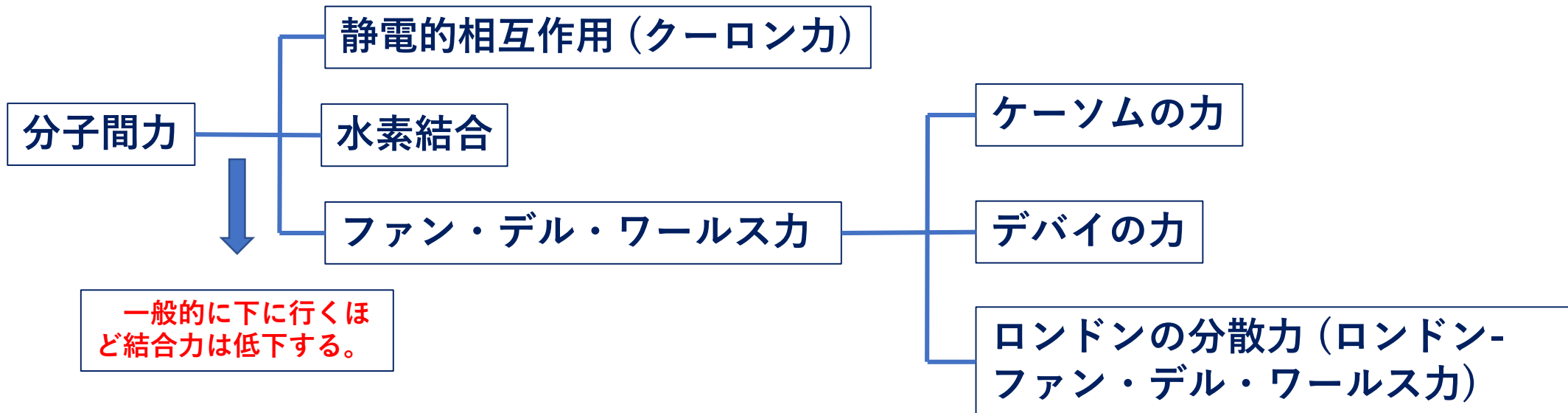


分子間力

分子同士が近づけば、二つの分子の間には様々な力が働きます。例えば塩化ナトリウムなどの電解質は水中では、正、負のイオンが水和することでより安定化し完全解離すると考えられる。しかし、水和（溶媒和）が塩化ナトリウムのように強くなければ正、負のイオン同士が静電的な力によってお互いが引きあう。正負の電荷が大きい場合や誘電率の低い溶媒中では、イオン対（イオン会合）ができやすいと考えられる。このような相互作用のことを「静電的相互作用」あるいは「クーロン力」と呼ばれている。

このような分子間相互作用は、真空中や大気中でも上述と同様の現象が起こる。ただし室内で発生したニオイ分子の吸着では、この種の相互作用ではなく、後述のイオン（点電荷）と極性分子間の静電的相互作用やファン・デル・ワールス力と深い関係がある。現在知られている分子間に働く力を分類すれば、以下のように分類することができる。



○ 静電的相互作用（クーロン力）

1. 正電荷と負電荷間に働くクーロン力

真空中におかれた正・負の電荷の間にはお互いが引き合うような力が働く。これはクーロン力とも呼ばれており、その相互ポテンシャル V_E は、以下の式で表すことができる。

