

アミノ酸無水物およびそれらの N-重水素化物の 赤外吸収スペクトル

浅井 正友* 野田 邦夫* 佐道 昭**

Infrared Spectra of Amino Acid Anhydrides and Their N-Deuterated Compounds

Masatomo ASAI, Kunio NODA, and Akira SADO

The infrared spectra of six amino acid anhydrides and their N-deuterated compounds have been recorded in the region from 4000 to 250 cm^{-1} . The vibrational assignments have been made in reference to the infrared spectra of the related compounds and to the isotope shifts. These assignments permit some qualitative discussion about the nature of the characteristic vibrations of the *cis*-CONH group and of the structure $(\text{CH}_3)_2\text{C}$. The bands of amino acid anhydrides at 3070 cm^{-1} have been assigned to the combination bands of the C=O stretching and N-H in-plane bending vibrations, and the bands owe their intensity to the Fermi resonance with the fundamental N-H stretching vibrations. The hydrogen atoms of α -methylene groups of glycine anhydride are slowly and partially deuterated when the anhydride is dissolved in hot deuterium oxide.

1 緒 言

アミノ酸無水物はペプチド結合を持った対称性のよい分子であるので、分光学的にペプチド結合の研究をするのに都合のよい化合物である。しかし現在までアミノ酸無水物の赤外吸収の研究については Blaha⁽¹⁾, Brockmann⁽²⁾ らの報告があるが、それらの研究は岩塩領域の吸収に限られており、振動の帰属についてもシス-アミドグループの若干の特異吸収帯に限られている。グリシン無水物(ジケトピペラジン)のみについては、Newman⁽³⁾ および島内⁽⁴⁾ らの岩塩領域における赤外二色性の研究、更に宮沢⁽⁵⁾ の N-重水素置換によるアイソトープシフト並びに平面シス形の N-メチルアセトアミドの基準振動の計算結果と対照したグリシン無水物の赤外吸収帯の帰属や、福島⁽⁶⁾ らの基準振動の計算など B_u 振動についてはかなり詳細な研究がすでになされている。著者らはペプチド結合の性質、アミノ酸残基の種類による影響を研究するために数種の化合物を合成し、基準振動の計算結果を一つの手がかりとして赤外吸収帯の帰属を行なった。

* 化学教室 *Department of Chemistry*

** 理学部化学教室 *Department of Chemistry, Faculty of Science*

すなわち、グリシン無水物など分子構造の簡単な6種のアミノ酸無水物およびそれらのN-重水素化物の赤外吸収スペクトルを解析し、またこれらに共通するシス-アミドグループの特性吸収帯の性質を明らかにすることを試みた。

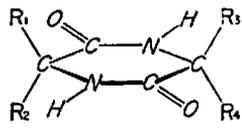
2 実 験

2.1 試 料

赤外吸収スペクトルの測定に使用された試料は表1にまとめて示す。すべての試料は白色の針状または葉片状結晶である。表1のグリシン無水物とグリシル-DL-アラニン無水物の2種の試料は、相当するアミノ酸とグリコールとの反応⁽⁷⁾により得られたものを分別結晶法および再結晶法によって精製した。

α -アミノイソ酪酸無水物、L-アラニン無水物、L-バリン無水物、およびL-ロイシン無水物の4種の試料は、相当するアミノ酸とエチルアルコールからFischer法によりアミノ酸のエチルエステル塩酸塩を合成し、次いで脱塩酸して遊離のアミノ酸エステルとする。更に光学活性なエステルについては密栓して約65°Cに加熱すること30~40日、また光学不活性なエステルは封管中で約210°Cに加熱すること10日、いずれの場合も内容物が結晶化し固化するので、これをアルコールによって数回再結晶を行なって目的物を得た。

表1 アミノ酸無水物



| 試 料 | 融点 (°C) | 比旋光度 (°) | 再結晶溶媒 |
|---|---------|--------------------------------------|-------|
| グリシン無水物 (R ₁ ~R ₄ =H) | 312 | — | 水 |
| α -アミノイソ酪酸無水物 (R ₁ ~R ₄ =CH ₃) | 355 | — | アルコール |
| L-アラニン無水物 (R ₁ , R ₃ =CH ₃ ; R ₂ , R ₄ =H) | 291 | $[\alpha]_D^{20}$ -22.3 (c 0.4, 水) | アルコール |
| グリシル-DL-アラニン無水物 (R ₁ =CH ₃ ; R ₂ ~R ₄ =H) | 236 | — | アルコール |
| L-バリン無水物 (R ₁ , R ₃ = <i>i</i> -C ₃ H ₇ ; R ₂ , R ₄ =H) | 291 | $[\alpha]_D^{21}$ -63.5 (c 0.4, 氷醋酸) | アルコール |
| L-ロイシン無水物 (R ₁ , R ₃ = <i>i</i> -C ₄ H ₉ ; R ₂ , R ₄ =H) | 284 | $[\alpha]_D^{21}$ -31.0 (c 0.4, 氷醋酸) | アルコール |

2.2 N-重水素化物

すべてのN-重水素化物は、密閉容器中で試料を約200~1000倍量の重水(99.75%)に短時間約100°Cに加熱溶解して重水素交換反応をさせた後、過剰の重水は真空ポンプを用いて除去し残留する試料を乾燥した。唯一回の交換反応では重水素化は必ずしも完全ではないと思われるが、試料の赤外吸収の測定結果はこの方法でかなり能率よく重水素交換反応が進み、スペクトルの解析には充分であることが分かった。

2.3 赤外吸収スペクトルの測定

試料の赤外吸収スペクトルは4000~650 cm⁻¹の領域を日本分光DS-301型赤外分光光度計(岩塩プリズム)、700~250 cm⁻¹の領域を日立EPI-L形赤外分光光度計(回折格子)を用いNujol法、HCB法、臭化カリ錠剤法^{*1}により測定した。なお波数の補正は標準ポリスチレン膜を用いた。

3 結果と考察

図1～6および表2～13はそれぞれ6種のアミノ酸無水物とそれらのN-重水素化物の赤外吸収スペクトルおよびその帰属を示す。

グリシン無水物分子は Corey⁽⁸⁾ の X線回折の研究によれば、点群 C_{2h} に属する環状平面分子(メチレン基の水素原子を除いて)であり、また Degeilh⁽⁹⁾ らの更に精密な研究によれば同じく環状平面構造ではあるが、メチレン基の2個の C-H 結合の長

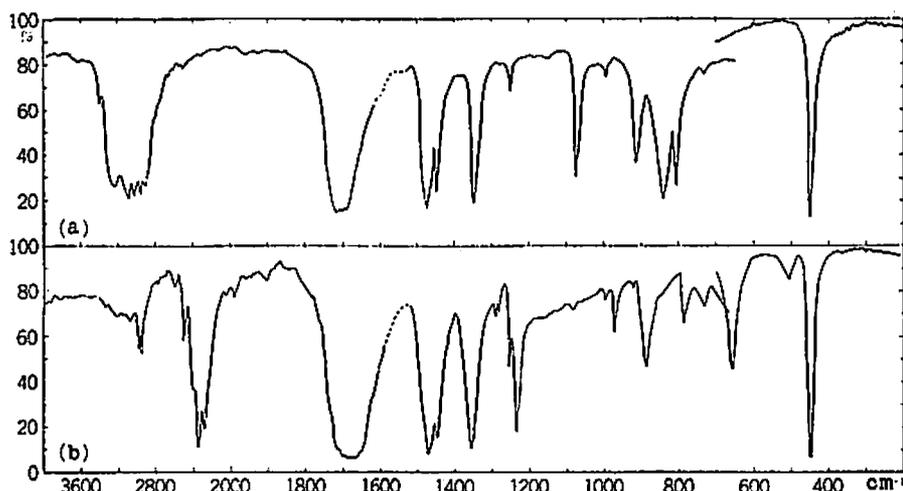


図1 グリシン無水物(a)およびそのN-重水素化物(b)の赤外吸収スペクトル

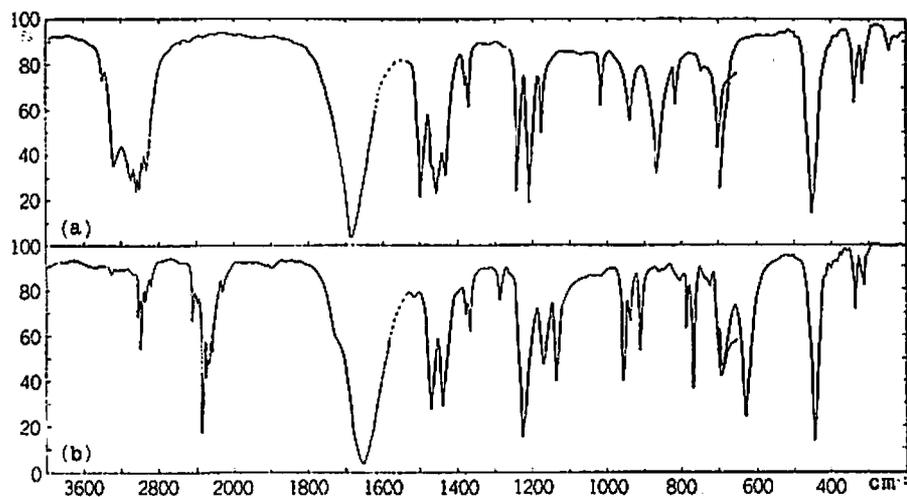


図2 α -アミノイソ酪酸(a)およびそのN-重水素化物(b)の赤外吸収スペクトル

*1 測定試料を臭化カリ錠剤法で調整する際、試料中の重水素が軽水素に置換する逆交換反応が進行して重水素化の度合が悪くなることが見られたので、Nujol法、HCB法による実測値だけを報告する。

さおよびメチレン基に関係のある結合角が僅かに異なっていることが指摘されており、厳密に言えば点群 C_i に属することになる。しかしながらグリシン無水物は近似的には C_{2h} の対称性を持つ分子と考えるべく、これに従って振動の帰属を決定する。よってその36個の基準振動は12個の A_g 、6個の B_g 、11個の B_u 、および7個の A_u の各振動に分類される。 A_g と B_g の18個の振動はラマン活性であり、 A_u と B_u の18個の振動は赤外活性である。

グリシン無水物以外のアミノ酸無水物についてはX線回折や電子線回折などの分子構造に関する研究がなされておらず、分子の幾何学的形態とその大きさは明らかではないが、各分子に共通な骨格であるシクロピペラジン環の平面性は保たれているものと仮定して、分子の対称性およびそれによる赤外吸収の選択律を考えた。すなわち、 α -アミノ

