

В. Г. Манусаджян, А. М. Зякун, А. В. Чувилин, Я. М. Варшавский

Применение масс-спектрометрического метода к изучению производных аминокислот и коротких пептидов.

II. Масс-спектрометрический анализ этиловых эфиров N-ацилпептидов

В предыдущей работе [1] были изучены масс-спектры этиловых и амиловых эфиров некоторых N-ациламинокислот. Настоящее исследование посвящено масс-спектрометрическому анализу этиловых эфиров N-ацилпептидов. Основная цель, которую мы ставили перед собой, сводилась к получению масс-спектров исследуемых веществ и интерпретации отдельных пиков с тем, чтобы выяснить возможности определения первичной структуры в исходных пептидах, т. е. порядок чередования аминокислотных остатков. Изучение масс-спектров этих соединений представляло интерес также и потому, что в литературе до настоящего времени отсутствуют данные о характере распада указанных производных пептидов в условиях масс-спектрометра.

Экспериментальная часть

Изучались этиловые эфиры N-ацетильных производных следующих ди- и трипептидов: глицил-глицина, глицил-D,L-аланина, глицил-D,L-серина, глицил-D,L-фенилаланина, глицил-D,L-лейцина, глицил-L-пролина, D,L-аланил-глицил-глицина и глицил-L-лейцил-D,L-валина. Методика получения исследуемых соединений и их ИК-спектры описаны в работе [2].

Масс-спектры были получены на приборе МИ-1305 по методике, описанной в [1], а также на масс-спектрометре МХ-1303. Масс-спектры, полученные на обоих приборах, практически не отличались друг от друга. Температура системы напуска поддерживалась равной 200°C. В целях контроля масс-спектры каждого образца снимали несколько раз.

При введении анализируемого вещества в масс-спектрометр наблюдается эффект памяти, обусловленный тем, что молекулы вводимого вещества вытесняют адсорбированные на стенках прибора молекулы предыдущих веществ. Для устранения этого эффекта систему напуска в течение 1 часа промывали анализируемым веществом. В качестве иллюстрации на рисунке 1 показан масс-спектр этилового эфира N-ацетил-глицил-D,L-фенилаланина сразу же после впуска (1а) и спустя

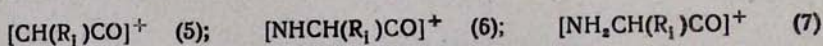
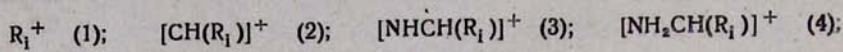
один час (16). Легко видеть, что ряд пиков в масс-спектрах, принадлежащих предыдущему веществу, исчезает после промывки.

Относительная интенсивность отдельных пиков в масс-спектрах воспроизводится с точностью до 5%. Однако для некоторых наименее устойчивых пиков различие в относительной интенсивности пиков в отдельных масс-спектрах может достигать 10–20%. При изменении ионизирующего напряжения от 24 до 40 в. наблюдается значительное изменение относительной интенсивности пиков. На рисунке 2 в качестве примера показаны масс-спектры этилового эфира N-ацетил-глицил-глицина, полученные при напряжениях 24 (2а) и 40 в. (2б). При соблюдении постоянства ионизирующего напряжения и температуры удается получить воспроизводимые масс-спектры.

Результаты и их обсуждение

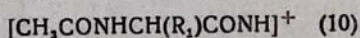
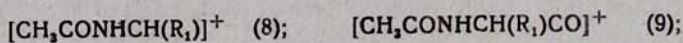
Полученные масс-спектры изображены на рисунках 1–8. Наиболее интенсивные пики приведены в таблице 1.

При распаде молекул исследуемых соединений, общая формула которых имеет вид: $\text{CH}_3\text{CONHCH}(\text{R}_1)\text{CONHCH}(\text{R}_2)\text{COOC}_2\text{H}_5$, образуется большое число различных ионов. Ниже приведены те из них, которые могут характеризовать аминокислотные остатки в исходных пептидах:

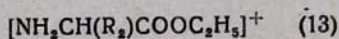
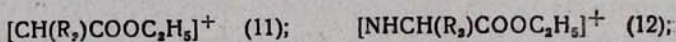


Как показывают полученные нами данные, высокой интенсивностью характеризуются пики, отвечающие ионам (1), (2), (4) и (7).

Для характеристики положения аминокислотного остатка в исходном пептиде могут служить только ионы, содержащие боковую и концевую группы. Для N-конца этими ионами являются:

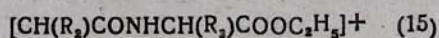
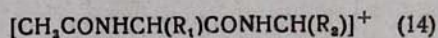


а для C-конца ионы:



Как показывают полученные данные, высокая интенсивность характерна для пика, отвечающего иону (8); несколько менее интенсивны пики, соответствующие ионам (9) и (13); остальные пики характеризуются слабой интенсивностью.

Для идентификации положения средней аминокислоты в трипептиде характеристическими являются ионы:



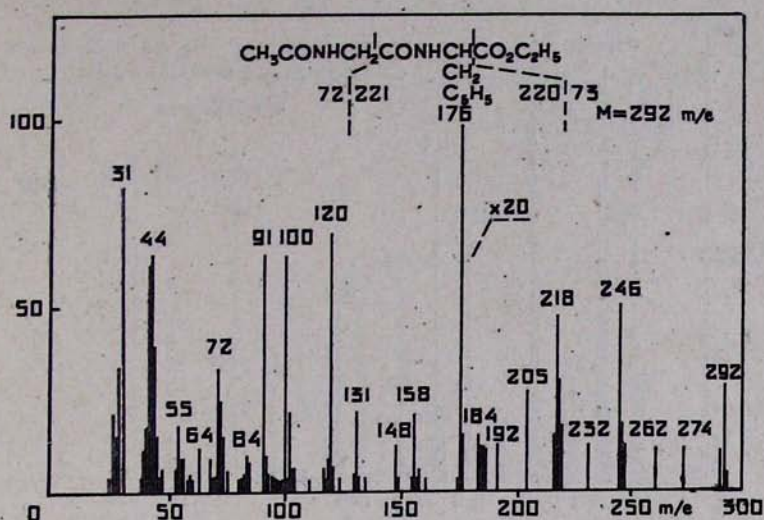


Рис. 1а. Масс-спектр этилового эфира N-ацетил-глицил-D,L-фенил-аланина ($U_{\text{и}} = 30$ в; $t = 200^\circ$).

