

先端物性測定実習I・質量分析2 エレクトロスプレーイオン化法 に関するTAの紹介

氏名: 修士課程 年生

E-Mail:@yokohama-cu.ac.jp

※ 個人情報保護のため掲載しません。

先端物性測定実習Iで、現在の課題のレポート作成に関して、TAの方が皆さんからの質問に対応してくれます。

もし質問したい事項があれば、
電子メールにて、TAの方に連絡してください。

先端物性測定実習I

質量分析2

エレクトロスプレーイオン化法 (ESI - Ion Trap)

- 前期(月曜4限～6限)
- 担当: 高山・野々瀬・高橋

成績

1. オンライン出席
2. オンラインレポート

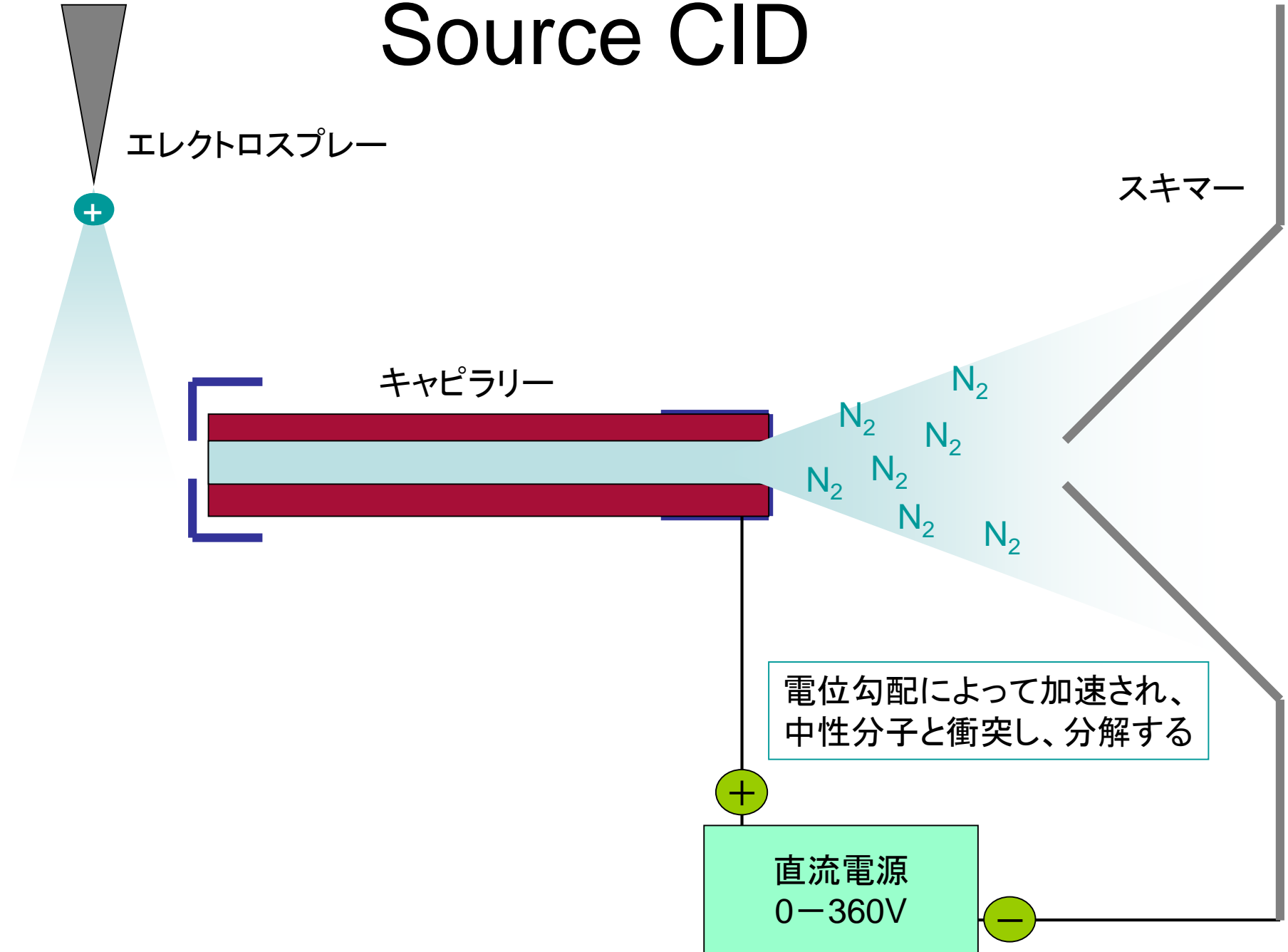
まず、下記のURLにアクセスして、本日分の
「先端物性測定実習I・出席確認 2020.06.01」

https://forms.office.com/Pages/ResponsePage.aspx?id=Zm1jvv7LuEGJXO5cvYvHVcLAfBAjfaxKi5qQjcv_qfZURURVMVkwREQ0MEEyWVE4Wk1UV1FWODlOOC4u

に学籍番号・氏名を入力してください。



Source CID



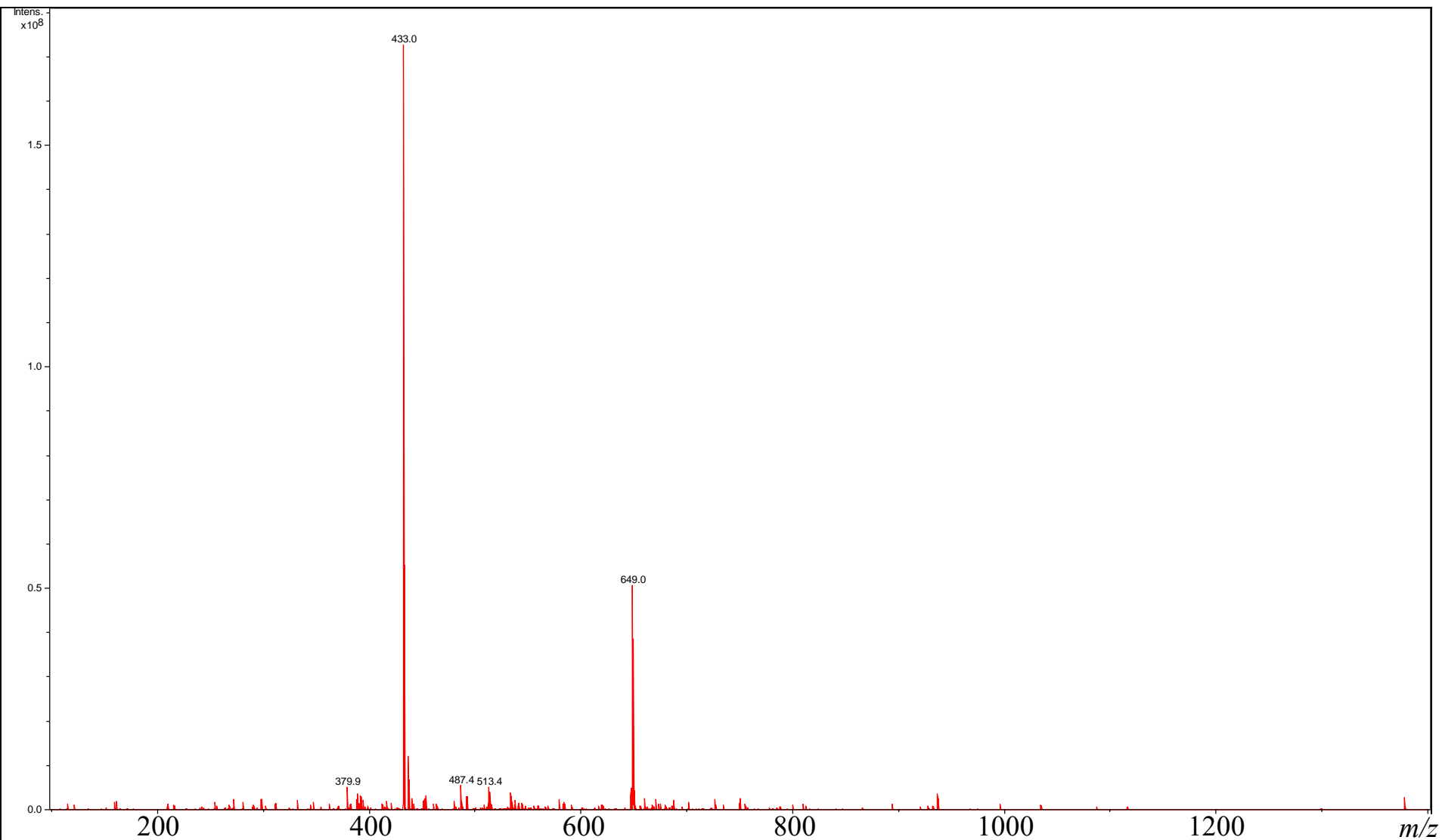
ESI mass spectra of Angiotensin I

Mass Range 100 – 1400 (Da), Vcap 115 (V)



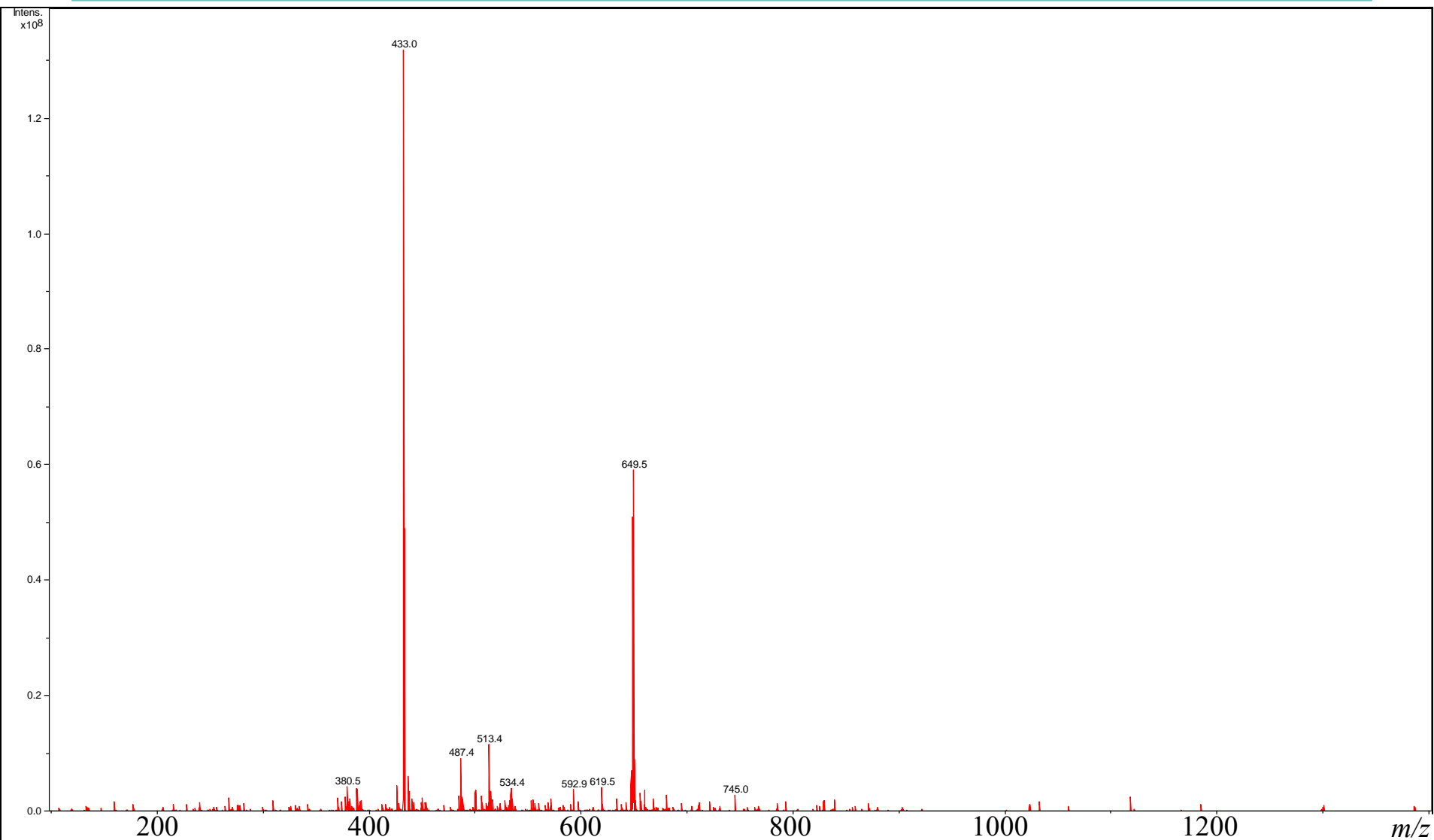
ESI mass spectra of Angiotensin I

Mass Range 100 – 1400 (Da), Vcap 180 (V)



