

## 3P020

### 衝突解離法を用いた金属-アミノ酸錯体の構造と解離過程

(大阪府立大学\*, 大阪大学\*\*) ○謝有貴\*, 松尾壮\*, 藤原亮正\*, 豊田岐聡\*\*, 早川滋雄\*

### Structures and Dissociation Processes of Metal-Amino Acid Complexes

(Osaka Prefecture Univ. \*, Osaka Univ. \*\*)

○Yuki Sha \*, So Matsuo \*, Akimasa Fujihara \*, Michisato Toyoda \*\*, Shigeo Hayakawa \*

【序】金属イオンとペプチドの相互作用は生体分子の機能に重要な役割を果たしている。中枢神経組織である *N*-methyl-D-aspartate (NMDA) 受容体は  $\text{Ca}^{2+}$  を透過させるが、 $\text{Mg}^{2+}$  は透過させないことが知られており、金属 2 価イオンとトリプトファン残基との結合がイオンチャンネルの機能に関与していると考えられている[1]。

また近年、プロトン化トリプトファン( $\text{TrpH}^+$ )の光励起により、インドール環から  $\text{NH}_3^+$  基への電子移動によって超原子価ラジカルが生成すると報告されており[2]、ペプチドの反応中間体として超原子価ラジカルの役割が注目されている。これまでにアルカリ金属から  $\text{NH}_4^+$  への電子移動や  $(\text{NH}_3)_n$  の光解離、フェノールやインドールの  $\text{NH}_3$  クラスターの光励起によってアンモニウムラジカルが生成され、構造や反応性の研究が行われている[3]。

本研究では、金属イオンやラジカルとペプチドの構造と反応性の関係を探るため、金属イオン-アミノ酸錯体を生成し、衝突活性化解離(CAD)と電子移動解離(ETD)から構造と解離反応を検討した。

【実験】エレクトロスプレーイオン化(ESI)法で生成した金属イオン-アミノ酸錯体を加速電圧 5 kV で加速し、二重収束質量分析計(JMS-HX110, JEOL)で質量選択した。プレカーサーイオンを衝突室でアルカリ金属ターゲット(Cs)と衝突させ、扇形電場でエネルギー解析することで、フラグメントイオンの質量スペクトルを得た[4]。

【結果と考察】 $\text{Na}^+\text{Trp}$  の CAD スペクトル(図 1)では、 $\text{Na}^+$  が観測された。図 2 に DFT 計算から得られた(a)  $\text{TrpH}^+$  と(b)  $\text{Na}^+\text{Trp}$  の幾何構造を示す。 $\text{TrpH}^+$  は末端アミノ基にプロトン付加した  $\text{NH}_3^+$  基を持ち、CAD で  $\text{NH}_3$  分子が脱離する[5]。266 nm の光励起ではインドール環から  $\text{NH}_3^+$  基への電子移動によって超原子価ラジカルが生成し、H 原子脱離(N-H 解離)と  $\text{NH}_3$  脱離(N-C 解離)が起こると報告されている[2]。 $\text{Na}^+\text{Trp}$  の CAD スペクトル(図 1)に  $\text{NH}_3$  脱離が観測されず  $\text{Na}^+$  が主生成物であることから、 $\text{Na}^+\text{Trp}$  は  $\text{NH}_3^+$  基を持たない中性 Trp が  $\text{Na}^+$  に溶媒和した構造(図 2b)だと考えられる。

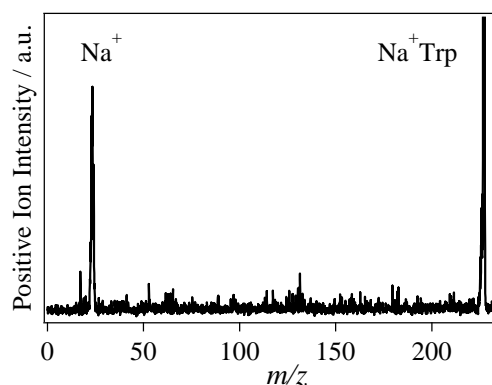


図 1.  $\text{Na}^+\text{Trp}$  の CAD スペクトル

Li<sup>+</sup>Trp, K<sup>+</sup>Trp, Cs<sup>+</sup>Trp でも同様の実験結果が得られ、アルカリ金属イオン-トリプトファン錯体は電荷溶媒和型構造をとることが明らかになった。

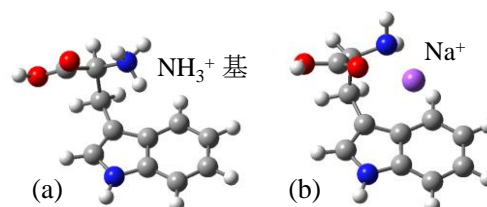


図2. (a) TrpH<sup>+</sup> と (b) Na<sup>+</sup>Trp の最安定構造.

