



БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

том 1 • № 4 • 1975

УДК 547.962:543.54

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕПТИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

I. ПЕПТИДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ОСТАТКИ ЦИСТИНА, ЦИСТЕИНА И ТРИПТОФАНА

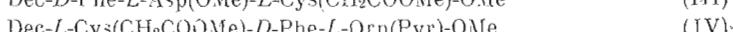
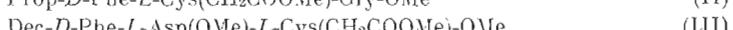
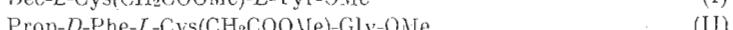
*Розинов Б. В., Садовская В. Л., Меримсон В. Г.,
Овчинников Ю. А.*

*Институт биоорганической химии им. М. М. Шемякина
Академии наук СССР, Москва*

Изучены масс-спектры высокого разрешения ряда N-ацильных производных цистина-, 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 (CH—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 цептидов [5], согласно которому остатки аминокислот и защитные группировки пептидов разбиваются на субмолекулярные единицы типа CO, C₄H₉, OSiI₃, 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) *:



* Сокращения: Dec-деканоил; Prop-пропионил.

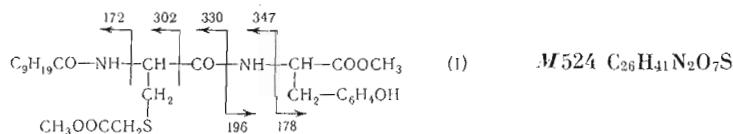
Dec-Gly-L-Leu-L-Val-OMe	(V)
(Dec-L-Cys-Gly-OMe) ₂	(VI)
Dec-L-Cys(CH ₂ COOMe)-D-Phe-L-Leu-Gly-OMe	(VII)
Dec-Gly-L-Try-L-Ala-L-Ala-OMe	(VIII)
Dec-L-Ala-Gly-L-Leu-L-Lys(Dec)-OMe	(IX)
Dec-L-Cys(CH ₂ COOMe)-D-Ser(OBu ^t)-Gly-L-Leu-OMe	(X)

Масс-спектры низкого разрешения пептидов, содержащих остатки цистеина и цистина (I)–(IV), (VI), (VII) и (X), ранее были подробно изучены нами [6] при разработке основ масс-спектрометрического метода определения аминокислотной последовательности в пептидах [7]. В отличие от масс-спектров низкого разрешения, в которых наблюдаются малоинтенсивные пики молекулярных ионов (M^+) [6], в масс-спектрах высокого разрешения, полученных с использованием ЭВМ, ввиду меньшей чувствительности, пики ионов M^+ часто отсутствуют. Наиболее интенсивные ионы в спектрах высокого разрешения расположены в области средних значений массовых чисел.

Данные масс-спектров высокого разрешения для соединений (I)–(X) приведены в табл. 1—9,11, они не только подтверждают предложенные для ионов структуры, но и в ряде случаев позволяют внести некоторые дополнения и изменения.

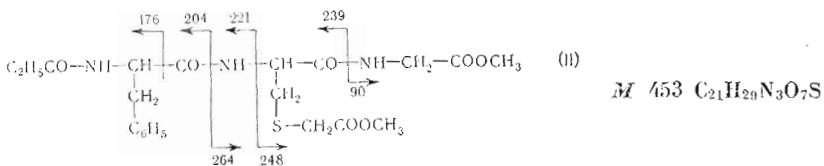
Так, в масс-спектре дипептида (I) (табл. 1), помимо аминокислотного ($A, m/e 330$) и альдиминового ионов ($A', m/e 302$), имеются фрагменты,

