

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

合成胜肽的金屬離子化 學

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2113-M-029-007-

執行期間：94年08月01日至95年07月31日

執行單位：東海大學化學系

計畫主持人：劉建忠

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95 年 10 月 30 日

## 摘要

本實驗主要是利用三段式四極矩質譜儀，研究氣態下胜肽分子與質子及金屬之間離子-分子反應，並探討反應所形成錯合離子之結構特性及斷裂模式。在質子化胜肽 $[nY+H]^+$ 的串聯質譜實驗中，Gly-Leu、Gly-Ala、Ala-Leu 會丢失 HCOOH 與 H<sub>2</sub>O 的特定訊號，並有胜肽斷裂成單一胺基酸的形式及其胺基酸的骨幹斷裂；而 Leu-Gly、Ala-Gly、Leu-Ala 等胜肽分子，則只有胺基酸的骨幹斷裂。在胜肽與鹼金屬離子鹵化物實驗中，胜肽與 LiCl 所形成的 $[nY+Li]^+$ 錯合離子，經碰撞活化解離所得到的圖譜，都會產生 $[Y_2+H+Li]^+$ 或 $[Y_1+H+OLi]^+$ 胺基酸的訊號；NaCl 所形成的 $[nY+Na]^+$ 錯合離子，則只有少部分產生 $[Y_2+H+Na]^+$ 或 $[Y_1+H+ONa]^+$ 訊號；KCl、RbCl 或 CsI 所形成的 $[Y+K]^+$ 、 $[Y+Rb]^+$ 或 $[Y+Cs]^+$ 錯合離子，只有單純斷裂整個胜肽分子，並沒有骨幹斷裂訊號產生。胜肽與鹼金屬離子鹵化物 MCl 所形成的 $[nY-mH+(m+1)M]^+$ (M: Li or Na)錯合離子，經 CAD 所得到圖譜，主要有 $[Y_2+2M]^+$ 的子離子訊號產生；胜肽與 KCl、RbCl 或 CsI 形成之同類型錯合離子，只單純斷裂整個胜肽分子，並沒有骨幹斷裂訊號產生。

**關鍵詞：**碰撞活化解離、鍵結特性、錯合離子、胜肽、金屬離子

# Abstract

Tandem mass spectrometry was applied for the study of ion-molecular reaction, complex formation, and fragmentation pattern of peptides with metal ions in the gas phase. Results of our collisionally activated dissociation (CAD) experiments indicate that protonated peptides  $[nY+H]^+$  (Y: Gly-Ala, Gly-Leu or Ala-Leu) can lose specific neutral molecules (HCOOH and H<sub>2</sub>O) or dissociate the peptides' backbones to produce their daughter fragment ions. On the other hand, molecules of Leu-Gly, Ala-Gly and Leu-Ala only dissociate the peptides' backbones, without any neutral losses found. In addition,  $[nY+Li]^+$  and  $[nY+Na]^+$  can generate  $[Y_2+H+M]^+$  and  $[Y_1+H+OM]^+$  fragment ions, while  $[nY+K]^+$ ,  $[nY+Rb]^+$  and  $[nY+Cs]^+$  dissociate exclusively to the metal ions K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> or Cs<sup>+</sup> after collisional activation. No fragments corresponding to cleave peptide units are observed. The CAD spectra of polypeptide-polymetal complex ions  $[nY-mH+(m+1)M]^+$  (M:Li or Na) show the formation of  $[Y_2+2M]^+$  fragment ions. For the same type of complex ions with different metal ions (M:K, Rb or Cs), the CAD spectra show the dissociation of the whole peptide molecules without the cleavage of their backbones.

**Keywords :** collisionally activated dissociation, peptide, metal ion, binding characteristics, complex ion

## 前言

近年來質譜儀技術已被廣泛的應用於分析化學、生物化學、藥學及生命科學等研究領域，對於鑑定熱不穩定、微量、高極性及低揮發性的蛋白質或胜肽等生化樣品，具有高解析、高靈敏、高效率等分析特性【1】。本研究計畫利用快速離子撞擊質譜法，研究胜肽化合物，分別與質子和鹼金屬離子，所形成的錯合離子之間的結合特性，包括鍵結位置、鍵結方式與鍵能強弱等，並結合串聯質譜的碰撞活化解離技術，探討這些錯合離子的斷裂模式及鍵結特性。

## 研究目的

金屬離子在生化過程中常扮演著重要角色，對於胺基酸、胜肽或蛋白質和不同金屬離子所形成的錯合物，探討其鍵結位置與結合特性，已引起學者廣泛的研究興趣。本計畫中選擇六種不同的胜肽：Gly-Leu、Leu-Gly、Gly-Ala、Ala-Gly、Ala-Leu 及 Leu-Ala，以探討這些胜肽分子與金屬離子之間的交互作用力，如靜電吸引力(electrostatic force)、氫鍵(hydrogen bonding)、離子對(ion pair)及凡得瓦爾力(van der wassls force)等，對鍵結特性的影響。胜肽分子與金屬離子所形成的錯合離子，利用串聯質譜儀技術，經碰撞活化解離後，藉由所收集的斷裂子離子的質荷比及相對強度圖譜，分析這些胜肽分子與金屬離子間的鍵結及斷裂模式；此外，也進一步比較胜肽分子的結構類似物及側鏈 R 基的差異性，對錯合離子的碰撞活化解離圖譜之影響。

## 文獻探討

利用質譜儀探討金屬離子與胜肽化合物之結合特性，在文獻中較具代表性的研究成果包括：1982 年 William【2】利用快速原子撞擊法研究極性分子及胜肽樣品；1986 年 Russell 等人【3】利用 FAB/MS/MS 研究胜肽與鹼金屬之間的鍵結特性；

Mallis 於 1986、1988 年【3-4】研究具高極性官能基的胜肽、醣類等生化分子，與鹼金屬離子產生鍵結作用，藉由鹼性胺基酸對鹼金屬離子不同的親和力，以探討這些金屬離子的鍵結位置與強度；1990 年 Grese【5】陸續研究一系列的金屬離子和胜肽所形成的 adduct ion 之鍵結特性及斷裂模式；1996 年 Lei【6】利用雷射脫附游離法研究二十種胺基酸結合一價銅離子 ( $\text{Cu}^+$ ) 和一價鐵離子 ( $\text{Fe}^+$ ) 的反應特性；2004 年 Newton【7】利用 ESI/MS/MS 研究氣態下胜肽與鈉離子所形成的錯合離子之鍵結特性及斷裂模式。在這些研究中指出幾個可能的鍵結位置【8-9】，另外，鍵結後所形成的錯合離子，經過碰撞活化解離，通常會有 N-端鍵結或 C-端鍵結的斷裂特性產生。

