

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.51+

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДИНАТРИЕВОЙ
СОЛИ АДЕНОЗИНТРИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

В. Г. МАНУСАДЖЯН

Второй Московский ордена Ленина государственный медицинский
институт им. Н. И. Пирогова

Поступило 17 V 1972

В настоящей работе изложены результаты масс-спектрометрического анализа динатриевой соли аденозинтрифосфорной кислоты, проведенного на приборе МИ-1305 с помощью прямого ввода и резервуарным методом [1]. Использовались фармакопейно чистые препараты отечественного производства. Потенциал ионизации 70 в.

Результаты и их обсуждение

Масс-спектрометрия АТФ представляет интерес в плане возможности идентификации этого соединения в биологических смесях и в изучении его физико-химических свойств.

Динатриевая соль АТФ представляет собой комплексное соединение, поэтому характер масс-спектров может дать информацию о его устойчивости при сублимации в высоком вакууме при различных температурах. Соль выделялась из водного раствора путем лиофильной сушки или в сушильном шкафу при комнатной и повышенной (+50°) температурах. В последнем случае образовывался красноватый остаток. Кроме того, был проведен масс-спектрометрический анализ путем введения в испаритель источника насыщенного раствора Na_2ATP ; упаривание производилось в самом масс-спектрометре при 100°. На рис. а приведен спектр, снятый после прогрева вещества прямо в источнике. Как видим, даже после одночасового прогрева спектр содержит чрезвычайно диффузные линии в области выше 200 м/е. При проведении анализа при токе эмиссии катодов 1,5 ма, спустя 5—10 мин., они перегорали, при 0,5 ма время жизни катодов удлинялось, однако наблюдались сильная поляризация электродов и дефокусировка ионного пучка. Сильную диффузность линии (рис. а) можно объяснить либо образованием большого ряда метаста-

бильных ионов, либо разложением до сублимации образца соли АТФ. В этом случае анализу подвергаются несколько веществ, т. к. параллельно идут химические реакции на подложке и происходит распад молекул при электронном ударе. Масс-спектр, снятый через час после введения образца, чрезвычайно прост (рис. б): он содержит линии, которые можно отнести к АДФ и АМФ (области 340—350 и 420—430 м/е, соответственно) с очень слабой интенсивностью и регистрирующиеся только на

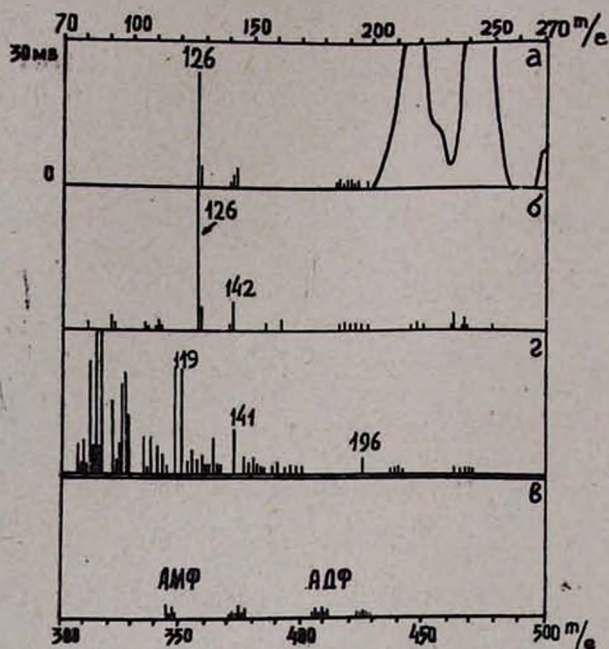
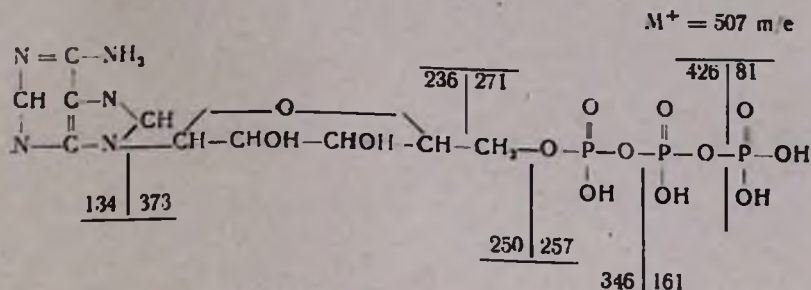


Рис.

первых записях спектра. При дальнейшем прогреве образца (100°) линии выше 200 м/е почти не наблюдаются. Наличие групп пиков на рис. а говорит как о прямом разрыве макроэргической фосфоэфирной связи, так и о наличии протонной перегруппировки с миграцией протонов из фосфорного остатка. При повторении эксперимента масс-спектры устойчивы, но их корреляция с исходной структурой молекулы очень мала. Отщепление аденозила должно было дать ион 134 или 135 м/е, который отсутствует в спектре. Выделение аденозина с м/е 267 ($T_m = 229^\circ$), возможно, имеет место в первое время, но пики перекрываются диффузными линиями при 270 м/е, дающими в последующем очень слабо интенсивные линии (рис. б), также быстро исчезающие из спектров. Интерпретация остальных линий, хотя и возможна (схема), но их слабая интенсивность делает спектр малохарактерным.



Однако ни фрагментацией свободной рибозы, ни распадом аденина, по-видимому, нельзя объяснить интенсивный пик 126 м/е. Быстрое исчезновение всех характерных для АТФ пиков и длительное сохранение линии 126 и 142 м/е позволяют предположить, что их следует интерпретировать как продукты термодеструкции динатриевой соли. Легкость отщепления на подложке пирофосфата, возможно, приводит к образованию соли $\text{Na}_2\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$, распад которой дает пирофосфористую кислоту с м/е 126, которая, как известно, получается только в вакууме при нагревании гидратированной соли NaH_2PO_3 , переходящей в соль $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5$. Подобное разложение соли АТФ в нашем случае может происходить в процессе приготовления образца (когда наблюдается покраснение осадка) и при прогреве испарителя. В этом случае вводимое вещество будет представлять собой смесь АТФ (или близкого к нему соединения) и соли первичного фосфорнокислого натрия. При осторожном высушивании раствора $\text{Na}_2\text{АТФ}$ в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре и при прямом вводе вещества получается спектр, представленный на рис. 2. Этот спектр, несмотря на вариацию отдельных пиков, хорошо воспроизводим. Он может служить в аналитических целях при идентификации динатриевой соли АТФ. Распад по α -связи (по отношению к эфирному α -кислороду, схема), возможно, приводит к образованию линии 236 м/е и ее спутников $\pm n\text{H}$, а по связи $\text{N}-\text{C}-\text{k}$ образованию ионов аденина и способствует дальнейшему распаду рибозы. Это дает серию линий ниже 134 м/е. При распаде рибозы в составе аденина возникают осколки выше 134 м/е. Распад АТФ на аденин, рибозу и фосфатный остаток скорее всего происходит на подложке или при высушивании препарата. Во всех случаях мы регистрировали различные продукты деструкции.

При соблюдении условий эксперимента можно получить воспроизводимые результаты, позволяющие идентифицировать соль $\text{Na}_2 \text{АТФ}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. В. Сергеев, В. Г. Манусаджян, Р. Д. Сейфулла, М. М. Мультановский, Арм. хим. ж., 24, 99 (1971).