Таблица 1



Значение m/e		Элементный состав	Относительная интенсивность, % от максимального пика	Вероятная структура иона
Вычисленное	Измеренное			
347,2003	347,1999	C ₁₆ H ₃₁ N ₂ O ₄ S	25,4	C ₉ H ₁₉ CONHCH(CH ₂ SCH ₂ COOCH ₃)CONH ₃ ⁺
339,1013	339,1036	C ₁₅ H ₁₉ N ₂ O ₅ S	3,4	[M-OCH ₃ -C ₉ H ₁₉ CO] ⁺
330,1738	330,1749	C ₁₆ H ₂₈ NO ₄ S	51,4	C ₉ H ₁₉ CONHCH(CH ₂ SCH ₂ COOCH ₃)C≡O ⁺
302,1789	302,1805	C ₁₅ H ₂₅ NO ₃ S	17,9	C ₉ H ₁₉ CONH ₂ =CHCH ₂ SCH ₂ COOCH ₃
256,1370	256,1364	C ₁₃ H ₂₂ NO ₂ S	4,4	C ₉ H ₁₉ CONHCH(CH=S)C≡O ⁺
224,1650	224,1643	C ₁₃ H ₂₂ NO ₂	4,8	C ₉ H ₁₉ CONIC-C≡O CH ₂
196,1701	196,1714	C ₁₂ H ₂₂ NO	1,4	C ₉ H ₁₉ CONH=C=CH ₂
196,0973	196,0982	C ₁₀ H ₁₄ NO ₃	16,0	$\overset{+}{NH}_2CH(CH_2C_6H_4OH)COOCH_3$
193,0646	193,0668	C ₆ H ₁₃ N ₂ O ₃ S	8,2	$\overset{+}{NH}_2CH(CH_2SCH_2COOCH_3)CONH_2$
178,0626	178,0616	C ₁₀ H ₁₆ O ₃	32,7	[HOC ₆ H ₄ CH=CHCOOCH ₃] ⁺
172,1701	172,1709	C ₁₀ H ₂₂ NO	15,3	C ₉ H ₁₉ CONH ₃
176,0382	176,0382	C ₈ H ₁₀ NO ₃ S	23,2	H ₃ COOCCH ₂ SCH ₂ CHCONH ₂ ⁺
155,1435	155,1462	C ₁₀ H ₁₈ O	5,7	C ₉ H ₁₉ C≡O ⁺
148,0428	148,0428	C ₆ H ₁₀ NO ₂ S	68,3	$\overset{+}{NH}_2=CHCH_2SCH_2COOCH_3$
136,0748	136,0748	C ₈ H ₁₀ NO	11,5	$\overset{+}{NH}_2=CHCH_2C_6H_4OH$
107,0496	107,0514	C ₇ H ₉ O	24,4	HOC ₆ H ₄ CH ₂ ⁺
—	69	—	100,0	

Таблица 2



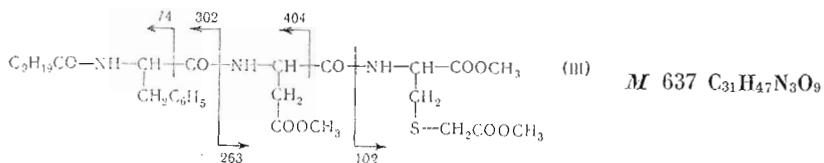
Значение m/e Вычис- ленное	Изме- ренно	Элементный состав	Относительная интенсив- ность, % от макси- мального нико	Вероятная структура иона
394,1435	394,1392	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_8\text{S}$	1,2	$[\text{M}-\text{CH}_2\text{COOCH}_3]^+$
379,1326	379,1306	$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$	1,2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COOCH}_3)\text{C}\equiv\text{O}^+$
361,1637	361,1644	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5$	0,5	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CONHCONHCH}_2\text{COOCH}_3]^+$
305,0959	305,0960	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$	2,8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{S}^{\cdot})\text{C}\equiv\text{O}^+$
278,0850	278,0846	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{S}$	1,2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCONH}=\text{CHCH}_2\text{SCH}_2\text{COOCH}_3$
264,0779	264,0778	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$	2,2	$+ \text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COOCH}_3)\text{CONHCH}_2\text{COOCH}_3$
248,0578	248,0592	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{S}$	10,6	$\text{CH}_3\text{OCOCH}_2\text{SCH}_2\text{C}\overset{+}{\text{H}}\text{CONHCH}_2\text{COOCH}_3$
232,0517	232,0496	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	7,4	$+ \text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COOCH}_3)\text{CONHCH}=\text{C}=\text{O}$
221,1289	221,1287	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2$	46,0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CONH}_2$
205,0646	205,0640	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$	1,0	$+ \text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COOCH}_3)\text{CONHCH}_2\text{COOCH}_3$
204,1023	204,1010	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NO}_2$	36,0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}\equiv\text{O}^+$
191,0490	191,0486	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$	2,8	$+ \text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{S}^{\cdot})\text{CONHCH}_2\text{COOCH}_3$
176,1075	176,1081	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NO}$	25,9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\overset{+}{\text{N}}=\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
148,0432	148,0432	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{S}$	35,4	$\text{NH}_2=\text{CHCH}_2\text{SCH}_2\text{COOCH}_3$
131,0496	131,0497	$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}$	12,7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}\equiv\text{O}^+$
120,0813	120,0817	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}$	100,0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}=\overset{+}{\text{NH}_2}$
91,0547	91,0550	C_5H_7	69,9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$
90,0555	90,0556	$\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_2$	20,4	$+ \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$

