



УДК 547.962:543.51

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕПТИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯI. ПЕПТИДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ОСТАТКИ ЦИСТИНА,
ЦИСТЕИНА И ТРИПТОФАНА*Розынов Б. В., Садовская В. Л., Меримсон В. Г.,
Овчинников Ю. А.**Институт биоорганической химии им. М. М. Шемелина
Академии наук СССР, Москва*

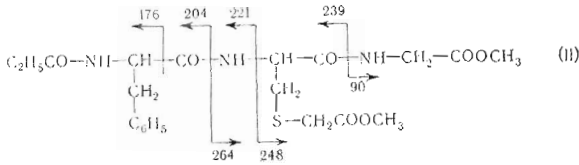
Изучены масс-спектры высокого разрешения ряда N-ацилпроизводных цистин-, цистеин- и триптофансодержащих пептидов. Показано, что при разрыве амидных связей образуются два типа ионов, один из которых содержит N-концевую, а второй — C-концевую часть молекулы. Кроме того, N-концевую часть пептида характеризуют ионы, образующиеся при разрыве (NH—CO)-связей, а C-концевую — ионы, возникающие при разрыве N—C^α-связей. Нахождение таких фрагментов в спектре высокого разрешения и установление их строения с помощью ЭВМ — таков возможный путь установления аминокислотной последовательности линейных пептидов.

В настоящее время установление аминокислотной последовательности в коротких пептидах часто осуществляется методом масс-спектрометрии высокого разрешения [1]. Для машинной обработки масс-спектров пептидов создан целый ряд программ, использующих принцип последовательного прибавления массового числа аминокислотного остатка к массовому числу защитной группировки [2—4]. Наиболее перспективным представляется субмолекулярный групповой анализ масс-спектров высокого разрешения пептидов [5], согласно которому остатки аминокислот и защитные группировки пептидов разбиваются на субмолекулярные единицы типа CO, C₄H₉, OSiH₃, NH—CH₂ и т. д., из которых с помощью ЭВМ собираются структуры ионов, в том числе и молекулярного иона. Однако этот метод анализа использовался лишь для установления последовательности аминокислотных остатков в пептиде, содержащем остатки аланина, пролина, серина и глицина.

С целью использования метода субмолекулярного группового анализа масс-спектров высокого разрешения пептидов, содержащих остатки цистеина, цистина, а также триптофана, нами были изучены масс-спектры высокого разрешения ряда N-ацильных производных метиловых эфиров пептидов (I)—(X) *:

- | | |
|---|-------|
| Dec-L-Cys(CH ₂ COOMe)-L-Tyr-OMe | (I) |
| Prop-D-Phe-L-Cys(CH ₂ COOMe)-Gly-OMe | (II) |
| Dec-D-Phe-L-Asp(OMe)-L-Cys(CH ₂ COOMe)-OMe | (III) |
| Dec-L-Cys(CH ₂ COOMe)-D-Phe-L-Orn(Pyr)-OMe | (IV) |

* Сокращения: Dec-деканоил; Prop-пропионил.