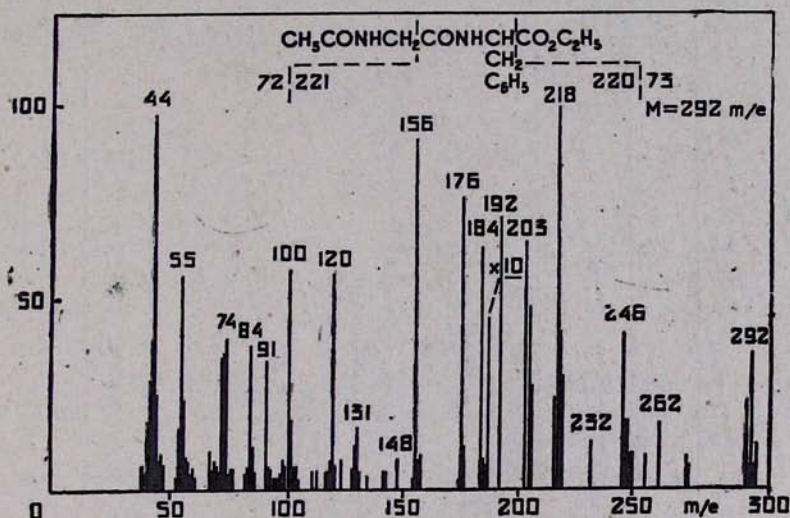


Рис. 1б. Масс-спектр этилового эфира N-ацетил-глицил-D,L-фенил-аланина ($U_{\text{и}} = 30$ в; $t = 200^\circ$; спектр снят спустя 1 час после получения первого спектра; рис. 1а).

Как показывает опыт, наиболее устойчивым является ион (14), образующийся при распаде исходной молекулы по C—C-связи, расположенной в α -положении по отношению к азоту (α C—C).

Наиболее интенсивные пики в масс-спектрах лежат в области 30—60 м/е. Эти пики соответствуют стабильным ионам, образующимся в результате перегруппировки первичных ионов и отщепления от них отдельных осколков, в основном молекул водорода, воды, этанола и кетена. Образующаяся при этом двойная связь стабилизирует соответствующий ион.

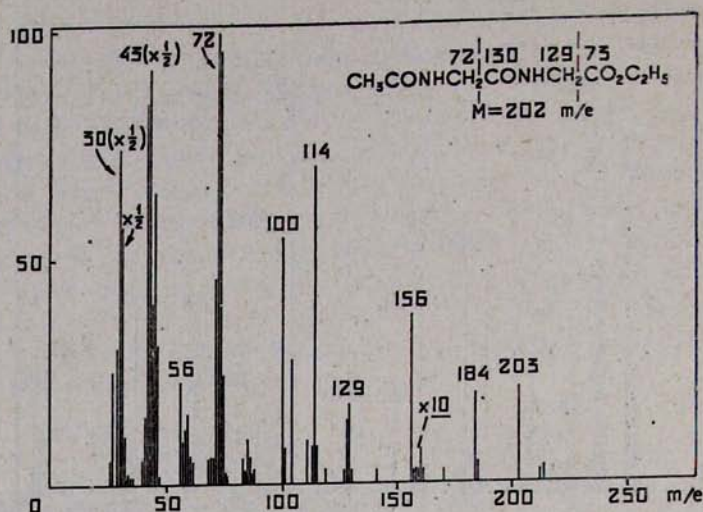


Рис. 2а. Масс-спектр этилового эфира N-ацетил-глицил-глицина. ($U_{\text{и}} = 24$ в; $t = 200^\circ$).

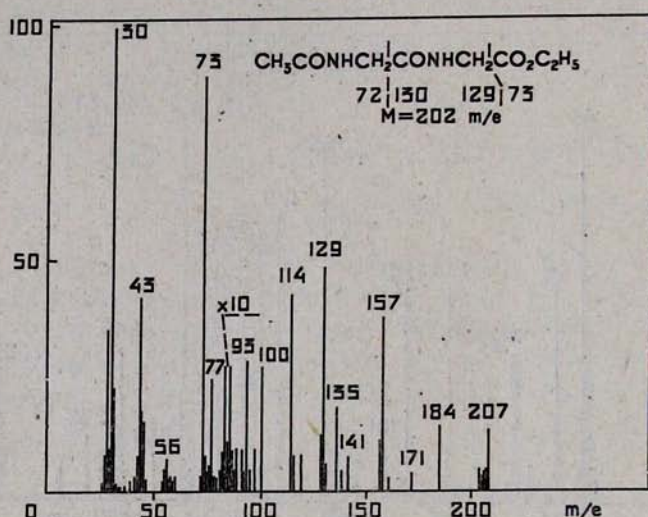


Рис. 26. Масс-спектр этилового эфира N-ацетил-глицил-глицина ($U_{\text{и}} = 40$ в; $t = 200^\circ$).

