

ヒダントインのミリ波分光

(東邦大理^a, 富山大院理^b, 国立天文台)

○尾関博之^a・戸高智志^a・伊原博音^a・宮原凜央^a・小林かおり^b・大石雅寿^c

Millimeter-wave spectroscopy of Hydantoin

(Toho Univ.^a, Toyama Univ.^b, NAOJ^c) Hiroyuki Ozeki^a, Satoshi Todaka^a, Hiroto Ihara^a,

Rio Miyahara^a, Kaori Kobayashi^b, Masatoshi Ohishi^c

Hydantoin (Imidazolidine-2,4-dione, C₃H₄N₂O₂) is one of five-membered rings with heteroatoms and is also known as a direct precursor of amino acid by hydrolysis, evidently. The aim of this study is to provide spectroscopic information which is useful for the future astronomical search. The hydantoin vapor was prepared by heating hydantoin powder to 150 degrees Celsius, and spectral line survey has been conducted in the millimeter-wave frequency range. The DFT calculations suggest that the permanent dipole of this molecule is approximately 3 Debyes and lies mostly along *b*-molecular axis. About hundred and fifty spectral lines in the frequency region of 90-150 GHz were so far assigned to *b*-type R-branch transitions, and molecular constants including centrifugal distortion constants up to the 4th-order have been determined. The obtained rotational constants agree well with the calculated values. In addition, some of the unassigned spectral lines were attributed to the hydantoin transitions in the vibrational excited state. We will report the current status of the analysis.

【序】

ヒダントイン (Imidazolidine-2,4-dione, C₃H₄N₂O₂) は図1に示すような複素5員環化合物であり、酸性条件下で加水分解すると最も基本的なアミノ酸であるグリシンを生成することが知られている。5員環の5位にアルキル基が結合した5置換ヒダントインは、同様の反応により各種アミノ酸を生成する。始原的コンドライト中には各種アミノ酸と共にヒダントイン類が見出されている。^[1] これらの物質がどのような過程を経て隕石中に含有するに至ったのかを明らかにすることは宇宙における生命素材物質の生成過程の一環を明らかにすることであり、星間空間におけるヒダントイン (類) の探査はその意味でアミノ酸の探索などと共に重要である。しかし、気相ヒダントインの分光学的情報は我々の知る限り皆無である。本研究では、ミリ波帯におけるヒダントインの純回転スペクトルの測定を試みた。

【実験】

市販 (Sigma Aldrich) のヒダントイン粉末をガスセル中に約 30g 留置し、真空引きをしながら 150°C まで加熱し気化させた。ミリ波帯での分光測定は東邦大学の周波数変調型マイクロ波分光計を用いて、85~150 GHz の周波数範囲で行った。

【スペクトル解析】

ヒダントインの分子構造は粉末 X 線構造解析^[2] および DFT 計算^[3] により求められている。双極子モーメントはほぼ *b* 軸に沿っており、この情報を基にスペクトルパターンを予想した。135-145GHz の周波数範囲でサーベイ測定を行ったところ、およそ 3430MHz の周波数間隔で出現するスペクトル線シリーズを何組か見出した。

