

電気双極子モーメント

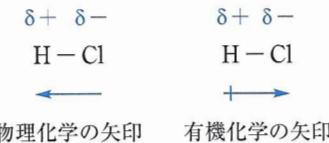
有機化学と物理化学で逆になつた定義

奥 山 格
梶 本 興 亜

IUPACの『物理化学で用いられる量・単位・記号 第3版(Green Book)』を見ると、電気双極子に関して「距離 r だけ離れた二つの電荷 Q と $-Q$ から電気双極子がつくられている場合には、双極子ベクトルは負電荷から正電荷に向かうベクトルと定義する。逆向きの定義も散見されるが、使うべきではない」という記述がある。

分子の極性を表現する方法に、電気双極子(有機化学では文脈によって単に双極子ということが多い)がある。双極子ベクトルは、電磁気学(物理化学)の定義によれば部分負電荷($\delta-$)から部分正電荷($\delta+$)に向けて書くことになることからIUPACの記述のようになる。それに対して、有機化学分野ではこの50年来、逆向に $\delta+$ から $\delta-$ に向けて矢印を書くことが定着し、矢じりの方にプラスに見えるような線を入れて“双極子矢印”としている。 $H-Cl$ について例

示すると、次のようになる。



有機化学の双極子矢印を是正し、物理化学の用法に統一すべきであるという意見もある。なぜ、このように二つの定義が生まれてきたのだろうか。

電気双極子は物質の電気的性質にかかる性質であることから、もともと電磁気学で生まれた概念である。その歴史的背景を振返って、現在の表現法の妥当性を考えてみよう。電磁気学で電気双極子による電場の式を導くことは、すでに19世紀、J. C. Maxwell(マクスウェル: 1831~1879年、英国の理論物理学者でマクスウェル方程式を導いて古典電磁気学を確立した)の時代か

らなされていたが、分子間力や分子の性質を電気双極子から説明しようとする試みは20世紀になってから始められた。1903年にM. Reinganumは、中性の分子がその内部に‘bipole’をもっていることが分子間力の源であるとの見解を述べ[Ann. phys., 10, 334 (1903)]、さらに1912年には、分子回転に対して平均化した2分子間のポテンシャルが r^{-6} に比例することを示した[Ann. phys., 38, 649 (1912)]。同じ年にP. J. M. Debye(デバイ: 1884~1966年、オランダ生まれ、米国に帰化、電気双極子モーメントの単位Dは彼に由来する)は分子の誘電率と電気双極子モーメントとの関係を明らかにした[Phys. Z., 13, 97, 295 (1912)]。

分極した分子の電気双極子モーメント μ は、部分電荷 $\delta-$ から $\delta+$ に向かうベクトルで表され、その大きさは部分電荷 δe と電荷間の距離 r の積 $\delta e \times r$ で表される(図1)。

電磁気学によると、双極子モーメント μ が電場 E 中に置かれたときの(ポテンシャル)エネルギー U は

$$U = -\mu \cdot E \quad (\cdot \text{内積の意})$$

で定義される(図2)。

この定義に従うと、双極子モーメントのベクトルと電場のベクトルが平行で同じ向きのときエネルギーは負となり、引力的相互作用が働くことになる。この場合には、双極子の負電荷側が電場の正電荷側に向いているので、引力が働くという常識(クーロンの法則)に矛盾しない。

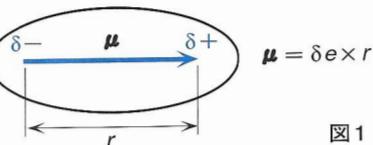


図1 極性分子の電気双極子モーメント

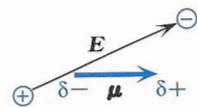
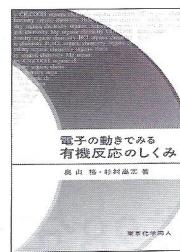


