

## N-エチルホルムアミドのフーリエ変換マイクロ波スペクトル

(神奈川工大) ○大場恵介 宇佐美豪士 川嶋良章 (総研大) 廣田栄治

【序】ペプチド結合をもつ簡単な分子( $X-\text{CONH}-Y$ )の分子構造および分子内運動に注目して、フーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光計を用いて分子の回転スペクトルを観測してきた。これまでの研究から、図1に示したN-メチルプロピオンアミド (NMPA) の重原子骨格は平面であることが分かり、<sup>1)</sup> N-エチルアセトアミド (NEAA) ではエチル基のメチル基が面外へ出ていることが分かった。<sup>2-3)</sup> FTMW 分光法によって得られた安定な分子構造の結果に対して、*ab initio* 分子軌道計算からも同じ結果を得ることができている。今回、類似分子のN-エチルホルムアミド (NEFA) の分子構造を決定することおよびエネルギー状態の高い分子を探すことを目的とした。

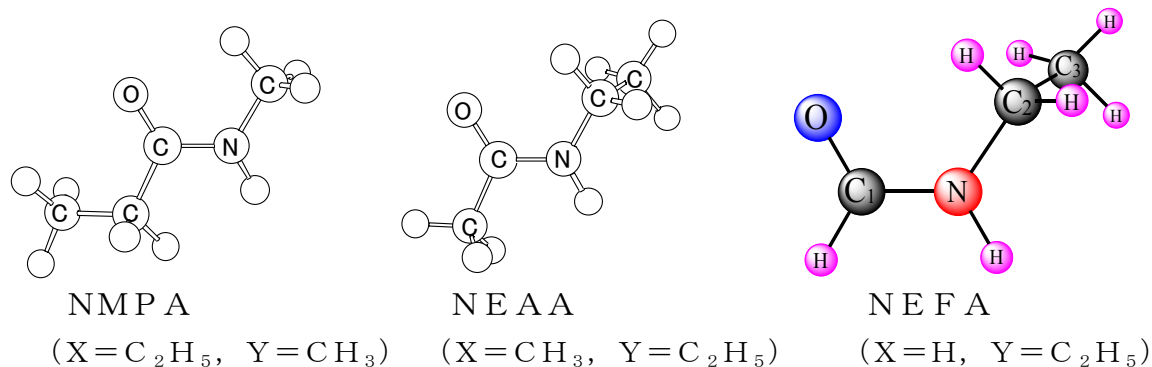


Fig.1 NMPA、NEAAおよびNEFAの分子立体配座

【実験】市販の試料 NEFA をそのまま加熱ノズルに入れ、ノズルの加熱温度を約  $60^\circ\text{C}$  にし、Ne をキャリアーガスとして背圧  $1.5\text{ atm}$  で真空容器内に分子線として噴射させた。測定周波数を  $0.4\text{ MHz}$  毎上げながら、 $6.4\sim 19.8\text{ GHz}$  までを掃引した。この際の積算回数は 30 回とした。精密測定の際の積算回数は  $100\sim 1000$  回とした。

【結果と考察】分子構造から推定される回転定数を基に、測定周波数領域  $6\sim 7\text{ GHz}$  を最初に掃引した。 $J=1\leftarrow 0$  遷移は N 原子による核四極子結合定数のため、3 本の特徴ある超微細構造分裂が期待され、この特徴ある超微細構造分裂から  $6505\text{ MHz}$  に a 型遷移  $1_{01}\leftarrow 0_{00}$  と思われる吸収線を見出した。さらに、 $J=2\leftarrow 1$  の a 型遷移を  $12\text{ GHz}$  領域に 3 本見出し、また、遷移  $1_{11}\leftarrow 0_{00}$  および  $1_{10}\leftarrow 0_{00}$  を  $12889.7\text{ MHz}$  と  $13425.9\text{ MHz}$  に見出し帰属を確認した。a 型、b 型および c 型遷移で 15 本の吸収線を測定し、解析を行った。c 型遷移が測定されたこと