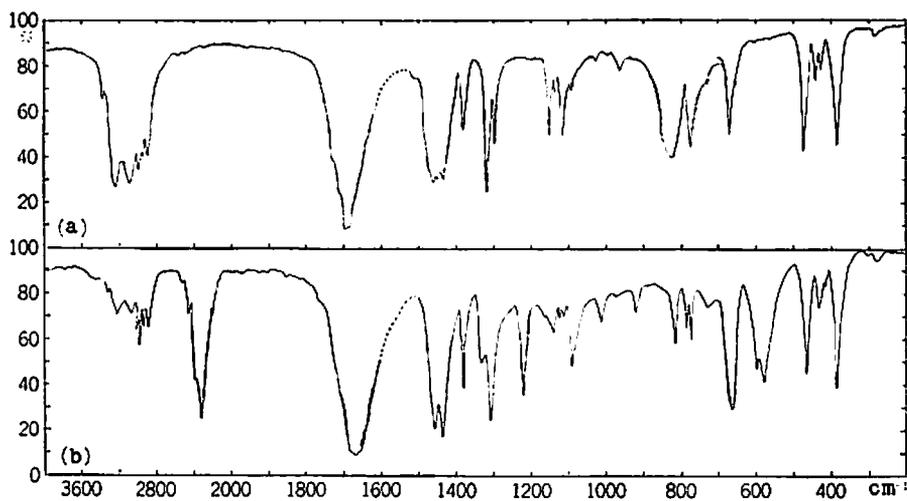


図3 L-アラニン無水物(a)およびそのN-重水素化物(b)の赤外吸収スペクトル

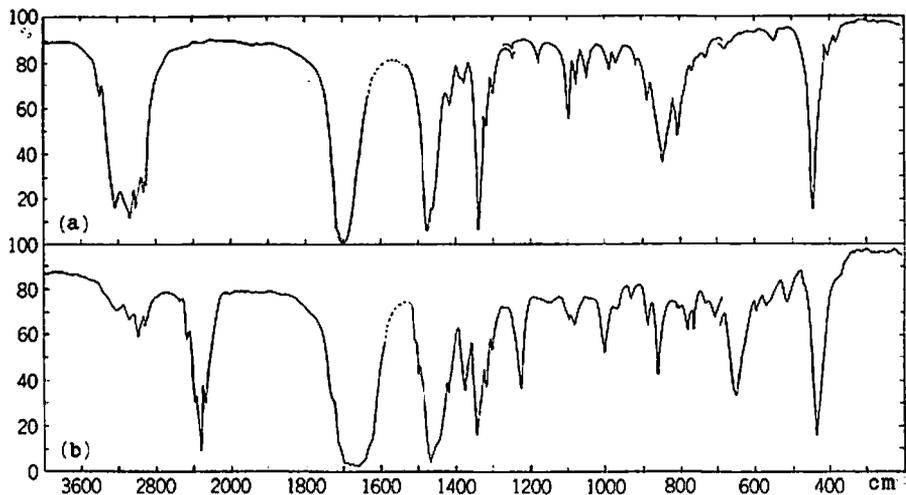


図4 グリシル-DL-アラニン無水物(a)およびそのN-重水素化物(b)の赤外吸収スペクトル

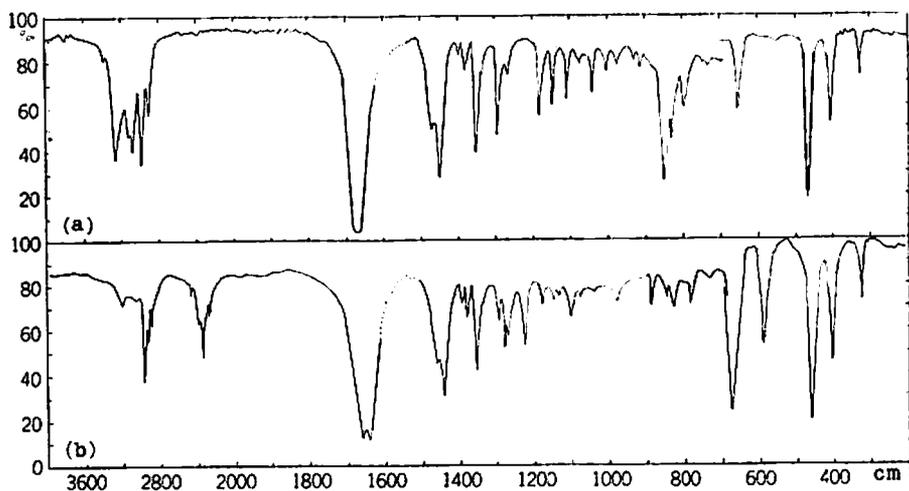


図5 L-バリン無水物(a)およびそのN-重水素化物(b)の赤外吸収スペクトル

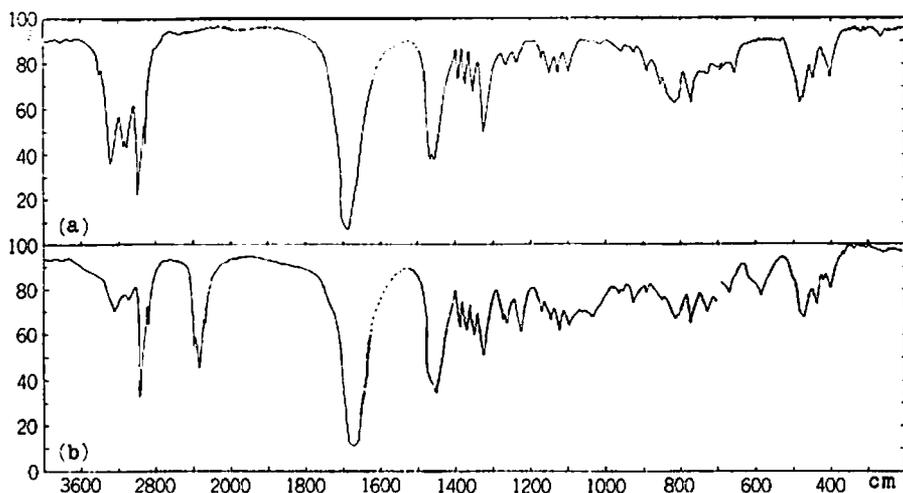


図6 L-ロイシン無水物(a)およびその N-重水素化物(b)の赤外吸収スペクトル

イソ酪酸無水物分子はグリシン無水物と同じく点群 C_{2h} に属し、その72個の基準振動のうち、21個の A_g 、15個の B_g の各振動はラマン活性であり、他方20個の B_u 、16個の A_u の各振動は赤外活性である。これに対して L-アラニン無水物、L-バリン無水物、および L-ロイシン無水物の各分子は点群 C_2 に属し、グリシル-DL-アラニン無水物分子は点群 C_1 に属する。 C_{2h} の対称性よりくずれた C_2 、 C_1 の対称性を持つこれら4種の分子では、すべての振動が赤外、ラマンともに活性である(図7)。

3. 1 4000~2000 cm^{-1} 領域

この領域に現われる基本振動吸収帯は経験的な研究⁽¹⁰⁾から N-H、C-H、N-D の各伸縮振動によるものと考えられる。これらはグリシン無水物、 α -アミノイソ酪酸無水物およびそれらの N-重水素化物について基準振動の計算⁽¹¹⁾をした初期の結果からほとんど純粋な伸縮振動であることが認められた。

3. 1. 1 N-H, N-D 伸縮振動: 測定したアミノ酸無水物はすべて 3400~3000 cm^{-1} の間に 3~5 個のピークまたは肩のある幅広い吸収帯を示す(半値幅約 300 cm^{-1})。この吸収帯は強度も強く複雑な形をしているが、3240, 3070 cm^{-1} 附近にはほぼ強度の等しい 2 本の主ピークを持っている。試料を重水素化するとこれらの吸収帯は消失し(重水素化が不完全な試料では著しく強度が弱まり)、新たに 2500~2200 cm^{-1} の間に 4~6 個のピークまたは肩のある吸収帯が現われる。この吸収帯では強度の強い主ピークは 2330 cm^{-1} 附近の 1 本だけとなり、吸収帯の幅もかなり狭くなっている(半値幅約 170

表2 グリシン無水物の赤外吸収帯

| 波数 (cm^{-1}) | 強度 | 帰 属 | |
|----------------------------|----|-----------------------------|------------|
| | | 振 動 形 | 対称性 |
| 3370 | w | N-H 伸縮(自由状態) | B_u |
| 3230 | s | N-H 伸縮(水素結合) (Fermi 共鳴) | B_u |
| 3190 | s | | |
| 3120 | sh | 1701 + (1424)* ¹ | B_u |
| 3040 | s | | |
| 2986 | w | CH ₂ 逆対称伸縮 | A_u |
| 2914 | w | CH ₂ 対称伸縮 | B_u |
| 2872 | vw | 1472 + (1424)* ¹ | B_u |
| | | 1446 + (1424)* ¹ | B_u |
| 1701 | vs | C=O 伸縮 | B_u |
| 1472 | s | CH ₂ はさみ | B_u |
| 1446 | m | N-H 面内変角 | B_u |
| 1345 | s | 環骨格伸縮と | B_u, B_u |
| | | CH ₂ 縦ゆれとの重なり | |
| 1252 | w | CH ₂ ひねり | A_u |
| 1074 | m | 環骨格伸縮 | B_u |
| 996 | vw | CH ₂ 横ゆれ | A_u |
| 915 | m | 環骨格伸縮 | B_u |
| 843 | s | N-H 面外変角 | A_u |
| 810 | m | 環骨格面内変角 | B_u |
| 448 | vs | C=O 変角 | A_u, B_u |

注 *¹, *² 括弧は赤外不活性な振動の波数の推定値を示し、それぞれ $(3230+3190)/2 + 3040)/2 - 1701$, $((3230+3190)/2 + 3040)/2 - 1446$ より求める。

表3 グリシン無水物(N-重水素化物)の赤外吸収帯

| 波数 (cm^{-1}) | 強度 | 帰 属 | |
|----------------------------|----|------------------------------------|-----------------|
| | | 振 動 形 | 対称性 |
| 3308 | vw | 2308 + (1000)* ¹ | A_u |
| (3185)* ¹ | vw | | |
| (3048)* ¹ | vw | | |
| 2948 | w | CH ₂ 逆対称伸縮 | A_u |
| 2916 | m | CH ₂ 対称伸縮 | B_u |
| 2556 | vw | 1234 + (1322)* ² | B_u |
| 2472 | w | N-D 伸縮(自由状態) | B_u |
| 2370 | vw | N-D 伸縮(水素結合) | B_u |
| | | | |
| 2255 | w | | |
| 2232 | vw | | |
| 1987 | vw | 1234 + (753)* ³ | B_u |
| | | 658 + (1322)* ² | A_u |
| 1896 | vw | 1234 + (662)* ⁴ | A_u |
| | | 658 + (1238)* ⁵ | A_u または B_u |
| 1678 | vs | C=O 伸縮 | B_u |
| 1468 | s | CH ₂ はさみ | B_u |
| | | | |
| 1355 | s | 環骨格伸縮と CH ₂ 縦ゆれとの重なり | B_u, B_u |
| | | | |
| 1281 | vw | C-D 変角 | |
| 1252 | w | CH ₂ ひねり | A_u |
| 1234 | m | N-D 面内変角 | B_u |
| (1080)* ¹ | vw | | |
| 994 | vw | CH ₂ 横ゆれ | A_u |
| 971 | w | 環骨格伸縮 | B_u |
| (919)* ¹ | vw | | |
| 888 | m | 環骨格伸縮 | B_u |
| 784 | w | 環骨格面内変角 | B_u |
| 658 | s | N-D 面外変角 | A_u |
| 504 | w | | |
| 443 | vs | C=O 変角 | A_u, B_u |

注 * 波数の括弧は重水素化不完全なために残った N-H 分子種による吸収を示す。
*¹, *², *³, *⁴, *⁵ 括弧は赤外不活性な振動の波数の推定値を示し、それぞれ 3308-2308, 2556-1234, 1987-1234, 1896-1234, 1896-658 より求める。

表4 α-アミノイン酪酸無水物の赤外吸収帯

| 波数 (cm ⁻¹) | 強度 | 属 | |
|---------------------------|----|--|--|
| | | 振動形 | 対称性 |
| 3370 | w | N-H 伸縮(自由状態) | B _u |
| 3244 | s | N-H 伸縮(水素結合) (Fermi 共鳴) | B _u |
| | | | B _u |
| 3068 | s | 1682 + (1474)* ¹ (1726)* ² + 1430 | B _u |
| | | | B _u |
| 3010 | w | CH ₃ 非対称伸縮 | A _u , B _u |
| 2988 | w | | |
| 2947 | vw | CH ₃ 非対称伸縮 | A _u , B _u |
| 2910 | w | CH ₃ 対称伸縮 | A _u , B _u |
| 1682 | vs | C=O 伸縮 | B _u |
| 1496 | s | CH ₃ 非対称変角 | A _u , B _u |
| 1453 | s | CH ₃ 非対称変角 | A _u , B _u |
| 1430 | w | N-H 面内変角 | B _u |
| 1379 | vw | CH ₃ 対称変角 | A _u , B _u |
| 1370 | w | | |
| 1237 | s | 環骨格伸縮 | B _u |
| 1205 | s | CH ₃ -C 伸縮 | A _u , B _u |
| 1173 | m | CH ₃ 横ゆれ | A _u , B _u |
| 1012 | w | 環骨格伸縮 | B _u |
| 939 | m | 環骨格伸縮と CH ₃ 横ゆれとの重なり | B _u ; A _u , B _u |
| 864 | s | N-H 面外変角 | A _u |
| 813 | w | 環骨格面内変角 | B _u |
| 745 | vw | CMe ₂ 横ゆれ | A _u |
| 700 | m | CMe ₂ はさみ | B _u |
| 449 | vs | C=O 変角 | A _u , B _u |
| 339 | w | CMe ₂ 縦ゆれ | B _u |
| 314 | w | CMe ₂ ひねり | A _u |

注 *¹, *² 括弧は赤外不活性な振動の波数の推定値を示し、それぞれ (3244 + 3068)/2 - 1682, (3244 + 3068)/2 - 1430 より求める。

表5 α-アミノイン酪酸無水物 (N-重水素化物) の赤外吸収帯

| 波数 (cm ⁻¹) | 強度 | 属 | |
|---------------------------|----|-------------------------------------|-----------------------------------|
| | | 振動形 | 対称性 |
| 3300 | vw | 2336 + (964)* ¹ | A _u または B _u |
| 3005 | w | CH ₃ 非対称伸縮 | A _u , B _u |
| 2980 | m | | |
| 2940 | w | CH ₃ 非対称伸縮 | A _u , B _u |
| 2877 | vw | CH ₃ 対称伸縮 | A _u , B _u |
| 2435 | w | N-D 伸縮(自由状態) | B _u |
| 2393 | vw | N-D 伸縮(水素結合) | B _u |
| 2336 | s | | |
| 2294 | w | | |
| 2270 | vw | | |
| 2238 | vw | C=O 伸縮 | B _u |
| 2120 | vw | | |
| 1653 | vs | C=O 伸縮 | B _u |
| 1472 | s | CH ₃ 非対称変角 | A _u , B _u |
| 1442 | s | CH ₃ 非対称変角 | A _u , B _u |
| 1380 | vw | CH ₃ 対称変角 | A _u , B _u |
| 1369 | w | | |
| 1289 | w | 環骨格伸縮および N-D 面内変角 | B _u |
| 1262 | vw | CH ₃ -C 伸縮 | A _u , B _u |
| 1225 | s | | |
| 1170 | m | CH ₃ 横ゆれ | A _u , B _u |
| 1137 | m | N-D 面内変角および 環骨格伸縮 | B _u |
| (1013)*vw | | 環骨格伸縮 | B _u |
| 955 | m | | |
| 940 | w | CH ₃ 横ゆれ | A _u , B _u |
| 913 | m | 環骨格伸縮 | B _u |
| (863)*vw | | 環骨格面内変角 | B _u |
| (806)*vw | | | |
| 787 | w | CMe ₂ 横ゆれおよび N-D 面外変角 | A _u |
| 770 | m | CMe ₂ はさみ | B _u |
| 690 | m | CMe ₂ はさみ | B _u |
| 631 | s | N-D 面外変角および CMe ₂ 横ゆれ | A _u |
| 444 | vs | C=O 変角 | A _u , B _u |
| 337 | w | CMe ₂ 縦ゆれ | B _u |
| 312 | w | CMe ₂ ひねり | A _u |