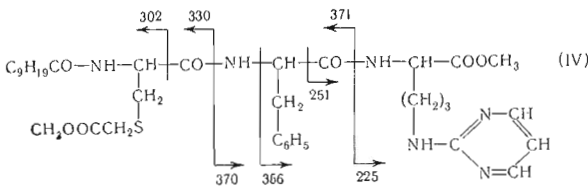
M 453 C₂₁H₂₉N₃O₇S

Значение <i>m/e</i>		Элементарный состав	Относительная интенсивность, % от максимального пика	Вероятная структура иона
Вычисленное	Измеренное			
394,1435	394,1392	C ₁₇ H ₂₄ N ₃ O ₅ S	1,2	[M-CH ₂ COOCH ₃] ⁺
379,1326	379,1306	C ₁₈ H ₂₃ N ₂ O ₅ S	1,2	C ₂ H ₅ CONHCH(CH ₂ C ₆ H ₅)CONHCH(CH ₂ SCH ₂ COOCH ₃)C≡O ⁺
361,1637	361,1644	C ₁₈ H ₂₁ N ₃ O ₅	0,5	[C ₂ H ₅ CONHCH(CH ₂ C ₆ H ₅)CONHCONHCH ₂ COOCH ₃] ⁺
305,0959	305,0960	C ₁₃ H ₁₇ N ₂ O ₅ S	2,8	C ₂ H ₅ CONHCH(CH ₂ C ₆ H ₅)CONHCH(CH ₂ S) ⁺ ≡O ⁺
278,0850	278,0846	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₅ S	1,2	C ₆ H ₅ CH=CHCONH ⁺ =CHCH ₂ SCH ₂ COOCH ₃
264,0779	264,0778	C ₉ H ₁₆ N ₂ O ₅ S	2,2	⁺ NH ₂ CH(CH ₂ SCH ₂ COOCH ₃)CONHCH ₂ COOCH ₃
248,0578	248,0592	C ₉ H ₁₄ NO ₅ S	10,6	CH ₃ OCOCH ₂ SCH ₂ CH ₂ CONHCH ₂ COOCH ₃
232,0517	232,0496	C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₄ S	7,4	⁺ NH ₂ CH(CH ₂ SCH ₂ COOCH ₃)CONHCH=C=O
221,1289	221,1287	C ₁₂ H ₁₇ N ₂ O ₅	16,0	C ₂ H ₅ CONHCH(CH ₂ C ₆ H ₅)CONH ₂ ⁺
205,0646	205,0640	C ₇ H ₁₃ N ₂ O ₅ S	1,0	⁺ NH ₂ CH(CH ₂ SCH ₂)CONHCH ₂ COOCH ₃
204,1023	204,1010	C ₁₂ H ₁₄ NO ₅	36,0	C ₂ H ₅ CONHCH(CH ₂ C ₆ H ₅)C≡O ⁺
191,0490	191,0486	C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₅ S	2,8	⁺ NH ₂ CH(CH ₂ S) ⁺ CONHCH ₂ COOCH ₃
176,1075	176,1081	C ₁₁ H ₁₄ NO	25,9	C ₂ H ₅ CO ⁺ NH=CHCH ₂ C ₆ H ₅
148,0432	148,0432	C ₃ H ₁₀ NO ₂ S	35,4	⁺ NH ₂ =CHCH ₂ SCH ₂ COOCH ₃
131,0496	131,0497	C ₈ H ₇ O	12,7	C ₆ H ₅ CH=CHC≡O ⁺
120,0813	120,0817	C ₅ H ₁₀ N	100,0	C ₆ H ₅ CH ₂ CH=NH ₂ ⁺
91,0547	91,0550	C ₇ H ₇	69,9	C ₆ H ₅ CH ₂ ⁺
90,0555	90,0556	C ₃ H ₈ NO ₂	20,4	⁺ NH ₂ CH ₂ COOCH ₃

образующиеся в результате разрыва N—C^α-связи как остатка S-замещенного цистеина (*m/e* 172), так и остатка тирозина (*m/e* 347), причем этот процесс сопровождается переносом двух атомов H к заряженному иону. Разрыв амидной и N—C^α-связи приводит также к образованию ионов, содержащих C-концевую кислоту: фрагментам Б (*m/e* 196) и В (*m/e* 178), причем образование иона Б сопровождается миграцией двух атомов H к заряженному иону. Ранее полагали [6], что ион с *m/e* 196 образуется в результате потери ионом A' группы HSC₂COOMe. В действительности ион такого строения (табл. 1) имеет лишь незначительную интенсивность по сравнению с интенсивностью иона Б.

Образование ионов типа Б и В является характерным для масс-спектрометрической фрагментации всех изученных нами пептидов, причем в случае три- или тетрапептидов ионы этого типа включают более одного аминокислотного остатка и поэтому могут с успехом использоваться для решения структурных задач. Во многих случаях ионы этого типа имеют существенную интенсивность, иногда превышающую интенсивности ионов типа А и А', обычно используемых при идентификации пептидов (см. табл. 12).

