

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАЛЬЦИФЕРОЛА (ВИТАМИНА D₂)

П. В. СЕРГЕЕВ, В. Г. МАНУСАДЖЯН и Ш. ТАЖИБАЕВ

Московский государственный медицинский институт им. Н. И. Пирогова

Поступило 29 IV 1972

Получены масс-спектры витамина D₂ и рассмотрены пути фрагментации молекулярного иона.

Рис. 1, библиографические ссылки 3.

Изучение витамина D₂ было проведено в работе [1]. Однако представленные результаты не касаются вопроса о воспроизводимости и надежности полученных масс-спектров.

Изучение воспроизводимости и надежности полученных результатов необходимо для идентификации этого вещества в тканевых экстрактах, состав и характеристики которых, как правило, неизвестны. Поэтому без достаточной воспроизводимости масс-спектра основного вещества или в случае его термодеструкции идентификация может быть затруднена или просто невозможна.

В настоящей статье изложены результаты масс-спектрометрического анализа кальциферола.

Результаты и их обсуждение

Полученные результаты представлены на рисунке (а-г). Первые два масс-спектра—выборочные из серии пяти—семи спектров, снятых в области 400—220 м/е. Спектр «а» снят при чувствительности 0,03 в по всей шкале регистрации линий, «б»—при загрузлении шкалы до 0,1 в. Первый спектр показывает тонкую структуру масс-спектра, в то время как второй дает обзорную характеристику и регистрирует наиболее интенсивные пики в высокомолекулярной области. Подробнее методика эксперимента описана в работе [2].

«в» и «г» представляют собой масс-спектры в области 320—70 м/е, снятые при разной чувствительности—0,1 и 0,3 в. Сравнение масс-спектров, полученных нами и представленных в работе [1], показывает различие в распределении наиболее интенсивных пиков. В указанной работе сильной интенсивностью обладали линии 118, 136, 211, 253, 271, 363, 396 м/е, причем молекулярный пик был наиболее интенсивным в области 200—400 м/е. В наших опытах витамин D₂ показывает обилие раз-

личных путей диссоциативной ионизации, хотя три линии в области 200—400 m/e могут служить в качестве характеристических—228, 302 и 344 m/e . Молекулярный пик хорошо стабилизирован среди пиков средней интенсивности.

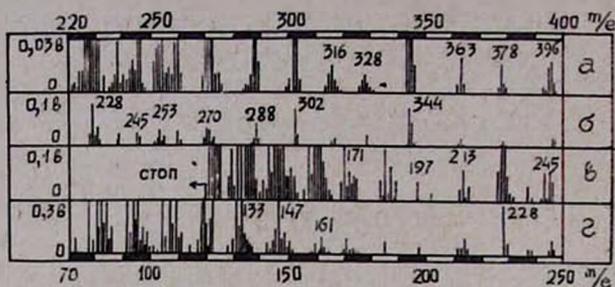
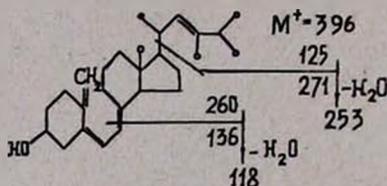


Рис. Масс-спектр калциферола.

Интерпретацию некоторых пиков можно произвести, пользуясь простым распадом молекулярного иона:



Перегруппировки происходят, вероятно, в циклогексановом кольце. Это вытекает из наличия пиков, интерпретация которых может быть произведена при потере M^+ осколков, содержащих атом кислорода: 378, 271 \rightarrow 253, 136 \rightarrow 118 m/e и т. д. Преимущественность стабилизации положительного заряда на атоме кислорода или же перегруппировок вокруг него показана в работе [3]. Пик 344 m/e можно интерпретировать как потерю M^+ ионом осколка с 52 m/e , которому можно приписать молекулярную формулу C_4H_4 . В этом случае возможны два варианта перегруппировок: в боковой группе при С 26—28 атомах углерода и при С 1, 2, 6, 19 атомах. Второй путь, по-видимому, более вероятен, так как линия 378 m/e говорит о локализации положительного заряда в А-кольце, поэтому отщепление углеводородного осколка может происходить в этом участке. Потеря M^+ ионом осколков C_6H_6O или C_7H_{10} с молекулярным весом 94 а. е. м. даст линию 302. Как видно из приведенной схемы, такой процесс легко происходит в А-кольце, хотя потеря углеводорода возможна и в боковой цепочке. Интерпретация 270 и 253 m/e линий проведена в работе [1] и показана на схеме простого распада. Линия 228 m/e , возможно, относится к осколку 260 m/e , от которого отщепились две молекулы метана. Для более низкомолекулярных осколков имеется довольно большое число допустимых реакций.

Наконец, следует остановиться на причинах разницы между полученными нами спектрами и результатами работы [1]. Известно, что приборы различной конструкции с разными магнитными и электрическими полями в ионном источнике и монохроматоре дают различные спектры. Однако наибольшая разница происходит, видимо, от различия в температурах сублимации—в нашем случае комнатной и 150° в работе [1]. Кроме того, в паропроводе у нас имелся рост температуры до 700°. Это удобно для устранения эффекта памяти, но создает неопределенность в распределении температурного поля.

Таким образом, масс-спектры показывают хорошую воспроизводимость на конкретном приборе при прямом вводе вещества. В качестве аналитических линий могут быть использованы линии молекулярного иона 396, а также 344, 302 и 228 м/е.

ԿԱԼՑԻՖԵՐՈՒԻ (ՎԻՏԱՄԻՆ D_2) ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՈՄԵՏՐԻԿ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԵՐԸ

Պ. Վ. ՍԵՐԳԵԵՎ, Վ. Գ. ՄԱՆՈՒՍԱՋՅԱՆ Ե Շ. ՏԱԺԻԲԱԵՎ

Հոդվածում շարադրված են կալցիֆերոլի մասս-սպեկտրոմետրիկ ուսումնասիրության արդյունքները:

MASS-SPECTROMETRIC STUDY OF CALCIFEROL (VITAMIN D_2)

P. V. SERGEEV, V. G. MANUSSAJIAN and Sh. TAZHIBAEV

The results of calciferol mass-spectrometric analysis have been described.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. T. Suda, H. F. DeLuca, H. K. Schols, J. W. Blunt, *Biochemistry*, 8, 9 (1969).
2. П. В. Сергеев, В. Г. Манусаджян, Р. Д. Сейфулла, М. М. Мультановский, Масс-спектрометрический анализ гидрокортизона, *Арм. хим. ж.*, 24, 96 (1971).
3. Г. Будзикович, И. Джерасси, Д. Уильямс, Интерпретация масс-спектров органических соединений, Изд. «Мир», М., 1966.