注 * 波数の括弧は重水素化不完全なために残った N-H 分子種による吸収を示す。
*¹ 括弧は赤外不活性な振動の波数の推定値を示し、3300 - 2336 より求める。

表6 L-アラニン無水物の赤外吸収帯

| 波数 (cm ⁻¹) | 強度 | 帰 属 | |
|---------------------------|----|---|------------|
| | | 振 動 形 | 対称性 |
| 3370 | w | N-H 伸縮(自由状態) | A, B |
| 3230 | s | N-H 伸縮(水素結合) 〔Fermi 共鳴〕 1692+1453 | A, B |
| 3155 | vw | | A, B |
| 3090 | s | | A, B |
| 3053 | sh | | A, B |
| 3005 | vw | CH ₃ 非対称伸縮 | A, B |
| 2986 | w | | A, B |
| 2940 | vw | CH ₃ 非対称伸縮 | A, B |
| 2890 | w | CH ₃ 対称伸縮と CH 伸縮との重なり | A, B; A, B |
| 1692 | vs | C=O 伸縮 | A, B |
| 1462 | s | CH ₃ 非対称変角 | A, B |
| 1453 | s | | N-H 面内変角 |
| 1436 | s | CH ₃ 非対称変角 | A, B |
| 1382 | m | CH ₃ 対称変角 | A, B |
| 1322 | s | CH 変角と 環骨格伸縮との重り | A, B; B |
| 1302 | w | 環骨格伸縮 | A |
| 1154 | m | 環骨格伸縮と CH ₃ 横ゆれとの重なり | B; A, B |
| 1137 | w | CH ₃ 横ゆれと 環骨格伸縮との重なり | A, B; A |
| 1118 | m | CH ₃ -C 伸縮 | A, B |
| 1095 | vw | | A, B |
| 1027 | vw | CH 変角 ? | A, B |
| 996 | vw | 環骨格伸縮 | A, B |
| 965 | w | | A, B |
| 845 | sh | N-H 面外変角 | B |
| 825 | m | N-H 面外変角と 環骨格面内変角との重なり | A, A |
| 775 | m | 環骨格面内変角 | A, B |
| 672 | m | 側鎖骨格変角(メチル基) | A, B |
| 657 | sh | | A, B |
| 481 | sh | C=O 変角 | A, B |
| 473 | m | | A, B |
| 443 | w | 側鎖骨格変角(メチル基) | A, B |
| 427 | w | | A, B |
| 387 | m | C=O 変角 | A, B |

表7 L-アラニン無水物(N-重水素化物)
の赤外吸収帯

| 波数 (cm ⁻¹) | 強度 | 帰 属 | |
|---------------------------|----|-------------------------------------|------------|
| | | 振 動 形 | 対称性 |
| 3332 | vw | 1674×2 | A |
| | | 2335+1001 | B |
| | | 2335+976 | B |
| (3236)* | vw | | |
| (3076)* | vw | | |
| 3020 | w | CH ₃ 非対称伸縮 | A, B |
| 2995 | m | | A, B |
| 2953 | w | CH ₃ 非対称伸縮 | A, B |
| 2898 | w | CH ₃ 対称伸縮と CH 伸縮との重なり | A, B; A, B |
| 2528 | vw | | |
| 2468 | w | N-D 伸縮(自由状態) | A, B |
| 2390 | sh | N-D 伸縮(水素結合) | A, B |
| 2335 | s | | A, B |
| 2228 | vw | | |
| 1674 | vs | C=O 伸縮 | A, B |
| 1463 | s | CH ₃ 非対称変角 | A, B |
| 1443 | s | CH ₃ 非対称変角 | A, B |
| 1385 | m | CH ₃ 対称変角 | A, B |
| 1335 | vw | CH 変角 | A, B |
| 1310 | s | 環骨格伸縮 | A, B |
| 1222 | m | N-D 面内変角 | A, B |
| 1151 | w | CH ₃ 横ゆれ | A, B |
| 1142 | w | CH ₃ 横ゆれ | A, B |
| (1123)* | vw | | |
| (1111)* | vw | | |
| 1092 | m | CH ₃ -C 伸縮 | A, B |
| 1082 | sh | | A, B |
| 1021 | sh | CH 変角 ? | A, B |
| 1014 | w | 環骨格伸縮 | B |
| 1001 | sh | | A |
| 976 | vw | 環骨格伸縮 | A, B |
| 923 | w | | A |
| 820 | w | 環骨格面内変角 | A |
| 788 | w | 環骨格面内変角 | A, B |
| 775 | w | | A, B |
| 668 | m | 側鎖骨格変角(メチル基) | A, B |
| 598 | vw | N-D 面外変角 | A, B |
| 584 | m | | A, B |
| 478 | sh | C=O 変角 | A, B |
| 468 | m | | A, B |
| 433 | w | 側鎖骨格変角(メチル基) | A, B |
| 418 | vw | | A, B |
| 384 | m | C=O 変角 | A, B |

注 * 波数の括弧は重水素化不完全なために残った N-H 分子種による吸収を示す。

表10 L-バリン無水物の赤外吸収帯

| 波数 (cm ⁻¹) | 強度 | 帰 属 | |
|---------------------------|----|--------------------------------------|-----------------------|
| | | 振 動 形 | 対称性 |
| 3380 | vw | N-H 伸縮(自由状態) | A, B |
| 3250 | m | N-H 伸縮(水素結合) 〔Fermi 共鳴〕 | A, B |
| 3110 | vw | | |
| 3076 | m | 1670+1451 | A, B |
| 2982 | m | CH ₃ 非対称伸縮 | A, B |
| 2950 | sh | CH ₃ 非対称伸縮 | A, B |
| 2394 | w | CH ₃ 対称伸縮と CH 伸縮との重なり | A, B; A, B |
| 1670 | vs | C=O 伸縮 | A, B |
| 1469 | vw | CH ₃ 非対称変角 N-H 面内変角 | A, B |
| 1451 | s | | CH ₃ 非対称変角 |
| 1397 | vw | CH ₃ 対称変角 | A, B |
| 1382 | w | CH ₃ 対称変角 | A, B |
| 1355 | s | 環骨格伸縮 | B |
| 1337 | vw | CH 変角 | A, B |
| 1295 | m | 環骨格伸縮と CH ₃ -C 伸縮との重なり | A; A, B |
| 1268 | vw | CH ₃ -C 伸縮 | A, B |
| 1182 | w | CH ₃ 横ゆれ | A, B |
| 1147 | w | CH ₃ 横ゆれと 環骨格伸縮との重なり | A, B; B |
| 1108 | w | C-C 伸縮(側鎖骨格) | A, B |
| 1073 | vw | | |
| 1042 | w | 環骨格伸縮 | A |
| 1038 | sh | CH 変角 ? | A, B |
| 1005 | vw | 環骨格伸縮 | A, B |
| 973 | vw | | |
| 928 | vw | CH ₃ 横ゆれ | A, B |
| 910 | vw | CH ₃ 横ゆれ | A, B |
| 848 | s | N-H 面外変角 | A, B |
| 827 | w | 環骨格面内変角 | A |
| 797 | w | 環骨格面内変角 | A, B |
| 655 | m | 側鎖骨格変角 (イソプロピル基) | A, B |
| 471 | s | C=O 変角 | A, B |
| 409 | m | C=O 変角 | A, B |
| 329 | w | 側鎖骨格変角 (イソプロピル基) | A, B |

表11 L-バリン無水物 (N-重水素化物)
の赤外吸収帯

| 波数 (cm ⁻¹) | 強度 | 帰 属 | |
|---------------------------|----|-------------------------------------|-----------------------|
| | | 振 動 形 | 対称性 |
| 3312 | vw | 1662×2 | A |
| | | 2335+982 | B |
| | | 2335+974 | B |
| (3212)* | vw | | |
| (3050)* | vw | | |
| 2968 | m | CH ₃ 非対称伸縮 | A, B |
| 2935 | vw | CH ₃ 非対称伸縮 | A, B |
| 2880 | w | CH ₃ 対称伸縮と CH 伸縮との重なり | A, B; A, B |
| 2470 | vw | N-D 伸縮(自由状態) | A, B |
| 2390 | vw | N-D 伸縮(水素結合) | A, B |
| 2335 | m | | |
| 2270 | w | | |
| 1662 | vs | C=O 伸縮 | A, B |
| 1643 | vs | | |
| 1464 | vw | CH ₃ 非対称変角 | A, B |
| 1447 | s | | CH ₃ 非対称変角 |
| 1397 | vw | CH ₃ 対称変角 | A, B |
| 1380 | w | CH ₃ 対称変角 | A, B |
| 1356 | m | 環骨格伸縮 | B |
| 1337 | sh | CH 変角 | A, B |
| 1301 | w | 環骨格伸縮 | A |
| 1282 | w | CH ₃ -C 伸縮 | A, B |
| 1274 | vw | CH ₃ -C 伸縮 | A, B |
| 1230 | w | N-D 面内変角 | A, B |
| 1180 | vw | CH ₃ 横ゆれ | A, B |
| 1150 | vw | CH ₃ 横ゆれ | A, B |
| 1105 | w | C-C 伸縮(側鎖骨格) | A, B |
| 1081 | vw | | |
| 1041 | vw | CH 変角 ? | A, B |
| 991 | vw | 環骨格伸縮 | B |
| 982 | w | 環骨格伸縮 | B |
| 974 | sh | 環骨格伸縮 | A |
| 927 | vw | CH ₃ 横ゆれ | A, B |
| 908 | sh | CH ₃ 横ゆれ | A, B |
| 887 | w | 環骨格伸縮 | A |
| (848)* | vw | | |
| 824 | w | 環骨格面内変角 | A |
| 784 | w | 環骨格面内変角 | A, B |
| 675 | s | N-D 面外変角および側鎖 骨格変角(イソプロピル基) | A, B |
| 587 | m | 側鎖骨格変角(イソプロピル基) および N-D 面外変角 | A, B |
| 465 | s | C=O 変角 | A, B |
| 407 | m | C=O 変角 | A, B |
| 327 | w | 側鎖骨格変角 (イソプロピル基) | A, B |

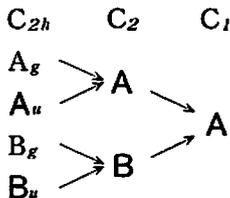
注 * 波数の括弧は重水素化不完全なために残った N-H 分子種による吸収を示す。

表8 グリシル-DL-アラニン無水物の赤外吸収帯

| 波数 (cm ⁻¹) | 強度 | 帰 属 | |
|------------------------|----|--|-------------|
| | | 振 動 形 | 対称性 |
| 3375 | w | N-H 伸縮(自由状態) | A |
| 3240 | s | N-H 伸縮(水素結合) [Fermi 共鳴] | A |
| 3060 | s | | 1700 + 1460 |
| 2995 | w | CH ₃ 非対称伸縮と CH ₂ 逆対称伸縮との重なり | A, A |
| 2925 | w | CH ₃ 対称伸縮と CH ₂ 対称伸縮との重なり | A, A |
| 2895 | vw | CH 伸縮 | A |
| 1700 | vs | C=O 伸縮 | A |
| 1472 | vs | CH ₂ はさみ CH ₃ 非対称変角 | A |
| 1460 | sh | | N-H 面内変角 |
| 1412 | vw | CH ₃ 非対称変角 | A |
| 1374 | w | CH ₃ 対称変角 | A |
| 1337 | s | 環骨格伸縮と CH ₂ 縦ゆれとの重なり | A, A |
| 1318 | sh | CH 変角 | A |
| 1299 | vw | 環骨格伸縮 | A |
| 1246 | vw | CH ₂ ひねり | A |
| 1096 | w | CH ₃ 横ゆれと 環骨格伸縮との重なり | A, A |
| 1078 | w | CH ₃ 横ゆれ | A |
| 1049 | w | 環骨格伸縮 | A |
| 987 | w | CH ₂ 横ゆれ | A |
| 969 | vw | CH ₃ -C 伸縮 | A |
| 915 | vw | 環骨格伸縮 | A, A |
| 888 | w | | |
| 845 | m | 環骨格面内変角と N-H 面外変角との重なり | A, A |
| 804 | m | 環骨格面内変角 | A, A |
| 766 | vw | | |
| 683 | vw | 側鎖骨格変角(メチル基) | A |
| 554 | vw | C=O 変角 | A, A |
| 443 | vs | | |
| 411 | vw | 側鎖骨格変角(メチル基) | A |
| 385 | vw | | |