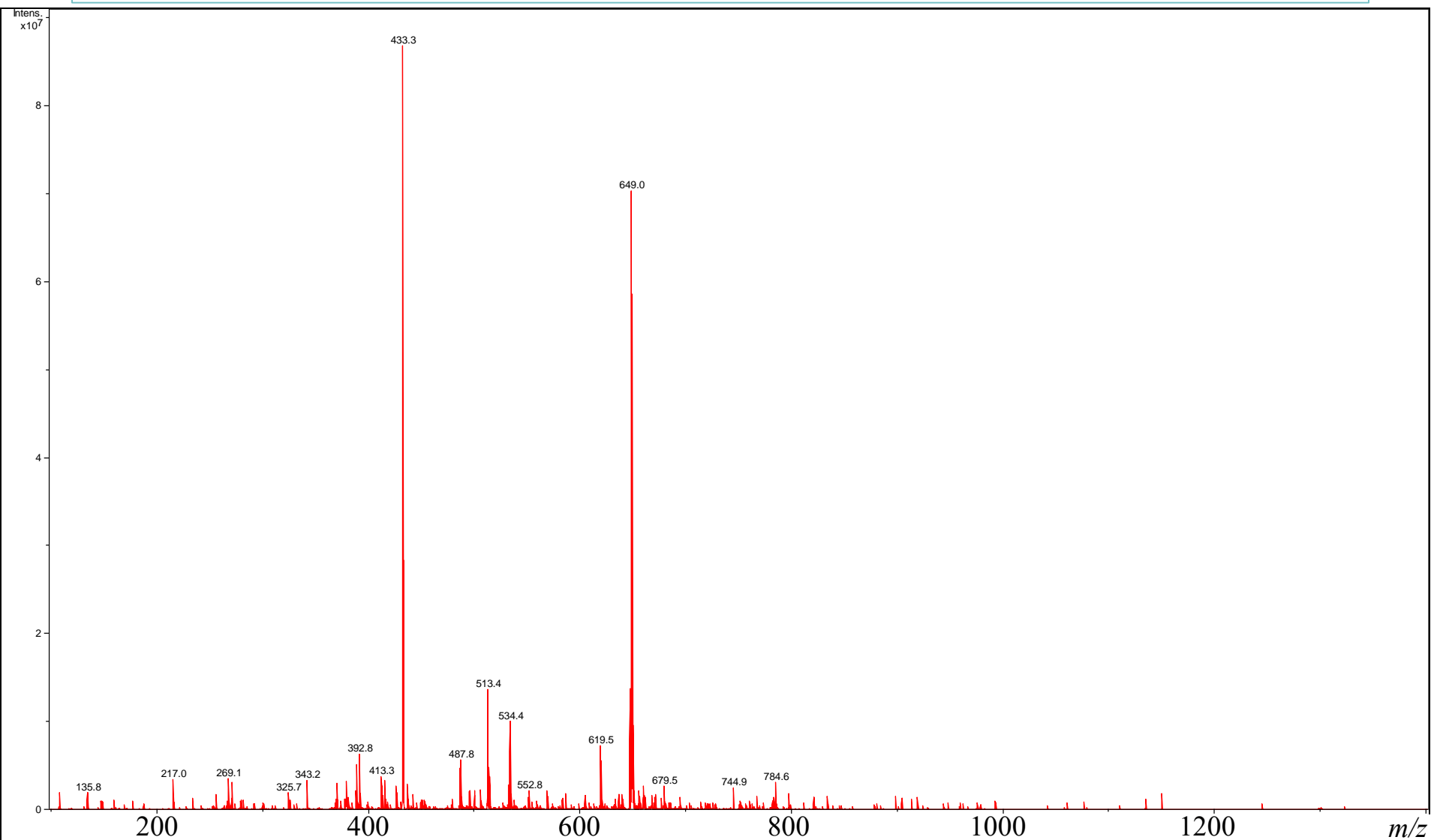
ESI mass spectra of Angiotensin I

Mass Range 100 – 1400 (Da), Vcap 190 (V)



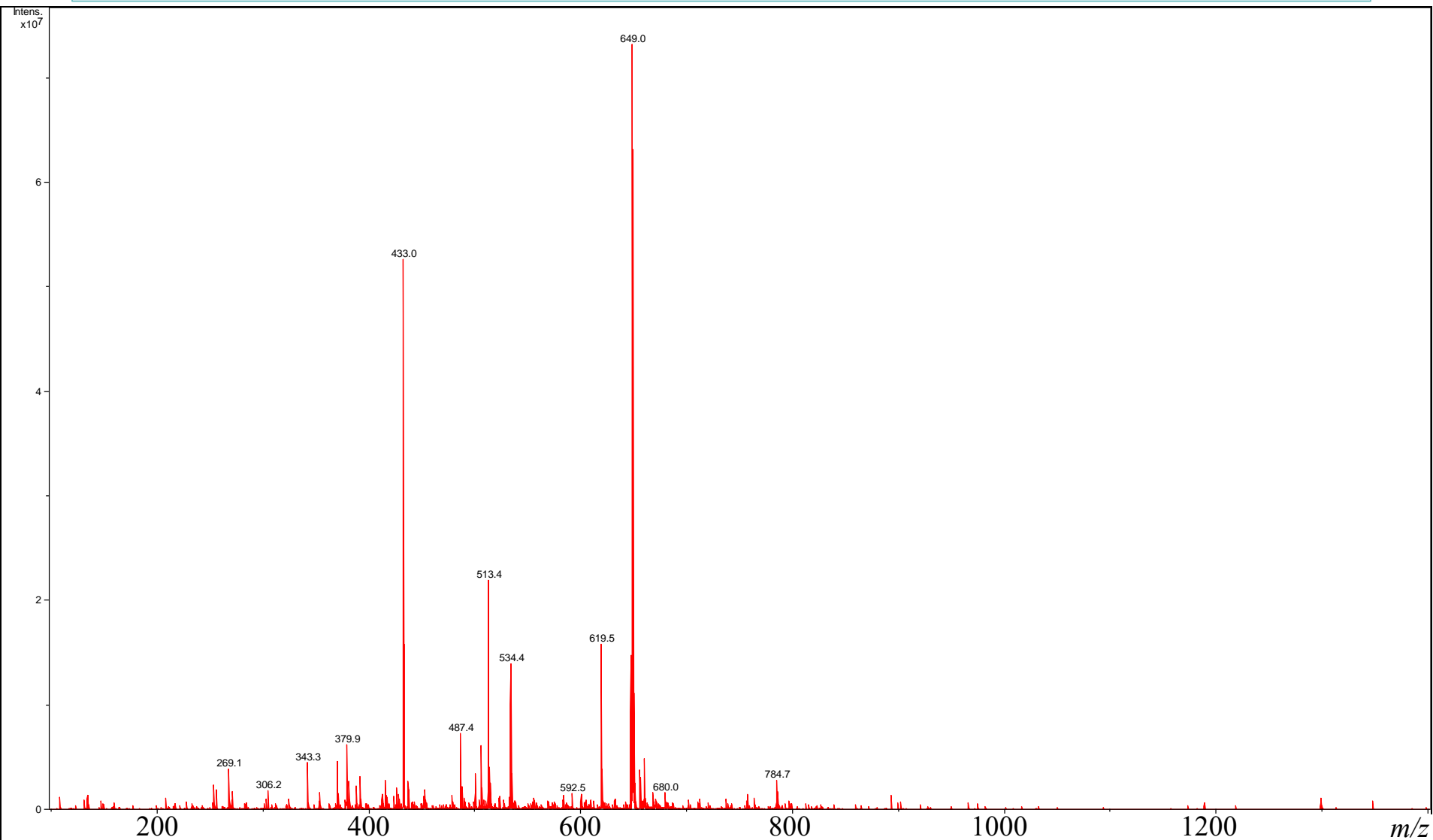
ESI mass spectra of Angiotensin I

Mass Range 100 – 1400 (Da), Vcap 200 (V)



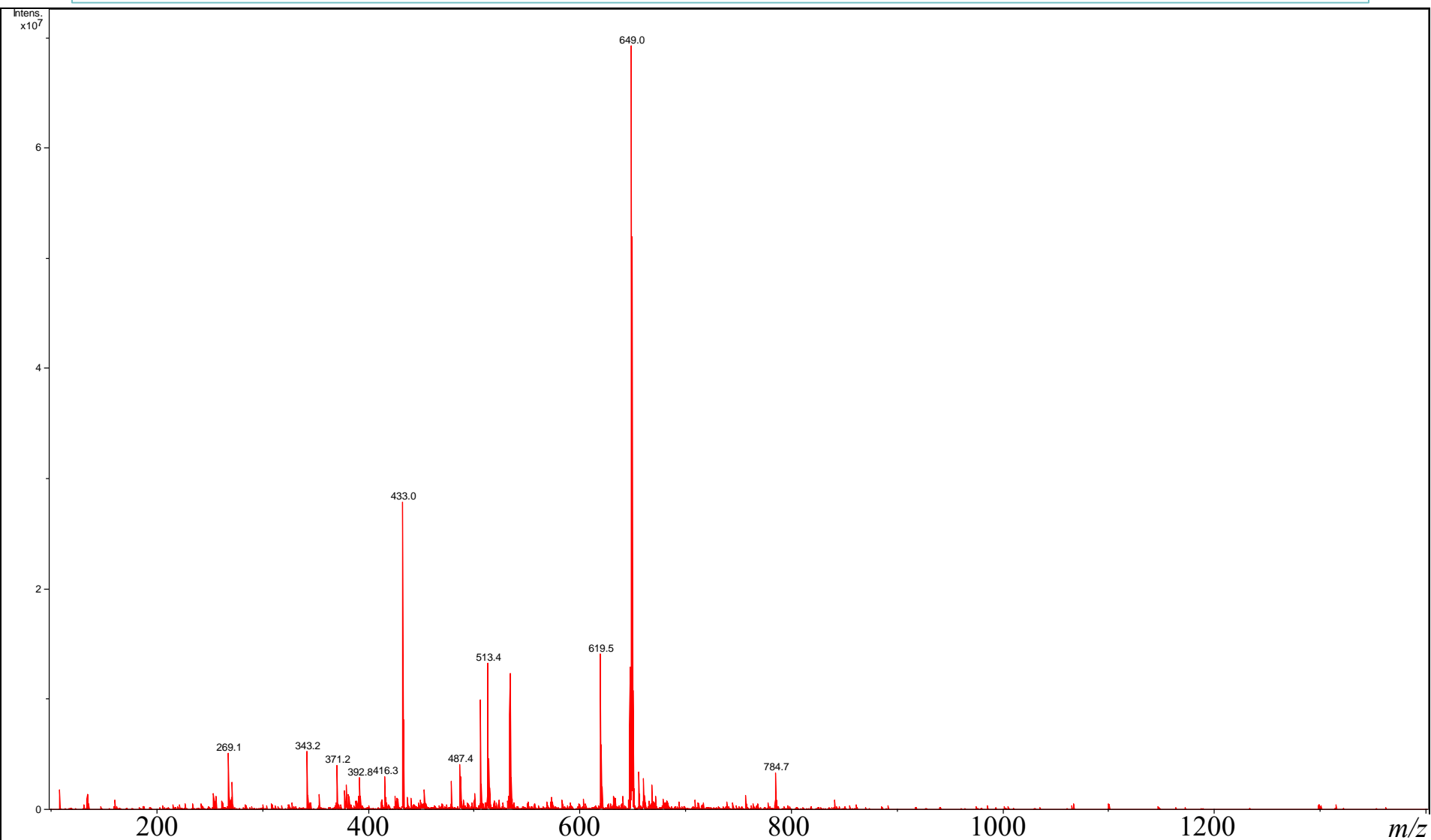
ESI mass spectra of Angiotensin I

Mass Range 100 – 1400 (Da), Vcap 210 (V)



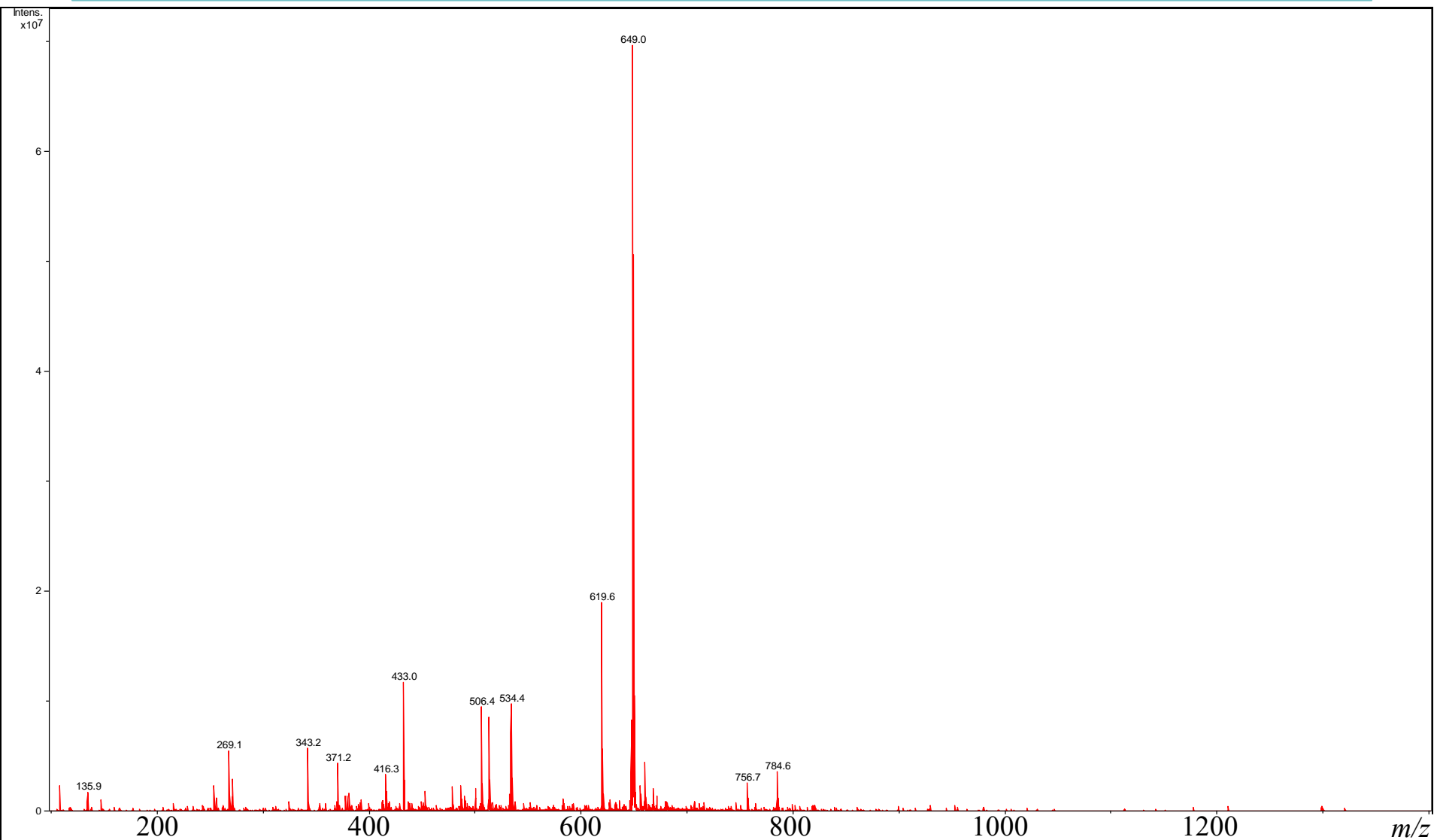
ESI mass spectra of Angiotensin I

Mass Range 100 – 1400 (Da), Vcap 220 (V)