## 研究方法

本實驗所使用的質譜儀器為英國 Fisons 公司所出產的 VG-Quattro 機型，並具有串聯質譜儀之功能。採用的離子化方式為快速離子撞擊法；進行串聯質譜實驗時，所使用的碰撞氣體為氬氣，source pressure 及 analyser pressure 小於  $2.0 \times 10^{-6}$  mbar、inlet pressure 小於  $3.0 \times 10^{-2}$  mbar、gas cell pressure 大約為  $1.0 \times 10^{-4}$  mbar、probe temperature 為 25-30°C、陽極電位為 11 keV、碰撞能量 (collision energy) 為 100 eV；圖譜收集的方式為子離子掃描 (daughter ion scan)。當樣品被離子化後，在第一段質譜儀中選擇  $[\text{Y}+\text{M}]^+$ 、 $[\text{Y}-\text{H}+2\text{M}]^+$ 、 $[2\text{Y}+\text{M}]^+$ 、 $[2\text{Y}-\text{H}+2\text{M}]^+$  或  $[2\text{Y}-2\text{H}+3\text{M}]^+$  等為母離子進行子離子掃描，經過碰撞活化解離，以探討胜肽與正一價陽離子所形成的錯合離子之鍵結特性與斷裂模式。此子離子掃描常用於鑑定母離子的結構，並瞭解金屬離子的大小與胜肽之間的鍵結關係，及金屬離子最容易鍵結的位置。

## 結果與討論

### 胜肽與鹼金屬離子的錯合反應

將 Gly-Leu、Leu-Gly、Gly-Ala、Ala-Gly、Ala-Leu 及 Leu-Ala 分別與飽和的鹼金屬氯化物(MCl)水溶液，以大約 5:1 的比例充分混合後，經質譜儀偵測所得的一次 MS 質譜圖如圖(一)，發現胜肽單體(Y)會有二個鹼金屬離子的 $[Y-H+2M]^+$ 鍵結訊號；胜肽二聚體有三個鹼金屬離子的 $[2Y-2H+3M]^+$ 鍵結訊號；胜肽三聚體有四個鹼金屬離子的 $[3Y-3H+4M]^+$ 鍵結訊號；每增加一聚體，鹼金屬離子數目也隨之增加，形成 $[nY-mH+(m+1)M]^+$ ( $n=1, 2, 3, \dots$ ； $m=0, 1, 2, 3, \dots$ )的多胜肽多金屬的叢聚離子訊號。

### 錯合離子之 CAD 圖

為瞭解胜肽與鹼金屬離子所形成的叢聚離子之鍵結位置及斷裂模式，選擇以 $[nY-mH+(m+1)M]^+$ ，作為母離子進行 CAD 實驗。

圖(二)(a)為 Gly-Leu 與鋰金屬離子所形成的叢聚錯合離子 $[Y-H+2Li]^+$ ，經碰撞活化解離實驗，所得到的子離子圖譜，因為  $Li^+$ 的離子半徑較小(0.68Å)、電荷密度較大，容易與陰電性強的 O 或 N 原子產生鍵結，形成較複雜的骨幹斷裂訊號，如圖中質荷比  $m/z=87$  的子離子，是母離子 $[Y-H+2Li]^+$ 失去  $C_4H_8$ 與  $LiCOOLi$  所形成的訊號； $[Y_2+2Li]^+$ ( $m/z=144$ )則是母離子斷裂 Gly-Leu 之間的胜鍵(peptide bond)所形成的子離子訊號；另外，也有 $[LiOH+Li]^+$ ( $m/z=31$ )的子離子訊號產生【10】。圖(二)(b)及(c)為二聚體錯合離子 $[2Y-H+2Li]^+$ 及 $[2Y-2H+3Li]^+$ 的 CAD 圖，圖中母離子先進行丟失胜肽分子 Gly-Leu(Y)的裂解反應，形成離子化單體 $[Y-H+Li]^+$ ( $m/z=201$ )的子離子訊號，再產生如圖(二)(a)的斷裂模式。這些叢聚離子所形成的子離子質荷比及其可能的化學結構式，列於表(一)中。比較 Gly-Leu 的結構類似物 Leu-Gly 與鋰金屬離子所形成的叢聚錯合離子 $[nY-mH+(m+1)Li]^+$ 之 CAD 圖，錯合離子 $[Y-H+2Li]^+$ ( $m/z=201$ )主要的斷裂訊號有 $[Y_2+2Li]^+$ ( $m/z=88$ )、 $[Y_2-CO]^+$ ( $m/z=86$ )及 $[Y_2-NH]^+$ ( $m/z=72$ )等；錯合離子 $[2Y-H+2Li]^+$ 及 $[2Y-2H+3Li]^+$ 的

斷裂模式，為母離子丟失胜肽分子 Leu-Gly，形成單體錯合離子，再產生一系列的斷裂；另外，母離子  $[2Y-2H+3Li]^+(m/z=395)$  也會有丟失一個胜肽分子的子離子  $[Y-2H+3Li]^+(m/z=207)$  訊號產生，這可能是因為三個鋰離子都鍵結於同一個胜肽上，而另一個胜肽沒有任何鋰離子的鍵結，造成很單純的胜肽分子丟失。

圖(三)為胜肽分子結構類似物 Ala-Leu 圖(a)、Leu-Ala 圖(b)與鈉離子所形成的錯合離子  $[Y+Na]^+(m/z=225)$  之 CAD 圖。圖(a)Ala-Leu 的錯合離子所產生的主要斷裂訊號，除  $[Na]^+$  之外，可觀察到明顯的  $[Y_1+H+0Na]^+(m/z=112)$  子離子訊號；圖(b)Leu-Ala 的錯合離子，經碰撞活化解離後，也出現如圖(a)相同質荷比的  $m/z=112$  子離子訊號，但兩者結構並不相同，推論圖(b)  $m/z=112$  子離子訊號的結構應為  $[Y_2+H+Na]^+$ ，其斷裂模式如 scheme(一)所示。另外，圖(b)中  $m/z=133$  訊號的出現，可能是實驗中所加入的介質(甘油)所造成的背景干擾。