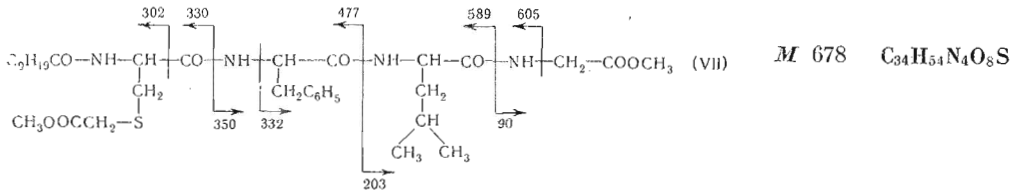
Существование в масс-спектрах пептидов ионов типа Б и В значительно облегчает задачу установления последовательности аминокислотных остатков. В самом деле, ионы А и Б как бы дополняют друг друга, так как образуются в результате разрыва одной и той же амидной связи с локализацией заряда на противоположных частях молекулы. При этом в тех

M 700 C₃₅H₅₂N₆O₇S

Значение <i>m/e</i>		Элементарный состав	Относительная ионизированность, % от максимального пика	Вероятная структура иона
Вычисленное	Измеренное			
371, 2333	371, 2311	C ₂₂ H ₃₁ N ₂ O ₃	3, 4	C ₉ H ₁₉ CONHCH(C ₆ H ₅)CONHCH(C ₆ H ₅)C≡O ⁺
370, 2256	370, 2207	C ₂₂ H ₃₀ N ₂ O ₃	2, 7	
370, 1878	370, 1850	C ₁₉ H ₂₄ N ₄ O ₃	2, 0	$\text{NH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CONHCH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}-\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}/\text{COOCH}_3$
356, 1878	356, 1855	C ₁₉ H ₂₄ N ₄ O ₃	5, 8	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}-\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}/\text{COOCH}_3]^+$
330, 1738	330, 1751	C ₁₆ H ₂₀ NO ₄ S	8, 7	$[\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COOCH}_3)\text{C}\equiv\text{O}]^+$
302, 1789	302, 1780	C ₁₆ H ₂₀ NO ₃ S	2, 8	C ₉ H ₁₉ CONH=CHCH ₂ SCH ₂ COOCH ₃
251, 1149	251, 1146	C ₁₁ H ₁₅ N ₄ O ₃	7, 4	$\text{O}=\text{CNHCH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}-\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}/\text{COOCH}_3$
225, 1364	225, 1364	C ₁₀ H ₁₇ N ₄ O ₂	6, 6	$\text{NH}_3\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}-\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}/\text{COOCH}_3$
224, 1650	224, 1679	C ₁₃ H ₂₂ NO ₂	2, 5	C ₉ H ₁₉ CONHC-C≡O ⁺
209, 1164	209, 1173	C ₁₀ H ₁₆ N ₃ O ₂	8, 5	$[\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}=\text{C}-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2\text{COOCH}_3]^+$
206, 0928	206, 0939	C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₂	8, 8	
193, 1089	193, 1107	C ₉ H ₁₃ N ₄ O	6, 8	$\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}-\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}/\text{C}\equiv\text{O}$
177, 0901	177, 0898	C ₉ H ₁₁ N ₃ O	7, 2	$[\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}=\text{C}-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{C}=\text{O}]^+$
155, 1435	155, 1446	C ₁₀ H ₁₉ O	4, 1	C ₉ H ₁₉ C≡O ⁺
148, 0874	148, 0902	C ₈ H ₁₀ N ₃	46, 7	$+\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$
136, 0874	136, 0856	C ₇ H ₁₀ N ₃	12, 2	$+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$
131, 0496	131, 0504	C ₉ H ₇ O	9, 5	C ₉ H ₇ CH=C≡O ⁺
128, 0711	128, 0715	C ₆ H ₁₀ NO ₂	15, 0	NH=C(COOCH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ ⁺
123, 0796	123, 0815	C ₆ H ₉ N ₃	40, 7	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}-\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}]^+$
120, 0813	120, 0820	C ₈ H ₁₀ N	100, 0	C ₆ H ₅ CH ₂ CH=N ⁺ H ₂
108, 0561	108, 0533	C ₅ H ₆ N ₃	40, 0	$\text{CH}_2=\text{NH}-\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$
106, 0088	106, 0082	C ₃ H ₆ O ₂ S	21, 5	$[\text{HSCCH}_2\text{COOCH}_3]^+$
96, 0561	96, 0567	C ₄ H ₆ N ₃	12, 4	$\text{NH}_3-\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$
91, 0547	91, 0551	C ₇ H ₇	16, 1	C ₆ H ₅ CH ₂ ⁺

половину симметричной молекулы (*m/e* 345), при этом ион В-2 (*m/e* 158) образуется с потерей атома серы (табл. 6). Пептид (X) (R₁ = CH₂SCH₂·COOCH₃, R₂ = CH₂O(C₄H₉)^t, R₃ = H, R₄ = (C₄H₉)ⁱ) образует ион (В-3) — C₄H₈ (*m/e* 290), причем его сопровождают ионы (В-3) — C₄H₈ — CH₂OH (*m/e* 259) и (В-3) — C₄H₈ — CH₂O (*m/e* 258). Аналогичная картина наблюдается и при образовании иона В (табл. 11).