表9 グリシル-DL-アラニン無水物 (N-重水素化物) の赤外吸収帯

| 波数 (cm ⁻¹) | 強度 | 帰 属 | |
|------------------------|----|--|------|
| | | 振 動 形 | 対称性 |
| (3224)*w | | | |
| (3062)*w | | | |
| 2986 | w | CH ₃ 非対称伸縮と CH ₂ 逆対称伸縮との重なり | A, A |
| 2920 | w | CH ₃ 対称伸縮と CH ₂ 対称伸縮との重なり | A, A |
| 2889 | sh | CH 伸縮 | A |
| 2472 | w | N-D 伸縮(自由状態) | A |
| 2386 | vw | N-D 伸縮(水素結合) | A |
| 2326 | s | | |
| 2268 | w | C=O 伸縮 | A |
| 1684 | vs | | |
| 1672 | vs | C=O 伸縮 | A |
| 1660 | vs | | |
| 1500 | vw | | |
| 1472 | s | CH ₂ はさみ | A |
| 1449 | sh | CH ₃ 非対称変角 | A |
| 1419 | vw | CH ₃ 非対称変角 | A |
| 1377 | w | CH ₃ 対称変角 | A |
| 1346 | s | 環骨格伸縮と CH ₂ 縦ゆれとの重なり | A, A |
| 1325 | vw | CH 変角 | A |
| 1308 | vw | 環骨格伸縮 | A |
| 1246 | sh | CH ₂ ひねり | A |
| 1234 | m | N-D 面内変角 | A |
| 1098 | w | CH ₃ 横ゆれ | A |
| 1083 | w | CH ₃ 横ゆれ | A |
| 1006 | w | 環骨格伸縮 | A |
| 988 | w | CH ₂ 横ゆれ | A |
| 978 | w | 環骨格伸縮 | A |
| 970 | vw | CH ₃ -C 伸縮 | A |
| 930 | vw | 環骨格伸縮 | A, A |
| 888 | w | | |
| 863 | m | 環骨格面内変角 | A |
| 784 | w | 環骨格面内変角 | A, A |
| 764 | w | | |
| 707 | w | 側鎖骨格変角(メチル基) および N-D 面外変角 | A |
| 655 | m | N-D 面外変角および 側鎖骨格変角(メチル基) | A |
| 599 | vw | | |
| 574 | vw | | |
| 518 | w | | |
| 470 | sh | | |
| 439 | vs | C=O 変角 | A, A |
| 405 | sh | 側鎖骨格変角(メチル基) | A |
| 381 | sh | | |



図中のゴシック体文字は赤外活性を示す。

図7 対称種の相関関係

注 * 波数の括弧は重水素化不完全なために残った N-H 分子種による吸収を示す。

表12 L-ロイシン無水物の赤外吸収帯

| 波数 (cm ⁻¹) | 強度 | 帰 属 | |
|---------------------------|----|--|------------|
| | | 振 動 形 | 対称性 |
| 3370 | vw | N-H 伸縮(自由状態) | A, B |
| 3260 | s | N-H 伸縮(水素結合) { Fermi 共鳴 } | A, B |
| 3100 | m | | |
| 3060 | m | 1688+1465 | A, B |
| 2968 | s | CH ₃ 非対称伸縮と CH ₂ 逆対称伸縮との重なり | A, B; A, B |
| 2932 | sh | CH ₃ 非対称伸縮 | A, B |
| 2880 | w | CH ₃ 対称伸縮 | A, B |
| | | CH ₂ 対称伸縮 | A, B |
| | | CH 伸縮 | A, B |
| 1688 | vs | C=O 伸縮 | A, B |
| 1465 | s | CH ₂ はさみ | A, B |
| | | CH ₃ 非対称変角 | A, B |
| 1453 | s | N-H 面内変角 | A, B |
| 1392 | w | CH ₃ 非対称変角 | A, B |
| | | CH ₃ 対称変角 | A, B |
| 1373 | w | CH ₃ 対称変角 | A, B |
| 1352 | w | CH ₂ 縦ゆれ | A, B |
| 1326 | m | 環骨格伸縮と CH 変角との重なり | A, B; A, B |
| 1269 | w | CH ₃ -C 伸縮 | A, B |
| 1263 | w | CH ₃ -C 伸縮 | A, B |
| 1236 | w | CH ₂ ひねり | A, B |
| 1171 | vw | CH ₃ 横ゆれ | A, B |
| 1146 | w | CH ₃ 横ゆれと環骨格伸縮 との重なり | A, B; A, B |
| 1124 | w | C-C 伸縮(側鎖骨格) | A, B |
| 1096 | w | | |
| 1015 | vw | CH 変角 ? | A, B |
| 968 | vw | 環骨格伸縮 | A, B |
| 956 | vw | CH ₂ 横ゆれ | A, B |
| 922 | vw | CH ₃ 横ゆれ | A, B |
| 889 | w | CH ₃ 横ゆれ | A, B |
| 854 | vw | N-H 面外変角と 環骨格面内変角との重なり | B; A |
| 820 | w | N-H 面外変角 | A |
| 808 | sh | 環骨格面内変角 | A |
| 772 | w | 環骨格面内変角 | B |
| 659 | vw | 側鎖骨格変角 (イソブチル基) | A, B |
| 486 | w | C=O 変角 | A, B |
| 474 | sh | | |
| 449 | w | C=O 変角 | BまたはA |
| 420 | sh | 側鎖骨格変角 (イソブチル基) | A, B |
| 404 | w | C=O 変角 | AまたはB |

表13 L-ロイシン無水物 (N-重水素化物)
の赤外吸収帯

| 波数 (cm ⁻¹) | 強度 | 帰 属 | |
|---------------------------|----|--|------------|
| | | 振 動 形 | 対称性 |
| 3374 | vw | 1670×2 | A |
| 3236 | vw | 2336+1039 | A |
| | | | B |
| (3236)*w | | | |
| (3064)*w | | | |
| 2962 | s | CH ₃ 非対称伸縮と CH ₂ 逆対称伸縮との重なり | A, B; A, B |
| 2930 | sh | CH ₃ 非対称伸縮 | A, B |
| 2874 | w | CH ₃ 対称伸縮 | A, B |
| | | CH ₂ 対称伸縮 | A, B |
| | | CH 伸縮 | A, B |
| 2465 | vw | N-D 伸縮(自由状態) | A, B |
| 2386 | vw | N-D 伸縮(水素結合) | A, B |
| 2362 | sh | | |
| 2336 | m | | |
| 2274 | sh | | |
| 1670 | vs | C=O 伸縮 | A, B |
| 1463 | sh | CH ₂ はさみ | A, B |
| | | CH ₃ 非対称変角 | A, B |
| 1455 | s | CH ₃ 非対称変角 | A, B |
| 1392 | w | CH ₃ 対称変角 | A, B |
| 1374 | w | CH ₃ 対称変角 | A, B |
| 1352 | w | CH ₂ 縦ゆれ | A, B |
| 1328 | m | 環骨格伸縮と CH 変角との重なり | A, B; A, B |
| 1274 | w | CH ₃ -C 伸縮 | A, B |
| 1266 | w | CH ₃ -C 伸縮 | A, B |
| 1235 | sh | CH ₂ ひねり | A, B |
| 1228 | w | N-D 面内変角 | A, B |
| 1173 | w | CH ₃ 横ゆれ | A, B |
| 1145 | w | CH ₃ 横ゆれ | A, B |
| 1123 | w | C-C 伸縮(側鎖骨格) | A, B |
| 1097 | w | | |
| 1039 | w | 環骨格伸縮 | A, B |
| 1019 | sh | CH 変角 ? | A, B |
| 965 | vw | 環骨格伸縮 | A, B |
| 957 | vw | CH ₂ 横ゆれ | A, B |
| 924 | vw | CH ₃ 横ゆれ | A, B |
| 890 | vw | CH ₃ 横ゆれ | A, B |
| 850 | sh | 環骨格面内変角 | A |
| 810 | w | 環骨格面内変角 | A |
| 771 | w | 環骨格面内変角 | B |
| 676 | w | 側鎖骨格変角(イソブチル基) および N-D 面外変角 | A, B |
| 620 | sh | N-D 面外変角および側鎖骨格 変角(イソブチル基) | A, B |
| 585 | w | | |
| 485 | sh | C=O 変角 | A, B |
| 473 | w | | |
| 442 | w | C=O 変角 | BまたはA |
| 419 | vw | 側鎖骨格変角(イソブチル基) | A, B |
| 404 | w | C=O 変角 | AまたはB |

注 * 波数の括弧は重水素化不完全なために残った N-H 分子種による吸収を示す。

cm⁻¹) (表14)。従って 3240, 2330cm⁻¹ 附近の吸収帯をそれぞれ水素結合状態の N-H, N-D 伸縮伸動と帰属することに問題はない。

しかし 3070 cm⁻¹ 附近の吸収帯については今までに種類の議論がある。たとえば宮沢⁽⁵⁾はグリシン無水物について、この吸収帯は C=O 伸縮振動 (約1650cm⁻¹) と N-H 面内変角振動 (約 1450 cm⁻¹) との結合音によるとし、その強い強度は基音である N-H 伸縮振動との Fermi 共鳴に基づくものであるとしている。これに対して Blaha⁽¹⁾ らは16種のアミノ酸無水物の測定から、この吸収は本質的には N-H 伸縮振動であるが、N-H 結合が関与する水素結合の形式が多様であるからこのような吸収帯の形になるとしている。本研究では吸収強度を求めていないので断定することは困難であるが、3600~3000 cm⁻¹ 間の吸収帯と 2600~2000 cm⁻¹ 間の吸収帯とを比較して見ると、前者は主ピークが2本であるのに対して後者は1本であり、更に吸収帯の幅は前者よりも後者的の方が相当狭くなっている。もしこれらの吸収帯がそれぞれ N-H, N-D 伸縮振動の基音に起因するものであるならば、その形はかなり近似していると予想されるのに実際は全く似ていない。また C=O 伸縮振動 (約 1690 cm⁻¹) と N-H 面内変角振動 (約

表14 イミド基の吸収帯 (cm⁻¹)

| 化合物 | 自由伸縮 | 結合伸縮 | 面内変角 | 面外変角 |
|-----------------|------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| グリシン無水物 | 3370 | (3210*1, 3040)* | 1446 | 843 |
| N-重水素化物 | 2472 | 2308 | 1234 | 658 |
| α-アミノイソ酪酸無水物 | 3370 | (3244, 3068)* | 1430 | 864 |
| N-重水素化物 | 2435 | 2336 | (1289, 1137)* ³ | (770, 631)* ³ |
| L-アラニン無水物 | 3370 | (3230, 3090)* | 1453 | (845)* ¹ , 825 |
| N-重水素化物 | 2468 | 2335 | 1222 | 584 |
| グリシル-DL-アラニン無水物 | 3375 | (3240, 3060)* | 1460 | 845 |
| N-重水素化物 | 2472 | 2326 | 1234 | (707, 655)* ³ |
| L-バリン無水物 | 3380 | (3250, 3076)* | 1451 | 848 |
| N-重水素化物 | 2470 | 2335 | 1230 | (675, 587)* ³ |
| L-ロイシン無水物 | 3370 | (3260, 3080)* ² | 1465 | (854)* ⁴ , 820 |
| N-重水素化物 | 2465 | 2336 | 1228 | (676, 585)* ³ |

注 * 括弧 () は両者の振動が Fermi 共鳴によることを表わす。

*¹ 波数3230, 3190の平均値。*² 波数3100, 3060の平均値。*³ 括弧 { } は両者の振動がカップリングしていることを表わし、なお帰属させた振動形の寄与が大きい方をアンダーラインで示す。*⁴ 括弧 () は強度の弱い附加的な吸収を示す。

表15 カルボニル基の吸収帯 (cm⁻¹)

| 化合物 | 伸縮 | 変角 |
|-----------------|------------------|--------------------|
| グリシン無水物 | 1701 | 448 |
| N-重水素化物 | 1678 | 443 |
| α-アミノイソ酪酸無水物 | 1682 | 449 |
| N-重水素化物 | 1653 | 444 |
| L-アラニン無水物 | 1692 | 473, 387 |
| N-重水素化物 | 1674 | 468, 384 |
| グリシル-DL-アラニン無水物 | 1700 | 443 |
| N-重水素化物 | 1684, 1672, 1660 | 439 |
| L-バリン無水物 | 1670 | 471, 409 |
| N-重水素化物 | 1662, 1643 | 465, 407 |
| L-ロイシン無水物 | 1688 | 486, 474, 449, 404 |
| N-重水素化物 | 1670 | 485, 473, 442, 404 |

表16 環骨格の吸収帯 (cm⁻¹)

| 化合物 | 伸縮 | 伸縮 | 伸縮 | 面内変角 |
|-----------------|---------------|------------|-----------|---------------|
| グリシン無水物 | 1345 | 1074 | 915 | 810 |
| N-重水素化物 | 1355 | 971 | 888 | 784 |
| α-アミノイソ酪酸無水物 | 1237 | 1012 | 939 | 813 |
| N-重水素化物 | (1289, 1137)* | 913 | 955 | 787 |
| L-アラニン無水物 | 1322, 1302 | 1154, 1137 | 996, 965 | 825, 775 |
| N-重水素化物 | 1310 | 1014, 1001 | 976, 923 | 820, 788, 775 |
| グリシル-DL-アラニン無水物 | 1337, 1299 | 1096, 1049 | 915, 888 | 845, 804, 766 |
| N-重水素化物 | 1346, 1308 | 1006, 978 | 930, 888 | 863, 784, 764 |
| L-バリン無水物 | 1355, 1295 | 1147, 1042 | 1005, 973 | 827, 797 |
| N-重水素化物 | 1356, 1301 | 982, 887 | 991, 974 | 824, 784 |
| L-ロイシン無水物 | 1326 | 1146 | 968 | 854, 808, 772 |
| N-重水素化物 | 1328 | 1039 | 965 | 850, 810, 771 |

