

1A10

N-メチルアセトアミド-重水錯体の超音速ジェット・フーリエ変換マイクロ波分光
(金沢大院・自然) ○佐野実穂, 中西雄紀, 藤竹正晴

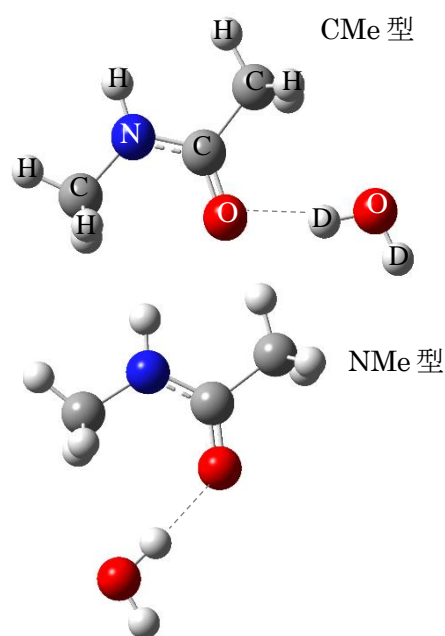
The supersonic jet fourier transform microwave spectroscopy of
N-methylacetamide-D₂O complex

(Graduate school of Natural Science and Technology Kanazawa University)

○Miho Sano, Yuuki Nakanishi, Masaharu Fujitake

【序】N-メチルアセトアミド(CH₃-CONH-CH₃: 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結合軸とN-C結合軸周りのねじれ回転の容易さに依る。NMA分子の場合、ペプチド結合両端の2つのメチル基の回転のしやすさがペプチド鎖の柔軟性に対応していると考えられる。我々は、水分子が配位すること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-水錯体のメチル基内部回転ポテンシャル障壁の高さ V_3 を実験的に調べている。これまでの研究で NMA-H₂O 錯体の配位構造の異なる2種類の錯体(CMe型, NMe型)の測定と帰属を行った。その結果、Table1のように水と水素結合形成することで単量体に対して V_3 が変化し、その変化量は配位構造により大きく異なることが

Fig1.量子化学計算による
NMA-D₂O 錯体



分かった。一方、重水はペプチド鎖の高次構造形成に異常をきたし、生体機能の発現を阻止することが知られている。この溶媒同位体効果が NMA 分子のメチル基の内部回転に与える影響について明らかにするため、本研究では NMA-D₂O 錯体(CMe型, NMe型 Fig1)の測定と解析を行った。また、水分子の ¹⁶O を ¹⁸O に置換した NMA-H₂¹⁸O 錯体について normal 種と比較すると、 V_3 の値は CMe型, NMe型のどちらの構造においても変化は見られなかった。

Table1.NMA 単量体及び H₂O 錯体の V_3 の比較

	NMA[1]	NMA-H ₂ O	
	単量体	CMe型	NMe型
$V_3(\text{CMe})/\text{cm}^{-1}$	76.19	111.48	114.84
$V_3(\text{NMe})/\text{cm}^{-1}$	77.68	84.88	278.38

【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、9~25GHzの周波数領域内で純回転スペクトルの測定を行った。これまでの実験では試料容器と水容器が電磁弁を介して直接つながっている低・不揮発性液体試料用ヒートノズルを用いていたが、このノズルで NMA-D₂O 錯体を測定すると、水の重水素と NMA の NH 部分の水素が H/D 交換を起こしてしまう。そこで、今回は NMA 試料と水を独立させ、噴射直前に混合させるパルス混合型ノズル(Fig2)を用いた。NMA 試料(0.1mL)を液体試料溜めに入れ、シリコンラバーヒーターで約 93°Cに温め、押し圧 8 気圧の Ne ガスで混合部に噴射した。重水(1mL)は別の液体試料溜めに入れて、押し圧 1

気圧の Ar/He(Ar79.3%)で混合部に噴射した。混合部は約 45°Cに温め、NMA 試料と重水を混合し、約 10^{-9} atm の高真空チャンバー内にパルス状で噴射し、超音速ジェットを生成し測定を行った。

【帰属と解析】量子化学計算 (Gaussian09W,MP2/6-311++G(3d,3p))を用いて求めた NMA-水錯体(CMe 型、NMe 型)の構造から NMA-D₂O の回転定数 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を求めた。加えて、初期パラメータ