образующиеся в результате разрыва $\text{N}-\text{C}^{\alpha}$ -связи как остатка S-замещенного цистеина (m/e 172), так и остатка тирозина (m/e 347), причем этот процесс сопровождается переносом двух атомов Н к заряженному иону. Разрыв амидной и $\text{N}-\text{C}^{\alpha}$ -связи приводит также к образованию ионов, содержащих С-концевую кислоту: фрагментам Б (m/e 196) и В (m/e 178), причем образование иона Б сопровождается миграцией двух атомов Н к заряженному иону. Ранее полагали [6], что ион с m/e 196 образуется в результате потери ионом А' группы $\text{HSCH}_2\text{COOMe}$. 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

Таблица 3

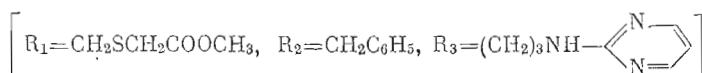


Значение m/e		Элементный состав	Относительная интенсивность, % от максимального пика	Вероятная структура иона
Вычисленное	Измеренное			
404, 2674	404, 2696	$C_{23}H_{36}N_2O_4$	4,8	$[C_9H_{19}CONHCH(CH_2C_6H_5)CONICH_2CH_2COOCH_3]^+$
302, 2118	302, 2076	$C_9H_{19}NO_2$	15,9	$C_9H_{19}CONICH(CH_2C_6H_5)C\equiv O^+$
274, 2170	274, 2167	$C_{18}H_{28}NO$	5,5	$C_9H_{19}CONH^+=CHCH_2C_6H_5$
263, 0701	263, 0739	$C_9H_{16}N_2O_5S$	2,1	$+NH_2=CHCONHCH(CH_2SCH_2COOCH_3)COOCH_3$
260, 0922	260, 0908	$C_{14}H_{14}NO_4$	1,2	$C_6H_5CH=CHCONHCH(CH_2COOCH_3)C\equiv O^+$
233, 1050	233, 1051	$C_{13}H_{18}NO_3$	9,0	$C_6H_5CH_2CHCONHCH_2CH_2COOCH_3$
172, 1701	172, 1703	$C_{10}H_{22}NO$	1,8	$C_9H_{19}CONH^+_3$
155, 1435	155, 1412	$C_{10}H_{19}O$	5,5	$C_9H_{19}C\equiv O^+$
131, 0496	131, 0489	C_9H_7O	11,4	$C_6H_5CH=CHC\equiv O^+$
120, 0813	120, 0812	$C_8H_{10}N$	100,0	$C_6H_5CH_2CH\equiv NH_2$
102, 0554	102, 0552	$C_4H_8NO_2$	27,3	$+NH_3CCOOCH_3$
91, 0547	91, 0543	C_7H_7	84,5	$C_6H_5CH_2^+$

случаях, когда в масс-спектрах не наблюдается ион типа А, образующийся в результате потери одного или двух аминокислотных остатков С-конца, в спектре присутствуют пики ионов типа Б (или В), содержащие соответственно одну или две С-концевые аминокислоты. Такая картина наблюдается в случае пептидов (III), (VI) и (IX), причем ионы Б-1, содержащие С-концевую аминокислоту, как правило, всегда наблюдаются в спектрах и часто имеют высокую интенсивность (табл. 12).

