

有機物性化学 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

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、磁性、膜の性質といった多くの物性は、「どんな分子を使うのか」によって決まってくる部分が多い。

分子の性質はその構造から決まるが、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)や長いアルキル鎖(柔軟に形状を変えられる)など, 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=溶けるとエントロピーが激増)
- ・変形が容易 → 柔らかいものも多い

3. 極性の高い置換基はあるか？ & 電子吸引性や電子供与性の強い置換基はあるか？

(ハロゲン類, 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
 - 分子間の双極子-双極子相互作用が強い
 - 配向や, 集団としての構造の変化
 - 「誘電特性」
 - 溶媒への溶解度の変化
- π 軌道のエネルギーが変化 → 色の変化等

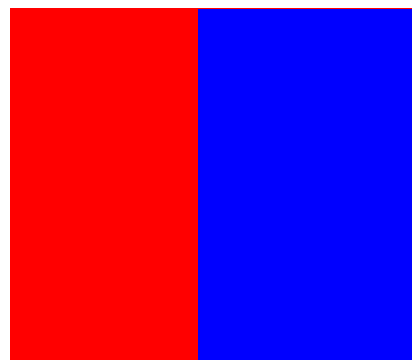
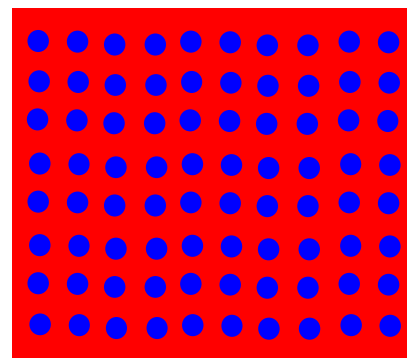
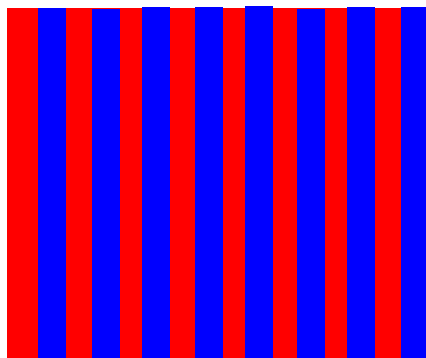
材料の機能と構造2: 結晶構造, 高次構造 等

材料の機能は, 当然ながらどんな分子を使うかに大きく依存しているが, それだけでは決まらない.

材料中で「分子がどのように積み重なっているか」(どんな構造になっているか)にも大きく依存する.

従って, 材料を設計するには「どんな性質を持った分子を作るか」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」& 「どうやって並べるか」を同時に考えなくてはいけない(事が多い).

例えば, AとBという2種類の高分子でできた物体も.....



どんな混ざり方なのか(糸状? 層状? 粒子状? 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、分子間での配列まで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。そこで、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が下がる

