

物性化学 第2回

有機機能材料の基礎

結合と相互作用

材料の機能と構造1：分子の性質

有機材料の性質を決める一番大きな要因は、それらの成分である「分子の持つ性質」である。

塗料の色，繊維の強度や伸び，成形のしやすさなどの多くの物性は，「どんな分子を使うのか」により決まってくる部分が多い（それだけではないが）。

分子の性質は構造から決まるが，中でも以下のような点が大きな影響を与える。

1. π 共役系はあるか？

π 結合には，広い範囲で電子が移動できるという特徴があり，物性に大きな影響を与える。

例えば，広がった π 電子系があると……

- ・分極しやすい（簡単に電子が動く）
- ・屈折率が高い（電子が動いて光と相互作用）
- ・色が付きやすい（HOMO-LUMOの差が小さい）
- ・剛性の高い分子（二重結合は回転しない）
- ・密度が高い事が多い（平板状， π 積層）

などといった特徴が出やすくなる。

2. 運動の自由度の高い置換基はあるか？

メチル基（簡単に回転できる）や長鎖アルキル（柔軟に形状を変えられる）等，さまざまな運動が可能な置換基が多いと……

- ・ 分子が溶媒に溶けやすい & 融解・軟化しやすい
（自由度が高い = 液化でエントロピーが激増）
※自然は，エネルギーが低い or エントロピーが高い方向に進みやすい．特に温度が高い時はエントロピーの増加が優先される．
- ・ 変形が容易 → 柔らかいものが多くなる

3. 極性の高い置換基はあるか？

電子吸引性・電子供与性の強い置換基はあるか？
(ハロゲン, シアノ基, ケトン, アミノ基 etc.)

- 極性が強い = 分子内に正負の帯電が発生して, 分子間での双極子-双極子相互作用が強くなる
→ 分子の配向や, 集団構造 (結晶構造等) が変化
- 誘電性が上がる → 強誘電などの発現もあり得る
- 溶媒への溶解度の変化 (極性溶媒に溶けやすく)
- π 軌道のエネルギーが変化 → 色の変化等

材料の機能と構造2：結晶構造，高次構造 等

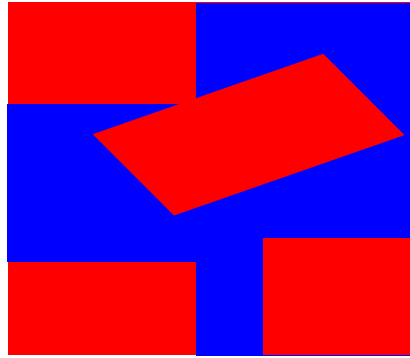
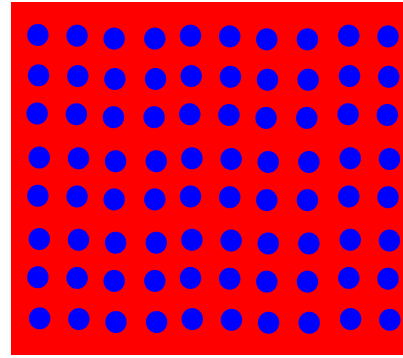
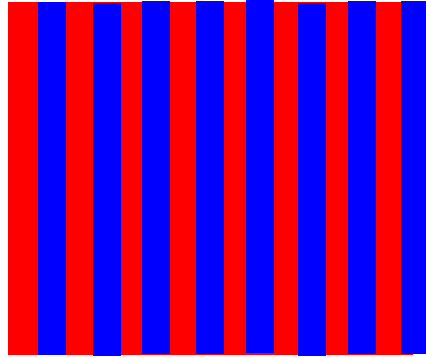
材料の機能は「どんな分子を使うか」に大きく依存するが、それだけで決まるわけではない。

個々の分子の構造や性質に加え，材料中で「分子がどう積み重なっているか」によっても性質は大きく変わることがある。

従って材料を設計するには「どんな性質の分子を作るか」を考えると同時に，「その分子をどのような並べ方にするか」（そして，そのためにどうやって並べるか），を同時に考えなくてはならない（事が多い）。

※分子単体の設計より，配列の制御の方が難しいことも多い。

例えばAとBという2種の高分子でできた物体も……



どんな混ざり方か（糸状？層状？粒子状？ミクロな相分離？均一な混合？）によって，強度や光物性，熱伝導性など，さまざまな物性が変わってくる。

従って、望んだ物性をもつ材料を作り上げるには、分子をきちんと設計することに加え、分子間での配列もある程度制御してやる必要がある。

分子間での構造の制御に利用できるもの：

- 弱い相互作用による配向制御
水素結合，双極子，ファンデルワールス力， π 積層，ハロゲン結合，配位結合，電荷移動相互作用，等
- 調整時の条件制御
混合比，濃度，温度，攪拌度合い，外場，等

結合

有機物の性質を知るには、まず分子の性質を知る必要がある。

分子の性質は、どんな原子がどんな結合で繋がっているか、で決まる。まずは原子同士の「結合」について復習していこう。

そもそも結合とは何か？

2つ（以上）の原子が近づくと，原子軌道が重なる



軌道が重なると，両者の間で電子が非局在化
(分子軌道ができる)



エネルギーが下がる
(結合性軌道の電子の方が多い場合)

