

1P123 フーリエ変換型マイクロ波分光法による N,N-ジメチルアセトアミドの研究 (金沢大学自然科学研究科 分子分光研究室) 久保田祐次 藤竹正晴 大橋信喜美

【序論】

N,N-ジメチルアセトアミド $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ は 3 つのメチル基を有するペプチド結合関連分子の一つで、分光的には、メチル基内部回転の振る舞いがとくに興味深い。

この N,N-ジメチルアセトアミドと同じ骨格を有するペプチド結合分子 (trans)N-メチルアセトアミド $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_3$ は最近 N. Ohashi らによって研究され、窒素に結合したメチル基の内部回転ポテンシャル障壁 $V_3 = 79.06(9)\text{cm}^{-1}$ 、炭素に結合したメチル基の内部回転ポテンシャル障壁 $V_3 = 73.47(5)\text{cm}^{-1}$ と決定されている (*J. Mol. Spectrosc.* **227**(2004)28-42)。N-メチルアセトアミドにおいて窒素原子に結合した水素原子がメチル基に置換されることにより、メチル基内部回転ポテンシャル障壁が如何に変化するかを探ることを主たる目的として行った本研究の結果について報告する。

【実験】

昨年度 (平成 16 年度) 構築した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 12-23GHz の範囲で N,N-ジメチルアセトアミドの吸収スペクトルの測定を行った。本フーリエ変換マイクロ波分光器はミラーの直径 200mm、最大ミラー間距離 368mm という小型のものである。N,N-ジメチルアセトアミド液体試料は試料タンク中にて 70 K に保ち、押し圧 3atm のもとでアルゴン (80%) とヘリウム (20%) から成る混合ガスと共にセル中に噴出させた。試料は市販のものを精製することなく用いた。

【スペクトルの解析・結果】

12-23GHz の範囲で 784 本の吸収線が測定・帰属された。スペクトルの全体の特徴として (i)3 個のメチル基の内部回転により、書く回転繊維は 14 個に分裂し、その分裂の様相から二つのメチル基の内部回転ポテンシャル障壁の高さは比較的 low、もう一つのそれは高いものであると推定された。(ii) 各内部回転-回転遷移の殆どにおいて核四重極子相互作用により 3 本の $\Delta F = \Delta J$ 成分が分離して観測された、をあげる事が出来る。スペクトル線帰属は、combination loop を見つけること、相対強度と核スピン重率の比較、および 14 個の内部回転状態それぞれにおける個別 fit 等を利用して行った。

吸収スペクトルデータの global fit は J. T. Hougen により展開された高い内部回転ポテンシャル障壁のもとで有効な tunneling matrix 法に基づいて行われた。用いたハミルトニアン・パラメータは

$$H = h_\nu + AJ_z^2 + BJ_x^2 + CJ_y^2 + iqJ_z + isJ_x + H_{quadrupole} + \text{high order terms}$$

である。ここに h_ν および係数 A、B、C、q、s は内部回転変数の関数 (オペレータ) である。784 遷移に対し、135 個 (その中の 2 個は核四重極子相互作用定数) のパラメータを用いた global

fit での root mean square deviation は 0.0041MHz であった。得られた分子パラメータの中、主なものを表 1 に示す。表 1 で $A_n, B_n, \dots (n = 1, 2, 4, 6)$ は $A_n = \langle 1 | A | n \rangle$ etc. を意味する。ここに、 $|n\rangle$ は highbarrier limit case として内部回転を扱う際に現れる大振幅振動である。

本研究で得られたコリオリ相互作用係数 q_2, s_2, q_4, s_4, q_6 と Vassilev 等が ab initio 研究で求めた構造パラメータ (*J. Mol. Struct.* 522(2003)37-46) から、3 個のメチル基の内部回転ポテンシャル障壁を $183\text{cm}^{-2}, 237\text{cm}^{-2}, 677\text{cm}^{-2}$ と決定した。この中、 183cm^{-2} は酸素原子の trans の位地にある N-メチル基のものに対応する事が、内部回転軸の方向余弦に対する考察から結論された。残りの二つについては、宇佐美博士から示された ab initio 計算結果との比較により数に示す様に固定する事が出来た。表 2 に宇佐美博士の ab initio 計算結果との比較を示す。

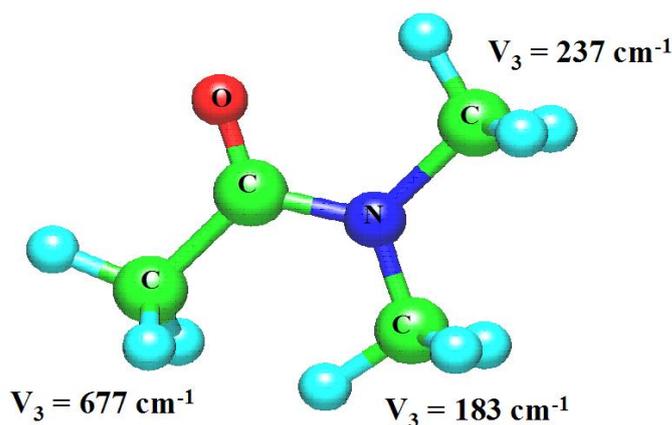


表 1 N,N-ジメチルアセトアミドの主な分子パラメータ (MHz)

A_1	4903.5520(25)	A_2	0.78795(52)	A_4	0.9393(17)	A_6	0.0(fixed)
B_1	3418.3703(12)	B_2	0.73964(44)	B_4	2.22397(75)	B_6	-0.00096(29)
C_1	2095.58791(68)	C_2	0.00293(18)	C_4	0.01907(44)	C_6	0.001052(94)
χ_{zz}	2.0927(19)	q_2	-42.5220(45)	q_4	-74.8792(63)	q_6	-0.2581(21)
$\chi_{xx} - \chi_{yy}$	7.1994(24)	s_2	-38.650(15)	s_4	106.611(24)	s_6	0.0(fixed)

表 2 N,N-ジメチルアセトアミドのメチル基の内部回転ポテンシャル障壁

	top α	top β	top γ
this work	237cm^{-1}	183cm^{-1}	677cm^{-1}
ab initio (宇佐美 豪士)	224cm^{-1}	198cm^{-1}	648cm^{-1}

【謝辞】

N,N-ジメチルアセトアミドのメチル基内部回転ポテンシャル障壁の ab initio 計算結果をご教示いただいた宇佐美豪士博士 (神奈川工科大学、川嶋研究室) に深く感謝いたします。