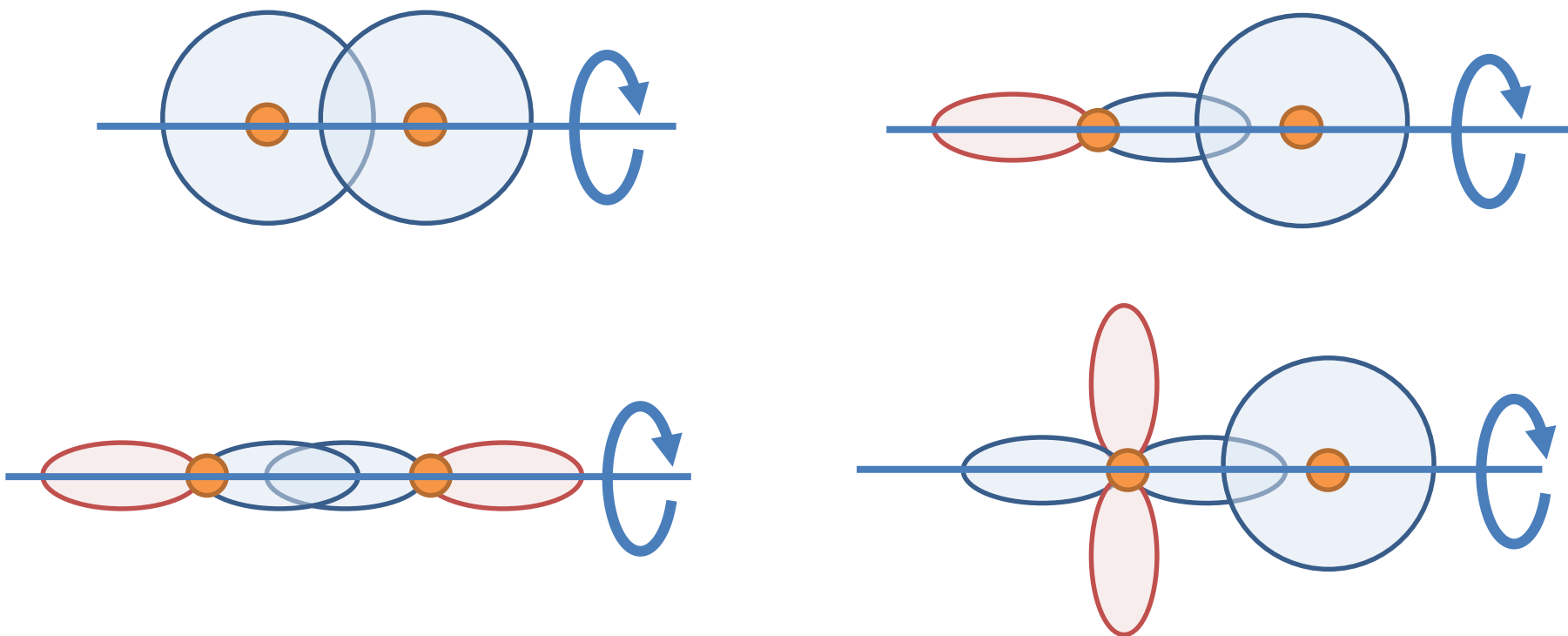
= 原子を近づける方向に力が働く

これを, 「結合」と呼ぶ.

1. σ 結合と π 結合

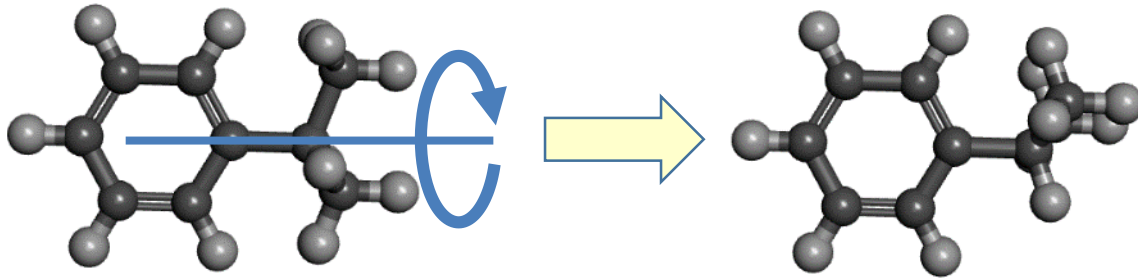
有機物の結合の代表例に、 σ 結合と π 結合が存在する。
これらは性質が異なり、物性に大きな影響がある。

