

## 1A10

### N-メチルアセトアミド重水素置換分子種のフーリエ変換マイクロ波分光

(金沢大院・自然) 藤谷 隆之、佐藤 侑亮、田中 俊裕、神田 景子、藤竹 正晴

#### Fourier-transform microwave spectroscopy of N-methylacetamide $\text{CCD}_3$ and N-D deuterated species

(Kanazawa University Graduate School of Natural Science & Technology)

Fujitani Takayuki, Satou Yuusuke, Tanaka Toshihiro, Kanda Keiko, Fujitake Masaharu

【序】 ペプチド結合の両端にメチル基のある N-メチルアセトアミド ( $\text{CH}_3\text{-C(=O)-NH-CH}_3$ 、以下 NMA と略す) の性質を調べることは、ペプチド鎖の構造や性質を明らかにすることにつながる。NMA ノーマル種の純回転スペクトルの研究は既に大橋らによって報告されている【1】。しかし、二つのメチル基の内部回転ポテンシャル障壁  $V_3$  の値は近く、内部回転軸の慣性主軸に対する方向余弦の値も近い為、どちらのメチル基の内部回転ポテンシャル障壁  $V_3$  の値か完全には特定出来なかった。

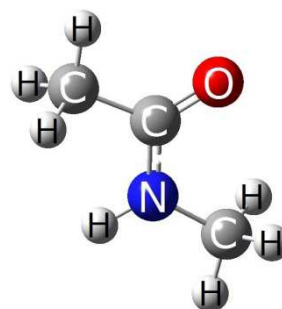


Fig.1 N-メチルアセトアミド

この問題に対し、NMA ノーマル種の片方のメチル基の水素原子を重水素置換した重水素置換分子種について調べることで、どちらのメチル基の内部回転ポテンシャル障壁  $V_3$  が特定できると考え、重水素置換分子種の内、N- $\text{CD}_3$  種について調べたところ、ノーマル種と N- $\text{CD}_3$  種の間で、重水素置換したメチル基の内部回転ポテンシャル障壁  $V_3$  の値に違いが見られた。これは  $V_6$  の項の影響と考えられ、両方のメチル基の  $V_6$  の項を決定するためには、C- $\text{CD}_3$  種についても調べる必要が生まれ、C- $\text{CD}_3$  種についても測定を行った。

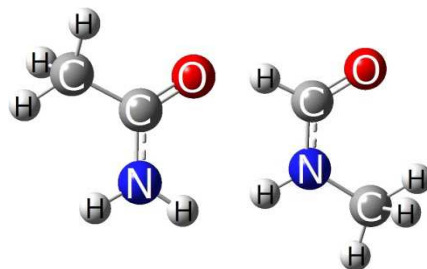


Fig.2 N-メチルホルムアミド アセトアミド

また同じく、ペプチド結合の一方にだけメチル基がある N-メチルホルムアミド ( $\text{CH}_2\text{-C(=O)-NH-CH}_3$ 、以下 NMF) とアセトアミド ( $\text{CH}_3\text{-C(=O)-NH}_2$ 、以下 AA) の内部回転ポテンシャル障壁が、ペプチド結合の水素を重水素置換した N-D 種では下がること川島らによって報告されている【2】【3】。そこで NMA

の N-D 種についても測定も行い、内部回転ポテンシャル障壁が同様の変化が見れるか調べた。

我々は、ノーマル種に加えて三つの重水素置換分子種の純回転スペクトルを測定、解析をすることによって、NMA の内部回転ポテンシャル関数の詳細かつ精密な決定を行うことを目指す。

【実験と解析】 超音速ノズルジェット・フーリエ変換マイクロ波分光器を用いて純回転スペクトルの観測を行った。試料溜めに NMA 同位体置換分子を入れ、ラバーヒーターで約  $80^\circ\text{C}$  に温めた。これを押し圧 8atm のネオンガスと共に高真空チャンバー内にパルス上に噴射し、超音速分子ジェットを生成した。8~26GHz の周波数領域で観測を行った。

観測したスペクトルには二つのメチル基の内部回転によって5つに分裂した内部回転対称種の各回転線が観測されるが、それらすべてを帰属して解析を行い、重水素置換分子種の回転定数やメチル基の内部回転ポテンシャル障壁の決定を行なった。

当初、解析は先のノーマル種の研究と同様に pseudo-PAM で行っていたが、その後 PAM に変更し、メチル基内部回転の慣性モーメントと内部回転軸の方向余弦を適合させる最小二乗法を新たに開発し、全分子種の分子定数の決定を行った。