Однако такие особенности в образовании характеристических ионов (фрагменты типа А и А' также не являются исключением в этом отноше-

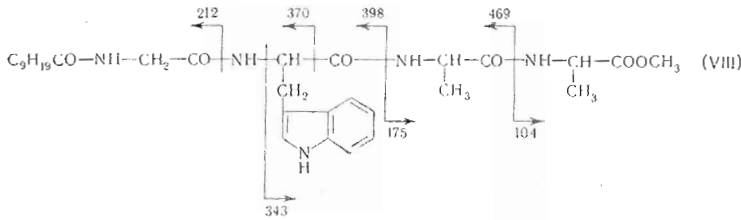


Значение <i>m/e</i>		Элементный состав	Относительная интенсивность, % от максимального пика	Вероятная структура иона
Вычисленное	Измеренное			
605,3370	605,3369	C ₃₁ H ₄₉ N ₄ O ₆ S	2,8	[M-CH ₂ COOCH ₃] ⁺
589,3183	589,3187	C ₃₀ H ₄₇ N ₃ O ₆ S	3,8	[C ₉ H ₁₉ CONHCH(CH ₂ SCH ₂ COOCH ₃)CONHCH(CH ₂ C ₆ H ₅)CONHC-(C ₄ H ₉)=C=O] ⁺
516,2945	516,2898	C ₂₈ H ₄₂ N ₃ O ₄ S	4,9	[C ₉ H ₁₉ CONHCH(CH ₂ S) ⁺ CONHCH(CH ₂ C ₆ H ₅)CONHC(C ₄ H ₉)=C=O] ⁺
477,2422	477,2424	C ₂₅ H ₃₇ N ₂ O ₅ S	14,6	C ₉ H ₁₉ CONHCH(CH ₂ SCH ₂ COOCH ₃)CONHCH(CH ₂ C ₆ H ₅)C≡O ⁺
403,2055	403,2093	C ₂₂ H ₃₁ N ₂ O ₃ S	6,3	C ₉ H ₁₉ CONHCH(CH=S)CONHCH(CH ₂ C ₆ H ₅)C≡O ⁺
371,2333	371,2310	C ₂₂ H ₃₁ N ₂ O ₃	13,3	C ₉ H ₁₉ CONHCCONHCH(CH ₂ C ₆ H ₅)C≡O ⁺ CH ₂
350,2079	350,2052	C ₁₈ H ₂₈ N ₃ O ₄	5,1	⁺ NH ₂ CH(CH ₂ C ₆ H ₅)CONHCH(C ₄ H ₉)CONHCH ₂ COOCH ₃
332,1735	332,1732	C ₁₈ H ₂₈ N ₃ O ₄	2,4	[C ₉ H ₅ CH=CHCONHCH(C ₄ H ₉)CONHCH ₂ COOCH ₃] ⁺
330,1738	330,1743	C ₁₆ H ₂₆ NO ₄ S	32,1	C ₉ H ₁₉ CONHCH(CH ₂ SCH ₂ COOCH ₃)C≡O ⁺
306,0799	306,0818	C ₁₆ H ₁₆ NO ₄ S	6,9	CH ₃ OOCCH ₂ SCH=CHCONHCH(CH ₂ C ₆ H ₅)C≡O ⁺
302,1789	302,1795	C ₁₆ H ₂₈ NO ₃ S	11,3	C ₉ H ₉ CONH=CHCH ₂ SCH ₂ COOCH ₃
278,0846	278,0850	C ₁₄ H ₁₆ NO ₃ S	9,9	CH ₃ OOCCH ₂ SCH=CHCONH=CHCH ₂ C ₆ H ₅
261,1602	261,1628	C ₁₅ H ₂₁ N ₂ O ₂	2,5	NH ₂ CH(CH ₂ C ₆ H ₅)CONHCH(C ₄ H ₉)C≡O ⁺
224,1650	224,1606	C ₁₃ H ₂₂ NO ₂	1,3	C ₉ H ₁₉ CONHCC≡O ⁺ CH ₂
203,1395	203,1415	C ₆ H ₁₃ N ₂ O ₃	7,7	⁺ NH ₂ CH(C ₄ H ₉)CONHCH ₂ COOCH ₃
196,1701	196,1705	C ₁₂ H ₂₂ NO	1,3	C ₉ H ₁₉ CONH ⁺ =C=CH ₂
172,1701	172,1698	C ₁₀ H ₁₂ NO	1,8	C ₉ H ₁₉ CONH ₃ ⁺
155,1435	155,1437	C ₁₀ H ₁₈ O	4,8	C ₉ H ₁₉ C≡O ⁺
148,0432	148,0423	C ₅ H ₁₀ NO ₂ S	25,5	⁺ NH ₂ =CHCH ₂ SCH ₂ COOCH ₃
131,0496	131,0511	C ₆ H ₇ O	8,8	C ₆ H ₆ CH=CHC≡O ⁺
120,0813	120,0809	C ₈ H ₁₀ N	100,0	C ₆ H ₆ CH ₂ CH= ⁺ NH ₂
91,0547	91,0550	C ₇ H ₇	13,0	C ₆ H ₅ CH ₂ ⁺
90,0555	90,0555	C ₃ H ₈ NO ₂	3,5	⁺ NH ₃ CH ₂ COOCH ₃

