分子間力ー分子間相互作用の本質

分子間に働く力

- クーロン力
- 配向力
- 誘起力
- 分散力
- 電荷移動力
- 交換斥力

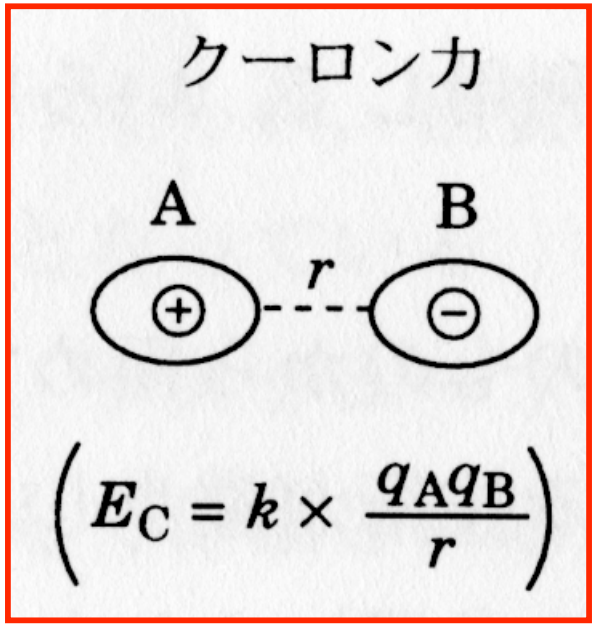
$$E_{\text{total}}\ (\text{全エネルギー}) = E_{\text{C}} + E_{\text{O}} + E_{\text{ID}} + E_{\text{Disp}} + E_{\text{CT}} + E_{\text{EX}}$$

(E_{C}：クローン力　E_{O}：配向力　E_{ID}：誘起力
E_{Disp}：分散力　E_{CT}：電荷移動力　E_{EX}：交換斥力)

クーロン力（電荷-電荷相互作用）

クーロン力：

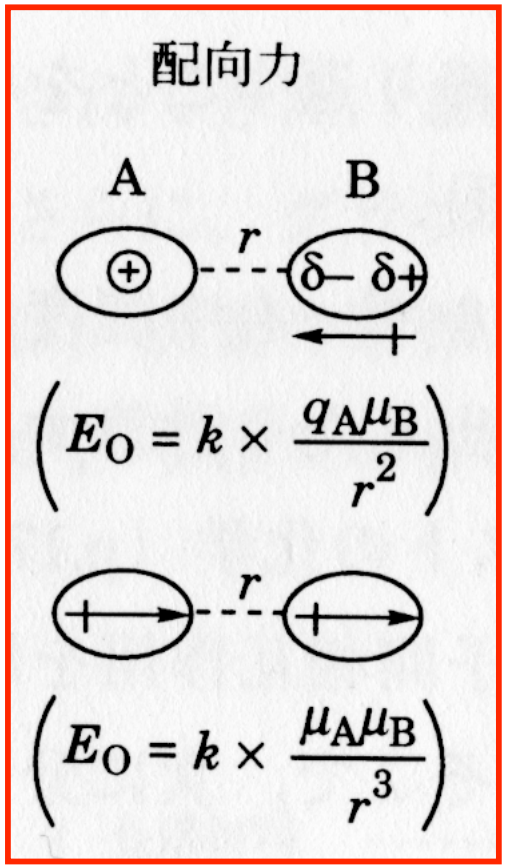
- 点電荷に働く相互作用力
- 大きさは距離に逆比例→分子間力の中ではもっとも遠方まで届き，方向によらない
- 有機分子が分子内に部分電荷をもつ場合に働く
- アミノ酸ー分子内塩，有機物としては融点が高い



