

# 沸点

Ver. 4

細川 善一郎

このプリント「沸点」を作成するきっかけについて・・・

小生の学生時代に同じ研究室の某先生（岸先生のお弟子さん）より、「君、溶媒の沸点、知っているかね?!」と、問われました。しかしながら、全く答えることができず、その時の悔しい思いが結実した結果です。某先生も岸先生から「いつも使用する溶媒の沸点くらいは頭に入れおくこと・・・」と、言われたそうです。

巨視的な物理定数である沸点から、  
ミクロな分子の様子（分子間引力、分子の形）を解釈します。

沸点を考察するに当たっての key words:

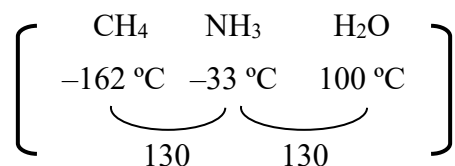
- \* *induced dipole – induced dipole* attractions (dispersion forces)
- \* *induced dipole* attractions and *dipole*
- \* *dipole* attractions
- \* polarizability (the ease with which the electron distribution around an atom is distorted by a nearby electric field)
- \* hydrogen bonding
- \*

溶媒の沸点の暗記は、有機合成化学者の常識です。

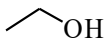

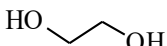
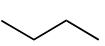
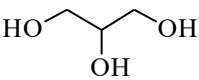
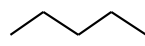
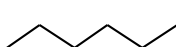
以下は参考文献。

- 1) Introduction to Organic Chemistry, Revised Printing (4th Edition), 著者 Andrew Streitwieser, Heathcock and Kosower, Prentice Hall, 1992.
- 2) Organic Experiments, Fieser, Williamson, 7th Edition
- 3) 「化学事典」東京化学同人

水素結合はN-HよりO-Hのほうが強い



アルコール (一価、二価、三価) とアルカンとの比較

Solvent	M.W.	b.p. (°C)	Solvent	M.W.	b.p. (°C)
	46	78		44	-42
	62	196		58	-0.3
	92	285		72	36
				86	69

補足：

(^^) ブタンはライターのガスです。

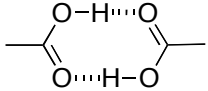
(^\_^) 分子量が 100 の *n*-heptane は、沸点が約 100 °C (98.4 °C)

(^o^) CH<sub>2</sub> ひとつにつき、27 °C 上昇します (a result of the increase in the size of the dispersion force associated with the greater surface area of a larger alkyl group) 。

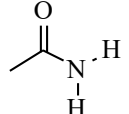
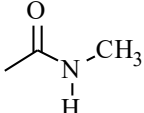
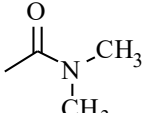
-OH の水素結合の影響 (エーテルと比較して)

Solvent	M.W.	b.p. (°C)
H <sub>2</sub> O	18	100
CH <sub>3</sub> OH	32	65
-----		
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	46	78
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	46	-25
-----		
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	74	118
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	74	35

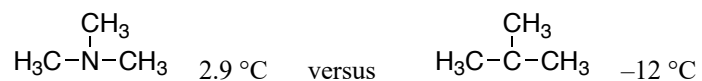
酢酸は水素結合により 2 分子が会合している。会合している酢酸の分子量と同じくらいの分子量を持つアルカンの沸点を比較すると・・・

Solvent	M.W.	b.p. (°C)
	60 × 2	118
Octane	114	125

分子量が減っても、水素結合の数が増えると沸点は上昇

Solvent	M.W.	b.p. (°C)
	59	221
	73	204
	87	165

アミン類、水素失い（3級になると），アルカン似。



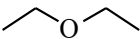
😊 ひとくちメモ

以下は 3,4,5,6,7 の数字から連想して覚える。

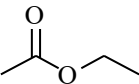
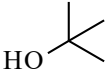

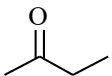


Solvent	b.p. (°C)
diethyl ether	34.5
THF	67
acetone	56
EtOH	78

- \* カリウム(m. p. 63 °C) は沸騰する THF 中で溶けて、フワフワ、銀白あざやかに煌めきます。乾燥剤として良好ですが、超怖い。対してナトリウム(m. p. 98 °C)は固まって沈殿して、コワイ。
- \* 塩化メチレン(40 °C) : 風邪による微熱くらいの温度かな。
- \* 76→77→78 : CCl<sub>4</sub>, AcOEt, EtOH
  
- \* アセトン(56°C) とエタノール (78 °C)は一組で。
- \* 酢エチ (77 °C): 幸運な b.p. あるいはエタノール (78 °C) に関連させて。
- \* NH<sub>3</sub> : H の数より連想して -33 °C (同様にして pK<sub>a</sub> は 34)
- \* 酢酸 (118 °C): 足すと満点, いいや。
- \* DMF (153 °C):七五三ならぬイチゴさん。奇数が並んだ。
  