$$V_E = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}$$

- V_E : クーロン力のポテンシャル
- Z_1, Z_2 : イオンの価数
- e : 電気素量
- r : 正電荷と負電荷の中心間距離

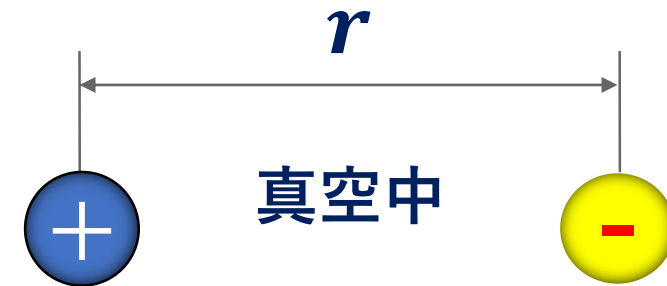


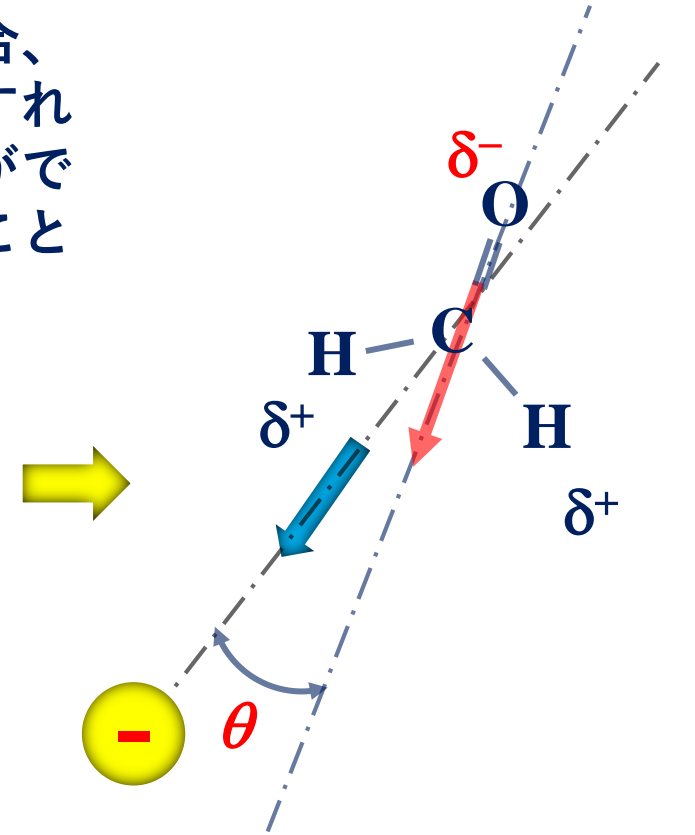
図 1 真空中での正電荷と負電荷との相互作用

2. イオン（点電荷）と極性分子間の静電的相互作用（クーロン力）

真空中におかれた正あるいは負の電荷が存在していた場合、分子内に電荷の偏りを持つような分子（極性分子）が接近すれば、やはりクーロン力と同じような力が働くと考えることができる。その場合の静電的相互作用 V_E は、以下の式で表すことができる。

$$V_E = -\frac{Ze\mu \cos \theta}{r^2}$$
$$\mu = el$$

これでアンモニアやアルデヒド類がゼオライト表面に吸着されるメカニズムの説明が可能！



← : 双極子モーメント

V_E : イオンと極性分子間の静電的相互作用

μ : 双極子モーメント

e : 電気素量

l : 分子内の電荷の間の距離

図 2 真空中での負電荷と双極子モーメントとの相互作用のモデル

○ ファン・デル・ワールスカ

3. ケーソムの力

分子は一般に非球形、これら分子間の相互作用は分子相互の配向に依存。二つの分子の中心間距離が一定でも、分子の回転運動により、相互の配向は絶えず変化。この効果を考慮すれば、2つの双極と子 μ_1 と μ_2 の間の相互ポテンシャル V は、静止している場合と異なる (ケーソムの力)。

$$V = -\frac{1}{3kT} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r^6}$$

V : 双極子の間の相互ポテンシャル

k : ボルツマン定数

T : 熱力学温度 (K)