σ 結合：結合軸でひねっても形が変わらない結合

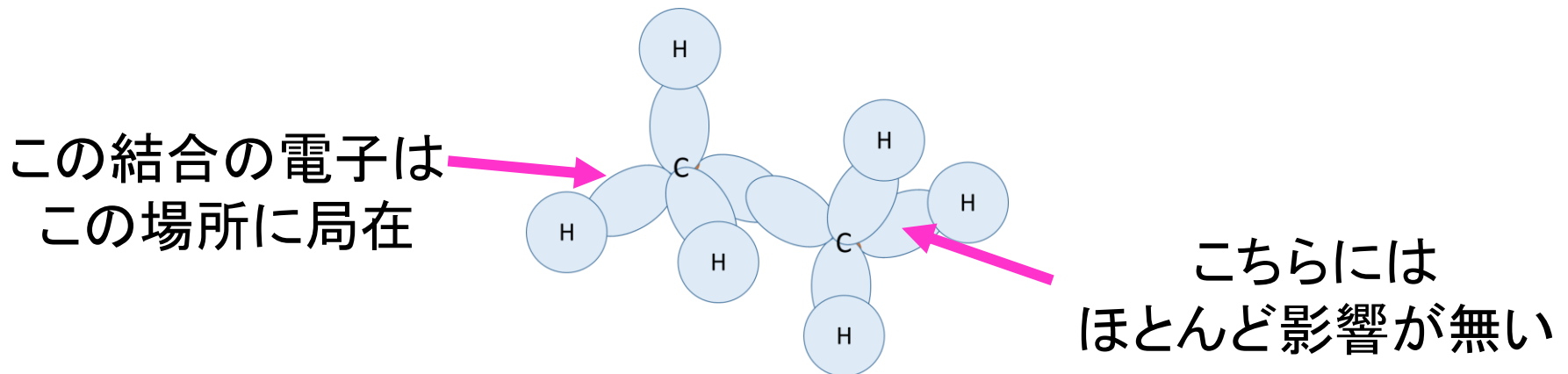


σ結合の特徴:

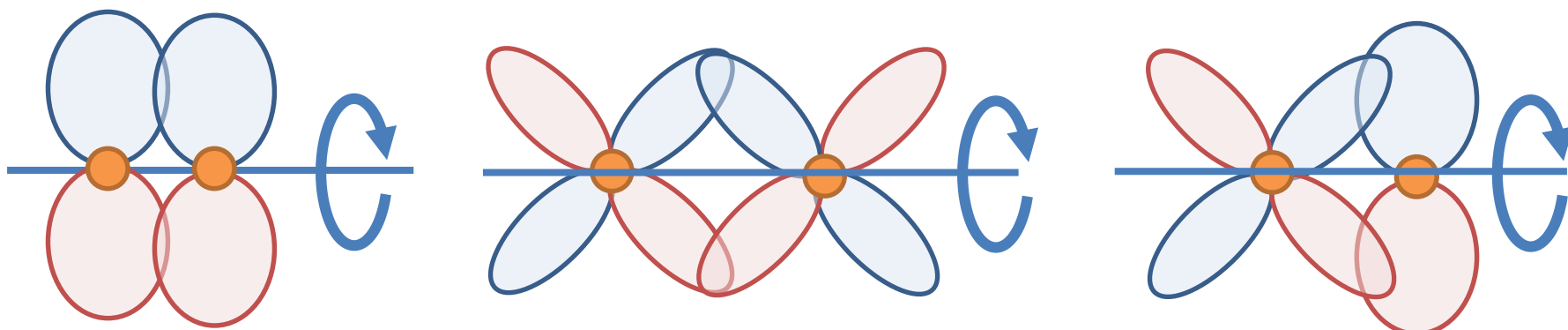
- 軌道の重なりが大きいので、強い(事が多い)
- 結合軸で自由に回転できる(事がほとんど)
→ 分子の形がフレキシブルに



