

5 分子の集団

5.1 分子間に働く力

複数の分子間に働く力を**分子間力**という。分子間力の存在をもっともよく理解できる例として、液体の沸点の高低がある。分子間力が強く働く物質の液体は、その分子間力を切断して気体とするために必要なエネルギーが大きいため、沸点が高い。逆に、分子間力が弱い物質の液体の沸点は低い。

分子間力の一例としてここではファンデアワールス力と水素結合を取り上げる^[1]。

・ファンデアワールス力

CO₂ や O₂ は無極性分子であるが、それは時間的に平均をとったときに電子の存在確率が対称であるということであり、各瞬間ではかならず電荷の偏りが生じている。この電荷の偏りによる分子間の引力を**ファンデアワールス力（分散力、ロンドン力、ロンドン分散力）**という^[2]。通常の化学結合の数百分の一程度の大きさしかない。また、分散力は電子を多く持つ分子の間ほど大きい。

また、気体を「**理想気体**」として扱う際には、気体分子を質点として扱い（すなわち大きさを0と近似し）、また気体分子間に働く力を無視している。気体分子の体積および分子間力を考慮した、現実の気体について比較的正しく適用することのできる状態方程式を**ファンデアワールスの状態方程式**といい、次式で表される^[3]。

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (a, b \text{ は気体に依存する定数}) \quad (1)$$

・水素結合

X—H…Y (X, Y は F, O, または N) のような構造において、H と Y の間に働く力のことを**水素結合**という^[4]。電気陰性度の差により H が+に帯電していること、および X と Y が-に帯電していることによる引力である。この結合角は 180 度程度であることが多く、150 度以下となることはほとんどない。

水素結合は分散力に比べて 10 倍程度大きいため、水素結合の生じる物質はその他の物質に比べて特異な性質を示すことが多い。

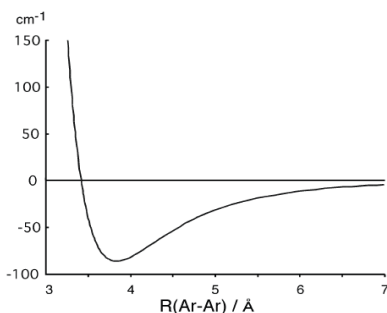


図1 Ar-Ar の分子間ポテンシャル

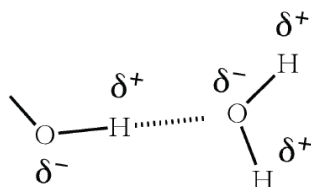


図2 H₂O の水素結合

・分子錯体とトンネリング効果

いくつかの分子が分子間力で結合したものを**分子錯体**といい、**超音速ビーム法**によって生成することができる。生成した分子錯体のスペクトルを調べることによって、その分子の構造や分子間力に関する詳しい情報を得ることができる。

[1] この他にも、電荷-双極子間に働く力や、双極子-双極子間に働く力などさまざまなものがある。詳しくはレジュメ参照。

※ 図1について、分散力はRが大きいところではR⁶に反比例した大きさ、Rが小さいところではR¹²に反比例した大きさであると考えられている。

[2] ファンデルワールス力を、分散力を含めた広義な力として扱う定義もあるが、この講義ではファンデルワールス力＝分散力として扱っている。

[3] an^2/V^2 が分子間力による影響を考慮した補正、 nb が分子自体の大きさを考慮した補正である。

[4] 水素結合は分子間力の一種であるが、すべての水素結合が分子間力であるわけではないので注意を要する。たとえばDNAがらせん構造をとるのは分子内に働く水素結合の影響である。

図3左図のように、分子錯体(HF)₂は2つの安定な配置を取りうる。これらの状態を行き来するためには本来図3右図のような反応障壁を乗り越える必要があるが、実際には(HF)₂は自由に2つの配置を行き来している。これを**トンネリング効果**といい、量子力学の世界では反応障壁をすり抜けることができるために生じる^[5]。