Следует отметить, что преимуществом ионов Б-1, Б-2 или В-1 по сравнению с А-3 и А-2 при интерпретации масс-спектров является то, что первые расположены в области низких и средних массовых чисел и часто обладают значительной интенсивностью, что обеспечивает более точное измерение их масс по сравнению с массами менее интенсивных ионов, лежащих в области 500–700 м. е.

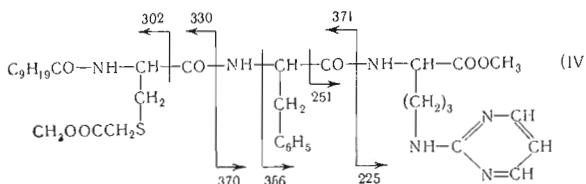
Фрагменты типа Б не во всех случаях образуются простым разрывом амидной связи с миграцией двух атомов Н. Структура образующихся ионов этого типа зависит от характера радикалов R_1 – R_4 . Так, в спектре пептида (III) ($R_1 = CH_2C_6H_5$, $R_2 = CH_2COOCH_3$, $R_3 = CH_2SCH_2COOCH_3$) ионы Б-2 и Б-1 не имеют в своем составе групп CH_2COOCH_3 и $HSCH_2COOCH_3$ соответственно (табл. 4). В масс-спектре соединения (IV)



ион Б-2 (m/e 370) образуется без миграций атомов Н, а кроме иона Б-1 (m/e 225) наблюдается ион (Б-1) $-CH_3OH$ (m/e 193).

В масс-спектре высокого разрешения цистинсодержащего пептида (VI) также не удается измерить точное значение массы молекуллярного иона, хотя в спектре низкого разрешения он имеется [8]. Ионом с наибольшим массовым числом является фрагмент, представляющий собой