r : 二つの分子の中心間距離

極性分子が移動する方向

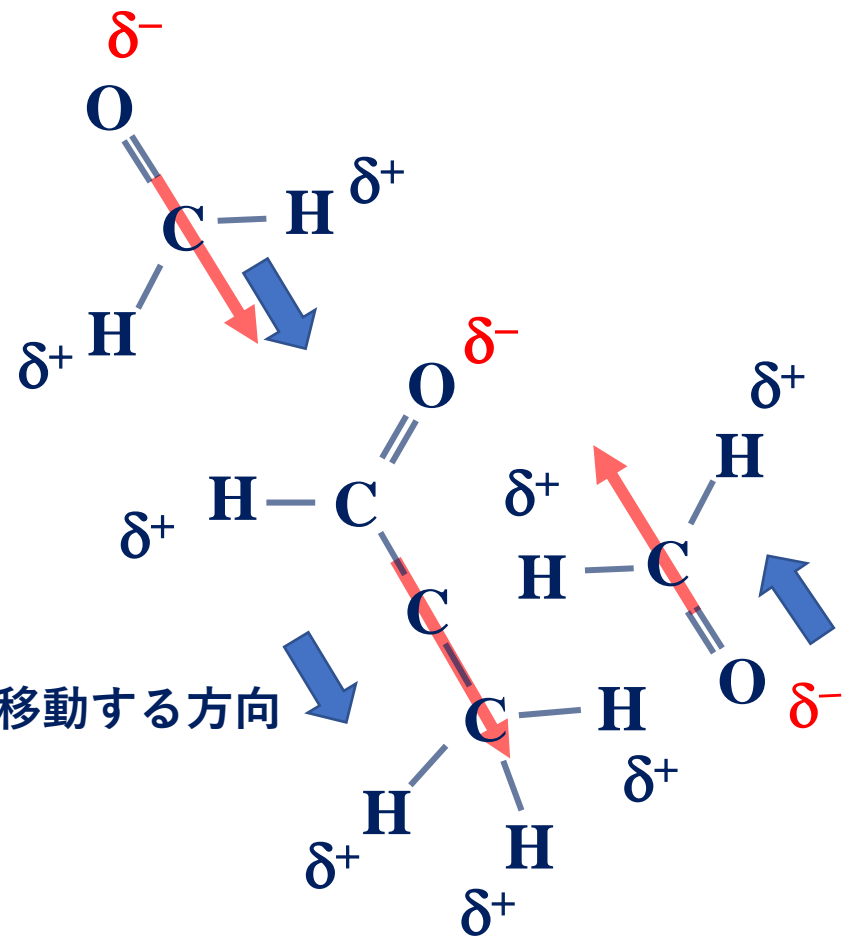


図 3 極性分子間に働くケーソムの力のモデル

4. デバイの力

無極性分子が極性分子に近づくと、無極性分子が一時的に分極して双極子のようにふるまう。この場合の分子間力ポテンシャル V は、無極性分子の分極率 α に依存する (デバイの力)。

$$V = -\frac{\alpha\mu^2}{r^6}$$

V : デバイの力

α : 無極性分子の分極率

r : 二つの分子の中心間距離

ベンゼン等の無極性分子の吸着メカニズムは、極性分子のそれとは異なり、より複雑な力が働いている。誘起効果やベンゼン環が持っている π 電子との相互作用を考慮する必要がある。

