

水素結合ネットワークをもつ分子性結晶の振動分光

(九大院理^a, 千葉工大工^b, 九大先導研^c) 大山佳寿子^a, 山本典史^b, 五島健太^c,
新名主輝男^c, 関谷 博^a

Vibrational Spectroscopy of molecular crystals composed of hydrogen bond networks

(Fac.Sci. Kyushu Univ.^a, Chiba Inst. Tech.^b Inst. Mater. Chem. & Eng. Kyushu Univ. ^c)
Kazuko Ohyama,^a Norifumi Yamamoto,^b Kenta Goto,^c Teruo Shinmyozu,^c Hiroshi Sekiya^a,

Infrared and Raman spectra of 4-amino-6-oxopyrimidine (AOP) anhydrous, hydrous, and dehydrated crystals were measured. These crystals are composed of infinite double-hydrogen (H)-bonded ribbons. IR and Raman spectra of these crystals showed that the dehydration of AOP had no significant effect on the IR and Raman spectra, indicating that intermolecular interactions between the double H-bonded ribbons are insignificant, and the molecular vibrations of AOP crystal are dominated by the infinite double-H bonding ribbons. Based on the experimental results, we have theoretically investigated the cooperative effect on the hydrogen bonds in (AOP)_n oligomers.

【緒言】「分子が何個集まると凝縮相の性質を示すか」はクラスター科学における重要な命題の一つである。本研究では、一次元的な分子間二重水素結合鎖(図1)から成る

4-amino-6-oxypyrimidine (AOP) 結晶の IR 分光を行い、何個の AOP 分子によって結晶の IR スペクトルが再現できるかについて、分子間水素結合に注目して調査した。

【実験】AOP 結晶の無水物、水和物、及び水和物を約 30°C加熱して得られた脱水和物の ATR FT-IR スペクトルの測定を行った。

【結果と考察】AOP 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結晶の IR スペクトルが殆ど

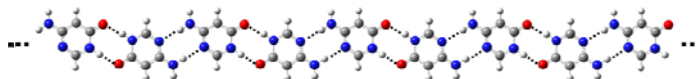


図1 AOP 結晶中の分子間二重水素結合ネットワーク

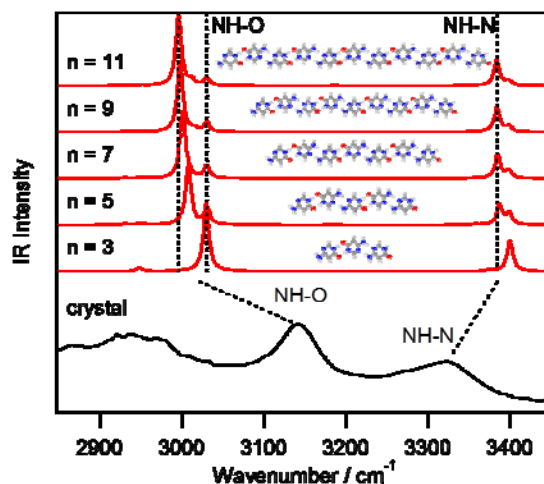


図2 AOP 結晶の IR スペクトル(黒線)及び調和計算による IR スペクトル (赤線)

一致することから、脱水和物と無水物の結晶が多形であることが分かった[1]。したがって、AOPの二重水素結合鎖間の相互作用を無視しても結晶のIRスペクトルが説明できる。この結果に基づいて、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)。計算から得られたNH...O及びNH...N分子間水素結合しているNH伸縮振動の振動数は観測値からずれている。非調和性を考慮した計算ではNH伸縮振動数は観測値に近づいた。

図2からNH...N水素結合とNH...O水素結合の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。NBO解析から(AOP)_n (n=3~11)のNH...N及びNH...O水素結合における電荷移動による2次の摂動エネルギー($E^{(2)}$)の値が得られた。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、図3に示すように、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、 $E^{(2)}$ 値が殆ど等価となり、 $E^{(2)}$ 値と同様なサイズ依存性を示すことが分かった。

本研究から、AOP結晶のIRスペクトルが(AOP)_n (n=9~11)で再現されること、及び(AOP)_n (n=9~11)が、近似的に結晶の対称性(C_i)となることが初めて明らかとなった。すなわち、電子の非局在化と分子振動の観点からは、分子数10個程度の二重水素結合クラスターが結晶の特徴を示すことが分かった。

文献

[1] K. Ohyama, K. Goto, T. Shinmyozu, N. Yamamoto, S. Iizumi, M. Miyagawa, M. Nakata, H. Sekiya, *Chem. Phys. Lett.*, **595**, 138-143 (2014).

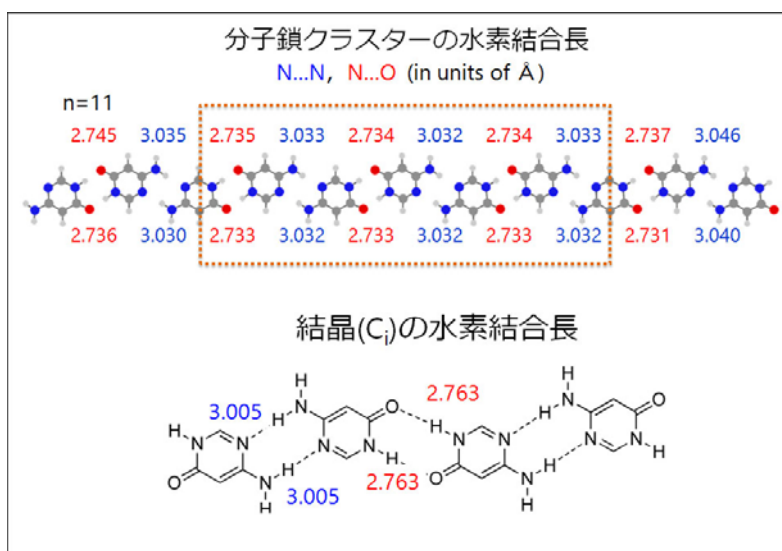


図3 (AOP)_n (n=11)クラスターの構造と分子間水素結合長 (上図)。下図は結晶中の分子間水素結合長を示す。