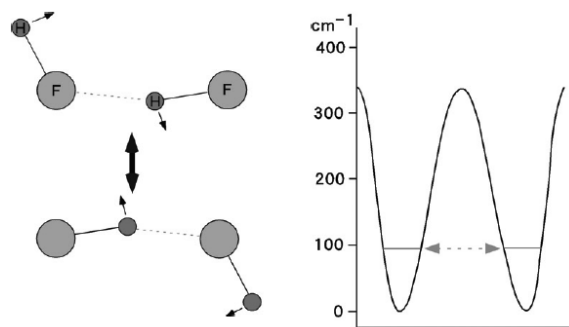


図3 左：(HF)₂ 右：トンネリング効果

同様に水の2量体では水素結合の生じ方が8通り存在するので、8つの等価な配置の間にトンネリング効果が生じる。また、水の3量体は環状の立体構造をとる。これは、水分子には水素結合を生じる部位が複数存在することによる(→5.2)。

5.2 分子システム

多数の分子が集まった系がどのような振る舞いをするのか、いくつかの例を挙げて考えてみる。

・分散力による集合

極性が極めて小さい分子のみからなる系では、分子間に働く力のほとんどは分散力である。分散力は分子同士の接触可能な部分が長いほどその大きさが大きくなると考えられるので、たとえば*n*-ヘキサンと2,2-ジメチルブタンでは*n*-ヘキサンのほうが系内の相互作用が大きい(図4)。

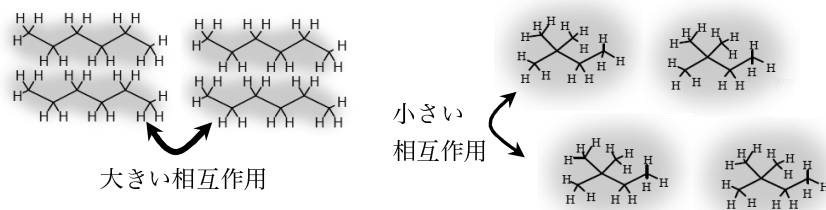


図4 *n*-ヘキサンと2,2-ジメチルブタンの相互作用

・水分子の特異性

H₂O分子とHF分子の水素結合エネルギーを比べるとHF分子のほうが大きい。このことは常温でH₂O分子が液体、HF分子が気体であるという事実に反しているように思われる。これは、H₂O分子は1分子につき2つの水素原子を持っていることや、酸素原子に対して2方向から水素結合を受け付けることができることなどから、安定な3次元構造(**構造水**)をとりやすいからである。

[5] 「量子力学の世界では」というごまかしを含んだ説明であるが、授業でも同様の表現がされているし、現段階でなぜこのような現象が生じるのかを理解している必要はないと思われる。

一方疎水性の物質同士には、水同士ほど強くはないが相互作用が働くので、水中ではお互いに集合する（図5）。図5で、油分子のエントロピーは左のほうが大きい、構造水のエントロピーは右のほうが小さい、構造水のエントロピー変化の方が大きい、油分子は水中では集合しやすい。

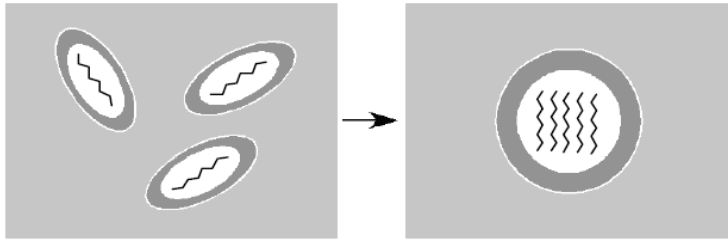


図5 疎水性相互作用

・生体膜の構造

図6に示した**リン脂質**は、図の左側が親水性、右側が疎水性であり、水中で集合すると図のような袋状の構造をとる。このような分子を**ベシクル**といい、細胞のモデル分子となっている^[6]。実際の細胞膜はベシクルとほぼ同じ構造をしているが、**イオンチャンネル**や**キャリアー**などの構造が埋め込まれていることで細胞膜の内外のイオン濃度の調節などを行っている。

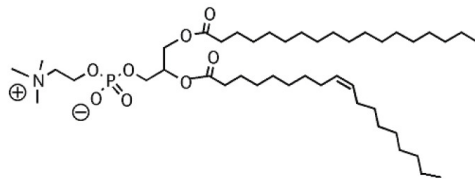


図6 リン脂質

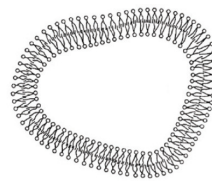


図7 ベシクル

[6] 具体的には、(i)親水性構造同士に働く静電相互作用、(ii)疎水性構造同士に働く相互作用、(iii)水分子と親水性構造の間に働く相互作用、以上3つの作用によってベシクルを形成している。