

分子間の Hydrogen Bond

川 北 公 夫

- 〔I〕 Hydrogen Bond の性質
- 〔II〕 物質の物理的諸性質に及ぼす Hydrogen Bond の影響
- 〔III〕 Hydrogen Bond の研究方法
- 〔IV〕 非會合分子と會合分子の相違性
- 〔V〕 Hydrogen Bond を含む分子群或は結晶の構造
 - (1) HF 及び $[\text{HF}_2]^-$
 - (2) NiH_4HF_2 等
 - (3) H_2O 等
 - (4) カルボキシル酸其他
- 〔VI〕 總 括

分子間の結合力は通常其の分子を構成する原子群の結合力よりも遙かに弱い力である事は衆知の事實である。分子間の結合力が非常に強いものとしてダイヤモンド等があるが、併し一般の炭化水素例へばパラフィン蠟或はナフタレンの如きは分子間が弱い結合力によつて結ばれてゐるのであつてこの事は其等の溶解や蒸發が容易である事からも明らかである。

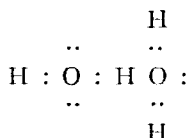
吾人は或る種の有機化合物が溶解したり蒸發したりする場合に完全に個々の分子單位に迄分離しない場合を數多く知つてゐる。即ち會合したり或は或る種の群をなしてゐる場合がある。更に斯る有機化合物は其の結晶がナフタレン等の炭化水素よりもかなり硬い性質を持つてゐる事も知られてゐる。故に之等の會合化合物の分子間を互に結びつけてゐる力は、其の性質に於て固體として一般の分子を結合せしめてゐる弱い van der Waals 力と諸原子を分子として結合せしめてゐる強い力との中間的なものであると云ひ得る。

カルボキシル酸、アルコール、フェノール等は變則的な物理的數値を與へる。例へば分子量が見掛上大きい値をとるといふ様な事實は良く知られてゐる。又蟻酸や醋酸は其等の沸點に於ける蒸氣に於てすら二重合分子が存在する。即ち一般に之等の分子は重合してゐるのであつて、此の分子重合の力といふものは OH にあると考へられて來たのである。然しながら HF や HCN の如き分子は O が存在してないにも拘らず極めて容易に分子會合を起すのである。斯る事實より分子の會合を起す爲には少くとも H 原子が必要缺く可からざるものであると考へられる。故に茲に分子間の Hydrogen Bond と云ふ概念が普遍性をもつて生ずるのである。“Hydrogen Bond” と云ふ言葉は一般に用ひられてゐるものゝ中には H が他の原子に接してゐる相跨原子價結合 (Covalent Link) と云ふ意味にされてゐる場合もあるから、茲に其等を判然とさせる爲に Huggins は分子間の Hydrogen Bond を Hydrogen Bridge と稱してゐる。以下は此の分子間の Hydrogen Bond に就て少しく考察を試み度いと思ふ。

〔I〕 Hydrogen Bond の性質

以上述べた如く分子間の結合に水素原子が重要な役割を演じてゐると云ふ事は明らかで既に1920年に Huggins, Latimer, Rodebush³⁴⁾ が始めて electronic theory によつて此の事を

提唱したのである。NH₃ は H が加はつてアムモニウム化合物を作り易いが H を離す傾向は見られない。HCl は之に對して丁度逆である。H₂O は中間的である。H₂O の場合は H を取る傾向と H を離す傾向とは平均されて居り此の事は丁度 H₃O⁺ 及び OH⁻ なるイオンの生成が可能である事からも明らかである。H₂O 分子は其の分子内に於ける free の pair electron が他の H₂O 分子の H に對して働きかけ結局二分子は



の如く結合してゐると考へられ、H は此の場合 O の electron pair に對する acceptor として作用するのである。

水素原子が或る條件下に於て隣接する二つの原子に對して其の一つに接する時よりも一層強大なる結合力を示すと云ふ事は又最近種々の方面から認められてゐる。即ち Hydrogen Bond は或る場合には二つの相跨結合の生成を來し弗化水素イオン [HF₂]⁻ の如きは其の構造は [F:H:F]⁻ である。水素原子は唯一つの安定な電子軌道 (1s 軌道) を持ち唯一つの相跨結合をなすものであるから、Hydrogen Bond は電子的な考へから云ふと非常に ionic であり、electronegative な原子間に於てのみ生成されるものであると考へられる。

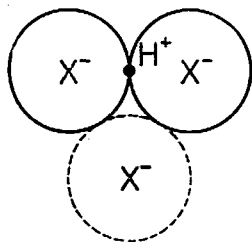
Hydrogen Bond は非常に強い結合では無いから (XH+Y→XHY なる反應のエネルギーが僅かに約 5 Kcal./mol である事から見て結合エネルギーは小である事は想像に難くない)、常溫或は比較的低溫度で起る諸種の反應に此の Bond が物理化學的に重要な役割を演じてゐる場合が少く無い。

最初に Hydrogen Bond を見出したのは Moore 及び Winmill¹⁾ で trimethylammonium hydroxide $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{N}-\text{H}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ に就て其の存在の可能性を認めた。Pfeiffer²⁾ は又有機化學に

Hydrogen Bond の概念を導入した。然しながら Hydrogen Bond の重要性を明らかにし又其の存在をも明らかにしたのは Latimer 及び Rodebush³⁾ である。彼等は水、弗化水素の如き高度に會合してゐる物質に就て透電恒数の値の異常的に大きい事や、水酸化アムモニウムのイオンに解離する傾向の少ない事や、醋酸の二重合分子の生成等の事實を認め、之等は凡て Hydrogen Bond に起因するものである事を明らかにしてゐる。其後數多くの研究が行はれ Hydrogen Bond を分光學的に調査したり或は又 X 線的に調査したりして、物理化學的方法によつて可なり詳細にわたつて明らかにされてゐる⁵⁾⁶⁾⁷⁾ 原子價に關する量子力學的理論の示す所によれば安定な一つの電子軌道を持つてゐる水素原子は一つの純粹な相跨結合以外には結合しないのであつて水素原子が他種の原子を兩側に持ち而も相方を自身の體に結びつけてゐると云ふ事は必然的に Hydrogen Bond の力は ionic であると云ふ事を意味する。

先づ Hydrogen Bond は二つの原子間の水素によつて結びつけられてゐる結合である關係上、配位數は 2 を越えてはならない。水素核に隣接する陰イオンを其の半徑に等しい平衡核間距離運びつけ、同時に又他の隣接する陰イオンを反對側に引きつけて安定な complex を