胜肽與 KCl、RbCl 及 CsI 所形成的  $[nY-mH+(m+1)M]^+(n=1, 2, 3, \dots; m=0, 1, 2, 3, \dots)$  多胜肽多金屬叢聚錯合離子，經碰撞活化解離實驗，所得到的子離子圖譜如圖(四)所示，發現都只有丟失中性的胜肽分子或只產生金屬離子的斷裂訊號，並沒有任何其他子離子出現，因為這些金屬離子的半徑較大、靜電引力弱，容易發生斷裂的現象。另外，由同位素所形成的不同質荷比之錯合離子  $[Y-H+2Rb]^+$  CAD 圖，可進一步探討此錯合離子的結構；鈷金屬的同位素  $Rb^{85}$  及  $Rb^{87}$  所形成的母離子 ( $m/z=357, 359, 361$ )，都有相同的子離子斷裂模式(失去  $[Y-H+Rb]$ )，印證了這幾種母離子都屬於同一類型的錯合離子結構。

### 比較錯合離子的鍵結特性與斷裂模式

由前面的研究結果發現 Li 與 Na 離子對胜肽分子，均有非常強的鍵結能力，可以形成多胜肽多金屬的叢聚錯合離子訊號，當這些錯合離子經過碰撞活化解離的實驗之後，由於  $Li^+$  或  $Na^+$  金屬離子的鍵結能力較強，會造成錯合離子的骨幹斷

裂，產生較複雜的子離子訊號；另一方面，K、Rb、Cs 離子與胜肽分子所形成的錯合離子，在碰撞活化解離的過程中，只單獨地產生金屬離子訊號，而沒有任何胜肽分子骨幹斷裂的情形，這表示胜肽分子和 K、Rb、Cs 離子的鍵結很弱，彼此之間只是利用微弱的靜電引力互相吸引，在碰撞活化解離的實驗中，非常容易解離，相對地，錯合離子欲進行胜肽分子內共價鍵的骨幹結構斷裂，其可能性就大大降低了。

胜肽分子上電負度高的原子(如：O 或 N)，也會影響錯合離子的鍵結特性，因為電負度較高的原子，可利用未共用電子對與金屬離子形成鍵結的強弱與這些原子數的多寡及彼此相鄰近的程度有關。此外，胜肽的分子 OH 基數目的多寡，也會影響錯合離子被金屬離子取代的數目，OH 基數目越多的胜肽，所形成的錯合離子  $[nY-nH+(n+1)M]^+$ ，數目 n 可能就越大，不過，也有少部分的金屬離子會取代  $NH_2$  上的氫，形成  $[(n+1)Y-(n+1)H+(n+2)M]^+$  的錯合離子訊號。

由胜肽分子(Y)與單一鹼金屬離子所形成的  $[Y+M]^+$  錯合離子之 CAD 實驗結果，發現鋰金屬離子所形成  $[Y+Li]^+$  錯合離子會產生斷裂  $[Y_2+H+Li]^+$  與  $[Y_1+H+OLi]^+$  的子離子訊號；由於胜肽殘基的極性差異，Gly-Leu、Gly-Ala 及 Ala-Leu 所產生的  $[Y_2+H+Li]^+$  及  $[Y_1+H+OLi]^+$  子離子訊號之相對強度，比 Leu-Gly、Ala-Gly 及 Leu-Ala 所產生的同類型子離子訊號強。另外，鈉離子所形成的  $[Y+Na]^+$  錯合離子，會有  $[Y_2+H+Na]^+$  與  $[Y_1+H+ONa]^+$  的子離子訊號形成，與鋰金屬的錯合離子結果相似；鉀、銣、鉍離子所形成的錯合離子結合，都只有單純的金屬離子斷裂訊號。

胜肽分子與二個鹼金屬離子所形成的  $[Y-H+2M]^+$  錯合離子，經碰撞活化解離的實驗， $[Y-H+2Li]^+$  錯合離子會產生  $[Y_2+2Li]^+$  的子離子訊號，Ala-Gly 與 Gly-Ala 對鋰離子的親和力較強，並沒有發現  $[LiOH+Li]^+$  的子離子訊號產生，而 Gly-Leu、Leu-Gly、Ala-Leu 及 Leu-Ala 對鋰離子的親和力較弱，則有明顯的  $[LiOH+Li]^+$  的子離子訊號產生； $[Y-H+2Na]^+$  錯合離子形成  $[Y_2+2Na]^+$  與  $[NaOH+Na]^+$  的子離子訊號以