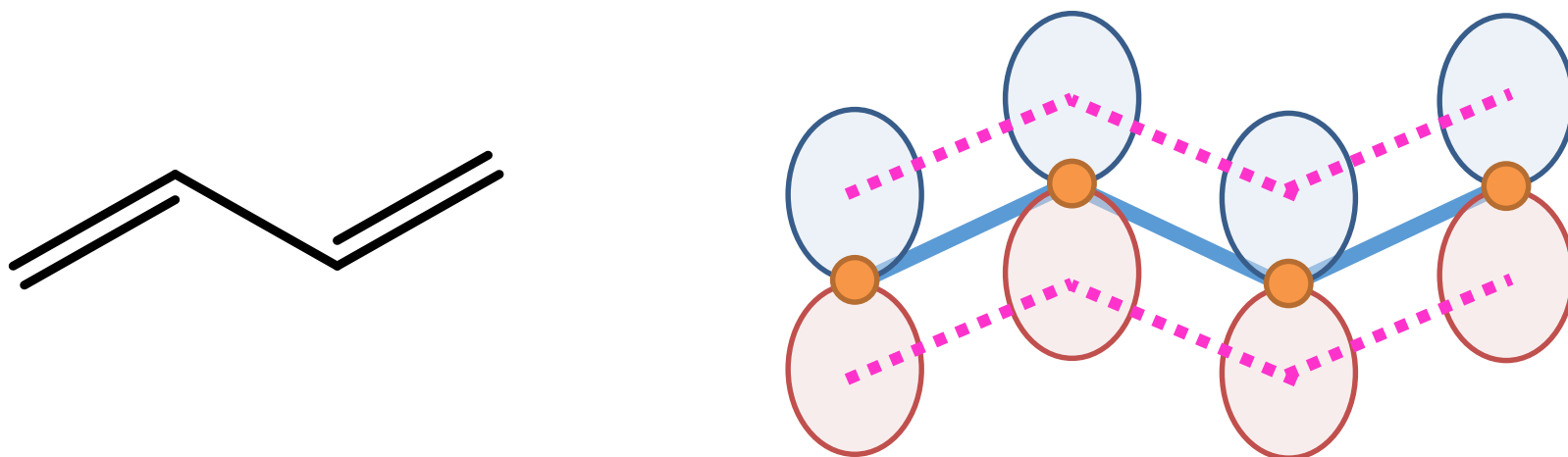
- 結合(電子)が局在している
→ 置換基などの影響が局所的



π 結合：結合軸でひねると切れて、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

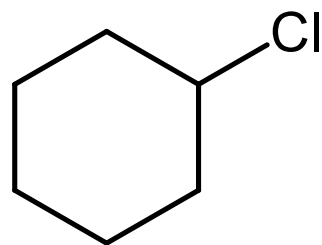


π結合の特徴:

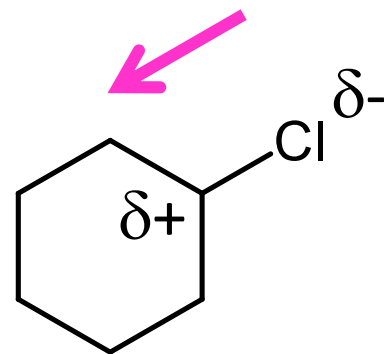
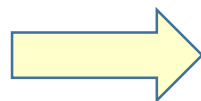
- π結合自体はやや弱い結合
 - ※ただしσ結合と共に強い多重結合を形成
- 二重結合は, 回転するとπ結合が切れてしまう
 - 結合が回転できない(分子が剛直)
- 結合(電子)が非局在化している
 - 置換基等の影響が広範囲
- 非局在化の範囲内で動きやすい電子
 - 大きな分極率, 光との強い相互作用

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衡が生じる。



chlorocyclohexane



赤い矢印は
双極子モーメントを表す
(負から正へ)

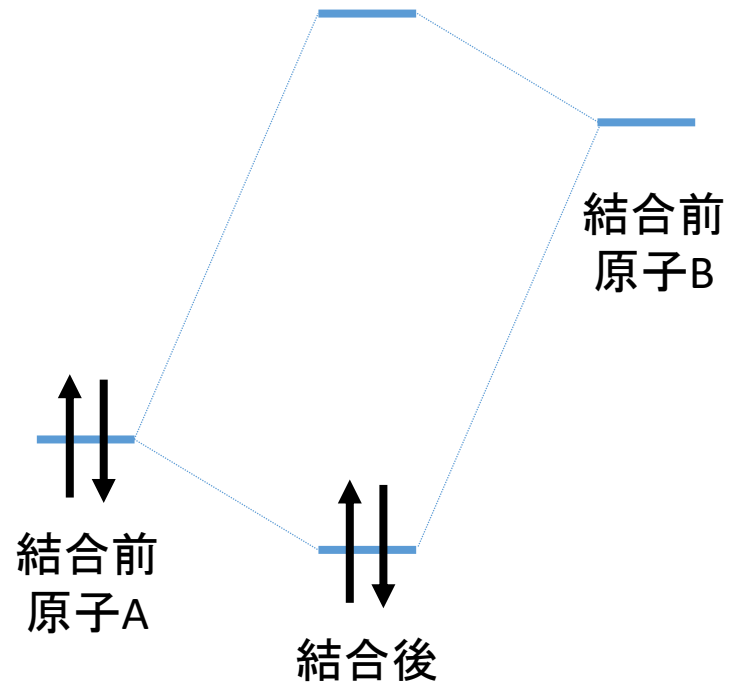
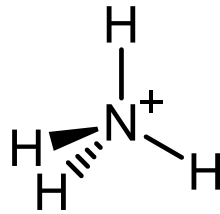
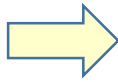
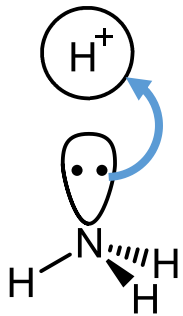
分極の効果：

- 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発生する(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: どの程度電氣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

「電子を2つ持った原子軌道(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。分子間に働く各種相互作用は、この分子の並び方に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: 電氣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(電氣的な力より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

電磁氣力と同程度. 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.