Таблица 4

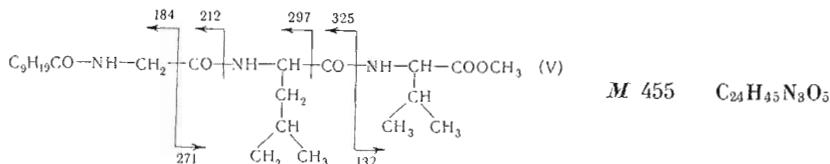
*M* 700 $C_{35}H_{52}N_6O_7S$

Значение <i>m/e</i>		Элементный состав	Огноси- тельная интенсив- ность, % от макси- мального пика	Вероятная структура иона
Вычис- ленное	Изме- ряемое			
371, 2333	371, 2311	$C_{22}H_{31}N_2O_3$	3,4	$C_9H_{19}CONHCH(CH_2)CONHCH(CH_2C_6H_5)C\equiv O^+$
370, 2256	370, 2207	$C_{22}H_{30}N_2O_3$	2,7	$NH_2=C(CH_2C_6H_5)CONHCH/(CH_2)_3NH-C=N-CH=CH-CH=N/COOCH_3^+$
370, 1878	370, 1850	$C_{19}H_{24}N_2O_3$	2,0	$[C_6H_5CH_2CH_2CONHCH/(CH_2)_3NH-C=N-CH=CH-CH=N/COOCH_3]^+$
356, 1878	356, 1855	$C_{19}H_{24}N_4O_3$	5,8	$[C_6H_5CH_2CH_2CONHCH/(CH_2)_3NH-C=N-CH=CH-CH=N/COOCH_3]^+$
330, 1738	330, 1751	$C_{18}H_{23}NO_4S$	8,7	$C_9H_{19}CONICH(CH_2SCH_2COOCH_3)C\equiv O^+$
302, 1789	302, 1780	$C_{16}H_{22}NO_5S$	2,8	$C_6H_{15}CONH=CHCH_2SCH_2COOCH_3^+$
251, 1149	251, 1146	$C_{11}H_{15}N_4O_3$	7,4	$O=CNHCH/(CH_2)_3NH-C=N-CH=CH-CH=N/COOCH_3^+$
225, 1364	225, 1364	$C_{10}H_{17}N_4O_2$	6,6	$NH_3CH/(CH_2)_3NH-C=N-CH=CH-CH=N/COOCH_3^+$
224, 1650	224, 1679	$C_{13}H_{22}NO_2$	2,5	$C_9H_{19}CONIC-C\equiv O^+ \\ \\ CH_2$
209, 1164	209, 1173	$C_{10}H_{16}N_3O_2$	8,5	$[N=CH-CH=CH-N=C-NH(CH_2)_3-CH_2COOCH_3]^+$
206, 0928	206, 0939	$C_{10}H_{12}N_3O_2$	8,8	$NH_2CH/(CH_2)_3NH-C=N-CH=CH-CH=N/C\equiv O^+$
193, 1089	193, 1107	$C_9H_{15}N_4O$	6,8	$[N=CH-CH=CH-N=C-NH(CH_2)_3-CH_2COOCH_3]^+$
177, 0901	177, 0898	$C_9H_{11}N_3O$	7,2	$NH_2CH/(CH_2)_3NH-C=N-CH=CH-CH=N/C\equiv O^+$
155, 1435	155, 1446	$C_{10}H_{19}O$	4,1	$C_9H_{19}C\equiv O^+$
148, 0874	148, 0902	$C_8H_{10}N_3$	46,7	$+CH=CHCH_2CH_2NH-C=N-CH=CH-CH=N^+$
136, 0874	136, 0856	$C_7H_{10}N_3$	12,2	$+CH_2CH_2CH_2NH-C=N-CH=CH-CH=N^+$
131, 0496	131, 0504	C_6H_5O	9,5	$C_6H_5CH=CHC\equiv O^+$
128, 0714	128, 0715	$C_6H_{10}NO_2$	15,0	$NH_2(COOCH_3)CH_2CH_2CH_2^+$
123, 0796	123, 0815	$C_6H_6N_3$	40,7	$[CH_3CH_2NH-C=N-CH=CH-CH=N]^+$
120, 0813	120, 0820	$C_8H_{10}N$	100,0	$C_6H_5CH_2CH=N^+$
108, 0561	108, 0533	$C_5H_6N_3$	40,0	$CH_2=N-C=N-CH=CH-CH=N^+$
106, 0088	106, 0082	$C_3H_5O_2S$	21,5	$[HSCH_2COOCH_3]^+$
96, 0561	96, 0567	$C_4H_6N_3$	12,4	$NH_3-C=N-CH=CH-CH=N^+$
91, 0547	91, 0551	C_7H_7	16,1	$C_6H_6CH_2^+$

половину симметричной молекулы (*m/e* 345), при этом ион Б-2 (*m/e* 158) образуется с потерей атома серы (табл. 6). Цептид (X) ($R_1 = CH_2SCH_2 \cdot COOCH_3$, $R_2 = CH_2O(C_4H_9)^t$, $R_3 = H$, $R_4 = (C_4H_9)^i$) образует ион (Б-3) — C_4H_8 (*m/e* 290), причем его сопровождают ионы (Б-3) — $C_4H_8 - CH_2OH$ (*m/e* 259) и (Б-3) — $C_4H_8 - CH_2O$ (*m/e* 258). Аналогичная картина наблюдается и при образовании иона В (табл. 11).