として V_3 は NMA-H₂O 錯体(CMe 型,NMe 型)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。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。この分裂パターンや N 原子の核四重極子相互作用による超微細構造分裂などの情報からそれぞれの錯体のスペクトル帰属を行い、PAM のグローバル・フィットにより分子定数を決定した。Table2 は NMA-D₂O 錯体(CMe 型)の決定した分子定数の一部である。

【結果と考察】 NMA-H₂¹⁸O 錯体と NMA-D₂O 錯体のそれぞれの V_3 の値は Table3 のようになった。また normal 種からの変化を Fig3 に示した。NMA-D₂O 錯体では CMe 型・NMe 型の両方で V_3 の値が normal 種より増加している。その増加量は配位構造により異なるが、どちらも水に近い方のメチル基の V_3 が大きく増加していることが分かる。さらに、NMA と水素結合を形成している側の H のみを D に置換した NMA-DOH 錯体(CMe 型)についても測定・帰属を行った。CMe 型の NMA-D₂O 錯体と NMA-DOH 錯体を比較すると、どちらも V_3 の値は normal 種よりは増加しているが、その増加量は異なっていた。この結果に関して考察を含め発表する。

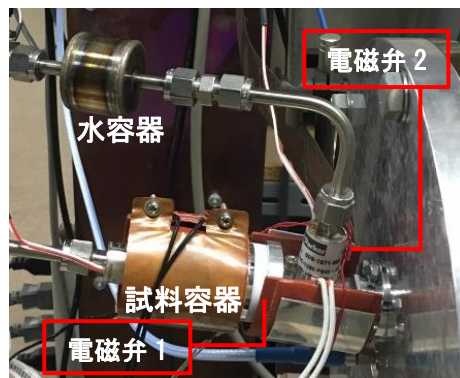


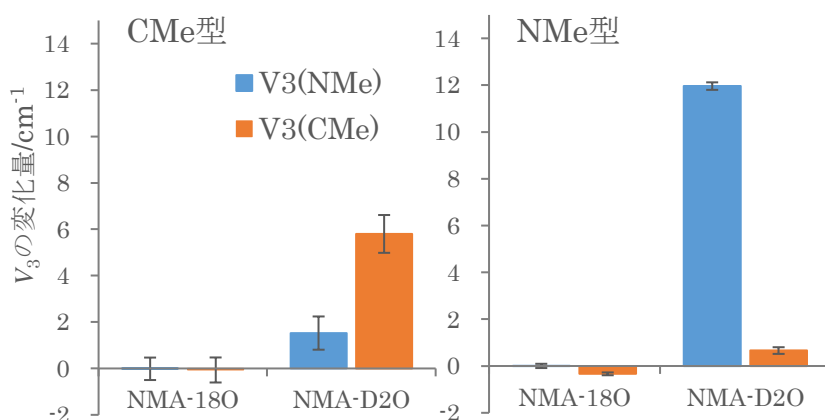
Fig2. パルス混合型ノズル

	CMe 型
A/MHz	6345.67(12)
B/MHz	1506.6277(74)
C/MHz	1238.2531(37)
Δ_J /MHz	0.0004749(24)
Δ_{JK} /MHz	0.00399(20)
Δ_K /MHz	0.0402(15)
δ_J /MHz	0.0000558(18)
δ_K /MHz	0.00124(18)
λ_{a1} /MHz	0.562048(32)
λ_{a2} /MHz	0.511754(71)
A_{p1} /MHz	-6.362(73)
A_{p2} /MHz	10.088(16)
B_{p2} /MHz	0.2948(12)
C_{p1} /MHz	0.48151(52)
C_{p2} /MHz	0.64837(36)
χ_{aa} /MHz	1.8864(68)
$\chi_{bb}-\chi_{cc}$ /MHz	6.0449(78)

Table3. NMA-H₂¹⁸O と NMA-D₂O の V_3 の比較

	CMe 型		NMe 型	
	H ₂ ¹⁸ O	D ₂ O	H ₂ ¹⁸ O	D ₂ O
V_3 (CMe)/cm ⁻¹	111.47(36)	117.34(71)	114.503(42)	115.50(14)
V_3 (NMe)/cm ⁻¹	84.92(33)	86.46(62)	278.381(81)	290.34(16)

Fig3. NMA-H₂¹⁸O と NMA-D₂O の V_3 の normal 種からの変化



[1]N. Ohashi, J.T.Hougen, R.D.Suenram, F.J.Lovas, Y.Kawashima, M.Fujitake, J.Pyka, Journal of Molecular Spectroscopy,227 (2004) 28-42