

○中西 雄紀, 小井 教江, 藤竹 正晴

Relationship between conformational structure and methyl internal rotation potential barriers in N-methylacetamide-water complexes

(Graduate School of Natural Science & Technology Kanazawa University)

○Yuuki Nakanishi, Norie Koi, Masaharu Fujitake

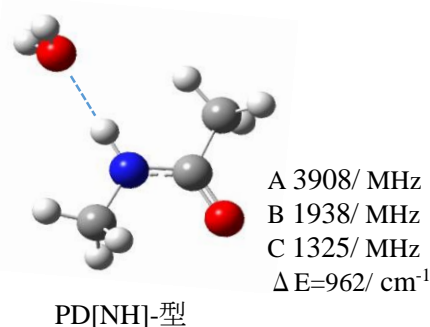
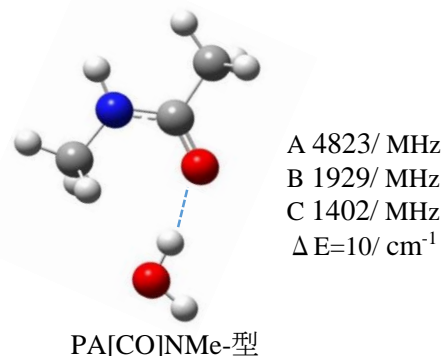
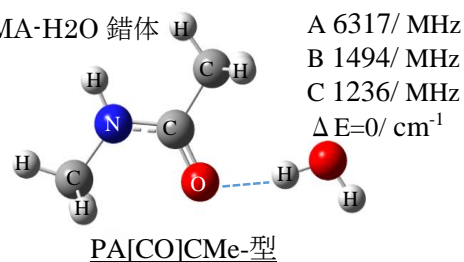
【序】 N-メチルアセトアミド ($\text{CH}_3\text{-CONH-CH}_3$: NMA) は、ペプチド結合の両端にメチル基を持つ分子であり、タンパク質の背骨となるペプチド鎖のもっとも単純なモデル分子とみなせる。ペプチド鎖は柔軟に構造変化することで、生体機能の発現につながる二次構造や高次構造を形成していく。この過程において、分子内水素結合や溶媒である水分子との水素結合が重要な役割を果たしているといわれている。ペプチド鎖の柔軟性はペプチド結合 (-CONH-) 両端の C-C 結合軸、C-N 結合軸周りのねじれやすさに依っている。これは NMA の場合、両端の 2 つのメチル基の内部回転運動におけるポテンシャル障壁の高さに対応している。実際、NMA 単量体のメチル基の内部回転の障壁の高さ V_3 は、N-Me が 77.7 cm^{-1} 、C-Me が 76.2 cm^{-1} であり、室温のエネルギーに対して非常に低く、またそれぞれが独立に回転しているとみなせるという結果が得られている[1]。

我々は水分子が配位する事でペプチド鎖の柔軟性にどのような影響を与えるかを知るため、NMA- H_2O 錯体を用いてメチル基内部回転障壁がどのように変化するかを実験的に調べている。量子化学計算 (Gaussian09W, MP2/6-311⁺⁺G (3d,3p)) により、NMA- H_2O 錯体は Fig.1 に示すように、水分子との水素結合の位置と向き異なる 3 種類のアイソマーが予想された。すでに、PA[CO]CMe-型錯体[2]について観測が行われており、NMA に水分子が配位することで、両方の V_3 が上昇し、特に水分子に近い V_3 (C-Me) の値が大きく上昇する結果となった。

本研究では、エネルギー的に存在量の多いと予想されるプロトンアクセプター型の内、未同定の PA[CO]NMe-型の測定を行い、水分子の配位構造と V_3 の関係について明らかにすることが目的である。

【実験】 パルス超音速ジェット・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測定を行った。試料溜めに NMA を入れ、ラバーヒーターで約 75°C に温めた。これを押し圧 8atm のネオン・水混合ガスとともに約 10^{-9} atm の高

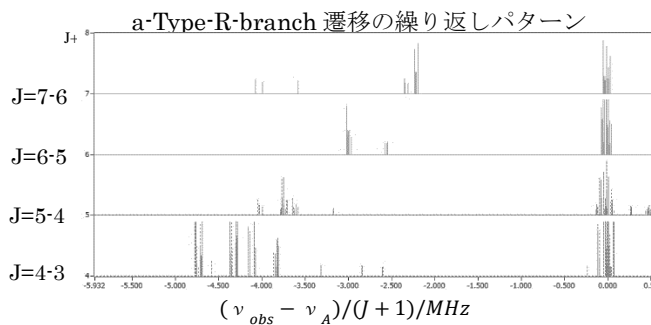
Fig.1 量子化学計算による

NMA- H_2O 錯体

真空チャンバー内にパルス状で噴射し、超音速分子ジェットを生成し、9~25GHzの周波数領域内で測定を行った。

量子化学計算で PA[CO]NMe-型錯体の構造を算出し、その構造から回転定数 A,B,C 及び 2つのメチル基の内部回転の慣性モーメントと内部回転軸の慣性主軸に対する方向余弦、核四重極子結合定数 χ を求めた。加えて、初期パラメータとして V_3 は PA[CO]CMe-型錯体の値を用いて、PAM ハミルトニアンによる遷移周波数の予想を行った。この予想遷移周波数をもとに、周辺の未帰属のスペクトルを測定した。