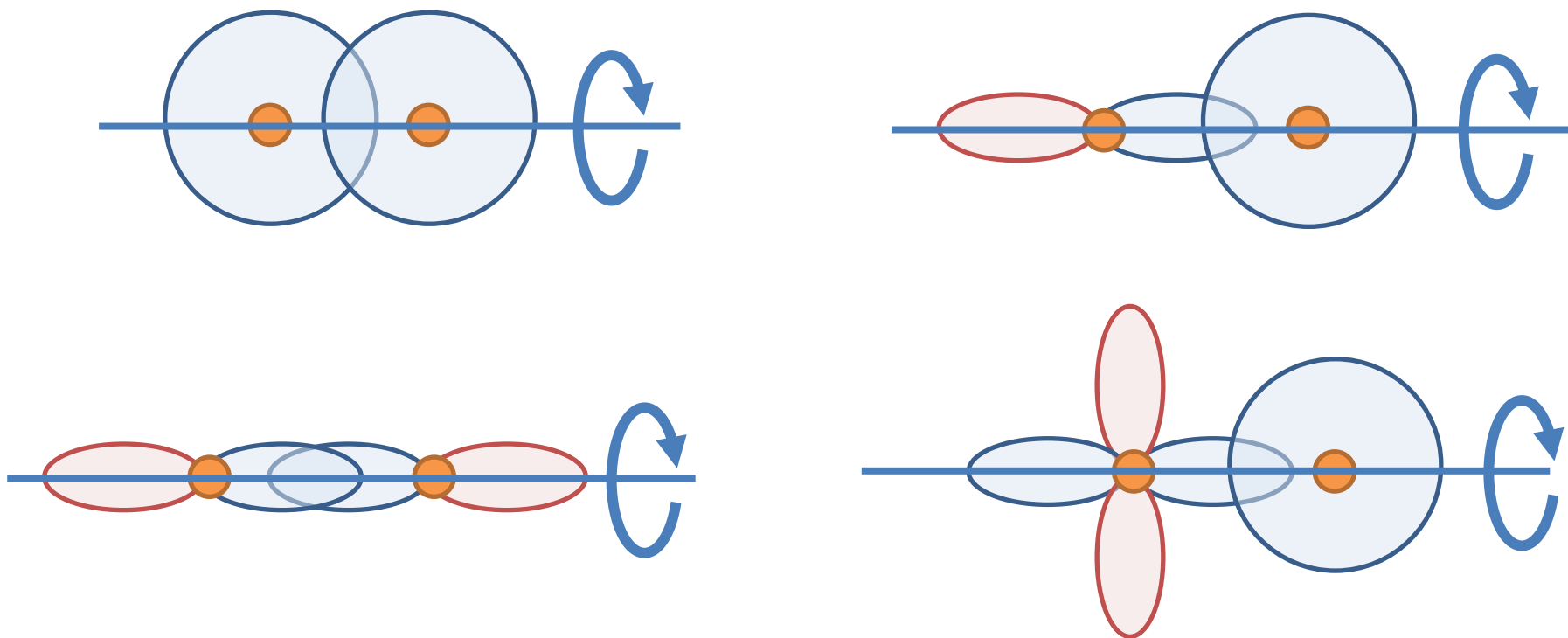
近づいた方がエネルギー低下 = 原子を近づける方向に力が働く

これを，「結合」と呼ぶ。

1. σ 結合と π 結合

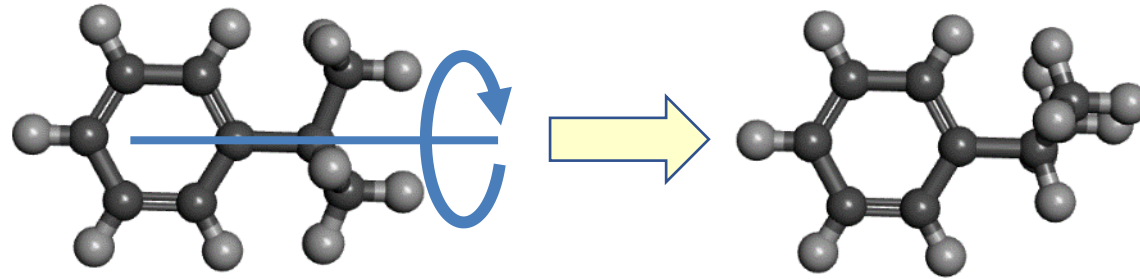
有機物の結合の代表例に σ 結合と π 結合が存在する。
これらは性質が異なり，物性に大きな影響がある。