Этиловый эфир N-ацетил-глицил-глицина (рис. 2) является производным простейшего дипептида и содержит остов, характерный для всех дипептидов. Поэтому большинство пиков, наблюдаемых в его масс-спектре, появляется также в масс-спектрах производных всех других дипептидов в результате отщепления боковых групп. Двум характерным ионам 72^+ и 129^+ соответствуют интенсивные пики. При увеличении ионизирующего напряжения увеличиваются интенсивности пиков 73 и 129, получаемых вследствие расщепления второй α C—C-связи (рис. 26). Положительный заряд стабилизируется преимущественно на N-концевом осколке. Наибольшую интенсивность

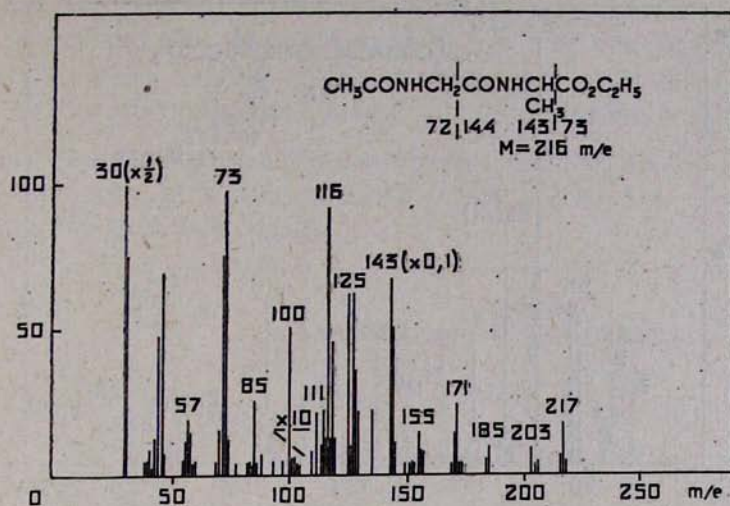


Рис. 3. Масс-спектр этилового эфира N-ацетил-глицил-D,L-аланина ($U_{и} = 35$ в; $t = 200^\circ$).

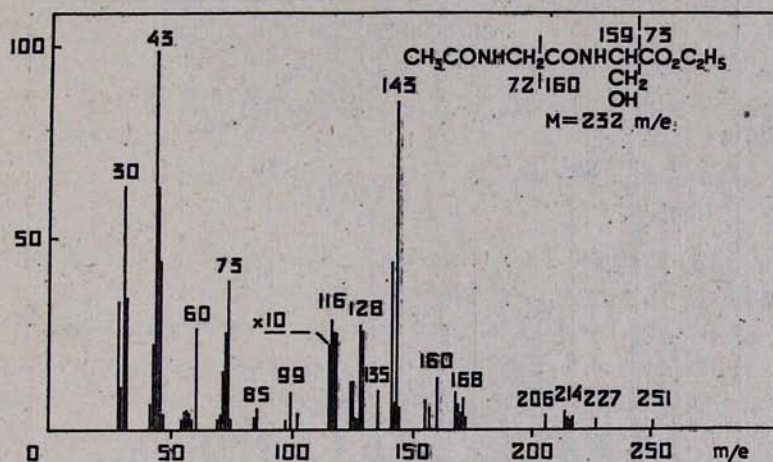
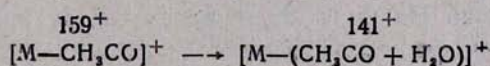
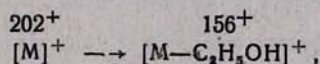
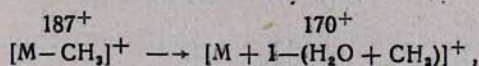


Рис. 4. Масс-спектр этилового эфира N-ацетил-глицил-D,L-серина ($U_{и} = 35$ в; $t = 200^\circ$).

имеют пики 30^+ ($\text{NH}_2=\text{CH}_2$) и 43^+ (CH_3CO^+). Ионы 141^+ , 156^+ , 170^+ образуются в результате реакций, которые типичны для всех изученных соединений*:



* Здесь и далее вместо „ион с m/e X“ пишется „ X^+ “.

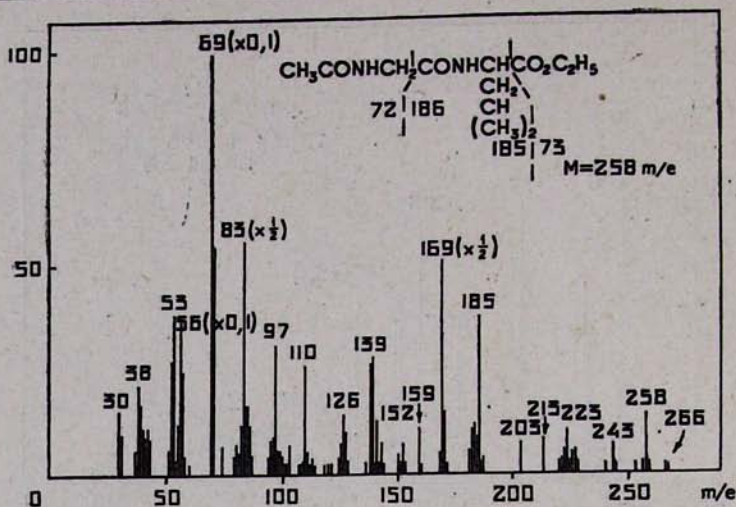


Рис. 5. Масс-спектр этилового эфира N-ацетил-глицил-D,L-лейцина ($U_n = 30$ в; $t = 200^\circ$).

