

融 解 現 象 の 再 検 討 (2)

——融解の異性体効果——

Realization of the Melting Phenomena

——The Effect of Isomers on the Melting——

徳 満 和 人*

Kazuto TOKUMITSU

1. は じ め に

ここでは融解に関する異性体効果, 特に立体異性効果について述べる。

融解に関する幾つかの古典的モデル(空孔モデル, 転位モデル, リンデマン則等)は系を構成する粒子として等方的なものを想定している。こうした意味において金属元素を中心とした単体は系を構成する粒子がいわゆる剛体球で近似できるため最も適しており, 現象の物理的イメージを得やすい。しかし, 等方的という条件はある限定された仮定であり, 現象の実態を覆い隠してしまう場合もある。

有機化合物は系を構成する粒子が分子状であり, また, 同一の分子であっても各種の異性体が存在している。分子式は同じであるが構造式が異なる構造異性や構造式は同じであるが立体配置が異なる立体異性(幾何異性, 回転異性, 光学異性)などがある。シス・トランス異性やシン・アンチ異性(幾何異性), D・L異性(光学異性), トランス・コージュ異性(回転異性), オルト・メタ・パラ異性(構造異性のなかで特に環式化合物で環に結合した置換基の位置の相違によるもの)などが代表的なものであろう。ここでは, オルト・メタ・パラ異性体, シス・トランス異性体, D・L異性体を取り上げて, 対称性の変化が融解現象にどのような影響を与えているかを考えてみたい。

2. 有機化合物における融点と沸点の関係

2-1 融点に対する構造異性体効果

(オルト・メタ・パラ異性体効果)

表1にオルト(o-)・メタ(m-)・パラ(p-)異性体における融点と沸点を示した。数値は化学便覧より引用させていただいた。記述されていない項は報告されていないものであり, 括弧内の値は記述された温度に対する蒸気圧(水銀柱, mmHg)を意味している。特に記述さ

れていないものは760mmHgにおける値である。

この表からまず, (1)融点は配位の仕方によって大きく変化するが, (2)沸点は配位の影響をほとんど受けないということに気がつく。たとえば最初のアセトトルイドに注目すると, 沸点はどの配位においても300°C前後を示しているが, 融点はオルト→メタ→パラの変化に伴って112°C→66°C→153°Cと大きな変化を示している。また, 変化の傾向は二つのグループに大別されることにも気がつく。一つはオルト配位を基準にしてメタ配位で融点は低下しパラ配位で上昇しているグループであり, 他一つはオルト・メタ・パラ配位の順で上昇しているグループである。

(1) オルト配位 \ メタ配位 / パラ配位

(2) オルト配位 / メタ配位 \ パラ配位

前者としてはさきに述べたアセトトルイドを見ていただければよいであろうし, 後者としてはアセチル安息香酸等を例とすることができよう。両グループともにパラ配位が最も高い融点を示すことは確かなようである。融点の変化をもう少し詳しく見てみよう。

(1) オルト→メタの変化によって融点が最も上昇するもの;

ホロミル安息香酸, $\Delta T_m = +75^\circ\text{C}$ ($100.5^\circ\text{C} \rightarrow 175^\circ\text{C}$)
絶対温度比で $\Delta T_m / T_m \sim 20\%$

(2) オルト→メタの変化によって融点が最も低下するもの;

ジメトキシベンゼン, $T_m = -78^\circ\text{C}$ ($22.7^\circ\text{C} \rightarrow -55.3^\circ\text{C}$) 絶対温度比で $\Delta T_m / T_m \sim 26\%$

(3) メタ→パラの変化によって融点が最も上昇するもの;

ヨードニトロベンゼン, $\Delta T_m = +136^\circ\text{C}$ ($37^\circ\text{C} \rightarrow 173^\circ\text{C}$) 絶対温度比で $\Delta T_m / T_m \sim 44\%$ 。絶対温度比変化が最大なものはジメトキシベンゼンであり, $\Delta T_m = +113^\circ\text{C}$, $\Delta T_m / T_m \sim 52\%$

(4) オルト→パラの変化によって融点が最も上昇するもの;