σ 結合：結合軸でひねっても形が変わらない結合

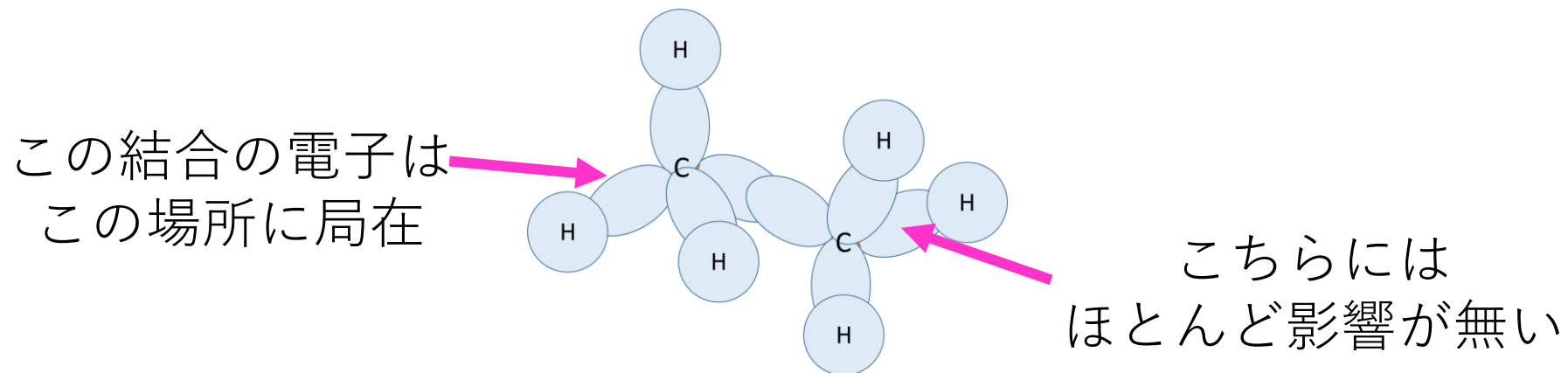


σ 結合の特徴：

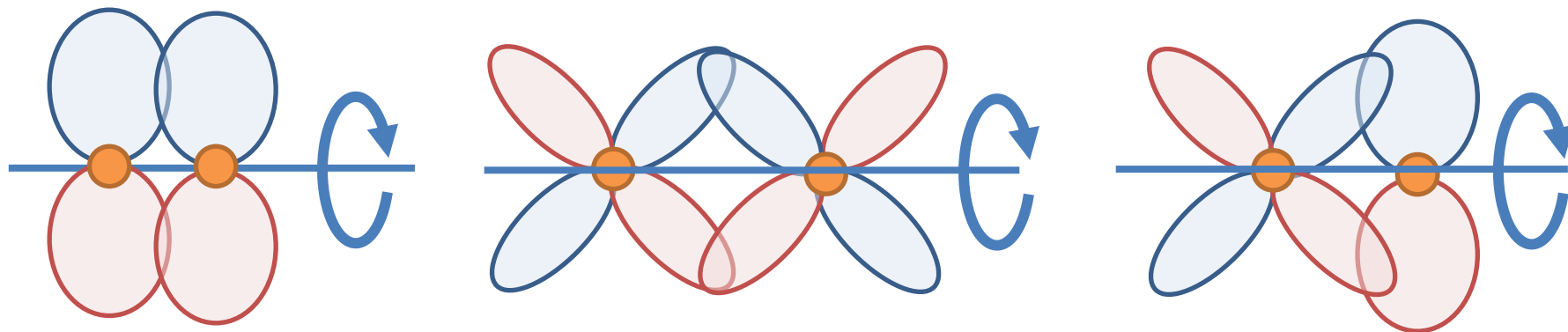
- ・ 軌道の重なりが大きいので、強い（事が多い）
- ・ 結合軸で自由に回転できる（事がほとんど）
→ 分子の形がフレキシブルに