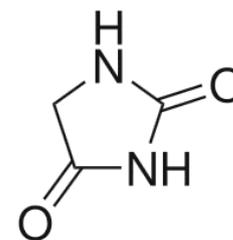


図1 ヒダントインの構造式

これらはセルを 100°C 以上に加熱したときにのみ出現し、かつセルを一旦冷却した後に再加熱すると再現したことから、熱分解生成物ではなく、ヒダントイン由来のスペクトルであると考えられた。そこで測定条件を最適化し、スペクトルの S/N を向上させて再探索した結果、同様の周波数間隔で出現するスペクトル線がほかにもあることが分かった。図 2 にサーベイ観測の結果の一部を示す。図中 * で示す 4 本のスペクトル線の組が $K_a=0-1, 1-0$ から $3-4, 4-3$ までの b 型 R 枝遷移として説明することができた。これを基にさらに high- K_a の遷移を予想したところ、 $K_a=6-7, 7-6$ まで帰属することができた。しかし図 2 中の ○ および □ で示した比較的強度の大きなスペクトル線は、やはり同様の周波数間隔で現れるものの説明ができなかった。DFT 計算によると、ヒダントインには約 130 cm^{-1} および 150 cm^{-1} の低振動モードが存在する。振動基底状態として帰属したスペクトル線との強度比から考えると、これらは振動励起状態由来であると考えられる。現在までに、振動基底状態と二種類の振動励起状態について、回転定数及び 4 次までの遠心力歪定数を決定した。ミリ波帯の主要な遷移についてはおおむね 100 kHz 以内で予想することができるようになり、星間空間でのヒダントインの探査が可能になった。

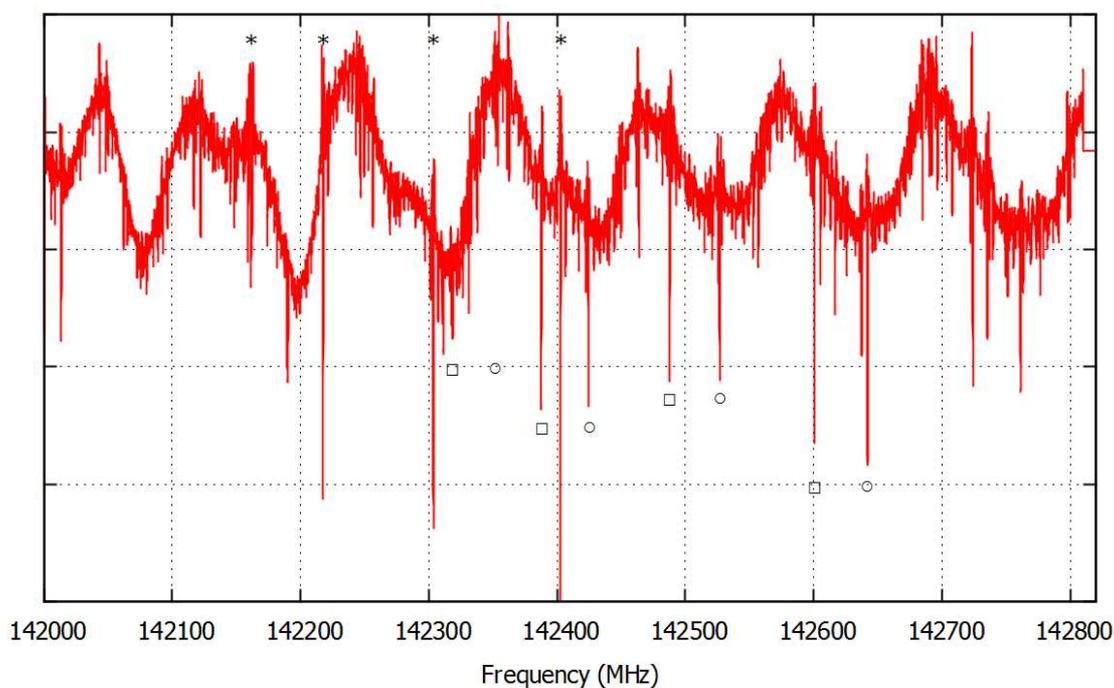


図 2 142GHz 帯で観測したヒダントインの純回転スペクトル

-
- [1] A. Shimomiya, R. Ogasawara, *Origins of Life and Evol. Biosphere*, **32**, 165 (2002).
 [2] Y. Fang-Lei, C. H. Schwalbe, and D. J. Watkin, *Acta Crystallogr.* **C60**, 714 (2004).
 [3] S. Belaidi *et al.* *Res. J. Phar. Biol. Chem. Sci.*, **6**, 861 (2015).