*東京大学生産技術研究所 第4部

研 究 速 報

表 1 オルト・メタ・パラ異性体における融点と沸点

		融点 (°C)	沸点 (°C)			融点 (°C)	沸点 (°C)
アセトトルイド $C_6H_4(CH_3)(NHCOCH_3)$	<i>o</i> -	112	296	ヨードアニリン $C_6H_4I(NH_2)$	<i>o</i> -	60~61	145~146(15)
	<i>m</i> -	66	303		<i>m</i> -	33	
	<i>p</i> -	153	307		<i>p</i> -	62.5	
アミノベンゾフェノン $C_{13}H_{11}NO(NH_2)$	<i>o</i> -	110~111		ヨードニトロベンゼン $C_6H_4I(NO_2)$	<i>o</i> -	49.5	288~299
	<i>m</i> -	87			<i>m</i> -	37	280
	<i>p</i> -	124	246(13)		<i>p</i> -	173	289
エチルトルエン $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$	<i>o</i> -	-80.83	165.15	ヨードフェノール $C_6H_4I(OH)$	<i>o</i> -	42	
	<i>m</i> -	-95.55	161.31		<i>m</i> -	40	
	<i>p</i> -	-62.35	162.00		<i>p</i> -	94	
キシレン $C_6H_4(CH_3)_2$	<i>o</i> -	-25.18	144.41	アセチル安息香酸 $C_6H_4(CO_2H)(COCH_3)$	<i>o</i> -	114~115	
	<i>m</i> -	-47.89	139.10		<i>m</i> -	172	
	<i>p</i> -	13.26	138.35		<i>p</i> -	206	昇華
クレゾール $C_6H_4(CH_3)(OH)$	<i>o</i> -	31	191	アセトアミド安息香酸 $C_6H_4(CO_2H)(NHCOCH_3)$	<i>o</i> -	185	
	<i>m</i> -	11.9	202.7		<i>m</i> -	248~249	
	<i>p</i> -	34.7	201.9		<i>p</i> -	256.5	
クロロアセトアニリド $C_6H_4Cl(NHCOCH_3)$	<i>o</i> -	86.7		アミノ安息香酸 $(C_6H_4)(NH_2)CO_2H$	<i>o</i> -	146.1	
	<i>m</i> -	76.6			<i>m</i> -	177.9	
	<i>p</i> -	179			<i>p</i> -	187~187.5	
クロロアニリン $C_6H_4Cl(NH_2)$	<i>o</i> -	a = -3.5, b = -14	208.8	クロロ安息香酸 $C_6H_4Cl(CO_2H)$	<i>o</i> -	142	昇華
	<i>m</i> -	-10.4	230.5		<i>m</i> -	158	昇華
	<i>p</i> -	70~71	232.3		<i>p</i> -	243	昇華
クロロトルエン $C_6H_4Cl(CH_3)$	<i>o</i> -	-36.2	158.9	クロロニトロベンゼン $C_6H_4Cl(NO_2)$	<i>o</i> -	33	244.5
	<i>m</i> -	-47.8	161.7		<i>m</i> -	45	235.6
	<i>p</i> -	7.2	162.0		<i>p</i> -	83.5	242
ジニトロベンゼン $C_6H_4(NO_2)_2$	<i>o</i> -	118.5	319(773)	クロロフェノール $C_6H_4Cl(OH)$	<i>o</i> -	9.3	174.5
	<i>m</i> -	92	297		<i>m</i> -	32.8	214
	<i>p</i> -	175	299(777)		<i>p</i> -	43	218
ジメトキシベンゼン $C_6H_4(OCH_3)_2$	<i>o</i> -	22.7	207.5~208	ジヨードベンゼン $C_6H_4I_2$	<i>o</i> -	27	286.5(751.5)
	<i>m</i> -	-55.3	213.2~213.6		<i>m</i> -	36.5	284.7(756.5)
	<i>p</i> -	57~58	211.6(752.5)		<i>p</i> -	131~132	285
トリルメタノール $C_6H_4(CH_3)(CH_2OH)$	<i>o</i> -	35.5~36	223(750)	スルホ安息香酸 $C_6H_4(SO_3H)(CO_2H)$	<i>o</i> -	70	
	<i>m</i> -	<-20	215~216		<i>m</i> -	141	
	<i>p</i> -	60~60.5	217		<i>p</i> -	259~260	
トルエンチオール $C_6H_4(CH_3)(SH)$	<i>o</i> -	15	194.2	トリイル酸 $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$	<i>o</i> -	107.5	259(751)
	<i>m</i> -	<-20	195.1		<i>m</i> -	114.5~115	263
	<i>p</i> -	44	194.9		<i>p</i> -	182~183	274~275
トリニトリル $C_6H_4(CH_3)(CN)$	<i>o</i> -	-13	205.2	ニトロアセトアニリド $C_6H_4(NO_2)(NHCOCH_3)$	<i>o</i> -	93	
	<i>m</i> -	-23	213		<i>m</i> -	154.5	
	<i>p</i> -	29.5	217.6		<i>p</i> -	215.9	
ニトロ安息香酸 $C_6H_4(NO_2)(CO_2H)$	<i>o</i> -	148.6		ニトロアニリン $C_6H_4(NO_2)(NH_2)$	<i>o</i> -	71.5	165~168(28)
	<i>m</i> -	143.9			<i>m</i> -	114.6	
	<i>p</i> -	241~243	昇華		<i>p</i> -	147.8	
ニトロステレン $C_6H_4(NO_2)(CH=CH_2)$	<i>o</i> -	12~13.5		ニトロフェネトール $C_6H_4(NO_2)(OC_2H_5)$	<i>o</i> -	2.0	146~148(15)
	<i>m</i> -	-1	120~121(11)		<i>m</i> -	33	169(70)
	<i>p</i> -	29			<i>p</i> -	60	168(15)
ニトロベンズアミド $C_6H_4(NO_2)(CONH_2)$	<i>o</i> -	176.5	317	ニトロベンゾルニトリル $C_6H_4(NO_2)(CN)$	<i>o</i> -	115	
	<i>m</i> -	143	310~315		<i>m</i> -	118	
	<i>p</i> -	201.6			<i>p</i> -	149~150	
フェニレンジアミン $C_6H_4(NH_2)_2$	<i>o</i> -	103.8	252	プロモ安息香酸 $C_6H_4Br(CO_2H)$	<i>o</i> -	150.4	
	<i>m</i> -	62.8	287		<i>m</i> -	156.8~156.9	
	<i>p</i> -	147	267		<i>p</i> -	254.9	
フルオロトルエン $C_6H_4F(CH_3)$	<i>o</i> -	-60	115	プロモニトロベンゼン $C_6H_4Br(NO_2)$	<i>o</i> -	43~44	261
	<i>m</i> -	-87	116		<i>m</i> -	56	256.5
	<i>p</i> -	-53	117		<i>p</i> -	126~127	255~256
プロモトルエン $C_6H_4Br(CH_3)$	<i>o</i> -	-28.1	181.75	ホルミル安息香酸 $C_6H_4(CHO)(CO_2H)$	<i>o</i> -	100.5	
	<i>m</i> -	-39.8	184		<i>m</i> -	175	
	<i>p</i> -	28	184~185		<i>p</i> -	256(CO ₂ 中)	