k：定数
r：分子 A と分子 B の距離
q：点電荷

配向力
（電荷-双極子，双極子-双極子相互作用）

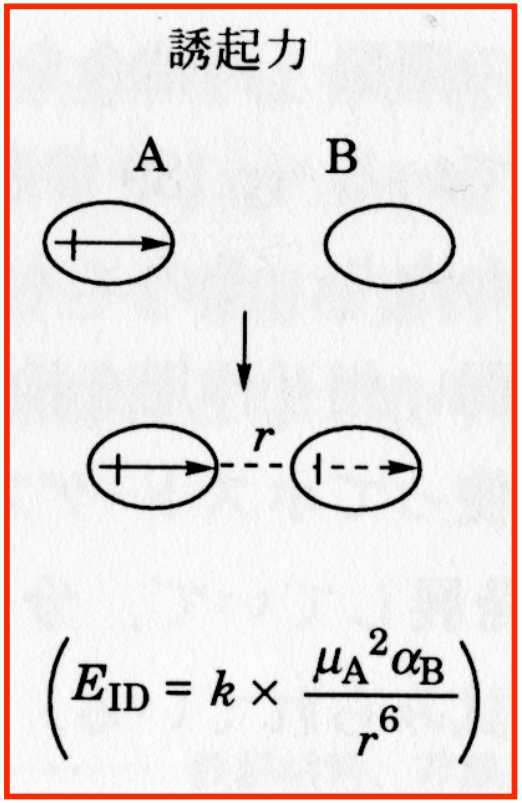
- 永久双極子や四極子をもつ分子の間に働く弱い相互作用の総称
- 向きによって引力にも斥力にも働く
- 双極子と双極子の間に働く相互作用エネルギー
  - 二つの分子のもつ双極子モーメントの積に比例
  - 距離の３乗に逆比例
- 点電荷と双極子の相互作用も配向力に分類
  - イオン性分子の溶媒において主体的な役割



μ：双極子モーメント

誘起力
（電荷-誘起双極子，双極子-誘起双極子相互作用）

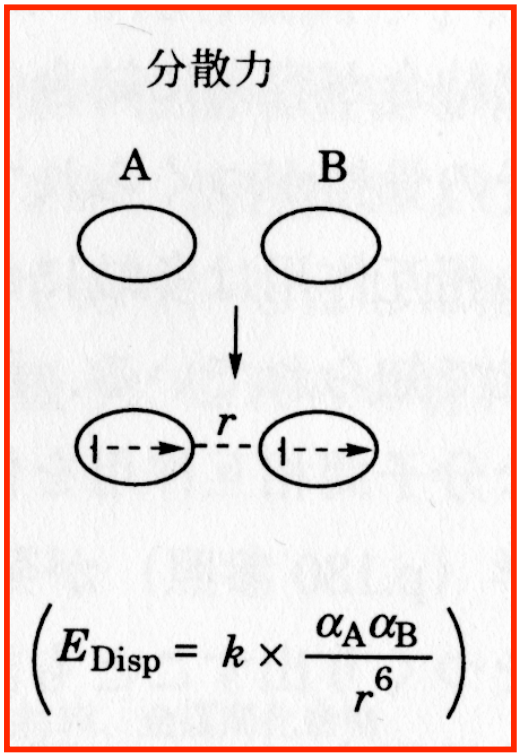
- 点電荷や永久双極子をもつ分子が無極性の分子に近づくと，その分子を分極させ双極子を誘起
- 誘起される双極子の大きさは分子の分極率に比例
- 誘起力：誘起された双極子と点電荷や永久双極子の間に働く静電的な相互作用
- 距離の６乗に逆比例



