

3D10

アセトアミドの重水素化物のフーリエ変換マイクロ波スペクトル

(神奈川工大・工¹, 総研大²) 瀬戸幸一¹, 〇川嶋良章¹, 宇佐美豪士¹, 廣田榮治²

【序】ペプチド結合は生体関連分子の基本骨格をなす重要な結合の一つである。この結合をもつ X-CONH-Y 型ペプチド分子に注目し、フーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光計を用いて回転スペクトルを測定解析してきた。その結果、ペプチド結合の X あるいは Y の位置に配位したメチル基の内部回転障壁 V_3 の値は一般に低く (100 cm^{-1} 以下)、また分子によってかなり異なること、ペプチド骨格はほぼ平面であることが分かった。その中で、図 1 に示すアセトアミドの V_3 は異常に低い¹⁻³⁾。メチル基の内部回転障壁 V_3 、 V_6 はそれぞれ 25.04 、 -10.0 cm^{-1} と決定されている⁴⁾。アセトアミドについての *ab initio* 分子軌道計算では計算のレベルによってもっとも安定な原子配置、平面性やメチル基内部回転障壁 V_3 がかなり異なっている⁵⁾。このような異常の原因を調べるために、アミノ基の水素を重水素に置換した分子種: d_2 種、(メチル基に対して) トランス d 種およびシス d 種の 3 種類に対して *A* 状態と *E* 状態のスペクトルを測定した。既に報告した *A* 状態のスペクトル⁶⁾ は通常非対称コマのハミルトニアンでフィッティングできるが、*E* 状態のスペクトル帰属は核 4 重極分裂や和の規則を利用して慎重に進めている。これらの結果をもとに、分子構造、分子内振動による内部回転障壁の変化について報告する。

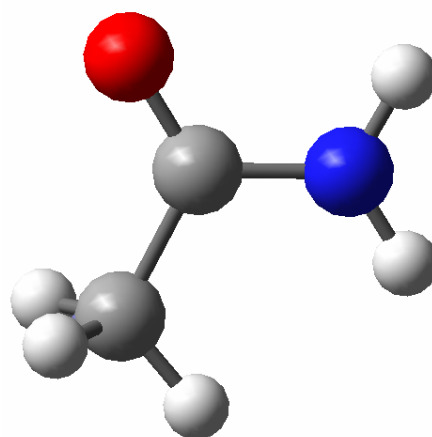


図 1 アセトアミド

【実験】市販されているアセトアミドをそのまま用いた。Ne あるいは Ar をキャリアーガスとして背圧 $1\sim 2 \text{ atm}$ 、約 65°C に加熱した分子線噴射ノズルから試料を共振器セルに導入し、 $4\sim 34 \text{ GHz}$ の周波数領域で回転スペクトルを測定した。

【結果と考察】アセトアミド重水素置換体種の *E* 状態のスペクトルを帰属するために、遷移 ($J = 1, K = 0$) \leftarrow ($J = 0, K = 0$) をノーマル種の遷移周波数 14488.86 MHz の近辺で探した。特徴的な 3 本の *eQq* 分裂を持つ吸収線として 13608.75 MHz 、 13797.80 MHz および 14280.95 MHz に 3 組を見出した。図 2 に示したように *A* 状態からのシフトが大きいこと、*eQq* 分裂のパターンがノーマル種のものとは大きく異なっていないことから内部回転障壁 V_3 の値は、ノーマル種とあまり違いがないと考えて、 $11\sim 24 \text{ GHz}$ の領域を精密測定した。*eQq* のパターンをノーマル種と比較しておおよその帰属を行うことができたが、測定した周波数の帰属を確認するために測定領域を $4\sim 11 \text{ GHz}$ に