- ・電磁氣力

原子・分子レベルでも強く効く. ただし磁氣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)電氣的な力のみである.

よって、通常の物質中での分子同士の相互作用では、電磁気力(のうちの、主に電氣的な力)だけを考えれば良い。

ただし、電氣的な相互作用も、細かく分類するといくつかの種類に分けることができる。

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。

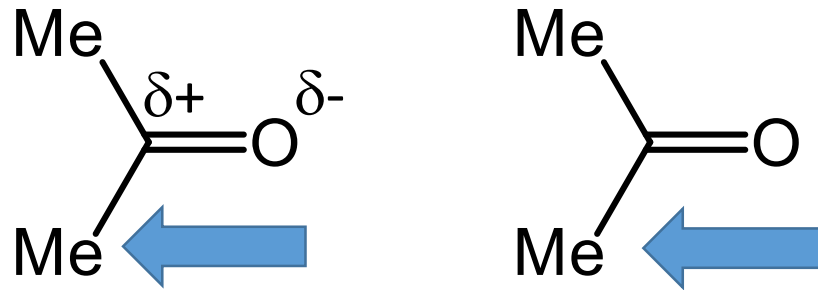
相互作用はかなり強い。

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。

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.



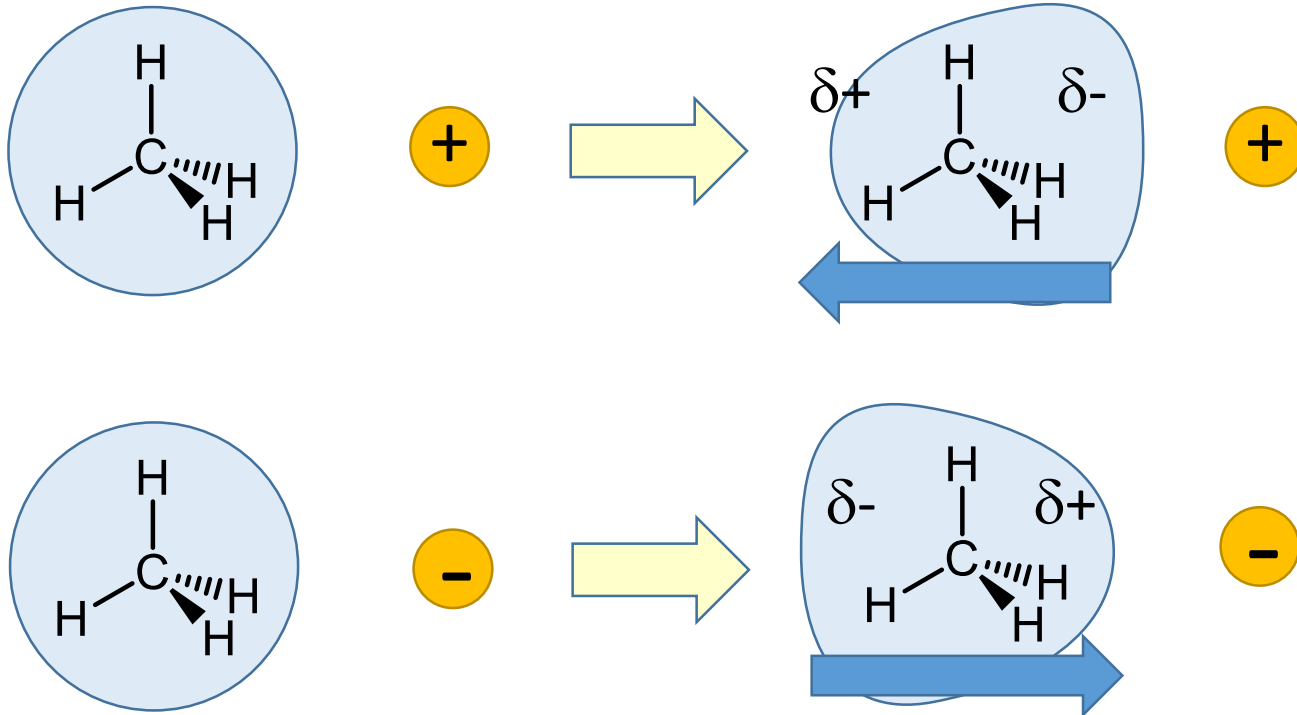
分子のもつ双極子同士が, 一番安定になるように配向(棒磁石同士の相互作用に似ている)

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揃えようとする相互作用.

