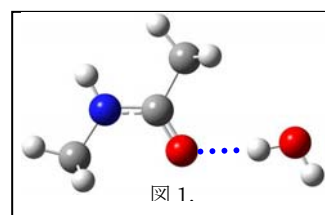


## N-メチルアセトアミド-水錯体のメチル基内部回転ポテンシャル

(金沢大院・自然<sup>1</sup>, 金沢大・理<sup>2</sup>) ○藤竹 正晴<sup>1</sup>, 佐藤 侑亮<sup>1</sup>, 宮本 泰平<sup>1</sup>, 田村 秀<sup>1</sup>, 大橋 信喜美<sup>2</sup>

【序】 ペプチド鎖の柔軟な構造は、ペプチド結合両端の C-N および C-C 結合軸周りのねじれやすさが要因となっているが、その性質を正しく理解するためには、ねじれ角に対する内部回転ポテンシャルを知ることが必要である。また、特異的高次構造を決める分子内水素結合 (NH $\cdots$ OC 等) や、溶媒である水分子との分子間水素結合の形成が、ペプチド鎖自体の柔軟性にどのような影響を及ぼすのかを調べることは、高次構造形成過程を理解する上で重要である。

我々は、N-メチルアセトアミド (CH<sub>3</sub>-NHCO-CH<sub>3</sub>) 単量体とその水錯体分子の純回転スペクトルを観測し、ペプチド鎖の C-N と C-C 結合軸周りのねじれ運動に対応する二つのメチル基の内部回転運動による分裂を解析して、ポテンシャルの決定を行ってきた。N-メチルアセトアミド単量体に関しては、既に両メチル基の内部回転ポテンシャルを決定し、内部回転障壁の高さ  $V_3$  の値を  $V_{31} = 79.06(9) \text{ cm}^{-1}$ ,  $V_{32} = 73.47(5) \text{ cm}^{-1}$  と報告している [1]。また、N-メチルアセトアミド-水錯体に関しては、*Tunneling Matrix* 法を用いたスペクトルの帰属と解析を行ない、回転定数より配位構造を特定した (図 1) [2]。しかし、*Tunneling Matrix* 法には内部回転ポテンシャルが頭に取り込まれていないため、ポテンシャルの決定には至らなかった。今回は、水錯体のスペクトルの帰属を進めるとともに、単量体の解析に用いた *Torsional - Rotational PAM* 法による解析を行ない、内部回転ポテンシャルを決定した。また、CH<sub>3</sub>-N と C-CH<sub>3</sub> メチル基の特定と、内部回転ポテンシャルの精密な決定を目指して、CD<sub>3</sub>-N 同位体種 (N-メチル-D<sub>3</sub>-アセトアミド) の測定を開始し、現在までのところ単量体の帰属と解析をほぼ完了した。それらの結果について報告する。



今回は、水錯体のスペクトルの帰属を進めるとともに、単量体の解析に用いた *Torsional - Rotational PAM* 法による解析を行ない、内部回転ポテンシャルを決定した。また、CH<sub>3</sub>-N と C-CH<sub>3</sub> メチル基の特定と、内部回転ポテンシャルの精密な決定を目指して、CD<sub>3</sub>-N 同位体種 (N-メチル-D<sub>3</sub>-アセトアミド) の測定を開始し、現在までのところ単量体の帰属と解析をほぼ完了した。それらの結果について報告する。

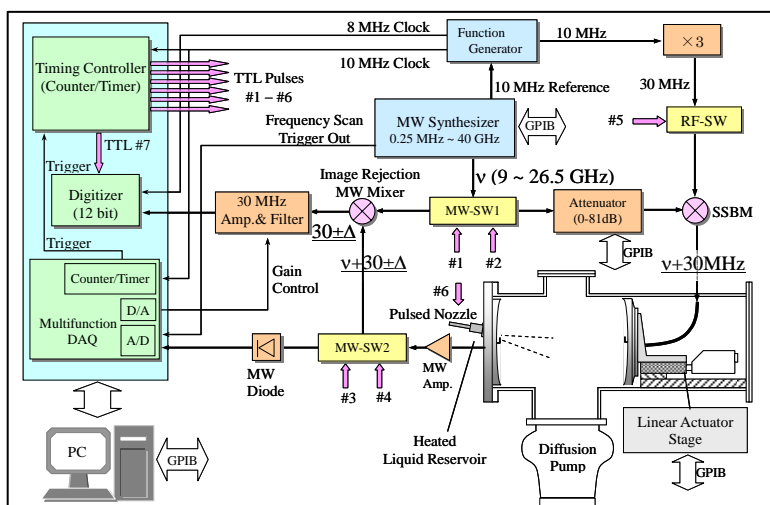


図 2. 超音速パルスジェット・フーリエ変換マイクロ波分光計

【実験】 超音速ノズルジェット・フーリエ変換マイクロ波分光計 (図 2) を使用して、8~26 GHz の周波数領域で純回転スペクトルの測定を行った。ヒートノズル (図 3) を用いて N-メチルアセトアミド (又は NCD<sub>3</sub> 種) を約 80°C に温め、そこに約 8 気圧のネオン/水混合ガス又はネオンガスを導入し、電磁弁により真空チャンバー内にパルス噴射させて超音速ビームを生成した。水はヒートノズル前段に設置した液体試料溜