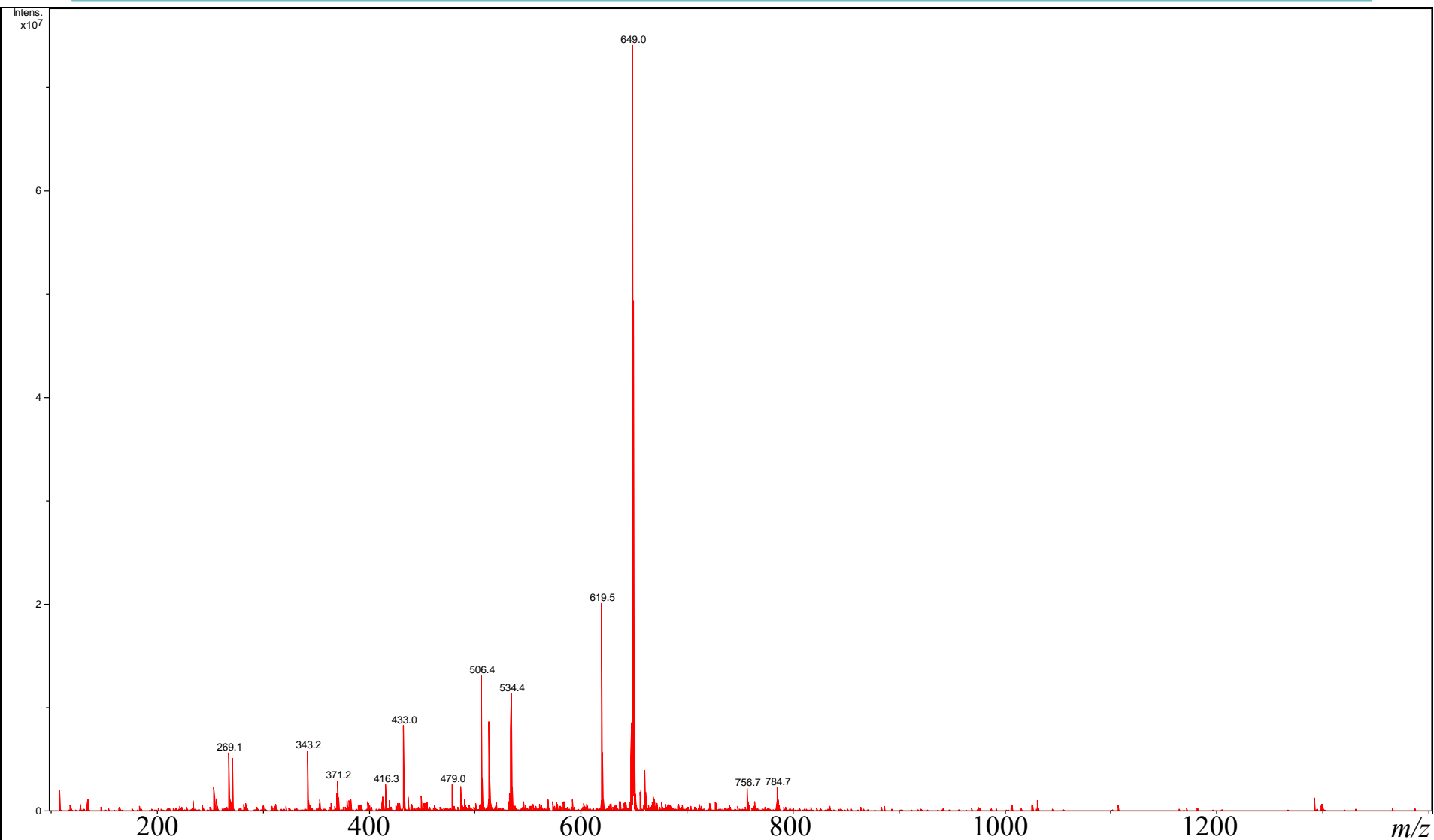
ESI mass spectra of Angiotensin I

Mass Range 100 – 1400 (Da), Vcap 230 (V)



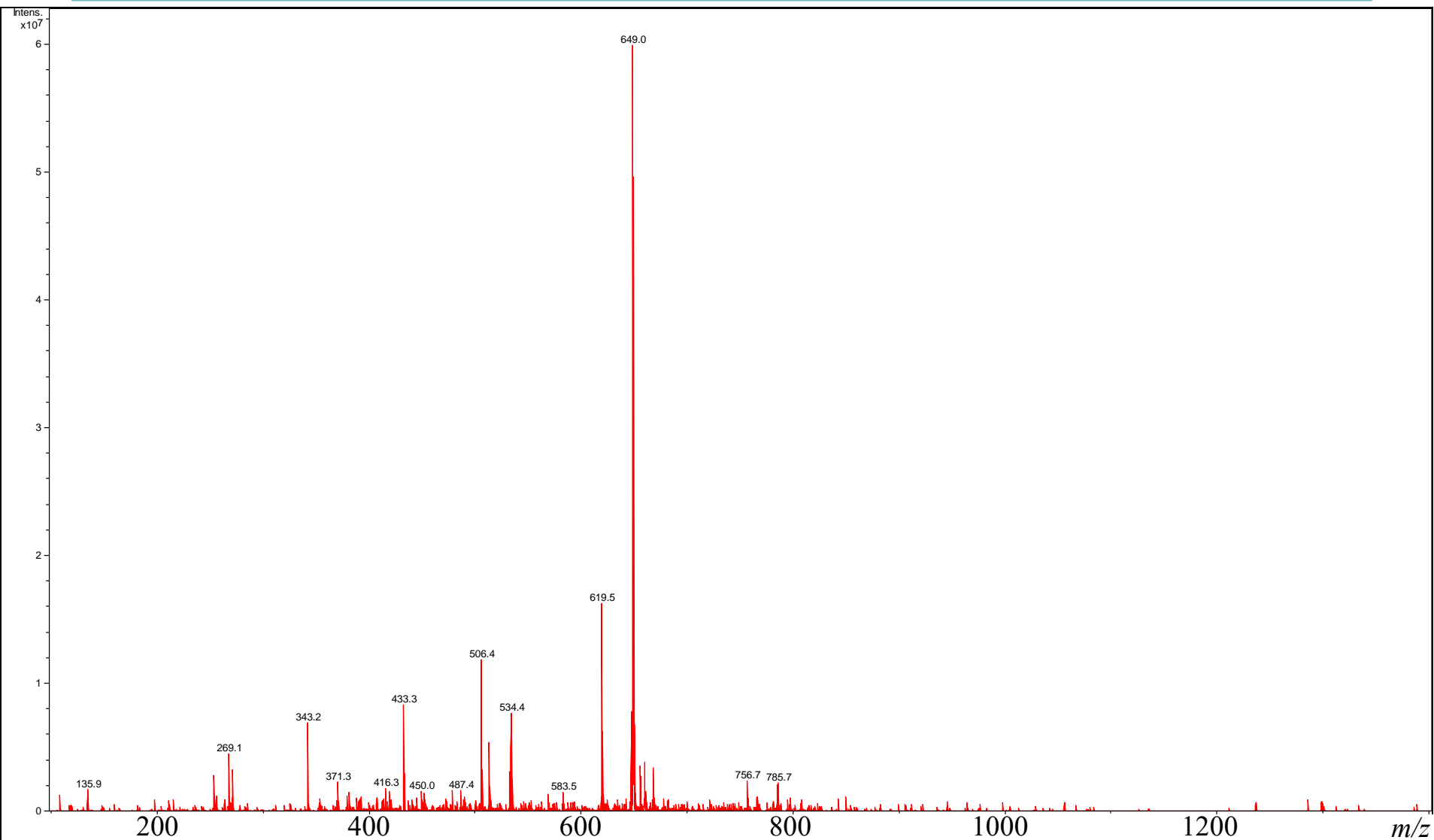
ESI mass spectra of Angiotensin I

Mass Range 100 – 1400 (Da), Vcap 240 (V)



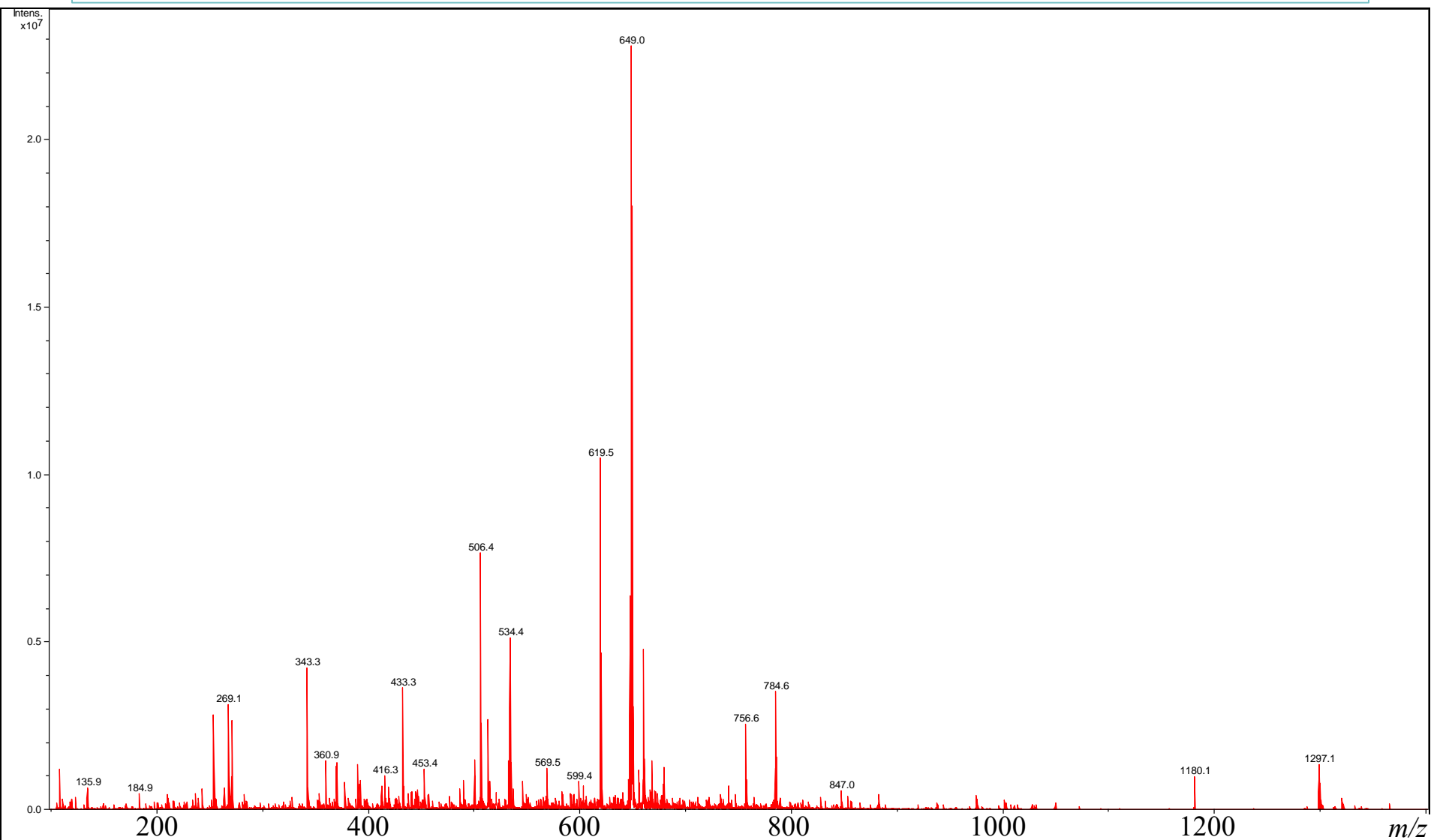
ESI mass spectra of Angiotensin I

Mass Range 100 – 1400 (Da), Vcap 250 (V)