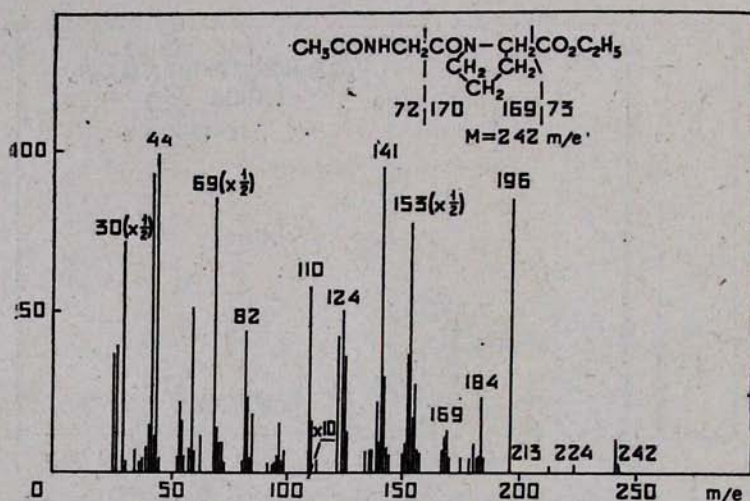
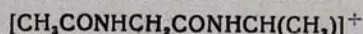


Рис. 6. Масс-спектр этилового эфира N-ацетил-глицил-L-пролина ($U_n = 30$ в; $t = 200^\circ$).

Этиловый эфир N-ацетил-глицил-D,L-аланина (рис. 3). Хорошо стабилизирован осколок с массовым числом 143:



Пик 72 имеет среднюю относительную интенсивность. Ион, соответствующий пику 171, образуется, вероятно, при рассеении —C—O—

сложноэфирной связи. Наличие его в масс-спектре производного глицил-глицина (рис. 2) свидетельствует о том, что этот ион образуется из остова молекулы в результате отщепления боковой группы аланина. Пик 116 отсутствует в спектре производного глицил-глицина,

тогда как пик 85 наблюдается в этом спектре. Следовательно, пик 85 также, как и пик 171, происходит из остова этих молекул. Возможно, что он образуется из иона 100^+ . Группа пиков в области 50–60 сходна с соответствующими пиками в спектре эфира N-ацил-глицил-глицина. Пик 44 должен соответствовать ион $[H_2N=CH-CH_3]^+$, который присутствует в масс-спектрах этиловых эфиров как N-ацил-аланина, так и аланина [3,4].

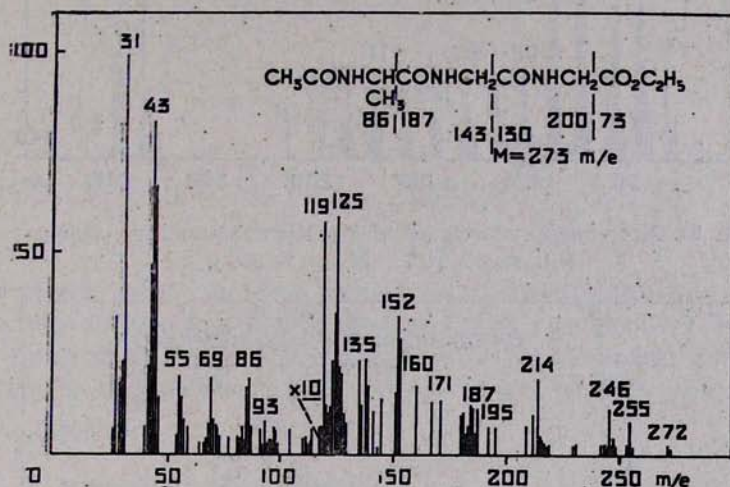
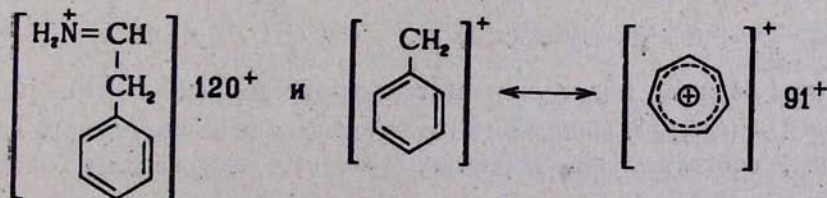


Рис. 7. Масс-спектр этилового эфира N-ацетил-D,L-аланил-глицил-глицина ($U_a = 24$ в; $t = 200^\circ$).

Этиловый эфир N-ацетил-глицил-D,L-серина (рис. 4). Масс-спектр очень похож на спектр производного глицил-D,L-аланина (рис. 3). Пик 72 имеет среднюю интенсивность, а пик 159 отсутствует. Молекулярный ион не наблюдается. Пик 214 соответствует ион $(M-H_2O)^+$. Это свидетельствует о легкости отщепления гидроксильной группы из боковой группы серина. Характерными являются пики 160 и 60. Пик 143 интерпретируется как аналогичный пик в спектре производного глицил-D,L-аланина.

Этиловый эфир N-ацетил-глицил-D,L-фенилаланина (рис. 1). В масс-спектре проявляются оба характерных пика 72 и 200. Хорошо стабилизирован ион $218^+ = (220-2H)^+$. Ион 176^+ , возможно, образуется из иона 177^+ в результате отщепления атома водорода. Двум пикам 120 и 91 соответствуют ионы:



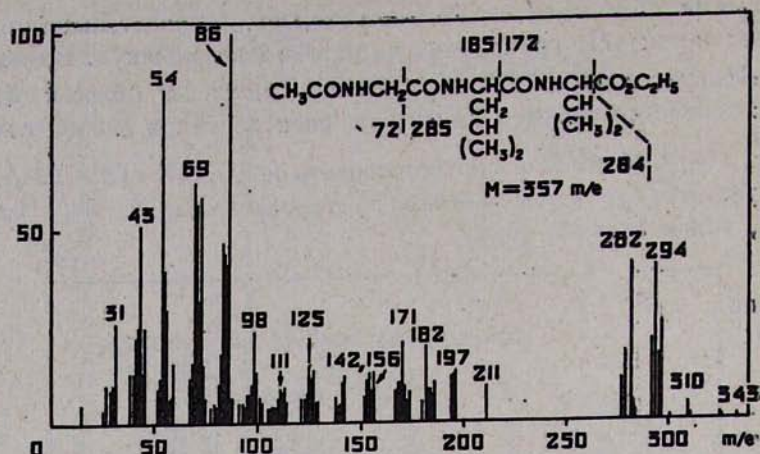


Рис. 8а. Масс-спектр этилового эфира N-ацетил-глицил-L-лейцил-D,L-валина ($U_H = 24$ в; $t = 200^\circ$).