及少許的鈉離子訊號； $[Y-H+2K]^+$ 、 $[Y-H+2Rb]^+$ 、 $[Y-H+2Cs]^+$ 錯合離子只發現金屬離子的斷裂訊號。

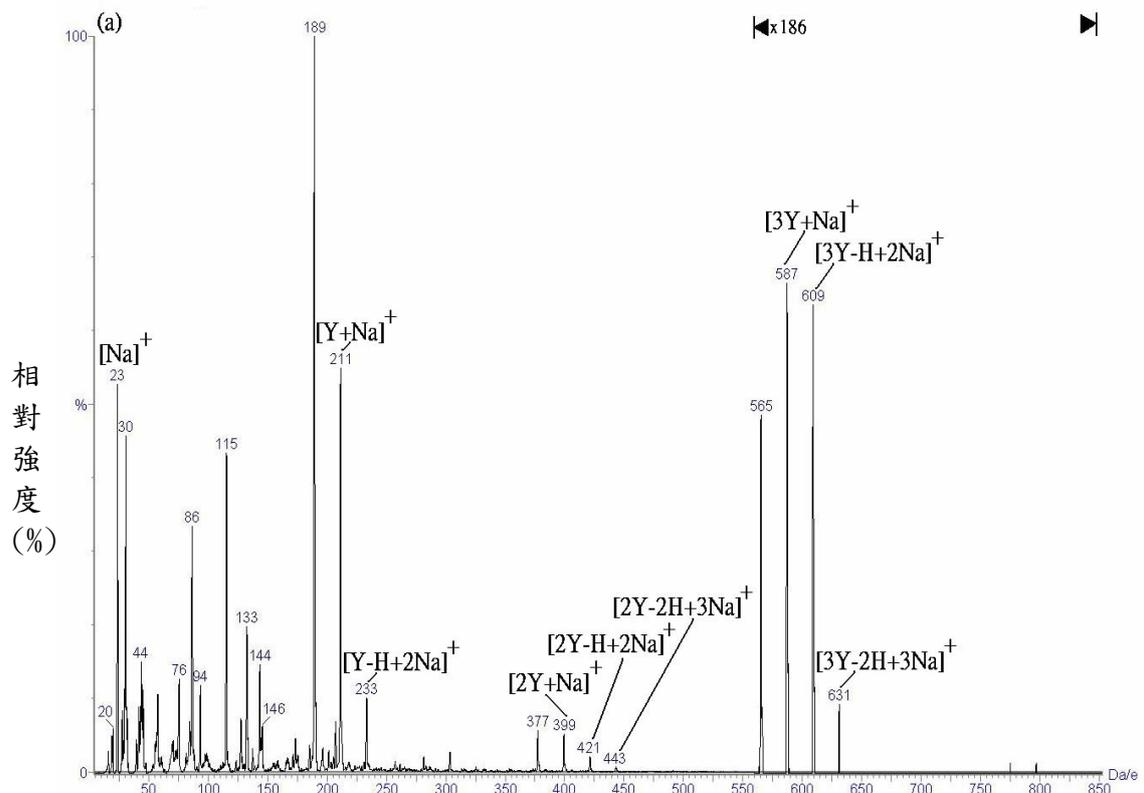
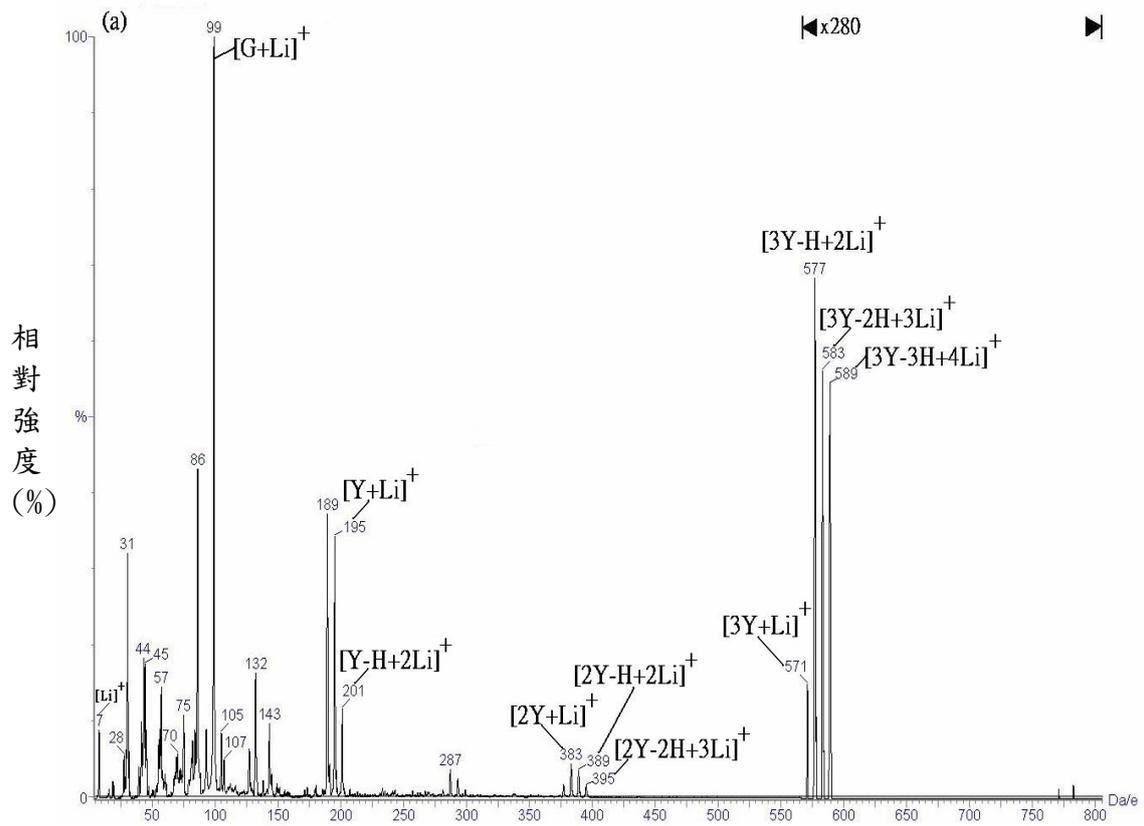
胜肽分子與三個鹼金屬離子所形成的 $[2Y-2H+3M]^+$ 錯合離子，經碰撞活化解離實驗， $[2Y-2H+3Li]^+$ 會產生 $[Y_2+2Li]^+$ 、 $[Y-H+2Li]^+$ 與 $[Y-H+3Li]^+$ 的子離子訊號，其中 $[Y-2H+3Li]^+$ 訊號的產生，可能是因鋰離子取代  $NH_2$  上的氫所致； $[2Y-2H+3Na]^+$ 錯合離子所產生的子離子訊號，主要為 $[Y-H+2Na]^+$ 與 $[Na]^+$ ，只有少部分會產生 $[Y_2+2Na]^+$ 與 $[NaOH+Na]^+$ 等訊號； $[2Y-2H+3K]^+$ 、 $[2Y-2H+3Rb]^+$ 及 $[2Y-2H+3Cs]^+$ 錯合離子，只有形成金屬離子的訊號，因為這些金屬離子的半徑較大、靜電引力弱，容易產生斷裂。

