

N -エチルアセトアミドの フーリエ変換マイクロ波スペクトル

(神奈川工大・NIST[†]・総研大[§])

○宇佐美豪士・川嶋良章・大場恵介・Richard D. Suenram[†]・廣田榮治[§]

Fourier transform microwave spectrum of N -ethylacetamide

○Tsuyoshi Usami*, Yoshiyuki Kawashima*, Keisuke Ohba*,
Richard D. Suenram[†], and Eizi Hirota[§]

*Kanagawa Institute of Technology**, *National Institute of Standards and
Technology[†]*, and *The Graduate University for Advanced Studies[§]*

In order to understand the dynamical structure of the peptide linkage system, a few peptide molecules $X-\text{CONH}-Y$ with the substituents X and Y being either CH_3 or C_2H_5 were investigated by Fourier transform microwave spectroscopy. As a continuation of the research the present study focused on another peptide molecule N -ethylacetamide (NEAA). All a -, b -, and c -type transitions were observed and assigned in the frequency region from 4 to 25 GHz. Each transition showed large $A-E$ splitting, which were ascribed to the internal rotation of the methyl group directly bonded to the peptide linkage, i.e. to CH_3 in the acetyl group. The analysis of the observed spectra led to the rotational constants, which were indicative of a *trans-ac* non-planar conformation of the heavy atom skeleton, and to the methyl internal-rotation potential barrier V_3 of $75.36(5) \text{ cm}^{-1}$, which was close to that of N -methylacetamide.

【序】 生体分子内に存在するペプチド結合の動的構造特性を明らかにするため、メチル基やエチル基がペプチド結合に直接配位した $X-\text{CONH}-Y$ 型分子として、 N -メチルホルムアミド(NMFA; $X=\text{H}$, $Y=\text{CH}_3$)¹⁾、 N -メチルアセトアミド(NMAA; $X=\text{CH}_3$, $Y=\text{CH}_3$)²⁾および N -メチルプロピオンアミド(NMPA; $X=\text{C}_2\text{H}_5$, $Y=\text{CH}_3$)³⁾の回転スペクトルを観測し、メチル基内部回転 A 状態と E 状態との分裂が極めて大きい上記分子による回転スペクトルの帰属、ならびに解析をこれまでに報告してきた。これらの解析の結果から、置換基 X や Y がメチル基である場合、その内部回転障壁 V_3 が $55\sim 85 \text{ cm}^{-1}$ の極めて低い値であるという $X-\text{CONH}-Y$ 型分子の特異な性質が明らかになった。^{1)–3)} また、 $X-\text{CONH}-Y$ 型分子に対する考察として、立体配座や分子構造ならびに内部回転障壁 V_3 の値等、ペプチド結合に関する知見をまとめて報告した。⁴⁾ 本研究では、上記研究に引き続き、分子内に非等価な 2 個のメチル基をもった N -エチルアセトアミド(NEAA; $X=\text{CH}_3$, $Y=\text{C}_2\text{H}_5$)の回転スペクトルを観測し、この分子の立体配座、メチル基内部回転 E 状態のスペクトルの帰属とメチル基内部回転障壁 V_3 の決定について報告する。

【実験】FTMW 分光計のノズル先端試料セル内に液体の NEAA を封入し、加熱部を 70°C に保った。試料蒸気を背圧 $1\sim 1.5 \text{ atm}$ のネオンキャリアーガスで真空チャンバー内に分子流として噴出し、周波数領域 $4\sim 25 \text{ GHz}$ の回転スペクトルを積算回数 $20\sim 1000$ 回で測定した。

【結果】8～23 GHz の周波数領域について、NEAA の回転スペクトルの観測と A 状態スペクトルの帰属は以前に報告した。⁵⁾ 今回、低周波数領域を 4 GHz まで拡張したことで、窒素核の核四極子分裂による 3 本組のスペクトル、101-000 遷移(A 状態: 4124.70 MHz、E 状態: 4059.08 MHz)を帰属した。また、A 状態では 9333.67 MHz に観測された 111-000 遷移を E 状態では 6313.03 MHz に観測、帰属した。このように b 型遷移はメチル基の内部回転の影響を大きく受けており、A-E 分裂が 3000 MHz 以上にもおよび、超微細分裂の様子も A 状態のものと比べて大きく異なっていることが分かった(Fig.1)。さらに NEAA について、a 型、b 型、c 型遷移がすべて測定できたので、「遷移周波数間の和の法則」を利用して、E 状態のスペクトル

