

Nitrogen nuclear quadrupole coupling constants of N-methylacetamide

(Graduate School of Natural Science & Technology Kanazawa University)

○Uchida Yohei, Fujitake Masaharu

【序】 ペプチド鎖の最も単純なモデルである N-メチルアセトアミド ($\text{CH}_3 - \text{NHCO} - \text{CH}_3$, 以下 NMA とする) の研究はペプチド鎖の構造・性質を明らかにすることにつながる。藤谷ら(1)はペプチド鎖骨格のねじれに対応する 2つのメチル基の内部回転ポテンシャル関数 $V(\alpha_1, \alpha_2)$ を純回転スペクトルの研究から実験的に決定を試みた。NMA とその N-H 基の重水素置換分子種 (以下 ND 種) の内部回転ポテンシャル定数 V_3 について Table.1 のように報告されている。それぞれを比較すると、normal 種に対して ND 種の C- CH_3 側の V_3 は僅かながら増加している一方で N- CH_3 側の V_3 は大きく減少している。この原因として ND 種と normal 種とはペプチド結合の電子的構造が異なっていると考えられる。そうであるならば、重水素置換によって N 原子核の核四重極子結合定数の主軸値も異なっているということが考えられる。しかし藤谷らは D 原子核の超微細構造を無視して解析を行っていた。本研究では N 原子核の核四重極子超微細構造に加えて D 原子核の核四重極子超微細構造を考慮して帰属と同時解析を行い、より信頼度の高い核四重極子結合定数の決定を行った。その結果、重水素置換によって確かに異なる値となることを確認した。我々はこの原因を分子内振動の影響によるものではないかと考え、量子化学計算を用いて振動解析を行い核四重極子結合定数の振動依存性を見積もった。実験と振動解析の結果を報告し、窒素核四重極子結合定数と内部回転ポテンシャルの関係について議論する。

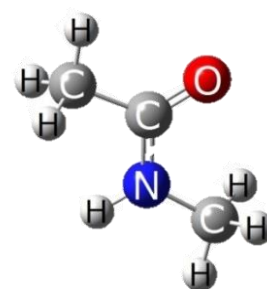


Fig.1 N-メチルアセトアミド

Table.1 内部回転ポテンシャル V_3 の違い

	Normal	ND
$V_3(\text{NCH}_3) / \text{cm}^{-1}$	77.682(15)	66.087(31)
$V_3(\text{CCH}_3) / \text{cm}^{-1}$	76.189(15)	79.035(35)

【解析】 ND 種のスペクトルには 2つのメチル基内部回転によって 5つに分裂した内部回転対称種の各回転線が存在し、それぞれが N 原子核と D 原子核による超微細構造により細かく分裂して観測される。本研究では ND 種の N 原子核と D 原子核の超微細構造分裂パターンを予想し、藤谷らが観測したスペクトルとの比較により遷移の帰属を行った。2つの原子核による超微細構造と 2つのメチル基内部回転を同時解析するのは難しい。そこで内部回転をしていないと見なせる A 内部回転対称種に対してのみ N 原子核と D 原子核の核四重極超微細構造の同時解析を行い、核四重極子結合定数の決定を行った。また観測したデータから振動の影響を知ることはできないため、normal 種と ND 種の窒素原子核による核四重極超微細

構造分裂の振動依存性を量子化学計算により算出した。量子化学計算には Gaussian 09W を使い、構造最適化計算および振動解析はMP2 /6- 311G⁺⁺(3d, 3p)レベルで行った。

【結果と考察】 決定した N 原子核と D 原子核の核四重極子結合定数のその主軸における値を table.2 に示す。ここで χ_{zz} に着目する。 χ_{zz} はペプチド結合が成す平面に対して垂直な軸に対する核四重極子結合定数である。量子化学計算による平衡構造での核四重極子結合定数の主軸値は normal 種と ND 種で当然等しい。しかし、実測値では明らかに有意な差があることから normal 種と ND 種で N 原子核上の電場勾配が異なっていると考えられる。分子振動の結合定数の影響は次のようにして見積もった。NMA は 30 の基準振動モードを持つ。各基準振動モードの基準座標を $q_i (i = 1, 2, \dots, 30)$ と表すこととする。核四重極子結合定数 χ が基準座標に依存するものと仮定して、次式で表す。

$$\chi(q_1, q_2, q_3 \dots q_{30}) = \chi^{(0)} + \sum_{i=1}^{30} (\chi^{(1)} q_i + \chi^{(2)} q_i^2 + \chi^{(3)} q_i^3 + \chi^{(4)} q_i^4 + \dots)$$

調和近似の仮定のもと、1次摂動の範囲で振動基底状態の超微細結合定数を表すと

$$\langle 0|\chi|0 \rangle = \chi^{(0)} + \sum_{i=1}^{30} (\chi^{(2)} \langle 0|q_i^2|0 \rangle + \chi^{(4)} \langle 0|q_i^4|0 \rangle + \dots)$$

となる。 $\langle 0|q_i^2|0 \rangle$ 等は振動解析の結果から求めた。各係数 $\chi^{(n)}$ は n 次の展開係数であり、各基準振動モードの種々の基準座標値における分子構造で計算した結合定数を多項式フィットして求めた。基準振動モードのなかでも Fig.2 に示す N-H

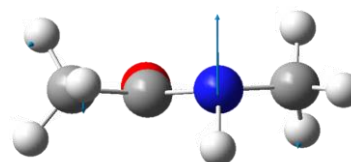


Fig.2 N-H 基の面外振動

面外振動モードがもっとも ND 同位体置換の影響が大きいと予想されたので、まずこの振動モードについて調べた。その結果 N-H 面外振動により、平衡構造の窒素核四重極子結合定数 -4.1581MHz に対して Normal 種では約 2.2%、ND 種では約 1.4%増加した。その差は約 0.8%であり、実測値の差は約 1%であるから傾向として一致している。従って窒素原子核四重極子結合定数の値が normal 種と ND 種で異なっているのは、分子内振動(特に N-H 基の面外振動)による窒素原子核上の電場勾配への影響が異なっているためであると結論付けた。これが C-CH₃側の V_3 が増加する一方でN-CH₃側の V_3 が大きく減少するという現象に関係しているのではないかと考えられる。今後は残るすべての振動についても量子化学計算を行い normal 種と ND 種の核四重極子結合定数の違いを求め、 V_3 の違いについてより深く議論していく。

Table.2 決定した窒素原子核四重極子結合定数

	実測値			平衡構造の値[MP2 /6- 311G ⁺⁺ (3d, 3p)]	
	normal	ND	ND-normal	normal	ND
χ_{xx}/MHz	2.3232(24)	2.3574(59)	0.0342(83)	2.3263	
χ_{yy}/MHz	1.8178(25)	1.8391(60)	0.0213(85)	1.8318	
χ_{zz}/MHz	-4.1410(13)	-4.1844(21)	-0.0434(34)	-4.1581	