

融点降下に与える分子構造の影響

戸張 衣純、堀口 誠太、山口 悟*

茨城県立日立第一高等学校 化学部 〒317-0063 茨城県日立市若葉町3丁目15番1号

(2023年9月26日 受付; 2023年11月1日 受理)

Abstract

融点降下とは、異なる成分が混入した不純物質における融点が、純物質と比較して低くなる現象である。本研究では、分子構造という新たな視点から融点降下を引き起こす要因について考察することを目的とした。

実験では、ベンゼン環構造を持つ物質を用い、双極子モーメントの有無や置換基（水素結合基であるカルボキシ基）の効果を考慮し、6種類の物質を選択した。これらの物質から2種類を選択し混合した混合物の融点を測定した結果、融点降下という現象には分子構造や化学反応が深く関与していることが明らかとなった。

Introduction

物質は1種類のみからなる純物質と2種類以上の純物質が混じった混合物に分類される。純物質はある温度において蒸気圧、沸点や融点あるいは凝固点は一定の値を示す。

融点と凝固点は同じ値である。しかしながら、融点と凝固点、融点降下と凝固点降下は融解現象または凝固現象に着目するという点で区別される。融点は薬品の純度の判定や物質の同定において一般に広く用いられた値である。したがって、融解に関わる現象を考察することはとても重要である。これまで融解現象に着目した融点降下に関する考察は主に2つの観点からなされている。

1つ目は現象論的考察である。物質の透過率から融解現象を評価している¹⁾。これは薬局方において重要な手法で、この評価方法により医薬品の純度の基準が決められている²⁾。固相から液相に変わったときの透過率を観察したものであり、物質固有の性質や分子構造などを含めた考察ではない。

2つ目は熱力学的考察である。融点降下と凝固点降下は同じ原理で起こると考えられている。式(1)に、物質A(溶媒)と物質B(溶質)からなる希薄溶液の化学ポテンシャルを示した³⁾。

$$\mu_A^*(s) = \mu_A^*(l) + RT \ln(1 - x_B) \cdots (1)$$

ここで、 $\mu_A^*(s)$ と $\mu_A^*(l)$ はそれぞれ、固体と液体における物質Aの化学ポテンシャル、 x_B は物質Bのモル分率、Rは気体定数、そしてTは絶対温度である。*は純物質を表している。

化学ポテンシャルとは純物質に不純物として他の物質を加えたときの純物質の内部エネルギーであり、ギブス自由エネルギーがどれだけ変化するかを表している。物質Aの固液平衡において、Aの固体と液体の化学ポテンシャルは一致する。混合物のように純物質に不純物が増えらると式(1)の x_B の項に示したように、固体と液体の化学ポテンシャルが等しくならず、

結果として凝固点が降下する。しかしながら、混合物による凝固点降下は物質の種類によらずモル分率のみでその値が決まってしまう。

融点などの物性は、物質の分子構造や官能基により決定される。したがって、融点降下などの現象においても物質固有の分子構造を考慮したメカニズムを考える必要がある。さらに、凝固点降下が液体の混合物を扱うのに対し、融点降下は固体の混合物を扱う。これら2つの現象は変化前の状態が全く異なる相であるため、融点降下と凝固点降下が同じメカニズムで起こると考えることはできない。

そこで本研究では物性に大きな影響を与える“分子構造”という観点から融点降下を評価することを目的とした。

Experimental

試薬

実験で用いた試薬は極性の有無と水素結合性の置換基の有無に着目し選択した。

無極性分子として、ナフタレン“NAT”(関東化学株式会社 鹿1級 融点“m.p.”80°C)、アントラセン“ANT”(Acros Organics 純度99.0% m.p.218°C)、およびピレン“PYN”(関東化学株式会社 鹿1級 m.p.148°C)、極性分子には、フェナントレン“PHT”(和光純薬株式会社 純度95.0% m.p.100°C)、そして極性とカルボキシ基を持つイソフタル酸“IPA”(東京化成工業株式会社 純度99.0% m.p.350°C)およびアントラセンカルボン酸“ANC”(東京化成工業株式会社 純度97.0% m.p.228°C)を用いた。

器具及び実験装置

融点測定装置(RFS-10A、ジェイ・サイエンス・ラボ)、キャピラリー(内径1.0 mm)、乳鉢、乳棒

実験 I: 無極性分子同士の組み合わせである“PYN/ANT”および無極性分子と極性分子の組み合わせである“ANT/IPA”を選択した。モル比は1:1とし、それぞれの物質を混合せず、上層と下層の2層になる