注 * 括弧 () は両者の振動がカップリングしていることを表わす。

表17 メチル基の吸収帯 (cm⁻¹)

| 化合物 | 非対称伸縮 | 対称伸縮 | 非対称変角 | 対称変角 | 横ゆれ |
|-----------------|------------------|------|------------|------------|----------------------|
| α-アミノイソ酪酸無水物 | 3010, 2998, 2947 | 2910 | 1496, 1453 | 1379, 1370 | 1173, 939 |
| N-重水素化物 | 3005, 2980, 2940 | 2877 | 1472, 1442 | 1380, 1369 | 1170, 940 |
| L-アラニン無水物 | 3005, 2986, 2940 | 2890 | 1462, 1436 | 1382 | 1154, 1137 |
| N-重水素化物 | 3020, 2995, 2953 | 2898 | 1463, 1443 | 1385 | 1153, 1142 |
| グリシル-DL-アラニン無水物 | 2995 | 2925 | 1460, 1412 | 1374 | 1096, 1078 |
| N-重水素化物 | 2986 | 2920 | 1449, 1419 | 1377 | 1098, 1083 |
| L-バリン無水物 | 2982, 2950 | 2894 | 1469, 1451 | 1397, 1382 | 1182, 1147, 928, 910 |
| N-重水素化物 | 2968, 2935 | 2880 | 1464, 1447 | 1397, 1380 | 1180, 1150, 927, 908 |
| L-ロイシン無水物 | 2968, 2932 | 2880 | 1465, 1453 | 1392, 1373 | 1171, 1146, 922, 889 |
| N-重水素化物 | 2962, 2930 | 2874 | 1463, 1455 | 1392, 1374 | 1173, 1145, 924, 890 |

表18 メチレン基の吸収帯 (cm⁻¹)

| 化合物 | 逆対称伸縮 | 対称伸縮 | はさみ | 縦ゆれ | ひねり | 横ゆれ |
|-----------------|-------|------|------|------|------|-----|
| グリシン無水物 | 2986 | 2914 | 1472 | 1345 | 1252 | 996 |
| N-重水素化物 | 2948 | 2916 | 1468 | 1355 | 1252 | 994 |
| グリシル-DL-アラニン無水物 | 2995 | 2925 | 1472 | 1337 | 1246 | 987 |
| N-重水素化物 | 2986 | 2920 | 1472 | 1346 | 1246 | 988 |
| L-ロイシン無水物 | 2968 | 2880 | 1465 | 1352 | 1236 | 956 |
| N-重水素化物 | 2962 | 2874 | 1463 | 1352 | 1235 | 957 |

表19 メチン基の吸収帯 (cm⁻¹)

| 化合物 | 伸縮 | 変角 |
|-----------------|------|------------|
| L-アラニン無水物 | 2890 | 1322, 1027 |
| N-重水素化物 | 2898 | 1335, 1021 |
| グリシル-DL-アラニン無水物 | 2895 | 1318 |
| N-重水素化物 | 2889 | 1325 |
| L-バリン無水物 | 2894 | 1337, 1038 |
| N-重水素化物 | 2880 | 1337, 1041 |
| L-ロイシン無水物 | 2880 | 1326, 1015 |
| N-重水素化物 | 2874 | 1328, 1019 |

表20 側鎖骨格の吸収帯 (cm^{-1})

| 化合物 | 伸縮* | 変角* |
|----------------------|------------------------|------------------------------|
| α -アミノイソ酪酸無水物 | 1205 | 745, 700, 339, 314 |
| N-重水素化物 | 1225 | (770, 631) *1, 690, 337, 312 |
| L-アラニン無水物 | 1118, 1095 | 672, (657) *2, 443, 427 |
| N-重水素化物 | 1092, 1082 | 668, 433, 418 |
| グリシル-DL-アラニン無水物 | 969 | 683, 411 |
| N-重水素化物 | 970 | (707, 655) *1, 405 |
| L-バリン無水物 | 1295, 1268, 1108, 1073 | 655, 329 |
| N-重水素化物 | 1282, 1274, 1105, 1081 | (675, 587) *1, 327 |
| L-ロイシン無水物 | 1269, 1263, 1124, 1096 | 659, 420 |
| N-重水素化物 | 1274, 1266, 1123, 1097 | (676, 585) *1, 419 |

注 * アルキル基の関与する振動を示す。*1 括弧 { } は両者の振動がカップリングしていることを表わし、なお帰属させた振動形の寄与が大きい方をアンダーラインで示す。*2 括弧 () は強度の弱い附加的な吸収を示す。

1450 cm^{-1}) の波数の和は約 3140 cm^{-1} となり、この結合音振動の波数は基音 N-H 伸縮振動の波数 (約 3150 cm^{-1}) ときわめて接近しているために、非調和性の影響が大ききいて二つの振動の間に Fermi 共鳴の起り得る可能性が予想される。実際 N-H 分子種の 2 本の主ピークのうち、低波数の吸収帯が結合音の 3140 cm^{-1} よりも若干低波数であり、強度も単なる結合音としては異常に強い現象は Fermi 共鳴の結果であろう。また N-D 分子種で主ピークが 1 本であることや帯幅の狭いことは、相当する Fermi 共鳴を起すべき結合音や倍音を欠くためと考えられる。すなわち、グリシン無水物を含む著者らの測定したすべてのアミノ酸無水物について、 3070 cm^{-1} 附近の吸収帯を C=O 伸縮振動と N-H 面内変角振動との結合音に帰属し、N-H 伸縮振動との間に Fermi 共鳴を起していると考えらる。

なお $3400 \sim 3000$, $2500 \sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ の間にある吸収帯のうちでそれぞれ最も高波数である約 3370 , 2460 cm^{-1} 附近の弱い吸収帯は結合音または倍音とも考えられるが、この推定はすべてのアミノ酸無水物で吸収位置がほとんど一定していることからむしろ妥当でない (表14)。更にそれら二つの吸収帯の波数比は各種のアミノ酸無水物において 1.37 (但しグリシン無水物では 1.36, α -アミノイソ酪酸無水物では 1.38) であり、純粋な N-H, N-D 伸縮振動の理論的な波数比 1.37 とよく一致している。また力の定数 K (N-H) 5.79 を用いた N-H, N-D 伸縮振動の計算値も実測値と一致する*2。よって 3370 , 2460 cm^{-1} 附近の吸収帯をそれぞれ自由状態の N-H, N-D 伸縮振動と帰属してほぼ間違いないであろう。なお N-H, N-D 伸縮振動の波数は自由状態でもまた水素結合状態でも、アミノ酸残基の種類によってほとんど差異のないことが認められる (表14)。

3. 1. 2 C-H 伸縮振動: 測定したアミノ酸無水物はすべて $3030 \sim 2850 \text{ cm}^{-1}$ の間に種々の強度の吸収帯を 2~4 本示す。これらの吸収帯の波数はアミノ酸残基の種類によってほとんど差異がない。且つこれらの吸収帯はいずれも重水素交換反応後もほとんど波数変化なく、C-H 伸縮振動と合理的に帰属できる (表17~19)。なお 1 分子中にメチル基, メチレン基, メチン基の 2 種あるいは 3 種を含んでいるアミノ酸無水物につい

*2 たとえばグリシン無水物について N-H, N-D 伸縮振動の波数はそれぞれ実測値では 3370 , 2472 であり、計算値では 3371 , 2464 である。

で、それぞれが寄与する C-H 伸縮振動を区別することは困難である。そこで α -アミノイソ酪酸無水物のメチル基およびグリシン無水物のメチレン基の C-H 伸縮振動の吸収位置をもとにして、3020~2930, 2930~2870, 2900~2870 cm^{-1} 間の吸収帯をそれぞれ CH_3 非対称伸縮および (または) CH_2 逆対称伸縮, CH_3 対称伸縮および (または) CH_2 対称伸縮, CH 伸縮の各振動と帰属した。

3. 2 2000~1500 cm^{-1} 領域

この領域では基本振動吸収帯として C=O 伸縮振動によるものが考えられ、N-H, C-H に関する変角振動はこの領域よりも低波数側に現われる⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾。

3. 2. 1 C=O 伸縮振動: 測定したすべてのアミノ酸無水物は 1710~1670 cm^{-1} の間に、1 個あるいは 2, 3 個のピークを持ち、更にピークの両側に数個の肩がある複雑な形をした幅が広く非常に強度の強い吸収帯を示す。これらの吸収帯は重水素化によって約 20 cm^{-1} 低波数側に移動し、1690~1640 cm^{-1} の間に N-H 分子種と類似した形や強度の吸収帯が現われる (表15)。グリシン無水物、 α -アミノイソ酪酸無水物およびそれらの N-重水素化物について、力の定数に推定値を用い基準振動の計算⁽¹¹⁾を行なった初期の結果^{*3}に基づいて、N-H 分子種での約 1690 cm^{-1} 、N-D 分子種での約 1670 cm^{-1} の吸収帯を C=O 伸縮振動と帰属した。この C=O 伸縮振動は N-H 分子種、N-D 分子種ともに、分子中のメチル基の数が 1, 2, 4 個と増すにつれ、またアルキル基がメチル基よりも大きくなると (表1参照)、多少低波数側に移動する傾向がある (表15)。これらの重水素化およびアミノ酸残基の種類による波数変化は、力の定数に推定値^{*4}を用いた基準振動の計算結果^{*3}によって定性的に説明できる。このことはメチル基の導入によっても C=O 結合に大きな変化をもたらしていないことを示している。

3. 3 1500~1200 cm^{-1} 領域

この領域では CH_3 , CH_2 , CH 変角振動と N-H, N-D 面内変角振動と骨格伸縮振動による基本振動吸収帯が考えられる⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾。しかしこれらの振動の中には種類の振動形のまざり方が多くなるため、グループ振動として帰属するには困難なものがある。

3. 3. 1 CH_3 , CH_2 , CH 変角振動: これらの振動の多くは C-H 伸縮振動と同様、あまり分子の他の部分の構造によって変化を受けない。従って一般にこのグループ固有の振動は分子の他部分の振動と区別されて現われる。しかし 1 分子中にこれらグループの 2 種あるいは 3 種が含まれているアミノ酸無水物では、それらの振動に起因する個々の吸収帯を区別することは困難である。C-H 結合の関与する変角振動は重水素化によって吸収の位置や強度があまり変化しないと考え、 α -アミノイソ酪酸無水物とグリシン無水物についてそれぞれ CH_3 , CH_2 変角振動を帰属する。これに基づき他のアミノ酸無水物の CH_3 , CH_2 変角振動更に CH 変角振動を帰属した。

CH_3 変角振動に関してはよく知られているように、1500~1400 cm^{-1} 間の強い 2 本の吸収帯を CH_3 非対称変角振動、1400~1360 cm^{-1} 間の 1~2 本の弱い吸収帯を CH_3 対称変角振動と帰属した⁽¹⁰⁾。特に α -アミノイソ酪酸無水物、L-バリン無水物、

*3 C=O 伸縮振動の波数については実測値と計算値はそれぞれ、グリシン無水物では N-H 分子種で 1701, 1663 (66) となり、N-D 分子種で 1678, 1645 (79) となる。また α -アミノイソ酪酸無水物では N-H 分子種で 1682, 1652 (72) となり、N-D 分子種で 1653, 1638 (83) となる (括弧内の数字は位置エネルギー分布の百分率を示す)。

*4 C=O 伸縮の力の定数は一連の化合物で一定にとってある。

L-ロイシン無水物では約 1390, 1370 cm^{-1} に 2 本の吸収帯があり、分子中の $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 構造の特徴がよく現われている。更に分子中のメチル基が環骨格の炭素原子に結合している α -アミノイソ酪酸無水物を、メチル基が側鎖の炭素原子に結合している L-バリン無水物、L-ロイシン無水物と比較すると、前者の方が吸収位置は約 10 cm^{-1} 低波数にあり、吸収強度もより強く特に低波数側の吸収にその傾向が現われている (表17)。このことは分子中のメチル基が結合している炭素原子の構造上の相違を示すと考える。従ってメチル基の炭素原子とメチル基が結合している炭素原子間の C-C 結合伸縮振動にも、吸収の位置や強度における相違が認められるべきである。

CH_2 変角振動に関しては従来の研究⁽⁵⁾⁽¹⁰⁾ から 1470, 1345, 1245 cm^{-1} 附近の吸収帯をそれぞれ CH_2 はさみ、 CH_2 縦ゆれ、 CH_2 ひねり振動と帰属する (表18)。このことはグリシン無水物の基準振動を計算した⁽¹¹⁾ 初期の結果*5 から妥当と思われる。しかしグリシン無水物とグリシル-DL-アラニン無水物における CH_2 縦ゆれ振動の帰属については、その吸収強度が強過ぎることからこの吸収帯に他の振動による強い吸収帯が重なっていると考えたが、果してこの考えが妥当か更に検討中である。なおグリシン無水物だけに認められるのであるが、重水素交換反応後 1290, 1281 cm^{-1} に 2 本の弱い吸収帯が現われる。グリシン無水物にはカルボニル基に隣接する α -メチレン基があり、その水素原子は重水中で多少重水素交換反応を起すことが予想され、これらの吸収帯は C-D 変角振動によるものと考えた。この帰属を確かめる為に C-D 変角振動の吸収強度と重水素交換反応時間との関係を調べた。その結果反応時間が10分では 1290, 1281 cm^{-1} の吸収は現われないが20分、80分、1日、7日、12日と反応時間が長くなるにつれ、この 2 本の吸収帯の強度が明らかに増大することが認められた (図 8)。また 7日と12日の場合には新たに 2195, 2150 cm^{-1} に 2 本の非常に弱い吸収帯が現われた。 CH_2 振動 (2986, 2914, 1472 cm^{-1}) と重水素交換反応後に現われた 4 個の振動 (2195, 2150, 1290, 1281 cm^{-1}) の波数比は、伸縮振動ではともに 1.36, 変角振動では 1.14, 1.15 である。純粋な C-H

