

2P-043

## 分子間二重水素結合鎖を持つ 4-amino-6-oxopyrimidine 結晶の振動分光

(九大院・理<sup>1</sup>, 千葉工大・工<sup>2</sup>, 九大・先端研<sup>3</sup>)

大山 佳寿子<sup>1</sup>, 山本 典史<sup>2</sup>, 五島 健太<sup>3</sup>, 新名主 輝男<sup>3</sup>, 関谷 博<sup>1</sup>

### Vibrational spectroscopy of 4-amino-6-oxopyrimidine crystals having intermolecular double hydrogen bond chains

(Fac. of Sci., Kyushu Univ.<sup>1</sup>, Chiba Inst. of Tech.<sup>2</sup>, IMCE, Kyushu Univ.<sup>3</sup>)

Kazuko Oyama<sup>1</sup>, Norifumi Yamamoto<sup>2</sup>, Kenta Goto<sup>3</sup>, Teruo Shinmyozu<sup>3</sup>, Hiroshi Sekiya<sup>1</sup>

【序】水素結合ネットワークを持つ有機結晶においては分子振動に集団的な効果が現れることが期待される。しかし、有機結晶の分子振動の集団効果については殆ど未解明である。本研究では、分子間二重水素結合鎖を有する 4-amino-6-oxopyrimidine 結晶（無水物）と水和物を脱水した結晶（脱水和物結晶）が多形の関係になることを利用し、分子パッキングの違いが分子振動に及ぼす効果について調査した。

【実験】4-amino-6-oxopyrimidine結晶（無水物）とその水和物結晶を再結晶によって作成した。脱水和物の結晶は水和物結晶を30°Cに加熱することによって得た。無水物結晶と脱水和物結晶が多形の関係となっていることをXRD-DSCを用いて確認した。これらの結晶のATR FT-IRスペクトルと顕微ラマンスペクトルの測定を行い、振動パターンの違いについて比較した。単量体と結晶のIRスペクトルのシミュレーションを、それぞれ DFT (B3LYP/6-31++G\*\*) 計算と ab initio MD 計算を用いて行った。

【結果・考察】 図 1 に 4-amino-6-oxopyrimidine 無水物結晶中の分子間水素結合を示す。Donor である H 原子は Acceptor である N 原子または O 原子と水素結合し、分子間二重水素結合鎖を形成する。また、アミノ基の H 原子と O 原子は、隣接する分子鎖と分子間水素結合を形成する。水和物結晶においては、無水物結晶と同様に、分子間二重水素結合鎖を形成し、さらに隣接する水分子鎖と分子間水素結合を形成する。

図 2 に 4-amino-6-oxopyrimidine の無水物、水和物、および脱水和物の結晶の IR スペクトルを示す。水和物結晶の振動バンドは無水物結晶の振動バンドからシフトしている。しかしながら、水和物を脱水した結晶の殆どの振動バンドの位置が無水物の振動バンドと一致しているだけでなく、振動パターンも一致している。また、無水物結晶と脱水和物結晶の低振動領域（50–200  $\text{cm}^{-1}$ ）のラマンスペクトルのパターンが殆ど一致している。

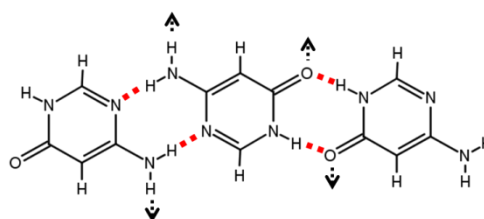


図 1 4-amino-6-oxopyrimidine 無水物結晶中の分子間水素結合

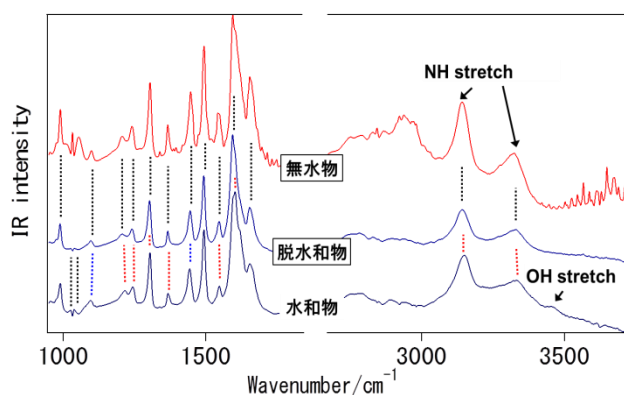


図 2 4-amino-6-oxopyrimidine 無水物、水和物、および脱水和物の結晶の IR スペクトル

図3において無水物結晶のIRスペクトルと ab initio MD 計算によるIRスペクトル, 単量体の DFT 計算によるIRスペクトルを示した. DFT 計算は東京農工大中田研究室で測定された低温 Ar マトリックス (10K) 中のIRスペクトルを再現する. DFT 計算による振動バンドに比べて無水物結晶の振動バンドは全体的にレッドシフトしている. これは, 結晶における分子振動が分子間相互作用の強い影響を受けていることを示している. ab initio MD 計算によるIRスペクトルは骨格振動領域に観測された振動パターンを良く再現しており, 結晶の周期構造が振動パターンを決定していることを示唆している. 一方, 結晶構造が異なるにも拘わらず, 無水物結晶と脱水和物結晶の振動構造が一致することは, 二つの結晶に共通な分子間相互作用が分子振動を支配していることを示している.