* Corresponding author. e-mail address: ymgstr@*****

***** = outlook.jp

ようにキャピラリーに入れた。融点測定装置を用いて混合物の融け始めの温度“ t_s ”と融け終わりの温度“ t_e ”を測定し、融ける様子を観測した。

実験 II : 相対的に低い融点“ t_L ”を持つ物質と高い融点“ t_H ”を持つ物質の2種類を選択し、混合モル比が1:9、2:8、...8:2、9:1となるように量り取った。乳棒と乳鉢を用いて物質を混合し、キャピラリーに入れ融点測定装置を用い、混合物の融け始めの温度“ t_s ”と融け終わりの温度“ t_e ”を測定し、融ける様子を観測した。ここで表記方法として、PYNとANTの混合物の場合、“PYN:ANT”とした。

Results and Discussions

表1に、実験 I の PYN/ANT 及び ANT/IPA の t_s と t_e を示した。

表1 PYN/ANT と ANT/IPA の融け始めの温度 t_s および融け終わりの温度 t_e

温度 °C	PYN/ANT	ANT/IPA
t_s	140.9	219.4
t_e	197.2	342.9

PYN/ANT の組み合わせでは、 t_s は t_L を持つ物質である PYN の融点よりも低い値を示すことが分かった。また、PYN が、先に融けて液体となった後、まだ固体として残っている ANT に浸透していく様子が見られた。

さらに、 t_e は t_H を持つ物質である ANT の融点よりも低い値をとることがわかった。一方、ANT/IPA の組み合わせでは t_s および t_e がほとんど降下せず、先に液体となっている ANT が固体として残っている IPA に浸透していく様子が見られなかった。

図1に、本実験で用いた試薬の分子構造を示した。実験 I の PYN/ANT の組み合わせにおいて、図1か

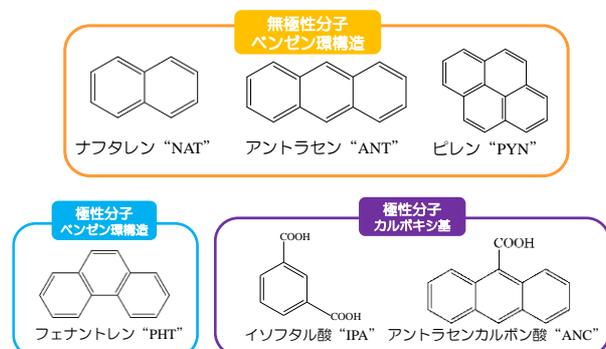


図1 本実験で用いた物質の分子構造

ら、どちらも無極性分子でありベンゼン環構造を持

っているため、それら2つの物質はとても似た分子構造を有している。その結果として、先に融けて液体となった PYN が固体として残っている ANT に浸透したと考えられる。一方、ANT/IPA の組み合わせでは ANT は無極性のベンゼン環構造であり、IPA はベンゼン環構造ではあるが親水基であるカルボキシ基を持つ極性分子である。それら性質の違いにより、先に融けた ANT が IPA に浸透する様子が見られなかったと考えられる。

実験 I において、2つの組み合わせともに t_s から t_e の間では、融点に達し融けて液体となった物質と、融点に達しておらず固体として残っている物質が異なる2つの状態で存在している。固体分子は分子内・分子間で振動運動をするのに対し、液体分子はそれら振動運動に加えて並進・回転運動をしている。液体分子が固体分子に衝突すると、この並進運動により、大きなエネルギーを持つ液体分子から固体分子へエネルギー移動が起こる。PYN/ANT の無極性分子同士の組み合わせでは、無極性分子同士は互いに親和性が高いため、液体となった PYN が固体の ANT へ浸透しやすく、PYN と ANT が相互作用する界面は大きくなると考えられる。一方、ANT/IPA の無極性分子と極性分子の組み合わせでは、実験 I で観測されたように、先に液体となった ANT が固体として残っている IPA に浸透する様子を確認できなかったことから、その組み合わせでは界面が大きくなり、相互作用は小さくなる。

したがって、PYN/ANT の組み合わせでは、エネルギー移動がより効率的に起こり、融点が下がったと考えた。したがって、融点降下には分子の極性や、疎水性、親水性、そして似たような分子構造というものが寄与することが示唆された。