図2 電場における双極子モーメント

電子の動きでみる 有機反応のしくみ



奥山
格
著

A5判
定価
本体
2400円
+税
184ページ

電子の流れを軸に、有機反応を一元的に説明する。有機化学を1本の線として理解するためのコンパクトで通読しやすい教科書。

は、いずれも $\delta+$ から $\delta-$ に向けた矢印である。

1960～1970年代には有機化学教科書でも一般的に双極子モーメントが取上げられるようになり、現在使われているような矢印 \rightarrow を $\delta+$ から $\delta-$ に向け書くものが多くなった。1959年に初版が発行され、1960年代から1980年代まで世界的に広く使われたCram-Hammondの有機化学教科書では、第3版(1970)までは結合分極に \rightarrow を使い、双極子モーメントには単純な矢印を使っていた。しかし、第4版(1980)で双極子モーメントにも \rightarrow を使うようになった。すなわち、この時代には、結合分極を \rightarrow で表す教科書もあり、双極子モーメントに単純な矢印を使っている場合もあった。しかし、いずれも $\delta+$ から $\delta-$ に向いた矢印である。

1980年代以降は、現在の有機化学教科書に一般的に用いられる双極子ベクトル \rightarrow に統一され、広く使われるようになった。

このように有機化学教科書では、双極子矢印として特別な矢印を物理化学の標準的用法とは逆方向に使っている。有機化学では、双極子モーメントを理論から論理的に導入した形跡はなく、極性分子の分極の程度を表すパラメーターとして使ったにすぎないようである。有機化学では電子の動きに注目して反応機構を考えることが多く、分子の極性を結合電子の偏りから理解している。そのために結合極性を電子の偏りを示す矢印で表現し、その矢印がそのまま双極子ベクトルとして用いられたようである。その結果として、電子の分極の方向が双極子モーメントの矢印にも使われたのではないかと推察される。

したがって、有機化学の矢印は分極の矢印というべきであろう。

このように、双極子モーメントのベクトルは「 $\delta-$ から $\delta+$ に向かう」というのが、電磁気学での方向の取り方であり、物理化学のテキストでは、一般的にそれに従って定義されている。古くは1954年発行の岡小天の『誘電体論』があり、現在よく使われているMoore, Atkins,あるいはMcQuarrie-Simonなどの物理化学教科書では、 $\delta-$ から $\delta+$ に向かう矢印で示されている。ただ、物理化学教科書でも例外として、Barrowのように逆の矢印を用いているものも見られる。

一方、有機化学教科書で双極子モーメントの用語が用いられた古い本は、Henry Gilmanの1943年の教科書であるが、矢印による表現は見られない。1950年代には、C. K. Ingold [Structure and Mechanism in Organic Chemistry (1953)] と E. S. Gould [Mechanism and Structure in Organic Chemistry (1959)] の有機分子構造と反応機構に関する教科書の決定版が2冊刊行された。前者には矢印表記が見られないが、後者には $\delta+$ から $\delta-$ に向けた矢印が使われている。1950年版のL. F. Fieser-M. Fieser,『Text Book of Organic Chemistry』には結合の分極を表す矢印が使われている。分極は電子の偏りを示すので、矢印は $\delta+$ から $\delta-$ に向かっている。

1960年前後から現在につながる現代的教科書の第一世代ともいえる有機化学教科書が出版されるようになり、J. Packer-J. Vaughanが、1958年に『A Modern Approach to Organic Chemistry』(Oxford Univ. Press) で、説明なく双極子モーメントの矢印 \rightarrow をH-Clに使っている。一貫して双極子モーメントの矢印 \rightarrow を使うようになったのはMorrison-Boydであり、1959年に初版が出版され、1992年には第6版が出版されている。これら

有機反応論



奥山
格
著

A5判
定価
本体
4400円
+税
328ページ

有機反応を基本原理から理解することを目指し、基礎的な事項から最新の話題まで順を追つて解説。一通りの有機化学を学んだ学部学生がさらに有機化学の理解を深めるために最適。

東京化学同人