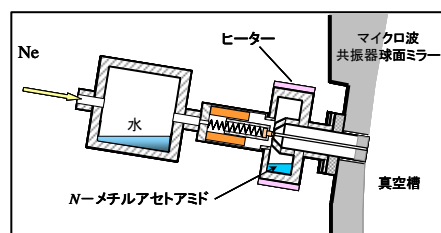


図 3. 液体試料溜付きパルスノズル

に入れてあり、室温での飽和蒸気圧によりネオンと混合した。

### 【純回転スペクトルの帰属と解析】

#### 1. *N*-メチルアセトアミド-水錯体の追加測定と解析

以前の研究[2]で得られていた *Tunneling Matrix* 法による解析結果を用いて、未帰属遷移の周波数を予想し帰属を進めていった。その結果、全ての内部回転対称種 *A*, *E*<sub>1</sub>, *E*<sub>2</sub>, *E*<sub>3</sub>, *E*<sub>4</sub> に対して、*K*<sub>*a*</sub> = 3 - 3 の *a*-type 遷移と *K*<sub>*a*</sub> = 2 - 1 の *b*-type 遷移等を新たに測定し、合計 640 本 (*N* 原子核による超微細構造分裂を含む) の遷移周波数のデータを得ることができた。これは以前の約 2 倍である。

*Tunneling Matrix* 法による解析では、内部回転の運動エネルギー項とポテンシャルエネルギー項を含まない現象論的ハミルトニアン

$$\hat{H} = A\hat{J}_z^2 + B\hat{J}_x^2 + C\hat{J}_y^2 + \hat{H}_{cd} + i \sum_{g=z,x,y} (q_g + q_{gJ} \hat{J}^2 + q_{gK} \hat{J}_g^2) \hat{J}_g + \hat{H}_{eQq} \quad (1)$$

を用いているため、計算時間が格段に短いという利点があるものの、ポテンシャル関数を遷移周波数フィットから直接求めることができない。

一方、*Torsional-Rotational PAM* 法では、次式のように二つのメチル基の内部回転運動を顕に含んだハミルトニアンを用いて解析を行うため、ポテンシャルの決定が可能となる。

$$\begin{aligned} \hat{H} = & A'\hat{J}_z + B'\hat{J}_x + C'\hat{J}_y + \hat{H}_{cd} + f_1\hat{p}_1^2 + f_2\hat{p}_2^2 + f_{12}\hat{p}_1\hat{p}_2 \\ & + \frac{1}{2}V_{31}(1 - \cos 3\alpha_1) + \frac{1}{2}V_{32}(1 - \cos 3\alpha_2) + V_{12c}(1 - \cos 3\alpha_1)(1 - \cos 3\alpha_2) + V_{12s} \sin 3\alpha_1 \sin 3\alpha_2 \\ & + \sum_{i=1,2} (q_i \hat{J}_z \hat{p}_i + r_i \hat{J}_x \hat{p}_i) + \hat{H}_{eQq} + (\text{higher-order}) \end{aligned} \quad (2)$$

観測された遷移周波数を用いて、最小自乗フィットにより *N*-メチルアセトアミド-水錯体の各分子定数を決定した。*Tunneling Matrix* 法の 8 割程度の分子定数の数で十分にフィットでき、その平均二乗偏差 26 kHz は、測定精度と同程度であった。

#### 2. *N*-メチル-*D*<sub>3</sub>-アセトアミド (*NCD*<sub>3</sub>) 同位体分子種の測定と解析

水錯体と同様に、*Tunneling Matrix* 法を用いて 5 つ全ての内部回転対称種の回転遷移を帰属・解析した後に、*Torsional-Rotational PAM* 法による解析を行い、各分子定数を決定した。

【結果と考察】 解析の結果、*N*-メチルアセトアミド-水錯体のメチル基内部回転ポテンシャルは、

$V_{31} = 88.61 \pm 0.96 \text{ cm}^{-1}$ ,  $V_{32} = 97.4 \pm 2.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $V_{12c} = 6.34 \pm 0.22 \text{ cm}^{-1}$ ,  $V_{12s} = -41.6 \pm 1.0 \text{ cm}^{-1}$  と決定した。これに対して、*N*-メチルアセトアミド単量体のポテンシャルは、

$V_{31} = 79.06 \pm 0.09 \text{ cm}^{-1}$ ,  $V_{32} = 73.47 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $V_{12c} = 0.914 \pm 0.027 \text{ cm}^{-1}$ ,  $V_{12s} = -2.989 \pm 0.060 \text{ cm}^{-1}$  であった[1]。Top1 と Top2 の特定は容易ではないが、現在のところ、単量体、水錯体ともに、Top1 が *CH*<sub>3</sub>-*N* メチル基に、Top2 が *C-CH*<sub>3</sub> メチル基に対応すると考えている。どちらのメチル基も、水錯体を形成した場合、その内部回転ポテンシャル障壁の高さ *V*<sub>3</sub> の値は上昇することを示している。メチル基の帰属が上述のとおりであれば、*C-CH*<sub>3</sub> の上昇率の方が大きいことになるが、図 1 の構造を考慮すれば、水分子との立体障害によって説明できるものと思われる。また、水錯体の形成により、ポテンシャルエネルギーにおける二つのメチル基間の相互作用項、特に *V*<sub>12*s*</sub> 項が 10 倍以上の増大していることがわかった。その原因については、現在検討中である。

[1] N. Ohashi *et. al.*, *J. Mol. Spectrosc.*, **227** (2004) 28 - 42. [2] 田村、大橋、藤竹、分子科学討論会 2008, 1D21.