- \* DMSO (189 °C): 1+8=9。融点は 19 °C
- \* pyridine (115 °C): いい子; N がひとつと C が五つ。
- \* トリエチルアミン(89 °C):メチル基 3H が計 9 コに関連させて。
- \* メタン : 色々な(-161.7 °C)メタン (H<sub>2</sub>O 比較すると水素結合を実感)
- \* プロパン : 死に(-42 °C)目のプロパン
- \* アセトンとメタノール 56 と 65 °C (palindrome/ たけやぶやけた)
- \* DMSO (189 °C)と DMF (153 °C)と酢酸 (118 °C) とトリエチルアミン(89 °C)は, 差が 30 °C

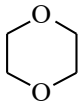
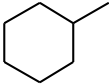
沸点が 40 °C 前後の溶媒

Solvent	M.W.	b.p. (°C)	
	74	34.5	
pentane	72	36	(体温と同じくらい)
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	85	40	

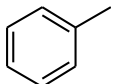

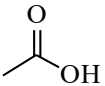
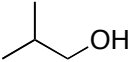
沸点が 80 °C くらいの溶媒

Solvent	M.W.	b.p. (°C)	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	46	78	
	88	77	
CH <sub>3</sub> C≡N	41	81 – 82	
	74	83	
 DME	90	83	
	72	80	
CCl <sub>4</sub>	153.8	76 – 77	さいきん溶媒として不人気です。
	78	80	
	84	81	

沸点が 100 °C くらいの溶媒

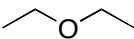

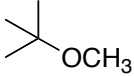
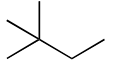




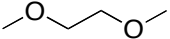

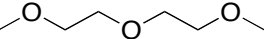
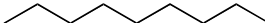
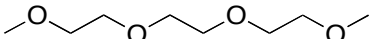

Solvent	M.W.	b.p. (°C)	
heptane	100	98	分子量と同じくらいの b.p.
	88	100	
n-PrOH	60	97	分子量と同じくらいの b.p.
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	61	101	
	98	101	

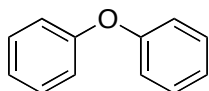
沸点が 110 °C 前後の溶媒

Solvent	M.W.	b.p. (°C)
	92	110
	79	115
	60	118
	74	108
isobutyl alcohol		

\* 酢酸の融点は 15 °C (冬に実感氷酢酸)

エーテルとアルカンを比べると・・・，よく似ています。

	35		36
	55		50
MBE			
	67		49
	101		81
	83		69
glyme, DME			
	162		150
diglyme		C9	
	222		216
triglyme		C12	





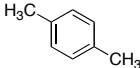

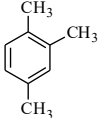
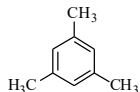
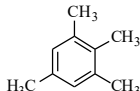
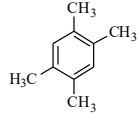
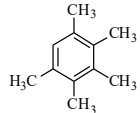


沸点 257°C，融点 27°C，DA 反応の溶媒


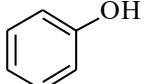
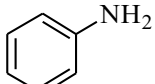
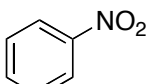
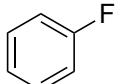
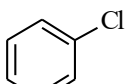
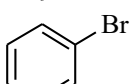
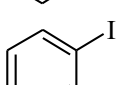
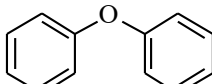
(\*\_\*) DA 反応の溶媒は「Reagents for Organic Synthesis」F&F vol. 1 の Diels-Alder solvents (236 ページ) にくわしい紹介あり。



同族体 (CH<sub>3</sub> 1 つで b. p. が 30 °C 上昇)

Solvent	M.W.	b.p. (°C)
	78	80
	92	110
-----		
	106	143
	106	138
	106	138
-----		
	120	175
	120	168
	120	162
<b>mesitylene</b>		
-----		
	134	198
<b>isodurene</b>		
	134	197
<b>Durene</b>		
-----		
	148	231

## ベンゼン誘導体

Solvent	M.W.	b.p. (°C)
	78	80
	94	181
	93	210
	123	210
	96	85
	113	132
	157	156
	204	189
	170	259
DA 反応の溶媒		

