分子間相互作用入門

杉村　博之
京都大学大学院工学研究科材料工学専攻

１．はじめに

複数の原子が化学結合によって連結され、分子は構成される。代表的な化学結合には、イオン結合・共有結合・金属結合があり、それぞれ、無機塩，有機分子，金属結晶を形作る基盤となっている。分子の化学構造は分子を構成する原子間の化学結合によって決まるが、その分子が３次元空間でどのような立体構造をとるか、あるいは、液体中および固体中で分子同士がどのような配列構造をとるかは、分子同志（あるいは分子内部のある特定の部分同志）の相互作用、すなわち分子間相互作用に依存する。分子間相互作用は、分子やその集合体である液体や固体の性質を決定する要因となるばかりでなく、たんぱく質や DNA などの生体機能分子の性質と機能を理解する上でも重要な概念である。これらの生体分子の機能発現は、その３次元立体構造に依存しており、さまざまな分子間相互作用／分子内相互作用がそこには働いているからである。

工学的には、分子間相互作用を巧みに制御することで、分子の会合状態を制御し機能材料化することができる。液晶材料はまさにその代表例であり、近年、分子レベルの超薄膜を形成する手法として注目されている Langmuir-Blodget 膜や自己集積化単分子膜（Self-Assembled Monolayer）の形成過程においても、分子間相互作用が重要な役割を果たしている。

代表的な、分子間相互作用には、静電相互作用，ファン・デル・ワールス相互作用，水素結合による相互作用がある。本稿では、これらの相互作用の解説に加え、水素結合の拡張概念である水素原子とπ電子との相互作用、π電子間の相互作用、配位結合を介した相互作用、分子間での電子の移動に伴って生じる相互作用である電荷移動相互作用についても簡単に紹介する。なお、本稿の末尾に、分子間相互作用に関する参考書をいくつかあげておく［１］。

２．Lennard-Jones ポテンシャル

２つの分子がある距離だけ離れている時に、もっともエネルギー的に安定な状態にあるとする。この距離より近づけようとすると反発力（斥力）が働き、遠ざけようとすると引力が働くため、近づけるにも引き離すにもエネルギーを供給しなければならない。結局どちらの方向に分子間距離が変化しても、分子対のポテンシャルエネルギーは増加することになる。任意の分子対のポテンシャルエネルギーが､分子間距離 r によってどのように変化するかを表す経験的モデル式のひとつが､式(1)で示すLennard-Jonesポテンシャルである。分子間相互作用の距離依存性を表す一般式として、良く用いられている。

$$U(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \tag{1}$$

ここで、εやσは分子に固有のフィッティグパラメーターである。12 次の項は、分子間に働く斥力 - 電子雲の重なりによって働く反発力 - を表す。この反発力は、主としてパウリの排他律に基づいて生起する。２つの電子軌道が重なると、排他律のためにどちらかの電子がその軌道にとどまれなくなるため、その電子に許される最もエネルギーの低い軌道を回っていたはずの電子が、よりエネルギーの高い軌道へ移らざるを得なくなり、全体のポテンシャルエネルギーが増加する。一方、６次の項は引力を表しており、二つの分子間の分散力に依存する（分散力については、第３章で詳しく述べる）。

〒 606-8501 京都市左京区吉田本町
TEL: 075-753-9131, FAX: 075-753-5484
E-mail: hiroyuki-sugimura@mtl.kyoto-u.ac.jp
URL: www.mtl.kyoto-u.ac.jp/groups/sugimura-g/index.html
Nanoscopic Surface Architecture Laboratory, Kyoto University

この Lennard-Jones ポテンシャル式から、次のことが読み取れる。

１．分子間にはたらく斥力は距離の 12 乗に逆比例し、距離が減少すると急激に増加する。

２．分子間引力は距離の６乗に逆比例し、距離が減少するとその値も減少する（引力の大きさは絶対値であるから、引力は大きくなる）。

３．ポテンシャルエネルギーは、分子間距離が無限大の時０となる。

４．ポテンシャルエネルギーの極小値は -ε である。

５．分子間距離 σ の時に、ポテンシャルエネルギーは再び０となる。

ε はもっとも安定な状態での分子間引力の大きさを表し、σ は分子の大きさを表していることがわかる。逆に、距離無限大（$U = 0$）の状態から分子を接近させ、ポテンシャルエネルギーが極小値まで減少した後、再び $U = 0$ まで増加した時に、分子同士が接触したと考えても良い。これ以上分子を接近させようとすると、お互いの電子軌道同士の重なり合いが大きくなり、パウリの排他率による斥力が顕著に現れる。

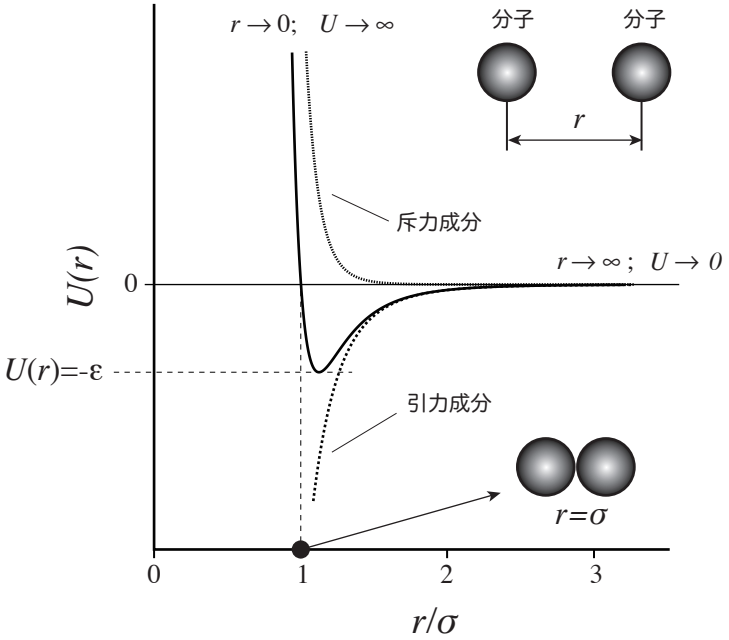


図１　Lennard-Jones ポテンシャル

Lennard-Jones ポテンシャルは、単純な分子、例えば希ガス分子や窒素分子のような非極性で小さな分子間の相互作用については、十分正確にその挙動を表現するが、極性分子やイオンの相互作用、水素結合のような方向性のある相互作用のある分子の場合には適用できない。これら相互作用について、次章以降でより詳しく説明しよう。

