

2B13 エレクトロスプレーイオン源を備えた温度可変分光解析装置の制作

(神戸大院自然) ○藤原亮正、松本浩幸、前川亜耶子、石川春樹、富宅喜代一

【序】 生体分子の多様な構造と反応性の関係を分子レベルで理解するためには、温度を変数とした気相クラスターの研究が重要となる。気相クラスターの分光学的研究から、その幾何構造と反応性が分子レベルで明らかにされている。特に、水和数を変数とした研究は 1983 年以来盛んに行われており、微視的な溶媒和過程が広く検討されてきた。他方、温度を変数とした気相クラスターの研究は非常に限られているのが現状である。我々は生体分子を構成するペプチドに注目し、水和数と温度を変数とした分光測定から構造変化と反応性の関係を明らかにするため、エレクトロスプレーイオン源を備えた温度可変分光解析装置を制作した。

【実験】 制作した実験装置の概略と測定中の各真空槽の圧力を図 1 に示す。イオンの冷却は、ヘリウム冷凍機のコールドヘッド (10 K) に直結した 22 極型イオントラップ (22PT : l 35 mm, $i.d.$ 10 mm, \square 1 mm, 10 MHz, V_{p-p} 160 V) 中で、ヘリウムガスと多数回衝突させることにより行った[1]。プロトン化したペプチドイオンは、エレクトロスプレーイオン化法によって生成し、金属キャピラリー (l 260 mm, $i.d.$ 0.6 mm) とスキマー ($i.d.$ 1.3 mm) を通して八重極型イオンガイド (OPIG : l 633 mm, $i.d.$ 12 mm, \square 4 mm, 7.2 MHz, V_{p-p} 160 V) に導入した。イオンベンダー (QIB) によってイオンのみを四重極型質量分析計 1 (QPMS 1) に導入し、観測対象とするイオンを選別した。温度可変 22 極型イオントラップで一定時間 (\square 100 ms) 捕捉、冷却した後、解離光 (10 Hz) を照射し、光解離生成物を四重極型質量分析計 2 (QPMS 2) で検出した。

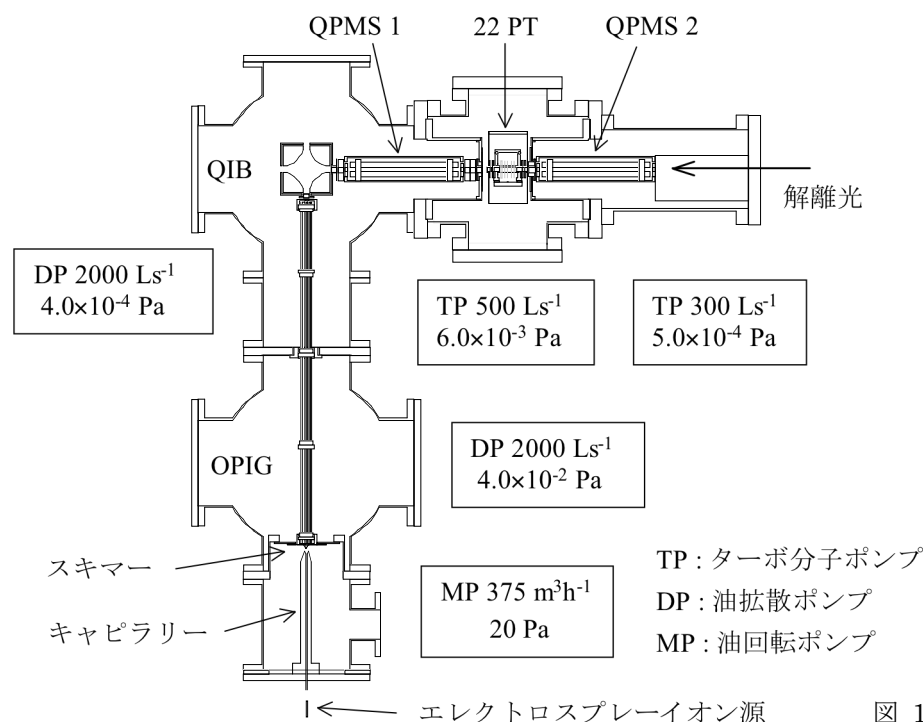


図 1. 実験装置図

【結果と考察】 図 2 に TrpH⁺ (m/z 205) の光解離質量スペクトルと最安定構造を示す。イオントラップの温度は (a) 34 K, (b) 300 K で、解離光には 285 nm を用いた。図 2a では、衝突誘起解離反応の主生成物であるアンモニア脱離生成物 (m/z 188) が観測された。266 nm での光解離質量スペクトルでは、Kang らの結果[2]と同様に水素原子脱離生成物 (m/z 204) が検出されており、これらの反応にはインドール環からプロトン化したアミノ基への電子移動によって生成する超原子価ラジカル (R—NH₃) が関与している可能性が考えられる。また、イオントラップの温度を上げることで (図 2b)、解離生成物 m/z 146 の強度比が増大し、アンモニア脱離に続く解離反応が促進されることが明らかになった。

