

フーリエ変換マイクロ波分光法による ペプチド結合をもつ分子と NO₂ との反応生成物の検出

(神奈川工大) ○服部泰治、安食賢、宇佐美豪士、本田数博、川嶋良章

【序論】窒素酸化物 NO や NO₂ の反応性に注目し、フーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光計を用いて上記の窒素酸化物とペプチド結合をもつ分子との反応生成物を検出することを目的とした。NO や NO₂ を含む系では、N₂O₃ や亜硝酸 HONO の吸収線が強く観測された。また、NO₂/NH₃ の反応系からのみ、硝酸の吸収線が強く観測されることが分かった。今回、アンモニアを含まない NO₂ 試料から測定したスペクトルに硝酸の吸収線が観測された。硝酸が生成する原因として、実験装置のノズル内に残存していたペプチド化合物との反応であると考え、NO₂/NH₃ の反応系に類する反応が NO₂ とペプチド化合物の間にも成立している可能性を踏まえ、NO₂/ペプチド化合物からなる系について、FTMW 分光計による反応生成物の観測を行ったので報告する。

【実験】ペプチド化合物として取り上げた試料は、ホルムアミド (FA) と *N*-メチルホルムアミド (NMFA) および *N*-エチルホルムアミド (NEFA) である。ノズル先端にあるセル内に試料を入れ、アルゴンで約 1~2% に希釈した NO₂ を 1 atm の背圧でチャンバー内に噴出させた。なお、これらの分子はいずれも室温で液体であったので、ノズルを加熱しなかった。反応生成物の回転スペクトルを周波数領域 15 ~24 GHz にわたり、積算回数 20~40 回で測定した。

【結果と考察】NO₂/FA の系では、硝酸 HNO₃ の吸収線が強く観測されたが、亜硝酸や N₂O₃ のスペクトルは観測されなかった (Fig.1)。また、ノズルの先端に白い固体が付着していた。NO₂/NMFA の系では、硝酸、亜硝酸のメチルエステル CH₃ONO、硝酸のメチルエステル CH₃ONO₂、ギ酸のメチルエステル HCOOCH₃ の回転スペクトル線が強く観測されたが、亜硝酸や N₂O₃ のスペクトルは観測されなかった。 (Fig.2)。NO₂/NEFA の系では、硝酸、亜硝酸のエチルエステル C₂H₅ONO、硝酸のエチルエステル C₂H₅ONO₂、ギ酸のエチルエステル HCOOC₂H₅ が同定された (Fig.3)。そのほかに、上記三つの系で未帰属の吸収線が測定され、共通して観測される吸収線と、それぞれの反応系に固有の吸収線が含まれていた。フラスコの中にあらかじめ FA を入れて置き、そこに NO₂ を導入すると、FA は無色透明から黄褐色に変化した。フラスコ内の圧力が減少することから NO₂ は FA に吸収され反応したと考えられる。

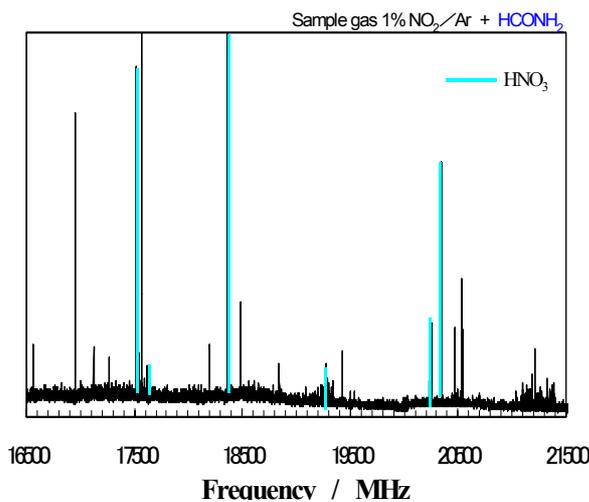


Fig 1. NO₂/HCONHH 反応系

NO₂とペプチド結合を持つ分子との反応生成物を, 高分解能・高感度の FTMW 分光計で検出したところ, 様々な生成物が見出された。NO₂はアミノ基をもつペプチド化合物と反応して、アンモニアと同様に硝酸や亜硝酸を生成し、生成された硝酸や亜硝酸が NMFA や NEFA と反応して、硝酸エステルや亜硝酸エステルをあたえらる。したがって、NO₂/NH₃の反応系に類する反応が NO₂とペプチド化合物の間にも成立していると考えている。

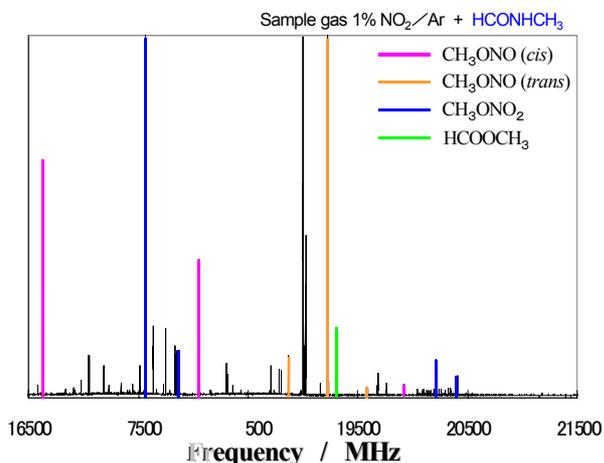


Fig 2. NO₂/HCONHCH₃ 反応系

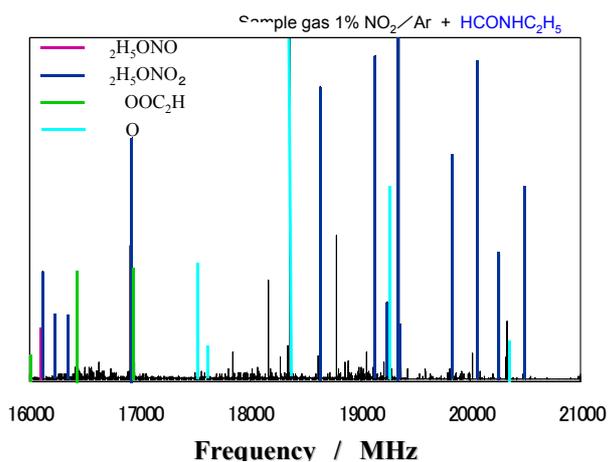


Fig 3. NO₂/HCONHC₂H₅ 反応系