３．分子間に働く静電相互作用

３．１．クーロン相互作用

有機分子の内部に -COOH 基や $-NH_2$ 基があると、電離して $-COO^-$ や $-NH_3^+$ となり、分子は電荷を持つようになる。また、全体では中性であっても、分子を構成する原子間の電気陰性度の差によって電荷の偏りが生じ、しばしば、分子は双極子モーメントや４極子等の多極子モーメントを持つようになる。このようなイオン性分子や分極した分子の間には静電的相互作用が働く。

正負の点電荷の間には引力が働く。この正負電荷間に働く引力は、クーロン力と呼ばれる。それぞれの電荷量を q_+, q_- で表すと、クーロン力によるポテンシャルエネルギーは式 (2) で表される。無限遠では０、引

力であるから接近すると負の方向に変化する。そして、距離に反比例してその大きさ（絶対値）は増加する。

$$U(r) = -\frac{q_+ q_-}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon_r r} \qquad (2)$$

ここで、r は点電荷間の距離，ε_r は媒質の比誘電率である。近接した正負２個の１価イオン間に働くクーロン相互作用の大きさは、-8.4×10^{-19} J（または、-500 kJmol^{-1}）となる。ここで、距離 r には、Na^+ と Cl^- のイオン半径の和 0.276 nm を用いた。300K での熱エネルギーの大きさは、kT = 4.1×10^{-21} J（2.5 kJmol^{-1}：k はボルツマン定数）である。クーロン力は誘電率に依存するため、誘電率の高い媒質、例えば水（ε_r = 80）の中では２桁近く減少することがわかる。クーロン相互作用には方向性は無く、等方的に働く。

アミノ酸分子のように、分子内に負に帯電する部位（-COOH）と正に帯電する部位（$-NH_2$）の両方を有する分子の場合、分子内にもクーロン力が働く。NaCl のような無機イオン結晶内でのクーロン力と比べると、電荷間の距離が離れていること、100% 電離はしていないことなどから、弱いクーロン力となっている。

３．２．分子の分極と双極子モーメント

分子が全体として電気的に中性であっても、分子を構成する原子の電気陰性度の差によって、分子が分極している場合がある。言い換えれば、分子内に電荷のかたよりが生じ、分子内のそれぞれの原子が部分電荷を持つようになる。この部分電荷同士にもイオン間相互作用と同様に静電相互作用が働く。その大きさを議論するには、それぞれの部分電荷間のクーロン相互作用の和を求めれば良い。しかし、分子の分極状態を双極子モーメントで表すことで、より簡単に分子間の静電相互作用を考えることができる。

最も単純な双極子は距離 l だけ離れた２つの点電荷 $+q$ と $-q$ から成る。積 ql を双極子モーメント μ という。双極子モーメントは、負電荷から正電荷に向かう矢印で示し、矢印の長さで μ の大きさを表す（図２A）。双極子モーメントは、電荷と長さの積であり、その単位は Cm であるが、デバイ単位 D（1D = 3.33564×10^{-30} Cm）でも表される。多くの分子の双極子モーメントが 1D 前後の値を示すため、この方が、分子の分極を考えるのに都合が良いことが多い。

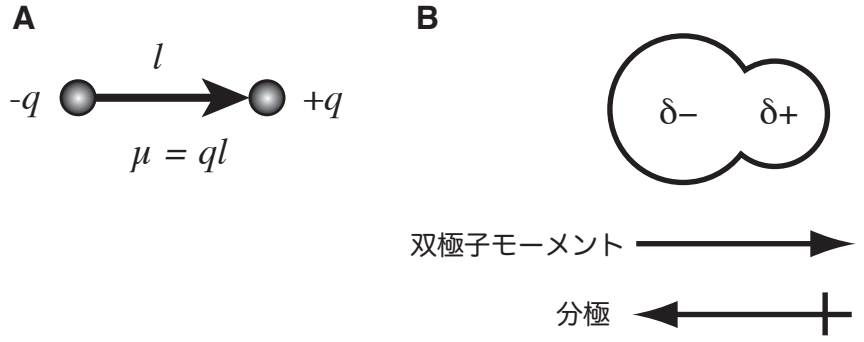


図２　双極子モーメントと分極

電気陰性度の異なる２つの原子が化学結合すると、結合電子雲に偏り (分極) が生じ , 負に帯電した部分と正に帯電した部分が生じる（図２B）。分子内の電荷のかたよりによって永久双極子モーメントをもつ分子のことを、極性分子と呼ぶ。双極子モーメントの方向は、− から + への方向を正にとり、電気陰性度の高い原子 (負に帯電した原子）からから低い原子 (正に帯電した原子) へと矢印を描き、双極子モーメントを表現する。しかし、電子雲の偏り (分極) で表現した方がイメージをつかみやすい場合もあるため、プラスのついた矢印を用いて、+ から−方向へ矢印を描くことがある。図２の双極子モーメントの矢印とは、方向が反対になる。教科書や論文によっては、この向きの矢印を双極子モーメントとして表現する場合が見受けられる。どちらが正しいとは結論できないが、どちらの表現を使っているかで、式および数値の符号が逆になるので注意を要する。

すべての異核２原子分子は、原子間の電気陰性度の差によって部分電荷が生じるため、極性分子である。Ar や H_2 の様に、単原子分子や同じ原子からなる２原子分子は、分極していないために双極子モーメントを