形造る。第三の陰イオンは然しながら第一圖に示す如く二つの陰イオンの接點迄即ち水素核には或る程度以上近づく事が出来ないと考へられる。

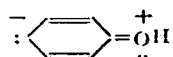


第一圖

次に electronegativity の大なる原子程 Hydrogen Bond をつくり易いと云ふ事である。吾人は F, O, N, Cl 等は electronegative な性質を有する事を知つてゐるが、實際 F は非常に強い Hydrogen Bond をつくり O, N, Cl の順に其の結合力が弱まつて來るのである。Cl は N と略々同様な electronegativity を持つてゐるが Cl の方は Hydrogen Bond をつくる能力が小である。之は Cl の方が大きさが大であつて electrostatic な相互作用が N に比較して弱

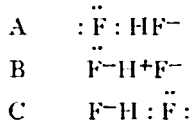
いからであると考へられる。

原子の electronegativity と Hydrogen Bond 生成能力とは正比例的關係にある事は又次の例によつても明らかである。アムモニウムイオン或は又其の誘導體例へば $[\text{RNH}_3]^+$ 等はアムモニウム又は正アミン等よりも強い Hydrogen Bond を形成する。フェノールは脂肪族アルコールよりも強い Hydrogen Bond を形成する。之は即ち O 原子による electronegativity の増加に起因するもので例へば



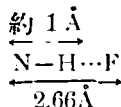
の構造の resonance の結果生ずるものであると考へられる。

弗化水素分子は二つの構造 $\text{H}:\ddot{\text{F}}:$ 及び H^+F^- の間で共鳴すると考へられる。故に Bond は50%以上イオンの性質であり、 $[\text{HF}_2]^-$ なる 錯イオンが共鳴する場合次の A, B, C の三つの場合が考へられる。此の場合水素核の位置が問題で、



二つの弗素核の丁度中間にある場合には A も C も B と同様 normal complex をつくる。併しどちらかへ偏つてゐると covalent structure が重要な役割をする事になる。目下の所如何なる構造が正しいかは決定し難い問題であるが Pauling⁸⁾ は electrostatic な構造の方を支持してゐる。

弗化アムモニウムの結晶構造は他のハロゲン化アムモニウムと異なり ZnS (wurtzite) の構造に似てゐる。各 N 原子は四つの F 原子に tetrahedrally に囲まれてゐて Hydrogen Bond を形成してゐる。アムモニウムイオンに於て N-H 結合は約20%イオンの性質を持ち、隣接する F^- によつて餘り影響されない。平衡状態に於ける NH_4^+ イオンの四つの H 原子の N 原子からの距離は約 $1.00\text{\AA}$ で、N-F 間の距離は $2.66\text{\AA}$ である。

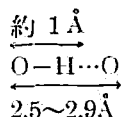


$\cdots$ は原子間距離の稍々長い事を意味する。故に H 原子の F^- からの距離は $1.66\text{\AA}$ であり此の数値は H-F の covalent bond の距離 ($0.94\text{\AA}$) よりも遙かに大である。故に $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$ Hy-

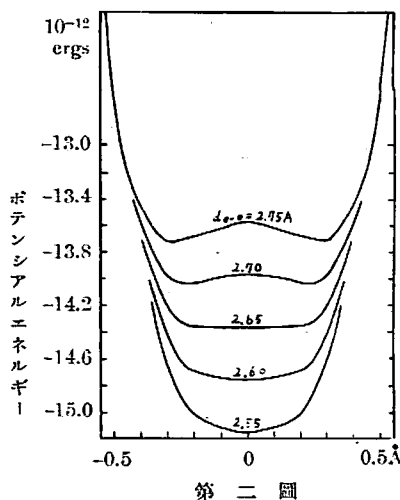
hydrogen Bond は $N:HF^-$ と $N-H^+F^-$ の間の共鳴に起因するものと考へられる。而して此の場合は F^- の field と $N-H$ の電気双極子能率との相互作用⁹⁾によつて Hydrogen Bond の列を形作ると考へられる。而して此の場合通常 $N-H\cdots F$ なる symbol で表はされてゐる。

最近の resonance の理論によつて Hydrogen Bond は都合良く説明する事が出来、水素原子は resonance を含む系の二つの分子構造の一方か又は他の一方に属するもので、斯る全體の系が potential energy の最も低い値を示して居り、二個が別々になつてゐる時よりも安定である。此の resonance の考へは今迄説明出来なかつた事柄等を良く説明され、一方に於て實驗結果からも支持されてゐる。

Hydrogen Bond には又 O 原子のみよりなる $O-H-O$ がある。O-H-O 距離は $2.5\sim 2.9$ Å で、H 原子の平衡距離は一方の O 原子より約 1 Å である。



故に他方の O 原子よりは $1.5\sim 1.9$ Å の間隔がある。従つて兩方の O 原子より約 1 Å の等距離の所に二個のポテンシャルの場の最小値が存在し、例へば diaspore の結晶等に於ては水素核は此の二個のポテンシャルの谷を往復移動してゐるものと考へられる。Huggins¹⁰⁾ は氷、 H_3BO_3 、 $AlHO_2$ 、 $NaHCO_3$ 、 KH_2PO_4 等の水素核のポテンシャルエネルギー曲線を考察し第二圖の如き結果を呈出してゐる¹⁰⁾。圖に於て氷の O-H-O 距離 2.75 Å をとれば一番上の曲線となり H_3BO_3 、 $AlHO_2$ 等の O-H-O 距離の實測値 2.70 Å をとれば上から二番目の曲線の如くなり $NaHCO_3$ 及び KH_2PO_4 の O-H-O 距離 2.55 Å をとれば一番下の曲線となる。即ち氷、 H_3BO_3 、 $AlHO_2$ 等は二つの O 原子の丁度中央にポテンシャルの小丘があり、従つて其の兩側に二つのポテンシャルの谷がある。 $NaHCO_3$ や KH_2PO_4 等は之が無く唯一つのポテンシャルの谷があるのみである。O-H-O の距離が比較的長いと二個の浅いポテンシャルの谷が出来、一方 O-H-O の距離が比較的小であると一つの谷しか出来ない事は注目すべきである。



【II】物質の物理的諸性質に及ぼす Hydrogen Bond の影響

同属元素の水素化合物に就て融點及び沸點を比較すると第三圖の如くなる¹²⁾。

第三圖より H_2Te 、 H_2Se 、 H_2S は其の順序に従つて融點及び沸點は減少してゐる。即ち分子量及び Van der Waals 力の減少*に伴つて融點も沸點も減少してゐる。然しながら H_2O のみは融點及び沸點が著しく増大してゐる。第三圖に於ける曲線を延長して考へれば H_2O の融點及び沸點は約 $-100^\circ C$ 及 $-80^\circ C$ になる可きであつて實際の値が非常に大きい事は云ふ迄も

* 原子番號が減少すれば dispersion force が減少し、van der Waals 力が減小する。dipole の作用は van der Waals 力には餘り影響しない。(F. London, Z. Physik., 63, 245 (1930).)