ある程度近くで効いてくる(向き一定で $\propto 1/r^3$, 溶液中など, 熱による回転でランダムに回転すると $\propto 1/r^6$)

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、それと電子が引き合ったり反発したりして分布がずれて、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。

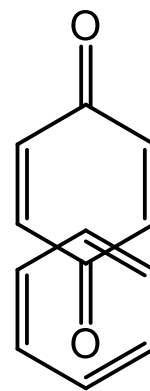
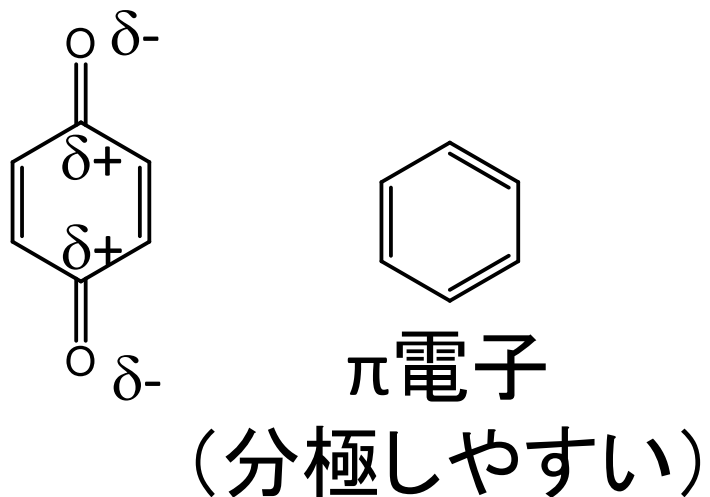
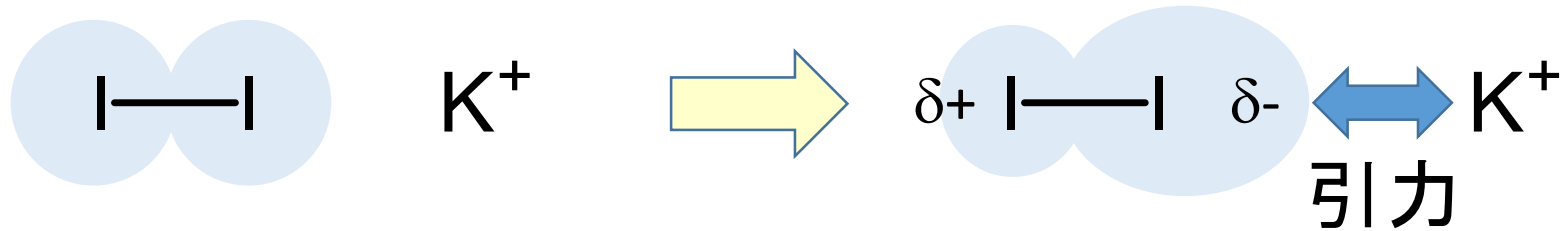
$\propto 1/r^6$ なので近距離でのみ効く。

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



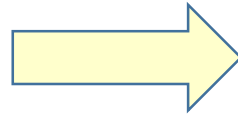
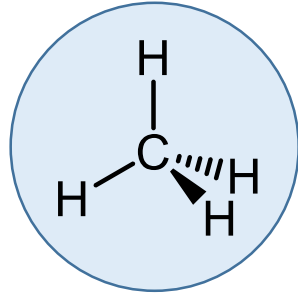
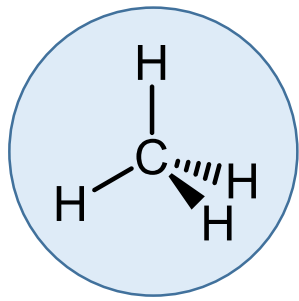
生じた分極が、隣接分子に誘起双極子を誘導