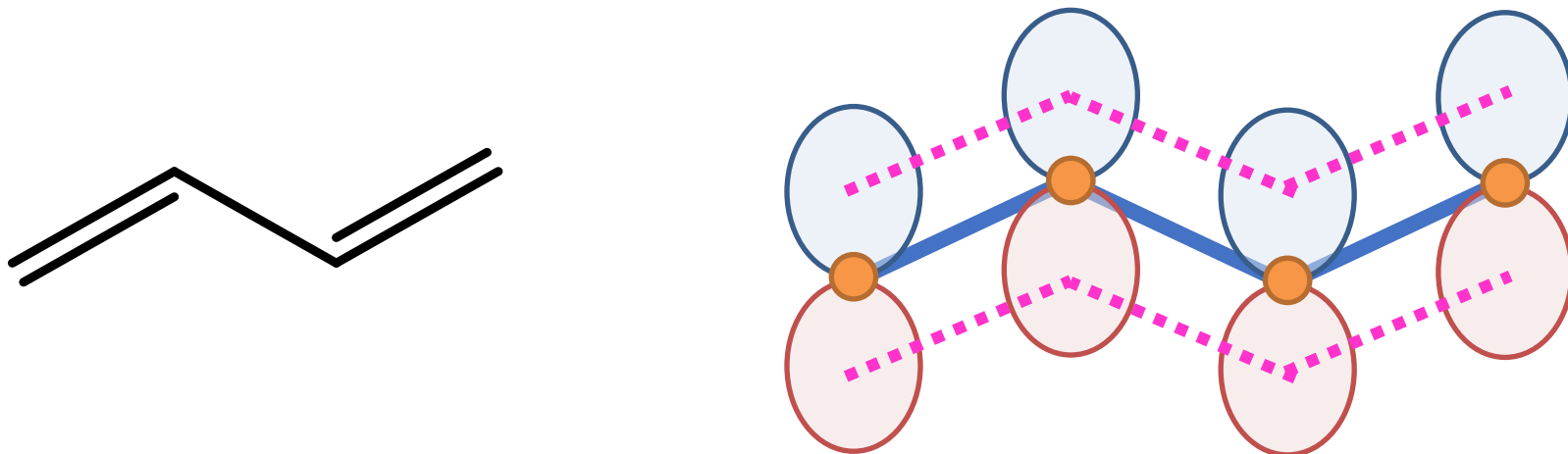
- ・ 結合（電子）が局在している
→ 置換基などの影響が局所的



π 結合：結合軸で回すと切れ，180度でまた繋がる



多数の軌道が連続して繋がることも可能

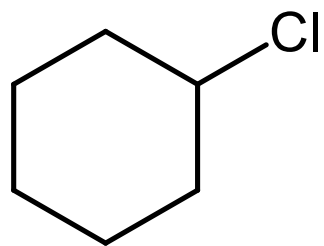


π 結合の特徴：

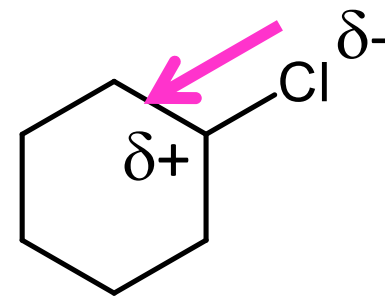
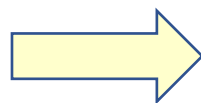
- π 結合自体はやや弱い結合
※ただし σ 結合と共に強い多重結合を形成
- 二重結合は，回転すると π 結合が切れる
→ 結合が回転できない（分子が剛直）
- 結合（ π 電子）が非局在化している
→ 置換基等の影響が広範囲
- 非局在化の範囲内で，電子が動きやすい
→ 大きな分極率，光との強い相互作用

2. 結合と分極

結合に使われている電子は，結合電子を引っ張る力（=電気陰性度）がより強い原子へと引き込まれる。このため，電気陰性度が大きく違う原子同士が結合すると，分子内に電荷の不均一が生じる。



chlorocyclohexane



赤い矢印は
双極子モーメントを表す
(負から正へ向け描く)

なお，有機化学では「電子の偏り」を同じように矢印で表すのだが，ちょっと違う矢印を使う場合があり，意味も異なる（向きが逆）



電磁気学や物理化学
での双極子の表現。
負から正に矢印。

有機の人が使うよく似た表記。
矢印の根元が「+」になっており，
向きも正電荷から負電荷を向く。

※有機化学の表記は，単純な電子の移動（偏り）を表すのが
起源では，とも言われている。
（有機化学では，電子の移動がかなり重要となるため）

分極の効果：

- ・ 多少の分極があると，結合が強くなる
(共有結合 + イオン結合， のようになるため)
- ・ 分子に双極子モーメントが生じる (事が多い)
 - 近くの分子との相互作用が増える
 - 極性溶媒などへも溶けやすくなる
 - ※極性の近いもの同士は混ざりやすい

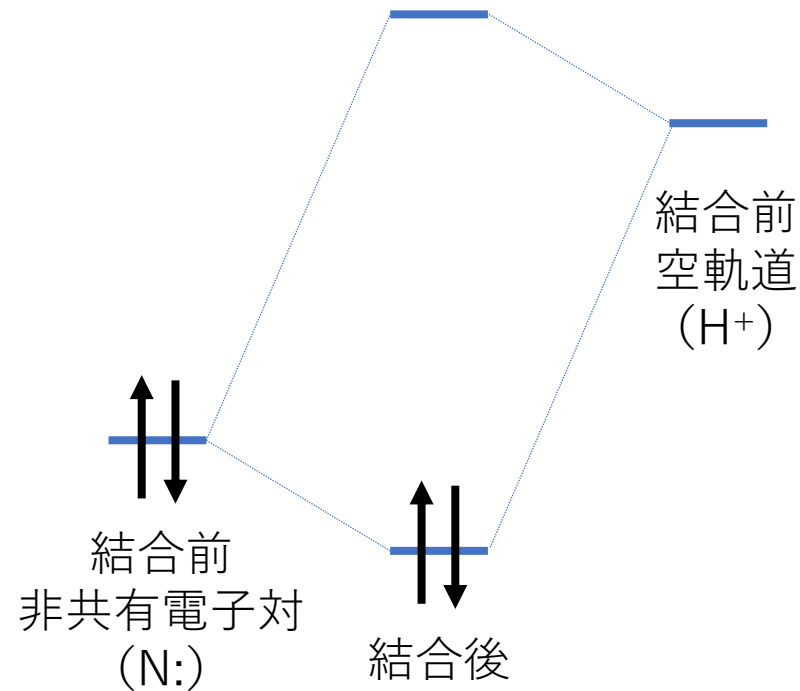
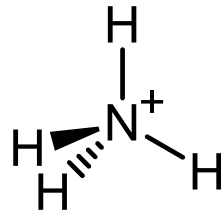
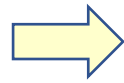
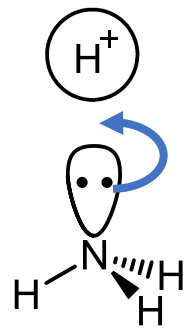
*極性：どの程度電気的な相互作用をしやすいか。
(双極子モーメントと分極率の大きさに依存する)

- ・ 化学反応しやすい箇所 (有機化学. 今回は省略)

3. 配位結合

「電子が2つ入った軌道（エネルギー低い）」と、「空っぽの原子軌道（エネルギー高い）」との間で形成される結合。共有結合の一種とも見なせる。

例：アンモニウムイオン(NH_4^+)



配位結合の特徴

- ・ 多くは、金属元素と非金属元素との結合
→ さまざまな「錯体」など
- ※金属元素の酸化還元特性もあり、各種の触媒が存在する
- ※生体中での酵素やイオンポンプ等

- ・ 共有結合よりも外れやすい（事が多い）
→ 分子がくっついたり外れたりできる
状況に応じて分子の組み替えが可能.