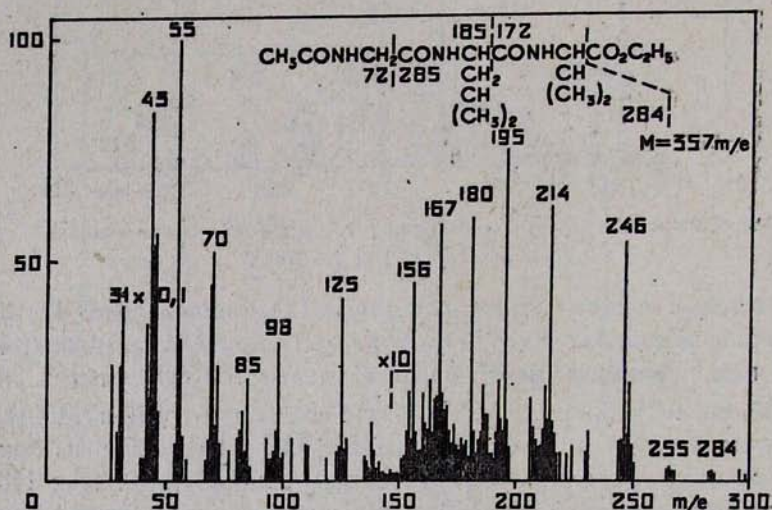
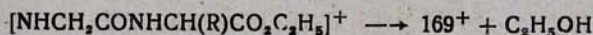


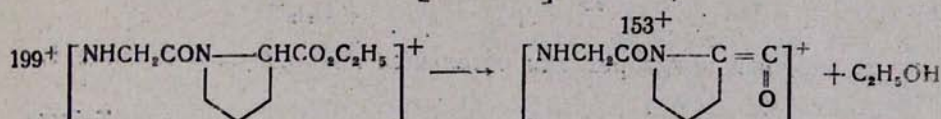
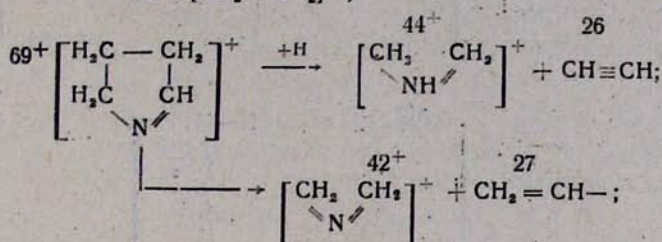
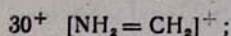
Рис. 8б. Масс-спектр этилового эфира N-ацетил-глицил-L-лейцил-D,L-валина ($U_H = 40$ в; $t = 200^\circ$).

Этиловый эфир N-ацетил-глицил-D,L-лейцина (рис. 5). Характерный пик 72 отсутствует. Пик 185 довольно интенсивный. Молекулярный ион стабилизирован. Ион 169^+ образуется, вероятно, из осколка:

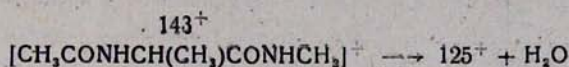


Пики 56 и 69 могут соответствовать ионам $(\text{R}-\text{H})^+$ и $[\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2]^+$. Пики 38 и 83, отсутствующие в предыдущих масс-спектрах, соответствуют, вероятно, осколку, содержащему боковую группу.

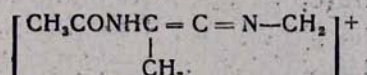
Этиловый эфир N-ацетил-глицил-L-пролина (рис. 6). Характерные пики 72 и 169 имеют слабую интенсивность. Три наиболее интенсивных пика 30, 69 и 153, возможно, соответствуют ионам:



Этиловый эфир N-ацил-D,L-аланил-глицил-глицина (рис. 7). Хорошо стабилизирован ион, характеризующий положение аланина на N-конце трипептида. Наиболее интенсивный из высокомолекулярных пиков пик 125 соответствует, вероятно, иону, образуемому при реакции:

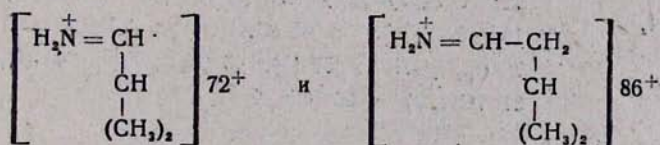


Пик 125 соответствует, по-видимому, ион:

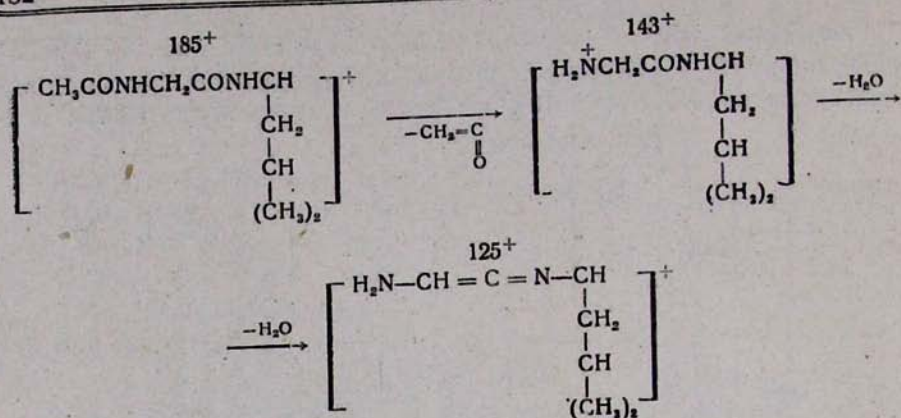


Интерпретация остальных пиков дана в таблице 1.

