

シュウ酸水素ヒドラジニウムの相転移 ——極めて短い水素結合をもつ系——

OHグループの近くにO, N, F, Clなどの負電荷を帯びた原子があると、正に帯電した水素原子（あるいは陽子）が負に帯電した酸素などをその両側に引きつけることによってエネルギーの低い原子配置が実現されます。これは極めて一般的な現象として水素結合の名で知られ、重要な分子間相互作用のひとつです。

近年X線と中性子線回折の方法が発達して水素結合（特にO—H…O）について詳しい研究結果が得られています。結晶中の水素結合について、O—H距離とO…O距離、および結晶学的対称要素の有無が水素結合を特徴づける重要な性質です。O—H距離は0.09～0.11 nm程度に多数の例が知られ、またO—O距離は0.25～0.28 nm程度です。つぎに対称性ですが、O—O軸の中心に対称心があるか、O—O軸に直交する2回対称軸もしくは鏡映面がある場合と、そのような対称要素がない場合が考えられます。

ここでとりあげたシュウ酸水素ヒドラジニウム、Hydrazinium Hydrogen Oxalate (HYHOX), は $\text{NH}_3\text{-NH}_2\cdot\text{H}(\text{CO}_2)_2$ で表される結晶です。化学式から理解されるように、炭素を除いてすべて水素結合に関与する原子から成っており、実際それらはN—H…O, N—H…NおよびO—H—Oの水素結合を形成します。とりわけ興味深いのはO—H—O水素結合で、2塩基酸であるシュウ酸の一方の水素がそのまま残った酸性の水素結合です。X線回折による極めて詳しい研究があり、それによるとO—Oの中心に対称心があります。O—O距離は0.2457nmと非常に短くO—O水素結合で見られる結合距離の下限にあります[J. O. Thomas, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 29, 1767(1973)]。対称心がO—Oの中心にあることは言いかえると、水素原子がO—Oの中心にあるか、O—Oの中心をはさんでその両側に対称的に分布（もちろん水素原子は分割できませんから統計的に

あるいは無秩序にという意味ですが）しているかのいずれかということになります。第3の可能性として量子力学的に等確率でという場合も考えられ、これは後で論じます。X線回折から

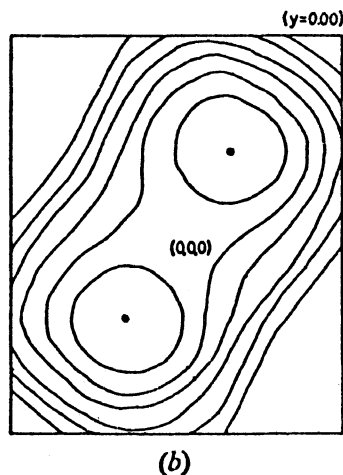


Fig. 1 Double peak electronic distribution associated with the short hydrogen-bond in HYHOX. The peaks are separated by 0.104 nm. J. O. Thomas(1973).

得られた電子分布は図1に示すように水素のピークと思われるものが2つあり、第2番目の可能性に合います。しかし、これに対して電子分布の極大はプロトンの位置と一致しないという可能性が指摘されています。また中性子回折ではプロトンはO—Oの中心にラグビーボール状に分布しています。この分布は真の単一分布とも、2つのピークの重ね合せともとれます[J. O. Thomas and R. Liminga, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 34, 3684(1978)]。

さて、この2つのちがいは原理的には極めて明瞭です。前者のエントロピーが零であるに対して、後者(重ね合せ)のエントロピーは $R \ln 2 = 5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であるからです。そして低温において、水素原子は2つの位置のいずれかに落ちつくことが熱力学第三法則にもとづいて期