持たない。また、CCl_4 や C_6H_6 の様に分子の対称性が高いと、異種原子の結合によって部分的には分極が生じ双極子モーメントが形成されても、全体として打ち消しあうために、分子全体では永久双極子モーメントを持たない。表１に、いくつかの分子の双極子モーメントを示す。

電気陰性度の大きい原子の方が電子を強く引きつけるため、負に帯電するのが普通である。ところが、反結合軌道に電子がある場合は例外で、例えば、CO の場合、酸素原子の方が電気陰性度が大きいにもかかわらず、双極子の負に分極した部位は炭素原子の側にある。CO の場合、反結合軌道にも電子があり、この電子の存在確率は電気陰性の低い原子の近辺で大きくなっている。反結合電子による寄与が結合性軌道に入った電子による分極への寄与（電気陰性度の大きい原子が負に分極する）よりも大きい場合、全体では電気陰性度の低い原子の側が負に分極する。

表１　分子の双極子モーメント

分子	μ / D
Ar	0
CCl_4	0
C_6H_6	0
H_2	0
H_2O	1.85
NH_3	1.47
HCl	1.08
HBr	0.80
HI	0.42

３．３．イオンと双極子間の相互作用

前節でも述べたように、永久双極子モーメントを有する極性分子と、イオンあるいは別の極性分子との間には、静電的な力が働く。電荷の符号やモーメントの向きによって引力にも斥力にもなる、分子の配向性に依存した相互作用である。総称して、配向相互作用と呼ばれることもある。

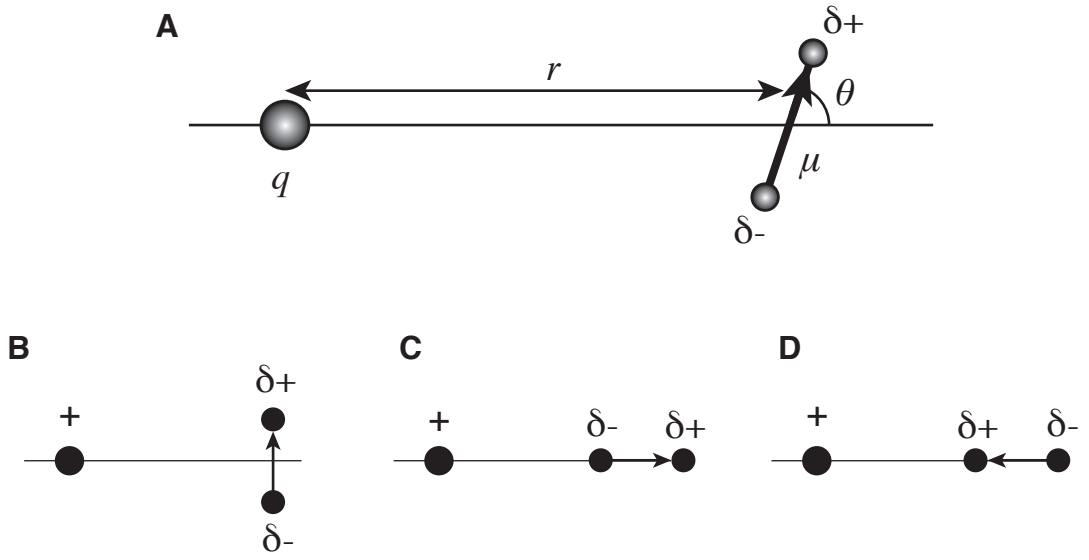


図３　イオンと双極子の静電的相互作用. A）イオンと双極子の相対配置.
B）$\theta = 90°$の場合. C）$\theta = 0°$. D）$\theta = 180°$

イオン（点電荷）と極性分子（双極子モーメント）の相互作用について、考えて見る。図３Ａに示すように、点電荷 q から距離 r 離れた位置に、双極子 μ を有する分子があるとする。イオンと双極子との静電相互作用によるポテンシャルエネルギーは、分子の正に分極した末端とイオンとの相互作用と、負に分極した末端とイオンとの相互作用の和である。分子が、点電荷と分子の中心線を結ぶ直線に対して θ 傾いている場合には、

$$U(r,\theta) = -\frac{q\mu\cos\theta}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r^2} \qquad (3)$$

で表される。分子の長さ l は距離 r に比べて十分小さく、点双極子（$l = 0$）とみなせる場合の結果である（実際は、$r = 2l$ 付近までこの仮定は有効である）。

$\theta = 90°$の場合、すなわち分子が中心線に対して垂直に立っている場合 (図３Ｂ) は、イオンから正に分極した末端までの距離と負に分極した末端までの距離が等しく、相互作用の大きさは同じで符号が反対になる。したがって、イオンと双極子間の相互作用のポテンシャルエネルギーは、U(r, 90°) = 0 となる。正イオンの場合は、θ =0°（双極子の負側が点電荷に近くなる場合:図３Ｃ）では最も大きな引力が働き、θ =180°（双極子の正側が点電荷に近くなる場合：図３Ｄ）には最も大きな斥力が働く。負イオンの場合は逆となる。

水分子を半径 0.14 nm の球状で 6.17×10^{-30} Cm のモーメントを持つ点双極子と仮定し、一価の Na^+ イオン（半径 0.095 nm）と隣接しているとした時、相互作用エネルギーの大きさの最大値は 96 $kJmol^{-1}$ となる。この値は、実測値（96 $kJmol^{-1}$）とよく一致する。またこの値は、室温での熱エネルギーよりも十分大きい。したがって、水溶液中で水分子はイオンに強く引きつけられ、かつ、ポテンシャルエネルギーが最小になるように配向する。すなわち、正イオンの周囲では、θ =0°、負イオンの周囲では θ =180°の配向をとる。このように、水分子を周囲に引きつけたイオンは水和イオンと呼ばれる。

３．４．双極子間の相互作用

２個の極性分子が接近すると、両者の間には双極子–双極子相互作用が現われる。２つの双極子の配置は図4Aに示すいくつかのパラメーターで記述することができる。2分子間の距離を r, ２個の分子の双極子モーメントをそれぞれ μ_1, μ_2 ２つの双極子モーメントの配向角を θ_1, θ_2 , ϕ として、双極子–双極子相互作用について考えて見よう。