相互作用

実際の材料中では、分子が多数配列することで性能を発揮する。この「分子の並び方」には、分子間に働く各種相互作用が大きな影響を与える。続いては、分子間相互作用について復習しよう。

分子間の相互作用：電気的な相互作用がほぼ全て

自然界には（現在知られている）力は基本的には4種類しか存在しない

- **重力**

原子・分子のような軽い系では圧倒的に弱く，無視できる（電気的な力より20桁ぐらい弱い）。

- **強い力**

素粒子レベルでは圧倒的に強いが，到達距離が原子核程度のサイズ。核反応以外では無視できる。

- **弱い力**

電磁気力と同程度。ただし原子核よりさらに狭い程度の距離までしか届かず，核反応以外では無視できる。

- **電磁気力**

原子・分子レベルでも強く効く。ただし磁気に関しては弱すぎて通常は無視できる（室温の熱揺らぎの100分の1以下の弱さ）。

よって考える必要があるのは（通常は）電気的な力のみで，たいてい磁気は無視できる。

よって、通常物質中での分子同士の相互作用では電磁気力（の、電気的な力）だけを考えれば良い。

電気的な相互作用も、何と何との間にはたらく力かを細かく分類することができる（全部電気的な力であって、本質的には同じものではあるが）。

イオン（正負の電荷）
（永久）双極子モーメント
誘起双極子モーメント } と { イオン（正負の電荷）
（永久）双極子モーメント
誘起双極子モーメント

の間の相互作用

1. イオン同士の相互作用

要するに、

プラス同士やマイナス同士の間の反発
プラスとマイナスの間の引力

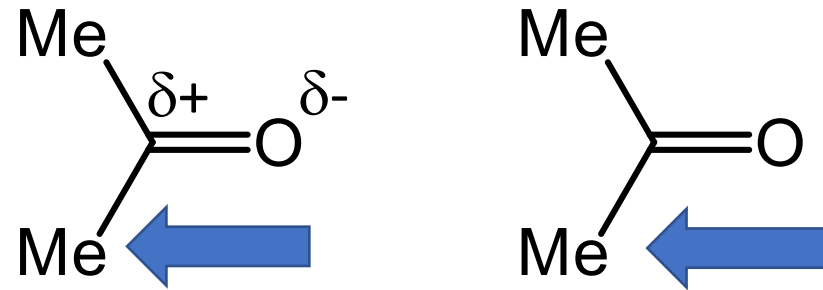
のこと。

相互作用はかなり強い。

極性溶媒中ではある程度遮蔽されるが、基本的にはかなり遠くまで届く相互作用 ($\propto 1/r^2$)。基本的に、単純な引力や単純な斥力になる (向きはあまり関係しない)。

2. 双極子同士の相互作用

分子のもつ双極子（部分的なプラス・マイナス）の間に働く引力。



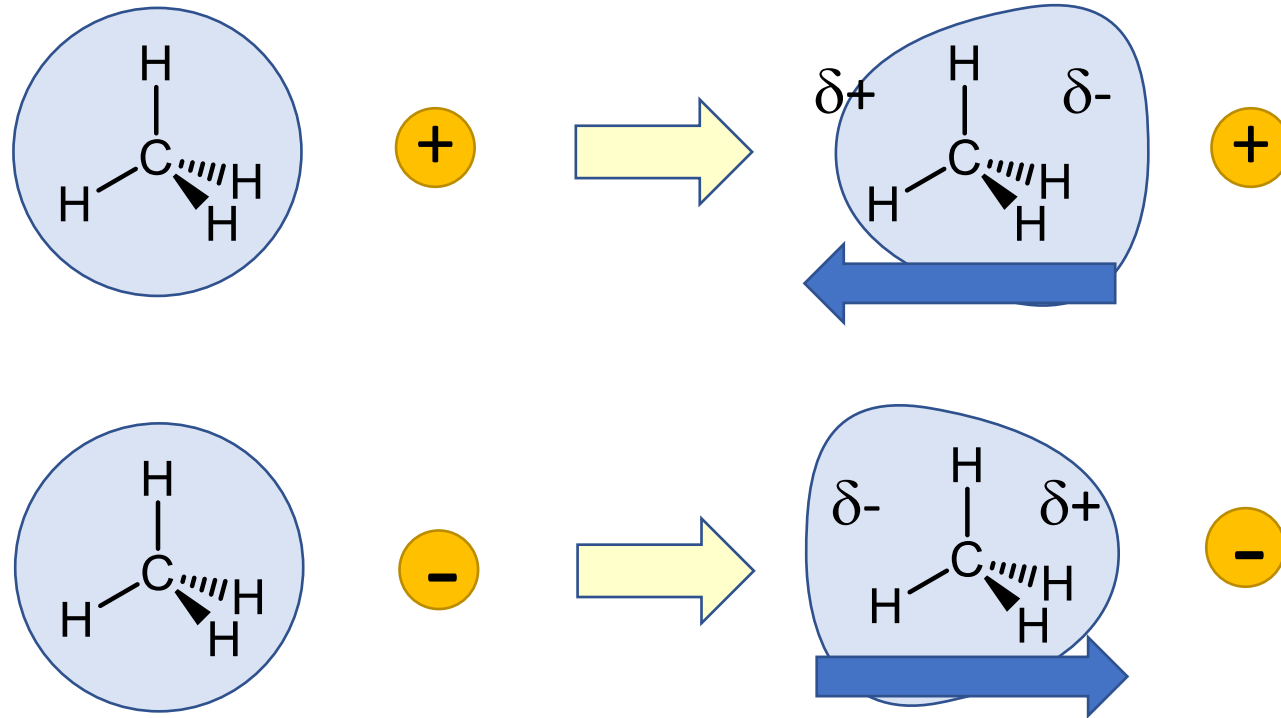
分子の双極子同士が，一番安定になるように配向
（棒磁石同士の相互作用に似ている）