表 2 シス・トランス異性体における融点と沸点

	融点 (°C)	沸点 (°C)		融点 (°C)	沸点 (°C)
2 ブテン CH ₃ CH=CHCH ₃	<i>c</i> - -138.91 <i>t</i> - -105.55	3.72 0.88	デカヒドロキノリン C ₉ H ₁₇ N	<i>c</i> - -40 <i>t</i> - 48.2~48.5	205(735) 203(735)
1,2ジプロモエチレン BrCH=BrCH	<i>c</i> - -53 <i>t</i> - -6.5	112.5 108	1 フェニル1,3ブタジエン C ₆ H ₅ CH=CHCH=CH ₂	<i>c</i> - -57 <i>t</i> - 4	71(11) 86(11)
クロトン酸 CH ₃ CH=CHCO ₂ H	<i>c</i> - 15 <i>t</i> - 71.6	169 189	1 プロモ2クロロエチレン ClCH=CHBr	<i>c</i> - -86.7 <i>t</i> - -41	84.6 75.4
1 クロロプロペン CH ₃ CH=CHCl	<i>c</i> - -134.8 <i>t</i> - -99	32.8 37.4	1,2ジメチルシクロ ヘキサン C ₈ H ₁₆	<i>c</i> - -50.02 <i>t</i> - -88.28	129.73 123.42
1,2ジヨードエチレン ICH=CHI	<i>c</i> - -13.8 <i>t</i> - 72	72.5(16) 76.5~77(16)	1,4ジメチルシクロ ヘキサン C ₈ H ₁₆	<i>c</i> - -87.44 <i>t</i> - -36.96	124.32 119.35
1,4シクロヘキサンジ カルボン酸 C ₈ H ₁₂ O ₄	<i>c</i> - 172~173 <i>t</i> - 312~313				