## 結論

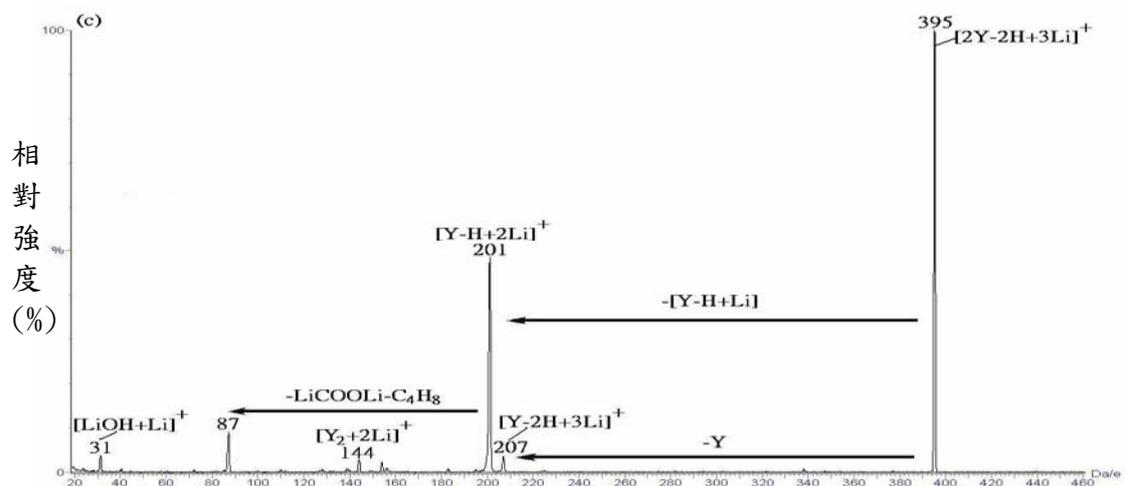
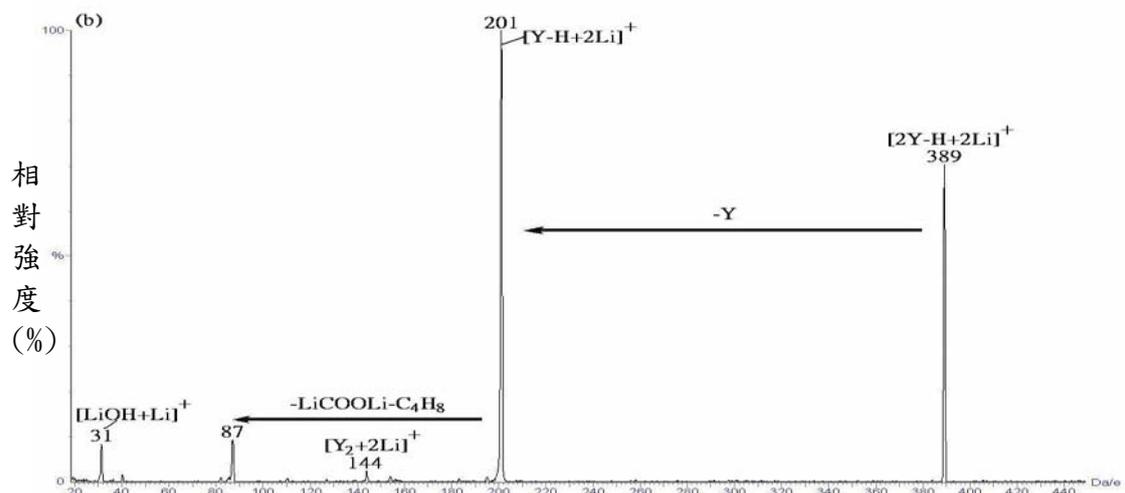
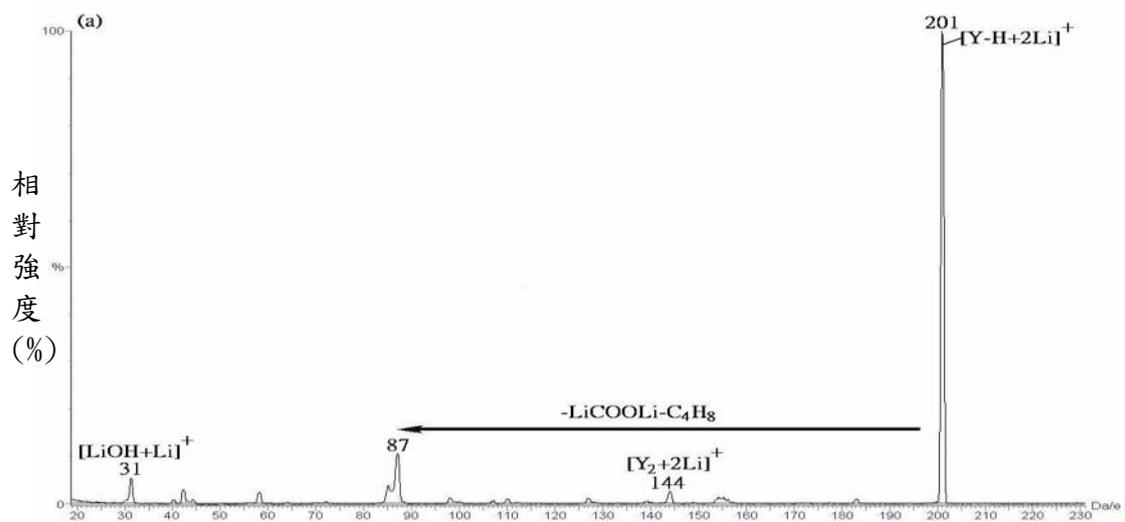
胜肽與鹼金屬離子會有多胜肽多金屬的鍵結形式出現，而這些訊號的產生可能是因為胜肽 C-端上的 OH 基，容易被金屬離子(M)取代成 O-M 有關。由胜肽與鹼金屬離子所形成的錯合離子 $[Y+Li]^+$ 之 CAD 圖中發現，胜肽對鹼金屬離子親和力大小依順為 Gly>Ala>Leu；另外，錯合離子 $[2Y-2H+3Li]^+$ 會有丟失一個胜肽分子的子離子訊號 $[Y-2H+3Li]^+$ 產生，這可能是因為在此錯合離子中，三個  $Li^+$  離子都鍵結在同一個胜肽上，而另一個胜肽沒有任何  $Li^+$  離子的鍵結，造成只丟失此胜肽分子的斷裂現象。比較胜肽與鹼金屬離子的鍵結特性之差異 CAD 實驗中，發現胜肽與  $Li^+$  及  $Na^+$  所形成的錯合離子，經碰撞活化解離後，主要產生的斷裂都發生在 C-端之殘基上，而 N-端殘基之斷裂情形，則較少發生，另外，也會有其他類型的子離子斷裂訊號出現；胜肽與  $K^+$ 、 $Rb^+$  及  $Cs^+$  所形成的錯合離子，只有單純地產生金屬離子的斷裂訊號，沒有其他的子離子訊號出現。本計畫探討胜肽與鹼金屬離子的結合特性，將有助於未來應用於研究巨大的蛋白質生物物質與金屬離子之間的作用力，進而瞭解金屬離子在人體或生化現象中所扮演的角色。

## 参考文献

1. Saraswathi, M.; Miller, J. M. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1996**, 7, 42.
2. Williams, D. H.; Bradley, C. V.; Santikarn, S.; Bojesen, G. *Biochem. J.* **1982**, 201, 105.
3. Mallis, L. M.; Russell, D. H. *Anal. Chem.* **1986**, 58, 1076.
4. Russell, D. H.; McGlohon, E. S.; Mallis, L. M. *Anal. Chem.* **1988**, 60, 1818.
5. Grese, R. P.; Gross, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5098.
6. Lei, Q. P.; Amster, I. J. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1996**, 7, 722.
7. Newton, K. A.; McLuckey, S. A. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2004**, 15, 607.
8. Morgan, D. G.; Bursey, M. M. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1995**, 30, 473.
9. Tessch, L. M.; Adams, J. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1991**, 113, 812.
10. Summerfield, S. G.; Dale, V. C. M.; Jennings, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10093.