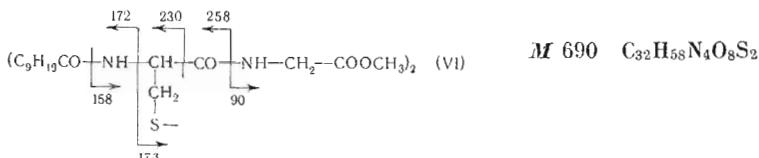
Однако такие особенности в образовании характеристических ионов (фрагменты типа А и А' также не являются исключением в этом отноше-

Таблица 5



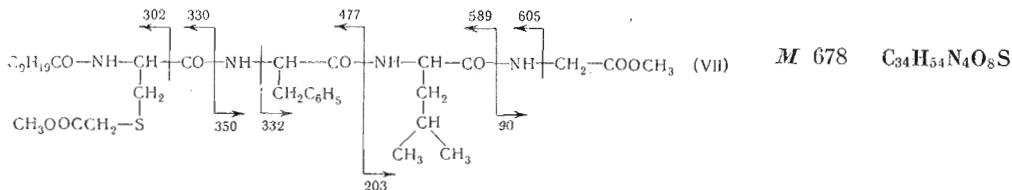
Значение m/e		Элементный состав	Относительная интенсивность, % от максимального пика	Вероятная структура иона
Вычисленное	Измеренное			
399,2732	399,2807	$\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_5$	0,3	$[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$
325,2490	325,2472	$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_3$	0,4	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CONHCH}_2\text{CONHCH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}\equiv\text{O}^+$
298,2620	298,2638	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2$	1,8	$[\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CONHCH}_2\text{CONHCH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)]^+$
297,2541	298,2557	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2$	0,5	
271,1657	271,1685	$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_4$	0,5	${}^+\text{O}\equiv\text{CNHCH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CONHCH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{COOCH}_3$
212,1649	212,1636	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{NO}_2$	2,8	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CONHCH}_2\text{C}\equiv\text{O}^+$
211,1446	211,1452	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2$	0,8	${}^+\text{O}\equiv\text{CNHCH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CONHCH}=\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
184,1701	184,1693	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{NO}$	0,4	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CONH}=\text{CH}_2$
172,1701	172,1722	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{NO}$	0,1	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CONH}_3^+$
132,1024	132,1029	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_2$	2,3	${}^+\text{NH}_3\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{COOCH}_3$
86,0969	86,0981	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}$	100,0	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{NH}_2$
72,0813	72,0815	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}$	6,8	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}=\text{NH}_2$

Таблица 6



Значение m/e		Элементный состав	Относительная интенсивность, % от максимального пика	Вероятная структура иона
Вычисленное	Измеренное			
345,1846	345,1844	$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$	2,5	$[\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{S})\text{CONHCH}_2\text{COOCH}_3]^+$
313,2126	313,2116	$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_4$	7,6	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CONHCHCONHCH}_2\text{COOCH}_3$ \downarrow CH_2^+
300,2048	300,2031	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$	0,5	$[\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CONHCH}_2\text{CONHCH}_2\text{COOCH}_3]^+$
258,1527	258,1525	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	4,3	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{SH})\text{C}\equiv\text{O}^+$
230,1581	230,1578	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NOS}$	8,9	$\text{C}_6\text{H}_{19}\text{CONH}=\text{CHCH}_2\text{SH}^+$
224,1650	224,1661	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{NO}_2$	8,1	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CONHCC}\equiv\text{O}^+$ \parallel CH_2
210,1493	210,1497	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{NO}_2$	2,5	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CONH}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$
197,1779	197,1752	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NO}$	3,3	$[\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CONHCH}=\text{CH}_2]^+$
196,1701	196,1701	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{NO}$	17,4	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CONH}=\text{C}=\text{CH}_2$
173,0146	173,0146	$\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$	17,1	$[\text{S}=\text{C}=\text{CHCONHCH}_2\text{COOCH}_3]^+$
172,1701	172,1703	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{NO}$	26,7	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CONH}_3^+$
155,1435	155,1439	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}$	17,2	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}\equiv\text{O}^+$
145,0612	145,0614	$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3$	15,4	${}^+\text{NH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{COOCH}_3$
90,0555	90,0554	$\text{C}_8\text{H}_8\text{NO}_2$	47,8	${}^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$
76,0220	76,0214	$\text{C}_2\text{H}_6\text{NS}$	100,0	${}^+\text{NH}_2=\text{CHCH}_2\text{SH}$

