

【序】 呼吸や光合成などの生体エネルギー変換において、タンパク質内では 10 オングストロームを超える長距離の電子移動が効率良く起ることが知られている。しかし、移動経路の詳細やそれを決定する要因が何であるのかは依然未解明である。本研究では、ドナー・アクセプター間の距離や配向以外の要素として、それらを縦横に取り巻くペプチド鎖と移動電子との相互作用にタンパク質内電子移動過程の特異性の鍵を求め、種々のモノペプチド分子 (XCO-NHY ; $\text{X, Y} = \text{H, CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) のクラスターに余剰電子を付加した負イオン種を「電子移動中間状態」のモデル系と捉えた実験を行っている。形成されるクラスター負イオンの質量スペクトルは特徴的なサイズ分布を示し、移動電子がペプチド鎖の配向構造に依存する相互作用を受けることを予見させる結果を得た。

【実験】 約 100 °C に過熱した試料とネオン 5 気圧の混合気体をパルスバルブで真空槽に噴出した。オリフィス近傍 (down stream < 5mm) に配置した金属面に YAG レーザーの 4 倍波を入射し、そこから放出される光電子を超音速ジェット of 衝突領域に導入した。電子付着により形成された負イオン種を高電圧パルスでリフレクトロン型飛行時間質量分析計に導き、クラスターサイズの分布を調べた。

【結果と考察】 ペプチド分子は約 4D という大きな双極子モーメントを持ち、単量体および 2 量体が電荷-双極子相互作用により余剰電子を捕捉すること (dipole-bound state) はすでに知られていた。しかし、3 量体以上の大きなサイズの生成は、超音速ジェットの無衝突領域における低速電子付着や Desfrancois らによる Rydberg electron transfer [1]では観測されていなかった。ところが、図 1 に示す衝突領域における電子付着による N-メチルアセトアミド (NMA: $\text{X, Y} = \text{CH}_3$) クラスター負イオンの質量スペクトルでは、25 量体程度の大きなサイズまで観測された。このことは、余剰電子を安定に捕捉するためには、分子間配向が中性クラスターから大きく変化しなければならないことを意味している。3 量体から 6 量体までは弱いながらも観測され、サイズ増大とともに徐々にイオン強度が減衰していく。これは、中性状態では双極子モーメントの総和の小さい環状構造が静電的に安定であるのに対し、開環して鎖状になった構造が大きな双極子モーメントを持ち、余剰電子を捕捉しやすいことに起因していると考えられる。また、7 量体を起点にして急激なイオン強度の増大が見られ、特徴的な強度交代、すなわち魔法数 (2, 7, 9, 13, 17) が現れた。このサイズ分布のパターンは、2, 6, 7, 11, 15 の魔法数を持つ水クラスター負イオンのもの[2]と非常に類似している。水 6 量体および 7 量体負イオンについては、現状では必ずしもその構造の確定には至っていないが、中性状態で環状からかご状に転移するサイズであるため、立体的な水素結合ネットワークの形成により電子を捕捉していることに疑う余

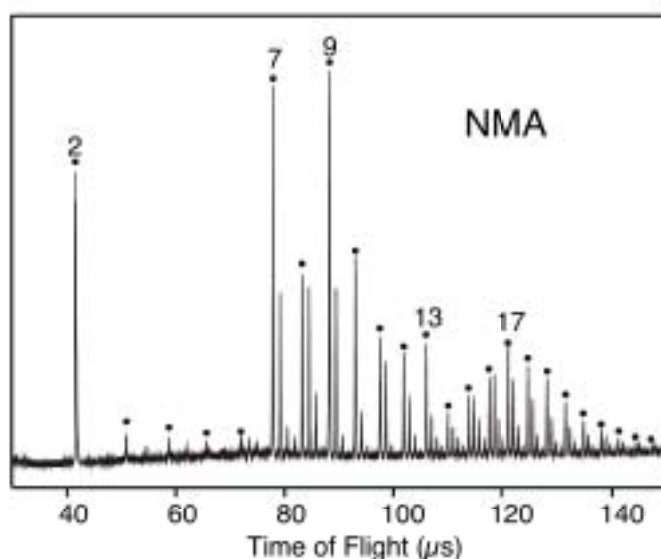


図1 NMAクラスター負イオンの質量スペクトル

地はない。一方、NMA クラスター負イオンにおいては、原子価軌道を余剰電子が占有したラジカルアニオン状態が 7 量体以上で発現する可能性も、今のところ否定はできないが、著しい強度交代が示唆するのは、むしろ水の場合と同様に分子集団のつくる長距離力の場合に電子が捕捉されるという描像である。古典的な $C=O \cdots H-N$ の水素結合のみを仮定する限り、水の場合のような立体的ネットワーク形成は不可能であり、HF クラスター負イオンで提案されているように[3]、数本の水素結合性分子鎖が余剰電子を囲んでいる構造が推定される。しかし、大きなサイズまでの成長を考慮した時、現実的には独立した分子鎖が無限に伸びていく構造は安定ではあり得ない。