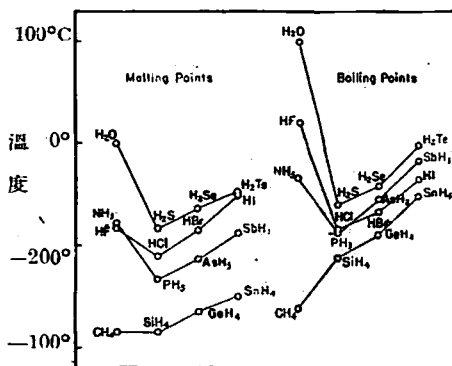
なく水は單なる van der Waals 力によつて分子がついてゐるのではなく Hydrogen Bond を生成するが爲である事は明らかである。NH₃ 及び HF の融點及び沸點は水と同様に其々同属水素化合物から想像し得られるよりも遙かに高いのである。NH₃ が H₂O に比較して融點及び沸點が低いのは N—H—N が O—H—O に比較して結合力が弱い爲で N の方が O よりも electronegativity は小であり且つ Hydrogen Bond に含まれた水素核を引きつける原動力である所の unshared electron pair が唯一つしかない事からも解る。F—H—F は O—H—O に比較して Bond としての力は強い。

以上述べた如く HF, H₂O, NH₃ の液状或は結晶には Hydrogen Bond がある爲に分子個々に分れにくい。其の結果として融點沸點の異常性が現れるのである。事實 HF 等に於ては沸點に於ても分子重合をしてゐる事が認められてゐる。

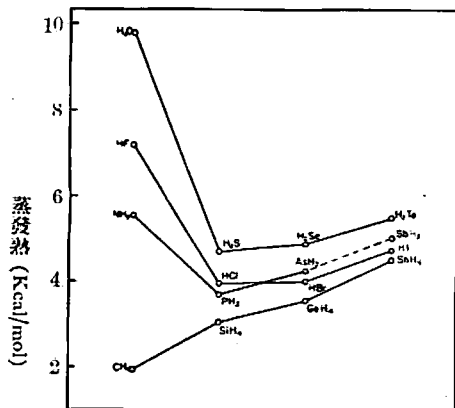
CH₄ は之等に反して Hydrogen Bond をつくる能力が無い。之は沸點が低い事からも明らかである。

Hydrogen Bond の物理化學的性質に及ぼす影響は蒸發熱にも現はれ、第四圖の如く H₂O, HF, NH₃ 等は異常的に大なる値を示してゐる事が解る。即ち融點、沸點に於けると同様な關係が見られる¹²⁾。

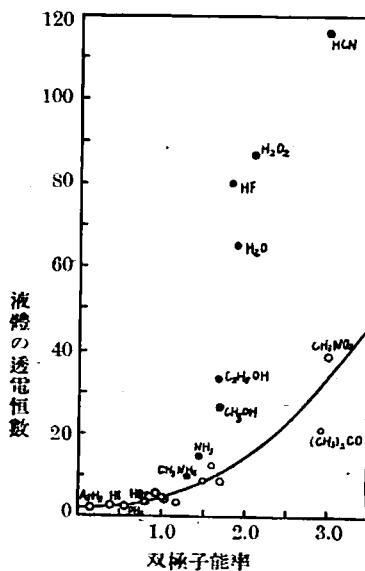
Hydrogen Bond は又或種の液體例へば H₂O 等に於ては其等の透電恒數に著しく大きい値を與へる。之は Hydrogen Bond による分子重合の結果である¹³⁾。第五圖は種々の液體物質の 20°C に於ける透電恒數と其等の物質の瓦斯狀或は無極性溶剤を用いた溶液の双極子能率との



第三圖



第四圖



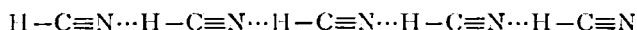
第五圖

分極性液體の透電恒數と瓦斯分子の双極子能率。左より右へ○印は AsI₃, HI, PH₃, IBr, H₂S, CHCl₃, HCl, (C₂H₅)₂O, SOCl₂, SO₂, SO₂Cl₂, (CH₃)₂CO, CH₃NO₂; ●印は CH₃NH₂, NH₃, CH₃OH, C₂H₅OH, H₂O; HF, H₂O₂, HCN。

関係を示したものである。第五圖より○印を附したる化合物は略々一つの曲線上に乗る事を観る。然しながらメチルアミン、アムモニア、アルコール、水、過酸化水素、弗化水素、シアン化水素は此の曲線より上部に来るつのである。而して此の曲線より違背する度合はメチルアミン、アムモニア、アルコール、水、過酸化水素、弗化水素、シアン化水素の順に増大してゐる事を観る。透電恒数が異常的に大きい値を示す事は Hydrogen Bond の影響であり、異常性の度合が大きい程 Hydrogen Bond 生成能力は大である。實際上述の物質は大體其の順序に従つて Hydrogen Bond 生成能力及び其の強さは大となつてゐる。

液體 HCN が非常に大きい透電恒数を示す事は勿論 Hydrogen Bond に起因する事は明らかであるが、electronegativity の尺度から云ふと C—H Bond は ionic な性質が少く、negative atom を引きつける力が不充分であると考へられる。處が CN group の双極子能率から観ると、 $R-C^+::N^-$ なる構造が重要で、正電荷の炭素原子を含む此の構造の共鳴によつて、原子の electronegativity が増大し $C-H\cdots N$ を形作ると考へられる。

