

3P044

分子間二重水素結合リボンが分子振動を支配する特異な有機結晶の赤外分光

(九大院理・九大先導研・千葉工大・東京農工大院BASE)

○大山 佳寿子・五島 健太・新名主 輝男・山本 典史・中田 宗隆・関谷 博

Infrared spectroscopy of specific organic crystals : Intermolecular double-hydrogen bond ribbons dominate molecular vibrations

(Fac. of Sci., Kyushu Univ.¹, IMCE, Kyushu Univ.², Chiba Inst. of Tech.³, BASE, Tokyo Agri. and Tech. Univ.⁴) ○Kazuko Oyama¹, Kenta Goto², Teruo Shinmyozu², Norifumi Yamamoto³, Munetaka Nakata⁴, Hiroshi Sekiya¹

【序】有機結晶においては、規則的に配列された大多数の分子による集団的な効果が現れることが期待される。しかし、有機結晶の集団効果について分子振動の観点からは殆ど未解明である。水素結合やファンデルワールス相互作用が三次元的に働く有機結晶中では、分子間相互作用と分子振動の関係について調査することは難しい。そのため、シンプルな分子間相互作用が働く系を選択する必要がある。本研究では、分子間二重水素結合リボン(図1)を有する4-amino-6-oxypyrimidine (4A6Opym) 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、分子間相互作用が分子振動に及ぼす効果について調査した。

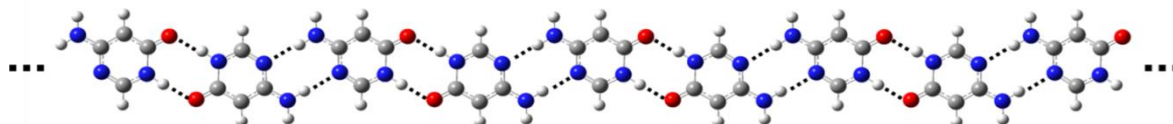


図1 4A6Opym 結晶中の分子間二重水素結合リボン

【実験】4A6Opym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40°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スペクトルの測定を行い、振動パターンの違いについて比較した。また、誘導体である4-isobutylamino-6-oxypyrimidine (4iBuA6Opym) 結晶(無水物)と水和物を脱水した結晶(脱水和物結晶)のATR FT-IRスペクトルを測定した。さらに、観測された4A6OpymのIRパターンを支配する分子数について調査するため、 $(4A6Opym)_n$ ($n=1-11$)の分子間二重水素結合によって繋がった分子クラスターの理論的なIRスペクトルと実測のIRスペクトルの比較を行った。ab initio MD計算による理論スペクトルとDFT計算(B3LYP/6-31G**)による $(4A6Opym)_n$ ($n=1-11$)の理論スペクトルを得た。

【結果・考察】図2に4A6Opymとその誘導体4iBuA6OpymのIRスペクトルを示す。4A6Opymでは800-3500 cm^{-1} 領域の無水物と脱水和物の赤外スペクトルが一致するが、4iBuA6Opymでは無水物と脱水和物の赤外スペクトルが異なった。4A6Opymの多形関係の二つの結晶形のIRスペクトルの一致より、4A6Opymの分子振動に二重水素結合リボン間の分散相互作用の