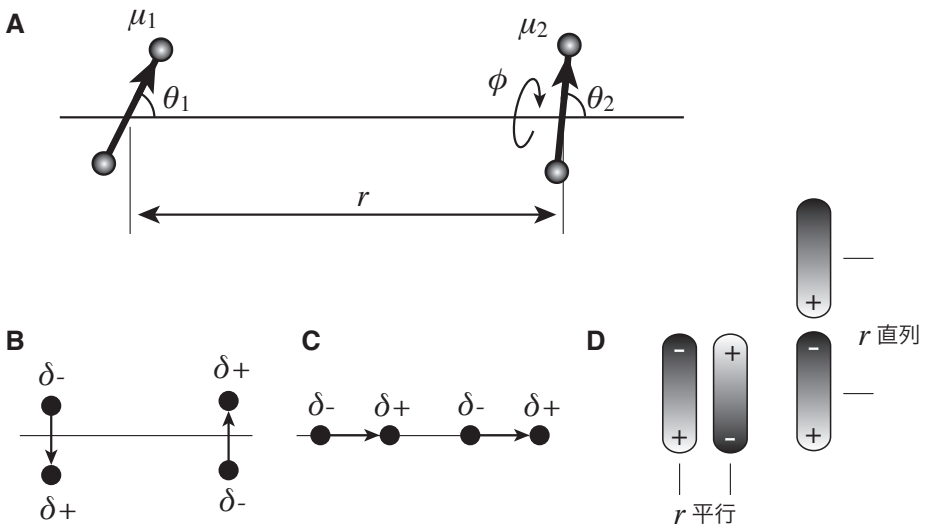


図４　双極子と双極子の静電的相互作用. Ａ）双極子と双極子の相対配置, Ｂ）２つの双極子の平行配置, Ｃ）２つの双極子の直列配置, Ｄ）棒状分子の配向と分子間距離.

このとき、双極子同士の相互作用によるポテンシャルエネルギーは、

$$U(r,\theta_1,\theta_2,\phi) = -\frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r^3}\left(2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \sin\theta_1\sin\theta_2\cos\phi\right) \qquad (4)$$

となる。双極子-双極子相互作用の大きさは距離の３乗に逆比例するため、前記２つの静電相互作用と比べて、分子同士が非常に接近した場合にだけ顕著になる。相互作用のポテンシャルエネルギーが室温での熱エネルギーと同程度となるのは、双極子モーメントが１デバイ（3.336×10^{-30} Cm）の場合でかつ真空中という条件の下で、距離が 0.3 nm 前後の時である。２個の双極子が直列に並んだ場合（$\theta_1 = 0°$，$\theta_2 = 0°$, ϕ = 任意：図４Ｃ）に、引力は最大となる。２個の双極子が互いに平行にかつ双極子モーメントの向きが逆になるように並んだ場合（$\theta_1 = 90°$，$\theta_2 = 90°$，$\phi = 180°$：図４Ｂ）には、半分の値となる。したがって、直列に分子が配列するほうが一見有利なように見える。しかしながら、これは距離 r が同じであると仮定した場合の話であり、多くの極性分子は異方性のある形状、例えば細長い形状をしている。その場合は、図４Ｄに示すように、平行に分子配列した方が分子同士がより接近できるため、距離 r が小さくなる。結果として、平行配置の方が熱力学的に有利となる。

双極子–双極子相互作用は、クーロン相互作用やイオン–双極子相互作用と比べると、かなり小さい。真空中では、0.3 nm 程度、溶媒中ではさらに短い距離まで離れただけで、熱エネルギーと同等の大きさになってしまう。したがって、双極子–双極子相互作用による分子間の強い配向性が、液体状態で現われることは無い。例外は、分子の大きさの割に双極子モーメントが大きな場合で、例えば、水分子がそれにあたる（水分子間の特殊な相互作用については、第５章で述べる）。

双極子–双極子相互作用しか働いていない場合、極性分子同志の距離が少し離れただけで、相互作用のポテンシャルエネルギーの大きさが熱エネルギーよりも小さくなり、分子は熱運動により自由に回転できるようになる。実際には、相互作用ポテンシャルによるボルツマン分布に従うため、引力相互作用が働く角度に分子が向く確率が大きくなる。この熱運動による θ_1, θ_2，ϕ のボルツマン分布を考慮に入れ、ポテンシャルエネルギーの角度平均をとると、式（5）の双極子–双極子相互作用（Keesom の相互作用）を得る。

$$U(r) = -\frac{1}{3kT}\left(\frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}\right)^2\frac{1}{r^6} \qquad (5)$$

相互作用の大きさは距離の６乗と絶対温度 T に逆比例する。また、式(5)からわかるように、常に引力である。

２．４．誘起双極子との相互作用

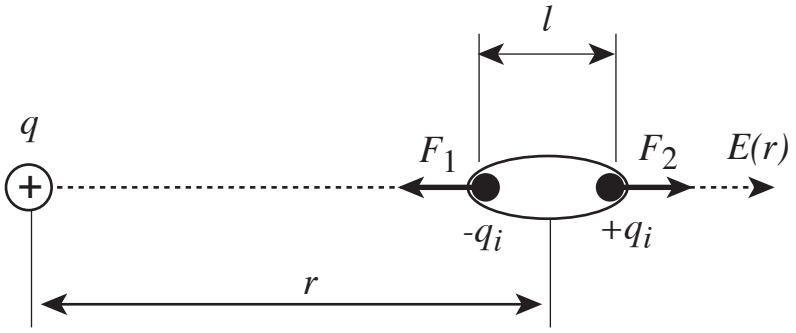
双極子モーメントを持たない無極性分子であっても、イオンや極性分子によって作られる電場の中に置かれると、双極子モーメントが誘起される。この誘起双極子によって、イオンや極性分子と無極性分子の間に、静電的な相互作用が働く。これらの誘起双極子相互作用は、すべて引力である。

誘起双極子モーメント μ_i の大きさは、(6) 式に示すように、分子の分極率 α と電場の強さ E により決定される。

$$\mu_i = \alpha E \qquad (6)$$

イオンと分子の距離が r の場合について、イオン–誘起双極子相互作用を考える。イオンから距離 r 離れた場所での電場の強さ E は、

$$E = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r^2} \qquad (7)$$



$$F = F_2 - F_1$$
$$= q_i E(r+l/2) - q_i E(r-l/2)$$
$$= q_i \Delta E$$

図５　イオンと誘起双極子の静電的相互作用.