Этиловый эфир N-ацетил-глицил-L-лейцил-D,L-валина (рис. 8). Характерные пики 72, 185 и 284 имеют среднюю интенсивность. Наиболее тяжелый характеристический ион 284^+ стабилизируется отщеплением молекулы водорода. Пикам 72 и 86 соответствуют, вероятно, ионы:



Пик 294 соответствует ион, образующийся из осколка 312^+ при потере молекулы воды. Распад по N—C-связи у второго аминокислотного остатка с последующим отщеплением молекулы этанола дает ион $196^+ = 242^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Распад по третьей пептидной связи и стабилизация положительного заряда на N-конце после отщепления H_2O дает ион $195^+ = 213^+ - \text{H}_2\text{O}$. Пик 167 образуется, вероятно, при отщеплении H_2O от характеристического иона $167^+ = 185^+ - \text{H}_2\text{O}$. Ион 125^+ может образоваться при двойной перегруппировке иона 185^+ :



Возможная интерпретация остальных пиков дана в таблице 1.

Таблица 1

Основные пики в масс-спектрах этиловых эфиров N-ацетилдипептидов
 $\text{CH}_3\text{CONHCH}(\text{R}_1)\text{CONHCH}(\text{R}_2)\text{COOC}_2\text{H}_5$
 и N-ацетилтрипептидов
 $\text{CH}_3\text{CONHCH}(\text{R}_1)\text{CONHCH}(\text{R}_2)\text{CONHCH}(\text{R}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$

Этиловые эфиры	Основные пики в единицах m/e и предполагаемые ионы
Ац-глицил-глицина $\text{M}=\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ $\text{R}_{1,2}=-\text{H}$	203 ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2$) ⁺ ; 185 ($\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2$) ⁺ ; 184 ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$) ⁺ ; 170 ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$) ⁺ ; 160 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$) ⁺ ; 159 ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2$) ⁺ ; 157 ($\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$) ⁺ ; 156 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$) ⁺ ; 141 ($\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$) ⁺ ; 130 ($\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$) ⁺ ; 129 ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$) ⁺ ; 128 ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$) ⁺ ; 114 (?); 104 ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}$) ⁺ ; 100 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$) ⁺ ; 85 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$) ⁺ ; 73 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$) ⁺ ; 72 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{ON}$) ⁺ ; 43 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$) ⁺ ; 30 (CH_4N) ⁺
Ац-глицил-D,L-аланина $\text{M}=\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ $\text{R}_1=-\text{H}$ $\text{R}_2=-\text{CH}_3$	217 ($\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_2$) ⁺ ; 216 (M) ⁺ ; 203 ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2$) ⁺ ; 185 ($\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2$) ⁺ ; 171 ($\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2$) ⁺ ; 155 ($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2$) ⁺ ; 127 ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$) ⁺ ; 125 ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$) ⁺ ; 116 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}$) ⁺ ; 100 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$) ⁺ ; 85 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$) ⁺ ; 73 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$) ⁺ ; 72 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{ON}$) ⁺ ; 57 (?); 46 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) ⁺ ; 44 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{N}$) ⁺ ; 31 (CH_3O) ⁺ ; 30 (CH_4N) ⁺
Ац-глицил-D,L-серина $\text{M}=\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2$ $\text{R}_1=-\text{H}$ $\text{R}_2=\text{CH}_2\text{OH}$	251 (?); 215 ($\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2$) ⁺ ; 214 ($\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$) ⁺ ; 169 ($\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2$) ⁺ ; 168 ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$) ⁺ ; 143 ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2$) ⁺ ; 129 ($\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$) ⁺ ; 117 ($\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3$) ⁺ ; 116 ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$) ⁺ ; ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}$) ⁺ ; 115 ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3$) ⁺ ; ($\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$) ⁺ ; 85 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$) ⁺ ; 73 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$) ⁺ ; 72 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{ON}$) ⁺ ; 60 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{ON}$) ⁺ ; 45 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) ⁺ ; 44 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) ⁺ ; 43 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$) ⁺ ; 31 (CH_3O) ⁺ ; 30 (CH_4N) ⁺