ペプチドクラスター負イオンが独立した分子鎖の集合によって構成されるのではなく、古典的水素結合以外の要素、即ち立体因子や $CH \cdots O$ 水素結合も含めた相互作用によりネットワーク形成がなされていることを確認するために、側鎖にエチル基を持つ N-エチルアセトアミド (NEA: $X=CH_3$, $Y=C_2H_5$)、N-メチルプロピオンアミド (NMP: $X=C_2H_5$, $Y=CH_3$)、N-エチルプロピオンアミド (NEP: $X, Y=C_2H_5$) についても同様の実験を行った。エチル基を持つ場合には、質量スペクトルに下記の特徴が共通して見られた。1) 2, 3 量体は容易に形成するが、4-6 量体は弱い。2) 7 量体からイオン強度が増大するが、NMA の場合のような顕著な強度交代は消失し、変化が滑らかになる。3) 9-10 量体および 18-20 量体に極大を持つサイズ分布のうねりが観測される。4) 1 個の水分子付着によって、うねりの周期がペプチド分子 1 個少ない側にシフトする (水との可換性)。また、NEP において更に大きなサイズまで検出を試みると、図 2 のように 33 量体に極大を持つもう一つのうねりが観測された。このような 10 個程度の分子数でのほぼ周期的なうねりは、溶媒和イオンクラスターの殻形成の際によくみられる強度変化とは異なっており、その発生の原因の解明には、今後の実験的および理論的研究の進歩が必要とされるだろう。ただし、側鎖の種類によって違いが現れることから、クラスター負イオン形成には $CH \cdots O$ 水素結合などの因子が関与していることは確かであって、水の場合と同様に立体的な分子間ネットワークの構築がなされていると考えられる。例えば、ポリペプチドのヘリックス構造 (明らかに双極子モーメントの総和が大きい) のような水素結合した分子鎖の束を仮定すれば、サイズ分布の周期性に説明がつくかも知れない。

講演では、更にレーザー光励起に伴う電子脱離や解離過程の観測についても報告する予定である。

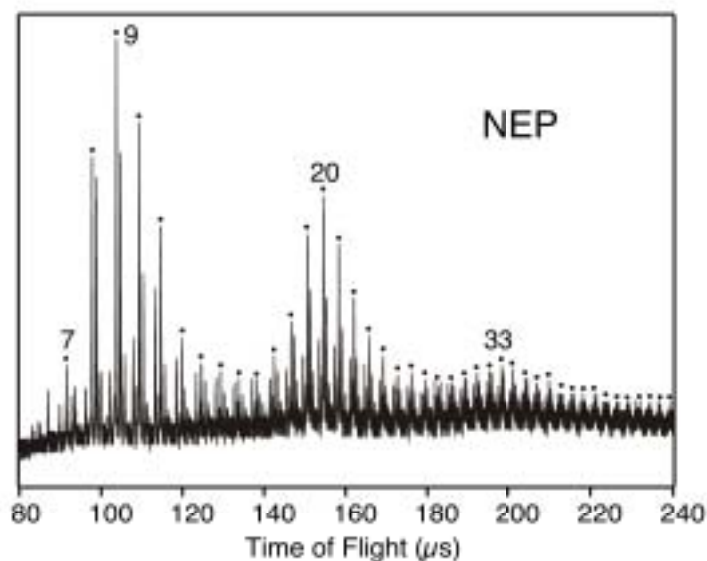


図 2 NEP クラスター負イオンの質量スペクトル (high mass region)

- [1] C. Desfrancois et al., Chem. Phys. **239**, 475 (1998); 前山他、分子構造討論会要旨集 (2002 神戸), p.309
- [2] H. Harberland et al., J. Chem. Phys. **81**, 3742 (1984); T. Maeyama et al., Chem. Phys. Lett. **264**, 292 (1997)
- [3] X.-Y. Hao et al., J. Chem. Phys. **118**, 1039 (2003)