図2から図4に、実験 II から得られた混合物の融け始めの温度 t_s および融け終わりの温度 t_e と、混合モル比率の関係を示した。ここで、図の横軸は2つの物質の混合モル比、縦軸は温度を示している。

図2の(a)、(b)、(c)、および(d)はそれぞれ、NAT:ANT、PHT:ANT、ANC:IPA、およびANT:IPAの結果を示している。図1に示した4つの図は t_s が t_L と同じような値となるという点で共通していた。これらをグループ A とした。グループ A において、混合物における t_L の物質の割合が増加するとともに t_e は降下することがわかった。

図3の(e)と(f)はそれぞれ、PYN:ANT と PHT:PYNの結果を表している。これら2つの図は t_L 、 t_H の差が小さく、グループ A とは異なり、 t_s は t_L よりも低い温度で一定値となることがわかった。この2つをグループ B とした。グループ B の t_e は、 t_L の物質の割合の増加とともにグループ A と同じように降下した。混合モル比が図3(e)では、6:4 図3(f)では8:2以降は t_e が t_L と同じような値となった。

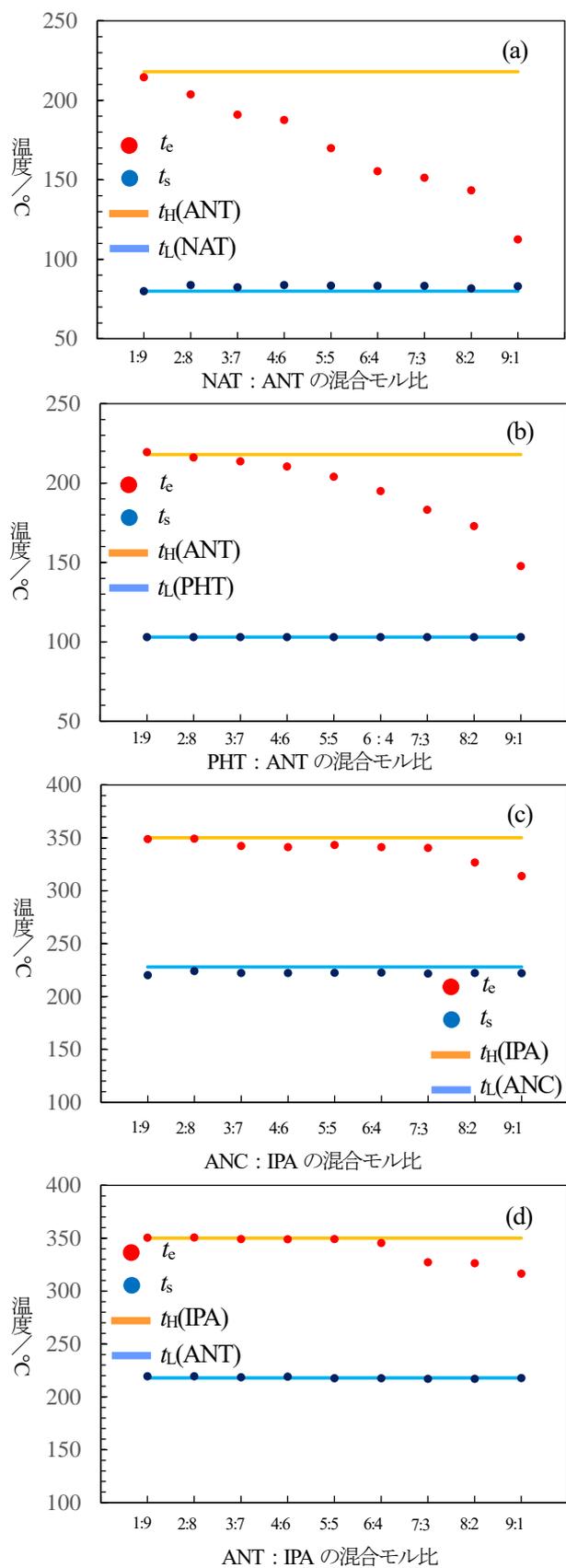


図2 実験Iの結果 (a)、(b)、(c)、及び(d)はそれぞれ、NAT : ANT、PHT : ANT、ANC : IPA、及びANT : IPA。これらをグループAとした。