нии) при наличии полных масс-спектров высокого разрешения, обработанных с помощью ЭВМ, не затрудняют интерпретацию масс-спектров.

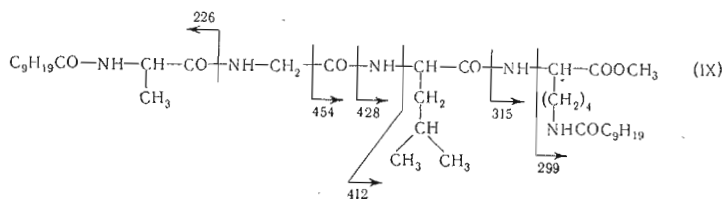
Большую вспомогательную роль при установлении строения отдельных ионов играют пики метастабильных ионов [9], позволяющие судить о возможных путях образования фрагментов друг из друга и тем самым коррелировать элементный состав родительского и дочернего ионов. В табл. 12 представлены наиболее вероятные пути образования характеристических ионов при фрагментации пептида (X), подтвержденные наличием пиков метастабильных ионов *. Нетрудно видеть, что ионы типа А и Б образуются различными путями, в том числе и путем последовательного отщепления аминокислотных остатков. Так, ион А-3 (*m/e* 456) обра-

* Метастабильные переходы были определены Н. С. Куликовым и В. А. Валовым методом энергетической дефокусировки на приборе JMS-OIUC (Япония), за что авторы выражают им большую признательность.