向きによって相互作用の強さ等が違うので，分子の位置だけではなく，向きも特定の方向に揃えようとする相互作用。

ある程度近くでしか効かない（向き一定で $\propto 1/r^3$ ，溶液中などでランダムに回転すると平均して $\propto 1/r^6$ で弱くなる）

3. 誘起双極子

双極子モーメントを持たない分子でも、近くに他の電荷や双極子が近づくと、それに電子が引っ張られたり反発したりして電子の分布がずれ、双極子が発生する。これを「誘起双極子」と呼ぶ。



誘起双極子は，通常の双極子と同じように周囲の電荷や双極子と相互作用出来る．

$\propto 1/r^6$ なので近距離でのみ効く．

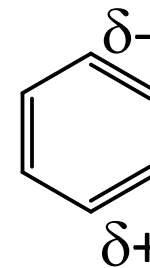
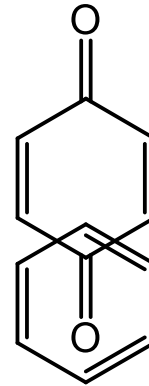
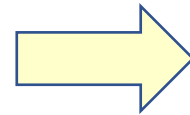
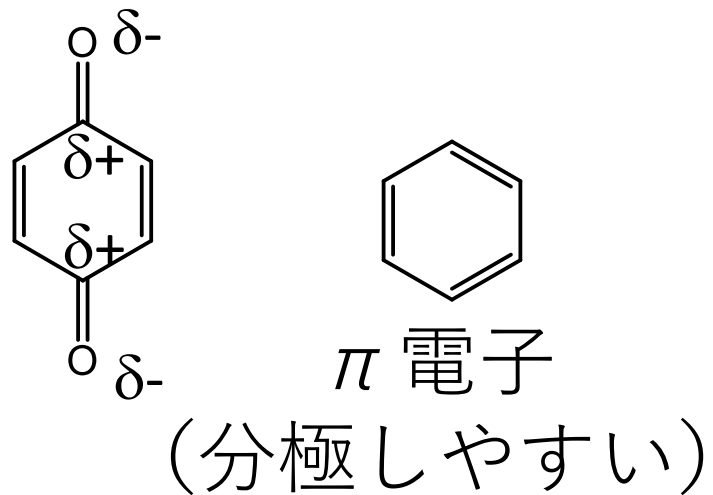
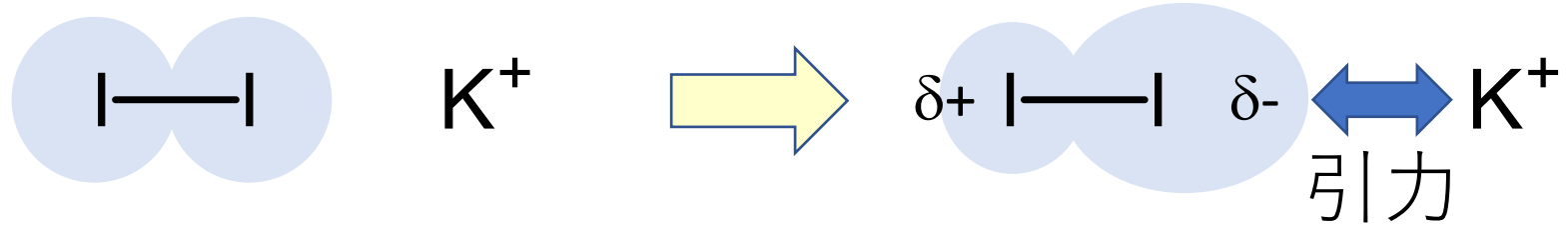
このため，分極率の大きな分子や原子（＝周期表で下や左に位置する元素や π 電子系をもつ分子）は，周囲の分子や原子と強めに相互作用する．

このため，重原子や π 系分子は融点や沸点などが少し高くなっている．

逆に，分極率の小さな分子や原子（フッ化物など，強い引力で電子を核の近くに引きつけている置換基等）は周囲の原子や分子との相互作用が小さく，沸点が低かったり摩擦が小さかったりする．