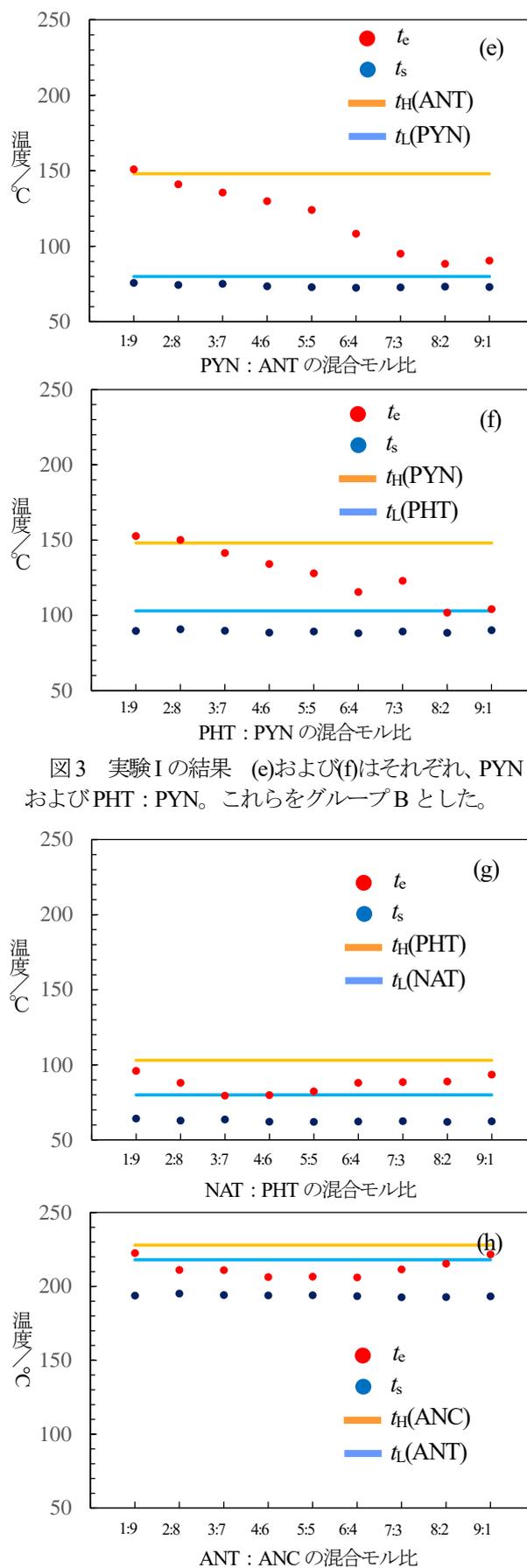


図3 実験Iの結果 (e)および(f)はそれぞれ、PYN : ANT およびPHT : PYN。これらをグループBとした。

図4 実験Iの結果 (g)および(h)はそれぞれ、NAT : PHT およびANT : ANC。これらをグループCとした。

図4の(g)と(h)はそれぞれ、NAT:PHTとANT:ANCの結果である。これらは融点の差が小さく、 t_b はグループBと同様に、 t_h よりも低い値で一定値をとることがわかった。しかしながら t_b はグループBとは異なり、図(g)では混合モル比が3:7で極小値をとった。これらをグループCとした。

それぞれの図において、横軸が右側にいくほど、 t_h の物質の割合が大きくなるため、融け始めの温度 t_b 以降に混合物中に存在する融解し液体となった t_h の物質の割合もまた大きくなる。その結果として、液体となった t_h の分子が固体のままである t_h の分子に衝突しやすくなり、実験Iと同じようにエネルギー移動が起こって t_b が徐々に低下したと考えられる。

グループAにおいて、 t_h の物質の割合が大きくなるとともに融け終わりの温度 t_b は図2の(a)と(b)では大きく低下したが、(c)と(d)では低下は見られたものの(a)と(b)ほど大きな低下ではなかった。図3に示したように、(a)と(b)の組み合わせに含まれる、NAT、ANT、そしてPHTは極性を持ち、疎水性のベンゼン環からなる分子構造を持っている。一方、(c)ANC:IPAにおいて、ANCは極性分子であり親水性のカルボキシ基を持ち疎水性の3つのベンゼン環構造を持つ。IPAは極性分子であり親水性のカルボキシ基を2つ持つがベンゼン環構造は1つである。(d)ANT:IPAにおいて、ANTは疎水性の3つのベンゼン環を持ち、IPAは極性分子であり親水性のカルボキシ基を2つ持つベンゼン環構造である。したがって、似たような性質の分子構造である図2の(a)と(b)では t_b が大きく低下したが、共通した分子構造の少ないため図1の(c)と(d)では t_b の大きな低下は観測できなかったと考えた。