μ：双極子モーメント
α：分極率

分散力
（誘起双極子-誘起双極子相互作用）

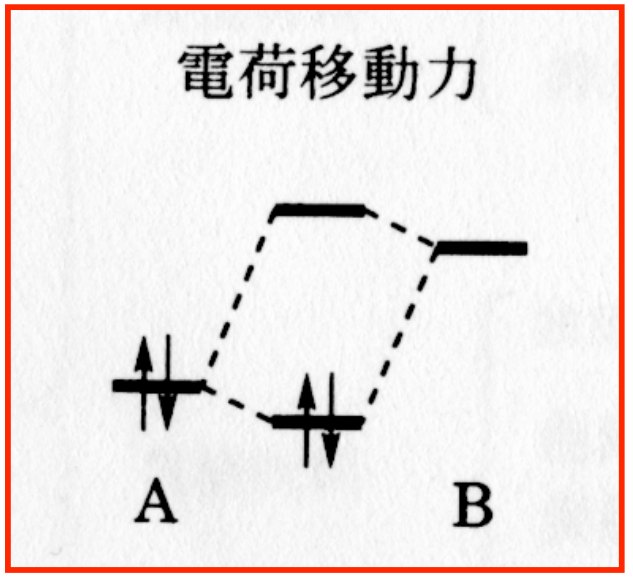
- 点電荷や永久双極子をもたない分子でも分子内の電子の運動により瞬間的な双極子をもつことあり
- 分散力：瞬間的に生じる双極子とこれによって誘起された隣の分子の双極子の間に働く静電的な引力
- 分子間力の中でもっとも弱い
- 距離の６乗に逆比例→分子が離れている時はほとんど働かない
- 中性分子のファン・デル・ワールス力の主体



α：分極率

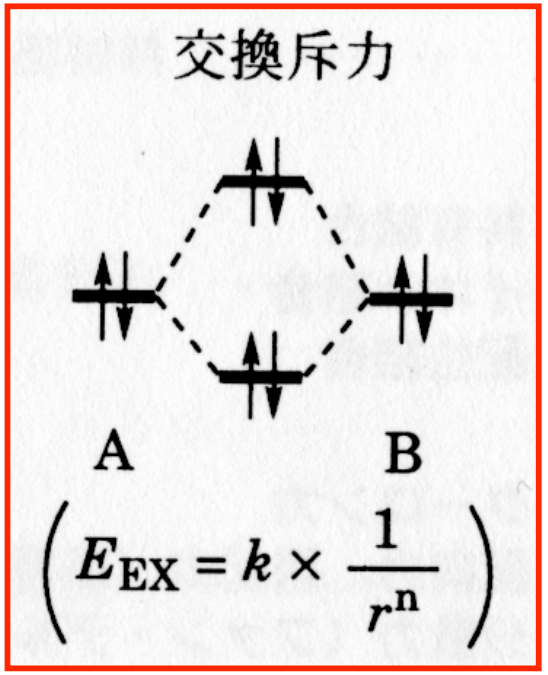
電荷移動力

- 分子間で電子が移動（非局在化）することによって生じる引力
- ドナー分子の被占軌道とアクセプター分子の空軌道が相互作用し系全体が安定化
- 安定化エネルギーの大きさや電荷移動量は相互作用する軌道のエネルギー差と軌道の重なりに依存し，単純な距離の関数として定式化不能
- 電荷移動錯体：ドナー分子からアクセプター分子への電荷移動相互作用により分子間化合物を形成



交換斥力

- 二つの分子の距離が近づくときに起こる斥力
- 二つの被占軌道が相互作用することによる不安定化に基づく
- 軌道相互作用が起こる近い距離で顕著
- 距離の12乗に反比例して急激に増大(12乗に物理的根拠なし)
- 他の引力的相互作用と交換斥力のバランスにより分子間および非結合原子間の距離決定
- かさ高い置換基間の立体障害



分子間相互作用
ー実際に観測される相互作用ー

- 静電的相互作用
- ファン・デル・ワールス相互作用
- 電荷移動相互作用

静電的相互作用

- クーロン力および配向力を主体とし，誘起力と分散力も含まれた電荷および双極子の相互作用の総称
- 分子間相互作用の中では比較的強いものが多い
- 溶媒和やホスト-ゲスト相互作用において主役を演じる

水素結合
ーもっとも典型的な静電的相互作用

- クーロン力と配向力が主体
- 方向依存性あり
- 電荷移動力も15%程度寄与
- 分子間相互作用の中ではもっとも強い（結合エネルギー：10～30kJ/mol）
- 各種スペクトルにより容易に検出
- 水素結合の概念：XH•••π相互作用，CH•••n相互作用，CH•••π相互作用に拡張