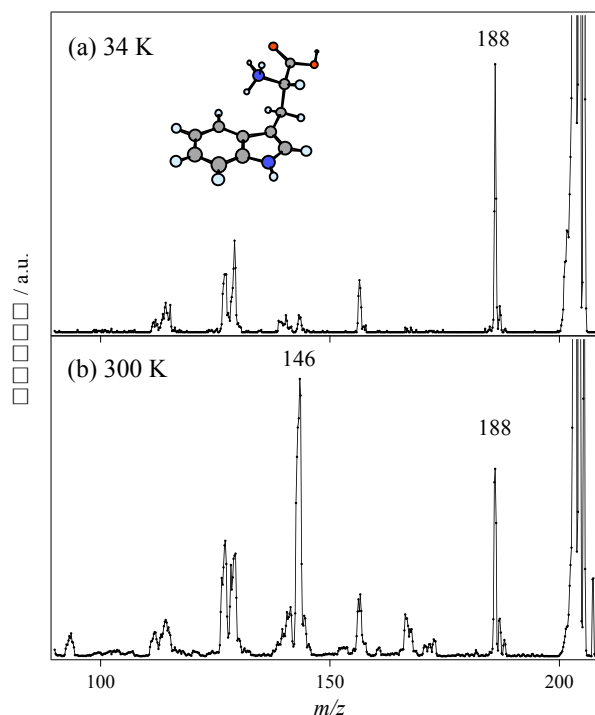


図 2. TrpH⁺ の光解離質量スペクトルと最安定構造

図 3 にアンモニア脱離生成物 (m/z 188) をモニターした TrpH⁺ の光解離スペクトルを示す。イオントラップの温度は (a) 282 K, (b) 32 K である。イオンを冷却することで S₁—S₀ 遷移のバンドがシャープになり、Boyarkin らの 6 K での測定とほぼ同様の結果を得た[3]。図 4 に 32 K で測定した Trp-GlyH⁺ の光解離スペクトル (アンモニア脱離生成物 m/z 245 をモニター) を示す。TrpH⁺ に比べてバンド幅が増加している原因として、スペクトルにいくつかのコンホマーが寄与している可能性が考えられる。また、Ala-TrpH⁺ の光解離スペクトル (32 K) では、図 3 や図 4 で見られるピークが観測されず、ブロードな特徴を示す。Ala-TrpH⁺ では光解離過程が異なることが明らかになっており[4]、このスペクトルの差異は Trp-GlyH⁺ とプロトン付加位置やコンホマーの寄与が異なるためと考えられ、現在検討を進めている。

[1] Gerlich, *Phys. Scripta*. **T59**, 256 (1995).

[2] Kang *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **109**, 109, 2417 (2005).

[3] Boyarkin *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 2 816 (2006).

[4] 松本 他、分子構造総合討論会 2006、2P030.

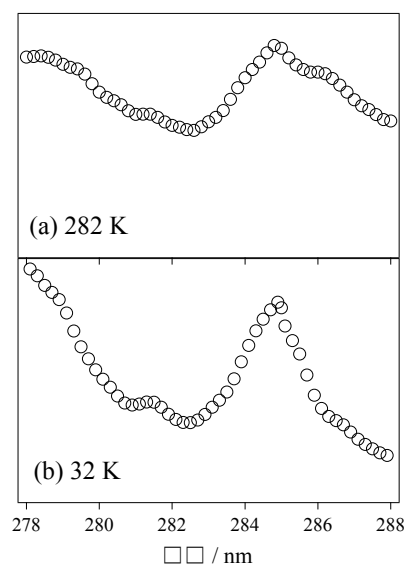


図 3. TrpH⁺ の光解離スペクトル

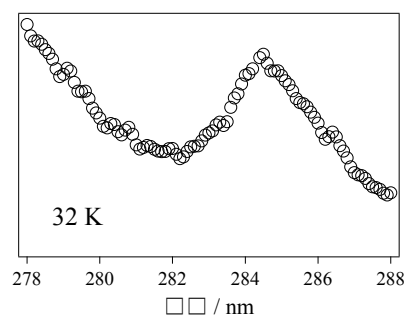


図 4. Trp-GlyH⁺ の光解離スペクトル