（例：テフロンなどのフッ素系樹脂など）

誘起双極子による相互作用の例

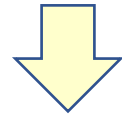


電子を偏らせて
分極を発生

4. 誘起双極子同士の相互作用

元々の分子が双極子を持たなくても、

瞬間的な揺らぎで一時的に分極が発生



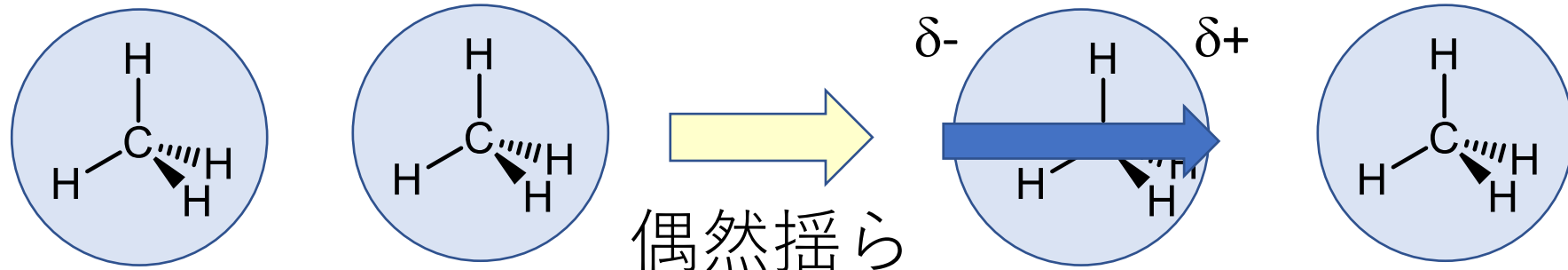
生じた分極が、隣接分子に誘起双極子を誘導



両者の間に引力が働く

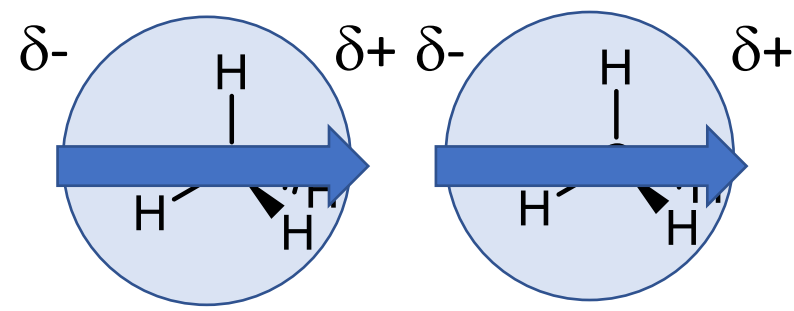
となり、分子間に相互作用が働く。

これをロンドン分散力（もしくは単に分散力、ロンドン力）と呼び、電荷を持たない分子同士の間で働く力（ファンデルワールス力）の一つである。



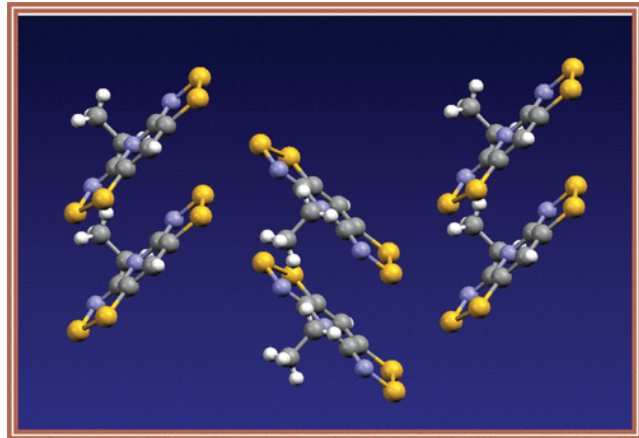
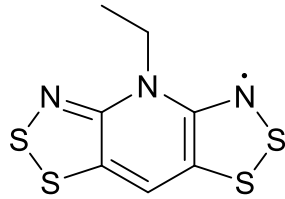
偶然揺らぐ

引っ張られて
誘起双極子発生



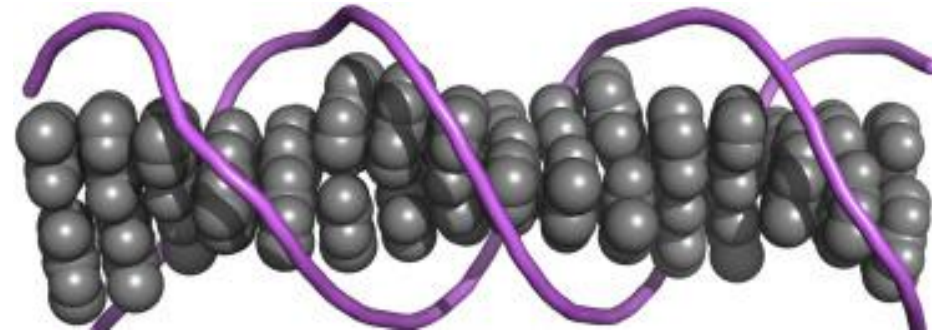
誘起双極子間に引力

誘起双極子-誘起双極子相互作用は、分子内で動きやすい電子である π 電子をもつ物質で起きやすい (π - π 相互作用) .
このため、広い π 電子系をもつ分子同士は板を積み重ねたような積層 (π スタック) を作りやすい.



J. Am. Chem. Soc., **125**, 14394-14403 (2003)

π ラジカル系磁性分子



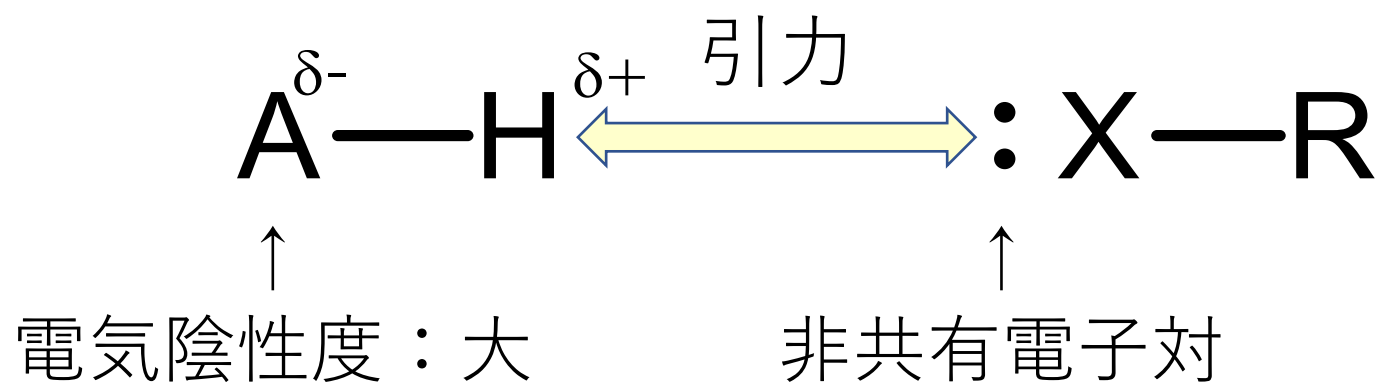
Cell Chem. Biol., **23**, 183-197 (2016)

