

分子間力と分子間相互作用 その6 水素結合って何だろう

分子間力と分子間相互作用の最後は、水素結合 “hydrogen bond” の講義で閉じたいと思います。

教科書や資料において水素結合は、電気陰性度の大きいフッ素 “F”、酸素 “O” および窒素 “N” 原子の原子間に水素 “H” 原子が介在して生じる結合と書かれています。高校化学では水素結合する物質として、水 “ H_2O ”、フッ化水素 “HF” およびアンモニア “ NH_3 ” が取り上げられています。図1のように教科書や資料では、電気陰性度の大きな原子間に H 原子が介在している絵をよく見かけますよね。また教科書や資料にもあるように、水の沸点は水素結合が原因でどうして異常に高くなるのか、その理由をリーズナブルに説明できればと思います。でもよく考えると “電気陰性度の大きな原子間に H 原子が介在する” のが水素結合なら、O 原子、F 原子 および N 原子に限定して説明されるのはどうしてなのかと疑問に思ったことはありませんか？そのあたりも明らかにしましょう。

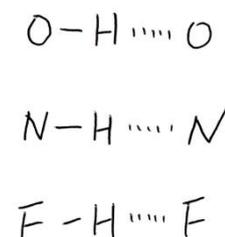


図1

分子間における水素結合を考える際、“H 原子を受け取る側 H-acceptor : H-a” と “H 原子を渡す側 H-donor : H-d” の2つの水素結合が考えられます。 H_2O を例にして考えてみましょう。図2(a)を見てください。1分子の H_2O の O 原子には非共有電子対 (孤立電子対, lone pair) が2つあります。それ

ら2つの孤立電子対では他の H_2O の H 原子が関与することで **H-a 型の水素結合を2つ** 作ります。さらに1分子の H_2O には元々2つの H 原子があるため、他の H_2O の O 原子の関

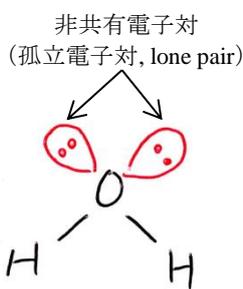


図2(a)

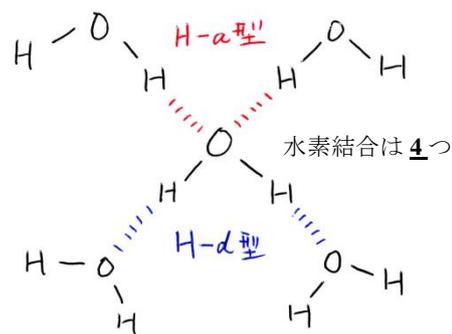
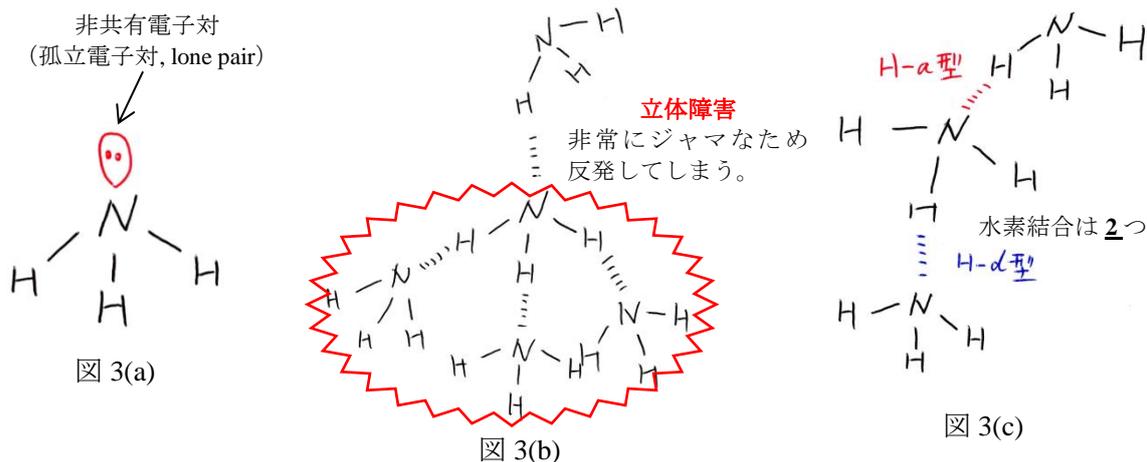


図2(b)