М 571 C₃₀H₄₅N₅O₆

Значение <i>m/e</i>		Элементарный состав	Относительная интенсивность, % от максимума порошка	Вероятная структура иона
Вычисленное	Измеренное			
571,3368	571,3417	C ₃₀ H ₄₅ N ₅ O ₆	0,9	M ⁺
469,2814	469,2777	C ₂₈ H ₃₇ N ₄ O ₄	2,1	C ₉ H ₁₉ CONHCH ₂ CONHCH(CH ₂ C ₈ H ₆ N)CONHCH(CH ₂)C≡O ⁺
442,2790	442,2758	C ₂₁ H ₁₉ N ₄ O ₆	1,1	[M-C ₈ H ₆ N] ⁺
398,2443	398,2442	C ₂₃ H ₃₂ N ₃ O ₃	1,4	C ₉ H ₁₉ CONHCH ₂ CONHCH(CH ₂ C ₈ H ₆ N)C≡O ⁺
370,2493	370,2487	C ₂₂ H ₃₂ N ₃ O ₂	1,3	C ₉ H ₁₉ CONHCH ₂ CO ⁺ NH=CHCH ₂ C ₈ H ₆ N
343,1531	343,1537	C ₁₈ H ₂₁ N ₅ O ₄	31,0	[(C ₈ H ₆ N)CH=CHCONHCH(CH ₃)CONHCH(CH ₂)COOCH ₃] ⁺
339,2169	339,2169	C ₁₇ H ₂₀ N ₃ O ₄	7,6	C ₉ H ₁₉ CONHCH ₂ CONHCHCONHCH(CH ₃)C≡O ⁺
240,0898	240,0909	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₂	8,2	[(C ₈ H ₆ N)CH=CHCONHC(C ₈ H ₆)=C≡O] ⁺
213,1027	213,1010	C ₁₃ H ₁₃ N ₂ O	4,9	(C ₈ H ₆ N)CH=CHCO ⁺ NH=CHCH ₃
212,1649	212,1677	C ₁₂ H ₂₂ NO ₂	1,3	C ₉ H ₁₉ CONHCH ₂ C≡O ⁺
185,0714	185,0745	C ₁₁ H ₉ N ₂ O	2,4	
175,1082	175,1091	C ₇ H ₁₅ N ₂ O ₃	9,7	⁺ NH ₃ CH(CH ₃)CONHCH(CH ₃)COOCH ₃
170,0605	170,0617	C ₁₁ H ₈ NO	53,9	
159,0921	159,0929	C ₁₀ H ₁₁ N ₂	26,6	
143,0734	143,0750	C ₁₀ H ₉ N	3,7	
130,0656	130,0662	C ₉ H ₈ N	100,0	
104,0711	104,0716	C ₄ H ₁₀ NO ₂	5,4	⁺ NH ₃ CH(CH ₃)COOCH ₃

M 709 C₃₈H₇₁N₅O₇

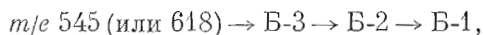
Значение <i>m/e</i>		Элементный состав	Относительная интенсивность, % от максимальной высоты пика	Вероятная структура иона
Вычисленное	Измеренное			
454,3280	454,3275	C ₂₄ H ₄₄ N ₃ O ₆	1,7	+O≡CNHCH(C ₆ H ₅)CONHCH/(CH ₂) ₄ NHCOC ₉ H ₁₉ /COOCH ₃
428,3487	428,3496	C ₂₃ H ₄₆ N ₃ O ₄	0,7	+NH ₃ CH(C ₄ H ₉)CONHCH/(CH ₂) ₄ NHCOC ₉ H ₁₉ /COOCH ₃
412,3299	412,3334	C ₂₃ H ₄₄ N ₂ O ₄	3,8	[(C ₄ H ₉)CH ₂ CONHCH/(CH ₂) ₄ NHCOC ₉ H ₁₉ /COOCH ₃] ⁺
369,2626	369,2647	C ₁₅ H ₃₆ N ₃ O ₄	9,3	⁺ NH=CHCONHCH/(CH ₂) ₄ NHCOC ₉ H ₁₉ /COOCH ₃
315,2647	315,2630	C ₁₇ H ₃₈ N ₂ O ₃	3,2	+NH ₃ CH/(CH ₂) ₄ NHCOC ₉ H ₁₉ /COOCH ₃
299,2459	299,2457	C ₁₇ H ₃₃ NO ₃	4,1	[C ₉ H ₁₉ CONH(CH ₂) ₂ CH ₂ COOCH ₃] ⁺
226,2170	226,2178	C ₁₄ H ₂₄ NO	0,7	C ₉ H ₁₉ CONHCH ₂ CH ₂ CH ₃ ⁺
226,1806	226,1800	C ₁₃ H ₂₄ NO ₂	9,7	C ₉ H ₁₉ CONHCH(CH ₃)C≡O ⁺
172,1701	172,1722	C ₁₀ H ₂₂ NO	0,3	C ₉ H ₁₉ CONH ₃ ⁺
142,0867	142,0871	C ₇ H ₁₂ NO ₂	4,0	NH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CHCOOCH ₃ ⁺
86,0969	86,0969	C ₅ H ₁₂ NO	100,0	C ₄ H ₉ CH=N ⁺ NH ₂

Таблица 10

Вероятные пути образования ионов типа А и Б, обнаруженные при распаде пептида (X) и значения *m/e* ионов
 Звездочкой отмечены «метастабильные пики» максимальной интенсивности

