

3P012

## 気相ペプチドイオンのプロトン移動反応の温度依存性に関する研究

(横浜市大)○笹岡 映也人,秋山 寛貴,谷村 大樹,宮澤 雅人,臼井 優,野々瀬 真司

# Temperature dependence of proton transfer reaction of peptide ion in the gas phase

(Yokohama City University) ○Hayato Sasaoka, Hiroki Akiyama, Taiju Tanimura, Masato Miyazawa, Yu Usui and Shinji Nonose

### 【序論】

生体分子の生体内での機能や構造の解明は生命現象を理解する上で重要である。ところが、生体分子同士の相互作用だけでなく、周囲に存在する多数の水分子との相互作用もあるため生体内での生体分子の機能や反応を研究することは困難である。そこで、この研究では真空中に生体分子をおくことで他の水分子や生体分子との相互作用がない孤立状態にし、生体分子の3次元的な構造や機能を理解する上で重要な分子内相互作用や分子間相互作用を調べている。本実験では、生体分子の立体構造と反応挙動を解明するため、ペプチドである Angiotensin I をイオン化し、質量分析装置を用いて amine 類などの塩基性の分子と温度可変のセル内で衝突反応させた。

### 【実験方法】

本研究では自作の ESI 源を搭載した二重質量分析計を用いた。ESI 法により Angiotensin I (Ang I) をイオン化し、多電化イオン、 $[M+zH]^{z+}$  を生成させた。四重極量分析計(QMASS)で特定の電荷数のイオンを選別し、滞在時間および温度可変の Gas Cell に導入した。Gas Cell ではイオンをトラップし、標的分子である 1,4-Butanediamine (Bda) と衝突反応させ、 $H^+$  移動反応を誘起した。その後飛行型時間質量分析計(TOFMS)で質量分析し、Daly 検出器でイオンを検出した。Gas Cell 内での反応時間(1ms~87ms)、温度(280K~460K)を変化させ、プロトン移動反応の時間および温度依存性につ

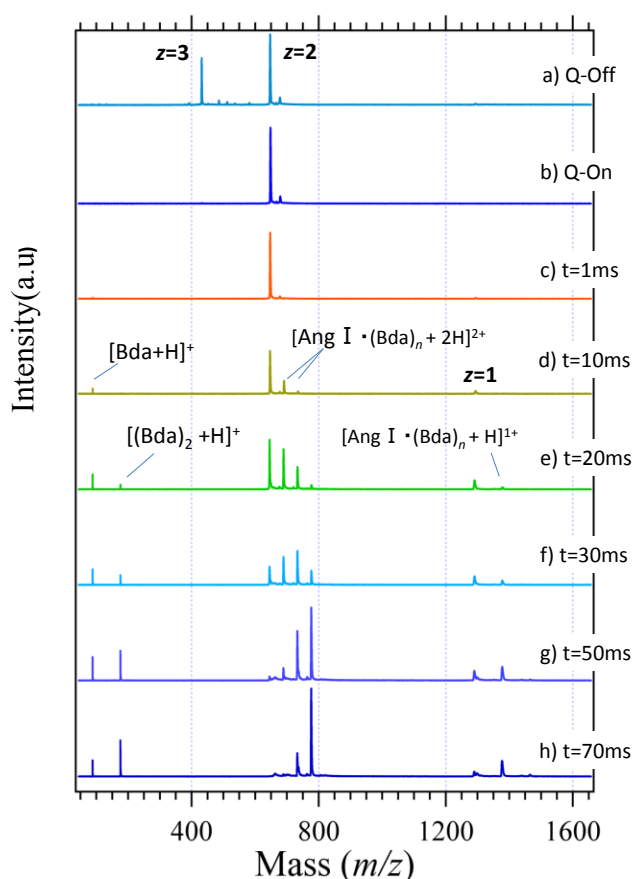


Figure 1. Mass spectra of proton transfer on  $[M + 2H]^{2+}$  reacted with Bda in various reaction time times.