Fig.1 PA[CO]NMe-型水錯体の



各回転遷移は 2 つのメチル基の内部回転の大振幅運動により、5 種類の内部回転対称種に分裂する。この分裂パターンと超微細分裂パターンなどの情報から PA[CO]NMe-型錯体のスペクトルの帰属を行った。その帰属された全内部回転対称種を PAM によりグローバル・フィットし、分子定数は Table1 のように決定した。この回転定数と Fig.1 の 3 つの水錯体の回転定数を比較すると、PA[CO]NMe-型錯体のスペクトルであることが確かめられた。

【結果と考察】 NMA 単量体と 2 つの水錯体のそれぞれの V_3 の値は Fig.3 の様になった。PA[CO]NMe-型錯体も PA[CO]CMe-型錯体と同様に、水分子が NMA に配位することでメチル基の V_3 が増加している。つまり、NMA に水分子が配位することでメチル基が回転しにくくなっている事を示している。さらに、NMA の 2 つのメチル基の内、水分子に近接したメチル基の V_3 が遠方のメチル基に比べ大きく上昇している事がわかる。ただし、水分子に近接したメチル基の V_3 に関して、PA[CO]CMe-型水錯体では、水分子が配位することで V_3 の増加率が 47% であったが、PA[CO]NMe-型水錯体では増加率が 260% と非常に大きく増加している。この事から、水分子の配位位置により V_3 への影響が大きく異なることがわかった。さらに、NMA に配位した水分子から遠方にあるメチル基に関しても、PA[CO]CMe-型水錯体では増加率が 10% と小さかったものの、PA[CO]NMe-型水錯体では増加率が 50% と大きく変化した。この結果に関して考察を含め発表する。

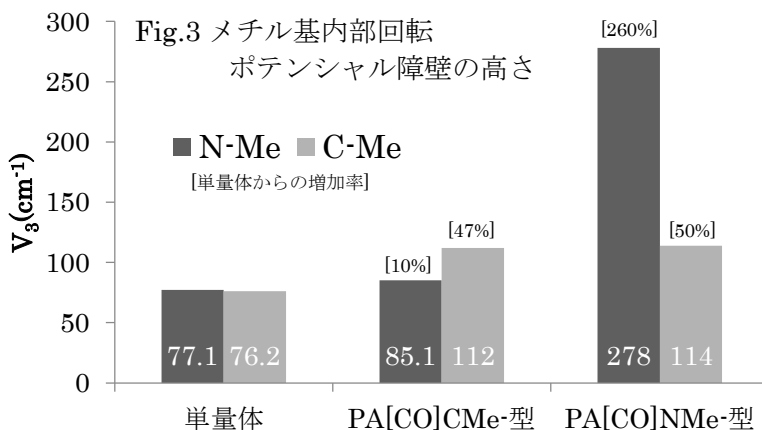


Table1 決定した PA[CO]NMe-型水錯体の各種分子定数の一部

	normal
A/MHz	4635.064(55)
B/MHz	1906.8580(44)
C/MHz	1377.1657(49)
ΔJ /MHz	0.0008620(25)
ΔK /MHz	0.006746(15)
$\Delta \kappa$ /MHz	-0.0280(24)
δJ /MHz	0.0001871(13)
$\delta \kappa$ /MHz	0.004158(29)
λ_{a1} (N-Me)	0.868503(81)
λ_{a2} (C-Me)	0.907899(74)
A_{p1} /MHz	7.824(11)
A_{p2} /MHz	-2.5127(50)
B_{p2} /MHz	0.22254(27)
C_{p1} /MHz	0.6235(10)
C_{p2} /MHz	0.06408(14)
χ_{aa} /MHz	2.0233(41)
$\chi_{bb} - \chi_{cc}$ /MHz	5.7113(49)

[1] N. Ohashi, J. T. Hougen, R. D. Suenram, F. J. Lovas, Y. Kawashima, M. Fujitajke,

J. Pyka, Journal of Molecular Spectroscopy, 227 (2004) 28 – 42.

[2] 田村秀、大橋信喜美、藤竹正晴 分子科学討論会 (福岡) 2008 1D21