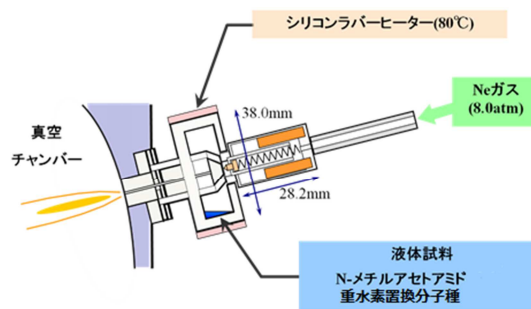


Fig.3 パルスノズル

【結果と考察】 NMA ノーマル種と今回我々が決定した三つの重水素置換分子種のメチル基内部回転ポテンシャル障壁 $V_3$ は Table.1 のようになった。

pseudo-PAM で行ったノーマル種と N-CD<sub>3</sub> 種の解析では、N-CH<sub>3</sub> の $V_3$ の値はノーマル種より N-CD<sub>3</sub> 種の方が約 4.4cm<sup>-1</sup> 大きいという結果であったが、今回行った PAM による解析では約 0.4cm<sup>-1</sup> とそれほど大きな差ではなかった。C-CD<sub>3</sub> の場合もノーマル種に近い値となった。しかし、いずれの場合も同位体置換分子種とノーマル種の $V_3$ の差は誤差を超える値であり、今後 $V_6$ 項を含めた解析により同位体置換によらない内部回転ポテンシャル関数の決定が出来るのではないかと考えている。

N-D 種では、N-CH<sub>3</sub> の $V_3$ は NMF では 53.9cm<sup>-1</sup> から 41.9cm<sup>-1</sup> と下がったのと同様に NMA では 77.7cm<sup>-1</sup> から 66.1cm<sup>-1</sup> と同様に下がっていることが確認された。一方 C-CH<sub>3</sub> の $V_3$ は AA が 25.5cm<sup>-1</sup> から 22.8cm<sup>-1</sup> と下がったのに対し NMA では 76.2cm<sup>-1</sup> から 79.0cm<sup>-1</sup> と逆に上がっていることが確認された。今後 N-D 種についてより深く議論していきたい。

Table.1 N-メチルアセトアミドの PAM で決定した分子定数の一部 a

		normal	NCD <sub>3</sub>	CCD <sub>3</sub>	ND
A	MHz	10069.1835(424)	9515.8370(755)	9241.1670(585)	9537.7859 (1090)
B	MHz	3882.1731(19)	3430.3666(83)	3475.2459(38)	3871.5582(38)
C	MHz	2902.6701(10)	2646.0739(49)	2649.4202(31)	2851.6120(32)
$I_1(\text{NCH}_3)$	uÅ <sup>2</sup>	3.18565 [FIX]	6.36641 [FIX]	3.18565 [FIX]	3.18565 [FIX]
$I_2(\text{CCH}_3)$	uÅ <sup>2</sup>	3.16729 [FIX]	3.16729 [FIX]	6.32970 [FIX]	3.16729 [FIX]
$\lambda_{1a}(\text{NCH}_3)$		0.911091(8)	0.913090(21)	0.930304(87)	0.906451(18)
$\lambda_{2a}(\text{CCH}_3)$		0.889526(38)	0.888244(6)	0.909124(19)	0.883819(119)
$V_{3,1}(\text{NCH}_3)$	cm <sup>-1</sup>	77.682(15)	78.105(75)	77.622(4)	66.087(31)
$V_{3,2}(\text{CCH}_3)$	cm <sup>-1</sup>	76.189(15)	76.537(69)	76.056(1)	79.035(35)
$V_{12c}$	cm <sup>-1</sup>	0.738(12)	0.383(62)	0.218(1)	0.652(25)
$V_{12s}$	cm <sup>-1</sup>	-2.830(73)	-1.469(310)		-2.714(160)
rms	MHz	0.0039	0.0038	0.0041	0.0046

a ( )内は 1 $\sigma$

参考文献

- 【1】 N.Ohashi, J.T.Hougen, R.D.Suenram, F.J.Lovas, Y.Kawashima, J.Mol.Spectrosc.227(2004)28-42
- 【2】 E.Hirota, Y.Kawashima, T.Usami, K.Seto, J.Mol.Spectrosc.260(2010)30-35.
- 【3】 Y.Kawashima, T.Usami, R.D.Suenram, G.Yu.Golubiatnikov, E.Hirota, J.Mol.Spectrosc.263(2010)11-20.