含めて考えると、グラフは図8になる。黒丸は軌道を意味する。このやり方は、等価結合軌道モデルとして昔より知られたものであるが、イオン化エネルギーについては、意外に良い結果を与える事が知られている<sup>9)</sup>。

$C-C$  結合、 $C-H$  結合を同じ様に扱い、軌道同志の相互作用まで扱うやり方の、グラフ理論的取扱いも今後の課題となろう。

## 謝 辞

著者の一人(H. N.)は、本研究を行った際、研究施設を使わせていただき、議論の相手になって下さった事について、北海道大学理学部の大野公男教授に、又、相談相手になって下さった事について、同学部の佐々木不可止助教授、相原惇一博士に感謝致します。

## 文 献

- 1 A) 例えば、H. Hosoya et al.:
- a) Theoret. Chim. Acta, 38 (1975), p. 37.
  - b) Bull. Chem. Soc. Jpn., 48 (1975), p. 3512.
  - c) J. Chem. Phys. 64 (1976), p. 1065.
- 1 B) J. Aihara: J. Org. Chem. 41 (1976), p. 2488.

- 2) H. Yoshizumi: Trans. Faraday Soc., 53 (1957), p. 125.
- 3) H. Hosoya: Bull. Chem. Soc. Jpn., 44 (1971) p. 2332.
- 4) H. Hosoya et al.: Bull. Chem. Soc. Jpn., 45 (1972), p. 3415.
- 5) H. Narumi and H. Hosoya: *ibid.*, 53 (1980), p. 1228.
- 6) Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen, II. Band, Eigenschaften der Materie in Ihren Aggregatzuständen, (1961), Springer-Verlag.
- 7) 例えば, A. Streitwieser, Jr.: "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", (1961), Chap. 2 など, John-Wiley & Sons Inc.
- 8) 細矢治夫: 量子化学 (1980), p. 164 など, サイエンス社.
- 9) G. Bieri et al.: Helv. Chim. Acta, 60 (1977), p. 2334.

## 附 録

表 4 共分散  $\mu, \mu'$

$N$	$n$	$\mu$	$\mu'$
4	2	- 3.450	- 31.050
5	3	-14.983	- 497.850
6	5	-10.750	- 791.775
7	9	-17.950	-2501.187
8	18	-21.332	-6311.752

$\mu, \mu'$  はそれぞれ  $\rho, \rho'$  に対応する共分散である。

表 5 共分散  $\mu_1, \mu_1'$

$N$	$n$	$\mu_1$	$\mu_1'$
4	2	-0.33433	-0.07452
5	3	-1.02515	-0.38697
6	5	-0.43197	-0.18519
7	9	-0.46099	-0.17877
8	18	-0.36948	-0.14110

$\mu_1, \mu_1'$  はそれぞれ  $\rho_1, \rho_1'$  に対応する共分散である。