

3220 : 水素結合および相互作用の高次効果

(水素結合はすべての基本的分子間相互作用の総和ですが、静電相互作用が主役です)

キーポイント：水素結合の主な力は静電力であるが、他の分子間相互作用も含まれる；電気陰性度；分極；分子間相互作用には高次効果も伴う

[水素結合]

有機化学や生化学では、**水素結合 (hydrogen bond)** はとても重要な概念です。その実態は、これまで述べた基本的分子間相互作用をすべて含んでいます。水を例に説明しましょう。水の分子量は18で沸点は100°Cで、同じぐらいの分子量の分子の沸点と比べると水のそれはとても高いです。たとえばCH₄ (-164°C)、NH₃ (-33°C)。

気体分子は、分子が独立していて、液体、固体では分子は分子間力で互いにつながっています。熱エネルギーを加えることで、分子間の結合を切られ、独立した分子(気体)となります。つまり、分子間力が強いほど沸点は高くなります。

水素原子の電気陰性度が比較的小さい(ポーリングの電気陰性度で2.1)ため、他の原子との結合では、結合に分極が起こります。酸素の電気陰性度は3.5ですので、O^{δ-}-H^{δ+}のように分極します。このH^{δ+}が分子中の電子密度の高い原子や不飽和結合のπ電子と静電力の結合を起こします。

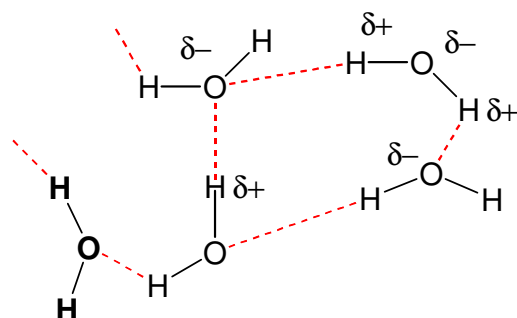


図1. 水分子の水素結合(赤点線)。気体になるためにはこれらの水素結合を切る必要がある。

アルコール(R-OH)も、同じぐらいの分子量のものと比較するとその沸点は非常に高くなります。表1にプロパン、ジメチルエーテル、プロピルアルコールの分子量と沸点を示します。

表1. 似たような分子量の化合物の沸点

	分子量	沸点(1気圧)
CH ₃ CH ₂ CH ₃	44	-42°C
CH ₃ OCH ₃	46	-24
CH ₃ CH ₂ OH	46	78

この表から、アルコールの沸点が異常に高いことが確認できます。また、プロパンに比べてジメチルエーテルの沸点が高くなっています。これは大きな酸素原子の電気陰性度が、酸素と結合する原子の電気陰性度に影響を与えるためと考えられます。つまり、Oと結合しているCは、O方向へ電

子が引かれるため C の本来の電気陰性度 (2.5) より大きくなっている (例えば, 2.7 から 2.8 ぐらい) ため, C-H 結合がプロパンのそれより強く分極し, $H^{\delta+}$ が, 他の分子の O と静電力で結合すると理解することで納得できます.

水素結合の理解は以上で大体正しいのですが, それだけではありません. これに関して非常に古いデータですが, 量子化学計算した結果が示唆に富みますので下表に示します¹⁾.

表 2. 水分子の水素結合の内訳 (kJ/mol)

分散力	-6.3
交換力	18.1
静電力	-26.5
電荷移動力	-7.6
計	-22.3

予想されるとおり, 静電力が最大の原因です. なお正の値は反発の, 負の値は引力によるエネルギー値を表します. 表 2 は昔のデータですので, 数値の定量性には疑問がありますが, 水素結合は単純に静電力だけではなく, その他の分子間相互作用も含まれるということを認識してください²⁾.

[相互作用の二次, 三次効果]

分子 A と B が相互作用をすると, 分子 A, B の電子の分布 (電子構造) と分子の中の原子の位置 (幾何構造) が変化します. その結果, 元の A, B の相互作用を補正する効果が生まれます. 最初の相互作用を一次相互作用とすれば, 補正する効果は二次相互作用となります. この考えを繰り返せば, 3 次, 4 次という高次の相互作用の効果の様子が想像できます. これらの高次効果が “ある” という理解で十分でしょう.

1) 米沢貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村詮, 諸隈奎治著 [量子科学入門 第 1 版, 下巻], 化学同人 1962.

2) 理論的にもっと詳しく検討された資料があります (Stone, A. J., Chem. Phys. Lett., **211**, 101 (1993)).