圖(一)、Gly-Leu 與(a)LiCl ; (b)NaCl 進行錯合反應之一次質譜圖

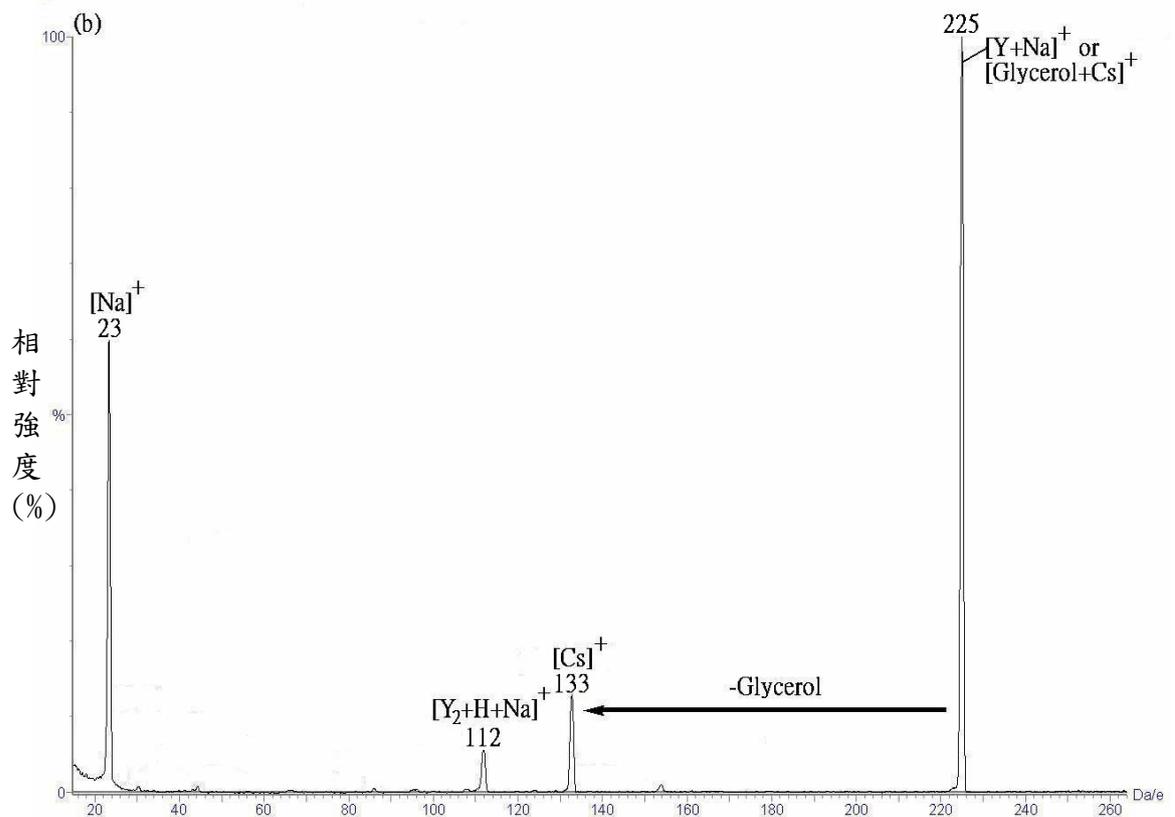
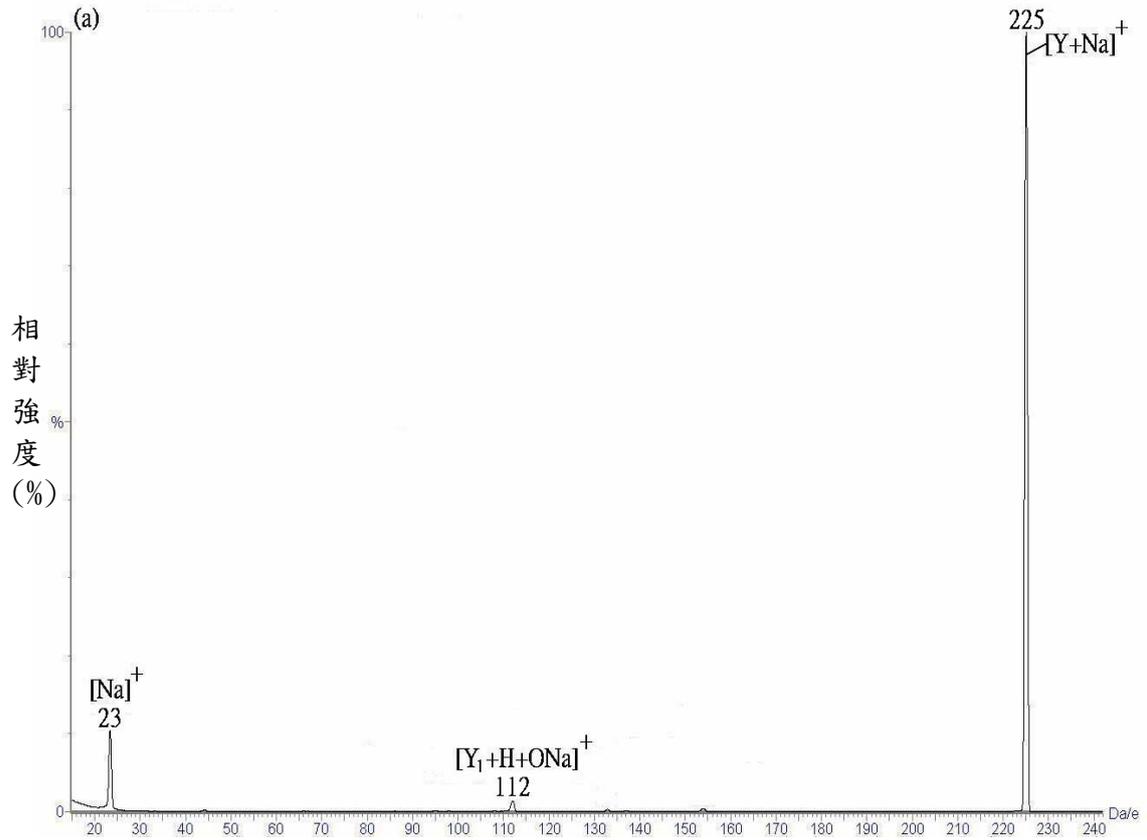