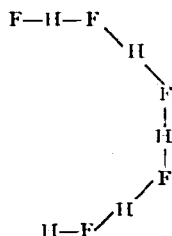
$C-H\cdots N$ Hydrogen Bond は相當強い結合である事は HCN の融點及び沸點の關係は -12° 及び $25^\circ C$ で、アセチレンの -81° 及び -84° より遙かに高い事からも解る。HCN は常に以下の如く



直線的に結合してゐる。故に HCN の全體としての双極子能率は $(HCN)_n$ の其と等しく 3.00×10^{-18} e.s.u. でなければならない。

分子間の會合に比較的弱い Hydrogen Bond がある。即ち最近報告されたものにハロゲン化炭化水素の炭素原子についてゐる水素原子が Hydrogen Bond をつくる場合がある¹⁴⁻¹⁷⁾。例へばクロロホルム等である。

弗化水素水、過酸化水素、アルコール等は重合の度合はシアン化水素よりも大である。然しながら之等の物質の透電恒数はシアン化水素の其よりも小である。其の理由は之等の物質の重合はシアン化水素の如く分子の双極子能率が直線的の増加を伴つて起つてゐるのではないと云ふ事に歸せられる。即ち弗化水素の如きは 100° 以上の角度で Hydrogen Bond をつくり、 $(HF)_n$ なる重合分子を下圖の如く形作つてゐる。



故に全體として考へる時双極子能率は小であらうと考へられる。又液體の弗化水素は恐らく環狀分子をつくつてゐるのであらう(後述)。

Hydrogen Bond の生成は又物質の他の性質にも影響を與へ、例へば有機液體の水或は溶剤への溶解度^{18,19)}、結晶構造、結晶の硬度、劈開、赤外吸収スペクトル等に影響を與へる。

[III] Hydrogen Bond の研究方法

最近の詳細なる X 線の並に電子廻折の研究の結果 Hydrogen Bond の實在性はもとより固態に於ける分子間の結合状態が可なり明らかにされた。

然しながら水素原子の X 線に対する scattering power は可なり小で其の附近にある酸素原子等の方が其が大であるから分子會合の眞の機構に就ては決定的な事は云へない状態である。

凡ての化合物の結晶は第六圖の如く規則正しい配列を持つた periodic structure を有してゐる。

而して此の配列の一單位をなしてゐるものは原子、分子或は又分子群である。然し如何なる場合でも Xray を scatter する事の出来る electron の分布がある。即ち θ なる角度で結晶に入射した X 線は Bragg の關係

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

を満足して廻折される。其處で d が解つたならば結晶を構成

する structural units の間の距離が解る事は明らかである。此の場合若し structural units が原子であれば分析は簡單である。處が若しこの units が複雑な分子である場合には分析は餘程複雑になつて來て、先づ分子内の原子の配列を求めて後分子間の配列を求めるのである。

原子或は分子の配列は scattering electron の distribution から求まるのであつて第六圖の圖の中の atom の相對的位置が確定される。のみならず圓と圓の間の位置も求まるのである。今問題にしてゐる Hydrogen Bond は此の后者の測定が物を云ふのである。

分光學的方法は可なり詳細にわたつて居り OH の距離等も比較的正確に知る事が出来る。但し此の方法は分子間ではなく分子内の Hydrogen Bond の研究には相當有力である。

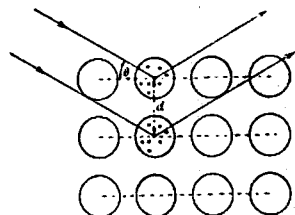
次に此の種の研究方法の一つとして重水素を用ひる方法が可なり有力になつて來たのである。即ち同位元素の交換は電子的な構造には影響がないと考へられるが分子間距離に影響する所の vibration の差異があるので斯る事實を應用して會合の機構に觸れる事が出来る。

【IV】 非會合分子と會合分子の相違性

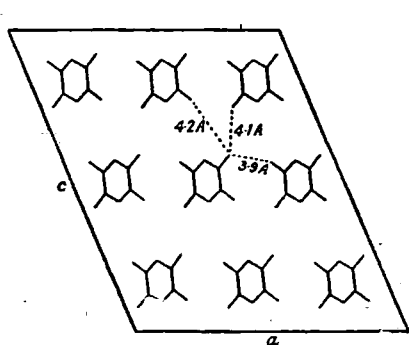
(1) 非會合分子

以下實例に就て述べる。第七圖は durene (sym. tetramethylbenzene) の配列を示したもので (normal projection) 分子間の距離が比較的大で open structure をなしてゐて各分子の外側は水素原子によつて飽和され electronegative な group は無い。而して各分子をつけてゐる力は弱い van der Waals 力である事は分子間距離が相當長く且つ結晶は柔い事からも明らかである。

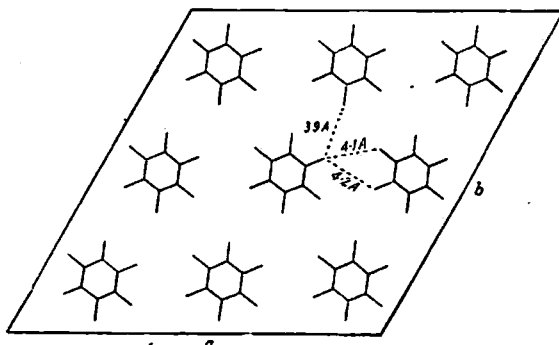
hexamethylbenzene の分子配列は第八圖の如く上記の場合と良く似てゐる。hexamethylben-



第六圖



第七圖

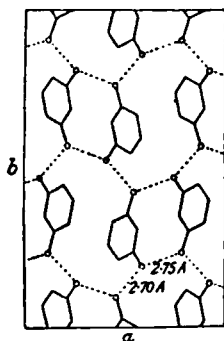


第八圖

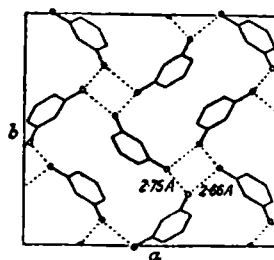
zene は durene と同様圖の點線にて示す分子間の距離は 3.9, 4.1, 4.2 Å である。之は durene と同様特殊な分子間の Bond が無い場合である。

