

1. はじめに

ガソリンの燃焼効率を表す実験的なインデックスとして、*n*-ヘプタンを 0、イソオクタン (2,2,4-trimethylpentane) を 100 とするようなオクタン価が古くから決められている。構造活性相関の手法によって、飽和炭化水素のオクタン価を推定するいくつかの研究が発表されているが、その物理化学的な意味についての解析はほとんどなされていない。ここで、*Z*-インデックスをはじめ、いくつかのトポロジカルインデックスを組み合わせ、オクタン価との相関を調べた結果、オクタン価の化学的な意味がかなり明らかになったので報告する。

2. トポロジカルインデックス

ここに使用したインデックスは、著者の提出した *Z*-インデックス [1]、Wiener の *w* と *p* インデックス [2]、及び Balaban のセントリックインデックス *B* [3]である。飽和炭化水素分子の炭素原子骨格を表すグラフ *G* の距離行列の非対角項の要素の和の半分が *w*、その要素が 3 の原子対の数が三歩数 *p* となる。また、グラフ *G* の各点の次数の二乗和が *B* である。

ここで調べた化合物は、ヘプタンからノナンまでのオクタン価 (ON) が最近測定され直された 30 種の飽和炭化水素である (表 1 参照) [4]。なお、*n*-オクタンについては、従来 ON の値は 0 であったが、最近は -19.0 の方が認められている。また、オクタンとノナンの異性体の中には、ON が 100 を超えるものもある。

3. 解析結果

まず、これらのインデックス一つ一つと ON の間の相関関係を調べた。その相関係数の絶対値の大小関係は、オクタン価の異性体については次のような順番になった。

$$B (0.960) > w (-0.957) > Z (-0.828) > p (0.594)$$

つまり、*B* と *w* は ON と良い相関を示すが、*Z* と *p* は悪い。次に 2 個のインデックスの組合せについて ON との相関を調べると、*B* と *w* は他

表 1 アルカンの種々のトポロジカルインデックスとオクタン価

Isomer	<i>Z</i>	<i>p</i>	<i>B</i>	ON
<i>n</i> -Hept	21	4	13	0.0
2-Me-Hex	18	4	17	42.4
3-Me-Hex	19	5	17	55.0
3-Et-Pent	20	6	19	69.3
2,2-Me-Pent	14	4	21	92.8
2,3-Me-Pent	17	6	21	91.1
2,4-Me-Pent	15	4	21	83.1
3,3-Me-Pent	16	6	21	80.8
2,2,3-Me-But	13	6	29	112.1
<i>n</i> -Oct	34	5	16	-19.0
2-Me-Hept	29	5	18	21.7
3-Me-Hept	31	6	18	26.8
4-Me-Hept	30	6	18	26.7
3-Et-Hex	32	7	22	33.5
2,2-Me-Hex	23	5	24	72.5
2,3-Me-Hex	27	7	24	71.3
2,4-Me-Hex	26	6	24	65.2
2,5-Me-Hex	25	5	24	55.5
3,3-Me-Hex	25	7	24	75.5
3,4-Me-Hex	29	8	24	76.3
2-Me-3-Et-Pent	28	8	26	87.3
3-Me-3-Et-Pent	28	9	26	80.8
2,2,3-Me-Pent	22	8	30	109.6
2,2,4-Me-Pent	19	5	30	100.0
2,3,3-Me-Pent	23	9	30	106.1
2,3,4-Me-Pent	24	8	30	102.7
2,2,3,3-Me-But	17	9	40	-----
2,2,3,3-Me-Pent	30	12	41	116.8
2,2-Me-3-Et-Pent	36	10	35	112.1
2,4-Me-3Et-Pent	39	10	35	105.3