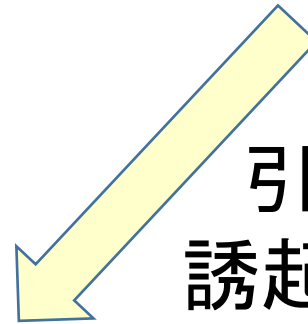
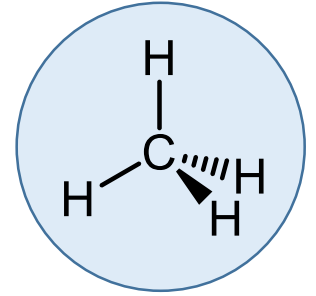
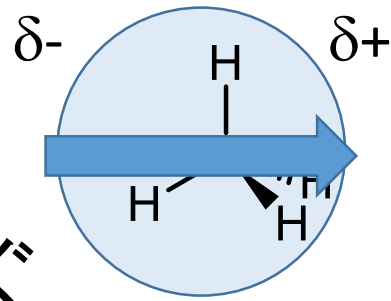
両者の間に引力が働く

となり、分子間に相互作用が働く。

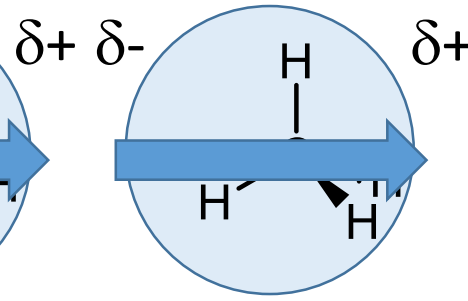
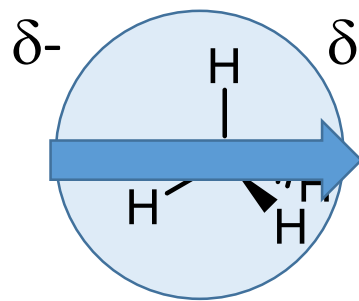
これをロンドン分散力（もしくは単に分散力、ロンドン力）と呼び、電荷を持たない分子の間に働く力（ファンデルワールス力）の一つである。



偶然揺らぐ

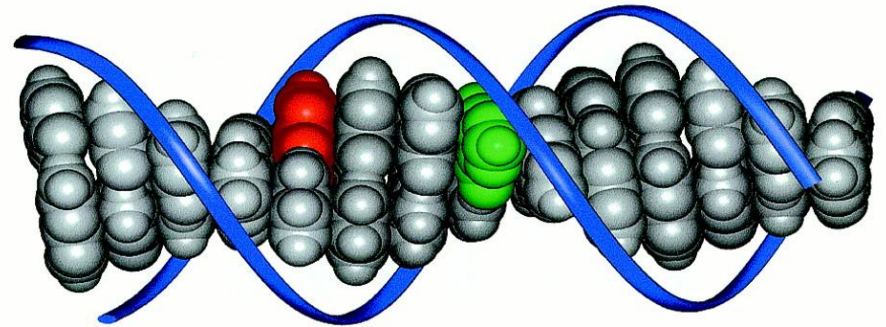
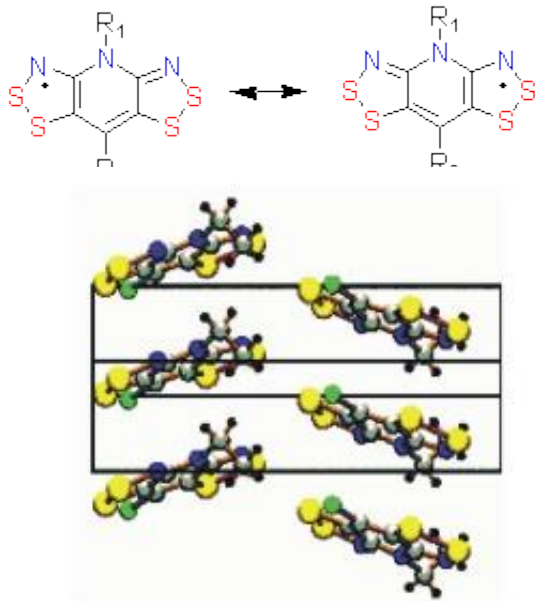


引っ張られて
誘起双極子発生



誘起双極子間に引力

誘起双極子-誘起双極子相互作用は，電子が動きやすい
 π 電子系物質で起きやすい(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.