(2) 會合分子

會合分子は上記の場合と異なり Hydrogen Bond で結合されてゐる關係上分子間の距離は比較的小である。興味ある舉動をするものゝ一例として此處に resorcinol²⁰⁾ を舉げる事が出来る。普通の resorcinol (α -型) を約 74°C に熱する時には熔融現象は起らないが、OH Bond は變化する。即ち結晶構造が變化して密度の大なるもの(1.28より1.33に變化)に變る。高温度で生成されるものを β -resorcinol と云ひ比較的安定である。其等の結晶構造は第九圖及び第十圖の如くである。 α 型は針狀結晶で之に反し β 型は板狀で第十一圖の如き相違がある。



第九圖



第十圖

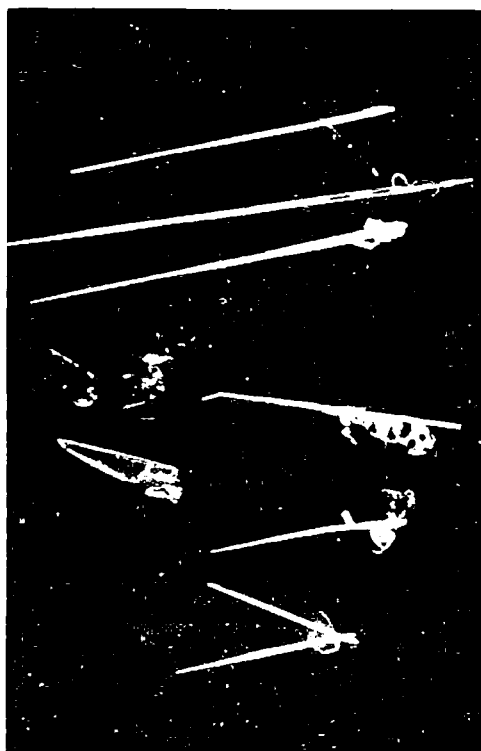
OH Bond は温度を高めると distortion を起す事は他にも例があり pentaerythritol $C(CH_2OH)_4$ ²¹⁾, oxalic acid dihydrate²²⁾ 等に觀られる。又無機物質に就ても同様認められてゐる²³⁾。

一般に Hydrogen Bond で分子間が結合してゐる場合は約 2~3 Å の距離である。oxalic acid dihydrate は 2.52 Å, $NaHCO_3$, KH_2PO_4 に於ては 2.55 Å²⁴⁾²⁵⁾, KHF_2 に於ては FHF bridge は 2.25 Å²⁶⁾, phthalocyanine²⁷⁾ に於ては NHN bridge は 2.65 Å である。

【V】 Hydrogen Bond を含む 分子或は結晶の構造

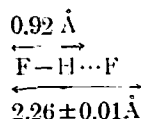
(1) HF 及び $[HF_2]^-$

$[HF_2]^-$ は $NaHF_2$, KHF_2 , NH_4HF_2 の結晶の X 線的調査によつて明らかにされ、F—H—F 距離として第一表の如き値が與へられてゐる。



第十一圖

弗化水素に於ける H—F 距離は $0.92\text{\AA}$ で F—H—F 距離は $2.26 \pm 0.01\text{\AA}$ である。

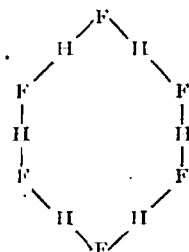


第 一 表

物 質	F—H—F 距離	文 献
NaHF ₂	$2.50 \pm 0.20\text{\AA}$	28
KHF ₂	2.26 ± 0.01	29
NH ₄ HF ₂	2.37 ± 0.10	30

此時若し二つの弗素の核の中央に potential function の最小値があると考へるならば弗素の核から $1.13\text{\AA}$ の距離でなくてはならない。若し之が事實でないとするならば兩方の弗素の核から $0.92\text{\AA}$ の距離に potential の小さい谷があり水素核は其の平衡せる一方の位置より他の位置に容易に移行出来るものと考へるのが至當である。Pauling は polarization 等を見捨て水素核の弗素核よりの平衡距離を算出した處 $0.91\text{\AA}$ と云ふ値を得て³¹⁾ 上記の實測値と良く一致する事を認めてゐる。

弗化水素分子は重合して H₆F₆ にて表はされる重合分子をつくる事が知られてゐる。即ち



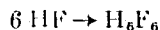
圖の如く環狀分子を構成してゐる³²⁾ (HF)_n なる重合體は瓦斯狀のものに於ても見出されてゐる程分子間の Hydrogen Bond は固いのである。上述の環狀重合體の代りに又 (HF)_n として鎖狀重合體



が考へられるが ionic model より計算によれば弗化水素重合體に對して Hydrogen Bond の數 $n \geq 6$ で環狀構造の場合が鎖狀よりも安定であると考へられてゐる。弗化水素の場合は bond angle が弗素に對して約 110° 或は 120° である時が安定とされてゐるから³³⁾ H₆F₆ は恐らく H₆F₆ 以外の重合體より安定であらうと考へられる。

Bauer, Beach, 及び Simons³⁴⁾ は然しながら瓦斯狀弗化水素を電子廻折により調査し、其の蒸氣中に鎖狀の重合體が存在する事を認め、F—H $\cdots$ F—H $\cdots$ F の平均の角度が約 140° なる事を指摘してゐる。

Simons 及び Hilderbrand³⁵⁾ は HF が重合體をつくる反應の生成熱として 40 Kcal/mol を與へてゐる。



故に 1 個の Hydrogen Bond F—H $\cdots$ F のエネルギーに對しては 6.7 Kcal/mol である。

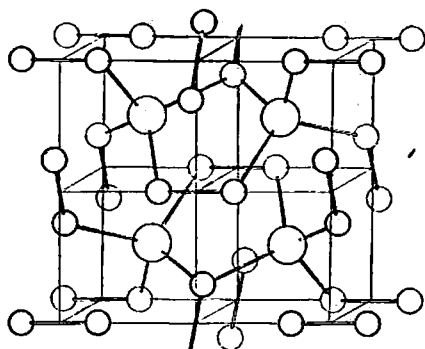
(2) NH₄HF₂ 等

NH₄HF₂ の結晶は Hydrogen Bond によつて分子間が悉く結合されてゐる。KHF₂ に於て加里イオンは等距離に八個の弗素と結合してゐる。NH₄HF₂ に於いて四つの弗素イオンは窒素原子を四面體をつくつて圍んでゐて其の時の N—H $\cdots$ F の距離は $2.76 \pm 0.06\text{\AA}$ で、弗素同志は $3.07 \pm 0.06\text{\AA}$ である。NH₄HF₂ の結晶構造を示すと第十二圖の如くである。

圖に於て大きい方の圓は N を, 小さい方の圓は F を表はし, 二重の線は Hydrogen Bond を示したものである.