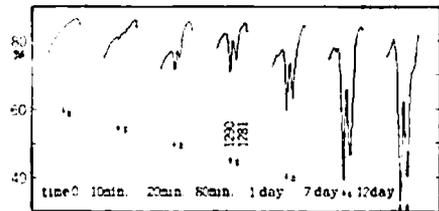


図8 グリシン無水物の重水素化反応時間と 1290, 1281 cm^{-1} 吸収帯

(CH_2), C-D (CHD) 振動の波数比は理論的に伸縮振動では 1.36, 変角振動では 1.14 である。伸縮振動、変角振動とも波数比はこの理論的な値とよく一致している。C-D 変角振動による吸収帯が 2 本現われているのは、 C_{2h} の対称性のくずれによるものと考えてよい。従って 1290, 1281 cm^{-1} の吸収帯を C-D 変角振動と帰属することは妥当である。なお重水素交換反応時間が80分以上の試料では、これらの吸収よりかなり弱い吸収が 1088 cm^{-1} に観測され、その強度は反応時間が長くなるにつれ増している。 CH_2 はさみ振動とこの振動の波数比は 1.35 であり、純粋な CH_2 , CD_2 はさみ振動の理論

*5 CH_2 変角振動の波数については実測値と計算値はそれぞれ、 CH_2 はさみ振動では N-H 分子種で 1472, 1440 (95) となり、N-D 分子種で 1468, 1441 (95) となる。また CH_2 縦ゆれ振動では N-H 分子種で 1345, 1355 (63) となり、N-D 分子種で 1355, 1355 (62) となる。更に CH_2 ひねり振動では N-H 分子種で 1252, 1291 (98) となり、N-D 分子種で 1252, 1291 (98) となる (括弧内の数字は位置エネルギー分布の百分率を示す)。

的な波数比 1.35 とよく一致していることから、この吸収帯は CD_2 はさみ振動に帰属できる。更に CH_2 伸縮および CH_2 変角振動の吸収強度が重水素交換反応によって僅かしか減少しないことから、グリシン無水物の α -メチレン基の水素原子は重水中に加熱溶解することにより、イミド基の水素原子よりかなりおそいが部分的に重水素化されることが分かる。

CH 変角振動に関してアミノ酸無水物では2種の振動形が考えられるが(3.4.1参照)、そのうち高波数の振動は周知の通り 1340 cm^{-1} 附近に吸収を示し、その強度は弱いものであることが予期される⁽¹⁰⁾。しかしこの附近に現われた吸収帯はすべて強度が強く低波数側に1、2個の附加的な弱いピークを持つものが多い。試料を重水素化するとこれらの附加的な弱い吸収帯はほとんど波数変化を示さず、また附加的ピークを欠いていた試料では重水素化後に弱い吸収帯が附加的に現われる。この新しく現われた弱い吸収帯は、N-H 分子種では強度の強い別の吸収帯に重なって識別できなかったが、重水素化により強い吸収帯が多少移動したので現われたと考える。よって 1330 cm^{-1} 近くにある1本の弱い附加的な吸収帯をCH 変角振動と帰属した。なおこれに相当する吸収帯を認めない試料では、CH 変角振動による吸収帯は強い別の吸収帯に重なっていると解釈する(表19)。

3.3.2 N-H, N-D 面内変角振動: グリシン無水物についての研究⁽⁵⁾⁽⁶⁾ からス-アミドグループを持つアミノ酸無水物のN-H 面内変角振動は 1450 cm^{-1} 附近に吸収を示すことが予期される。またこの振動はC=O 伸縮振動形と多少のまざりはあるが、それ以外の振動形のまざり方は少ないと考えられる。しかし実際には 1450 cm^{-1} 附近に CH_3 非対称変角振動、 CH_2 はさみ振動による更に強い吸収帯が現われるため、N-H 面内変角振動吸収帯を識別することは困難である。しかし試料を重水素化すると 1450 cm^{-1} 附近の附加的な吸収帯は消失するかまたは著しく強度が弱まり、新たに 1230 cm^{-1} 附近に1本の吸収帯が現われる。この新しい吸収帯はアミノ酸残基の種類によってほとんど波数変化を示さず、吸収強度に多少の差異を示すだけである。従ってN-H 面内変角振動吸収帯もアミノ酸残基の種類によって強度は多少異なっても位置はあまり変わらないと考え、 $1450, 1230\text{ cm}^{-1}$ 附近の吸収帯をそれぞれN-H, N-D 面内変角振動と帰属した(表14)。しかしこの両者の振動の波数比は約1.18であり、これは純粋なN-H, N-D 面内変角振動の理論的な波数比1.32よりかなり小さい。このことからN-D 面内変角振動では、環骨格伸縮振動形など他の振動形のまざり方がN-H 面内変角振動よりはずっと多くなるものと考えられる。

なお α -アミノイソ酪酸無水物では他のアミノ酸無水物と同じく、N-H 面内変角振動による吸収帯は 1430 cm^{-1} に現われている。これに対しN-D 面内変角振動の吸収帯は他のN-重水素化物のように波数比1.18より期待される約 1210 cm^{-1} に現われず、代わりにN-H 分子種にない $1289, 1137\text{ cm}^{-1}$ の2本の吸収帯が示される。この2本の吸収帯にはN-D 面内変角振動の寄与のあることが以下の根拠から推論できる。2本の吸収帯の波数平均値は 1213 cm^{-1} である。またN-H 分子種では他の振動すなわち環骨格伸縮振動による吸収帯が 1237 cm^{-1} にあり*6、この振動はN-D 面内変角振動と同じ対称種 B_u に属している。この二点からN-D 分子種では、N-D 面内変角

*6 この吸収帯は環骨格伸縮振動と帰属されている(3.3.3参照)。

振動の波数と環骨格伸縮振動の波数はかなり接近していると考えられる。そのため二つの振動の間にカップリングが起り、2本の吸収帯は互いに反発したような形で高波数、低波数の両側に移動し波数間隔が大きくなっている。従って 1289, 1137 cm^{-1} の2本の吸収帯をともに N-D 面内変角振動および環骨格伸縮振動と帰属した(3.3.3参照)。

3.3.3 骨格伸縮振動: 単結合の骨格伸縮振動は互いに強い相互作用があり、また CH_3 横ゆれ、 CH_2 縦ゆれなどの水素変角振動の影響もかなり受ける。従って種類の振動形のまざり方が多くなるため、C-C、C-N 結合など骨格を構成する個々の単結合が関与する伸縮振動は区別することが困難である。しかしアミノ酸無水物では分子の幾何学的形態より、環骨格伸縮振動とアルキル基の関与する側鎖骨格伸縮振動との間の相互作用はさほど強くないと考え、それらの振動がおもに寄与する吸収帯はある程度区別されて現われると推論した。なお環骨格伸縮振動の中には環骨格面内変角振動が多少まじっているものがあると思われる。

環骨格伸縮振動吸収帯はグリシン無水物に関する研究⁽⁵⁾⁽⁶⁾から 1400~800 cm^{-1} の間にあり、そのうち高波数のものは 1340 cm^{-1} 附近に現われることが予期される。実際、 α -アミノイソ酪酸無水物を除いて測定したすべてのアミノ酸無水物は、1360~1320 cm^{-1} の間に強いまたは中位の強度の1本の吸収帯を示し、また C_{2h} の対称性がくずれたアミノ酸無水物はこのほかに更に 1300 cm^{-1} 附近に弱い1本の吸収帯を示している*7。これらの吸収帯のうち、強度の強い方の吸収帯の位置はアミノ酸残基の種類によって若干相違が見られる。すなわち B_u 振動に対応する強度の強い方の吸収帯*8 は、分子中に大きなアルキル基を持つ L-バリン無水物と L-ロイシン無水物を除いて、分子中にメチル基の数が1個、2個と増すにつれ低波数側に移動する傾向がある(表16)。このことからメチル基の導入により環骨格伸縮振動に、メチル基の炭素原子とメチル基が結合している環骨格の炭素原子間の C-C 結合伸縮振動が多少混合寄与すると示唆される。試料を重水素化するとこれらの吸収帯は、L-アラニン無水物では低波数側に 12 cm^{-1} 、他のアミノ酸無水物では高波数側に 1~10 cm^{-1} 吸収位置を移動している(表16)。この僅かな移動は環骨格伸縮振動に他の振動が混合寄与する程度の違いによると考える。従って 1340, 1300 cm^{-1} 附近の2本の吸収帯をともに環骨格伸縮振動と帰属した。なお α -アミノイソ酪酸無水物では 1340, 1300 cm^{-1} 附近に吸収帯がなく、更に低波数の 1237 cm^{-1} に1本の強い吸収帯が現われている(表16)。分子中にメチル基の数が1個、2個と増すにつれ、環骨格伸縮振動吸収帯は低波数側に移動する傾向があることは既に述べた。このことから4個のメチル基が環平面に対して対称的に結合している α -アミノイソ酪酸無水物では、メチル基の炭素原子と環骨格の炭素原子間の C-C 結合伸縮振動の環骨格伸縮振動への混合寄与が大きくなり、異常に低い波数の吸収帯が現われたと考える。従って α -アミノイソ酪酸無水物における 1237 cm^{-1} の吸収帯を環骨格伸縮振

*7 L-ロイシン無水物は 1326 cm^{-1} に中位の強度の1本の吸収帯を示すだけである。

*8 アミノ酸無水物の環骨格面内振動は、ジケトピペラジン環が6員環であるから9個ある。しかし C_{2h} の対称性を持つ分子では4個の B_u 振動のみが赤外活性となり、他の5個の A_g 振動は赤外不活性である。従って C_{2h} の対称性よりくずれた C_2 , C_1 の対称性を持つ分子では9個の振動がすべて赤外活性とはなるが、やはり赤外活性な B_u 振動に対応する B , A 振動の吸収帯の方が、赤外不活性な A_g 振動に対応する A , A 振動の吸収帯よりも一般に強度がより大であると考えてよい(図7参照)。

動と帰属してよいであろう。N-重水素化物ではこの 1237 cm^{-1} の吸収帯がなくなり、代わりに $1289, 1137\text{ cm}^{-1}$ に2本の吸収帯が現われている(表16)。環骨格伸縮振動吸収帯が重水素化物で2本に分かれたのは、環骨格伸縮振動と N-D 面内変角振動との間にカップリングが起ったためと考え、 $1289, 1137\text{ cm}^{-1}$ の2本の吸収帯をともに環骨格伸縮振動および N-D 面内変角振動と帰属した(3. 3. 2参照)。

側鎖骨格伸縮振動は測定したアミノ酸無水物では、側鎖がアルキル基であることから C-C 結合が関与するものである。従来の研究⁽¹⁰⁾から C-C 伸縮振動吸収帯は $1300\sim 700\text{ cm}^{-1}$ の間にあり、分子の他の部分の構造によって吸収位置はかなり変化すると考えられる。また 1150 cm^{-1} 附近より高波数側に分子中の $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 構造の特徴を表わす C-C 伸縮振動吸収帯が予期される。実際分子中に $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 構造のある α -アミノイソ酪酸無水物は 1205 cm^{-1} に1本の強い吸収、L-バリン無水物は $1295, 1268\text{ cm}^{-1}$ に2本の弱い吸収、L-ロイシン無水物は $1269, 1263\text{ cm}^{-1}$ に2本の弱い吸収を示している。これらの吸収帯は、2個のメチル基とメチル基の結合している炭素原子が関係する $\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$ 部分の、対称的な C-C 伸縮振動と逆対称的な C-C 伸縮振動がおもに寄与していると考えた。従ってそれらの吸収帯を $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 構造の $\text{CH}_3\text{-C}$ 伸縮振動と帰属する。分子中のメチル基が環骨格の炭素原子に結合している α -アミノイソ酪酸無水物と、メチル基が側鎖の炭素原子に結合している L-バリン無水物、L-ロイシン無水物とでは、 CH_3 対称変角振動のところで指摘したようにやはり $\text{CH}_3\text{-C}$ 伸縮振動吸収帯の位置や強度が明らかに相違している(表20)。この相違は4個のメチル基が環平面に対して対称的に結合している α -アミノイソ酪酸無水物では、同数のメチル基が環平面に対して対称的に結合していない L-バリン無水物、L-ロイシン無水物に比べ、 $\text{CH}_3\text{-C}$ 伸縮振動が対称性の同じ環骨格振動と混合寄与する程度が大ききことを示唆するものと考えられる。この $\text{CH}_3\text{-C}$ 伸縮振動吸収帯は試料を重水素化しても僅かな波数変化を示すに過ぎない(表20)。

3. 4 1200~900 cm^{-1} 領域

この領域には骨格伸縮振動と CH_3, CH_2 横ゆれ振動と CH 変角振動による基本振動吸収帯が現われると考える⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾。これらの振動特に骨格伸縮振動と CH_3 横ゆれ振動は互いに混合寄与する。従ってこの領域に現われる吸収帯をグループ振動として帰属することはかなり困難である例が多い。しかしアミノ酸無水物では CH_3 横ゆれなどの水素変角振動がおもに寄与している吸収帯は試料を重水素化してもあまり吸収位置が変わらないと考えられる。このことから重水素化による波数変化が、比較的に大きい吸収帯を骨格伸縮振動、小さい吸収帯を水素変角振動に帰属させた。なお N-H 分子種ではある波数に1本の吸収帯しか現われていなかったのに、重水素化によってその1本の吸収帯が多少移動したため元の位置に重なっていた吸収帯が残り、骨格伸縮振動と水素変角振動とが区別されたものもある。