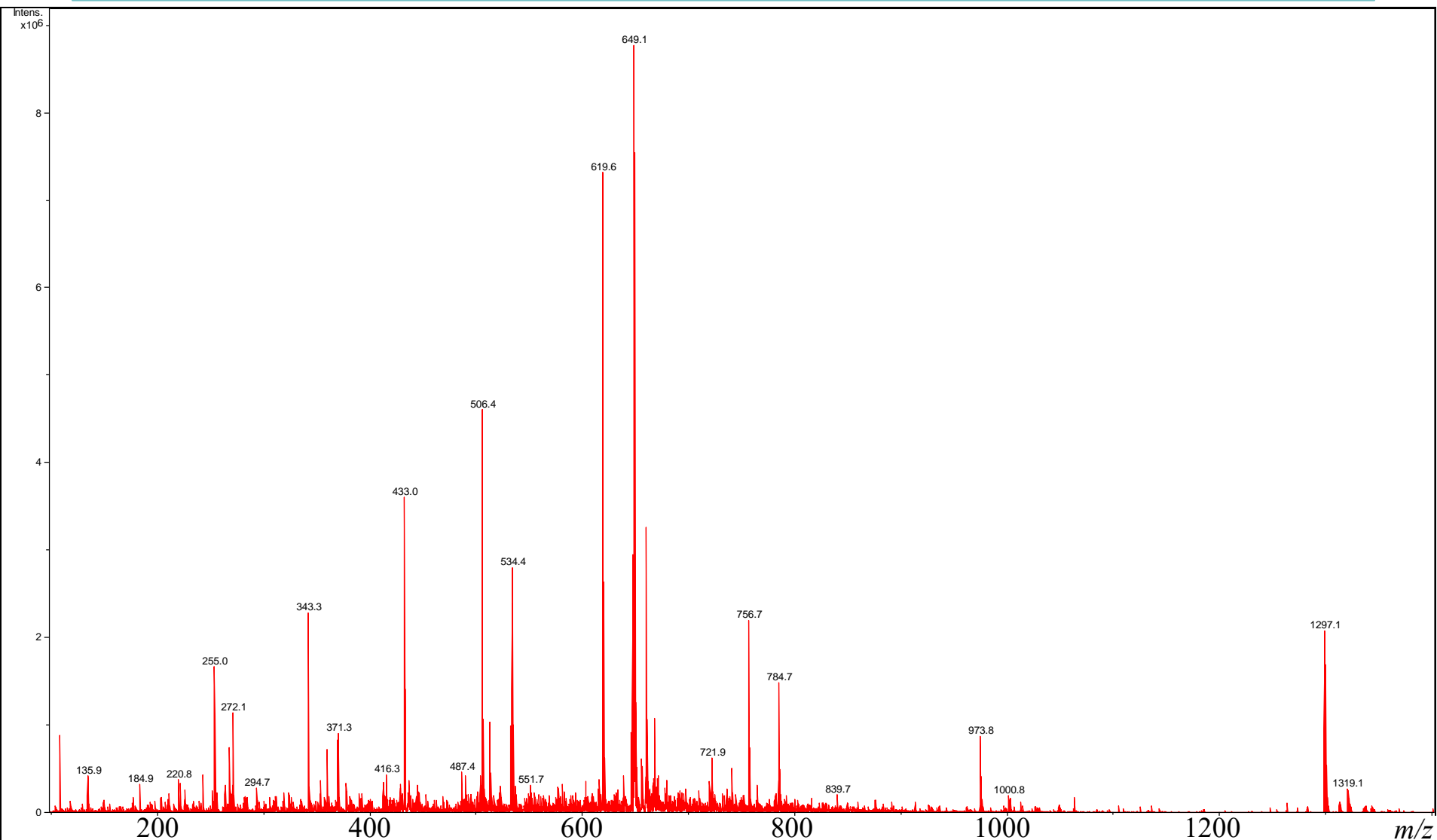
ESI mass spectra of Angiotensin I

Mass Range 100 – 1400 (Da), Vcap 300 (V)



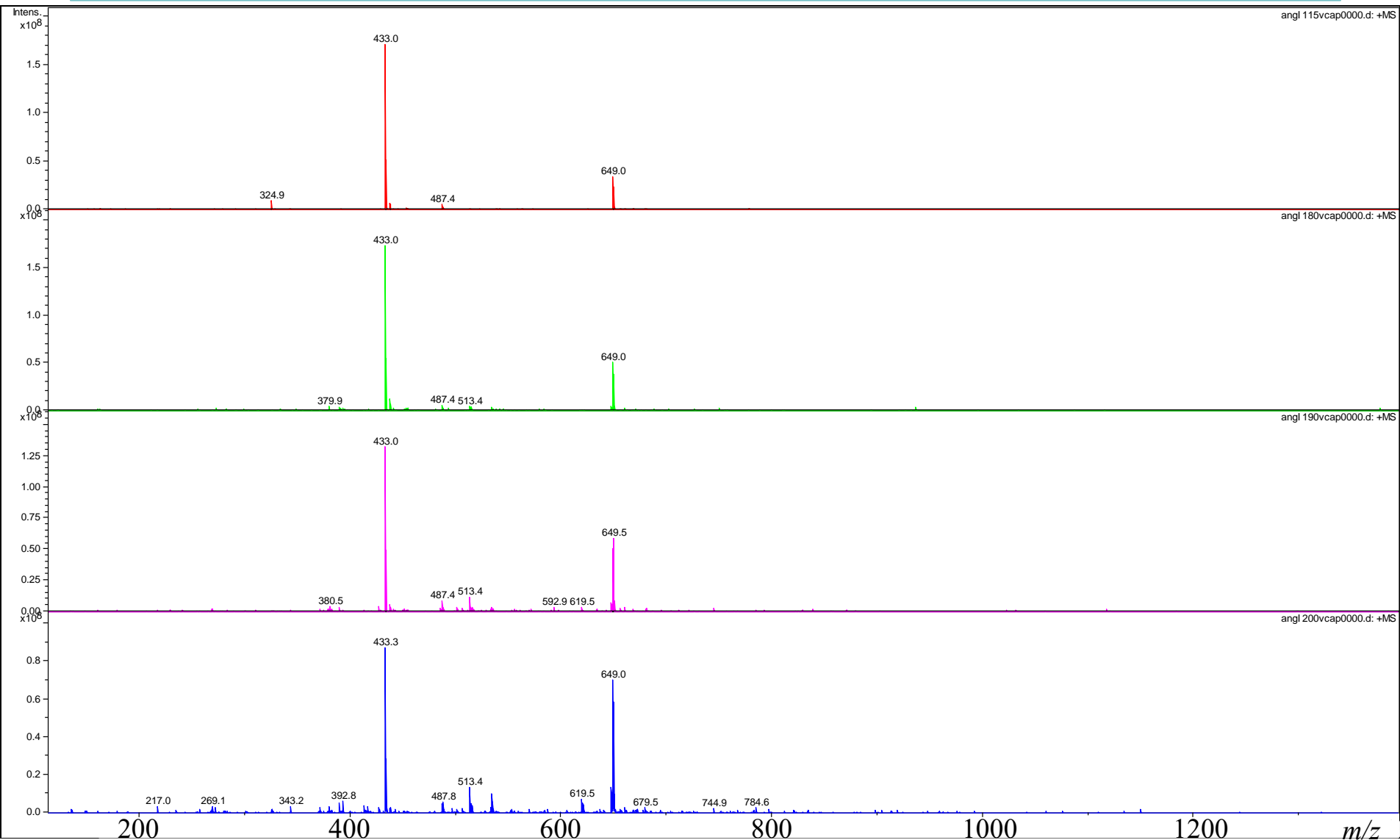
ESI mass spectra of Angiotensin I

Mass Range 100 – 1400 (Da), Vcap 360 (V)



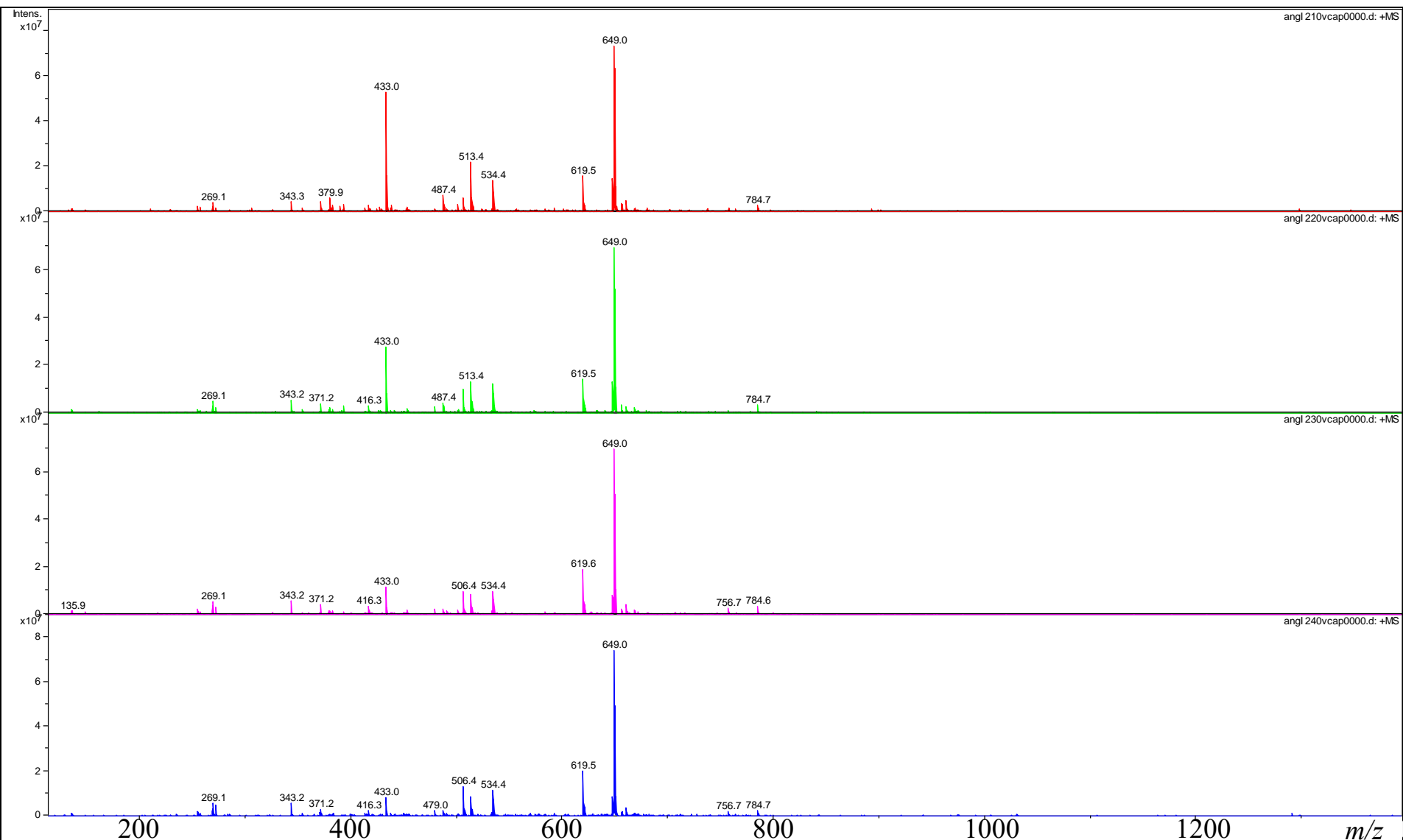
ESI mass spectra of Angiotensin I

Mass Range 100 – 1400 (Da), Vcap 115 – 200 (V)



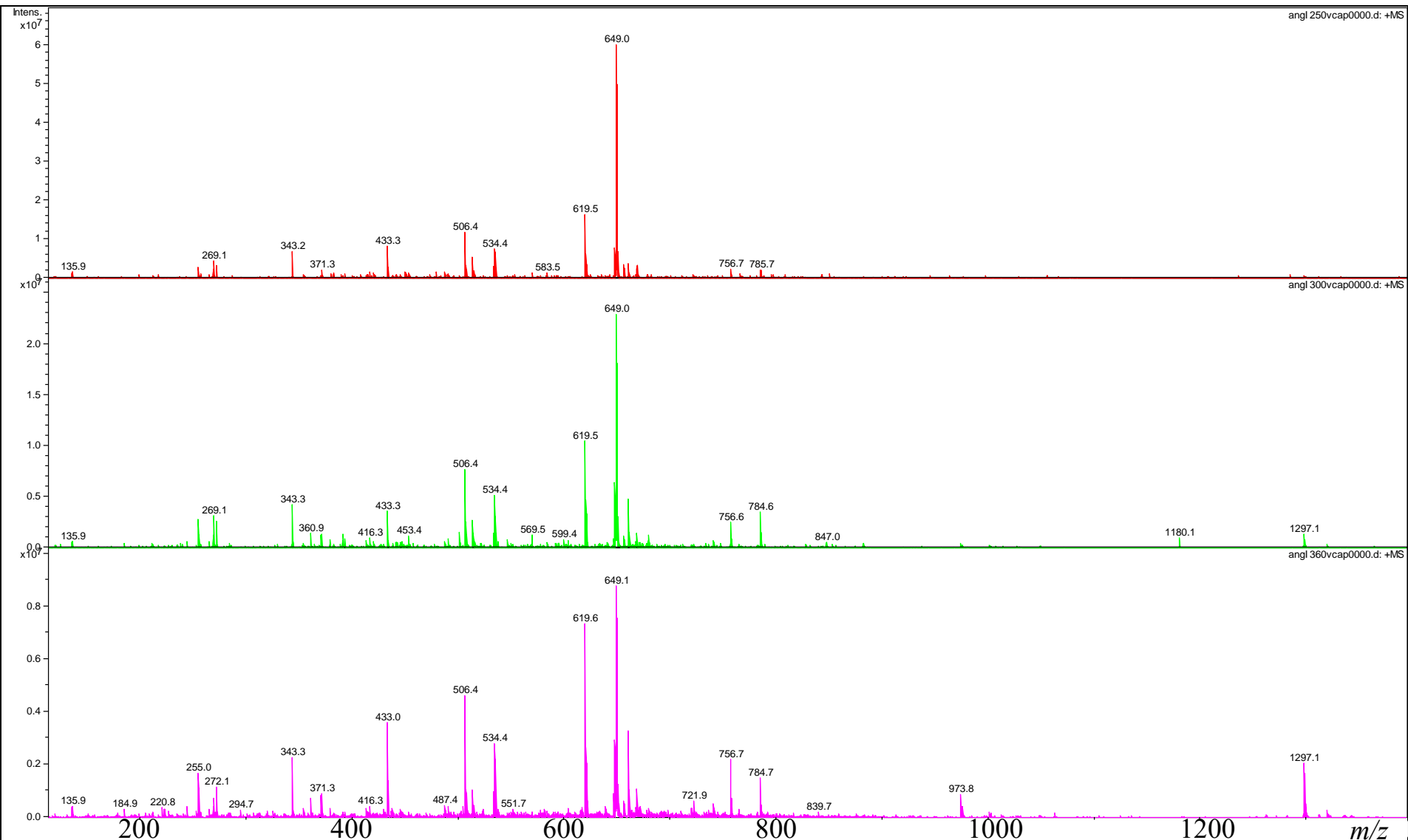
ESI mass spectra of Angiotensin I

Mass Range 100 – 1400 (Da), Vcap 210 – 240 (V)



