

4D17 4-amino-6-oxopyrimidine 結晶中の二重水素結合ネットワークにおける協同効果のクラスターモデルによる研究

(九大院・理¹, 千葉工大・工², 九大・先導研³, 東京農工大院 BASE⁴)

大山 佳寿子¹, 山本 典史², 五島 健太³, 新名主 輝男³,
中田 宗隆⁴, 〇関谷 博¹

Cooperative effect on double hydrogen-bonded networks in model

4-amino-6-oxopyrimidine clusters and crystals

(Fac. of Sci., Kyushu Univ.¹, Chiba Univ. of Tech.², IMCE, Kyushu Univ.³)

Kazuko Ohyama¹, Norifumi Yamamoto², Kenta Goto³, Teruo Shinmyozu³,
Munetaka, Nakata⁴, 〇Hiroshi Sekiya¹

【序】何個の分子が集合すると分子性結晶の赤外スペクトルやラマンスペクトルになるだろうか？これは、分子クラスターの研究者にとって素朴な疑問である。最近、*ab-initio* MD計算の発展によって分子性結晶の振動スペクトルがかなり良く再現できるようになった。しかしながら、クラスター分子のサイズを増加させて、振動スペクトルをバルクに近づけるような高精度の計算を行うことは容易でない。その主な理由は、一般に、分子性結晶においては、3次元的な分子間相互作用が存在するためである。そこで、分子間相互作用を単純化するために、図1のような一次元的な強い二重水素結合ネットワークから構成されている4-amino-6-oxo-pyrimidine (AOP) とその誘導体の結晶をつくり、何個の分子が繋がると振動スペクトルが再現できるかについて、実験と理論計算によって研究した。



図1 AOPの分子構造と結晶を構成している二重水素結合鎖の構造

【実験と計算】AOP結晶（無水物）とその誘導体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加熱することによって得た。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は、それぞれDFT (B3LYP/6-31++G**) 計算を行った。

【結果と考察】APOの無水物と水和物の結晶構造は異なる。無水物のIRスペクトルと水和物結晶を脱水して得られた無水物結晶のIRスペクトルが殆ど一致することから、無水物と脱水和物の結晶が多形であることが分かった。この結果は、XRD-DSCからも確認された[1]。しかしながら、4-isobutylamino-6-oxopyrimidine (IBAOP) の無水物結晶と脱水和物結晶のIRスペクトルは一致しない。これは、IBAOPの無水物結晶と脱水和物結晶では二重水素結合鎖間の相互作用に違いがあることを示している。

4-methylamino-6-oxopyrimidine(MAOP)の無水物結晶は得られなかったが、水和物結晶と脱水物結晶のIRスペクトルは異なっていた。これらの結果から、測定した試料の中で、AOP結晶のみ、二重水素結合間の相互作用がIRスペクトルに殆ど影響しないことが明らかとなった。

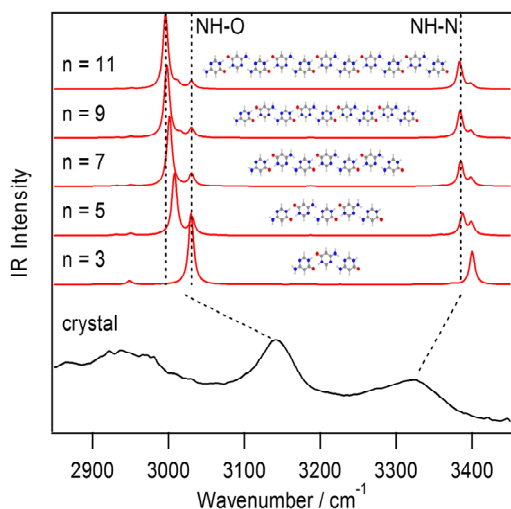


図2 AOP結晶のIRスペクトル（黒線）及び調和計算によるIRスペクトル

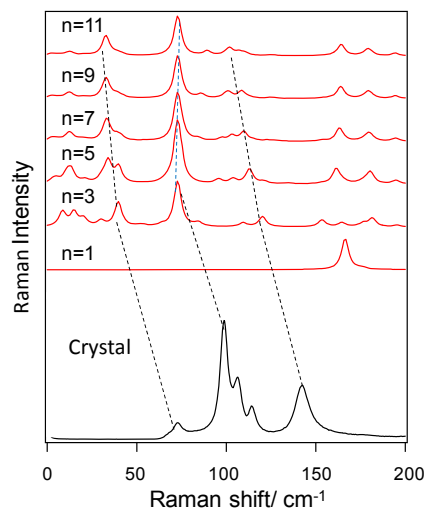


図3 AOP結晶のラマンスペクトル(黒線)及調和計算によるラマンスペクトル（赤線）

DFT (B3LYP/6-31G**) 法を用いて(AOP)_n (n=3~11)のIRスペクトルの調和計算を行い、無水物結晶のIRスペクトルと比較した（図2）。結晶のIRスペクトルにはNH···O及びNH···N分子間水素結合しているNHの伸縮振動が観測されている。NH···N水素結合とNH···O水素結合においてNH振動数が一定となる分子サイズは、それぞれn=5~7, n=9~11である。

図3にAOP無水物結晶の低振動数領域のFT-ラマンスペクトルを示した。また、(AOP)_n (n=3~11)の調和計算を行った（図3）。その結果、IRスペクトルの場合と同様に、n=9~11で振動パターンが一定となることが示された。

Natural Bond Orbital (NBO)解析によって (AOP)_n (n=3~11)のNH···N及びNH···O水素結合について、2次の摂動エネルギー ($E^{(2)}$) の値を得た。n=3~5では、対を成しているNH···NまたはNH···O水素結合の $E^{(2)}$ 値は非等価であるが、n=9~11では鎖の両端の分子が関与する水素結合を除いて、 $E^{(2)}$ 値が殆ど等価となった。一方、NH···NまたはNH···O分子間水素結合距離は、n=9~11で鎖の両端の分子が関与する水素結合を除いて殆ど等価となり、 $E^{(2)}$ 値と同様なサイズ依存性を示した。これらの結果から、協同効果により、(AOP)_nの対称性は、n=9~11で C_i に近づくことが分かった。

本研究から、(AOP)_n (n=9~11)でIRスペクトルとラマンスペクトルが一定となり、分子数10個程度の二重水素結合クラスターが、電子の非局在化と分子振動の観点から、結晶の特徴をもつことが明らかにされた。

- [1] K. Ohyama, K. Goto, T. Shinmyozu, N. Yamamoto, S. Iizumi, M. Miyagawa, M. Nakata, H. Sekiya *Chem. Phys. Lett.* **595/596**, 138 (2014).