細川善一郎の回想：ニトロベンゼン，むかしむかしの学生実験の定番，ブンゼンバーナーで蒸留しました。慌てて冷ますと，水銀温度計ひび割れます。

## メタンのハロゲン化物

Solvent	M.W.	b.p. (°C)	
CCl <sub>4</sub>	153.8	76	
CHCl <sub>3</sub>	119.38	61	
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84.93	40	
CH <sub>3</sub> Cl	50.49	-25	
CH <sub>4</sub>	16	-161	
CBr <sub>4</sub>	331.7	190	(m.p. 88 °C)
CHBr <sub>3</sub> bromoform	252.75	150	(m.p. 8 °C)
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	173.85	96	
CH <sub>3</sub> Br	94.74	4	
CF <sub>4</sub>	88.0	-130	
CHF <sub>3</sub>	70	-84	
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	52	-52	
CH <sub>3</sub> F	34	-78	
CI <sub>4</sub>	519.63	-	(m.p. 168 °C)
CHI <sub>3</sub>	393.73	-	(m.p. 120 °C)
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	267.84	181	
CH <sub>3</sub> I	141.94	41	

### 暇人之観相

\* アルキル化に使用する CH<sub>3</sub>X (X = I) は液体。のこり (X = F, Cl, Br) は気体。

\* I<sub>2</sub>: 固体 (m. p. 114 °C); Br<sub>2</sub> 液体 (b. p. 59 °C); Cl<sub>2</sub>: 気体 (b. p. -34 °C)。

F < Cl < Br < I の順で分極率が增大する。分極率がおおきければ, induced dipole and dipole – induced dipole attraction も増大して分子間力おおきくなる。

\* F 化ぶつは沸点が低い。

(例壺) CF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> -78 °C vs. CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> -89 °C。

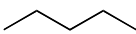
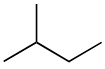

(例式) CH<sub>3</sub>COOH (b.p. 118 °C) と CF<sub>3</sub>COOH (b.p. 73 °C)。その差 45 °C。

(例参) 分子間引力が小さい, 巨視的には摩擦力が弱い・くっつきにくい  
ということで Teflon (-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-)<sub>n</sub> のフライパン。

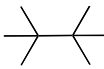

補足文献: John Correia *J. Chem. Educ.*, 1988, 65 (1), p 62

## 沸点&あれやこれや

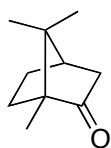
\* 枝分かれアルカンは、分子の表面積が小さく、 van der Waals 力も小さい。よって直鎖状に比べると枝分かれアルカンは沸点と融点が高い。しかれども、対称性をもつと結晶形成が容易となり融点上昇する。

	b.p.	m.p.
	36.1	-129.8
	29.9	-159.9
	9.4	-16.8

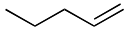

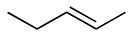

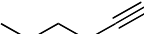
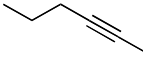

\* 対称的な 'ball-like' 分子は、沸騰せずに昇華 (sublime) します。

		b.p.	m.p.
C8	octane	126	-57
		106	100
C10	decane	174	-29.7
		室温で昇華	270
		209-212	

樟脳も昇華します。m.p. 180 °C, b.p. 204 °C



\* 内部異性体を比較すると、末端アルケン (1-alkenes) or 末端アルキン (1-alkynes) は、沸点が低い。

C5				
b. p.	30 °C	36.9 °C	36.4 °C	38.6 °C
C6				
b. p.	71 °C	84 °C	81 °C	

## 雑学メモ

\* 石油は蒸溜によって分画されるので、沸点による分類名がアル。

	boiling range, °C
natural gas (C1 to C4)	below 20
petroleum ether (C5 to C6)	30-60
ligroin or light naphtha (C7)	60-90
straight-run gasoline (C6 to C12)	85-200
kerosene (灯油) (C12 to C15)	200-300
heating fuel oils (燃料油, 重油) (C15 to C18)	300-400
lubricating oil (潤滑油), greases, paraffin (パラフィン), wax, asphalt (C16 to C24)	over 400

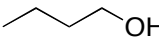
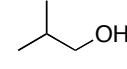


\* HCN の沸点は 26 °C . . . 覚えなくても, \_(.\_.)\_ 😞

\* 沸点が 150~250 °C (大気圧 760 mmHg) の場合 . . . 20 mmHg (アスピレーター)にすると, 約 100 °C 低下する。(例) ベンズアルデヒドは 178 °C から 76 °C

\* 20 mmHg から 10 mmHg にすると, やく 15 °C 低下。

## おまけ (沸点ではありませんが・・・)

アルキル基の形に関連させて、アルコールの沸点・溶解度を比較する。分子の表面積が増加すると、たくさんのお水で囲まなければならない、水に溶けにくくなる (エントロピー効果)

compound	b.p.	m.p.	溶解度 g/100 mL, H <sub>2</sub> O
 OH	118	-90	8.0
 OH	108	-108	11.1
 OH	98	-115	12.5
 OH	83	26	∞

👉 水層より超極性化合物を抽出します。

カルボン酸は C5 から溶解度が ↓ (ダウン) します。

compound	b.p.	m.p.	溶解度 g/100 mL, H <sub>2</sub> O
butanoic acid	164	-5	∞
pentanoic acid	186	-34	4.97