

## N メチルアセトアミド 水錯体のフーリエ変換マイクロ波分光

(金沢大院自然\*、金沢大理\*\*) 田村秀\*、大橋信喜美\*\*、藤竹正晴\*

【序】タンパク質はアミノ酸がペプチド結合によって鎖状に繋がった構造をしており、分子内回転や分子内水素結合によって二次構造を形成している。生体内におけるタンパク質は多数の水分子と水素結合しており、そのような環境下ではじめて機能を発現することから、これらの水素結合はその機能発現にも深く関わっていると考えられる。我々は生体内のタンパク質の性質や機能を分子レベルで理解するために、水分子が水素結合したときのペプチド鎖の受ける影響を実験的に明らかにすることは重要であると考えた。そこで、ペプチド分子 (X - CONH - Y) をモデル分子系として、水分子が水素結合することによるペプチド分子の性質の変化をその純回転スペクトルを観測することで研究している。

今回は N-メチルアセトアミド ( $\text{CH}_3\text{-NH-C(=O)-CH}_3$ ) (以後 NMA と略す。) をペプチド分子として選択し、これに水分子が 1 つ水素結合した NMA -  $\text{H}_2\text{O}$  錯体を研究対象として取り上げ、そのマイクロ波スペクトルを測定・解析した。NMA モノマーは内部回転ポテンシャル障壁が低いメチル基 2 つを分子内に持つ。それぞれのポテンシャル障壁の高さは  $73\text{cm}^{-1}$ 、 $79\text{cm}^{-1}$  である<sup>\*1</sup>。これまで我々の研究室では、ペプチド分子として N-tert-ブチルホルムアミド ( $\text{H-NH-C(=O)-(CH}_3)_3$ ) やメチル基を 3 つ持つ N,N-ジメチルアセトアミド ( $\text{CH}_3\text{-N(=O)-C-(CH}_3)_2$ ) を取り上げてきた。今回選択した NMA は 2 つのメチル基を持ち、実際のペプチド鎖内のペプチド分子に近い構造である。そこで、メチル基内部回転ポテンシャル障壁に特に注目して、NMA に水分子が水素結合することによる変化を調べる。

【実験】超音速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純回転スペクトルの観測を行った。ヒートノズルの試料溜めに NMA を入れ、シリコンラバーヒーターにより約 80 に保った。真空槽側から見て、ヒートノズルの後方

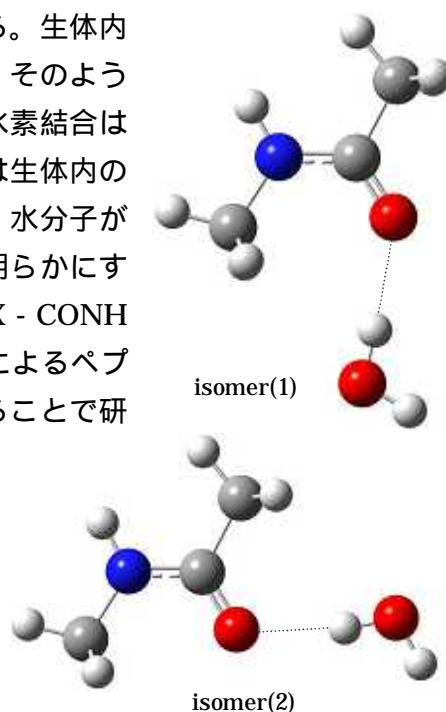


図1. N メチルアセトアミド -  $\text{H}_2\text{O}$  錯体の構造 (abinitioHF/6-31G (dp))