広げ、和の規則を用いて帰属することにした。最初に3準位間の遷移、 $(J=1, K=1)$ 、 $(J=1, K=0)$ および $(J=2, K=2)$ で和の規則を見出すことを行った。しかし、遷移 $(J=2, K=2) \leftarrow (J=1, K=0)$ は弱く、2組しか見出せなかった。そこで、 $(J=1, K=0)$ 、 $(J=1, K=-1)$ 、 $(J=2, K=1)$ および $(J=2, K=0)$ の4準位間の遷移で和の規則を見出すことを試みた。 eQq 分裂のパターンの類似性と和の法則から3個の組み合わせを見出した。さらに、測定領域を24~34 GHzに拡張し、 $J=3 \leftarrow 2$ への遷移や和の法則から予想される周波数の遷移を測定することを行っている。 E 状態に帰属された回転準位 $J=0, 1, 2$ の遷移10本と A 状態の遷移を同時に用いて、 V_3 と eQq 結合定数を含めて解析を行っている。現在のフィッティングは十分ではないが、 d_2 種とトランス d 種のスペクトルはノーマル種の残差の2倍から4倍程度で解析できた。しかしシス d 種の残差はいまだ約15倍である。 V_3 を省略して、メチル基の内部回転障壁 V_3 の大きさを見積るとノーマル種、 d_2 種、シス d 種およびトランス d 種でそれぞれの値は24.39(4), 21.9762(2), 18.4211(11), 23.7414(3) cm^{-1} となり、大きな同位体効果がえられた。一方、 eQq の値にはノーマル種の値からの大きな変化はみられなかった。アセトアミドのシス d 種における V_3 の値がノーマル種に比べて一番低くなることおよびフィッティングの悪い原因は、アミド基シス位の重水素原子が関与する分子内振動、すなわちN-D面外変角振動の影響と予想される V_3 の値がノーマル種と重水素置換体種とで大きく異なる原因は、N-H面外変角振動との相互作用により内部回転ポテンシャルが単純な $\cos 3\alpha$ から大きくずれているためと考えられる。

【参考文献】¹⁾ T.Kojima, et al., *J. Mol. Spectrosc.* **122**, 408 (1987). ²⁾ R.D.Suenram, et al., *J. Mol. Spectrosc.* **208**, 188 (2001). ³⁾ A.Yamaguchi, et al., *J. Mol. Spectrosc.* **215**, 144 (2002). ⁴⁾ V.V.Ilyushin, et al., *J. Mol. Spectrosc.* **227**, 115 (2004). ⁵⁾ S.Samdal, *J. Mol. Struct.* **440**, 165 (1998). ⁶⁾ 森田康理他、分子構造総合討論会、2003年(京都) 1Pa050。

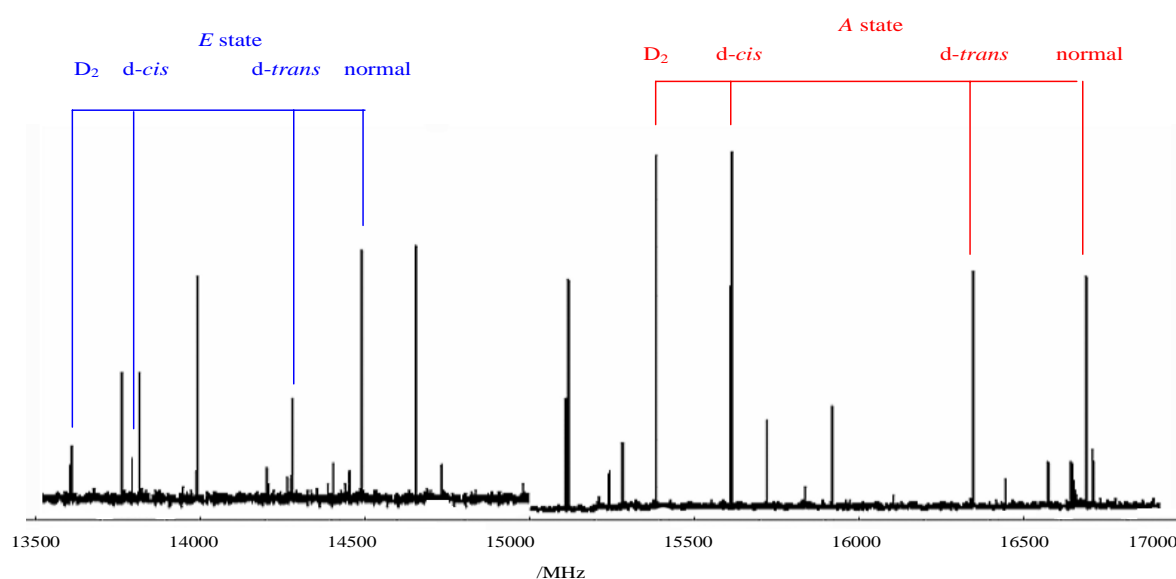


図2 ノーマル種と重水素置換体種の遷移 $1_{11}-0_{00}$ (A 状態) と 1_0-0_0 (E 状態) のスペクトル