

## 1A16

### 気相生体分子イオンのプロトン移動反応の時間および温度依存性

(横浜市大院生命ナノ)○野々瀬 真司, 秋山 寛貴, 谷村 大樹, 宮澤 雅人, 笹岡映也人, 臼井優

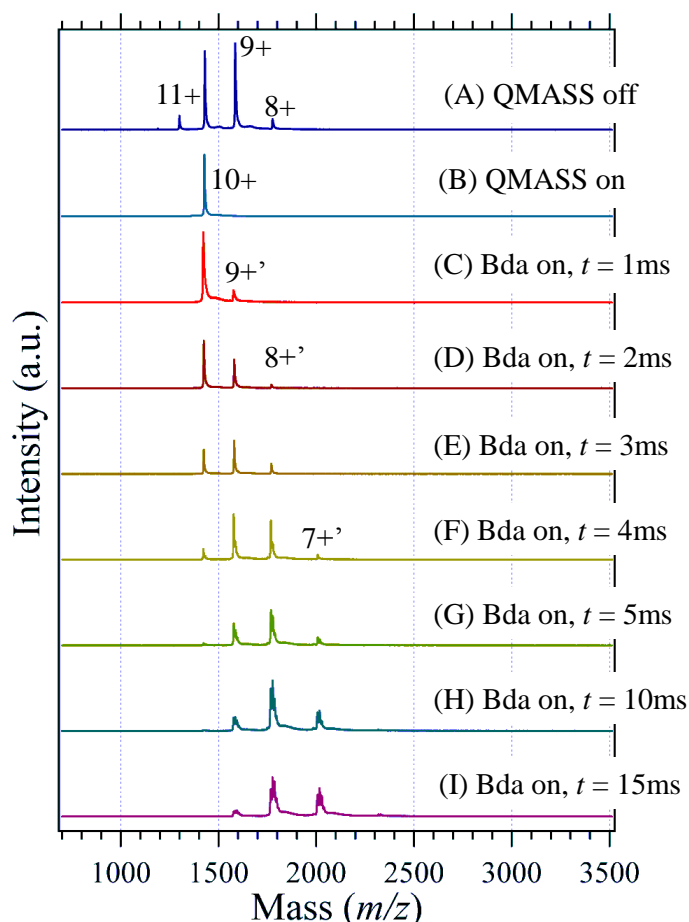
### Time and temperature dependence of proton transfer reaction of biomolecular ion in the gas phase

(Yokohama City University) ○Shinji Nonose, Hiroki Akiyama, Taiju Tanimura, Masato Miyazawa,

Hayato Sasaoka and Yu Usui

**【序】** 気相中で孤立状態にある lysozyme (Lys) の多電荷イオンと、1,4-butanediamine (Bda) との衝突反応に関して研究した。lysozyme とは、真正細菌の細胞壁を構成する多糖類を加水分解する小型の酵素タンパク質であり、分子量の割にジスルフィド結合が多いことが特徴である。本研究では、気相中での気体分子との衝突による  $H^+$  移動の反応速度をひとつの指標として、反応の温度および時間を変化させることによって、Lys イオンの立体構造と反応に関して詳細に検討した。

**【実験方法】** 研究の遂行には、自作のエレクトロスプレーイオン化法 (ESI) を用いた二重質量分析・衝突反応装置を用いた。ESI 法によって Lys の多電荷イオン、 $[M + zH]^{z+}$ 、を生成させた。イオンをイオンファネル中にトラップした後、パルス状に噴出させた。四重極質量分析計 (QMASS) において、特定の電荷数のイオンを選別した後、滞在時間および温度が可変の衝突反応セルに導いた。衝突反応セルに Bda を He とともに導入した。イオンと Bda とを衝突させ、 $H^+$  移動反応を誘起した。飛行時間型質量分析計 (TOF-MS) において、 $H^+$  移動反応によって生成したイオン種を質量分析し、検出した。得られた質量スペクトルのイオン強度から、 $H^+$  移動の絶対反応速度を算出した。特に反応時間を 1 ms から 87 ms までの範囲で変化させながら、 $H^+$  移動反応を観測し、反応の時間依存性について調べた。また、衝突反応セルの温度を 280 K から 460 K までの範囲で変