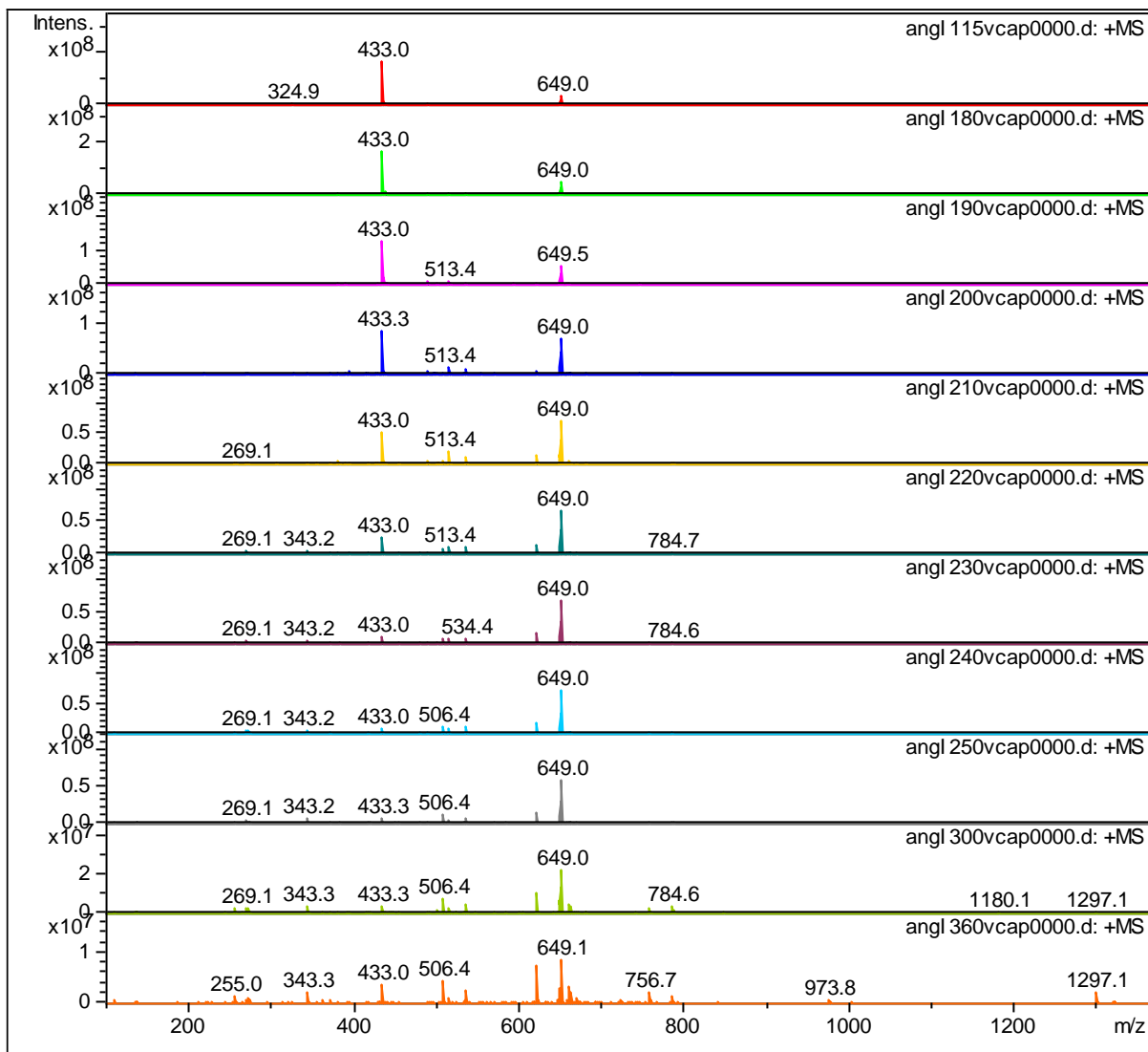
ESI mass spectra of Angiotensin I

Mass Range 100 – 1400 (Da), Vcap 250 – 360 (V)



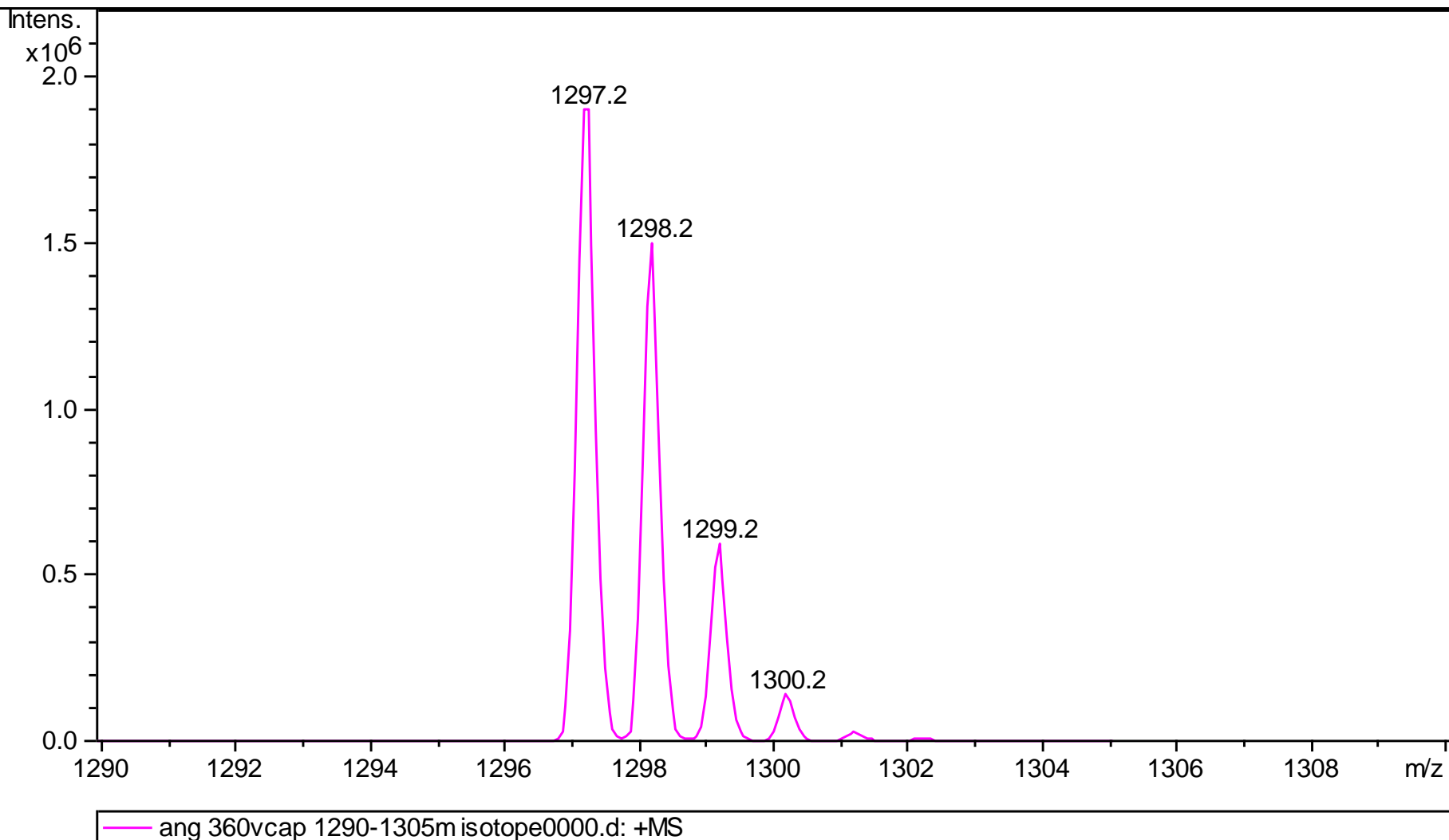
ESI mass spectra of Angiotensin I

Mass Range 100 – 1400 (Da), Vcap 115 – 360 (V)



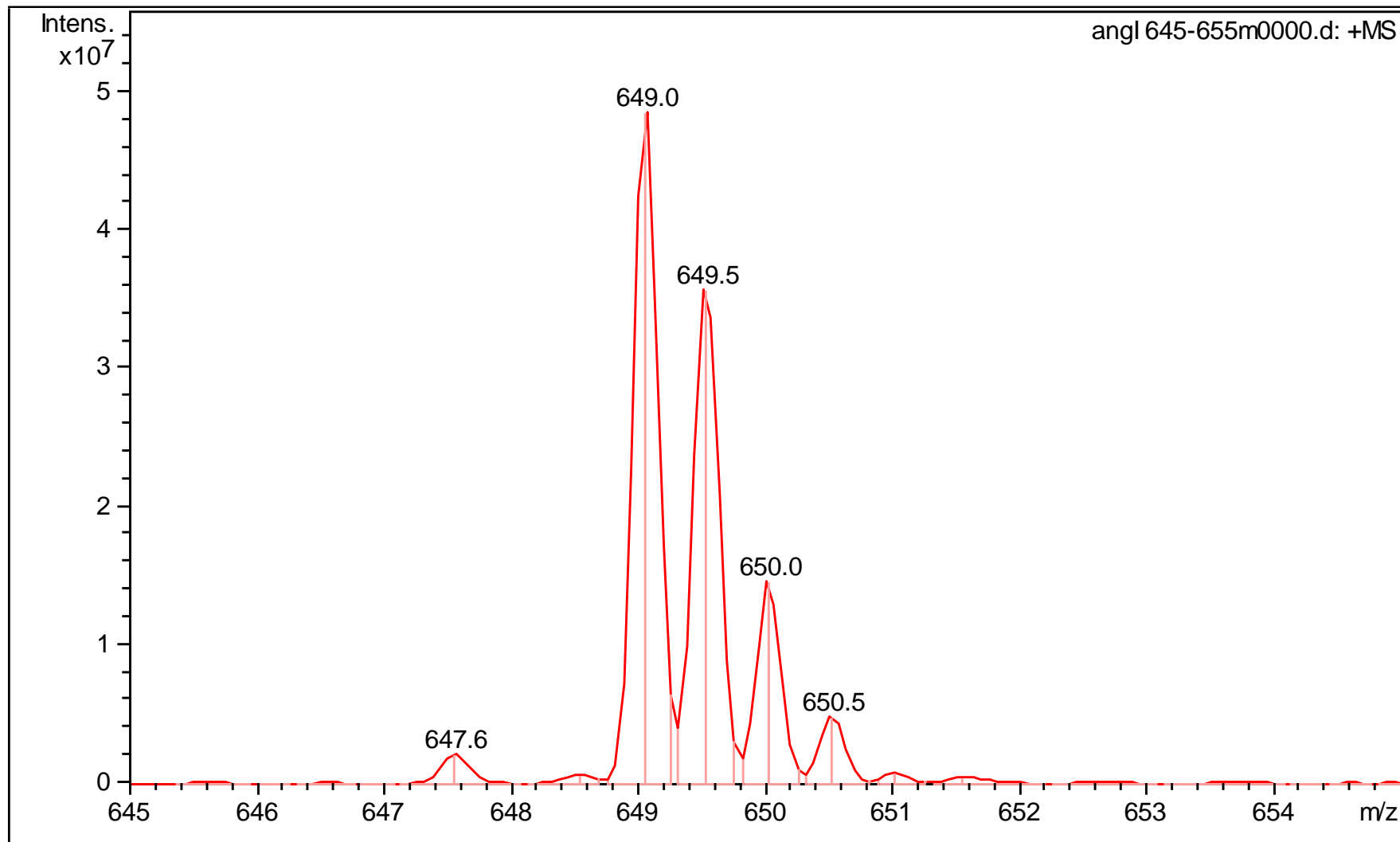
ESI mass spectra of Angiotensin I

Mass Range 1290 – 1305 (Da), Vcap 115 (V)