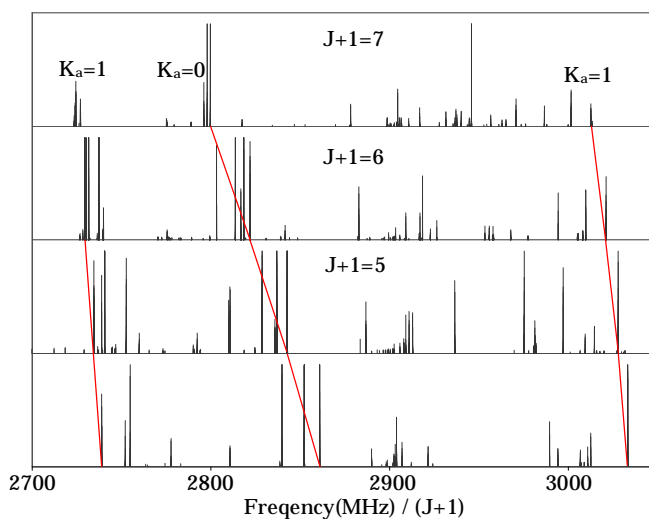


図2. 実測スペクトルパターン

に設置した液体試料溜めに水を入れて室温に保った。これにさらに後方から Ne キャリアガスにより押し圧 4 atm をかけることで水蒸気を含んだキャリアガスを生成し、NMA と混合して高真空チャンバー内に分子線を噴射した。

まず、NMA - H<sub>2</sub>O 錯体について分子軌道計算 (ab initio 計算 (HF/6-31G (d,p))) によって安定構造を予想したところ、全部で 3 種類の配位構造 (図 1 に安定な 2 種類を示す) が求められた。観測された遷移スペクトルからモノマーのスペクトルを除いた回転構造 (図 2) と、ab initio 計算より求めた安定構造の a-type, R-branch 遷移における回転構造の予想とを比較しながらスペクトルの帰属を行った。図 2 の回転構造は横軸に遷移周波数(J+1)を、縦軸に強度をとった周波数スペクトルを J+1 ごとに並べたものである。

【スペクトルの帰属と解析】NMA は分子内に 2 つのメチル基を持つので、それぞれの内部回転による AA、EA、AE、EE、EE1、EE2 状態の分裂がある (図 3)。そして、これらの状態間での回転遷移が 5 種類のスペクトルとして観測される。

AA 状態のスペクトルは内部回転がない状態として扱うことができるため、まず AA 状態について帰属・解析を行った。AA 状態の解析は、剛体回転に遠心力歪み効果と核四極子相互作用を加えた有効回転ハミルトニアン

$$\begin{aligned}
 H = & A J_a^2 + B J_b^2 + C J_c^2 \\
 & - J_a^4 + J_b^4 - 2 J_c^2 (J_a^2 - J_c^2) - K \{ J_b^2 (J_a^2 - J_c^2) + (J_a^2 - J_c^2) J_b^2 \} \\
 & + H_{cQq1}
 \end{aligned}$$

を用いて最小二乗フィットを行い、その分子定数を求めた。

【結果と考察】求めた AA 状態の分子定数を表 1 に示す。この分子定数と ab initio 計算によって予想した 2 種類の構造の分子定数とを比較して、観測されたスペクトルに対応する錯体構造を isomer(2) と特定した。また他の内部回転の対称性を含む状態については現在帰属・解析中であり、その結果も合わせて報告する。

表 1 . AA 状態における実測から求めた分子定数と ab initio 計算 から求めた分子定数

	obs	isomer(1)	isomer(2)
A / MHz	6538.965(49)	4546	6201
B / MHz	1593.65384(40)	1851	1532
C / MHz	1298.84407(27)	1337	1247
J / kHz	0.5296(40)		
J <sub>K</sub> / kHz	8.52(26)		
r.m.s	0.0154		
相対エネルギー / cm <sup>-1</sup>		6.9	0.0

【参考文献】

1) N. Ohashi, J. T. Hougen, R. D. Suenram, F. J. Lovas, Y. Kawashima, M. Fujitake, and J. Pyka, J. Mol. Spectrosc. 227(2004) 28-42

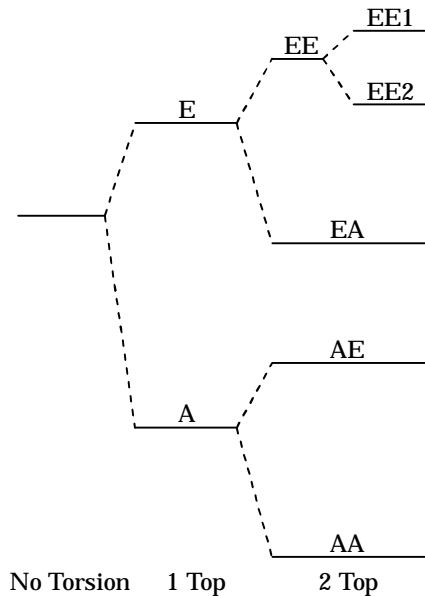


図 3 . 2 つのメチル基内部回転によるエネルギー分裂の概念図