DNA中心部の構造

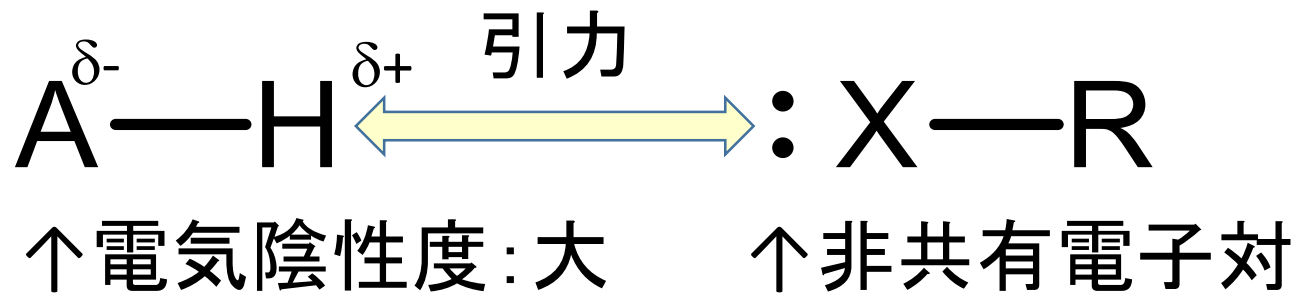
π ラジカル系磁性分子

5. 水素結合

分子間力として、ファンデルワールス力と並び非常に重要な相互作用。

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。



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）

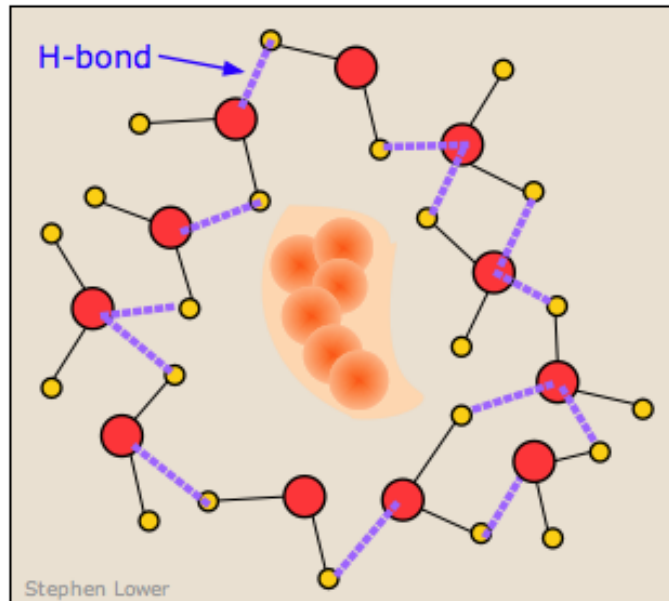
ただし、無極性の分子同士に強い引力が働いているわけではない。疎水性相互作用は、見かけ上現れてくる仮想的な相互作用。

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.





水分子の向きが固定される = 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したりできる状態が、エントロピーが高い。

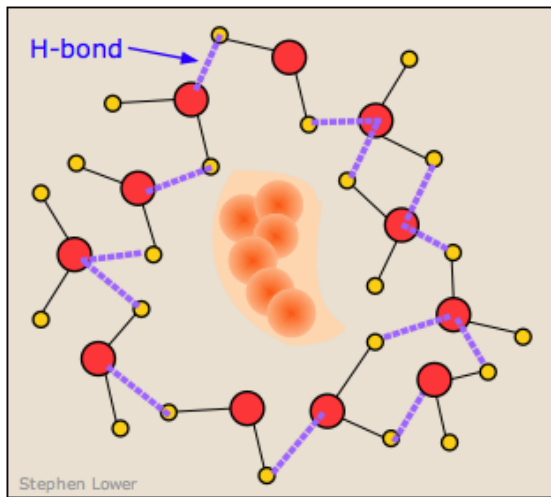
自然は、自由エネルギー G が下がる方向に行きたがる。

$$G = H - TS$$

H : エネルギー, T : 温度, S : エントロピー

∴ 高温 → 自然はエントロピー(S)大を好む

低温 → 自然はエネルギー(H)小を好む



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
→ 自然としては嬉しくない
∴界面は自由エネルギーが高い

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。

また、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）には、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、その場合には「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。

（いかにしてきれいに混ぜるか、を専門で研究しているようなところもある）