Продолжение таблицы I

Этиловые эфиры	Основные пики в единицах m/e и предполагаемые ионы
Ац-глицил-D,L-фенилаланина $M = C_{15}H_{20}O_4N_2$ $R_1 = -H$ $R_2 = -CH_2C_6H_5$	293 (M+1) ⁺ ; 292 (M) ⁺ ; 274 (C ₁₅ H ₁₈ O ₃ N ₂) ⁺ ; 262 (C ₁₃ H ₁₃ O ₄ N ₂) ⁺ ; 245 (C ₁₃ H ₁₅ O ₃ N ₂) ⁺ ; 232 (C ₁₃ H ₁₆ O ₂ N ₂) ⁺ ; 220 (C ₁₂ H ₁₄ O ₃ N) ⁺ ; 219 (C ₁₂ H ₁₅ O ₂ N ₂) ⁺ ; 218 (C ₁₂ H ₁₄ O ₂ N ₂) ⁺ ; (C ₁₂ H ₁₂ O ₃ N) ⁺ ; 192 (C ₁₁ H ₁₄ O ₂ N) ⁺ ; 185 (C ₉ H ₁₃ O ₃ N ₂) ⁺ ; 184 (C ₉ H ₁₂ O ₃ N ₂) ⁺ ; 176 (C ₁₁ H ₁₂ O ₂) ⁺ ; 156 (C ₆ H ₅ O ₃ N ₂) ⁺ ; 120 (C ₅ H ₁₀ N) ⁺ ; 100 (C ₄ H ₆ O ₂ N) ⁺ ; 91 (C ₇ H ₇) ⁺ ; 73 (C ₃ H ₅ O ₂) ⁺ ; 72 (C ₃ H ₅ ON) ⁺ ; 64 (C ₅ H ₄) ⁺ ; 43 (C ₂ H ₃ O) ⁺ ; 31 (CH ₃ O) ⁺ ; 30 (CH ₄ N) ⁺
Ац-глицил-D,L-лейцина $M = C_{12}H_{22}O_4N_2$ $R_1 = -H$ $R_2 = -CH_2CH(CH_3)_2$	259 (M+1) ⁺ ; 258 (M) ⁺ ; 243 (C ₁₁ H ₁₉ O ₄ N ₂) ⁺ ; 240 (C ₁₂ H ₂₀ O ₃ N ₂) ⁺ ; 228 (C ₁₀ H ₁₆ O ₄ N ₂) ⁺ ; 225 (C ₁₁ H ₁₇ O ₃ N ₂) ⁺ ; 223 (C ₁₁ H ₁₅ O ₃ N ₂) ⁺ ; 213 (C ₁₀ H ₁₇ O ₂ N ₂) ⁺ ; 185 (C ₉ H ₁₇ O ₂ N ₂) ⁺ ; 169 (C ₉ H ₁₄ O ₂ N ₂) ⁺ ; 159 (C ₈ H ₁₇ O ₂ N) ⁺ ; 139 (C ₇ H ₉ O ₂ N) ⁺ ; 126, 110 (?); 97 (?); 83 (C ₅ H ₇ N) ⁺ ; 70 (C ₅ H ₁₀) ⁺ ; 69 (C ₅ H ₉) ⁺ ; 57 (C ₄ H ₉) ⁺ ; 56 (C ₄ H ₈) ⁺ ; 55 (C ₄ H ₇) ⁺ ; (C ₃ H ₅ N) ⁺ ; 38 (C ₃ H ₂) ⁺ ; 31 (CH ₃ O) ⁺ ; 30 (CH ₄ N) ⁺
Ац-глицил-L-пролина $M = C_{11}H_{19}O_4N_2$ $R_1 = -H$ $R_2 = -(CH_2)_3-$	243 (M+1) ⁺ ; 242 (M) ⁺ ; 224 (C ₁₁ H ₁₆ O ₃ N ₂) ⁺ ; 213 (C ₉ H ₁₃ O ₄ N ₂) ⁺ ; 196 (C ₉ H ₁₂ O ₃ N ₂) ⁺ ; 184 (C ₉ H ₁₄ O ₃ N) ⁺ ; 170 (C ₈ H ₁₂ O ₃ N) ⁺ ; 169 (C ₈ H ₁₂ O ₂ N ₂) ⁺ ; 155 (C ₇ H ₁₁ O ₂ N ₂) ⁺ ; 154 (C ₇ H ₁₀ O ₂ N ₂) ⁺ ; 142 (C ₇ H ₁₂ O ₂ N) ⁺ ; 141 (C ₇ H ₁₁ O ₂ N) ⁺ ; 124 (C ₇ H ₁₂ ON) ⁺ ; 110 (?); 97 (C ₅ H ₇ O ₂ N) ⁺ ; 82 (C ₅ H ₅ ON) ⁺ ; 73 (C ₃ H ₃ O ₂) ⁺ ; 72 (C ₃ H ₅ ON) ⁺ ; 70 (C ₄ H ₉ N) ⁺ ; 59 (C ₂ H ₅ ON) ⁺ ; 44 (C ₂ H ₆ N) ⁺ ; 42 (C ₂ H ₄ N) ⁺ ; 30 (CH ₄ N) ⁺ ; 27 (C ₂ H ₂) ⁺ ; 26 (C ₂ H ₂) ⁺
Ац-D,L-аланил-глицил-глицина $M = C_{11}H_{19}O_5N_3$ $R_1 = -CH_3$ $R_{2,3} = -H$	273 (M) ⁺ ; 255 (C ₁₁ H ₁₇ O ₄ N ₂) ⁺ ; 246 (C ₉ H ₁₆ O ₅ N ₃) ⁺ ; 231 (C ₉ H ₁₇ O ₄ N ₂) ⁺ ; 230 (C ₉ H ₁₆ O ₄ N ₂) ⁺ ; 214 (C ₉ H ₁₄ O ₄ N ₂) ⁺ ; (?); 187 (C ₇ H ₁₁ O ₄ N ₂) ⁺ ; 186 (C ₇ H ₁₂ O ₃ N ₂) ⁺ ; 171 (C ₇ H ₁₁ O ₃ N ₂) ⁺ ; 160 (C ₆ H ₁₂ O ₃ N ₂) ⁺ ; 153 (C ₇ H ₉ O ₂ N ₂) ⁺ ; 152 (C ₇ H ₅ O ₂ N ₂) ⁺ ; 145 (C ₆ H ₁₁ O ₃ N) ⁺ (?); 138, 135 (?); 125 (C ₆ H ₅ ON ₂) ⁺ ; 119 (?); 87 (C ₄ H ₇ O ₂) ⁺ ; 86 (C ₄ H ₅ ON) ⁺ ; 69 (?); 55 (C ₃ H ₃ O) ⁺ ; 44 (C ₂ H ₆ N) ⁺ ; 43 (C ₂ H ₃ O) ⁺ ; 31 (CH ₃ O) ⁺ ; 30 (CH ₄ N) ⁺ ; 27 (C ₂ H ₂) ⁺
Ац-глицил-L-лейцил-D,L-валина $M = C_{17}H_{31}O_5N_3$ $R_1 = -H$ $R_2 = -CH_2CH(CH_3)_2$ $R_3 = -CH(CH_3)_2$	342 (C ₁₆ H ₂₉ O ₅ N ₃) ⁺ ; 311 (C ₁₅ H ₂₅ O ₄ N ₃) ⁺ ; 301 (C ₁₃ H ₂₃ O ₅ N ₃) ⁺ ; 296 (C ₁₅ H ₂₆ O ₃ N ₂) ⁺ ; 285 (C ₁₄ H ₂₅ O ₄ N ₂) ⁺ ; 284 (C ₁₄ H ₂₆ O ₃ N ₂) ⁺ ; 267 (C ₁₄ H ₂₃ O ₃ N ₂) ⁺ ; 266 (C ₁₄ H ₂₄ O ₂ N ₃) ⁺ ; 185 (C ₉ H ₁₇ O ₂ N ₂) ⁺ ; 172 (C ₈ H ₁₄ O ₃ N) ⁺ ; 156 (?); 154 (C ₈ H ₁₄ O ₃ N) ⁺ ; 125 (?); 110, 111 (?); 98 (?); 86 (C ₅ H ₁₁ N) ⁺ ; 72 (C ₃ H ₅ ON) ⁺ и (C ₄ H ₁₀ N) ⁺ ; 57 (C ₄ H ₉) ⁺ ; 43 (C ₂ H ₃ O) ⁺ ; 31 (CH ₃ O) ⁺ ; 30 (CH ₄ N) ⁺ .