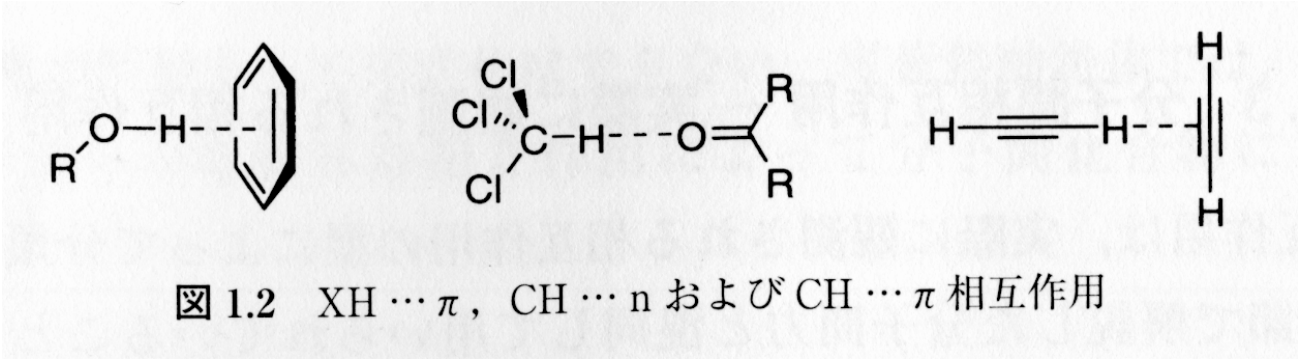


図 1.2　XH … π，CH … n および CH … π 相互作用

ファン・デル・ワールス相互作用

- 極性をもたない分子に働く分子間相互作用の総称
- 有機化合物では主にC-H基の間に働く相互作用
- 引力項の大部分は分散力
- 複雑な構造の分子には電子的な偏り存在するので配向力や誘起力の寄与も入ってくる

  →静電的相互作用と完全に区別するのは困難
- 分子間相互作用の中ではもっとも弱い(≤1kJ/mol)

ファン・デル・ワールス半径

原子や分子が一定の距離を超えて近づこうとすると大きな交換斥力が発生

ファン・デル・ワールス半径：斥力と引力が釣り合ったポテンシャル極小の位置にある距離

表 1.1　原子のファン・デル・ワールス半径（単位：Å，かっこ内はポーリングの値）

H 1.20 (1.0～1.2)										He 1.40 (1.50)
Li 1.82					C 1.70 (1.55)	N 1.55 (1.5)	O 1.52 (1.40)	F 1.47 (1.35)	Ne 1.54
Na 2.27	Mg 1.73				Si 2.10	P 1.80 (1.9)	S 1.80 (1.85)	Cl 1.75 (1.80)	Ar 1.88
K 2.75		Ni 1.63	Cu 1.4	Zn 1.39	Ga 1.87	Ge 2.10	As 1.85 (2.0)	Se 1.90 (2.00)	Br 1.85 (1.95)	Kr 2.02
		Pd 1.63	Ag 1.72	Cd 1.58	In 1.93	Sn 2.17	Sb (2.2)	Te 2.06 (2.20)	I 1.98 (2.15)	Xe 2.16
		Pt 1.75	Au 1.66	Hg 1.55	Tl 1.96	Pb 2.02				
U 1.86										

メチル基 2.0　　芳香族分子の厚さ ～ 1.70

- 通常の分子は球形ではないので分子に厳密に適用するのは困難
- 多くの原子や化合物について加成性や一般性が成立
- メチル基やフェニル基などの原子団にも大きさを見積もる目安として定義

電荷移動相互作用

- 電荷移動力を主体な力とする相互作用
- 一般にファン・デル・ワールス相互作用よりもかなり大きい
- ドナー軌道：結合性π軌道，非結合電子対n軌道

  アクセプター軌道：反結合性π*軌道，反結合性σ*軌道
- ドナー分子とアクセプター分子が弱く結合してできる複合体：電荷移動(CT)錯体
- 電荷移動錯体：CT吸収の発現
- 電荷移動相互作用が非常に強いと電子１個が完全に移動しイオン化する場合あり