となる。この電場によって誘起される双極子モーメントの大きさは、式（6）（7）から、

$$\mu_i = \alpha E = \frac{\alpha q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r^2} \tag{8}$$

となる。正イオンの場合は、誘起双極子はイオンと反対方向に、負イオンの場合はイオンを向くように誘起され、どちらの場合も引力が生じる。図５に示すように、分子にかかる静電気力の大きさは、分子の両端にかかる静電気力の差である。分子の両端に誘起された電荷の大きさを q_i とすると、分子の両端での電場の差 ΔE、距離 r での E の勾配に分子の長さ l をかけたものになるから、静電気力 F は、

$$F = q_i \Delta E = q_i \left(dE/dr\right) l = \alpha E \left(dE/dr\right) \quad \because q_i l = \mu_i \tag{9}$$

$$F = -\frac{2\alpha q^2}{\left(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r\right)^2 r^5} \tag{10}$$

となる。相互作用のポテンシャルエネルギーは、

$$U(r) = -\int_{\infty}^{r} F\,dr = -\frac{1}{2}\alpha E^2 \tag{11}$$

である。この大きさは、イオンと永久双極子の相互作用を表す式（3）から予想される値（μ_i を代入し、$\theta = 0°$とした場合の値）、

$$U(r) = -\frac{q\mu_i}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r^2} = -\alpha E^2 \tag{12}$$

の半分である。これは、イオンの電場から受け取るエネルギーの一部が、誘起双極子を形成するために消費されたことを意味する。

次に、双極子–誘起双極子相互作用について考える。双極子モーメント μ によって形成される電場の強さは、

$$E = \frac{\mu\left(1+3\cos^2\theta\right)^{1/2}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r^3} \tag{13}$$

となる。相互作用エネルギーは、式（14）によって与えられる。

$$U(r,\theta) = -\frac{1}{2}\alpha E^2 = -\frac{\mu^2\alpha\left(1+3\cos^2\theta\right)}{2\left(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r\right)^2 r^6} \tag{14}$$

ここで、角度 θ は、極性分子の永久双極子モーメントが、極性分子と分極を受ける分子の中心を結ぶ線となす角である。角度 θ について平均値をとれば、

$$U(r) = -\frac{\mu^2\alpha}{\left(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r\right)^2 r^6} \tag{15}$$

を得る。双極子–誘起双極子相互作用のポテンシャルエネルギーは距離の６乗に逆比例する。Debye 相互作用、あるいは誘起双極子相互作用と呼ばれる。

誘起双極子モーメントによる相互作用は、双極子モーメントを持たない分子同志の間にも存在する。無極性分子でも、電子分布の時間的な揺らぎによって瞬間的に双極子が生じる。揺らぎによって生じた双極子によって、隣接する分子に誘起双極子が生じ、それによって引力が発生する。この相互作用のポテンシャルエネルギーも同様に、距離の６乗に逆比例する。この相互作用は London の分散力と呼ばれ、４章で説明するファン・デル・ワールス（van der Waals）力の一部を占めている。

４．van der Waals 力

配向相互作用（Keesom 相互作用）、誘起相互作用（Debye 相互作用）、分散力相互作用（London 相互作用）の３種類の相互作用はすべて双極子同士の相互作用に起因し、同じ距離依存性を有する。これら一連の力学的相互作用を総称してファン・デル・ワールス相互作用（力の次元で考える場合はファン・デル・ワールス力）と呼ぶ。なお、狭義では、前述の分散力相互作用だけをファン・デル・ワールス相互作用と称することもあるようである。実際、分散力相互作用は永久双極子を必要とせず、孤立した原子同士の間でも作用するという性格があり、ファン・デル・ワールス相互作用の起源の中でもっとも普遍的である。実際の大きさにおいても、他の２つの寄与を上回ることが多い。上記の３つの相互作用を総合して、ファン・デル・ワールス相互作用のポテンシャルを以下のように距離の６乗に反比例する１つの項にまとめて考えることができる。

$$U_{vdW}(r) = -\frac{C_{vdW}}{r^6} = -\frac{C_{orient}+C_{ind}+C_{disp}}{r^6} \tag{16}$$

２体間のファン・デル・ワールス相互作用の本質的な部分は、このように表すことができるが、これが３体以上となると話は複雑になる。例えば、A，B，Cの３つの分子が存在したとすると、分子Aが感じるポテンシャルは、分子B，Cがお互いに相互作用し、それぞれの分子がその分極能に応じて分極し、その結果形成される電場によるものである。したがって、分子Aの受けるファン･デル･ワールス相互作用ポテンシャルは、A－B間，A－C間の相互作用を独立に考えて足し合わせでは無い。これをファン・デル・ワールス相互作用の非加算性と呼ぶ。巨視的な物体間のファン・デル・ワールス相互作用を厳密に考えるときなどに

は、この事実を考慮しなければならない。

５．水素結合

水は、その分子量が 18 と比較的小さいのにもかかわらず、その低分子量から予想される以上に高い融点・沸点と大きな蒸発潜熱を有する。例えば、周期律表の同系列にある元素の水素化合物の沸点は、H_2S(212K), H_2Se(232K), H_2Te(271K) であるが、水 H_2O の沸点は 373K であり相当に高い。固体・液体の水分子の間には特異的な相互作用 - 化学結合に似た配向性のある相互作用 - が存在していることを暗示している。

