1Pp090

水和ペプチドクラスターイオンの構造と安定性

（神戸大理・神戸大院自然）○岩岡咲枝，森啓輔，野々瀬真司，冨宅喜代一

Structure and Stability of Hydrated Peptide Cluster Ions

(Kobe University) ○S.Iwaoka, K.Mori, S.Nonose, K.Fuke

【序】

タンパク質などの生体関連分子の様々な機能は、それらの分子構造と密接に関係している。構造には、水素結合や疎水性相互作用等の分子内相互作用と分子に対する水和効果が大きな影響を及ぼしている。生体関連分子を溶媒数の制限された水和クラスターとして真空中に導入し、その構造や反応性について検討することで、分子レベルでの相互作用についての詳細な知見を得ることが可能である。我々はこれまで ESI イオン源を備えたタンデム型質量分析計を開発し、ヘミン等の生体関連分子の溶媒和クラスターの光解離実験を行ってきた。本研究では、水分子の配位したクラスター生成を目標に定め新たに装置のイオン源部分の改良を行い、水和したペプチドイオンの準安定崩壊過程や光解離反応過程を検討した。

【イオン源の改良】

図１に改良した水和クラスターイオン源の概略を示す。ESI 法で生成した荷電液滴を脱溶媒和室（①）で孤立イオン状態にし、その後、水蒸気と窒素の混合気体を充填した溶媒和室（②）で水和クラスターイオンを生成した。脱溶媒和の効率を高め、かつ試料ライン中での結露を防ぐためにイオン源を全て加熱した。脱溶媒和室と溶媒和室に流す窒素ガス、および水蒸気量をそれぞれ独立に変化させることにより、クラスターサイズの制御を行った。

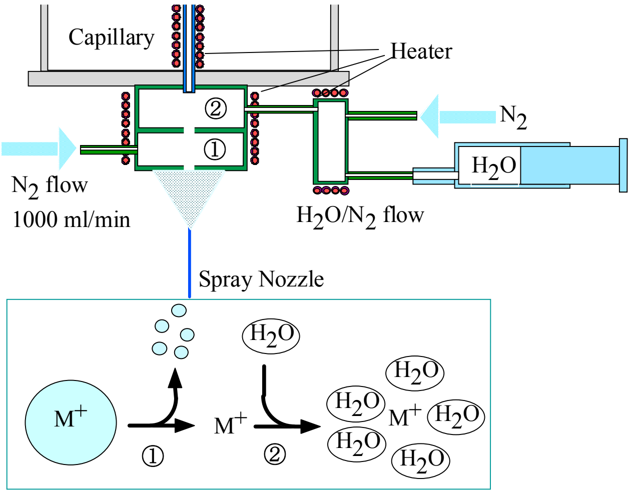

図1 水和クラスターイオン源の概略

【結果と考察】

1.　質量スペクトル

図２に改良したイオン源で生成した水和クラスターの質量スペクトルを示す。試料溶液は芳香族アミノ酸であるトリプトファン(Trp)と最も簡単なアミノ酸のグリシン(Gly)の２残基から成るジペプチド(Trp-Gly)をメタノール：酢酸＝98：2 の溶媒に溶かして、

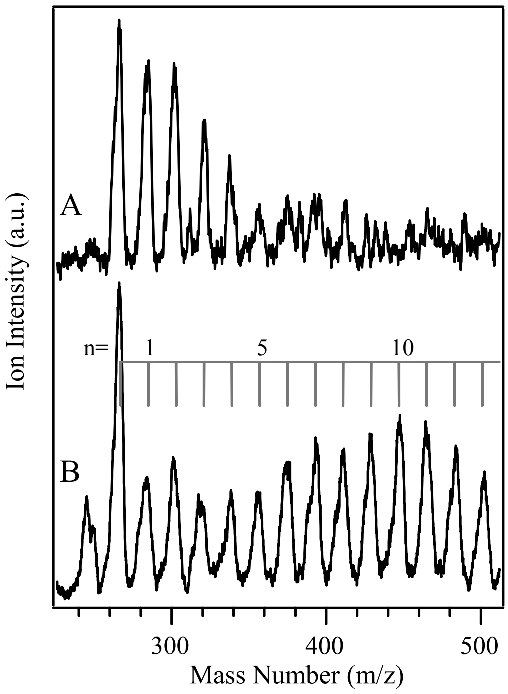

図2 (Trp-Gly)H$^+$ **水和クラスターの質量スペクトル**

濃度 5×10^{-4} mol/l に調整したものを用いた。溶媒和室に流す水の量が少ない場合のクラスター分布が図 2-A、多い場合が図 2-B である。溶媒和室に流す水蒸気量の上昇と共に生成する水和クラスターのサイズ分布が増大した。

2. ペプチド水和クラスターの準安定崩壊

図３に (Trp-Gly)H$^+$ 水和クラスターイオンの準安定崩壊率を示す。崩壊率はクラスターサイズの増加とともに一次の増加を示し、*n*=10,16 でわずかな極小を見出した。塩基性アミノ酸のリシン(Lys)を含む３残基アミノ酸 Lys-Trp-Lys についても同様の実験を行ったところ、Trp-Gly と同じく崩壊率の一次の増加が見られたが、Trp-Gly と極小値が異なっており、また全体的に Trp-Gly より崩壊率の値が大きいという違いが見られた。この結果はペプチドイオンの水和構造と電荷分布に大きく影響していると考えられる。

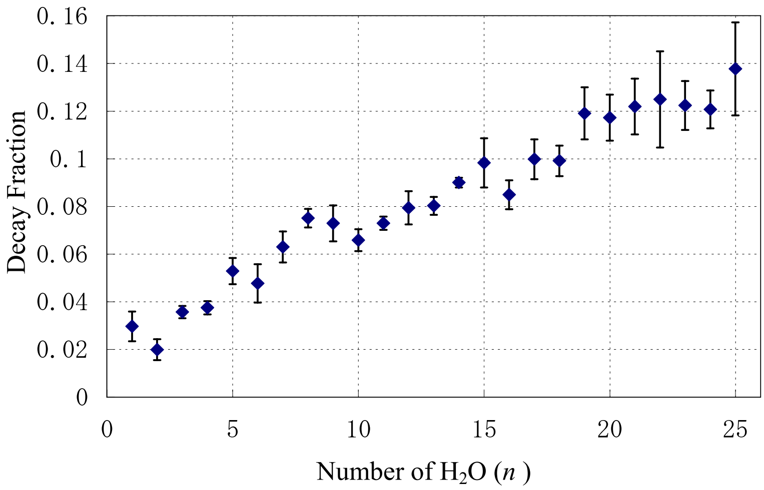

図3 (Trp-Gly)H$^+$ **水和クラスターの準安定崩壊率**

3. (Trp-Gly)H$^+$の光解離反応

(Trp-Gly)H$^+$ (262amu)に 280nm 及び 266nm の解離光を照射したところ、131amu,143amu 160amu の解離生成物を確認した。これらをそれぞれ、$NH_3CHCONHCH_2COOH$ 部分が解離した (indole-CH_2)$^+$, -NH_3 基と-$CONHCH_2COOH$ 基が解離した (indole-CH_2CH)$^+$, -$CONHCH_2COOH$ 基のみが解離した (indole-CH_2CHNH_3)$^+$ に帰属した。講演では光解離反応についての詳細と、ペプチドクラスターの水和構造と安定性について議論する。