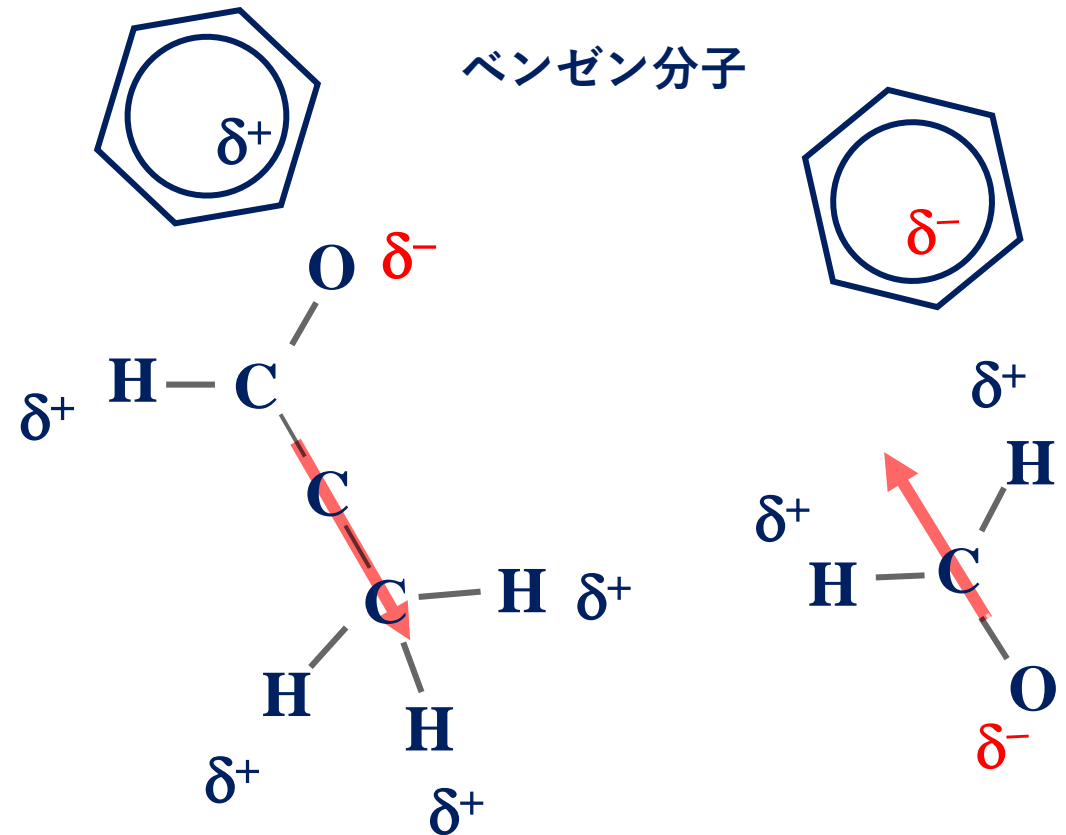


図 4 無極性分子と極性分子との間に働くデバイの力のモデル

5. ロンドンの分散力 (ロンドン-ファン・デル・ワールス力)

二つの無極性分子間に働く力のこと

無極性分子の平均電場はゼロであるが、各瞬間に電子と正に帯電した核とが双極子のようにふるまうので、無極性分子間にもデバイの式に類似した力が働くと考えられる。この観点から 1923 年に 2 つの水素原子間に働く力を量子力学的に計算した。この二つの無極性分子間に働く力をロンドンの分散力あるいはロンドン-ファン・デル・ワールス力と呼ぶ。

$$V = -\frac{3}{4} h\nu \frac{\alpha^2}{r^6}$$

h : プランク定数

ν : 電子の振動数

α : 無極性分子の分極率

r : 二つの分子の中心間距離

ゼオライトと異なり、結晶格子内に電荷を持たないと考えられる珪藻土や活性炭などの多孔質物質による VOC 吸着メカニズムの説明には、それら表面の原子や既に吸着されている分子との間のファン・デル・ワールス力を考えなければならない。

○ 水素結合

水素結合は、分子内にフッ素 (F), 酸素 (O), 窒素 (N), 塩素 (Cl), 臭素 (Br) の他にヨウ素 (I), 炭素 (C), 燐 (P), 硫黄 (S), セレン (Se) 原子を含むものと、分子内の水素原子との間で起こります。水素結合の強さは、水素結合の結合角の角度に依存します。この角度依存性の有無が、ファン・デル・ワールス力との違いになります。特にファン・デル・ワールス力程度の弱い水素結合があれば、この角度依存性が両者の区別の判断基準となるでしょう。

1. 強い水素結合 (63 – 167 kJ mol⁻¹)

このような強い水素結合を持つ系の数は多くないが、よく知られているものでは、フッ化水素とフッ素イオン 「(F-H…F)⁻」 間に働く水素結合が代表的である。

2. 中程度の水素結合 (17 – 63 kJ mol⁻¹)

この種の典型的なものは水分子間の水素結合である。水の分子量は 18.02 であるが、同程度の分子量である炭化水素と比べ、極端に高い融点や沸点を持つのはこの強い水素結合が原因と考えられている (図 5 参照)。

