

蛋白質主鎖の立体構造と赤外吸収

宮 沢 辰 雄

(大阪大学蛋白質研究所)

1. ポリペプチドの二次構造と赤外吸収

蛋白質，ポリペプチドの赤外吸収を測定すると，CONHグループの特性吸収帯がみとめられる。このうちアミド I，II 特性吸収帯は二次構造の判定によく役立つ。アミド I，II 振動の原子変位は CONH グループに局在しているそこでポリペプチド鎖（ヘリックス構造）におけるアミド I，II の振動帯の波数は縮重一次摂動法で取扱うことができる。分子内の位相差を δ ，分子鎖間の位相差を δ' とすれば振動の波数は $\nu(\delta, \delta') = \nu_0 + \sum_S D_S \cos S\delta + D_1^1 \cos \delta^1$ で表わされる。ここに D_S は、分子内で S 番目のグループの間の相互作用によって決まる。この式による解析で、アミド I，II 吸収帯（波数と二色性）と二次構造との関連が解明され、これらの吸収帯の splitting も確かめられ、さらに α ヘリックス，平行 β 形，逆平行 β 形，不規則形をアミド I，II 吸収帯で判別出来るようになってきている。アミド V 吸収帯も二次構造によつて著しく変わるので、二次構造の微細構造をしらべるのに特に役立つ。最近の遠赤外領域の測定で α ヘリックス特有の吸収帯が 410 cm^{-1} 附近に見出された。ポリグリシン II (三回らせん構造) では対応する吸収帯が 365 cm^{-1} ，ポリグリシン I (逆平行 β 形) では 210 cm^{-1} にあり、遠赤外吸収帯は二次構造による変化がもつとも著るしい。

2. 分子内部回転ポテンシャル

高分子鎖の溶液における二次構造の安定性，構造転移などには内部回転ポテンシャルが主な要因になっている。遠赤外吸収測定と分子振動計算で，CO-NH 結合の束縛ポテンシャルの高さが 14 Kcal/mole であることが明らかになった。ジクロロエタンの C-C 結合については，シス障壁は 7.5 Kcal/mole ，トランスとゴーシュの間の障壁は 4 Kcal/mole である。同じような研究を $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ 結合と NH-C_α 結合についても行っているが，この研究によりポリペプチド鎖の溶液物性を扱うのに重要な知見が得られるであろう。

3. 高分子鎖の分子軸方向の弾性率

赤外吸収測定と分子振動計算により分子内ポテンシャルが求められるので、これを用いて分子軸方向の弾性率を取扱うことができる。ポリエチレン，ポリオキシメチレン，ポリプロピレンなどで、分光学的なパラメーターから計算した弾性率は実測値によく一致する。一般にシグザグ構造のヤング率は、ラセン分子鎖の場合の数倍である。ポリペプチド鎖についても弾性率を取扱うことは興味深い。

4. 高分子結晶の振動数分布，比熱

結晶領域における分子鎖間ポテンシャルから結晶振動を取扱うことが出来る。ポリエチレン結晶では隣接分子鎖のH...H原子間ポテンシャルの定数が、島内田隅によつて求められていた。これを少し修正して、結晶振動を計算した。 a, b, c 軸方向の位相差（それぞれ $0 \leq \delta \leq \pi$ ）について代表的組合せをつくつて振動の波数を計算し、集計して振動数分布を得た。これは Danner が中性子非弾性散乱から実験的に得た分布によく一致する。振動数分布の理論値から比熱を計算したところ $0 < T < 100^\circ\text{K}$ の範囲で実測によく一致した。このように分子振動，分子内ポテンシャルを基礎にして固体物性を扱い、高分子構造との関連を解明することは興味深い課題であり、このような研究は生体高分子にも応用できるものである。

ラセン状RNAとDNAの構造のちがい ならびに溶液中でのアミン類との相互作用のちがい

坪井正道（東大薬）

イネ萎縮病ウイルスRNAのX線回折測定で最大50ほどの独立の反射が観測されている。それらの強度から円柱対称パターンソン関数を計算すると、その結果はこのRNAが二重ラセン構造をとっていると考えることによつてよく説明される。1つのラセンの径はほぼ $24 \text{ \AA}$ ，ピッチは $30.5 \text{ \AA}$ ，1ピッチ中に