

## N-tert-butylformamide 水和錯体の分子構造の研究

(金沢大学院自然科学研究科) ○尾本康暢、本江信一郎、大橋信喜美、藤竹正晴

【序】 我々はたんぱく質がもつペプチド結合の特性を明らかにするために、ペプチド分子の研究を行ってきた。しかし、たんぱく質は水に溶けて初めてその機能を発揮する。そこで我々は、ペプチド分子-水錯体の純回転スペクトルを測定・解析することで、水分子がペプチド分子に及ぼす影響を探っている。

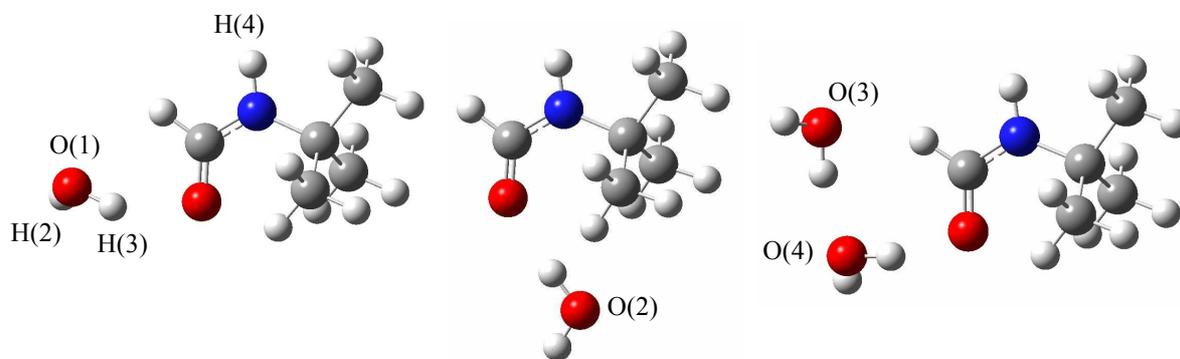
本研究で扱うペプチド分子は、当研究室ですでに分子構造が決定されている N-tert-butylformamide (NTBF)である。第6回分子分光研究会(2006 福岡)では NTBF の Z-form に水分子が1つ又は2つ配位した3種類の錯体(Fig. 1)の分子定数を決定し、その分子構造および内部運動について報告したが、それらの回転定数だけでは水分子の正確な配位構造を決定できなかった。そこで今回は水分子の  $^{18}\text{O}$  置換体、D 置換体が配位した錯体の純回転スペクトルを測定することで、水分子の正確な配位構造の決定を目指した。

【実験】 測定には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た。ヒートノズルに NTBF 液体試料を入れて約  $90^\circ\text{C}$  に保った。ヒートノズルの後ろに設置した液体試料溜めに常温の水を入れて Ne と水蒸気の混合ガスを生成し、それをキャリアガスとして背圧  $3.0\text{atm}$  で高真空チャンバー内に超音速分子ビームを生成した。

NTBF- $\text{H}_2\text{O}$  の  $^{18}\text{O}$ (1)種と  $^{18}\text{O}$ (2)種の測定では液体試料溜めに  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  のみを入れて実験した。NTBF-( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_2$  の  $^{18}\text{O}$ (3)種と  $^{18}\text{O}$ (4)種の測定では  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  を 1:1 の比で混合し、NTBF- $\text{H}_2\text{O}$ -isomer 1 の D 置換体の測定では  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{D}_2\text{O}$  を 1:1 の比で混合して実験を行った。

初めに、同位体置換分子の遷移周波数を予想するために、すでに分子定数を決定した NTBF-( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_n$  ( $n=1,2$ ) 錯体の normal 種のおおよその配位構造を求めた。NTBF- $\text{H}_2\text{O}$  については、錯体を形成しても水分子と NTBF モノマーの構造は変化しないという仮定の下で、実験値の回転定数を最もよく満たすような水の配位構造を求めた。NTBF-( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_2$  については ab initio 計算(MP2/6-31G)で求めた配位構造を用いた。

次に、それらの配位構造の下で O(1)~O(4)を  $^{18}\text{O}$  に、H(2)~H(4)を D に置換した一置換体の回転定数を求めて遷移周波数を予想し、スペクトルを帰属する手掛かりとした。ノズル条件やマイクロ波パワーを変化させて強いスペクトルが得られる条件を整えた後、積算回数 1000~10000 回で 9~15GHz の範囲にある純回転スペクトルの精密測定を行った。

Fig. 1 NTBF- $\text{H}_2\text{O}$ -isomer 1NTBF- $\text{H}_2\text{O}$ -isomer 2NTBF-( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_2$

【結果と考察】 キャリアガスに D<sub>2</sub>O を混合させて行った D 置換体の測定では、H<sub>2</sub>O の D 置換体だけでなく NTBF モノマーの N-H の D 置換体も観測され、それらの錯体も同時に観測された。このことから、H<sub>2</sub>O の D 置換体の存在比率が下がるために、NTBF-H<sub>2</sub>O-isomer1 の D(2)種、D(3)種のスペクトル強度が予想よりも弱かったと考えられる。そのため、b-type 遷移は観測されなかった。

観測されたほとんどのスペクトルで、窒素原子の核四極子相互作用による  $\Delta F = \Delta J$  の 3 つの分裂が見られた。実測の遷移周波数に対して最小二乗解析を行い、分子定数を決定した。D 置換体に関しては、遠心力歪定数の一部を normal 種の値に固定した。測定した錯体の normal 種および同位体置換分子種の回転定数を Table に示す。

得られた normal 種と同位体置換分子種の回転定数から、置換原子の  $r_s$  座標を求めた。その結果から得た、NTBF に配位した水分子の構造と錯体の配位構造に関する知見を報告する。

Table

Rotational constants (in MHz) of NTBF-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=1,2) complexes in the ground vibrational state

| NTBF-H <sub>2</sub> O-isomer1 |                |                            |                |                |               |
|-------------------------------|----------------|----------------------------|----------------|----------------|---------------|
|                               | normal species | <sup>18</sup> O(1) species | D(2) species   | D(3) species   | D(4) species  |
| A                             | 4035.3206(15)  | 4033.9445(28)              | 4024.60(28)    | 4031.63(31)    | 3923.13(24)   |
| B                             | 814.70860(80)  | 773.22661(66)              | 786.880184(80) | 801.462804(94) | 814.26827(13) |
| C                             | 798.42334(79)  | 758.50048(66)              | 771.506950(80) | 785.579641(94) | 793.48945(13) |

| NTBF-H <sub>2</sub> O-isomer2 |                |                            |
|-------------------------------|----------------|----------------------------|
|                               | normal species | <sup>18</sup> O(2) species |
| A                             | 2408.17758(47) | 2381.0652(97)              |
| B                             | 1274.19884(16) | 1220.72956(44)             |
| C                             | 1022.51230(12) | 983.15604(41)              |

| NTBF-(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> |                |                            |                            |
|--------------------------------------|----------------|----------------------------|----------------------------|
|                                      | normal species | <sup>18</sup> O(3) species | <sup>18</sup> O(4) species |
| A                                    | 2464.81978(19) | 2430.3122(87)              | 2409.2587(95)              |
| B                                    | 582.657585(85) | 566.96900(16)              | 566.22103(18)              |
| C                                    | 526.943517(68) | 512.55747(12)              | 510.99636(13)              |