その他、水分子とアンモニアやフッ化水素などの水素原子もこの種の水素結合を持つグループに入る。ただし、水素結合の強さは温度によっても大きく影響される。

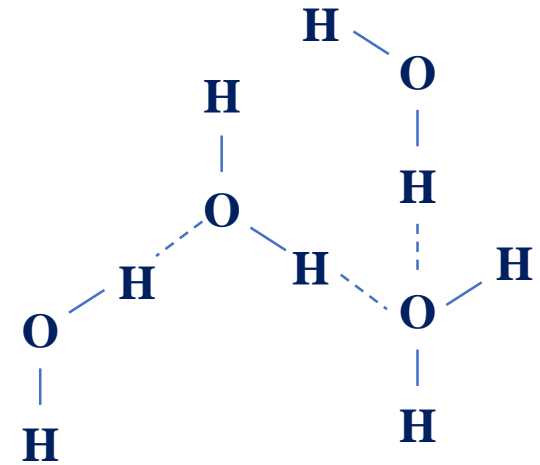


図 5 水分子間の水素結合のモデル

3. 弱い水素結合 (< 17 kJ mol⁻¹)

アセチレンやエチレンの水素原子とカルボニル基あるいはメチル基の水素原子とカルボニル基との間に生じる水素結合である 1)。この種の水素結合は有機化合物の結晶中に生じている。

参考文献

1) GAUTAN R. DESIRAJU, *Acc. Chem. Res.*, 35, 565-573 (2002).

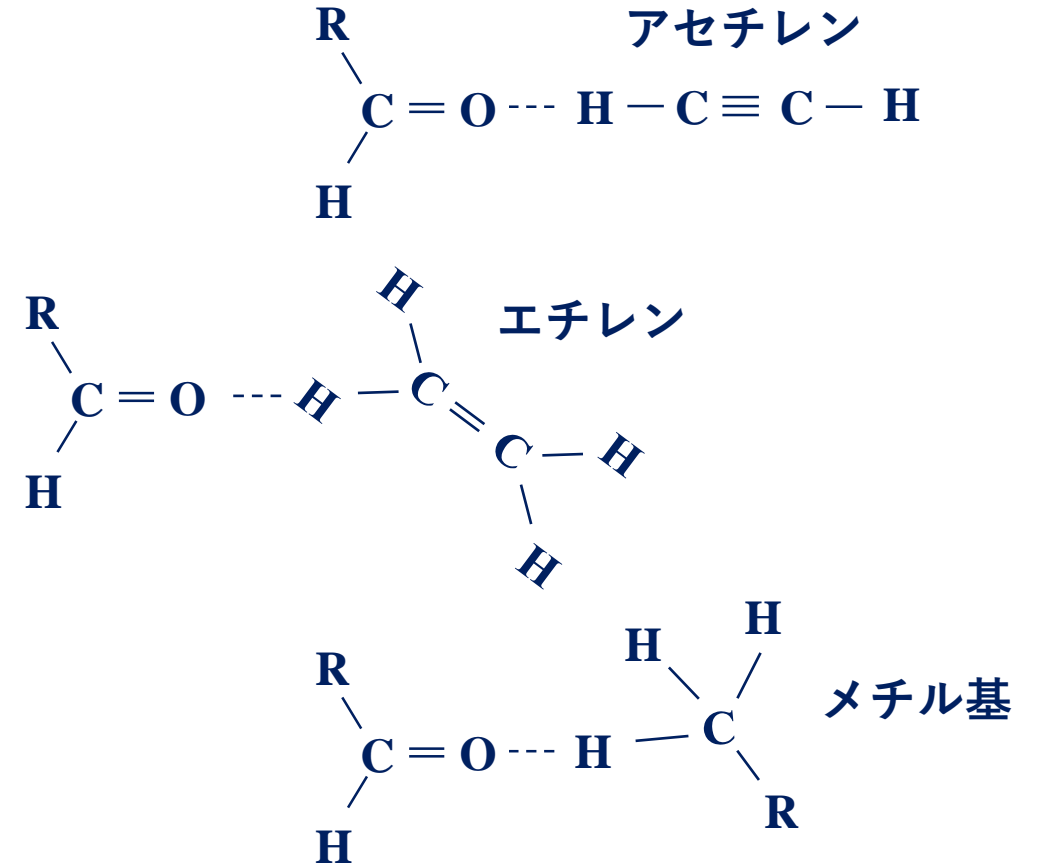


図 6 分子間に働く弱い水素結合のモデル

4. 水素原子と π 電子との相互作用 (水素結合)