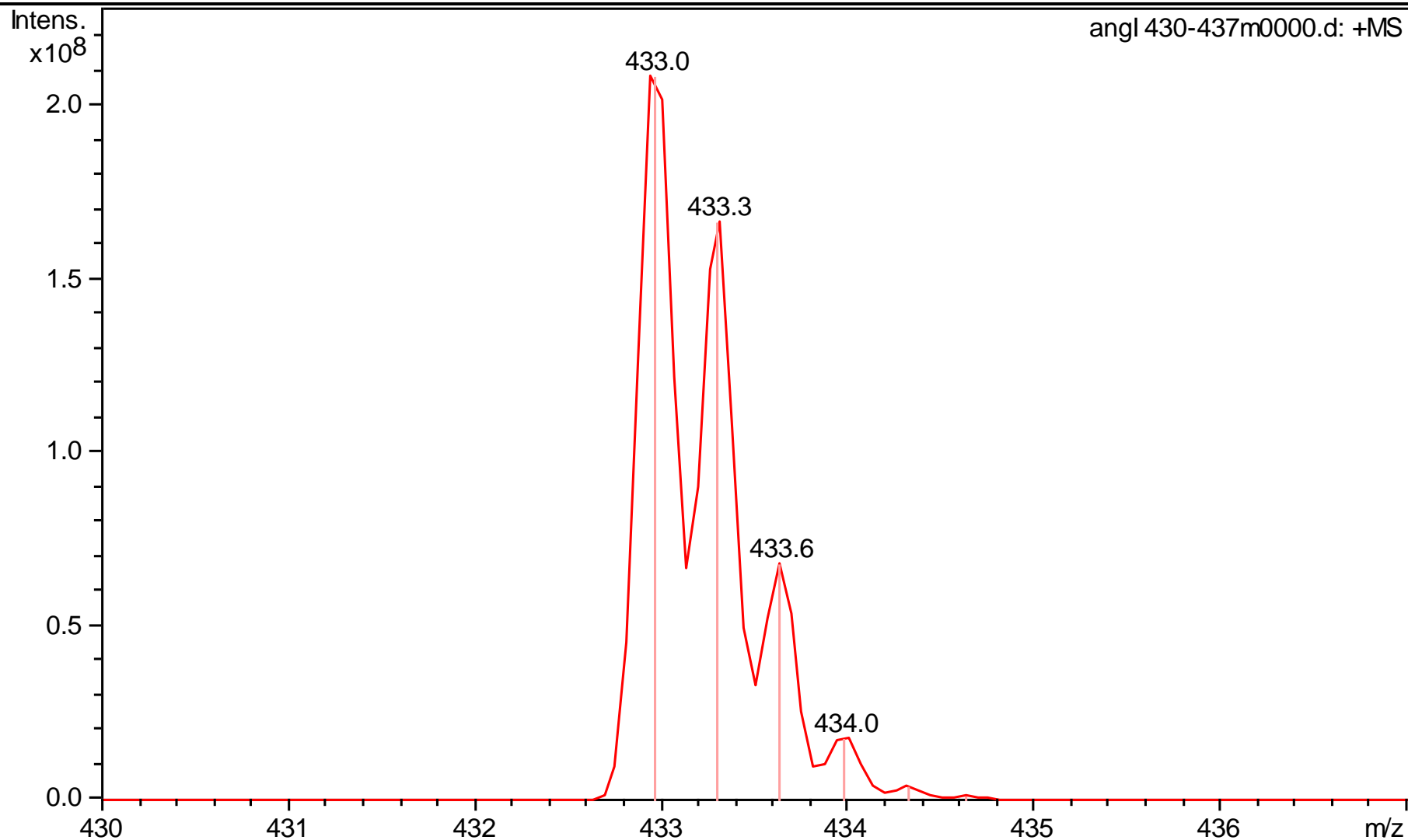
ESI mass spectra of Angiotensin I

Mass Range 645 – 655 (Da), Vcap 115 (V)

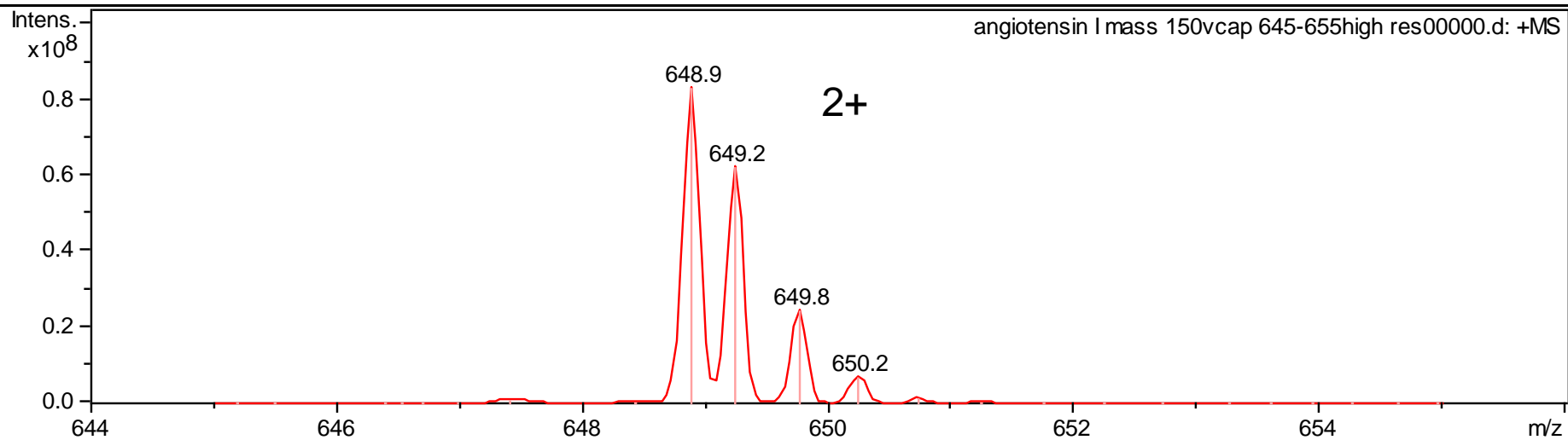
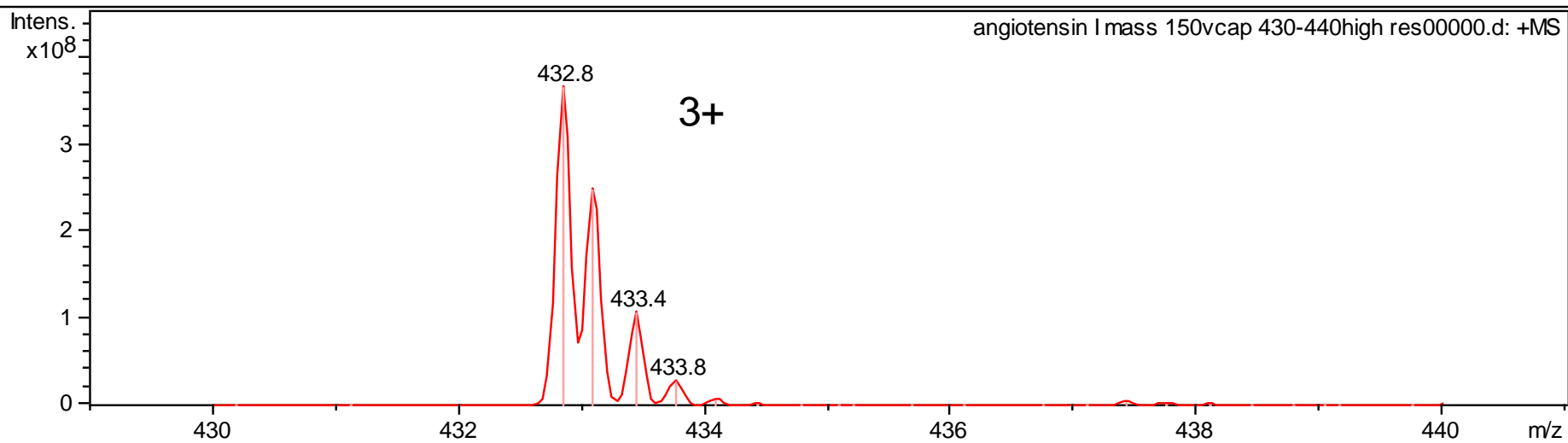


ESI mass spectra of Angiotensin I

Mass Range 430 – 437 (Da), Vcap 115 (V)

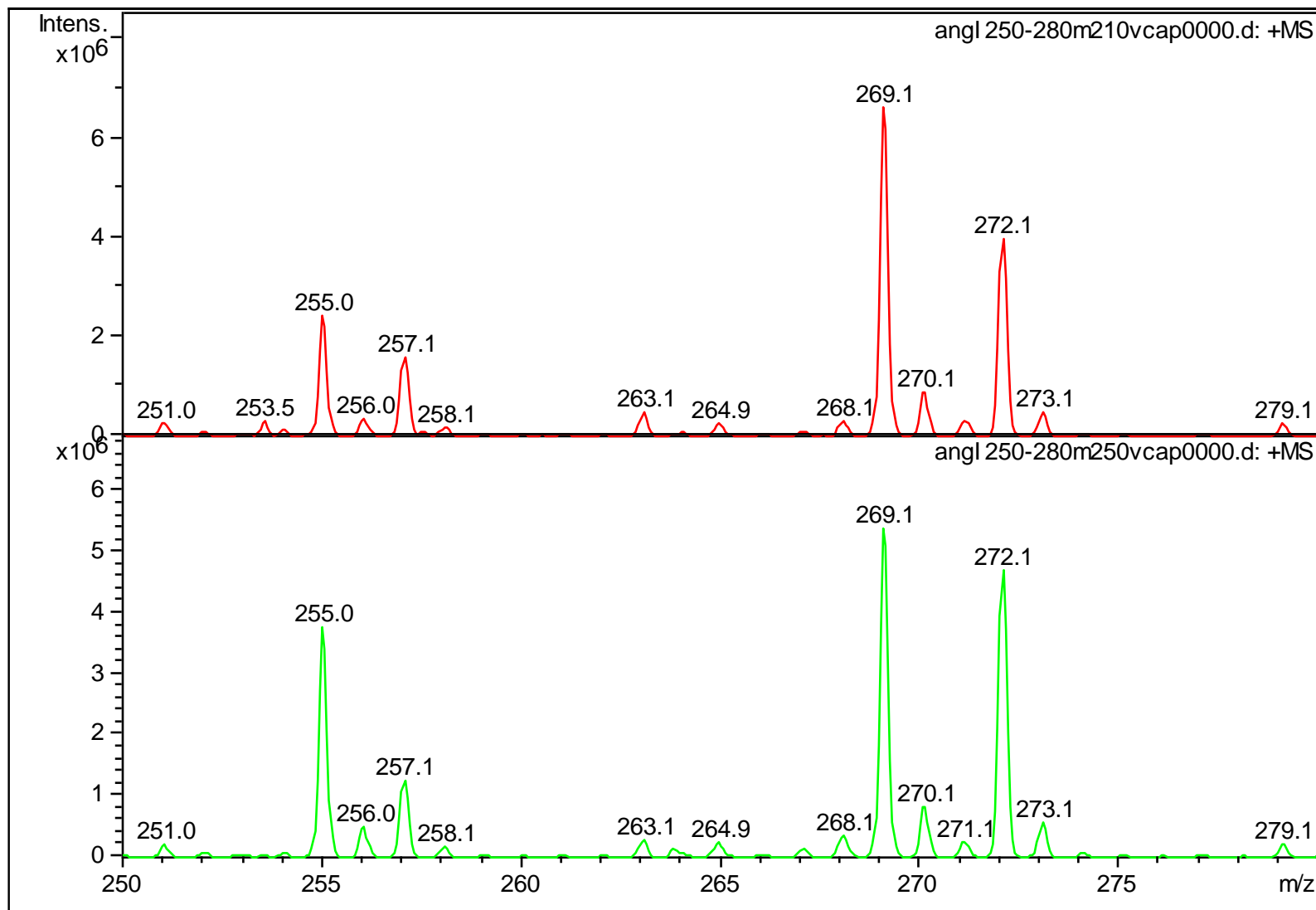


Angiotensin I ($z=2,3$) ^{13}C 同位体分布



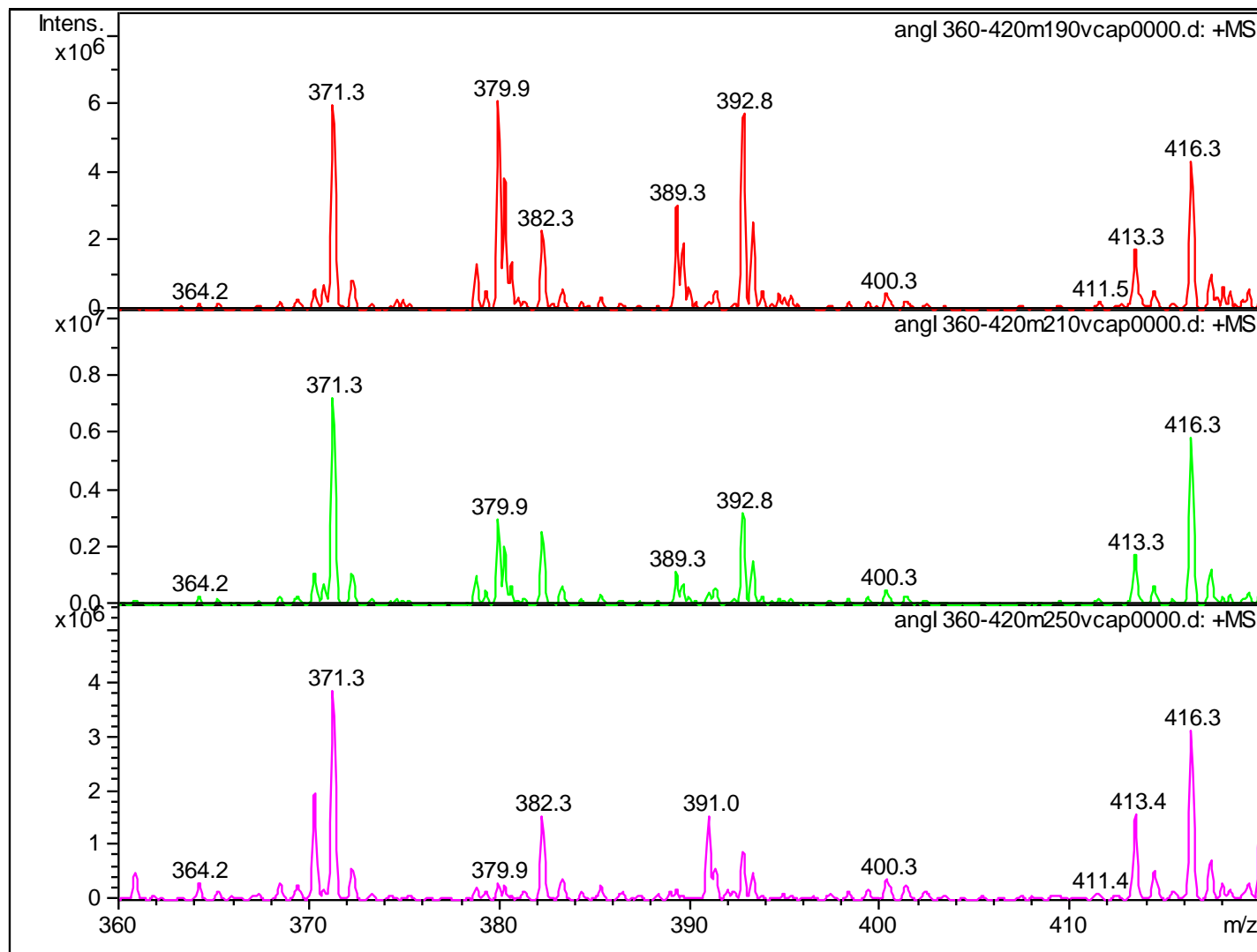
ESI mass spectra of Angiotensin I

Mass Range 250 – 280 (Da), Vcap 210, 250 (V)



