

Insulin および Insulin chain B イオンのプロトン移動反応と

立体構造変化

(横浜市立大) ○宮澤雅人、秋山寛貴、谷村大樹、笹岡映也人、臼井優、野々瀬真司

Proton Transfer Reactions of Insulin and Insulin Chain B Ions

in the Gas Phase

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

[序] 気相の insulin(Ins)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。具体的には衝突によって insulin 多電荷イオンから Bda へとプロトン H^+ が移動する H^+ 移動反応を引き起こした。温度または反応時間を変化させたときの反応性の変化から、insulin 多電荷イオンの立体構造について検討した。

また、insulin の S-S 結合を切断し、insulin chain B(InsB)イオンについても同様の測定を行い、insulin イオンの結果と比較した。

[実験方法] 実験には研究室自作のタンデム型質量分析器を用いた。まずエレクトロスプレーイオン化法(ESI)によって insulin または insulin chain B 多電荷イオンを生成し、真空中に導入した。その後、イオンファネルにイオンをトラップし、パルス的に四重極質量分析計(QMASS)に導入した。QMASS によって特定の電荷数のイオンのみ選別し、反応セル内に導入した。反応セル内でイオンと Bda を衝突させて H^+ 移動反応を誘起し、生成物イオンを飛行時間型質量分析計(TOFMS)で質量分離し、検出した。得られたマススペクトルの強度比から H^+ 移動反応の絶対反応速度を算出した。また、反応セルの温度や反応時間(反応セル滞在時間)を変化させ、 H^+ 移動反応の温度・時間依存性について研究した。

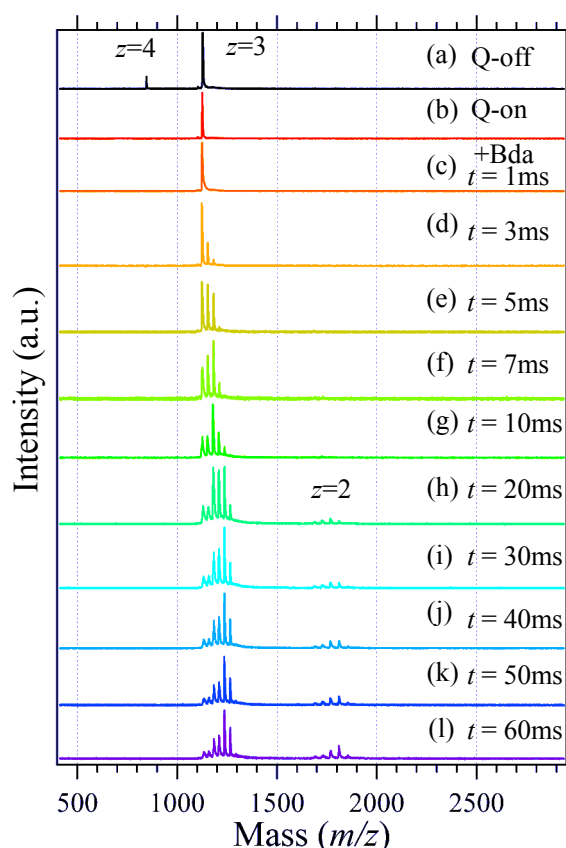


Figure 1. Mass spectra of proton transfer on $[InsB + 3H]^{3+}$ reacted with Bda in various reaction times at 285 K.