ケイ酸塩表面を注意深く脱水したとしても、その表面には「遊離のシラノール基」が残存することが知られている¹⁾。末端の水素原子は酸性で、容易に塩基性物質を吸着する。表面に存在する水酸基と芳香環の π 電子系との相互作用により、無極性物質のベンゼンさえも吸着される。吸着されたベンゼンの分子の赤外スペクトルが液体状態のそれとはわずかではあるが異なっている²⁾。ニトロベンゼンでも同様である。これに対し、芳香環アミドやフェノールでは、シリカ表面に存在するアクセプターとしての水素原子と、ドナーとしての窒素や酸素原子が相互作用していると考えられている³⁾。

参考文献

1) Benesi, A. H., and Jones, A. C., *J. Phys.Chem.* **63**, 179 (1959).

2) Galin C. A., et al., *Russ. J. Phys.Chem.* (English translation), **36**, 951 (1962).

3) Hair, M. L., *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York (1967).

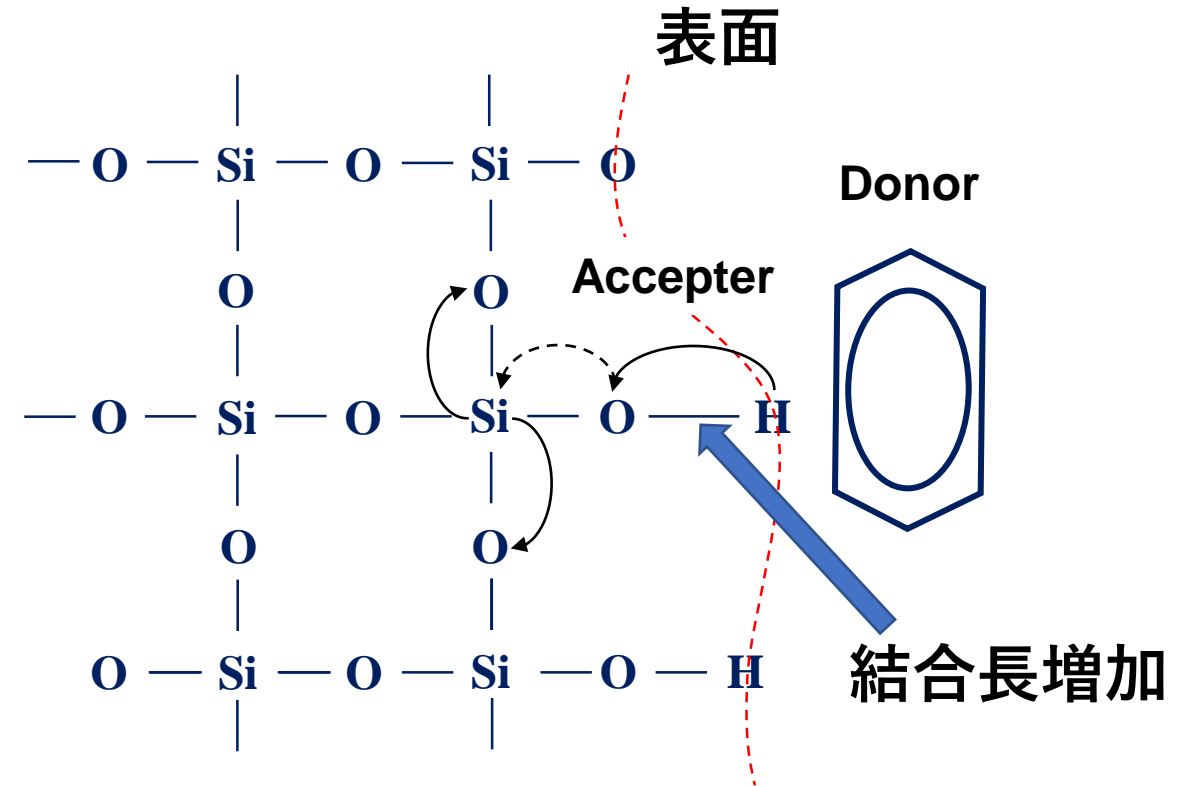


図7 ベンゼン環と水素原子との相互作用