

## 1A12

重水素置換 N-メチルアセトアミド-水錯体のフーリエ変換マイクロ波分光  
(金沢大院自然) ○神田景子, 藤竹正晴

Fourier transform microwave spectroscopy of deuterated

N-methylacetamide—water complex

(Graduate School of Natural Science & Technology Kanazawa University)

○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 ( $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{-NH-CH}_3$  : 以下 NMA) 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。ペプチド鎖は分子内相互作用や水分子の影響により、構造が変化していく。そのため、NMA モノマーや水分子と水素結合を形成した NMA- $\text{H}_2\text{O}$  錯体の研究を行い、分子構造やメチル基の内部回転ポテンシャル障壁について調べている。現在 NMA に水分子が 1 つ配位した水錯体についての研究を行っている。

NMA モノマーのメチル基内部回転ポテンシャル障壁の決定はすでに行われている。ノーマル種の解析だけでは 2 つのメチル基内部ポテンシャル障壁  $V_3$  の値が近く、どちらのメチル基の  $V_3$  かを厳密に区別することができなかつたためメチル基の重水素置換分子種の測定、解析も行われた。メチル基の慣性モーメントの値が変わることによって解析より求められた 2 つの  $V_3$  の区別が可能となる。その結果 NMA のメチル基内部回転ポテンシャル障壁  $V_3$  の値は、モノマーではノーマル種と重水素置換分子種に大きな差はなかつた。

水錯体ではノーマル種の  $V_3$  はそれぞれ  $84.66 \pm 0.11 \text{cm}^{-1}$ 、 $111.19 \pm 0.12 \text{cm}^{-1}$  だと求められている。しかし、それぞれのメチル基の方向余弦の値が近く  $V_3$  の区別ができなかつたため、今回は NMA- $\text{H}_2\text{O}$  の片方のメチル基を重水素置換した N- $\text{CD}_3$  種と C- $\text{CD}_3$  種の純回転スペクトルの測定・解析を行い、NMA- $\text{H}_2\text{O}$  錯体の 2 つのメチル基内部回転ポテンシャル障壁を区別し、詳細かつ精密な決定を行うことが目標である。

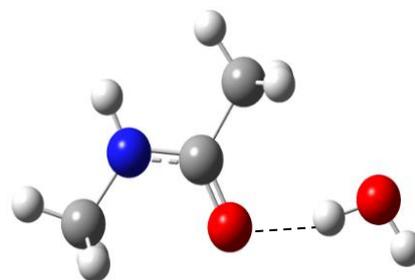
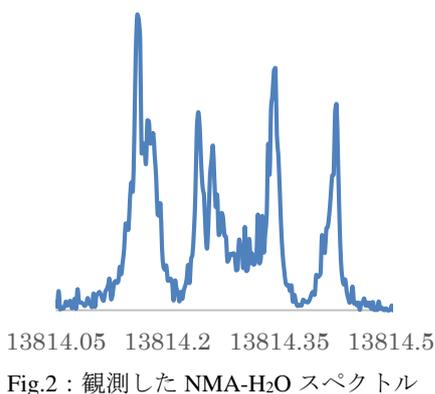


Fig.1 : NMA- $\text{H}_2\text{O}$

【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  $70^\circ\text{C}$  に温めた。これを押し圧 8atm のネオン・水混合ガスとともに高真空チャンバー内にパルス状で噴射し超音速分子ジェットを生成した。8~23GHz の周波数領域でスペクトルの観測を行い、C- $\text{CD}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  錯体、N- $\text{CD}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  錯体と思われるスペクトルをそれぞれ帰属した。



観測したスペクトルには2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みられる。核四重極子相互作用による超微細構造分裂パターンを元に適当なスペクトルの選択を行った。実際に超微細構造分裂が確認できるスペクトルの例がFig.2である。それら全てを各対称種ごとに帰属しPAMを用いてフィッティングを行い、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った。

【結果と考察】NMA モノマーと水錯体のノーマル種、C-CD<sub>3</sub>種についてそれぞれの内部回転ポテンシャル障壁  $V_3$  の値は Table.1 のようになった。ポテンシャル関数は以下で表記したものをを用いている。

$$V(\alpha_1, \alpha_2) = \frac{1}{2}V_{3,1}(1 - \cos 3\alpha_1) + \frac{1}{2}V_{3,2}(1 - \cos 3\alpha_2) + V_{12c}(1 - \cos 3\alpha_1)(1 - \cos 3\alpha_2) + V_{12s}\sin 3\alpha_1\sin 3\alpha_2$$

$\alpha_1, \alpha_2$  : メチル基の内部回転角

モノマーと水錯体を比較すると、ノーマル種 C-CD<sub>3</sub>種ともに  $V_3$  の値は上昇している。 $V_3$  の上昇については、まずペプチド結合の変化が影響していると考えられる。その他に、C メチルでは NMA に水素結合した水分子との立体障害が考えられる。 $V_{12c}$ 、 $V_{12s}$ については、ノーマル種では H<sub>2</sub>O 錯体になると大きく増加する。

モノマーではノーマル種と重水素置換分子種の  $V_3$  には大きな差が見られなかったが、H<sub>2</sub>O 錯体について C-CD<sub>3</sub>種とノーマル種を比較すると、モノマーとは異なり  $V_3$  の値は N メチルで約 2cm<sup>-1</sup>増加し、C メチルで約 7cm<sup>-1</sup>減少している。 $V_{12c}$ 、 $V_{12s}$ は H<sub>2</sub>O 錯体でノーマル種と C-CD<sub>3</sub>種を比較すると、大きく値が異なった。つまりノーマル種の H<sub>2</sub>O 錯体は2つのメチル基の内部回転はそれぞれ独立ではなく互いに影響を与えあっているが、C メチルの重水素置換によりそれぞれのメチル基の内部回転が独立に近くなっているということがわかる。この原因を探るために N-CD<sub>3</sub>種ではポテンシャルの値がどう変化するかを調べている。現在 N-CD<sub>3</sub>水錯体についてのスペクトルの帰属・解析を行っており、その結果も加えて発表する。

Table.1 決定したポテンシャルの一部

	NMA			NMA-H <sub>2</sub> O	
	normal	C-CD <sub>3</sub>	N-CD <sub>3</sub>	normal	C-CD <sub>3</sub>
$V_{3,1}(\text{N-CH}_3)$ cm <sup>-1</sup>	77.682(15)	77.622(4)	78.105(75)	84.66(11)	86.68(11)
$V_{3,2}(\text{C-CH}_3)$ cm <sup>-1</sup>	76.189(15)	76.056(1)	76.537(69)	111.19(12)	103.94(9)
$V_{12c}$ cm <sup>-1</sup>	0.782(15)	0.218(1)	0.383(62)	3.62(14)	0.812(110)
$V_{12s}$ cm <sup>-1</sup>	-2.830(73)		-1.469(310)	-34.41(128)	-5.49(152)

( )内は 1σ