В ы в о д ы

1. Получены масс-спектры этиловых эфиров шести N-ацил-дипептидов и двух N-ацил-трипептидов.
2. Рассмотрены основные типы распадов первичных ионов при определенном ионизирующем напряжении и температуре 200°.
3. Дестабилизация характеристических ионов происходит в основном за счет нескольких типов мономолекулярных реакций, приводящих к отщеплению молекул водорода, воды, кетена и этанола от первичных осколков.
4. Полученные масс-спектры свидетельствуют о том, что этиловые эфиры N-ацетилпептидов в принципе позволяют определить порядок чередования аминокислотных остатков в исходных коротких пептидах. Однако эта задача не во всех случаях может быть выполнена без предварительного эталонирования, поскольку характеристические ионы не всегда устойчивы.

Институт радиационной и физико-химической биологии
АН СССР

Поступило 12 I 1964

Պ. Գ. Մանուսաճյան, Ա. Մ. Զյակուի, Ա. Վ. Շուվիլին և Ե. Մ. Վարշավսկի

ՄԱՍ-ՍՊԵԿՏՐՈՄԵՏՐԻԿ ՄԵԹՈԴԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ԱՄԻՆԱԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԵՎ ԿԱՐՁ ՊԵՊՏԻԴՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅԱՆ ՀԱՄԱՐ

II. N-Ացիլպեպտիդների էթիլէտերների մաս-սպեկտրոմետրիկ աճալիզը

Ա մ փ ո յ ո լ մ

Ներկա աշխատությունը հանդիսանում է ամինաթթուների և կարճ պեպտիդների ածանցյալների մաս-սպեկտրոմետրիկ ուսումնասիրության շարունակությունը: Այս աշխատության նպատակն էր N-ացետիլացված դի- և տրիպեպտիդների էթիլէտերների մաս-սպեկտրների ստացումը ու նրանց առանձին պիկների մեկնաբանումը ելանյութ հանդիսացող պեպտիդների սկզբնական կառուցը, այսինքն ամինաթթվային մնացորդների հերթականության կարգը որոշելու հնարավորությունը պարզելու համար:

Ուսումնասիրված են հետևյալ դի- և տրիպեպտիդների N-ացետիլ ածանցյալների էթիլէտերները. գլիցիլ-գլիցին, գլիցիլ-D,L-ալանին, գլիցիլ-D,L-սերին, գլիցիլ-D,L-ֆենիլալանին, գլիցիլ-D,L-լեյցին, գլիցիլ-L-պրոլին, D,L-ալանիլ-գլիցիլ-գլիցին և գլիցիլ-L-լեյցին-D,L-վալին. իոնացման լարվածությունն էր 20—40 վ., ջերմաստիճանը 200°C: Ստացված արդյունքները վկայում են այն մասին, որ N-ացետիլպեպտիդների էթիլէտերների մաս-սպեկտրոմետրիկ ուսումնասիրությունը սկզբունքորեն հնարավորություն է տալիս որոշելու ամինաթթվային մնացորդների հերթականությունը պեպտիդներում: Սակայն, այս խնդիրը որոշ դեպքերում չի կարող լուծված լինել առանց նախնական էտալոնացման, քանի որ բնորոշ իոնները կալուն են ոչ բոլոր պեպտիդներում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

- 1 В. Г. Манусаджян, Я. М. Варшавский, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 137 (1964).
- 2 В. Г. Манусаджян, Н. С. Бажулина, Г. С. Саркисян, Я. М. Варшавский, ДАН АрмССР 38 (в печати).
- 3 C.-O. Andersson, R. Ryhage, S. Stållberg-Stenhagen, E. Stenhagen, Arkiv för Kemi 19, 405 (1962).
- 4 C.-O. Andersson, R. Ryhage, E. Stenhagen, Arkiv för Kemi 19, 417 (1962).