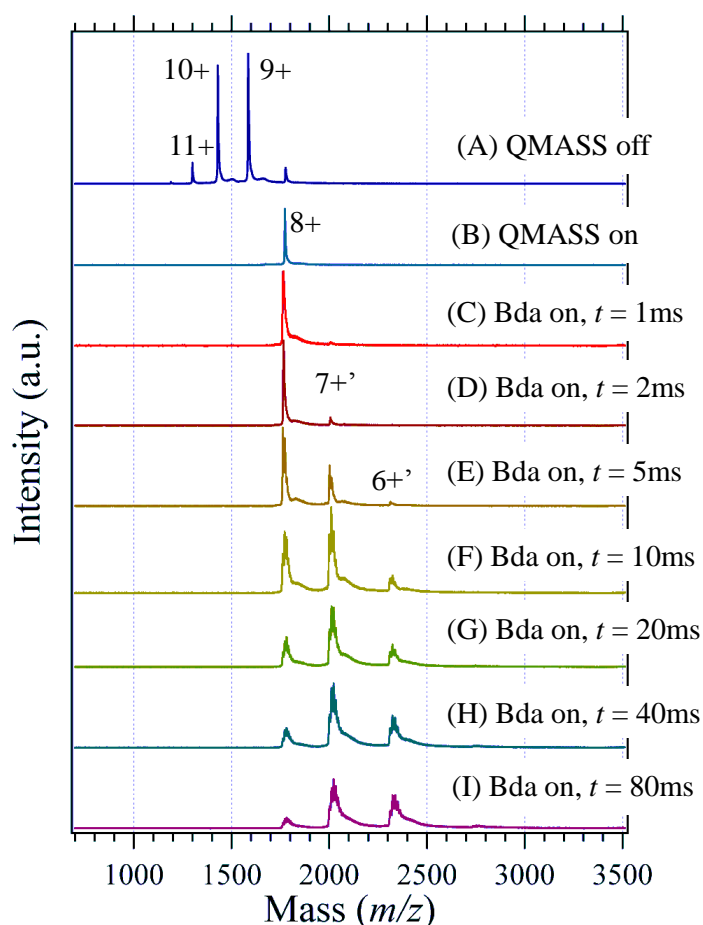


**Figure 1.** Mass spectra of proton transfer on  $[M + 10H]^{10+}$  reacted with Bda in various reaction times.

化させ、反応の温度依存性について調べた。

**【結果と考察】** 図1に電荷数10のLysイオン、 $[M + 10H]^{10+}$ 、とBdaとの $H^+$ 移動反応の反応時間依存性に関する質量スペクトルを示す。(A)は全てのイオンがQMASSを透過した場合、(B)は電荷数が10+のイオンのみをQMASSにおいて選別した場合、(C)~(I)は衝突反応セルにBdaを導入して、 $H^+$ 移動反応を誘起した場合をそれぞれ表す。(C)から(I)への順で、イオンの衝突反応セル中の滞在時間すなわち反応時間 $t$  ( $t = 1 - 15$  ms)が増加している。衝突反応セルの温度は289 K、セル中でのBdaの分子密度は $5.9 \times 10^{11}$  (molecule  $cm^{-3}$ )であった。反応時間の増加に伴って、親イオンである10+の強度は指数関数的に減少し、 $t = 15$  ms付近では0に漸近した。10+の強度減少に伴って $H^+$ 移動反応の生成物である $9+$ 、 $8+$ 、 $7+$ の強度が増加した。

図2に電荷数8のLysイオン、 $[M + 8H]^{8+}$ 、とBdaとの $H^+$ 移動反応の反応時間依存性に関する質量スペクトルを示す。(A)は全てのイオンがQMASSを透過した場合、(B)は電荷数が8+のイオンのみをQMASSにおいて選別した場合、(C)~(I)は衝突反応セルにBdaを導入して、 $H^+$ 移動反応を誘起した場合をそれぞれ表す。(C)から(I)への順で、イオンの衝突反応セル中の滞在時間すなわち反応時間 $t$  ( $t = 1 - 80$  ms)が増加している。図1の場合と同様に、反応時間の増加に伴って、親イオンである8+の強度が減少し、それに伴って生成物である $7+$ 、 $6+$ の強度が増加した。ところが、10+の場合とは異なって、8+の強度は指数関数的には減少せず、 $t = 80$  ms付近においても0には漸近しなかった。この結果より、289 K付近の温度領域において、8+には反応速度の大きいものと小さいものことからなる、複数の異性体が存在することが考えられる。



**Figure 2.** Mass spectra of proton transfer on  $[M + 8H]^{8+}$  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).