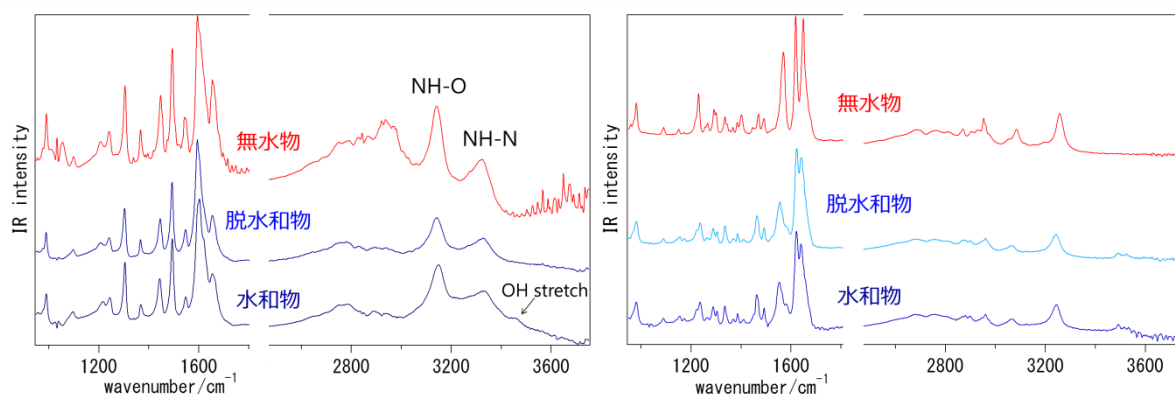


図2 4A6Opym (左) と 4iBuA6Opym (右) の IR スペクトル

影響は小さいと考えられ、分子間二重水素結合リボン (図1) 中の水素結合相互作用によって支配されていることが分かった。一方、4iBuA6Opymでは分子振動に二重水素結合リボン間の分散相互作用の影響が比較的大きいと考えられ、分子間相互作用が三次元的に働いている系であることがわかった。

一次元的な水素結合相互作用によって支配されている 4A6Opym について、IR パターンを支配する分子の数について量子化学計算を用いて調査を行った。単量体 ($n=1$) の理論スペクトルは、低温 Ar マトリックス中で観測されたモノマーの IR スペクトルを良く再現している。(4A6Opym) $_n$ ($n < 5$) の理論スペクトル中の振動パターンは、観測された結晶の IR スペクトルとは本質的に異なる。図3に (4A6Opym) $_n$ ($n=1, 3, 5, 7, 9, 11$) の IR スペクトルのシミュレーションを示す。定性的には5量体 ($n=5$) のスペクトルパターンが11量体 ($n=11$) と殆ど一致し、また、定量的には9量体 ($n=9$) のピークの位置が11量体 ($n=11$) と殆ど一致する。骨格振動領域においても分子数が増えるに従ってスペクトルパターン及びピーク位置が一定となった。

4A6Opymの分子間水素結合による電子状態への影響について調査を行った。(4A6Opym) $_n$ ($n=2-6$) の水素結合のNBO解析によって、N原子あるいはO原子の孤立電子対軌道とNHの反結合性軌道との間の電荷移動についての情報が得られた。計算された二次の摂動エネルギー $E^{(2)}$ から、分子数の増加につれて二重水素結合が徐々に等価に近づくことがわかった。

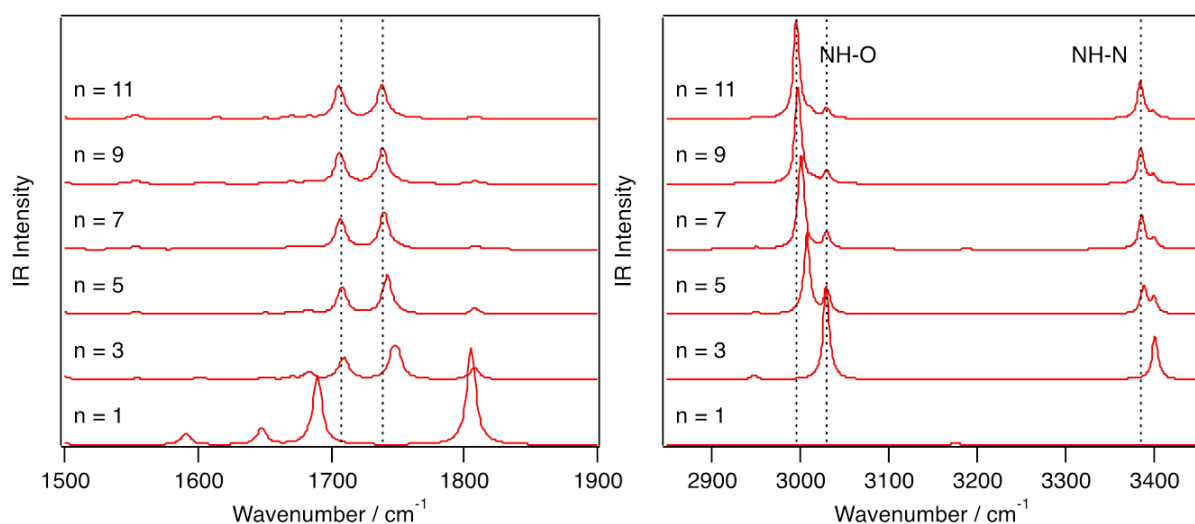


図3 4A6Opym の IR スペクトルのシミュレーション