  →クーロン相互作用も働く

π–πスタッキング

- 二つの芳香環が平行に配置する相互作用
- 小さな芳香環：結晶中で面を垂直にし接近→CH-π相互作用
- 広いπ平面：分散力の効果増大（π電子の非局在化に伴う分極率の増大) →face-to-faceのπ–πスタッキング形成
- 芳香環の完全なスタッキング（ring-over-ring):電子同士の交換斥力により不安定化→少しずれてスタック(ring-over-bond)
- ２種類の異なる芳香環がスタック：配効力や電荷移動力の寄与が大きくなる

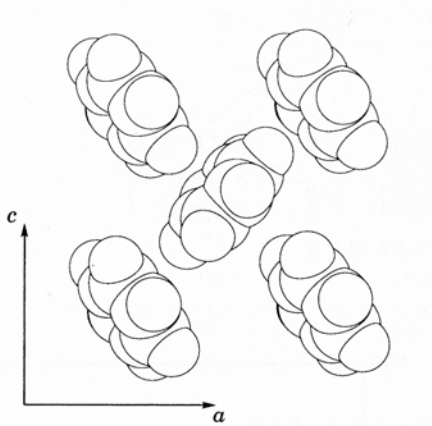


図 1.3　ベンゼンの結晶構造
b 軸方向への投影

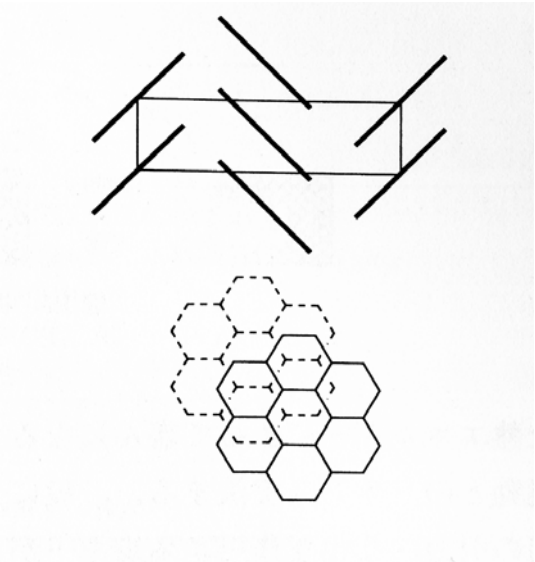


図 1.4　コロネンの結晶構造（*c* 軸投影）と分子の積み重なり方

分子結晶の構造

- どの分子間力が主に働くかにより分類
  - 分散力＋反発力
  - 双極子-(誘起)双極子相互作用（水素結合）
  - 電荷移動相互作用

非極性分子の結晶

比較的弱い分散力と近距離的で強い反発力

分子間反発力を最小にするような有効的パッキング

パッキング係数K

$$K = zV_0/V$$

表 3.1　芳香族炭化水素のパッキング係数 K

	K
ベンゼン	0.681
ナフタレン	0.702
アントラセン	0.722
クリセン	0.737
ペリレン	0.805
コロネン	0.726
グラファイト	0.887
フェナントレン	0.684
球の fcc 充塡(参考)	0.741