[結果と考察] Figure 1 に約 285 K での電荷数 3 の insulin chain B イオン $[\text{InsB} + 3\text{H}]^{3+}$ と Bda のプロトン移動反応における時間依存性に関するマスペクトルを示した。(a)は ESI で生成したすべての insulin chain B イオンを示しており、(b)は QMASS によって選別された $[\text{InsB} + 3\text{H}]^{3+}$ を示している。(c)~(l)は Bda を反応セルに導入したときの、各反応時間 t でのマスペクトルである。反応時間 $t \leq 20\text{ms}$ では $[\text{InsB} + 3\text{H}]^{3+}$ と Bda の複合体 $[\text{InsB} + 3\text{H} + n\text{Bda}]^{3+}$ 増加し、 t の増加とともにその分布が変化した。また、 $t > 20\text{ms}$ では $[\text{InsB} + 2\text{H}]^{2+}$ が検出され、 t の増加とともに $[\text{InsB} + 2\text{H} + n\text{Bda}]^{2+}$ が発生・増加した。Figure 1 のマスペクトルにおける各イオンの分岐比を Figure 2 に示した。 t が増加するとともにプリカーサーイオンである $[\text{InsB} + 3\text{H}]^{3+}$ が減少し、複合体 $[\text{InsB} + 3\text{H} + n\text{Bda}]^{3+}$ が増加した。 $[\text{InsB} + 3\text{H} + \text{Bda}]^{3+}$ 、 $[\text{InsB} + 3\text{H} + 2\text{Bda}]^{3+}$ 、 $[\text{InsB} + 3\text{H} + 3\text{Bda}]^{3+}$ はそれぞれ $t = 6, 11, 21\text{ms}$ で分岐比が最大値となり、それ以上の t では減少している。 $[\text{InsB} + 3\text{H} + 4\text{Bda}]^{3+}$ も $t = 50\text{ms}$ あたりからわずかに減少しているが、 $[\text{InsB} + 3\text{H} + 5\text{Bda}]^{3+}$ は $t \leq 87\text{ms}$ の領域では減少せず、増加し続けている。 t が大きいほど Bda が多く付加したものが安定化することがわかった、また、さらに t を大きくすれば、いずれ $[\text{InsB} + 3\text{H} + 5\text{Bda}]^{3+}$ も減少することが推測できた。

同様の実験を $[\text{InsB} + 4\text{H}]^{4+}$ に対して行ったところ、 $[\text{InsB} + 4\text{H}]^{4+}$ のピーク強度は指数関数的に減少した。しかし、 $[\text{InsB} + 3\text{H}]^{3+}$ の場合は指数関数的には減少しなかった。このことから、 $[\text{InsB} + 3\text{H}]^{3+}$ には反応速度の大きいものと、複合体として安定してしまう反応速度の小さいものからなる、複数の異性体が存在していることが推察できた。

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).

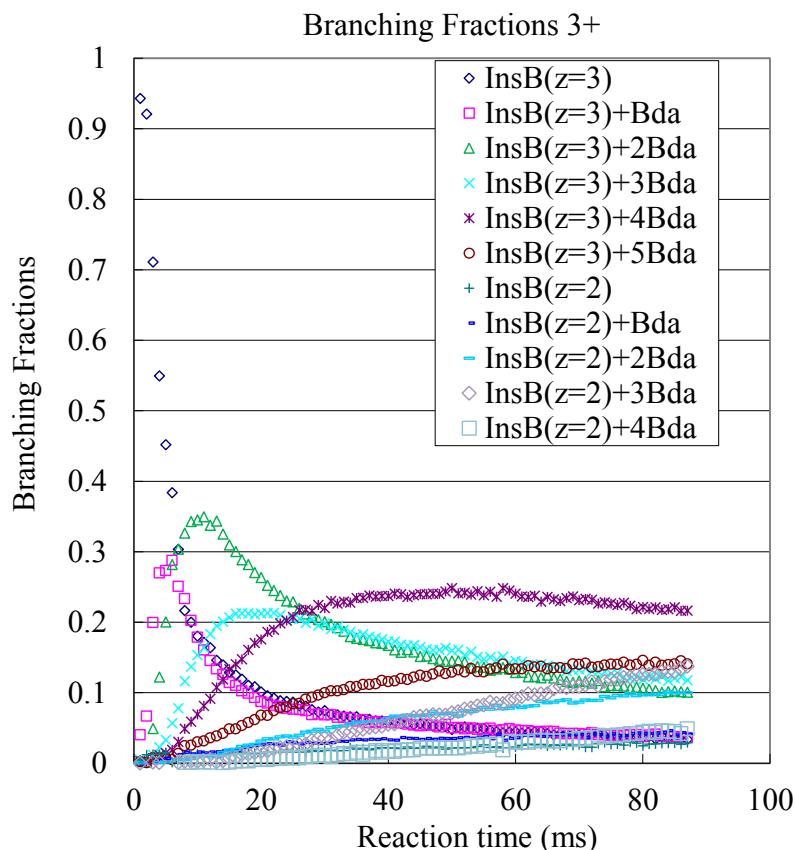


Figure 2. Branching fractions of proton transfer on $[\text{InsB} + 3\text{H}]^{3+}$ reacted with Bda in various reaction times at 285 K.