

29【P1】 I -151

ESIMS におけるアルカリ金属付加イオンを利用したプロリルプロリン立体異性誘導体の識別—カリウムとリチウムイオンについて—

○恒松 英明¹, 花園 弘志¹, 稲垣 昌宣², 磯部 隆一³, 樋口 隆一², 高山 光男⁴(¹福岡大薬,²九大院薬,³東和大工,⁴横浜市大院総理)

【目的】 演者らは、第三ブトキシカルボニルプロリルプロリンエチルエステルの一対の立体異性体 (Boc-L-Pro-L-Pro-OEt (L-L), Boc-D-Pro-L-Pro-OEt (D-L)) を、正イオン ESIMS において生成する $[M + Na]^+$ の衝突活性化解離 (CID) より識別できることを報告した。そこで、今回は、カリウム (K) とリチウム (Li) 付加イオンの CID による異性体の識別を検討し、ナトリウム (Na) の結果と比較した。さらに、非経験的分子軌道法を用いて、識別できる根拠を量子化学的に検討した。

【方法】 (1) ESIMS の測定: Thermoquest, LCQ ion trap MS (ESI イオン源), スプレー電圧 5 kV, キャピラリー電圧 3 V, キャピラリー温度 200°C

(2) 非経験的分子軌道計算: プログラム (Gaussian 98)、構造最適化 (HF/6-31G)

【結果と考察】 (1) $[M + K]^+$ の CID スペクトルでは、第三ブチル基の脱離した $[M + K - C(CH_3)_3 + H]^+$ (I) の強度に差が検出され、D-L は L-L の約 10 倍であった。D-L の $[M + K]^+$ の最適化構造では、 K^+ は Boc 基のカルボニル酸素 (O^1)、Pro-Pro 間のカルボニル酸素 (O^2) および C 末端 Pro のカルボニル酸素 (O^3) に配位した。一方、L-L の場合には、それは O^2 と O^3 に配位した。以上の結果、 O^1 に K^+ が配位する D-L は、(I) のイオンから脱炭酸が生起しにくく安定であると考えられる。(2) $[M + Li]^+$ のスペクトルでは、第三ブチル基の脱離した $[M + Li - C(CH_3)_3 + H]^+$ の生成強度に異性体間で差は検出されないが、このイオンからの脱炭酸は D-L の方が起こりにくかった。以上の結果、異性体は K と Li 付加イオンの CID より識別できること、および、 K^+ のペプチド分子への配位状態は Na^+ と類似していることが示唆された。 $[M + Li]^+$ の最適化構造を検討中である。