3. 4. 1 CH_3, CH_2 横ゆれ振動および CH 変角振動: CH_3 横ゆれ振動に関して $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 構造のある分子では対称的と逆対称的な2種の振動形が考えられるが、アミノ酸無水物でこれを区別することは困難である。分子中に $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 構造のある α -アミノイソ酪酸無水物、L-バリン無水物、および L-ロイシン無水物は $1190\sim 1140\text{ cm}^{-1}$ の間に1~2本、更に $940\sim 880\text{ cm}^{-1}$ の間に1~2本の弱い吸収帯を示している*9) に対し、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 構造のない L-アラニン無水物、グリシル-DL-アラニン無水物はそ

それぞれ 1145, 1090 cm^{-1} 附近に 2 本の弱い吸収帯を示すだけである*¹⁰ (表17)。これらの吸収帯は試料を重水素化してもほとんど波数変化を示さない (表17)。また分子中にメチル基を持たないグリシン無水物は重水素化によっても吸収位置の移動しない吸収帯を 1190~1070, 940~880 cm^{-1} の間に示さない。よって 1190~1070, 940~880 cm^{-1} の各範囲内に現われた 1~2 本の吸収帯を CH_3 横ゆれ振動と帰属してよいであろう。以上のことから分子中に $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 構造のあるアミノ酸無水物は, CH_3 対称変角振動や $\text{CH}_3\text{-C}$ 伸縮振動だけでなく CH_3 横ゆれ振動にも $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 構造の特徴を現わし, 二つの領域 1190~1140, 940~880 cm^{-1} に CH_3 横ゆれ振動吸収帯を示している。また分子中にメチル基の数が 1 個, 2 個, 4 個と増すにつれ, 1190~1070 cm^{-1} の間に現われる 2 本の CH_3 横ゆれ振動吸収帯の平均波数は約 1090, 1145, 1160 cm^{-1} と高波数側に移動しており*¹¹, アミノ酸残基の種類による相違が更に明らかである。分子中に $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 構造のあるアミノ酸無水物では二つの CH_3 横ゆれ振動は互いに強い相互作用があり, またこれと $\text{CH}_3\text{-C}$ 伸縮振動との間の相互作用も $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 構造のない他のアミノ酸無水物に比べ大きいと考えられる。またメチル基が環骨格の炭素原子に結合しているアミノ酸無水物ではメチル基の数が 1 個, 2 個, 4 個と増し分子の対称性がよくなるにつれて, CH_3 横ゆれ振動と $\text{CH}_3\text{-C}$ 伸縮振動との間の相互作用は環骨格振動とも関連して大きくなると思われる。従ってアミノ酸残基の種類により前に述べたような相違が現われたのであろう。

CH_2 横ゆれ振動は従来の研究⁽⁵⁾⁽¹⁰⁾ からアミノ酸無水物では 1000~900 cm^{-1} の間に吸収を示すと考える。実際メチレン基の炭素原子が環骨格にあるグリシン無水物とグリシル-DL-アラニン無水物では 990 cm^{-1} 附近, メチレン基の炭素原子が側鎖にある L-ロイシン無水物では 960 cm^{-1} 附近に弱い吸収帯があり, これらの吸収帯は試料の重水素化によってなんらの波数変化も示さない (表18)。よってこれらの吸収帯を CH_2 横ゆれ振動に帰属させることは妥当である。なおメチレン基の炭素原子が側鎖にある L-ロイシン無水物で吸収波数が低くなっているのは, CH_2 横ゆれ振動が側鎖骨格の変角振動と多少混合寄与するためであろう。

CH 変角振動についてはその振動の自由度は 2 である。すなわちアミノ酸無水物では, CH 変角振動は環平面に対してほぼ平行な振動形とほぼ垂直な振動形とに相当する 2 種の振動として赤外吸収に現われることが期待される。よって一つは既に述べた 1330 cm^{-1} 附近に現われる 1 本の弱い附加的な吸収帯を環平面にほぼ平行な CH 変角振動によるものとする (3. 3. 1 参照)。他の一つは従来多くの研究⁽¹²⁾ から 1000 cm^{-1} 附近に現われると推定できる。メチン基を持っているアミノ酸無水物では 1030 cm^{-1} 附近に非常に弱い強度でまたは肩として現われる吸収帯が認められるが, この吸収帯は試料を重水素化しても吸収波数にほとんど変化を示さない。これらの点からこの吸収帯は恐らく

*⁹ C_{2h} の対称性を持つ α -アミノイソ酪酸無水物は各領域に 1 本ずつ, C_2 の対称性を持つ L-バリン無水物, L-ロイシン無水物は各領域に 2 本ずつの吸収帯を示しており, このことは C_2 の対称性を持つ分子ではすべての振動が赤外活性となる赤外吸収の選択律とも一致する。

*¹⁰ L-アラニン無水物, グリシル-DL-アラニン無水物はそれぞれ C_2 , C_1 の対称性を持つ分子であり, すべての振動が赤外活性となる。なお分子中のメチル基が 1 個のグリシル-DL-アラニン無水物でも分子の対称性が C_1 であるから, CH_3 横ゆれ振動吸収帯は 2 本現われてよい。

*¹¹ 但し分子中の 4 個のメチル基が環平面に対して対称的に結合している α -アミノイソ酪酸無水物は, C_{2h} の対称性のため 1190~1070 cm^{-1} の間に 1 本の吸収を示すだけであるが, その吸収波数 1173 cm^{-1} は 2 本の吸収の平均波数 1160 cm^{-1} に対応すると考えた。

環平面にはほぼ垂直な CH 変角振動によるものと帰属してよいであろう (表19)。なお分子中にメチン基が1個のグリシル-DL-アラニン無水物では、低波数側の CH 変角振動吸収帯が観測できなかった。このことは、分子中にメチン基が2個または4個あるアミノ酸無水物においてさえ、CH 変角振動の吸収強度は識別することが困難なほど非常に弱いものであることから推定できる。

3. 4. 2 骨格伸縮振動: アミノ酸無水物の骨格伸縮振動では前に述べたように、環骨格伸縮振動がおもに寄与する吸収帯と側鎖骨格伸縮振動がおもに寄与する吸収帯は或る程度区別できるが、更に試料の重水素化によるそれらの吸収帯の波数変化は分子の幾何学的形態より考えて、環骨格伸縮振動の方が側鎖骨格伸縮振動に比べ一般に大きいと推論される。

環骨格伸縮振動は 1300 cm^{-1} 附近に吸収を示すほか、グリシン無水物に関する研究⁽⁵⁾やグリシン無水物、 α -アミノイソ酪酸無水物に対する基準振動の初期の計算⁽¹¹⁾から、 $1100, 900\text{ cm}^{-1}$ 附近に吸収を示すことが予期される。測定したすべてのアミノ酸無水物は $1160\sim 1010\text{ cm}^{-1}$, $1010\sim 880\text{ cm}^{-1}$ の間に、それぞれ1~2本の中位のまたは弱い強度の吸収帯を示している。試料を重水素化するとこれらの吸収帯のうち、 $1160\sim 1010\text{ cm}^{-1}$ 間のもは低波数側に大きく $100\sim 150\text{ cm}^{-1}$ ほど、 $1010\sim 880\text{ cm}^{-1}$ 間のもは大部分低波数側に (しかし一部のものは高波数側に) $10\sim 40\text{ cm}^{-1}$ ほど移動する (表16)。このように重水素化による吸収帯の波数変化が $1200\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 領域にある他の吸収帯に比べ目立って大きいことから、N-H 分子種では $1160\sim 1010, 1010\sim 880\text{ cm}^{-1}$ の間にそれぞれ現われた1~2本の吸収帯、また N-D 分子種では $1040\sim 880, 1000\sim 880\text{ cm}^{-1}$ の間に重水素化の影響で移動して現われたそれぞれ1~2本の吸収帯を環骨格伸縮振動と帰属してよい。なお N-H 分子種の環骨格伸縮振動のうち、 $1160\sim 1010\text{ cm}^{-1}$ の間に現われる吸収が N-D 分子種ではかなり大きく吸収位置を低波数側に移動しているのは、N-D 面内変角振動の項で述べたように、N-D 分子種ではこの環骨格伸縮振動がその他の環骨格伸縮振動に比べ N-D 面内変角振動などと混合寄与することが多くなるためであろう (3. 3. 2 参照)。

側鎖骨格伸縮振動については、分子中に $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 構造のあるアミノ酸無水物における $\text{CH}_3\text{-C}$ 伸縮振動のおもに寄与する特徴的な吸収帯が、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 構造以外の側鎖骨格のおもに寄与する C-C 伸縮振動吸収帯とある程度区別されて 1200 cm^{-1} 以上に現われることは既に述べた (3. 3. 3 参照)。従ってここでは $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 構造以外の側鎖骨格がおもに寄与する C-C 伸縮振動について考えればよい。すなわち、グリシン無水物の2個のメチレン基の水素原子が1個ずつメチル基、イソプロピル基、イソブチル基と置換している L-アラニン無水物、L-バリン無水物、L-ロイシン無水物では 1100 cm^{-1} 附近に2本の中位のまたは弱い強度の吸収帯、またメチレン基の水素原子が1個だけメチル基と置換しているグリシル-DL-アラニン無水物では 969 cm^{-1} に1本の弱い吸収帯が現われている。これらの吸収帯は試料の重水素化によって吸収位置をあまり変えない (表20)。側鎖骨格の C-C 伸縮振動は、環骨格伸縮振動に比べて CH_3 横ゆれ振動の寄与をより多く受けるため、重水素化による波数変化もより少なくなると考えて、重水素化しても吸収位置をあまり移動しないこれらの吸収帯を、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 構造以外の側鎖骨格がおもに寄与する C-C 伸縮振動として帰属した。なおメチル基が環骨格の炭素原子に結合しているアミノ酸無水物では、メチル基の数が1個、2個、4個と増

すにつれて側鎖骨格の $\text{CH}_3\text{-C}$ 伸縮振動は CH_3 横ゆれ振動と類似の傾向を示し、その吸収帯は約 $970, 1100, 1210\text{ cm}^{-1}$ と高波数側に移動している。このアミノ酸残基の種類による明らかな相違は、メチル基の数が増し分子の対称性がよくなるにつれて、 $\text{CH}_3\text{-C}$ 伸縮振動が対称性の同じ環骨格伸縮振動や CH_3 横ゆれ振動など他の振動と混合寄与する程度が大きくなることに起因するのであろう。

3.5 900~250 cm^{-1} 領域

この領域はほとんど骨格変角振動や面外水素変角振動の吸収が現われる領域と考えられる⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾。よってグリシン無水物と α -アミノイソ酪酸無水物についての基準振動の計算⁽¹¹⁾による初期の結果を参考にして、N-H および N-D 面外変角振動、環骨格面内変角振動、側鎖骨格変角振動、 C=O 変角振動の帰属を行なった。ここでも対称性の同じ振動が幾つか多少ながらまじっているが、各吸収帯にはそれぞれ帰属させた振動がおもに寄与していると考えられる。また環骨格面内変角振動の中には、やはり環骨格伸縮振動が幾分まじっているものがあると思われる。なお基準振動の計算結果から測定したすべてのアミノ酸無水物の環骨格面外変角振動は、 250 cm^{-1} 以下の低波数に吸収を示すと推定されるので、 $900\sim 250\text{ cm}^{-1}$ 領域の吸収帯の帰属では除外した。また C=O 変角振動についてはその面内振動と面外振動との吸収波数にあまり差がなく、いずれがより高波数とも決め難いので面内振動と面外振動の区別は行なわなかった。

3.5.1 N-H, N-D 面外変角振動: 測定したアミノ酸無水物はすべて 840 cm^{-1} 附近に1本^{*12}の強いまたは中位の強度の吸収帯を示している。この吸収帯は、この附近に現われる吸収帯の中では強度が最も強く且つ幅広いので特に目立っており、またその位置はアミノ酸残基の種類によってほとんど差異がない。試料を重水素化するとこの吸収帯は消失し^{*13} (重水素化が不完全な試料では著しく強度が弱まり)、新たに $680\sim 580\text{ cm}^{-1}$ の間に1本^{*12}の吸収帯が現われる。以上のことから 840 cm^{-1} 附近および $680\sim 580\text{ cm}^{-1}$ 間の1本の吸収帯をそれぞれ N-H, N-D 面外変角振動と帰属した(表14)。なお分子中にイミド基のない DL-プロリン無水物を合成しその赤外吸収スペクトルを調べたところ、 840 cm^{-1} 附近に目立つ吸収帯が全くないことから、 840 cm^{-1} 附近の吸収帯を N-H 面外変角振動と帰属してよいであろう^{*14} (図9参照)。また純粋な N-H, N-D 面外変角振動の理論的な波数比 1.23 に比べ、実測された波数比は 1.28~1.44 とアミノ酸無水物の種類によってかなり異なった値で大きくなっている。このことは、N-D 面外変角振動が N-H 面外変角振動とは異なり同じ対称性で波数の近い他の振動とカップリングした結果であると考えられる。またそのカップリングの程度がアミノ酸残基の種類によって多少異なっていることを示している。すなわち N-H, N-D 面外変角振動の実測波数比は、グリシン無水物では 1.28、グリシル-DL-アラニン無水物では 1.29、L-アラニン無水物では 1.41、L-バリン無水物では 1.26、L-ロイシン無水物では 1.40、 α -アミノイソ酪酸無水物では 1.37 である。このことから分子中に