のインデックスと組合わせても相関は少し良くなるだけなのに、*Z* と *p* を組合わせると相関係数は一気に 0.978 に増加することが分かった。

そして改めて *Z* と ON の関係をヘプタンとオクタン異性体についてプロットすると図 1 と 2

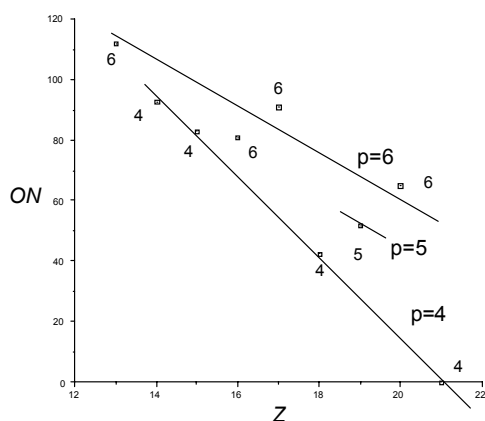


図1 ヘプタン異性体のオクタン価のZ依存性
Zの値が同じでも、pの値が大きいほど燃
焼効率は高くなっていることに注意。

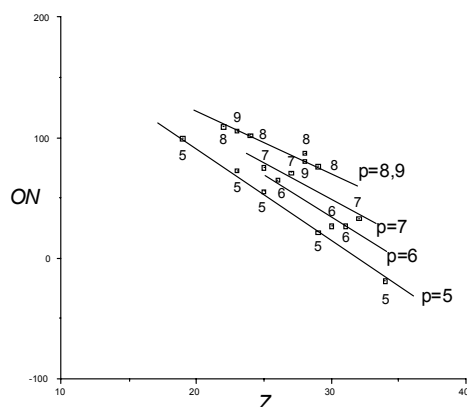


図2 オクタン異性体のオクタン価のZ依存性
図1の説明を参照。

のような結果が得られた。即ち何れの場合も、プロットされた点はWienerの三歩数 p の値の違いによってそれぞれ異なる直線上に並んでいることがわかる。つまり、 Z が同じ場合は、 p の大きい方が燃焼効率が低い。この p は液体の密度と高い相関を示すことが既に知られている。更に我々の最近の研究によって、この p は液体の中での炭化水素分子のパッキングの度合いの大小を的確に表すパラメータになっていることが分かっている [5]。従って、分子が密に詰まっている炭化水素の液体ほど燃焼効率の高いことは化学的にも納得できる。

また Z は飽和炭化水素の沸点 (bp) と良い相関を示すことが知られている [1]。従って ON と bp の間にも、図1, 2のような逆相関が見られる。つまり、 Z が小さいほどONが大きいということは、

沸点の低いことが炭化水素の燃焼効率を良くするという至極当然の結論になる。この Z を小さくする要因は枝分かれである。つまり、飽和炭化水素分子は枝分かれするたびに、回転の自由度が減って比熱が下がり、それによって沸点が低下するのである。 Z -インデックスはこのことを定量的に反映したパラメータとなっている。

ここで更に第3のインデックス B を加えて次のような結果が得られた。

$$ON=127.69+11.99(0.1B+p-0.7Z) \text{ (heptanes)} \quad r=0.951$$

$$ON=76.39+8.18(0.3B+1.1p-0.6Z) \text{ (octanes)} \quad r=0.982$$

この B というインデックスは、いわば分子の球形度を表す尺度になっている。球形度が高いほど B の値は大きくなる。体積当たりの表面積の割合は、長い分子の方が球形に近い分子より大きくなるが、燃焼する際の熱の伝わり方や、高温の保たれ方等を考えると、球形の方が効率良く燃焼することを示唆しているのであろう。インデックス B は、この効果を取り入れる役割を担っていると解釈される。

これに対して、インデックス w の方は物理化学的な解釈のつかみ難い量となっている。

ノナンの35種ある異性体の中で、ONの実測値のあるものは僅かに3種しかないが、何れもオクタン価は100を超えている。実測値のないものの中で、2,2,3,4-tetramethylpentane と 3,3,3,4-tetramethylpentane のオクタン価が100を超えると推測されるので、良いガソリンの候補として認められたが、その分離や合成法は不明である。

また、オクタンの異性体の中で、ただ一つ ONの実測値のない2,2,3,3-tetramethylbutane という異性体は、100より大きなON値が推測されているが、この物質は、常圧で融点と沸点の差が極めて小さく、“plastic liquid”と言われるほど液体状態をとり難い特異な物質である。

引用文献

- [1] H. Hosoya, Bull. Chem. Soc. Jpn., 44 (1971) 2332. Bull. Chem. Soc. Jpn., 76 (2003) 2233..
- [2] H. Wiener, J. Am. Chem. Soc., 69 (1947) 17.
- [3] A. T. Balaban, Theor. Chim. Acta, 5 (1979) 239.
- [4] A. T. Balaban, L. B. Kier, and N. Josh, MATCH (Commun. Math. Comput.¹ Chem.), 28 (1992) 13.
- [5] H. Hosoya and Y.-D. Guo, Mathematical and Chemical Analysis of Wiener's Polarity Number, in "Topology in Chemistry", D. H. Rouvray and R. B. King Eds., Horwood (2002), pp. 38.