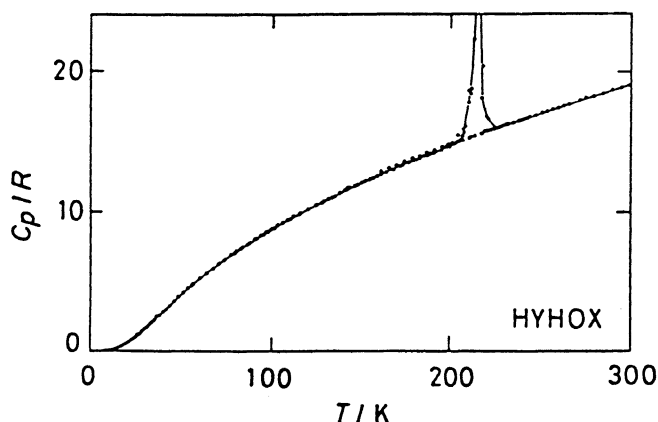


Fig. 2 Heat capacity of HYHOX.

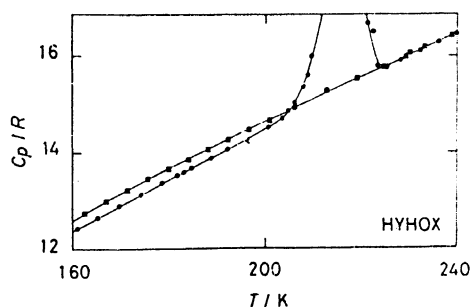


Fig. 3 Heat capacity of the stable and supercooled phases of HYHOX.

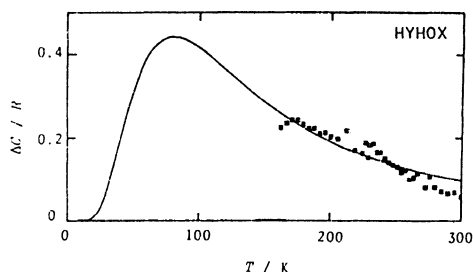


Fig. 4 Excess heat capacity of HYHOX and the best-fit Schottky function.

待されます。他方、真の対称水素結合ではこのような相転移は期待されません。

HYHOXの熱容量を図2に示します。217.6 Kに相転移によるピークがあり、その転移エントロピーは $4.18 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ です。この値は $R \ln 2$ よりすこし小さいですが、秩序-無秩序変

化によるものと考えて良い大きさです。従ってHYHOXのO-H-O水素結合は真の対称形ではなく、統計構造をもつと考えるのが妥当です。ひとつ予想外の結果として、高温相が著しく過冷却し、かつその熱容量が低温相の値よりかなり大きいということがあります(図3)。柔粘結晶ではこのような例が多くありますが、HYHOXのように強く水素結合した結晶では非常に考えにくいことです。過剰熱容量をショットキー関

数と比較して、図4のような結果を得、そのエネルギー単位は $135 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ と決定されました。0.2457 nmという短い水素結合距離から考えて、プロントのエネルギー単位がトンネル分裂をするという可能性があり、 135 cm^{-1} はその分裂巾と考えることができます。重水素化合物の結晶構造が異なるという実験結果から量子効果の役割は十分考えられることです。しかし、他方ではシュウ酸イオンはHYHOX中で一次元鎖をなしています。一次元鎖上の秩序-無秩序変化はちょうどショットキー効果と同じ熱容量を与えます。その場合、 135 cm^{-1} は隣り合う水素結合の相互作用と見なされます。従って過剰熱容量はトンネル効果と一次元鎖のいずれでも理解できます。

HYHOXよりすこし短い0.2437 nmというO-O距離をもつマレイン酸水素イオンの分子内水素結合は、実験的に真の対称形水素結合ということになっていますが、ab initio 計算では非対称形の方が安定だという結果が得られています。その他にも短い水素結合系について未解決の(そして極低温で実験することによって解決するような)問題が沢山あり、今後とりあげる予定です。

参考文献

T. Matsuo and H. Suga, *Thermochim. Acta*, in press (1986).