

## 短い水素結合系 —マレイン酸水素カリウムとフマル酸水素カリウム—

水素結合の性質は、これまでいろいろな物質について研究されています。なぜなら、水素結合はその物質に構造的、分光的、熱的、および誘電的に興味深い性質をもたらすからです。特に  $O-H\cdots O$  型水素結合については数多くの例が知られており、その  $O\cdots O$  距離は通常  $0.24-0.28$  nm 程度です。この水素結合を結晶学的な対称性という観点から分類すると、 $O\cdots O$  の中央に対称心、2 回対称軸もしくは鏡映面といった対称要素が存在する対称水素結合と、そのような対称要素が無い非対称水素結合の 2 種類に分けられます。この二つは、結晶構造解析によって、はっきりと区別することができます。更に、ポテンシャルの形を考え合わせると、 $O-H\cdots O$  型水素結合は図 1 に示すように 4 種類に分類されます。 $O\cdots O$  距離が  $0.26$  nm より長い水素結合の場合、対称であればほとんど確実にポテンシャルは双極小型(図 1・右上)になっており、プロトンは二つの安定位置に等確率で分布しています(例：六方晶氷、 $O\cdots O$   $0.276$  nm)。一

方、 $O\cdots O$  距離が  $0.25$  nm より短い対称水素結合においては、ポテンシャルが双極小型のもの(図 1・右上)と単極小型のもの(図 1・左上)、つまりプロトンに無秩序があるものと無いものは、構造解析からは区別し難い、とされています。その理由としては、回折実験の分類能の限界、熱振動の影響、そして水素原子については X 線回折から得られる電子分布のピークが核の位置と一致しないこと、などが考えられます。

しかしこの二つの違いは、低温において明瞭となる可能性があります。プロトンに無秩序が無いもののエントロピーが零であるのに対して、無秩序があるものは  $R \ln 2 = 5.763 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  のエントロピーを持つからです。このような結晶は低温において、プロトンが二つの安定位置のいずれかに落ち着く、つまりプロトンの秩序化を伴った相転移を起こすことが、熱力学第三法則から期待されます。しかし、プロトンが  $O\cdots O$  の中心にある水素結合系では、このような相転移は期待されません。

ここでとりあげたマレイン酸水素カリウム Potassium Hydrogen Maleate (KHM) (*cis*-)  $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOK}$  は、非常に短い分子内水素結合を持っています ( $O\cdots O$   $0.2437$  nm)。中性子および X 線構造解析から、KHM の水素結合は  $O\cdots O$  を垂直に二等分する鏡映面を持っ

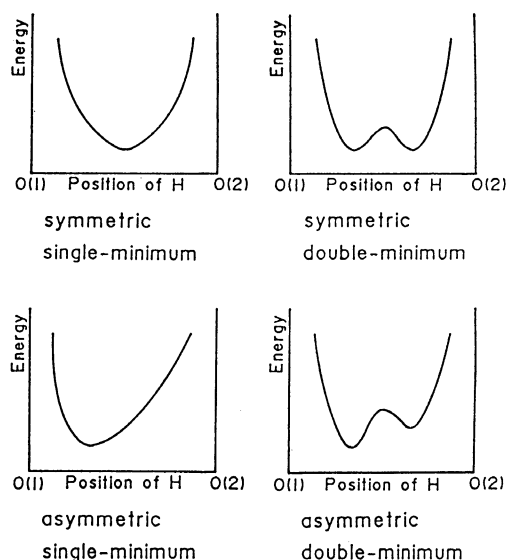


Fig. 1 Potential energy curves in an  $O(1)-H-O(2)$  hydrogen bond system.

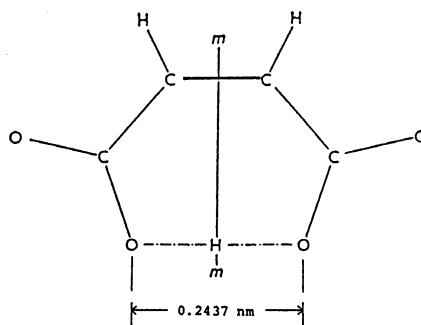


Fig. 2 Molecular structure of a hydrogen maleate ion in the potassium salt.