図3にCa<sup>2+</sup>Trp<sub>2</sub> (*m/z* 224) のETDスペクトルを示す。CO+H<sub>2</sub>O脱離(*m/z* 402)とインドール誘導体脱離(*m/z* 317)、H原子脱離(*m/z* 447)とNH<sub>3</sub>脱離生成物(*m/z* 431)が観測された。フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴(FT-ICR)質量分析装置とFELIX自由電子レーザーによる赤外多光子解離(IRMPD)分光とDFT計算から提案されているCa<sup>2+</sup>Trp<sub>2</sub>の構造[6]を図4に示す。片方のTrpがNH<sub>3</sub><sup>+</sup>基とCOO<sup>-</sup>基を持つ双性イオン型構造となっている。Ca<sup>2+</sup>Trp<sub>2</sub>ではNH<sub>3</sub><sup>+</sup>基が錯体表面に存在し、COO<sup>-</sup>基や中性Trpのインドール環、NH<sub>2</sub>基、COOH基がCa<sup>2+</sup>に配位した構造をとっている。以上の結果より、アルカリ金属ターゲット(Cs)からCa<sup>2+</sup>Trp<sub>2</sub>錯体のNH<sub>3</sub><sup>+</sup>基への電子移動により超原子価ラジカルが生成し、H原子脱離(N-H解離)とNH<sub>3</sub>脱離(N-C解離)反応が起こったと考えられる。

Ca<sup>2+</sup>Trp<sub>2</sub>のCADスペクトルでは、NH<sub>3</sub>脱離 (*m/z* 215.5) と Trp から Ca<sup>2+</sup>への分子内電子移動で生成した1価のフラグメントイオンが観測された。発表では金属2価イオン-ペプチド錯体と水和クラスターの結果も合わせて、金属イオン-アミノ酸錯体の構造と解離過程を議論する。

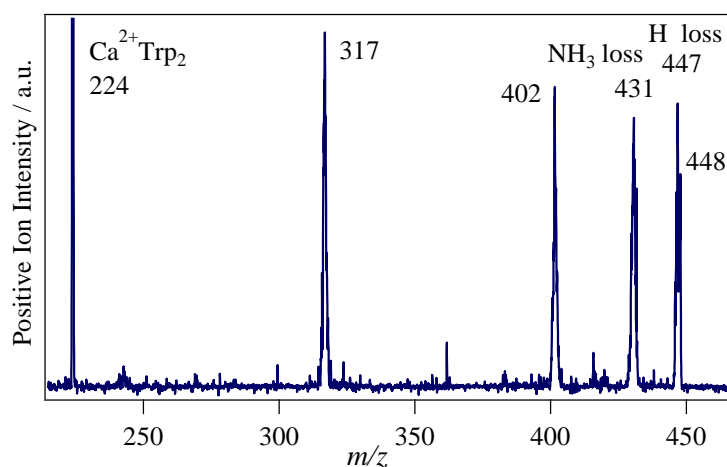


図3. Ca<sup>2+</sup>Trp<sub>2</sub>のETDスペクトル

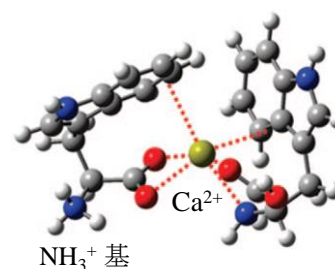


図4. Ca<sup>2+</sup>Trp<sub>2</sub>の安定構造 (Ref.6).

## 【文献】

- [1] D. P. Buck *et al.*, *Biophys. J.* **79**, 2454 (2000).
- [2] H. Kang *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 394 (2005).
- [3] B. W. Williams *et al.*, *J. Chem. Phys.* **73**, 5598 (1980), K. Fuke *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 597 (1994), S. Ishiuchi *et al.*, *J. Chem. Phys.* **117**, 7077 (2002), N. Stert *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **106**, 5051 (2002).
- [4] H. Nagao *et al.*, *J. Mass. Spectrom. Soc. Jpn.* **57**, 123 (2009).
- [5] H. Lioe *et al.*, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **15**, 65 (2004).
- [6] R. C. Dunbar *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **113**, 845 (2009).