之と同様な構造がアムモニウムアザイドに於て觀られ³⁵⁾ N—H…N の距離として 2.94 ± 0.03 及び $2.99 \pm 0.03 \text{ \AA}$ が與へられてゐる.

NH₄F の結晶は wurtzite の構造に良く似て居り各窒素原子は Hydrogen Bond により四面體をつくつて四つの弗素イオンに結合してゐる. 此の場合の N—H…F 距離は $2.66 \text{ \AA}$ である. Sherman³⁶⁾



第十圖

は Hydrogen Bond を含まない ionic な構造としてハロゲン化アムモニウムの結晶エネルギーを計算し之と Hydrogen Bond を含むものとの相違に就て考察してゐるが, 彼の結果によると Hydrogen Bond を生成する事による結晶の安定性は 18.3 Kcal/mol だけ沃化アムモニウムに對するよりも弗化アムモニウムに對する方が大きい事を觀てゐる. 故に今 NH₄⁺ と F⁻ との作用エネルギーを 2 Kcal/mol とするならば, N—H…F の結合エネルギー 5 Kcal/mol が得られる.

(3) H₂O 等

氷の構造は云ふ迄も無く O—H…O Hydrogen Bond によつて成立つてゐて, 結晶構造は wurtzite の構造に似て居り, 各酸素原子は他の酸素原子と四面體をつくつて圍まれてゐる. O—H…O Hydrogen Bond に於て H が一方の O の方により接近してゐる事は既に述べた所である. 詳細なる測定によると瓦斯狀の H₂O は O—H 距離は $0.96 \text{ \AA}$ であり, 氷になると稍々増加して $0.99 \text{ \AA}$ になり, $0.03 \text{ \AA}$ だけ大きくなつてゐる³⁷⁾. 以下少しく O—H…O に於て H が對稱の位置に存在して居らぬと云ふ事を熱力學的に論議して見度いと思ふ.

氷³⁸⁾ 或は重氷³⁹⁾ は低温に於ては僅かではあるがある程度のエントロピーを持つてゐる. 若し氷に於ける H₂O 分子がある一定の方法で整然と配列して unique な結晶形をつくつてゐるならば, Bernal 及び Fowler⁴⁰⁾ の考への如く, 殘餘のエントロピーは消失す可きである. 今茲で二つの水素原子は四つの周囲にある酸素原子の内の二つに向つて配列し, 唯一つの水素原子が酸素—酸素の線に沿つて位置して居り, 遠方の原子は相互作用が無いものと考へる. 而して此時數多くの configuration が考へられるが, 水分子の配列を決めるものは其の中のどれかであると考へる.

此時氷の configuration を變化せしめる因子は, H₂O 分子の廻轉, 或は O—H…O に於ける水素核の移動である. 後者の場合は一方の O より $0.99 \text{ \AA}$ の位置から水素核が移動して其の距離より $0.78 \text{ \AA}$, 即ち他方の O より $0.99 \text{ \AA}$ の處に来る事である. 約 200°K 以上の温度に於ては氷の透電恒数は水の其と略々同様で, 之は分子が或る自由度を持つて配列してゐると云ふ事を示すもので, 結晶が非分極型から configuration が變つて分極型になると云ふ事を意味する.

氷の結晶を非常に低温度にした場合多くの configuration の中ある一つのものをとる様になるが, 然しながら uniquely に決定される様なものではない. 従つて residual entropy $k \ln W$ (k は Boltzmann constant, W は結晶を構成する所の configuration の數) を保持してゐる.

扱て以下 W を計算する. 氷の一モルの中には $2N$ の水素核があるとする. 若し水素核が

O—O 軸に沿つて O O 間の二つの位置を任意にとり得るものとすれば configuration の数は 2^{2N} である。

然しながら之等の多くは其々の酸素原子が二つの水素原子に聯結してゐると云ふ條件によつて規定される。今特別な酸素原子と四つの周囲の水素核を考へる。之の OH₄ group には十六の配列がある。即ち一つは四つの水素核が皆酸素原子に對して近距離の位置にあつてイオン (H₄O)⁺⁺ に相當するものと、四つの (H₃O)⁺ に相當する形と、六つの H₂O と、四つの (OH)⁻ と最後に一つの O⁻ である。

酸素原子に強く結合してゐる水素核は之内で 6/16 即ち 3/8 である。即ち十六の configuration の内で 3/8 が考へた酸素原子に就て適當してゐる。故に

$$W = 2^{2N} (3/8)^N = (3/2)^N$$

となり氷の residual entropy は

$$k \ln (3/2)^N = k \ln 3/2 = 0.806 \text{ cal./mol.}$$

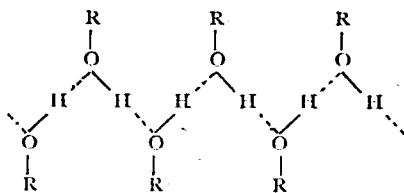
となる。實測定は 0.82 cal/mol で理論値と良く一致してゐる。故に水素核が非對稱的に O O 間に位置してゐる Hydrogen Bond を含む構造が正しいものであると云ふ考へは妥當である。

氷及び水のラマンスペクトルの研究より Cross, Burnham, Leighton⁵⁰⁾ は -183°C に於ては氷は事實上完全なる結晶配列 (各分子に四つの Hydrogen Bond を生成) を示してゐるが、融點附近に於ては各分子群に就て三つ或は二つの Hydrogen Bond に減少する事を示してゐる。溫度上昇と共に氷の Hydrogen Bond は破壊され、40°C になると、完全な構造配列を持つ氷の 1/2 の Hydrogen Bond を持つ様な状態になる。

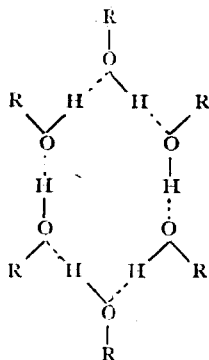
氷の昇華熱は 12.2 Kcal/mol であり、その約 1/4 が通常の van der Waals 力によるものであるから、残り 9 Kcal/mol は即ち Hydrogen Bond の脱離によるものである事を示してゐる。故に氷の O—H...O Bond のエネルギーとして 4.5 Kcal/mol の値が得られる。氷の融解熱が 1.44 Kcal/mol と云ふ小さい値を示すのは融解に際して、其の溫度では氷の中の約 15% の Hydrogen Bond が破壊されるだけであるからである。過酸化水素の昇華熱は 14.1 Kcal/mol であり此の物質に就ての van der Waals の引力のエネルギー 5 Kcal/mol を差引いて補正すると、氷の場合に於けると同様 4.5 Kcal/mol の値を O—H...O Bond のエネルギーとして得られる。