水の固体である氷の結晶構造を解析した結果によると、隣接する水分子間の O…H 距離は約 0.18 nm である。これは、水分子内部の O-H 共有結合距離 0.1 nm よりは大きいが、O 原子と H 原子のファン・デル・ワールス半径の和 0.26 nm よりも小さい。氷を構成する水分子の間には、共有結合とは異なるある種の結合, O…H 結合, の存在があるように見える。このような分子間相互作用に対して、水素結合とよばれる概念が提唱された。

水素結合は、水分子だけに特有な相互作用ではなく、電気的に陰性な原子 X（例えば、 F, O, N 等）に結合した水素原子 H と、同じように電気的に陰性な原子 Y との間に ,

$$XH + Y \rightarrow X\text{-}H\cdots Y \qquad (17)$$

のように形成される。ここで、X-H 結合は共有結合であり、その結合エネルギーは数 100 $kJmol^{-1}$ である。これに対し、水素結合の強さは、10 ～ 40 $kJmol^{-1}$ である。ファン・デル・ワールス力よりも 1 桁以上大きいが、共有結合よりは弱い。室温の熱エネルギー, 300×k ＝ 約 2.5 $kJmol^{-1}$, よりも 1 桁程大きい。室温での熱エネルギーでは、水素結合を完全に切断するまでは至らないことを示しているが、水素結合による分子の会合構造に影響を与える程度には大きい。

水素結合は、極性有機分子間にも存在し、その影響で極性有機化合物の沸点は高くなる。例えば、n- ブタン, アセトン, 酢酸の分子量は、それぞれ 58, 58, 60 とほぼ同じであるが、その沸点は、-0.5, 56.5, 118℃である。水素結合によって２量体を形成する酢酸分子の沸点は、特異的に高くなる。図 6 に水分子、カルボン酸分子が水素結合により２量体を形成した場合の化学構造式を示す。このように、水素結合には、明確な方向性があることも特徴である。

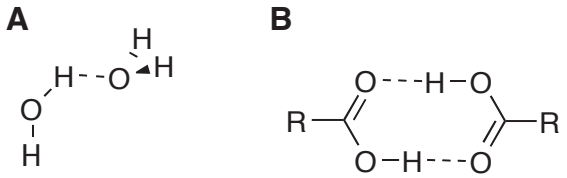


図６　水素結合による分子会合体の形成. A）水分子の２量体.
B）カルボン酸分子の２量体.

ここで、水素結合の実体について考えて見よう。水素原子は正電荷を持つように分極する傾向が強く、電気的に陰性な原子と相互作用する。また、水素原子はとても小さいため相互作用する原子に対して容易に接近することができ、より強く相互作用する。水素結合の概念が初めて提唱されたときには、水素結合は共有結合に近い化学結合で、２個の電気的陰性原子 X, Y の間で X‥H‥Y の形で水素原子 H を共有していると考えられた。しかし、現在では、水素結合の実体は静電的相互作用であると考えられている。水素結合の結合エネルギーに対する最大の寄与は、水素原子と酸素原子や窒素原子との電気陰性度の差によって生じる分極 $X^{\delta-} - H^{\delta+}\cdots Y^{\delta-}$ による静電ポテンシャルエネルギーである。これは、3．4 節で説明した双極子–双極子相互作用である。これに加えて、次式で表されるような、

$$X - H\cdots Y \rightleftarrows X^{-}\cdots H^{+} - Y \qquad (18)$$

水素原子が X-H からプロトンとなって Y 側へ移動した状態と、もとの X-H 状態との間での共鳴による安定化がある。この相互作用は電荷移動相互作用と呼ばれ、６．４節でさらに詳細に説明する。双極子–双極子相互作用と電荷移動相互作用には方向性があり、水素結合的相互作用が方向性を持つ原因となっている。さら

には、誘起双極子相互作用，分散力等の寄与もあると言われている。それぞれの寄与分を実験的に決定するのは困難であるが、いくつかのケースについて ab-intio 分子軌道計算によって見積もられている［２］。水分子の２量体形成（図６Ａ）の場合については、静電相互作用 -25.8 $kJmol^{-1}$、反発力 +21.3 $kJmol^{-1}$、分散力 -9.2 $kJmol^{-1}$、誘起双極子相互作用 -4.5 $kJmol^{-1}$、電荷移動相互作用 -3.7 $kJmol^{-1}$ であり、トータルで -21.9 $kJmol^{-1}$ であると報告されている。これまでと同様に、相互作用によって安定化に寄与する相互作用成分（引力）を負の値で、不安定化に寄与する成分（斥力）は正の値で表している。水分子の２量体には２つの水素結合があるから、ひとつの水素結合の結合エネルギーは、約 11 $kJmol^{-1}$ となる。

水素結合の結合エネルギーが室温付近の熱エネルギーでは解離しないほどの大きさを有すること、水素結合が明確な方向性を持っていることから、水分子はお互いに水素結合で結ばれた会合体を形成する。水素原子は１つの水素結合に、酸素原子は２つの水素原子に参加できるため、２つの水素原子と１つの酸素原子をもつ水分子は、４つの水素結合に加わることができる。結晶化した水、すなわち氷の中で水分子は、酸素原子が正四面体の各頂点に配置された構造を取り、１つの水分子は４つの水素結合に参加している。逆に言えば、１つの水分子に４つの水分子が配位していることになる（図７）。氷が融解して液体の水になると、１つの水分子が関与する水素結合の数は、３～３．５と固体の水よりもやや小さくなるが、水分子間の立体的な会合構造はある程度保持される。この会合構造は結晶のようにがっちりとした固い構造ではなく、熱運動による揺らぎと不規則性をもつ柔らかな会合構造である。このように分子が会合している液体を、会合液体と呼ぶ。

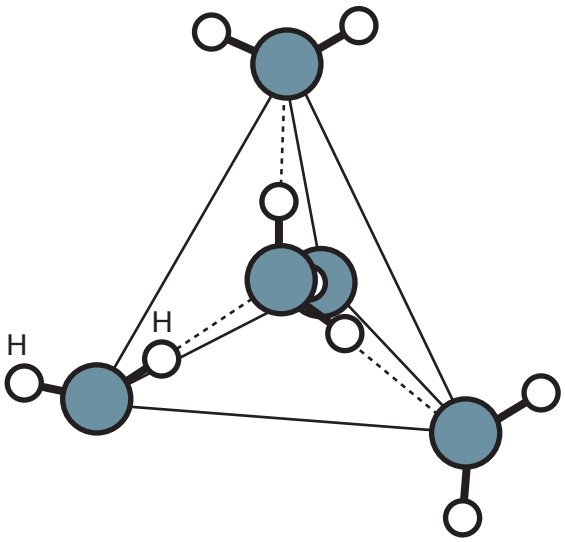


図７　水分子の正四面体配列.