圖(二)、胜肽 Gly-Leu(Y)與鋰離子所形成的叢聚離子  
 $[nY-mH+(m+1)Li]^+$ 之CAD圖譜 (a) $[Y-H+2Li]^+$ ( $n=1$ 、 $m=1$ )  
 (b) $[2Y-H+2Li]^+$ ( $n=2$ 、 $m=1$ )； (c) $[2Y-2H+3Li]^+$ ( $n=2$ 、 $m=2$ )

Peptide (M.W.)	$[nY-mH+(m+1)Li]^+$ (m/z)	Fragment ion (m/z)
Gly-Leu (188)	n=1 ; m=0 $[Y+Li]^+$ (195)	$[Y_2+H+Li]^+$ (138)
		$[Y_1+H+OLi]^+$ (82)
		$[CH_2NH_2]^+$ (30)
	n=1 ; m=1 $[Y-H+2Li]^+$ (201)	$[Y_2+2Li]^+$ (144)
		$[Y-H+2Li]^+-R_2-LiCOOLi$ (87)
		$[LiOH+Li]^+$ (31)
2(Gly-Leu) (377)	n=2 ; m=0 $[2Y+Li]^+$ (383)	$[Y+Li]^+$ (195)
		$[Y_2+H+Li]^+$ (138)
		$[Y_1+H+OLi]^+$ (82)
		$[CH_2NH_2]^+$ (30)
	n=2 ; m=1 $[2Y-H+2Li]^+$ (389)	$[Y-H+2Li]^+$ (201)
		$[Y_2+2Li]^+$ (144)
		$[Y-H+2Li]^+-R_2-LiCOOLi$ (87)
		$[LiOH+Li]^+$ (31)
	n=2 ; m=2 $[2Y-2H+3Li]^+$ (395)	$[Y-2H+3Li]^+$ (207)
		$[Y-H+2Li]^+$ (201)
		$[Y_2+2Li]^+$ (144)
		$[Y-H+2Li]^+-R_2-LiCOOLi$ (87)
3(Gly-Leu) (565)	n=3 ; m=0 $[3Y+Li]^+$ (571)	$[2Y+Li]^+$ (383)
		$[Y+Li]^+$ (195)
	n=3 ; m=1 $[3Y-H+2Li]^+$ (577)	$[2Y-H+2Li]^+$ (389)
		$[Y-H+2Li]^+$ (201)
	n=3 ; m=2 $[3Y-2H+3Li]^+$ (583)	$[2Y-2H+3Li]^+$ (395)
		$[Y-H+2Li]^+$ (201)
	n=3 ; m=3 $[3Y-2H+4Li]^+$ (589)	$[2Y-2H+3Li]^+$ (395)
		$[Y-2H+3Li]^+$ (207)
		$[Y-H+2Li]^+$ (201)
		$[Y-H+2Li]^+-R_2-LiCOOLi$ (87)
		$[LiOH+Li]^+$ (31)

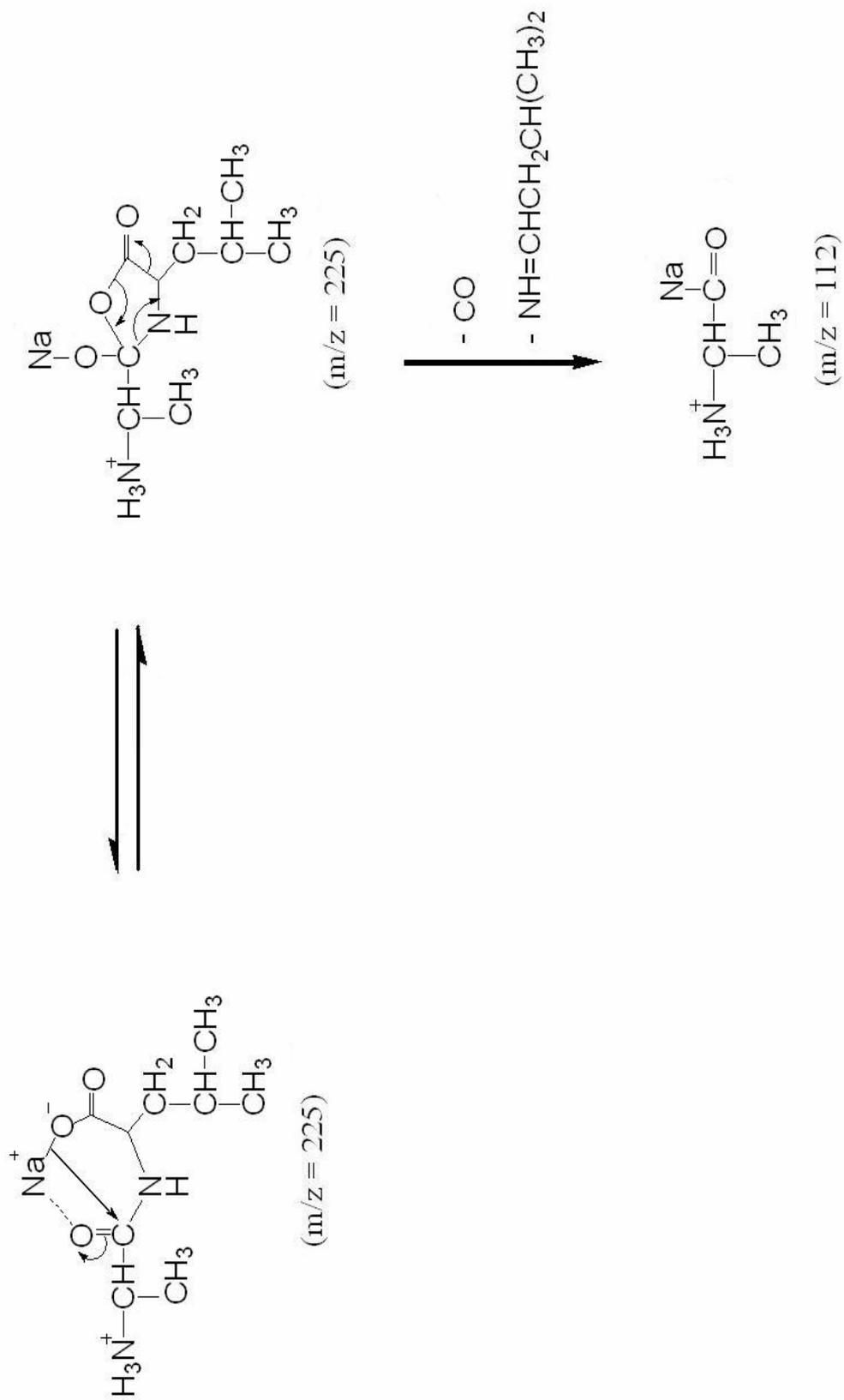
表(一)、Gly-Leu(Y)與 LiCl 所形成的錯合離子 $[nY-mH+(m+1)Li]^+$ 之 CAD 斷裂訊號