また、図2(a)NAT:ANTは無極性分子同士の組み合わせであるため液体のNATは固体のANTに浸透しやすいと考えられ、 t_b が早い段階で低下したと考えた。(b)PHT:ANTは無極性分子と極性分子の組み合わせであるが、どちらもベンゼン環を持っており分子構造が類似している。PHTが浸透するかは確認していないが、類似した分子構造により相互作用が大きいためエネルギー移動が起こりやすく、 t_b は大幅に低下したと考えられる。(c)ANC:IPAおよび(d)ANT:IPAはそれぞれ、極性分子同士および無極性-極性分子の組み合わせであるが、(c)と(d)に共通しているIPAはベンゼン環1つから構成されている。ANCおよびANTは3つのベンゼン環からなり、ANCは1つのカルボキシ基を持っている。(a)と(b)および(c)と(d)とを比較すると、図の右側の9:1において、(a)と(b)は t_b が大きく減少しているのに対し、(c)と(d)は t_b の大幅な減少は確認できなかった。したがって、極性やカルボキシ基の効果より、母体となるベンゼン環構造の大きさが、グループAの融点降下に大きく寄与すると考えられる。

図3の(e)と(f)に示したグループBは、全ての混合モル比において、 t_b は t_h よりも低い温度で一定値をとることがわかった。また、(e)PYN:ANTと(f)PHT:PYNにおいて、混合モル比が右側に行くとともに t_b は低下していった。PYN、ANT、およびPHTは全て大きなベンゼン環構造を持つため、分子間のエネルギー移動により、 t_b が低下したと考えた。さらに、(e)PYN:ANTにおける t_b はPYNの増加とともに低下し、混合モル比が6:4より右側にずれると t_b はPYNの融点(ここでは t_h)と一致した。これはPYNとANTが化学反応し、混合モル比が6:4より右側において、ANTが完全に消費されてしまった結果と考えられる。同様に、(f)PHT:PYNでは、 t_b はPHTの増加とともに低下し、混合モル比が8:2より右側にずれると t_b はPHTの融点(ここでは t_h)と一致した。これはPHTとPYNが化学反応し、混合モル比が8:2より右側にずれると、PHTが完全に消費されてしまった結果と考えられる。したがって、 t_b が混合物の化学反応が起こった温度を示し、 t_b が反応せずに残った未反応物質の融け終わりの温度を示していることが示唆された。このグループBの組み合わせにおける融点降下は化学反応に起因すると考えた。

グループCの組み合わせにおける融点降下は、グループBと同様に、化学反応が起こった結果であると考えた。図4の(g)と(h)ではグループBと同様に、 t_b は t_h よりも低い温度で一定値を取ることがわかった。この結果はNATとPHTおよびANTとANCがそれぞれ加熱により反応し、反応物が生成したと考えられる。しかしながら、グループCでは反応生成物に未反応物が含まれるのかどうかも考えにくい結果であった。したがって、自己二量化反応なども含め複合的な化学反応が起こったため、 t_b が不規則に変化したと考えた。グループCにおける融点降下は、グループBと同様に、化学反応に起因することが示唆された。

Conclusions

固体と固体の混合物の融点降下は物質の組み合わせや混合比によって様々な要因で引き起こされることがわかった。

本研究から、固体と固体の混合物の融解において、融け始めの温度“ t_b ”と融け終わりの温度“ t_h ”があることがわかった。融点降下は、 t_b が t_h より低い値となるものと、そして t_b が t_h と t_h の両方の値よりも低くなるものに区別できることがわかった。結果として、純物質に他の物質が混じることにより引き起こされる融点降下は、化学反応に起因するものと、化学反応が起こらず分子構造に由来する極性や置換基の効果に起因するものに分けられることが示唆された。

References

- 1) 自動融点 / 滴点・軟化点測定 理論と実践ガイド, メトラー・トレット株式会社 (2016).
- 2) 「日本薬局方」ホームページの URL
<https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/0000066530.html>
- 3) シュライバー・アトキンス 物理化学(上) 第4版, 東京化学同人 (1993).