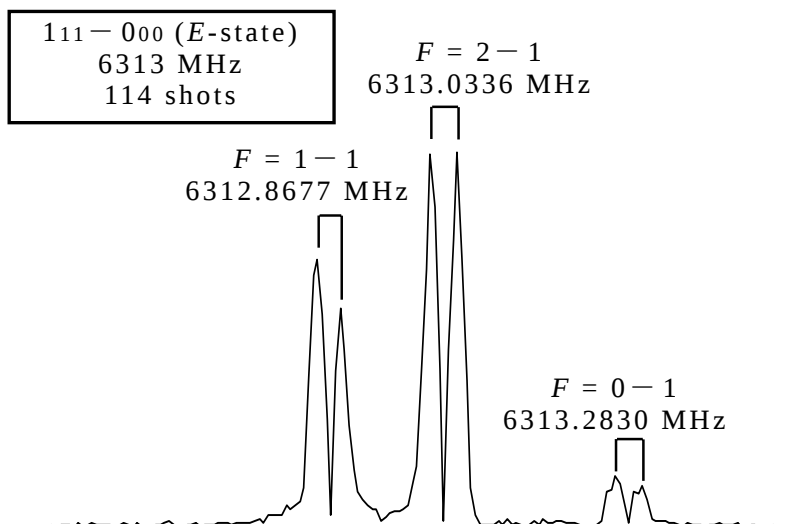


Fig. 1 Observed microwave spectrum of NEAA.

の帰属を行なった。これまでに核四極子超微細構造成分を含めて、A 状態について 252 本、E 状態について 195 本以上のスペクトルを帰属した。解析には、従来 NMFA や NMPA に用いた Rho Axis Method (RAM)によるプログラムを NEAA では、メチル基内部回転軸が慣性主軸 c 軸方向にも成分をもつことを考慮し、拡張して使用した。回転定数、遠心力歪定数、メチル基内部回転障壁、核四極子結合定数等を含む 27 個のパラメータに、帰属した A 状態と E 状態の遷移周波数を合わせ込み、最小二乗計算を行った。この解析結果から、帰属した A-E 分裂は NEAA のアセチル基にあるメチル基の内部回転によるものであることが分かり、その内部回転障壁について $V_3 = 75.36(5) \text{ cm}^{-1}$ と決定できた。この値は、類似分子 NMAA のアセチル基にあるメチル基の $V_3 = 72.60(18) \text{ cm}^{-1}$ と比較できる。²⁾ 一方、最小二乗計算によって得られた A 状態の回転定数から、気相中における NEAA が、*trans-sc* 型分子配座をとっていることが分かった(Fig.2)。E 状態回転遷移を含めた最小二乗計算による解析をさらに進めることにより、測定領域内に観測される未帰属線の帰属を現在検討している。

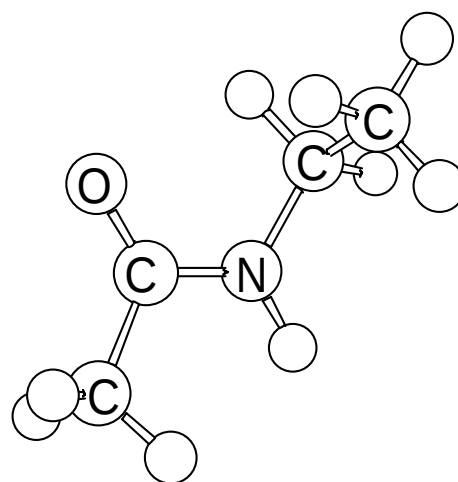


Fig. 2 Observed conformation of NEAA (*trans-ac*).

1)川嶋良章他、第 2 回分子分光研究会(2002) 2)大橋信喜美他、分子構造総合討論会(2002)1A08 3)川嶋良章他、第 81 春季年会(2001)2D2 28 4)廣田榮治他、分子構造総合討論会(2002)1A06 5)川嶋良章他、第 79 春季年会(2001)2D3 30