Родительский → дочерний	Родительский → дочерний
203 (B-2) → 146 (B-1)	347 → 330 (A-1)
258 → 146 (B-1)	456 (A-3) → 330 (A-1)
274 → 146 (B-1)	473 → 330 (A-1)
* 290 (B-3) → 146 (B-1)	618 → 330 (A-1)
* 290 (B-3) → 203 (B-2)	456 (A-3) → 400 (A-2)
417 → 203 (B-2)	473 → 400 (A-2)
	484 → 400 (A-2)
345 → 290 (B-3)	511 → 400 (A-2)
511 → 290 (B-3)	* 545 → 400 (A-2)
* 545 → 290 (B-3)	
618 → 290 (B-3)	473 → 456 (A-3)
	* 531 → 456 (A-3)
	601 → 456 (A-3)

зуется тремя путями, причем пики всех трех родительских ионов отсутствуют в спектре высокого разрешения из-за их незначительной интенсивности, но наблюдались ранее в масс-спектре низкого разрешения [6]. Ион А-3 отщепляет остаток глицина, при этом образуется ион А-2 (*m/e* 400), который, однако, главным образом возникает из фрагмента с *m/e* 545. Ион А-1 не образуется последовательным распадом иона А-2, а происходит из более тяжелых фрагментов. Одним из вероятных путей образования ионов типа Б является последовательность распадов



отсутствие пиков молекулярного и некоторых характеристических ионов в области высоких массовых чисел, в том числе иона А, образующегося потерей из M^+ С-концевого аминокислотного остатка, не является препятствием при установлении аминокислотной последовательности пептида.

Масс-спектры пептидов (I)–(X) были сняты на приборе MS-902 (Англия) с компьютерной системой обработки данных DS-30 при температуре ионизационной камеры 200–250° и энергии ионизирующих электронов 70 эВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mead T. I., Morris H. R., Bowie I. H., Howe I. (1973) *Mass Spectrometry*, Vol. 2, 143–192, London.
2. Biemann K., Cone C., Webster B. R., Arsenault G. P. (1966) *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 5598–5606.
3. Senn M., Venkataraghavan R. and McLafferty F. W. (1966) *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 5593–5597.
4. Barber M., Powers P., Wallington M. J., and Wolstenholme W. A. (1966) *Nature*, 212, 784–787.
5. Kunderd A., Spencer R. B., Budde W. L. (1971) *Anal. Chem.*, 43, 1086–1090.
6. Овчинников Ю. А., Кирюшкин А. А., Горлепко В. А., Агаджанян Ц. Е., Розынов Б. В. (1971) *Ж. общ. химии*, 41, 385–406.
7. Shemyakin M. M. (1968) *Pure Appl. Chem.*, 17, 313–317.
8. Van Heijenoort J., Bricas E., Das B. C., Lederer E., Wolstenholme W. A. (1967) *Tetrahedron*, 23, 3403–3416.
9. McLafferty F. W. Ed. (1970) *Proceedings of the International Conference on Mass Spectrometry*, Brussels.
10. Shemyakin M. M., Ovchinnikov Yu. A., Vinogradova E. I., Kiryushkin A. A., Feigina M. Yu., Aldanova N. A., Alakhov Yu. B., Lipkin V. M., Miroshnikov A. I., Rosinov B. V., Kazaryan S. A., (1970) *FEBS Lett.*, 7, 8–12.

Поступила в редакцию
10.XII. 1974 г.

THE STUDY OF PEPTIDE COMPOUNDS BY HIGH RESOLUTION MASS SPECTROMETRY. I. CYSTINE-, CYSTEINE- AND TRYPTOPHAN-CONTAINING PEPTIDES

ROSINOV B. V., SADOVSKAYA V. L., MERIMSON V. G.,
OVCHINNIKOV Yu. A.

*M. M. Shemyakin Institute of Bioorganic Chemistry,
Academy of Sciences of the USSR, Moscow*

High resolution mass spectra of several N-acylated cystine-, cysteine-, and tryptophan-containing peptides were studied. The rupture of amide bonds results in the ions of two types comprising N-terminal and C-terminal parts of the molecule; in addition, N-terminal ions arise from the cleavage of CH-CO bonds, and C-terminal ones from N-C_α bonds. Finding these fragments in high resolution mass spectra and computer elucidation of their structure was proposed as an approach to deduce the sequence for linear peptides of unknown structure.