

# 生体分子イオンのプロトン移動反応の時間・温度・OPIG-DC電圧依存性

<sup>1</sup>横浜市大院生命ナノ

○野々瀬 真司<sup>1</sup>, 白井優<sup>1</sup>, 王子星ゆり<sup>1</sup>, 田辺 竜介<sup>1</sup>, 金森 怜子<sup>1</sup>

## Time-, Temperature-, and OPIG-DC Voltage- Resolved Proton Transfer Reactions of Bimolecular Ions

○Shinji Nonose<sup>1</sup>, Yu Usui<sup>1</sup>, Hoshiyuri Oji<sup>1</sup>, Ryusuke Tanabe<sup>1</sup>, Satoko Kanamori<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City University, Japan

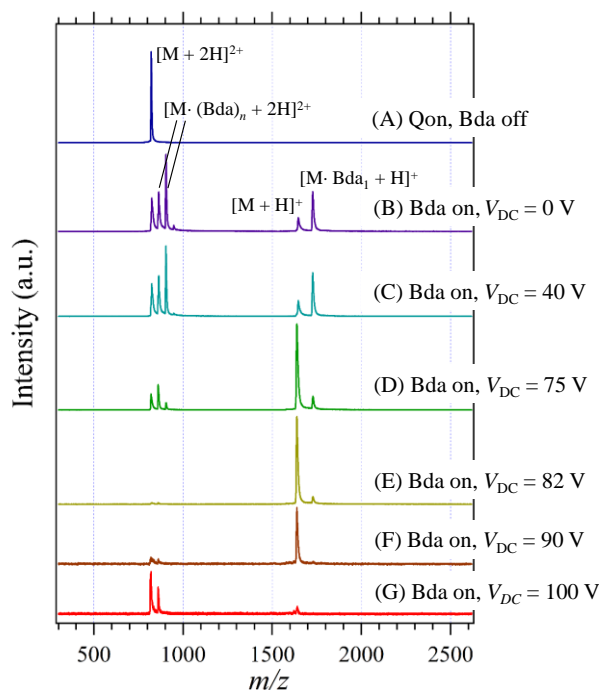
**【Abstract】** Time-, temperature-, and OPIG-DC voltage-resolved proton transfer reactions of protonated somatostatin (SST) ions,  $[M + zH]^{z+}$ , to gaseous molecules were examined in the gas phase. Absolute reaction rate constants for proton transfer were determined from intensities of precursor and product ions in the mass spectra. With changes of reaction temperature and OPIG-DC voltage, remarkable change was observed for distribution of product ions and reaction rate constants. The results indicate that conformation changes on  $[M + zH]^{z+}$  at lower temperature and at OPIG-DC voltage ranges, which relate with complex formation. An issue that is attracting considerable attention is their conformations might resemble structural evolution that originated from temperature in the gas phase.

### 【序】

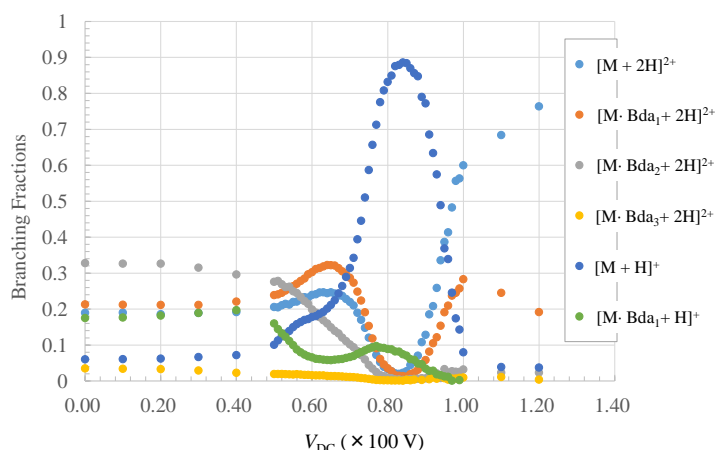
気相中で孤立状態にある somatostatin (SST) の多電荷イオンと 1,4-butanediamine (Bda) との  $H^+$  移動反応に関して研究した。気相中での気体分子との衝突による  $H^+$  移動の反応速度をひとつの指標として、反応温度、反応時間、およびオクタポールイオンガイド (OPIG) の直流電圧 (OPIG-DC) である  $V_{DC}$  を変化させることによって、SST イオンの立体構造と反応に関して検討した。

