

# 衝突誘起解離における グリコシド結合の解裂機構 ：量子化学計算による解析

(地球快適化インスティテュート<sup>1</sup>、三菱化学科学技術研究センター<sup>2</sup>、三菱化学生命科学研究所(MITILS)<sup>3</sup>)

○横島 智<sup>1</sup>、Tatiana Romanova<sup>2</sup>、村上 明德<sup>2</sup>、大黒 周作<sup>3</sup>、蟹江 治<sup>3</sup>、中村 振一郎<sup>1,2</sup>

The KAITEKI Institute, Inc.<sup>1</sup>; Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, INC.<sup>2</sup>; Mitsubishi Kagaku Institute of Life Sciences(MITILS)<sup>3</sup>

Satoshi Yokojima<sup>1</sup>, Tatiana Romanova<sup>2</sup>, Akinori Murakami<sup>2</sup>, Shusaku Daikoku<sup>3</sup>, Osamu Kanie<sup>3</sup>, Shinichiro Nakamura<sup>1,2</sup>

生体中に存在する糖鎖の中でも、たんぱく質を修飾している糖鎖は微量しか含まれていないことが多く、その構造決定は難しい。しかしながら、このような糖鎖は生体中において重要な役割をはたしており、その構造を決定出来るようになることが望まれている。他の構造決定手法に比べ、質量分析を用いた解析法は高い感度をもつことから、微量しか存在しない糖鎖の解析にむいている手法である。なかでも、衝突誘起解離を用いると、もとの構造を反映して分子の壊れかたが異なることから、糖鎖の構造決定に利用できると考えられる。実際、このことを確認する実験がおこなわれ、糖鎖の異なるアノマーに対して、異なる解離パターンが得られることが確認された[1]。したがって、質量分析を用いた衝突誘起解離による実験手法は、今後、糖鎖解析において非常に重要な方法になると考えられる。こうした実験に対応した理論的な理解も必要になってくる。

我々は、これらの実験の中でも図1に示したような Fuc- $\alpha$ (1-2')-Gal- $\beta$ (1'-1)Oct ( $\alpha$ -precursor) と Fuc- $\beta$ (1-2')-Gal- $\beta$ (1'-1)Oct ( $\beta$ -precursor) のパターンの違いに焦点をあて、四重極イオントラップ質量分析装置の中での衝突誘起解離において起きる現象について理論的に解析した。

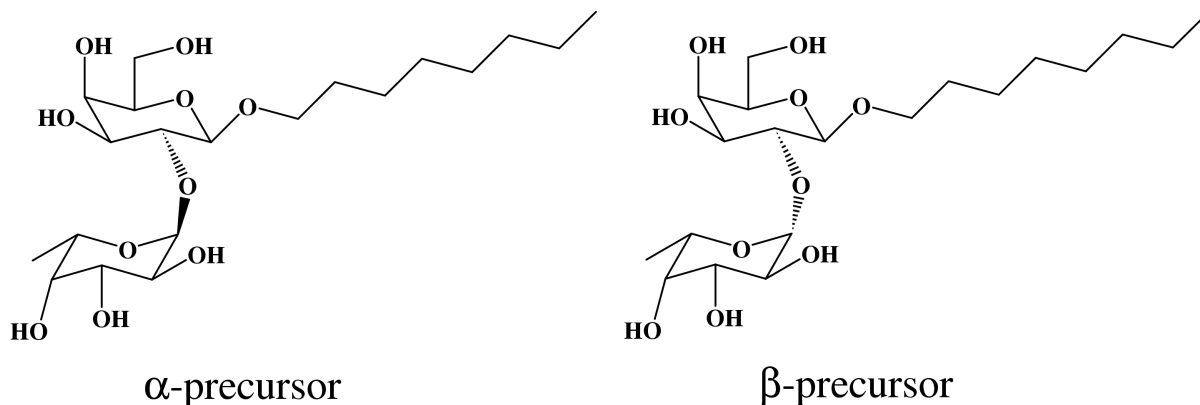


図 1:  $\alpha$ -precursor と  $\beta$ -precursor の構造

実験では衝突誘起解離の際に  $\alpha$ -precursor と  $\beta$ -precursor において2つの特徴的な違いが見られた。(1) $\alpha$ -precursor のほうが  $\beta$ -precursor に比べ、壊れるために必要なエネルギーが小さく、(2) $\beta$ -precursor にしかあらわれない生成物が存在している。

本発表では、遷移状態に焦点を当てながら、こうした違いを量子化学計算を使った解析により説明していく。

参考文献

[1] S. Daikoku, T. Ako, R. Kato, I. Ohtsuka, and O. Kanie, J. Am. Soc. Mass. Spectrom. **18** (2007) 1873.