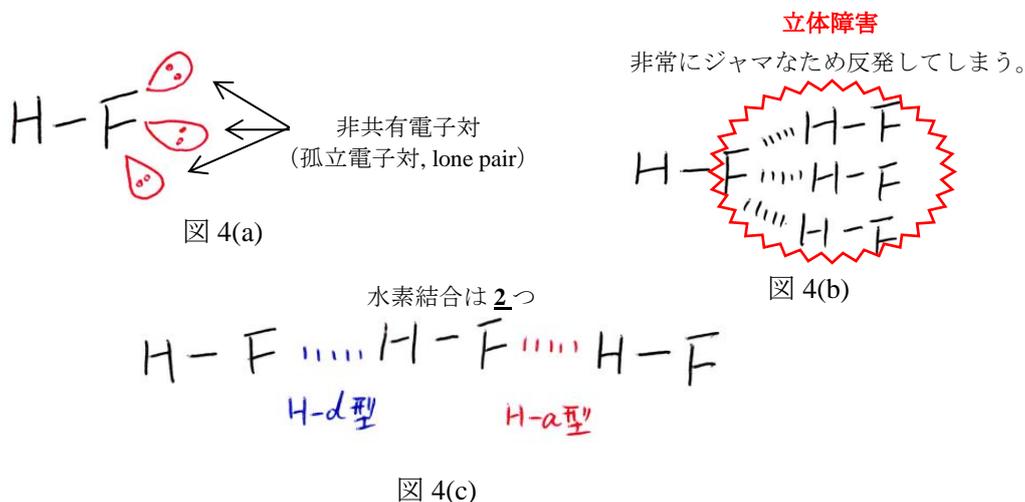
与する **H-d 型の水素結合を2つ** 作ります。ということで、図2(b)に示したように、1分子の **H_2O は4つ**の水素結合を作ることができます。

NH_3 も同様に考えます。図3(a)を見てください。1分子の NH_3 の N 原子には孤立電子対が1つあります。つまり NH_3 は **H-a 型の水素結合を1つ** 作ります。さらに、 NH_3 は H 原子が3つあるので H-d 型の水素結合は何となく3つできそうな気がしますよね。図3(b)を見てく



ださい。NH₃のH-d型の水素結合を考えたとき、図3(b)のようにH原子にNH₃が3つ結合することができません。それはNH₃の立体障害のためです。NH₃は三角錐の形をしており水素結合により1つのNH₃に3つのNH₃が結合した構造はとれないということです。とても窮屈で3つのNH₃が非常に邪魔なため反発しちゃいます。NH₃が2つ結合するのなら邪魔じゃないかという、やっぱり立体障害のためにダメです。つまり、1分子のNH₃は**H-d型の水素結合を1つ**しか作れません。結局のところ、図3(c)に示したように、1分子のNH₃は**水素結合を2つ**作れるということです。

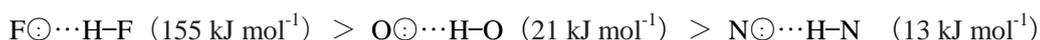
HFはどうでしょうか。**H-d型の水素結合は1つ**ですね。ここでF原子について考えてみます。図4(a)を見てください。HFのF原子には孤立電子対が3つあります。孤立電子対は負電荷の電子の存在する電子雲のことです。3つの孤立電子対はNH₃の3つのH原子と同じように三角錐のような構造を作っています。つまりF原子の3つの孤立電子対はお互い邪魔をしないような位置で固定されているということです。図4(b)を見てください。もし、1つのHFのF原子のところに3つのHFが水素結合で結合するとどうでしょう。NH₃と同



「直観」で理解する化学の講義

じように、その3つのHF分子同士が窮屈になってしまいます。図4(a)にあるようにF原子には孤立電子対が3つあり、それらは3つのHF分子間で反発します。したがってNH₃と同じような理由のため、F原子は**H-a型の水素結合を1つ**だけ作ることができます。結局のところ図4(c)に示したように、1分子の**HFは水素結合を2つ**作れます。

水素結合の数はH₂Oが4つ、NH₃が2つ、HFが2つということになりました。それでは、水素結合の強さはどうでしょう。これはH原子が結合している原子の電気陰性度で決まります。ということで