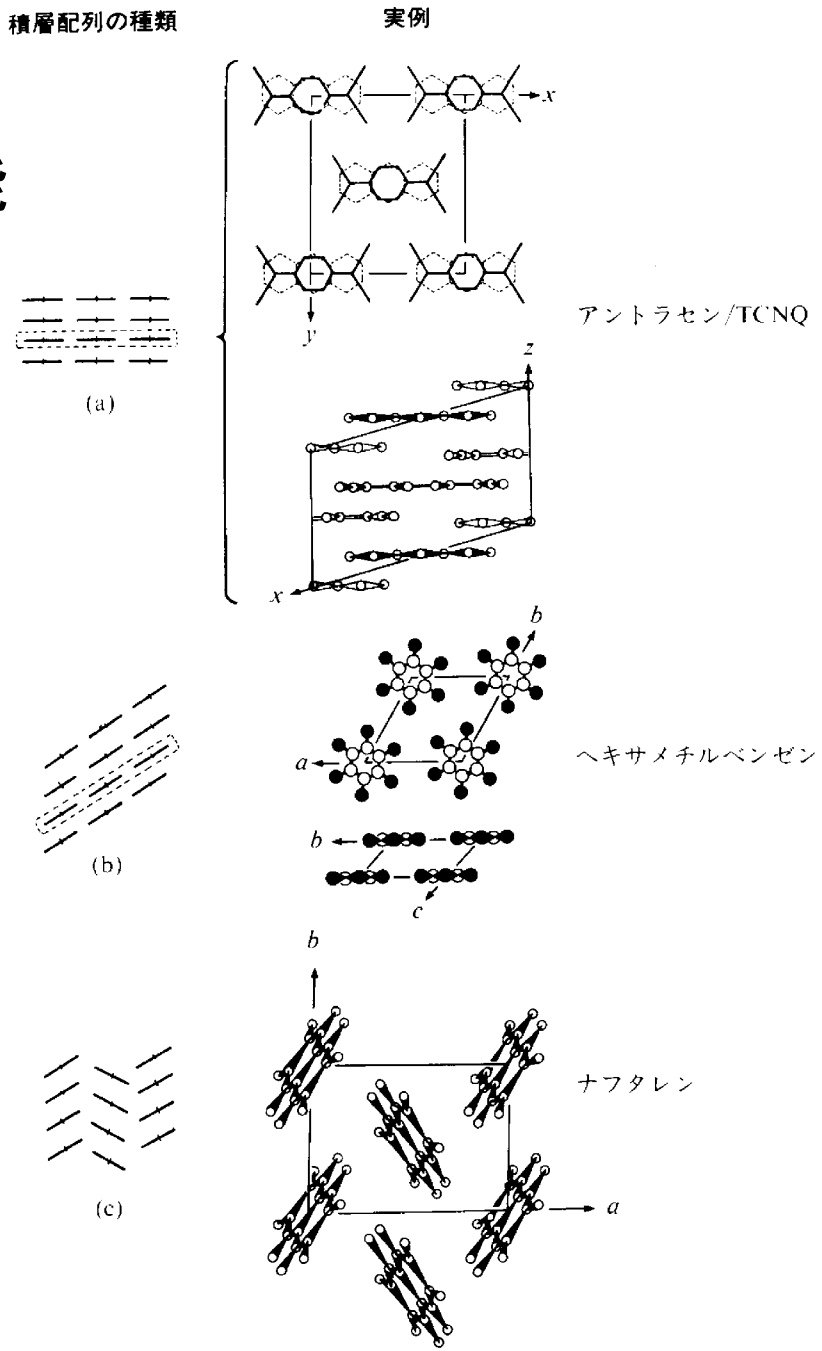
有効的パッキング

平面分子では３種類の積層可能

(a)原子-原子反発最大
　２種の異なる分子の積層に有効

(b),c) 分子がずれることにより
原子-原子反発抑制

a), b)は最密充填



極性基をもった分子の結晶

- 双極子間の相互作用
  - 誘起双極子や分散力のr^{-6}と異なりr^{-3}で変化
  - 双極子-双極子相互作用や双極子-誘起双極子を最大にする分子配列
- 水素結合を持った分子
  - かなり隙間のある構造
  - 水素結合の最適化
  - 分子の効果的なパッキングにはならない