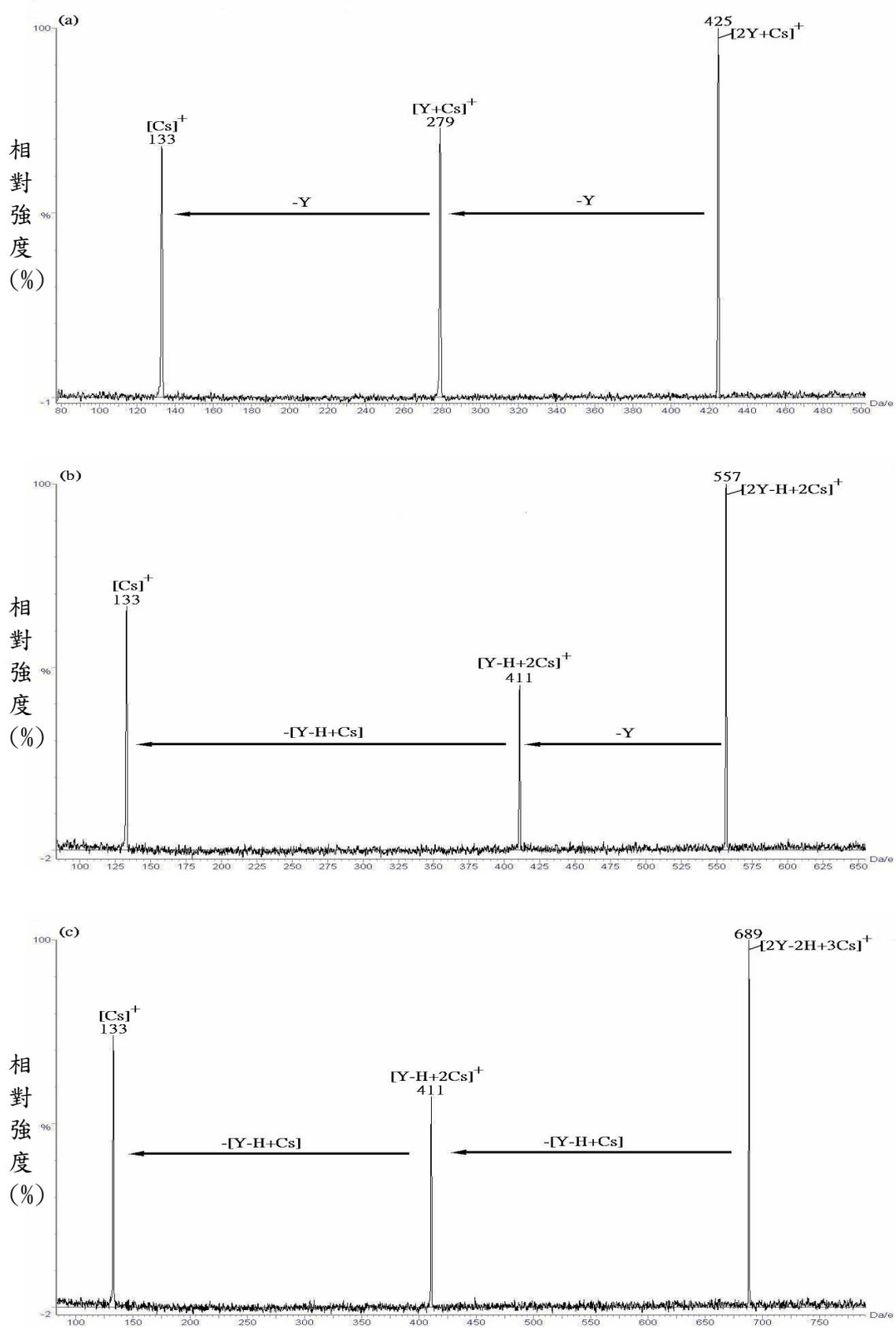
註: Y=Gly-Leu ;  $Y_1$ =Gly ;  $Y_2$ =Leu ;  $R_1$  and  $R_2$ =the side chain of Gly and Leu 。



圖(三)、錯合離子  $[Y+Na]^+$  之 CAD 圖譜(a)Y=Ala-Leu ; (b)Y=Leu-Ala

Scheme (一)、胜肽 Ala-Leu 與鈉離子所形成錯合離子之斷裂模式





圖(四)、胜肽 Gly-Ala(Y)與銫離子所形成的叢聚離子  $[nY-mH+(m+1)Cs]^+$  之 CAD 圖譜 (a)  $[2Y+Cs]^+$  ( $n=2$ 、 $m=0$ )；(b)  $[2Y-H+2Cs]^+$  ( $n=2$ 、 $m=1$ )；(c)  $[2Y-2H+3Cs]^+$  ( $n=2$ 、 $m=2$ )

## 計畫成果自評

本研究計畫依原設定之工作項目，順利執行完畢，相關的研究成果，已著手撰寫成英文論文格式，將投稿於國外分析化學質譜儀領域的學術期刊。