表 3 D・L異性体における融点

	融点 (°C)
βアロース C ₆ H ₁₂ O ₆	D 128~128.5 L 128~129
αガラクトース C ₆ H ₁₂ O ₆	D 167 L 163~165
αフコース C ₆ H ₁₂ O ₆	D 140~145 L 140~141
ラクチド (CH ₃ CHOCO) ₂	D 95 L 95
ラクトアミド CH ₃ CH(OH)CONH ₂	D 53.9 L 54
リボース C ₅ H ₁₀ O ₅	D 87 L 85~87

の；

スルホ安息香酸, $\Delta T_m = +190^\circ\text{C}$ ($70^\circ\text{C} \rightarrow 259 \sim 260^\circ\text{C}$) 絶対温度比で $\Delta T_m/T_m \sim 55\%$

ここで注目したいことは、先にも述べたように基の配位の仕方が沸点にはほとんど影響を与えていないという点である。たとえば(3)に記したヨード硝ロベンゼンであれば $280^\circ\text{C} \rightarrow 280^\circ\text{C}$ と全く変化しておらず、ジメトキシベンゼンにおいても $213.2 \sim 213.6^\circ\text{C} \rightarrow 211.6^\circ\text{C}$ と 2°C 程度の変化であり後者の測定値が蒸気圧 = 752.5mmHg での値であることを考慮すると変化はないものとみなして差し支えないであろう。

2-2 融点に対する幾何異性体効果

(シス・トランス異性体効果)

表2にシス(cis-)・トランス(trans-)異性体における融点と沸点を示した。

沸点はオルト・メタ・パラ異性体の場合と同様に基の配位の仕方にほとんど影響を受けていない。沸点は、ジメチルシクロヘキサン等の一部を別にすると、シス→トランスの変化に伴って大きく上昇している。

最大変化量を示すものは1,4シクロヘキサニカルボン酸であり、 $\Delta T_m = +$ 約 140°C ($172 \sim 173^\circ\text{C} \rightarrow 312 \sim 313^\circ\text{C}$)、絶対温度比で $\Delta T_m/T_m = +31\%$ である。絶対温度比で最大変化を示すものはデカヒドロキノリンであり、 $\Delta T_m/T_m = +38\%$ である。

2-3 融点に対する光学異性体効果

(D・L異性体効果)

表3にD(ディー)・L(エル)異性体における融点を示した。これら物質は昇華性であるため沸点が報告されていない。したがって、2-1や2-2で述べたように融点の変化に限定した明確な指摘はできない。しかし、D・L異性の変化が融点に対してなんらの影響も与えていないということは指摘できるであろう。

2-4 単体における融点と沸点

金属元素を主体とする単体は有機化合物とは異なり、融点の上昇は、通常、沸点の上昇を伴っている。

図1に金属元素の融点と沸点の関係をまとめてみた。数値は最新元素知識²⁾から引用させて頂いた。Al属元素やランタニド収縮をおこす希土類元素を別にすると融点と沸点の関係はかなりきれいな比例関係を示している。不活性元素とアルカリ金属元素は特にそれが顕著である。