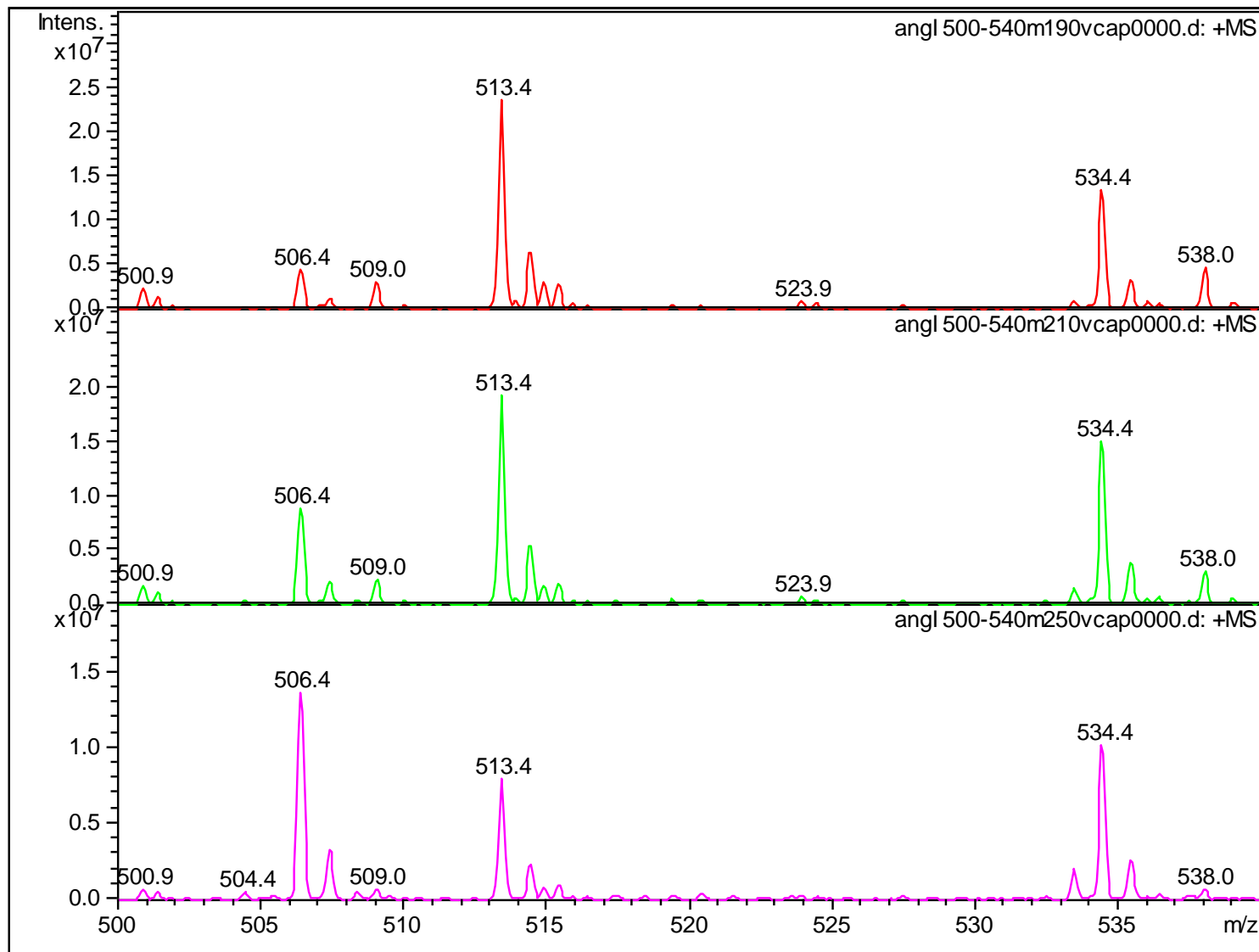
ESI mass spectra of Angiotensin I

Mass Range 360 – 420 (Da), Vcap 190, 210, 250 (V)



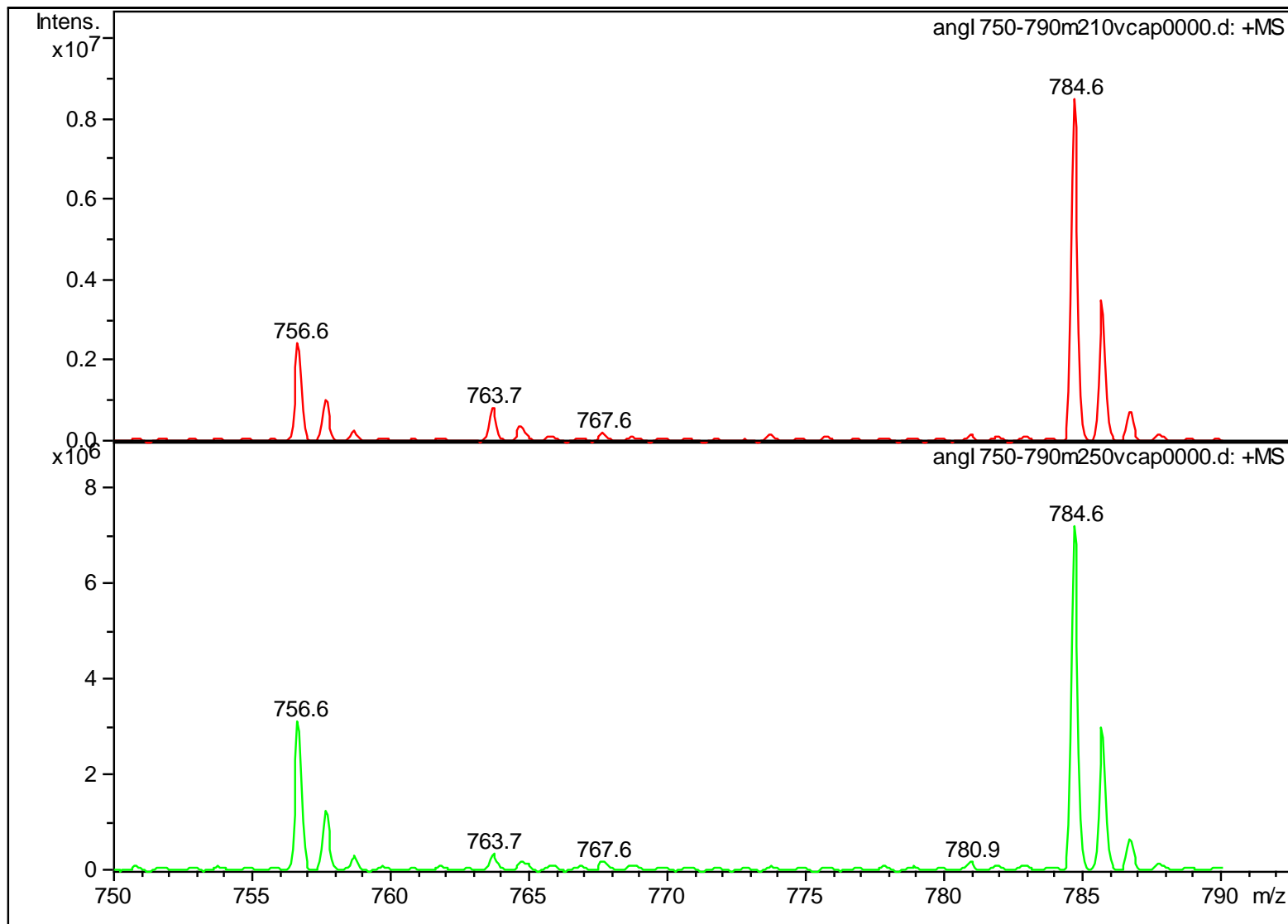
ESI mass spectra of Angiotensin I

Mass Range 500 – 540 (Da), Vcap 190, 210, 250 (V)



ESI mass spectra of Angiotensin I

Mass Range 750 – 790 (Da), Vcap 210, 250 (V)



実習での測定結果・レポート作成、提出用資料を
下記のURLから適宜ダウンロードしてください。

<http://cluster.sci.yokohama-cu.ac.jp/online%20lecture.html>

また、国際総合科学部・物質科学コース3年生専門教養科目・前期
のうち、野々瀬担当分のオンライン講義資料
(日程表、レジメ、講義スライド、講義ビデオ録画 等)をも
下記のURLから適宜ダウンロードしてください。

<http://cluster.sci.yokohama-cu.ac.jp/online%20lecture.html>

◆ 「先端物性測定実習I」

◇「質量分析1・マトリックス支援レーザー脱離イオン法」

担当教員:高山光男 先生 高橋豊 先生

◇「質量分析2・エレクトロスプレーイオン化法」

◆ 「先端物性測定講義I」

◇「質量分析1・質量分析概論」 担当教員:高山光男 先生

◇「質量分析2・真空と質量分析装置」担当教員:野々瀬真司

◆ 「分子構造化学」

レポートの課題

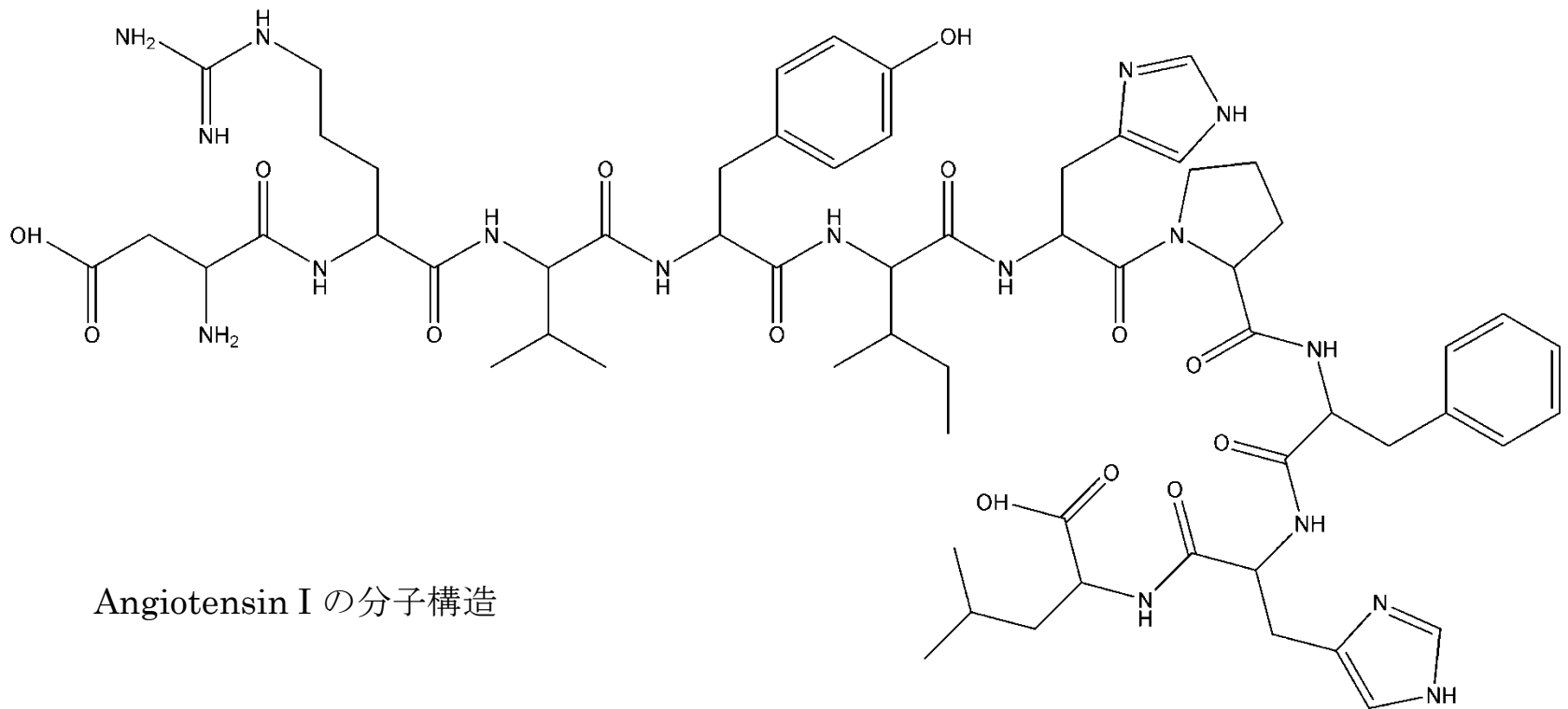
1. 実習で用いる質量分析装置に搭載されているQuadrupole Ion Trapとはどのようなものだろうか？構造、動作原理などについて調べなさい。
2. ESI法によってangiotensin Iをイオン化すると、2個あるいは3個のプロトンが付加した多電荷イオンが生成する。一方、MALDI法によってイオン化すると、主として1価のイオンのみが生成する。これはなぜか。その理由について考察しなさい。
3. 試料分子中にプロトンが付加できるサイトは合計何カ所あるか。また、それはどこか。
4. ガラスキャピラリー末端とスキマーとの間の電位勾配を大きくすると、イオンが電位勾配によってより大きく加速され、中性分子との衝突エネルギーが増大する。その結果、イオンの分解反応が促進される。これによって、マススペクトルにどのような変化が観測されているだろうか。簡単に述べなさい。