の順番になります。

さらにもう一つ。沸点を比較すると、



になります。

ここで、H₂O、HF および NH₃ の分子量はそれぞれ、18、20 および 17 とほとんどかわりません。NH₃ の水素結合の結合エネルギーが3つの中で1番小さいので、沸点が1番小さくなるのはわかります。H₂O と HF はどうでしょう。HF の水素結合の結合エネルギーは 155 kJ mol⁻¹ と、H₂O の 21 kJ mol⁻¹ に比べ7倍以上とかなり大きいことがわかります。一方、HF の沸点は 20°C と、H₂O の沸点 100°C に比べかなり小さいことがわかります。

H₂O は水素結合を4つ作れます。図5に示したように、1つのH₂Oに4つのH₂Oが水素結合でつながることによりダイヤモンドと同じような正四面体構造に起因する三次元立体構造を取ることができます。氷はその典型的な例ですね。さすがにその絵は描けなかったので、教科書や資料を見てください(苦笑)。そもそも、水の中には大きかったり小さかったりなど様々な大きさや構造をもった水クラスターが存在しています。そして、個々のクラスター構造は短時間のうちに生成と消滅を繰り返しています。その様な状況にある水クラスターは“フリッカリングクラスター”と呼ばれます。フリッカーという言葉は皆さん

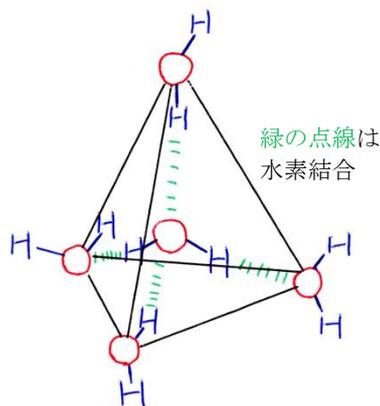


図5

もご存じだと思います。例えば蛍光灯がちらつくような感じです。フリッカーとは絶え間なく明滅（ついたり消えたり）するという意味と、ゆらゆら揺れ動くという意味があります。したがって、フリッカーリングクラスターという言葉は、時間とともに水クラスターを構成している H_2O 分子が運動し、水クラスターの1つ1つには寿命があり時間とともに様々な形を変えていくという動的な性質をうまく表現していますよね。 H_2O は最大 4 つの水素結合によりつながっているのですが、その中の 1 つの結合が切れても、この H_2O 分子はまだ他の水素結合によってクラスターの中に取り込まれています。水素結合の消滅と生成を絶え間なく繰り返していますが、 H_2O は水クラスターとして集団運動を行っている。つまり、水クラスターを構成している H_2O がクラスターを離れて自由になるには、4 つの全ての水素結合が切断されたときです。一方、

図6に示したように HF はジグザグの鎖状構造になっています。水素結合数が 4 つの H_2O とは異なり、HF は 2 つです。ということは、HF は 2 つの

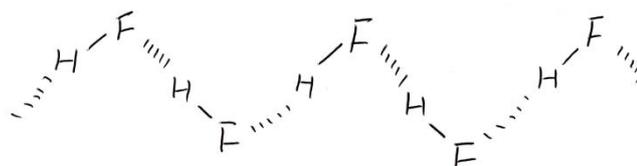


図 6

水素結合が切れれば自由になれるということです。しかも鎖状構造なので 1 度でも水素結合が切れると三次元立体構造の H_2O とは異なり再び分子間水素結合を作るのは難しくなります。つまり、沸点などの性質には分子構造が非常に重要であるということです。化学反応だけでなく化学的性質には安定な構造というのがとても重要なファクターです。水の沸点が異常に高いという理由は、水素結合の結合エネルギーや水素結合の数だけではなく、水の取れる特殊な構造が効いているということです。

最後に、水素結合を説明する際、O 原子、F 原子および N 原子に限定するのはなぜかという疑問に対する答えです。その答えは何となくですが、分子量に比べて沸点が高いというのがやたら目立つためでしょうか（笑）。目立ちちゃったものは仕方がない。7 歳の子供が博士号を取得したみたいな感じです。早くとったからと言っていいことがあるのかわかりませんが、7 歳で博士号を取るなんて！というインパクトが強いからでしょうかね。

以上で、分子間力と分子間相互作用の講義は終わります。どうでしたか。なかなかのボリュームだったので 6 つの講義を全て読み切るのは疲れたでしょう。文章を読みながら現象を想像することは大変ですが、それができるとちょっと楽しくなりませんか。学ぶことは楽しいことなので化学だけでなく経済とか金融とかなどと、とにかく学ぶことに貪欲になってください。