メチル—及びエチルアルコールの昇華熱は其々 9.8 及び 11.2 Kcal/mol であり、之等の物質の van der Waals 力のエネルギー 3.5 及び 5.0 Kcal/mol を差引くと、約 6.2 Kcal/mol がアルコールの Hydrogen Bond のエネルギーとして得られる。即ちアルコールの Hydrogen Bond は氷或は水に於ける其よりも稍々強い事を示してゐる。事實アルコールに於ける O—H...O 距離は 2.70 Å⁴⁰⁾ で水の 2.76 Å よりも少しく小である。

アルコールの結晶は Hydrogen Bond によつて重合體をつくり鎖狀或は環狀になつてゐると考へられる⁴²⁾。



(ROH)_n であれば次の構造が安定であると考へられる。



アルコールの結晶が熔融する際には之等の鎖状或は環状の分子群に於ける Hydrogen Bond が全部脱壊する事は必要がないのである。例へば $(\text{ROH})_n$ の環状構造を持つてゐるものゝ如きは熔融に際してもエネルギーの損失といふものは殆ど無いのである。斯の如く考へるとアルコールの融解熱或は融點は變則性が少い事が理解出来る。然しながら蒸發熱及び沸點は Hydrogen Bond の影響を非常に受けて變則性が大きい。結局アルコールは Bond の考へから云ふと温度の廣範圍に於て液状が安定であると云ふ事が解る。今エチルアルコールと其の異性體の dimethyl ether に就て比較すると下表の如くなつてゐる。

固態及び液態アモニアに於ける Hydrogen Bond は氷或は水の其よりも次の理由によつて結合力が弱い。即ち N-H Bond の ionic な

第 二 表

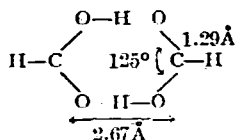
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	差
融 點	-112°C	-138°C	26°C
融 解 熱	1.15 Kcal/mol	0.95 Kcal/mol	0.20 Kcal/mol
沸 點	78°C	-24°C	102°C
蒸 發 熱	10.19 Kcal/mol	4.45 Kcal/mol	5.74 Kcal/mol

性質が少い事云ひ換へれば Hydrogen Bond 生成能力が少い事である。アモニアの結晶⁴⁹⁾に於て各々の N 原子は六つの隣接原子に $3.38 \text{ \AA}$ の距離を持つてゐる。此の距離は相當長く、弱い $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ Bond を示すものであり、Hydrogen Bond の稍々強い NH_4N_3 に於ては $2.94 \sim 2.99 \text{ \AA}$ を示してゐる。アモニアの昇華熱は 6.5 Kcal/mol で之から此の物質の van der Waals 力のエネルギー 2.6 Kcal/mol を用ひて補正すると、 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ Bond のエネルギーは約 1.3 Kcal/mol である。

(4) カルボキシル酸其他

水の Hydrogen Bond は高温度の氣相に於て重合分子をつくる程強いものではない。COOH 群の O 原子は然しながら非常に強い Hydrogen Bond をつくり例へば蟻酸や醋酸は安全な二重合分子 (dimer) を生成する。

蟻酸の二重合分子としての構造は電子廻折法によつて調査された結果によると⁴⁹⁾、

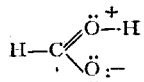


である。蟻酸の $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 距離は $2.67 \text{ \AA}$ であり氷の $2.76 \text{ \AA}$ よりも小であつて、之が強い

Hydrogen Bond をつくる事が理解される. 蟻酸の heat of dimerization⁴¹⁾ は 14.12 Kcal/mol であるから, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 結合エネルギーは 7.06 Kcal/mol である. 醋酸に就ては Hydrogen Bond エネルギーは 8.2 Kcal/mol である⁴²⁾. 之等の値は氷の値よりも約 50% 大である.

醋酸の二重合體に於て $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ の H 原子の近距離の O 原子に対する距離は $1.075 \pm 0.015 \text{ \AA}$ ⁴³⁾ で氷の $0.99 \text{ \AA}$ よりも大である.

カルボキシル酸の Hydrogen Bond の強さの増加と云ふ事は次の如くにして考へられる. 即ち分子が

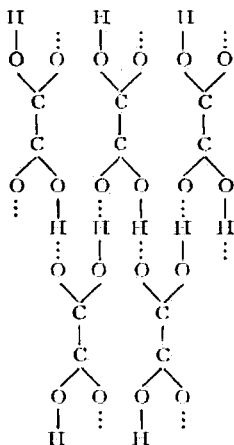


と共鳴する結果 O 原子に對して全體として正の電荷を與へ,

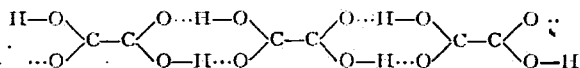
$\text{O}-\text{H}$ 結合のイオンの性質を増加せしめて H 原子の正電荷を増加せしめるのである.

一般に unsymmetrical の Hydrogen Bond, $\text{A}-\text{H}\cdots\text{B}$ の強さは A の全體としての正電荷の増加に比例し又 B の負電荷の増加に比例すると云ふ通則性がある.

次に蟻酸は Hydrogen Bond の爲に興味ある舉動をなし, 結晶形の二つの型⁴⁴⁾ の内 α 型は Hydrogen Bond によつて一つの層をなして下記の如くなつてゐる.



又 β 型は鎖狀の構造をなし



の如くなつてゐる. $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 距離は兩者を通じて約 $2.6 \text{ \AA}$ である.

以上は我々が日常接する種々の物質の分子間の Hydrogen Bond に就て述べた. 尙此の外に有機物質には多種多様の Hydrogen Bond があり, 特に分子量の大きい有機物質には分子内の Hydrogen Bond が存在してゐる事は分光學的な研究から明らかにされてゐる所である.