５．疎水性相互作用

水と油を一緒にすると、混合せずに油と水が分離する。外見上は、油を構成する疎水性分子が集合するように引力的相互作用が働くように見える。このような相互作用は、疎水性相互作用と呼ばれている。界面活性剤のような親水基と疎水基を有する両親媒性分子が、水の中でミセルを形成するのも、同じ原理による。水中で界面活性剤は疎水基が親水基を外側に向けた形で集合し、分子会合体であるミセルを形成する。また、タンパク質の機能発現に重要な役割を果たしている３次元立体構造も、この疎水性相互作用の影響を受けている。水中のたんぱく質分子は、疎水性相互作用のために、その疎水部分が水に触れないように内部に折りたたまれて配置されるからである。

疎水性相互作用の原理は、以下のように考えられている。前節で述べたように、液体の水は立体的な会合構造を持ち、その配位数は３～３．５である。この水分子会合体の中に疎水性の分子が投入されると、疎水性分子と水分子は水素結合を形成しないため、疎水性分子の周囲の水分子は水素結合をする相手を失うことになる。その結果、疎水性分子の周囲の水分子は、疎水性分子の方向にできるだけ水素結合サイトが向かないように再配列する。結局、疎水性分子を取り囲むような水分子の『かご』が形成される。この『かご』状水分子会合体の配位数は４に近く、液体の水より規則性が高いと考えられている。疎水性分子が水の中に入ることで、疎水性分子周囲の水分子の会合状態の規則性が高まることになる。熱力学的に考えると、系のエントロピーが減少することになる。従って、逆に疎水性分子が水分子から離れること、すなわち疎水性分子

は疎水性分子だけで集合した方が、熱力学的には有利である。例えば、25℃で液体の n- ブタンを水と混合する場合の自由エネルギー変化は、

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -4.3 + 28.7 = +24.5\ kJmol^{-1} \qquad (19)$$

となり、エントロピーの現象の寄与が自由エネルギー変化の大部分を占めている。ΔG が正であることから、室温付近では、水と炭化水素は混ざりあわずに自発的に分離することが理解できる。

さまざまな、炭化水素分子が水中へ分散する場合の ΔG は、炭化水素分子の表面積にほぼ比例することが見出されており、これは、再配向しなければならない炭化水素分子の周囲の水分子の数が、炭化水素分子の表面積によってほぼ決まるからである。

６．その他の相互作用

６．１．水素結合的相互作用

-OH 基や、-NH 基のように水素結合の主役となる官能基は、π 電子系原子団からも弱い相互作用を受ける（図６）。この相互作用も、一種の水素結合であるとらえられている。また、電気的に陰性な原子に結合している水素 X-H だけでなく、炭素に結合している水素 C-H も、水素結合的な相互作用を、電気的陰性原子の孤立電子対あるいは π 電子と及ぼしあう（図８）。これらの相互作用エネルギーは、水素結合よりも小さく、10 $kJmol^{-1}$ 以下である。

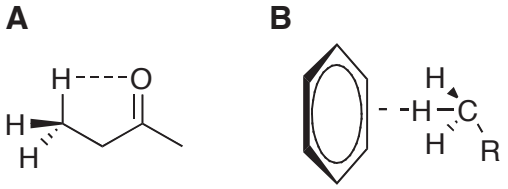


図８　CH 結合水素の水素結合的相互作用. A）孤立電子対との相互作用. B）π電子との相互作用.

６．２．π－π 相互作用

π － π 相互作用は、芳香族有機分子の芳香環の間に働く相互作用で、２つの芳香環が円盤を重ねたような配置で安定化するため、π － π スタッキングとも呼ばれる。π － π 相互作用は、静電相互作用であるが、芳香族分子は分極率が大きく分散力（ロンドン分散力）の寄与が大きい。この相互作用は普通の分子間力よりやや強く、いろいろな分子の立体配座や超分子構造形成に影響を与えているおり、DNA の二重らせんの高次構造の安定化、芳香族化合物結晶・液晶などの物性にも π － π 相互作用の寄与がある。

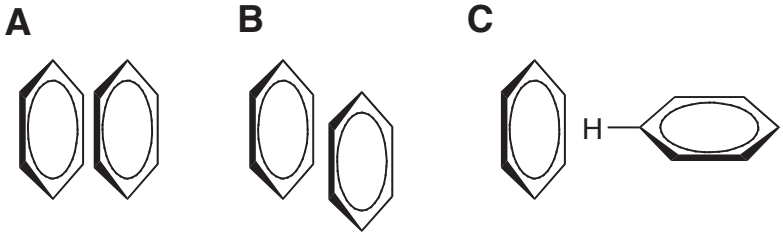


図９　π－π相互作用. A）芳香環が重なる配置. B）芳香環がずれる配置. C）T 型配置.