融解現象が粒子間結合力に関係した現象であれば、融点と沸点の間にはなんらかの比例関係が生ずるものと思われる。たとえば空孔モデル(空孔が増加したため格子が維持できなくなり融解する)であれば空孔形成エネルギーといったかたちで粒子間結合力と関係しているため、結合をすべて失うという意味における沸騰や沸点と関係しているはずである。こうした推定はここで示した単体には妥当なようである。しかし、有機化合物における異性体が示した結果をみると、沸点がなんら変化を示していないにもかかわらず融点のみが大きく変化していた。

有機化合物を含めて融解現象を考えるには、粒子間の

研究速報

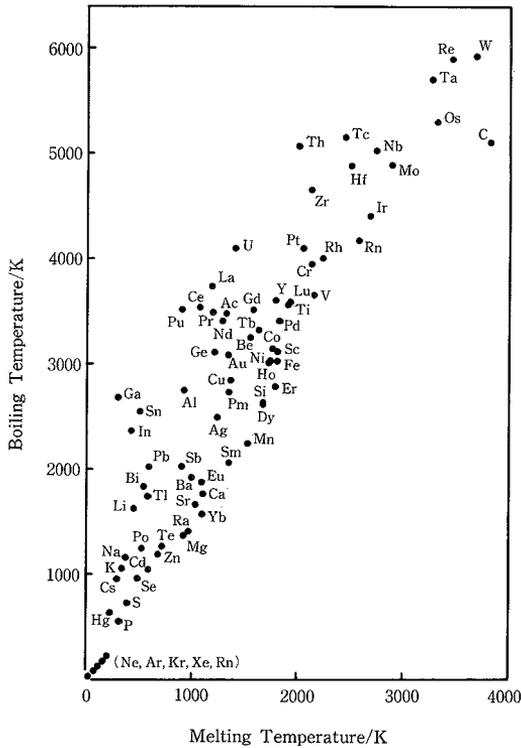


図1 主要元素の融点と沸点

結合力に基づく議論とは異なった立場が必要なのではないだろうか。

4. ま と め

融解の異性体効果について整理してみた。立体異性体(オルト・メタ・パラ異性体, シス・トランス異性体)においては沸点の変化がほとんどないにもかかわらず融点 が系統的に変化していたが, 光学的異性体(D・L異性

体)においては融点は変化を示さなかった。

金属元素を主体とした単体においては融点と沸点は比例関係を示していた。(1987年12月25日受理)

参 考 文 献

- 1) 化学便覧: 日本化学会編(丸善, 1975)
- 2) 最新元素知識: 近角聡信・木越邦彦・田沼静一(東京書籍, 1976)

融解現象は液体論とむすびついて議論される場合が多い。有機化合物に注目して融解現象を取り扱ったものは以下の書籍が参考になる。

参 考 図 書

- 1) Kinetic Theory of Liquids: J. Frenkel (Dover, 1955)
- 2) Melting and Crystal Structure: A.R. Ubbelohde (Oxford, 1965)
- 3) An Introduction to the Liquid State: P.A. Egelstaff (Academic, 1967) (液体論入門: 広池和夫・守田徹訳, 吉岡書店, 1971)
- 4) Significant Liquid Structures: H. Eyring and M.S. Jhon (John Wiley & Sons, 1969)
- 5) Introduction to Liquid State Chemistry: Y. Marcus (John Wiley & sons, 1977) (液体化学入門: 関集三監, 化学同人, 1982)
- 6) Gases, Liquids and Solids: D. Tabor (Cambridge, 1979)
- 7) Liquids and Liquid Mixtures: J.W. Rowlinson and F. L. Swinton (Butterworths, 1982)
- 8) Properties of Liquids and Solutions: J.N. Murell and E.A. Boucher (John Wiley & Sons, 1982) (液体と溶液: 中西浩一郎・飯田雅康・岡崎進訳, ワイリージャパン, 1984)
- 9) 液体の構造と性質: 戸田・松田・樋渡・和達(岩波, 1976)
- 10) 固体動力学2: 日本金属学会編(丸善, 1978)
- 11) ランダム系の物理学: 日本物理学会編(培風館, 1981)
- 12) The Structure and Properties of Water: D. Eisenberg and W. Kauzmann (Oxford, 1969) (水の構造と物性: 関集三・松尾隆祐訳, みすず書房, 1975)