### 【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 SST 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、



**Figure 1.** Mass spectra of  $[M + 2H]^{2+}$  reacted with Bda in various  $V_{DC}$ .

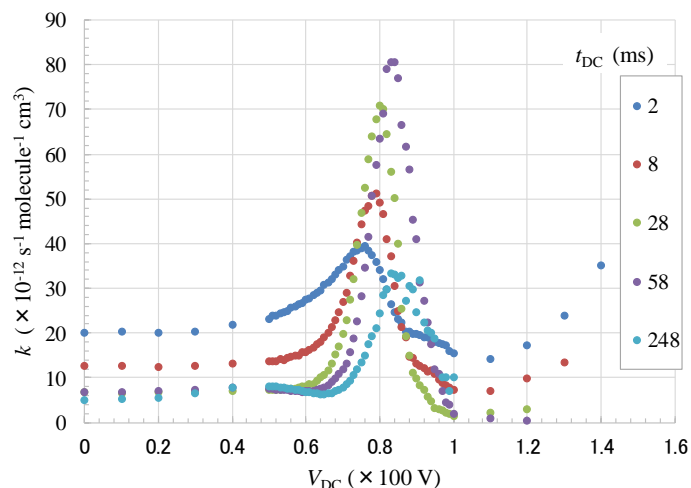


**Figure 2.** Branching fractions of  $[M + 2H]^{2+}$  reacted with Bda in various  $V_{DC}$ .

図1に電荷数2のイオン、 $[M + 2H]^{2+}$ 、と Bda との  $H^+$ 移動反応の  $V_{DC}$  依存性に関する質量スペクトルを示す。(A)は電荷数が親イオンである $[M + 2H]^{2+}$ のみを QMASS において選別した場合、(B) ~ (G) 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。(B) から (G) への順で、 $V_{DC}$ が増加している。OPIG の交流成分の周波数は 1.9 MHz、 $t_{DC}$ は 58ms、 $t_r$ は 61ms、反応温度は 292 K、セル中での Bda の分子密度  $[Bda]$  は  $7 \times 10^{11}$  (molecule  $cm^{-3}$ )であった。図2に  $[M + 2H]^{2+}$ 、と Bda との  $H^+$ 移動反応の  $V_{DC}$  依存性に関する分岐比を示す。 $V_{DC}$  の値が 60V 以上では  $V_{DC}$  の増加に伴って、 $H^+$ 移動反応の生成物である $[M + H]^+$ の割合が増加した。これらの反応生成物の増加に伴って $[M + 2H]^{2+}$  および $[M \cdot (Bda)_n + 2H]^{2+}$  ( $n = 1, 2$ ) の割合は減少し、 $V_{DC}$  の値が 80V 付近ではほとんど消失した。ところが、 $V_{DC}$  の値が 80V 以上では、 $[M + H]^+$  および $[M \cdot Bda_1 + H]^+$ の割合が減少し、 $[M + 2H]^{2+}$  および $[M \cdot Bda_1 + 2H]^{2+}$  の割合が増加した。イオンの分子密度に比べて $[Bda]$ が圧倒的に高いので、 $H^+$ 移動反応を擬1次反応と仮定する。反応前と後での親イオンの強度をそれぞれ $[A_0]$ と $[A]$ とすると、反応速度定数  $k$ は

$$k = \frac{\ln\left(\frac{[A_0]}{[A]}\right)}{t_r [Bda]}$$

で与えられる。図3に様々な  $t_{DC}$  における $[M + 2H]^{2+}$ の  $H^+$ 移動反応の反応速度定数  $k$  ( $\times 10^{-12} s^{-1} molecule^{-1} cm^3$ )を  $V_{DC}$  の関数として表す。 $t_r$ の値はいずれの測定でも  $t_r = t_{DC} + 3ms$  に設定した。いずれの場合においても、 $V_{DC}$  の値が 80V 付近で  $k$  の値は最大となったが、 $t_{DC}$  が大きくなるに従って  $k$  の値が最大となる  $V_{DC}$  の値が徐々に大きくなる、という傾向が見られた。



**Figure 3.** Profiles on  $k$  for  $[M + 2H]^{2+}$  reacted with Bda in various  $t_{DC}$  plotted as a function of  $V_{DC}$ .

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。反応時間 (イオンの衝突反応セル中での滞在時間)  $t_r$ を 1 - 250 ms の範囲で変化させた。また、反応温度 (衝突反応セルの温度) を 280 - 460 K の範囲で変化させた。そして、 $V_{DC}$ を 0 - 120 V の範囲で、電圧の印加時間  $t_{DC}$ を 1 - 250 ms の範囲で変化させ、 $H^+$ 移動反応の  $V_{DC}$ および  $t_{DC}$ 依存性を調べた。

### 【結果・考察】