ていることが知られており、水素結合上の原子核及び電子の分布は、プロトンが $O\cdots O$ の中央に位置していることを示唆しました(図2)。しかし、ラジオ波およびマイクロ波領域における誘電分散も報告されており、プロトンが鏡映面に関して対称な二つの安定位置を持っている可能性も否定できません。この水素結合上のプロトンに無秩序があるかどうかを明らかにするため、KHMの熱容量を測定しました。

一方、KHMの幾何異性体に当たるフマル酸水素カリウム Potassium Hydrogen Fumarate (KHF) (*trans*-)  $HOOC-CH=CH-COOK$  では、水素結合( $O\cdots O$  0.247 nm)は非対称であり、この物質はKHMの熱容量の解析結果を議論する上で、重要な参照物質となることが期待されます。よってKHFについても、熱容量測定を行い、その結果をKHMと比較しました。

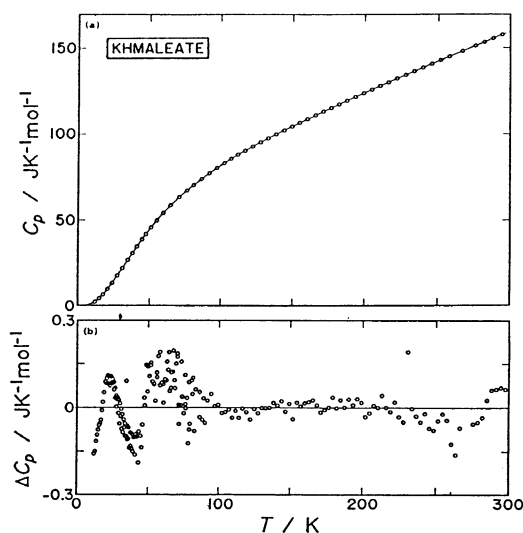


Fig. 3 (a) Heat capacity of potassium hydrogen maleate (KHM) and the best-fit vibrational heat capacity curve. (b) Deviation of the measured heat capacity from the calculated value for potassium hydrogen maleate (KHM).

熱容量のフィッティングを行ったところ、図3と図4に示すように実測値をよく再現することができました。KHMの熱容量が、非対称水素結合を持つKHFと同様に分子振動による寄与だけで表現することができたことから、KHMの水素結合上のプロトンに無秩序はなく、プロトンは $O\cdots O$ の中央に位置している、と考えられます。

しかし、孤立したマレイン酸水素イオン( $HM^-$ )では、プロトンが $O\cdots O$ の中心から0.0225 nm離れた位置を占める構造の方がより安定であることが、*ab initio*計算から指摘されています。またカルシウム塩、マグネシウム塩などでは $HM^-$ は非対称構造をとっています。よって、KHM中で $HM^-$ の水素結合上のプロトンが $O\cdots O$ の中央に位置しているのは、周囲のイオンとの相互作用の結果であることが考えられ、今後この結晶場の影響を調べる予定です。

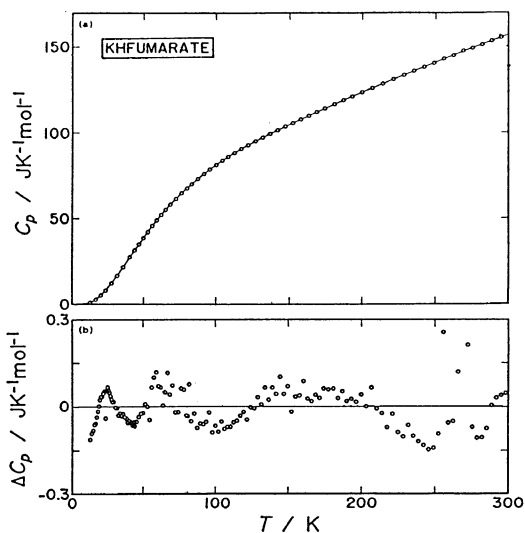


Fig. 4 (a) Heat capacity of potassium hydrogen fumarate (KHF) and the best-fit vibrational heat capacity curve. (b) Deviation of the measured heat capacity from the calculated value for potassium hydrogen fumarate (KHF).

図3(a)と図4(a)にKHMとKHFの熱容量を示します。13–300 Kにおいて両者とも熱異常は観測されませんでした。KHMでは*ab initio*計算により求められた分子内振動の振動数を、KHFでは室温における赤外スペクトルの測定結果を用い、デ바이関数とアインシュタイン関数による

## 参考文献

深井真理, 松尾隆祐, 菅 宏, 第23回熱測定討論会(広島), 3215B(1987).

M. Fukai, T. Matsuo and H. Suga, *J. Chem. Thermodyn.*, **20**, 1337(1988).