いて測定した。

### 【結果・考察】

電荷数 2 の Ang I イオン  $[M+2H]^{2+}$  と Bda との反応における反応時間依存性のスペクトルを図 1 に示した。(a)は電荷数 2,3 のイオン  $[M+zH]^{z+}$  ( $z=2,3$ ) のスペクトルであり、(b)では QMASS により特定の電荷数  $z=2$  のイオンのみを選

別したスペクトル、(c)~(h)では Gas Cell に Bda を導入し、 $[M+2H]^{2+}$  と衝突反応させたときのスペクトルである。反応時間はそれぞれ 1ms、10ms、20ms、30ms、50ms、70ms であり、Gas Cell の温度は 288K であった。図 1 のマススペクトルの強度を分岐比にして図 2 に示した。図 1、2 からわかるように、プロトン移動反応により  $[M+H]^+$ 、 $[M(Bda)_n+H]^+$  ( $n=1,2$ ) が生成した。反応時間が短い 1ms~30ms では、標的分子イオン  $[Bda+H]^+$ 、 $[(Bda)_2+H]^+$  の生成に伴い娘イオン  $[M+H]^+$  も生成している。しかし、反応時間が 30ms 程度より大きくなると、

親イオンと標的分子の複合体イオン  $[M(Bda)_n+2H]^{2+}$  の強度は反応時間の増加に伴い、単調

に増加している。この結果から同じ温度でも親イオン  $[M+2H]^{2+}$  にはプロトン移動の反応速度が大きいものと小さいものとの異性体が存在することが考えられる。

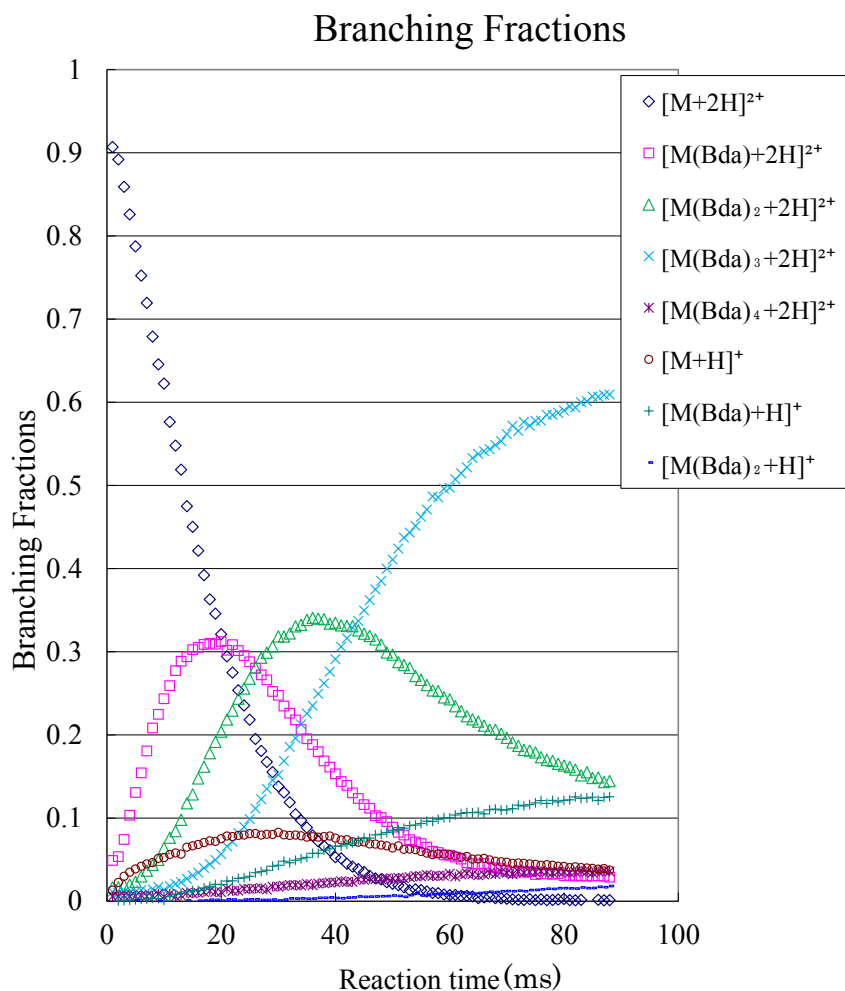


Figure 2. Branching Fractions of proton transfer on  $[M + 2H]^{2+}$  reacted with Bda in various reaction times.

### References

- [1]. S. Nonose, T. Okamura, K. Yamashita and A. Sudo, *Chem. Phys.*, **419** 237-245 (2013).
- [2]. S. Nonose, K. Yamashita, A. Sudo, and M. Kawashima, *Chem. Phys.*, **423** 182-191 (2013).
- [3]. S. Nonose, K. Yamashita, T. Okamura, S. Fukase, M. Kawashima, A. Sudo and H. Isono, *J. Phys. Chem. B*, **118** 9651-9661 (2014).