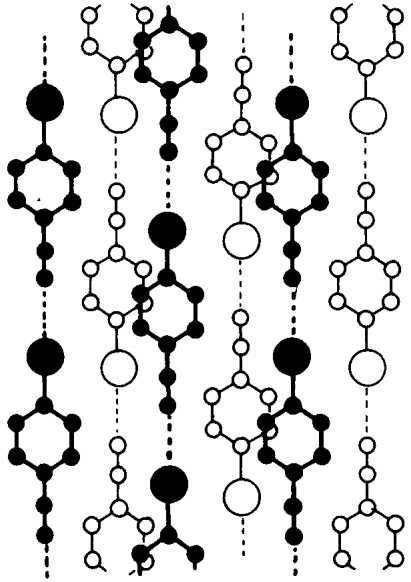


図 3.11　*p*-ヨウ化ベンゾニトリルの鎖状構造[23)]

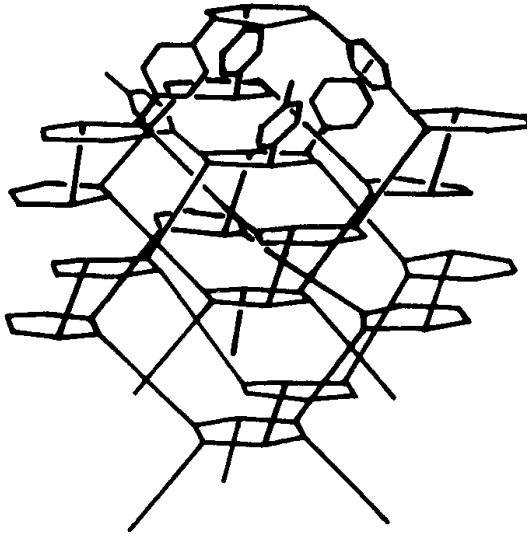


図 3.12　キノールの 3 次元網目構造(

ベンゾキノンとナフトキノン

極性なカルボニル基を隣の６員環の中央の真上に置く構造

双極子-誘起双極子相互作用を最適化

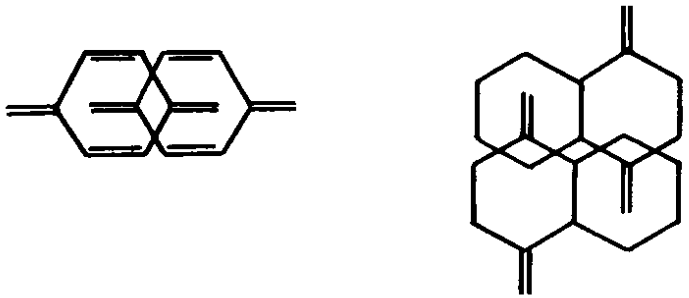


図 3.13　ベンゾキノンとナフトキノンの結晶中での分子どうしの重なり[25)]

ずれた積層構造

原子-原子反発も減少

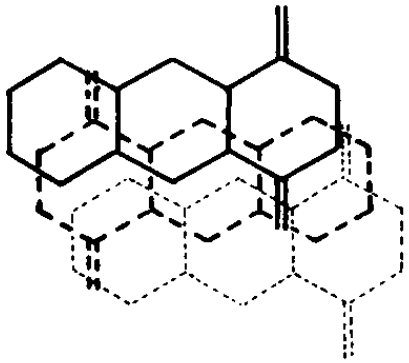


図 3.14　1,4-アントラキノン結晶中の分子どうしの重なり[25)]

1,4-アントラキノン

双極子-誘起双極子相互作用よりも
最密充填優先

電荷移動のある構造

電子の供与-受容の相互作用

分子間と分子内の距離および
結晶中の分子の相対的配向に影響

例：イオン化エネルギー $CH_3CN > H_3N > (CH_3)_3N$

表 3.2　増強結合性(increvalent)錯体の構造データ

	BF_3	CH_3CN-BF_3	H_3N-BF_3	$(CH_3)_3N$-BF_3
N-B 距離(nm)	—	0.163	0.160	0.158
B-F 距離(nm)	0.13	0.133	0.138	0.139
F-B-F 角度(°)	120	114	111	107

ホウ素原子まわりの結合状態：
電荷移動が強くなるにつれてsp^2からsp^3に変化