および得られた回転定数から  $\Delta$  ( $=I_{cc}-I_{aa}-I_{bb}$ ) が  $-25.244\text{u}\text{\AA}^2$  であったことから、NEFAの重原子骨格は面内にあることがわかった。また、*ab initio* 分子軌道計算で得られた回転定数と比較した結果、NEFAの気相中での最も安定な立体配座は、エチル基のメチル基が面外に出ている立体配座であると予想された。分子構造をより正確に決定するために同位体分子種の回転スペクトルを測定した。その結果、3種類の  $^{13}\text{C}$  の回転スペクトルを帰属することができた。得られた回転定数の値を表1に示し、測定周波数領域  $12.6\sim 13\text{GHz}$  における同位体種の回転スペクトルを図2に示した。なお、3個の炭素原子の番号は図1の中に示した。残りのスペクトルに、他の立体配座の異性体を探している。

表1 NEFA の回転定数と慣性欠損

| 回転定数                          | ノーマル種      | $^{13}\text{C}_1$ | $^{13}\text{C}_2$ | $^{13}\text{C}_3$ |
|-------------------------------|------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $A/\text{MHz}$                | 9904.53(2) | 9877.92(3)        | 9828.774(3)       | 9808.85(2)        |
| $B/\text{MHz}$                | 3521.12(1) | 3480.46(1)        | 3487.487(3)       | 3438.39(3)        |
| $C/\text{MHz}$                | 2984.95(1) | 2955.49(1)        | 2964.765(2)       | 2921.42(3)        |
| $\Delta/\text{u}\text{\AA}^2$ | -25.244    | -25.370           | -25.869           | -25.513           |

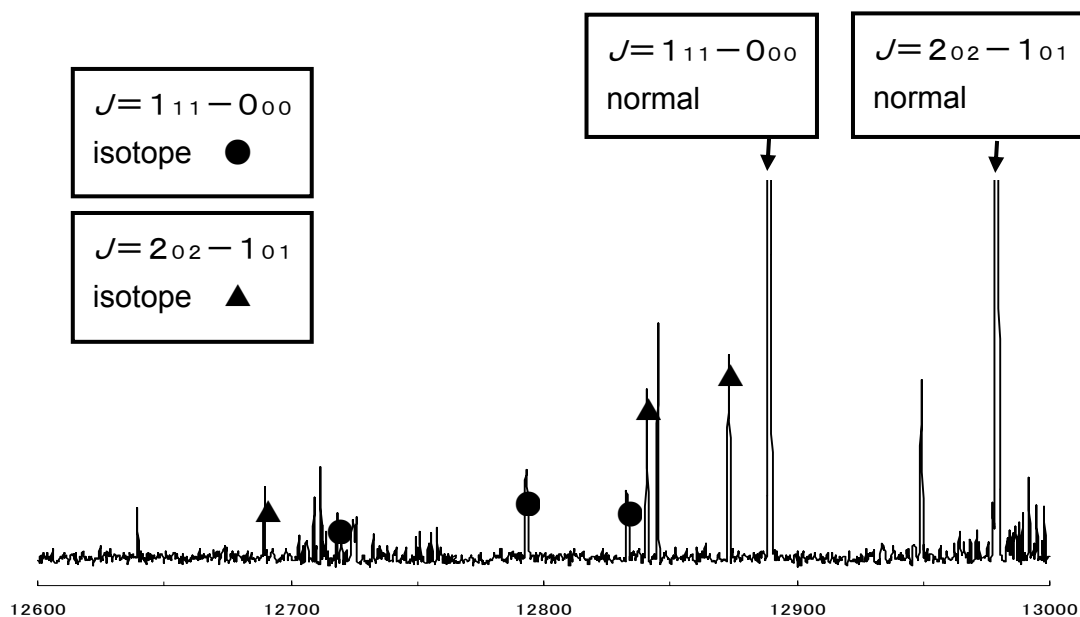


Fig. 2 Spectrum of N-ethylformamide

【参考文献】

- <sup>1)</sup> Y.Kawashima, R.D.Suenram, and E.Hirota, J.Mol.Spectrosc. in press (2003).
- <sup>2)</sup> 宇佐美豪士、川嶋良章、大場恵介、R.D.Suenram、廣田榮治、日本化学会第 83 春季大会、3J5-34.
- <sup>3)</sup> 宇佐美豪士、川嶋良章、大場恵介、R.D.Suenram、廣田榮治、第 3 回分光研究会