*12 L-アラニン無水物、L-ロイシン無水物では更に1本の非常に弱い附加的な吸収帯が現われている。またこれらの N-重水素化物についても同様である。

*13 但しこれらの吸収帯に別の振動に基づく吸収帯が重なっている場合には、明らかに強度の違う別の振動による吸収帯だけが多少波数を異にして現われている。

*14 なお分子中にイミド基のない DL-プロリン無水物の赤外吸収スペクトルにおいて、 3000 cm^{-1} 以上に目立つ吸収帯が全くないことおよび 1450 cm^{-1} 附近の吸収帯の形がイミド基のある他のアミノ酸無水物と異なり単調な1本であることから、イミド基のあるアミノ酸無水物についての N-H 伸縮振動および N-H 面内変角振動の帰属が妥当であると確かめられる。

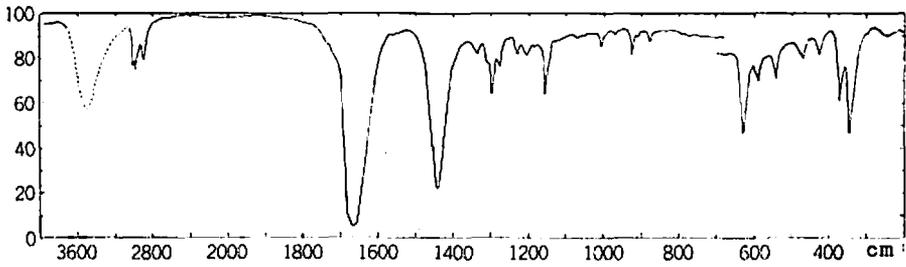


図9 DL-プロリン無水物の赤外吸収スペクトル

アルキル基が幾つかあるアミノ酸無水物では、そのアルキル基の関与する側鎖骨格変角振動は N-D 面外変角振動とカップリングすることが示唆される。またそのカップリングの程度は分子中にアルキル基が2個、4個と多いアミノ酸無水物で大きくなることが認められる。

3. 5. 2 環骨格面内変角振動: グリシン無水物と α -アミノイソ酪酸無水物の赤外吸収スペクトルの比較対照 (3. 5. 3 参照) およびこれらのアミノ酸無水物について基準振動の計算⁽¹¹⁾ をした初期の結果から、環骨格面内変角振動は側鎖骨格変角振動や C=O 変角振動よりも高波数側に吸収を示すと推定した。よって測定したすべてのアミノ酸無水物について、 $860\sim 760\text{cm}^{-1}$ の間に現われた1~3本の弱いまたは中位の強度の吸収帯を環骨格面内変角振動と帰属した。これらの吸収帯はアミノ酸残基が異なっても吸収の位置や強度にあまり相違を示さず、また試料を重水素化すると吸収位置を幾らか低波数側に移動する傾向がある (表16)。この移動によって、N-H 分子種で環骨格面内変角振動吸収帯は N-H 面外変角振動または別の環骨格面内変角振動による吸収帯と重なっていたことが明らかになり、また N-H 分子種で非常に弱かった吸収帯がその強度を増している試料もある。重水素化によって吸収帯の位置や強度が多少変化しているのは、それらの吸収帯に混合寄与している種類の振動のまざり方が変わるためであろう。

3. 5. 3 側鎖骨格変角振動: 分子中にアルキル基がないグリシン無水物は、 $800\sim 250\text{cm}^{-1}$ 間では 448cm^{-1} に非常に強い1本の吸収を示すだけである。これに対し分子中にメチル基が4個ありグリシン無水物と分子の対称性が同じである α -アミノイソ酪酸無水物は、 $800\sim 250\text{cm}^{-1}$ 間では 449cm^{-1} に非常に強い1本の吸収とそれよりもかなり高波数、低波数の弱い2本ずつの吸収を示している。従ってこの二つのアミノ酸無水物で吸収の位置と強度がほとんど同じである波数約 450cm^{-1} の非常に強い吸収帯は、C=O 変角振動によると考えられるから、 α -アミノイソ酪酸無水物で余分に現われた4本の弱い吸収帯は、メチル基の関与する側鎖骨格変角振動に起因するものであろう。このことから他のアミノ酸無水物でもアルキル基の関与する側鎖骨格変角振動は、C=O 変角振動よりも吸収強度が弱く、また C=O 変角振動よりも高波数側と低波数側の二つの領域に吸収位置があると推定した。実際分子中にアルキル基を持つ測定したアミノ酸無水物は、すべて $750\sim 650\text{cm}^{-1}$ の間に1~2本の中位のまたは弱い強度の吸収帯、および $450\sim 310\text{cm}^{-1}$ の間に1~2本の弱い吸収帯を示している。これらの吸収帯はアミノ酸残基の種類によって吸収の位置や強度を幾分異にしているが、側鎖骨格伸縮振動吸収帯と異なり吸収帯の性質を特徴づけられない。また試料を重水素化すると、それ

らの吸収帯の多くは低波数側に若干移動するだけであるが、 $750\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 領域の吸収帯の中には吸収の位置と強度に異常な変化を示すものもある(表20)。この異常は吸収に寄与している振動と他の振動がカップリングした結果として説明できる。このことは3. 5. 1における側鎖骨格変角振動が N-D 面外変角振動とカップリングするという示唆と矛盾しない。純粋な N-H, N-D 面外変角振動の理論的な波数比 1.23, および分子中にアルキル基のないグリシン無水物について実測されたこの両者の振動の波数比 1.28 から、分子中にアルキル基のあるアミノ酸無水物の N-重水素化物では、N-D 面外変角振動の波数と $750\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 領域に吸収を示す側鎖骨格変角振動の波数は接近していると考えられる。そのため二つの振動の間にカップリングが起り、2本の吸収帯のうち高波数のものは高波数側へ、低波数のものは低波数側へ移動したと推論すれば、前に述べたカップリングについての示唆および重水素化によって起った吸収の位置や強度における異常ともよく一致する。従って N-H 分子種では $750\sim 650, 450\sim 310\text{ cm}^{-1}$ 間にそれぞれ現われた1~2本の吸収帯、N-D 分子種では $770\sim 580, 440\sim 310\text{ cm}^{-1}$ 間にそれぞれ現われた1~2本の吸収帯を側鎖骨格変角振動と帰属した。但しグリシル-DL-アラニン無水物、L-バリン無水物、L-ロイシン無水物、 α -アミノイソ酪酸無水物の N-重水素化物では3. 5. 1において N-D 面外変角振動と帰属した吸収帯を含めて、波数 707 と 655, 675 と 587, 676 と 585, および 770 と 631 cm^{-1} のそれぞれ2本の吸収帯を、ともに側鎖骨格変角振動および N-D 面外変角振動と帰属する。

3. 5. 4 C=O 変角振動: 側鎖骨格変角振動の項で述べたように測定したアミノ酸無水物では、C=O 変角振動吸収帯は $800\sim 250\text{ cm}^{-1}$ の領域に現われる吸収帯中比較的強度が強く、その多くは 450 cm^{-1} 付近にあると推定した。またグリシン無水物および α -アミノイソ酪酸無水物に関する基準振動の計算⁽¹¹⁾の初期の結果も、C=O 変角振動の吸収位置に対する推定を支持している。実際測定したすべてのアミノ酸無水物は $490\sim 380\text{ cm}^{-1}$ 間に1~4本の吸収帯を示す。これらの吸収帯はアミノ酸残基の種類によって吸収の位置や強度を多少異にしている。すなわちグリシン無水物、 α -アミノイソ酪酸無水物、グリシル-DL-アラニン無水物は約 450 cm^{-1} 付近に非常に強い1本の吸収帯のみを示す。これに対し L-アラニン無水物、L-バリン無水物は約 $470, 400\text{ cm}^{-1}$ 付近に2本の中位の強度の吸収帯、また L-ロイシン無水物は 486, 474, 449, 404 cm^{-1} に4本の弱い吸収帯を示す(表15)。このことは、アミノ酸無水物の C=O 変角振動について考えられる面内振動と面外振動のうち、前者の3種のアミノ酸無水物ではその2種の振動の吸収帯が重なり、後者の3種のアミノ酸無水物では2種の振動の吸収帯が分離し、更に L-ロイシン無水物では C_{2h} の対称性を持つ分子における赤外不活性な A_g, B_g 振動に対応する A, B 振動の吸収帯までが分離することを示唆していると考えた。試料を重水素化すると、N-H 分子種における $490\sim 380\text{ cm}^{-1}$ 間の吸収帯はすべて僅か数 cm^{-1} 低波数側に移動するに過ぎない(表15)。よって N-H, N-D 分子種とも $490\sim 380\text{ cm}^{-1}$ 間にある吸収帯中、比較的強度の強い1~4本の吸収帯を C=O 変角振動と帰属した。

4 結 論

分子構造の簡単なシス-アミドグループ 2個を持つ6種のアミノ酸無水物とそれらの

N-重水素化物について、赤外吸収スペクトルの帰属を行ないまた各吸収帯の性質を考察し、次の結論を得た。

(1) シス-アミドグループの特性吸収帯として自由状態の N-H 伸縮、水素結合状態の N-H 伸縮、C=O 伸縮、N-H 面内変角、高波数の環骨格伸縮、N-H 面外変角、および C=O 変角の各振動に起因するものがあげられる。その根拠は測定したすべてのアミノ酸無水物において、これらの各振動がそれぞれ波数 3370, 3240 と 3070, 1690, 1450, 1340 と 1300, 840, および 470 と 450 と 400 cm^{-1} 附近に限られて吸収を示し、それらの波数がよく知られているトランス-アミドグループの特性吸収帯の波数と異なることである。なおどのアミノ酸無水物でも水素結合状態の N-H 伸縮振動吸収帯が2本ほぼ等しい強度で現われているのは、C=O 伸縮振動と N-H 面内変角振動との結合音による吸収帯が N-H 伸縮振動吸収帯ときわめて接近しているために、二つの振動の間に Fermi 共鳴を起したからである。このことは、トランス-アミドグループでは相当する Fermi 共鳴がアミド II 振動の第一倍音と N-H 伸縮振動の基音との間に起る⁽¹³⁾のに対し、シス-アミドグループを持つアミノ酸無水物に特徴的である。また N-H 面内変角振動や環骨格伸縮振動は、シス-アミドグループの場合 CH_3 , CH_2 変角振動など種種の水素変角振動と同一の領域に吸収を示すので、試料の重水素化により始めてその吸収位置が明らかになるものもあり、特に N-H 面内変角振動ではこの例が多い。これに対し N-H 面外変角振動や C=O 変角振動は、その領域に現われる他の振動に比べて吸収強度が強く、且つ大抵試料を重水素化しなくてもその吸収が容易に識別されるから、シス-アミドグループの存在を知る一つのよい手がかりになるであろう。更に C=O 変角振動では、その吸収を1本だけ示すものは 450 cm^{-1} 、2本示すものは 470, 400 cm^{-1} 、4本示すものは 480, 450, 400 cm^{-1} 附近に現われることが注目し値する。

(2) 分子中に $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 構造のあるアミノ酸無水物は CH_3 対称変角振動、 $\text{CH}_3\text{-C}$ 伸縮振動、および CH_3 横ゆれ振動のおもに寄与する吸収帯に $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 構造の特徴をよく表わす。すなわち、 CH_3 対称変角振動は 1380 cm^{-1} 附近に2本の吸収、 $\text{CH}_3\text{-C}$ 伸縮振動は他の C-C 伸縮振動より高波数の 1300~1200 cm^{-1} 領域に1~2本の吸収、 CH_3 横ゆれ振動は二つの領域 1190~1140, 940~880 cm^{-1} にそれぞれ1~2本の吸収を示す。更に $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 構造の C 原子が環骨格にあるか側鎖骨格にあるかによってこれら3種の振動の吸収位置、吸収強度は多少異なることが認められ、特に $\text{CH}_3\text{-C}$ 伸縮振動吸収帯ではこのことが目立っている。

(3) N-D 変角振動は一般に N-H 変角振動に比べ、対称性が同じで波数の近い他の振動とカップリングする傾向の強いことが認められる。すなわち、その面内振動は特に環骨格伸縮振動と混合寄与することが大きく、また面外振動は側鎖骨格変角振動と分子によって多少の違いはあるがカップリングしているものが多い。

(4) グリシン無水物にはカルボニル基に隣接する α -メチレン基があるために、グリシン無水物を重水中に加熱溶解すると、イミド基の水素原子よりかなりおそい速度ではあるが、メチレン基の水素原子もまた部分的に重水素交換反応をすることが確かめられた。

5 参 考 文 献

- (1) K. Blaha, J. Smolikova, and A. Vitek, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **31**, 4296 (1966).
- (2) H. Brockmann and H. Musso, *Chem. Ber.*, **89**, 241 (1956).
- (3) R. Newman and R. M. Badger, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1147 (1951).
- (4) T. Shimanouchi, K. Kuratani, and S. Mizushima, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1479 (1951).
- (5) T. Miyazawa, *J. Mol. Spectr.*, **4**, 155 (1960).
- (6) K. Fukushima, Y. Ideguchi, and T. Miyazawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 349 (1964).
- (7) C. Sannie, *Bull. Soc. Chim.*, **9**, 487 (1942).
- (8) R. B. Corey, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1598 (1938).
- (9) R. Degeilh and R. E. Marsh, *Acta Cryst.*, **12**, 1007 (1959).
- (10) たとえば, L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules," 2nd ed., Methuen & Co., Ltd., London, John Wiley & Sons, Inc., New York (1958), p. 13, p. 205.
- (11) 浅井正友, 野田邦夫, 佐道 昭, 未発表。
- (12) たとえば, L. J. Bellamy, 前掲書, p. 34, p. 133.
- (13) R. M. Badger and A. D. E. Pullin, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1142 (1954).

(Received 1st, Dec., 1970)