【VI】 總 括

現在迄に明らかにされてゐる分子間 Hydrogen Bond の種類と Bond のエネルギーと $\text{A}-\text{H}\cdots\text{B}$ の距離 (分子間距離) を第三表に示して此の稿を終り度いと思ふ. 表を觀て直ちに解る事は F, O, N, Cl の順に水素結合能力が弱くなつてゐる事である. 又 Bond エネルギーが大になるにつれて $\text{A}-\text{H}\cdots\text{B}$ の距離が小になると云ふ事も通則性の一つである.

第 三 表

Hydrogen Bond エネルギー値

結 合*	物 質	結合エネルギー
F—H—F	H_6F_6	6.7 kcal/mole
O—H...O	$\text{H}_2\text{O}(\text{ice}), \text{H}_2\text{O}_2$	4.5
	$\text{CH}_3\text{OH}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	6.2
	$(\text{HCOOH})_2$	7.06
	$(\text{CH}_3\text{COOH})_2$	8.2
C—H...N	$(\text{HCN})_2$	3.28
	$(\text{HCN})_3$	4.36
N—H...N	NH_3	1.3
N—H...F	NH_4F	5
O—H...Cl	$\text{o-C}_3\text{H}_6\text{OHCl}(\text{g})$	3.9

A—H...B 分子間距離値

結 合	物 質	実測 A—H...B 距離
F—H—F	KHF_2	2.26 Å
O—H...O	H_2O	2.76
	$(\text{HCOOH})_2$	2.67
	KH_2PO_4	2.54
	$(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$	2.60
	NaHCO_3	2.55
	H_3BO_3	2.71
	Pentaerythritol, $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$	2.70
	Resorcinol, $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	2.70
	Oxalic acid, α 及び β	2.6
	Diaspore, AlHO_2	2.70
	Lepidocrocite, $\text{FeO}(\text{OH})$	2.71
N—H...N	NH_3	3.38
	NH_4N_3	2.98
N—H...F	NH_4F	2.63
	NH_4HF_2	2.82
N—H...O	Urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	2.98, 3.03
	Diketopiperazine	2.85
	Glycine	2.76, 2.88

第三表に於ける数値は L. Pauling 著 "The Nature of the Chemical Bond" より採用したものである。

* —H—にて示した結合は水素核より両側の原子に至る距離の等しいもので(非化水素の Hydrogen Bond),
—H...にて示した結合は水素核より両側の原子に至る距離の等しくないもので、点線にて示した距離が實
線にて示した距離よりも長いと云ふ事を表はす。

文

献

- 1) T. S. Moore & T. F. Winmill, *J. Chem. Soc.*, 101, 1635, (1912).
- 2) P. Pfeiffer, *Ann.* 398, 137 (1913).
- 3) W. M. Latimer & W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.*, 42, 1419 (1920).
- 4) M. L. Huggins, *Phys. Rev.*, 18, 333 (1921); 19, 346 (1922).
- 5) E. N. Lassettre, *Chem. Rev.*, 20, 259 (1937).
- 6) J. M. Robertson, *Science Progress*, 33, 663 (1939).
- 7) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," p. 264 (1939).
- 8) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 1367 (1931).
- 9) C. P. Smyth, E. W. Engel & E. B. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 1736 (1929).
- 10) M. L. Huggins, *J. Phys. Chem.*, 40, 723 (1936).
- 11) 萩原篤太郎, 本誌 11, 128 (昭和 12).
- 12) F. Paneth, "Radio-Elements as Indicators," New York, (1928).
- 13) W. D. Kumler, *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 600 (1929).
- 14) S. Glasstone, *Trans. Farad. Soc.*, 33, 200 (1937).
- 15) D. B. McLeod & F. J. Wilson, *Trans. Farad. Soc.*, 31, 596 (1935).
- 16) G. F. Zellhoefer, M. J. Copley, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1343 (1938).
- 17) G. F. Zellhoefer & M. J. Copley, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1343 (1938).
- 18) J. H. Hildebrand, *Science* 83, 21 (1936).
- 19) N. V. Sidgwick, "Electronic Theory of Valency," p. 139 (1927).
- 20) Robertson & Ubbelohde, *Proc. Roy. Soc., [A]*, 167, 122 (1938).
- 21) Llewellyn, Cox & Goodwin, *J. Chem. Soc.*, 883 (1937).
- 22) Robertson & Woodward, *J. Chem. Soc.*, 1817 (1936).
- 23) Bernal & Megaw, *Proc. Roy. Soc., [A]*, 151, 384 (1935).
- 24) Zachariasen, *J. Chem. Phys.*, 1, 634 (1933).
- 25) West, *Z. Krist.* 74, 306 (1936).
- 26) Bozorth, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 2128 (1923).
- 27) Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1195 (1936).
- 28) F. Rinne, H. Heuschel & J. Leonhardt, *Z. Krist.* 58, 629 (1923); C. Anderson & O. Hassel, *Z. physik. Chem.*, 123, 151 (1926).
- 29) R. M. Bozorth, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 2128 (1923).
- 30) L. Pauling, *Z. Krist.*, 85, 380 (1933).
- 31) L. Pauling, *Proc. Roy. Soc., [A]*, 114, 181 (1927).
- 32) J. H. Simons & J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 2183 (1924).
- 33) G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 1431 (1934).
- 34) S. H. Bauer, J. Y. Beach & J. H. Simons, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 19 (1939).
- 35) L. K. Frevel, *Z. Krist.*, 94, 197 (1936).
- 36) J. Sherman, *Chem. Rev.*, 11, 93 (1932).
- 37) P. C. Cross, J. Burnham & P. A. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1134 (1937).
- 38) W. F. Giaque & M. Ashley, *Phys. Rev.*, 43, 81 (1933); W. F. Giaque & J. W. Stout, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1144 (1936).
- 39) E. A. Long & J. D. Kemp, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1829 (1936).
- 40) J. D. Bernal & R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, 1, 515 (1933).
- 41) G. G. Harvey, *J. Chem. Phys.*, 6, 111 (1938).
- 42) W. C. Pierce & D. P. Mac Millan, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 779 (1938).
- 43) L. Pauling & L. O. Brockway, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 20, 336 (1934).
- 44) A. S. Coolidge, *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 2166 (1928).
- 45) F. H. Mac Dougall, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 2585 (1936).
- 46) R. C. Herman & R. Hofstadter, *Phys. Rev.*, 53, 940 (1938); *J. Chem. Phys.*, 6, 534 (1938).
- 47) S. B. Hendricks, *Z. Krist.*, 91, 48 (1935).