5. 発展課題; Source CID によるAngiotensin I のfragment ions, b,y

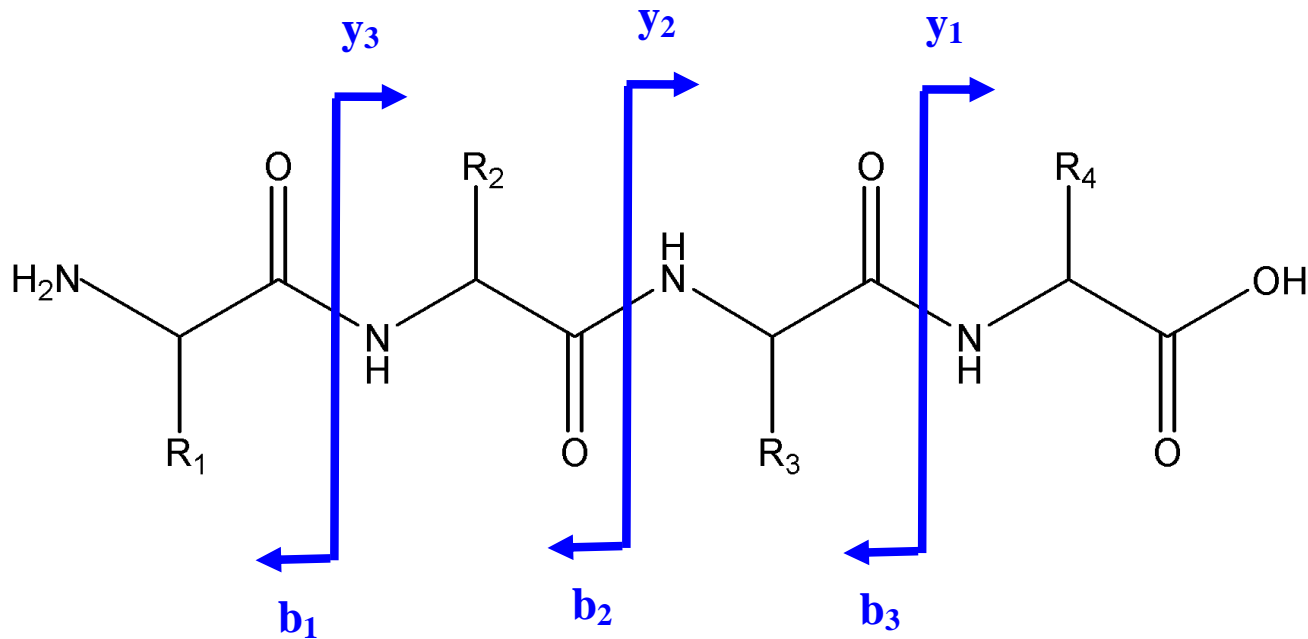
Angiotensin I のアミノ酸配列

3文字表記; Asp-Arg-Val-Tyr-Ile-His-Pro-Phe-His-Leu-OH

1文字表記; DRVYIHPFHL



CID(collision induced dissociation, 衝突誘起解離) によるペプチド鎖の切断



CIDにおいては、b,yイオンが優先的に生成される。

課題1. Angiotensin I のSource CID による質量スペクトル中に観測される 269, 272, 371, 416, 513, 534, 784 Da の生成物イオンを帰属しなさい。

課題2. その他の主な生成物イオンにはどのようなものがあるか？

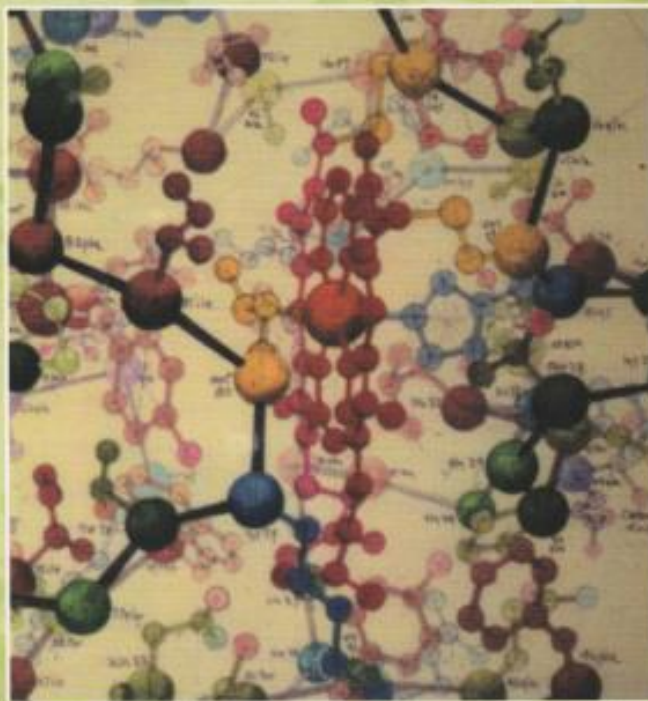
DONALD VOET · JUDITH G. VOET

ヴォート 生化学 (上)

第3版

田宮信雄・村松正実・八木達彦

吉田 浩・遠藤斗志也 訳



東京化学同人

表 4-1 タンパクに含まれる標準アミノ酸の構造、表記法とタンパク中の含量およびカルボキシ基、アミノ基、側鎖解離基の pK 値

名称、 三文字表記、 一文字表記	構造式 ^{†1}	残基質量 [D] ^{†2}	タンパク中の 平均含量(%) ^{†3}	pK ₁ ^{†4} (α-COOH)	pK ₂ ^{†4} (α-NH ₃ ⁺)	pK _R ^{†4} (側鎖)
非極性側鎖 アミノ酸						
グリシン Gly G		57.0	6.8	2.35	9.78	
アラニン Ala A		71.1	7.6	2.35	9.87	
バリン Val V		99.1	6.6	2.29	9.74	
ロイシン Leu L		113.2	9.5	2.33	9.74	
イソロイシン Ile I		113.2	5.8	2.32	9.76	
メチオニン Met M		131.2	2.4	2.13	9.28	
プロリン Pro P		97.1	5.0	1.95	10.64	
フェニルアラニン Phe F		147.2	4.1	2.20	9.31	
トリプトファン Trp W		186.2	1.2	2.46	9.41	
極性無電荷側鎖 アミノ酸						
セリン Ser S		87.1	7.1	2.19	9.21	
トレオニン Thr T		101.1	5.6	2.09	9.10	
アスパラギン ^{†6} Asn N		114.1	4.3	2.14	8.72	
グルタミン ^{†6} Gln Q		128.1	3.9	2.17	9.13	
チロシン Tyr Y		163.2	3.2	2.20	9.21	10.46 (フェノール基)
システイン Cys C		103.1	1.6	1.92	10.70	8.37 (-SH基)

表 4-1 (つづき)

名称、 三文字表記、 一文字表記	構造式 ^{†1}	残基質量 [D] ^{†2}	タンパク中の 平均含量(%) ^{†3}	pK ₁ ^{†4} (α-COOH)	pK ₂ ^{†4} (α-NH ₃ ⁺)	pK _R ^{†4} (側鎖)
酸性電荷側鎖 アミノ酸						
リシン Lys K		128.2	6.0	2.16	9.06	10.54 (ε-NH ₃ ⁺)
アルギニン Arg R		156.2	5.2	1.82	8.99	12.48 (グアニジ ニウム基)
ヒスチジン ^{†5} His H		137.1	2.2	1.80	9.33	6.04 (イミダゾ リウム基)
アスパラギン酸 ^{†6} Asp D		115.1	5.2	1.99	9.90	3.90 (β-COOH)
グルタミン酸 ^{†6} Glu E		129.1	6.5	2.10	9.47	4.07 (γ-COOH)

†1 構造は pH7.0 でおもなイオン型で示す(ヒスチジン^{†5}を除く)。C_α原子および*印をつけた原子はキラル中心で、構造をフィッシャー投影式で示す。複素環基には有機化合物命名法による番号をつける。

†2 残基質量は中性型の値とする。遊離アミノ酸の分子質量を求めるには H₂O の分子質量 18.0D を加える。側鎖だけの質量を求めるにはペプチド部分の値、56.0D を引く。

†3 タンパク中の平均含量は完全 SWISS-PROT データベース 40.7 版による (<http://www.expasy.ch/protdb>)。

†4 出典: R.M.C. Dawson, D.C. Elliott, W.H. Elliott, K.M. Jones, "Data for Biochemical Research", 3rd Ed., p.1-31, Oxford Science Publications (1986)。

†5 ヒスチジンの pK₂ は 7.0 に近いので pH7.0 では中性型とプロトン型の両方が存在する。ヒスチジンのイミダゾリウム基の番号づけは生化学の慣用に従った。IUPAC の方法では生化学慣用の N3 が N1 となり、環の時計回りで番号が増す。

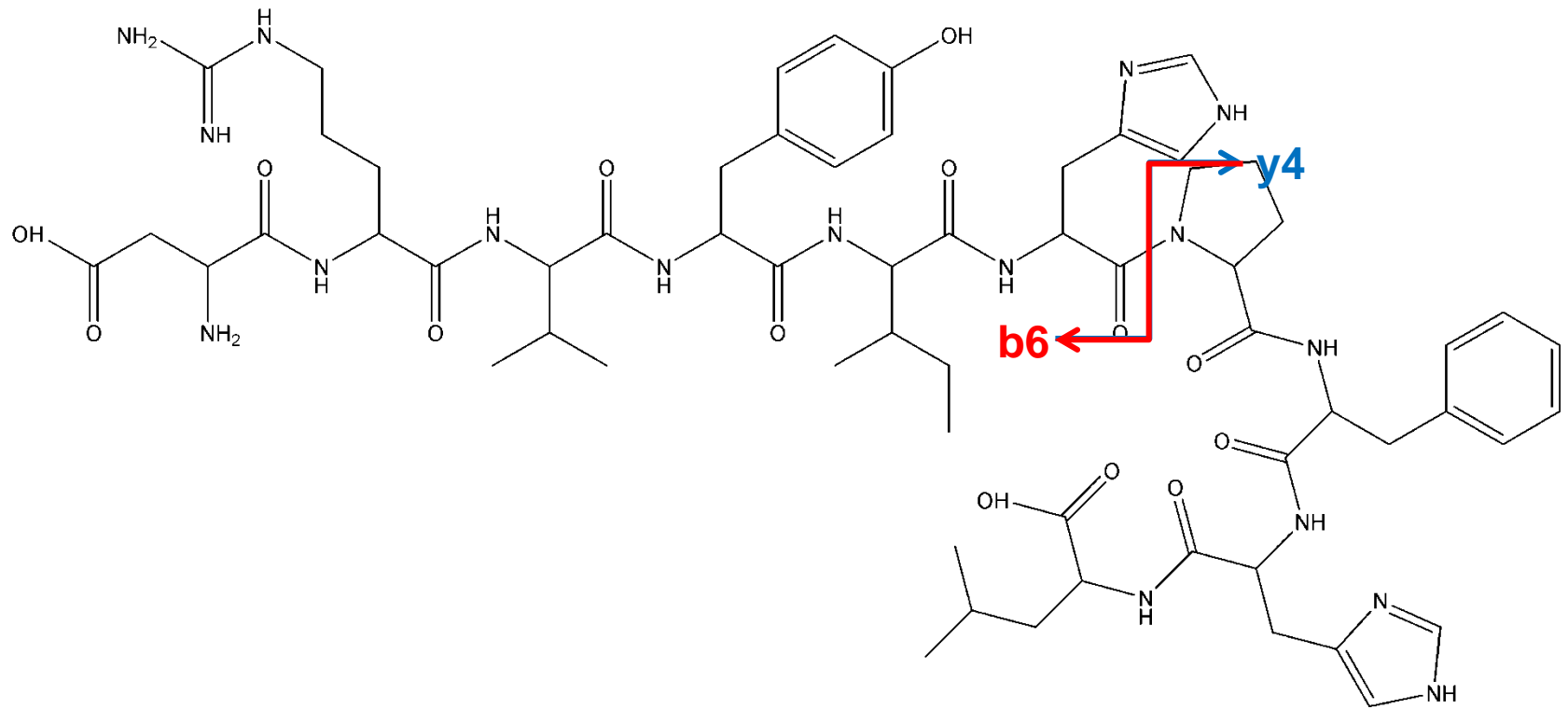
†6 アスパラギン酸アスパラギン酸の区別ができないときは三文字表記では Asx、一文字表記では B、グルタミン酸グルタミン酸の区別ができないときは三文字表記では Glx、一文字表記では Z、未決定のアミノ酸および標準アミノ酸以外のアミノ酸は一文字表記では X で示す。

例えば・・

Fragment 513 Da = 97 + 147 + 137 + 113 + 19 → Pro-Phe-His-Leu + H₂O-H⁺, **y4**

Fragment 784 Da = 115 + 156 + 99 + 163 + 113 + 137 + 1

→ Asp-Arg-Val-Tyr-Ile-His + H⁺, **b6**



終わり

御静聴を
どうも有り難うございました。

実習レポートの提出を
楽しみしております。

先端物性測定実習I レポート

実習の課題をレポートで提出して下さい。

MS-Wordで作成。A4で5～10枚程度。

(※ レポート本文中にマスペクトルを含めない。)

電子メールで野々瀬まで添付ファイルとしてお送り下さい。

送付先：nonose@yokohama-cu.ac.jp

メールの見出しを「**先端物性測定実習Iレポート ●●●**」

として下さい。(●●●は学生の氏名)

メール中に学籍番号・氏名の記入を必ず御願います。

締切は6月15日(月)まで。