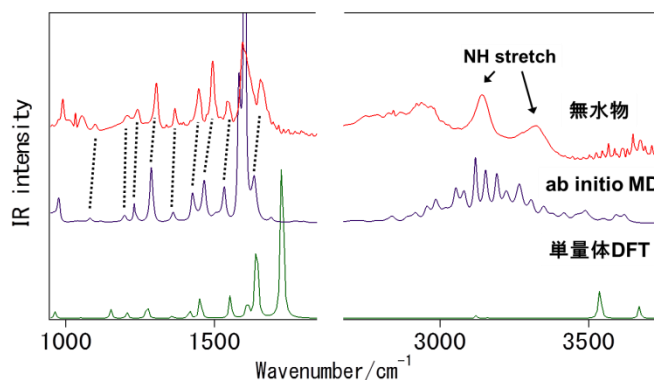


図3 無水物結晶のIRスペクトル及び単量体DFT・ab initio MDによるシミュレーション

図4の無水物結晶と脱水和物結晶の結晶構造からどのような周期構造が分子振動に大きな影響を及ぼしているかについて考察した. 無水物結晶 ( $P2_1/n$ ) 中の分子間二重水素結合鎖を, それぞれ A 鎖 ( $11\bar{2}$ ), B 鎖 ( $\bar{1}12$ ) と定義する. 水和物結晶 ( $P\bar{1}$ ) 中の分子間二重水素結合鎖を A 鎖 ( $989$ ), 水分子鎖を W 鎖 ( $010$ ) と定義する. A-B 鎖, A-W 鎖間はそれぞれ水素結合によって繋がっている. また, 同一方向の分子鎖は  $\pi$ - $\pi$ スタッキングを形成している. (a)と(c)は, 多形の関係にある. 結晶中における分子間振動は, 主に水素結合と  $\pi$ - $\pi$ 相互作用による影響を受けると考えられる. (a)と(c)で共通の分子間相互作用は分子間二重水素結合鎖と平行なピリミジン環に働く  $\pi$ - $\pi$ 相互作用である. 無水物結晶と脱水和物結晶のIRスペクトルが一致することは, A-B 鎖間の水素結合と隣接する  $\pi$ - $\pi$ スタック間の相互作用の分子振動への影響が小さいことを示している. また, 重水素置換した際のIRスペクトルのシフトから, 分子間二重水素結合が分子の面内振動に大きな影響を与えていることが分かった. したがって, A 鎖あるいは B 鎖の分子間二重水素結合鎖が分子振動を支配していると結論した.

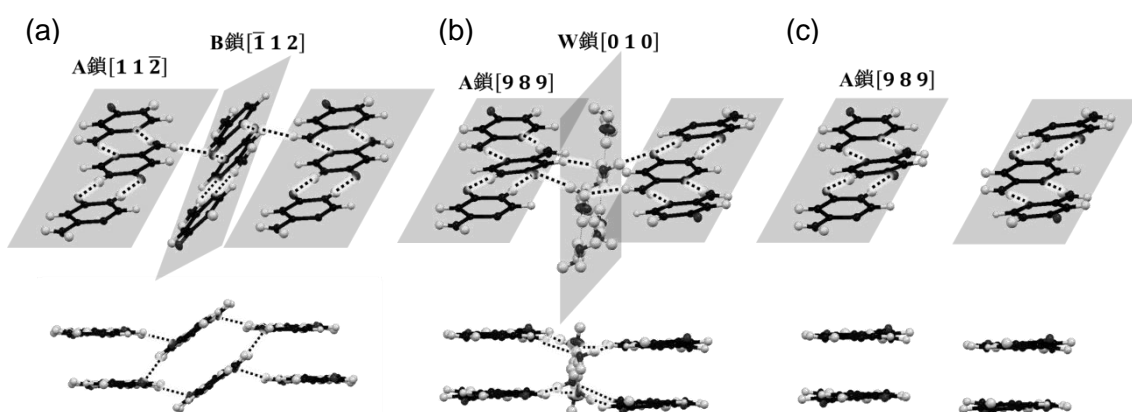


図4 (a)無水物結晶, (b)水和物結晶, (c)脱水和物結晶の周期構造