DNA中心部の構造

5. 水素結合

ファンデルワールス力と並び非常に重要な分子間相互作用。
共有結合やイオン結合よりは1桁弱いが、ファンデルワールス力よりは1桁ほど強い。

※ただし、ファンデルワールス力は接触面積が増えると積算されて強くなるので、長い or 広い分子では強くなることもある。



水素結合：特に生体分子でうまく利用されている

- ほどほどに強い

共有結合より1桁弱く，ファンデルワールス相互作用より1桁強い。

- 向きが限定されている

「A-H·····X」はほぼ直線になる

→ 分子の向きが限定される結合

6. 疎水性相互作用

水などの極性溶媒中では，無極性や極性の弱い分子同士が勝手に集まる．これを疎水性相互作用と呼ぶ．

（例えば，水中で油が水に溶けずに分離する，等）

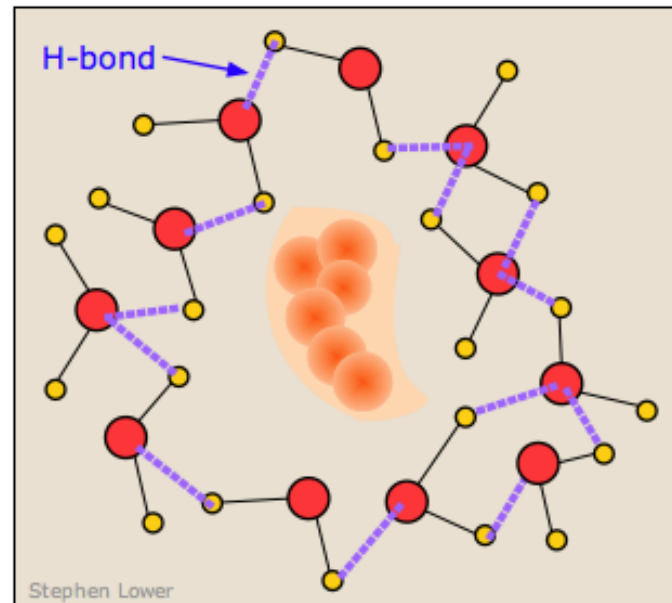
ただし無極性の分子同士に強い引力が働いているわけではない．疎水性相互作用は，見かけ上現れる仮想的な相互作用である．

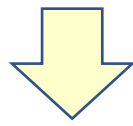
水（互いに強く水素結合）にヘキサンが溶けると……

ヘキサンを向いた方向 → 水素結合を作れない
エネルギー的に不利（エネルギーが高くなる）



水分子は、できるだけヘキサンと違う方向を向いて水素結合を作ろうとする。





水分子の向きが制限される = 自由度が下がる
= エントロピーが下がる

※できるだけランダムに好きな方向を向いたり好きな方向に移動できるほうが、エントロピーは高い。

自然は、自由エネルギーGが下がる方向に行きたがる。

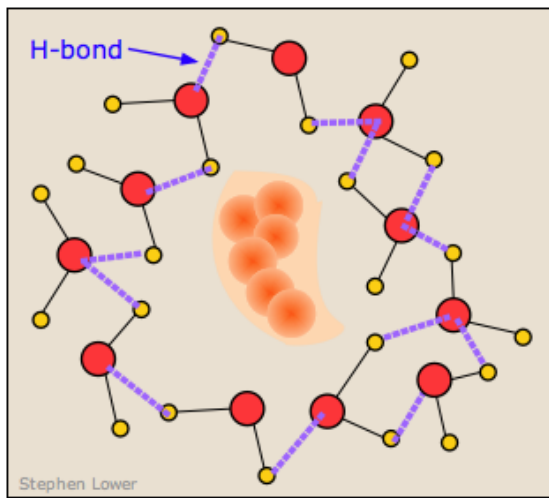
$$G = H - TS$$

H : エネルギー (正確にはエンタルピー) ,

T : 温度, S : エントロピー

∴ 高温 → エネルギーの高低より, エントロピーが大きい事が効く

低温 → エントロピーの大小より, エネルギーが低い事が効く



水とヘキサンの界面：
エネルギーを下げるには向き固定
向きを固定するとエントロピー低下
= 界面は自由エネルギーが高い
これは自然にとっては嬉しくない。

自由エネルギーを下げるには，界面の面積を極力減らした方がよい。

同じ量のヘキサンで，水との界面の面積を最小にするには？
→ 1箇所にまとまった球にすれば良い！

水中のヘキサンには，できるだけ互いに集まり球状になろうとする力が働く（=疎水性相互作用）

このあたりの疎水性相互作用などは、材料の混ざりやすさにも影響をしてきます。

日常でもよく使う各種液体類（化粧品，塗料，牛乳などの飲料類，食品等）にも，水系の成分と油系の成分の両方が含まれていることがよくあり，その場合「どうやって両者をうまく混合するか？」が重要になってきたりもします。

（どうやってきれいに混ぜるかを専門で研究しているような企業もある）