図９Ａのように正対して芳香環が重なると、電子密度の高い部分同志が重なるため斥力が生じるため、図９Ｂ の様に少しずれて相対するほうが安定になる。２つの芳香環が相互作用するとき、図８Ｃの様に、１つ

の芳香環に対しもう１つの芳香環状が垂直に配置し、芳香環と水素原子が相互作用する場合が最も安定である。この配置は、T 型スタッキングと呼ばれる。芳香環が大きくなったり、相互作用する芳香環の数が増え、分子が配置する空間に制約がでてくると、平面上に積み重なる方が優勢となる。

６．３．配位結合による相互作用

X, Y ２つの原子が配位結合するとき、結合電子はどちらか一方の原子からだけ供給される（X + :Y → X-Y）。すなわち、電子対供与体となる原子 Y から電子対受容体となる原子 X へと、電子が供給されてできる化学結合である。例えば、アンモニア分子 NH_3 とプロトン H^+ が反応して N^+H_4 になるときには、窒素原子の孤立電子対から２つの電子が供給され、あらたに N-H 結合が形成される。ただし、この場合は、もともとあった３つの N-H 結合（共有結合）と、４番目の N-H 結合は同等であり区別はつかない。

プロトンだけでなく、遷移金属原子（イオン）は、孤立電子対を共有し化学結合を形成するための空軌道をもち、共有されていない孤立電子対を持つさまざまな配位子（:CO, :CN^-, :NH_3 等）と配位結合する。配位結合の強さは、配位子と金属との組み合わせによって、水素結合と同程度の 10 $kJmol^{-1}$ 近辺から、共有結合レベルの結合エネルギーである 300 $kJmol^{-1}$ 程度まで変化する。たんぱく分子の中には、金属原子と配位結合しているものも多く、生体機能の発現にも重要な役割を果たしている。

配位結合の形成には、孤立電子対の供与体と受容体が必要である。Lewis による酸・塩基の定義では、『酸は共有結合を形成するために他の物質から１対の電子対を受容するものであり、塩基はその電子対を与えるものである』となっており、この定義に基づけば、配位結合の形成にかかわる孤立電子対の受容体（金属原子）はルイス酸に、供与体（配位子）はルイス塩基となり、配位結合は酸と塩基の結合であると見なすことができる。

６．４．電荷移動相互作用

電荷移動相互作用は、２つの分子間で電子ないし正電荷が移動することで生まれる。先に述べたように、水素結合における電荷移動相互作用（$X^-\cdots H^+ - Y$）は、プロトン（正電荷）がプロトン受容体Ｙへ移動した状態と見なすことができ、プロトンの電荷移動配置とよばれる。これに対し、一般的な電荷移動相互作用は、電子を出しやすい分子，電子供与体：ドナー（D）と電子を受け取りやすい分子，電子受容体：アクセプター（A）との間での電子移動に由来する。例えば、ヒドロキノン（図 10A）は -OH 基を持ち分子全体として電子を出しやすくなっている代表的な電子供与体である。また、ベンゾキノン（図 10B）には、電子吸引性のある -C=O 基があり、電子受容体となる。ヒドロキノンとベンゾキノンが一緒になると、ヒドロキノンからベンゾキノンへ１電子移動した電荷移動錯体が形成される。

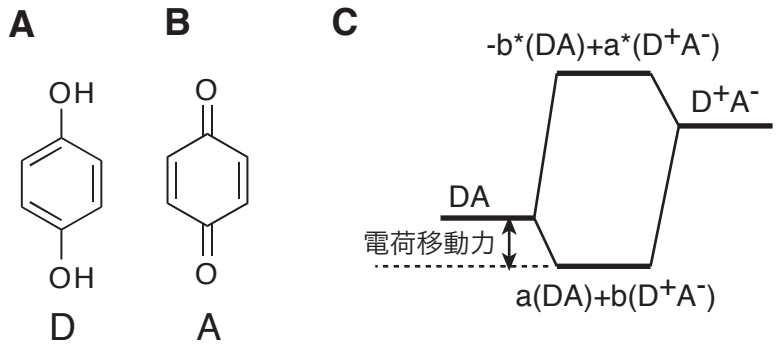


図 10　電荷移動相互作用. A）ヒドロキノンの分子構造式.
B）ベンゾキノンの分子構造式. C）共鳴による安定化.

Mullilken による理論的な説明では、D と A が相互作用せずに隣接している状態 DA と、D から A へ１電子移動した状態 D^+A^- との間の量子力学的共鳴による安定化が、電荷移動錯体形成の駆動力となっている。そのポテンシャルエネルギーの差は、電荷移動力と呼ばれている（図 10 C）。この場合、電荷移動錯体の実態は、２つの状態の中間である。その基底状態は、a(DA)+b(D^+A^-)（a>>b）で表され、結合していない状態にイオン化した状態が若干含まれることにより安定化する。一方、電荷移動錯体の励起状態は、イオン化した状態に若干の非結合状態が含まれた状態で、b*(D^+A^-)-a*(DA)（a*>>b*）で表される。

電荷移動相互作用の大きさを記述する指標として、式（19）で定義される電荷移動量 ρ がある。

$$\rho = \frac{b^2}{a^2 + b^2} \tag{19}$$

中性の電荷移動錯体の場合、この値は０に近く、イオン性錯体の場合は１に近い。ρ が 0.2 から 0.8 の範囲の中間的な値の場合、その電荷移動錯体は混合原子価状態にある。混合原子価錯体は、中性–イオン性相転移，金属–絶縁体転移，超電導性等、興味深い物性を発現することが知られている。

参考書および参考文献

［１］現代物性化学の基礎　化学結合論によるアプローチ，小島憲道・下井守編　講談社サイエンティフィク　(2003)：有機化学のための分子間力入門，西尾元宏著　講談社サイエンティフィク　(2000)：分子間力と表面力　第２版，J.N. イスラエルアチヴィリ著，近藤保・大島広行訳　朝倉書店（1996)：物理化学要覧（第３版）　P.W. アトキンス著，千原秀昭・稲葉章訳　東京化学同人（2003)：バーロー物理化学（上）（下）（第６版）　G. M. Barrow 著，大門寛・堂免一成訳　東京化学同人（1999）
［２］A. J. Stone, Chem. Phys. Lett., 211, 101 (1993).

第 2.1 版（2009.10.30）