Таблица 7



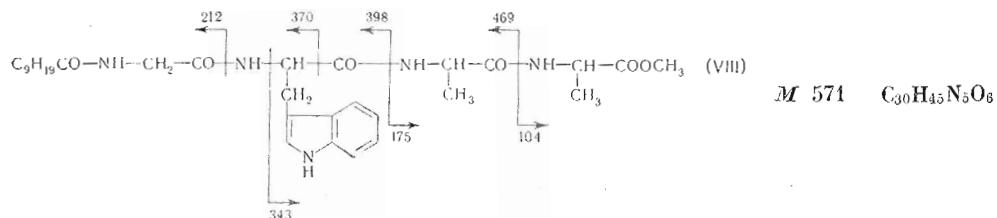
Значение m/e		Элементный состав	Относительная интенсивность, % от максимального пика	Вероятная структура иона
Вычисленное	Измеренное			
605,3370	605,3369	C ₃₁ H ₁₉ N ₄ O ₆ S	2,8	[M-CH ₂ COOCH ₃] ⁺
589,3183	589,3187	C ₃₁ H ₁₇ N ₃ O ₆ S	3,8	[C ₉ H ₁₉ CONHCH(CH ₂ SCH ₂ COOCH ₃)CONHCH(CH ₂ C ₆ H ₅)CONHC(C 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 ₇ N ₂ O ₂ 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 CONICH(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 CONHC CONHCH(CH ₂ C ₆ H ₅)C≡O ⁺ CH ₂
350,2079	350,2052	C ₁₈ H ₂₈ N ₃ O ₄	5,1	$\ddot{N}H_3CH(CH_2C_6H_5)CONHCH(C_4H_9)CONHCH_2COOCH_3$
332,1735	332,1732	C ₁₆ H ₂₄ N ₃ O ₄	2,4	[C ₆ H ₅ CH=CHCONHCH(C ₄ H ₉)CONHCH ₂ COOCH ₃] ⁺
330,1738	330,1743	C ₁₆ H ₂₄ N ₃ O ₄ S	32,1	C ₉ H ₁₉ CONHCH(CH ₂ SCH ₂ COOCH ₃)C≡O ⁺
306,0799	306,0818	C ₁₆ H ₂₄ N ₃ O ₄ S	6,9	CH ₃ OOCCH ₂ SCH=CHCONHCH(CH ₂ C ₆ H ₅)C≡O ⁺
302,1789	302,1795	C ₁₅ H ₂₈ NO ₃ S	11,3	C ₉ H ₁₉ 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 ₂₄ 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 CONHC≡O ⁺ CH ₂
203,1395	203,1415	C ₈ H ₁₉ N ₂ O ₃	7,7	$\ddot{N}H_3CH(C_4H_9)CONHCH_2COOCH_3$
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 ₉ H ₁₀ O	4,8	C ₉ H ₁₉ C≡O ⁺
148,0423	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 ₆ CH ₂ ⁺
90,0555	90,0555	C ₃ H ₅ NO ₂	3,5	+NH ₂ CH ₂ COOCH ₃

ния) при наличии полных масс-спектров вытесненных с помощью ЭВМ, не затрудняют высокого разрешения, обработку и 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 (\bar{X}), подтвержденные наличием пики 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-

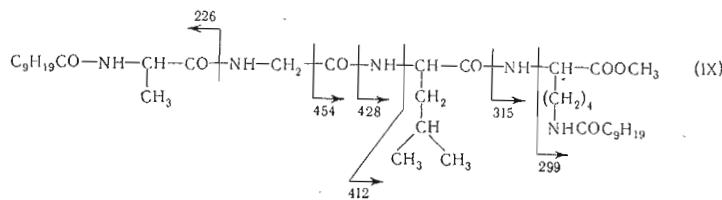
* Метастабильные переходы были определены Н. С. Куликовым и В. А. Валовым методом энергетической дефокусировки на приборе JMS-OIUC (Япония), за что авторы выражают им большую признательность.

Таблица 8



Значение m/e	Измеренное	Элементный состав	О絕對ная интенсивность, % от максимального	Вероятная структура иона	
				Вычисляемое	Ион
571,3368	571,3417	$\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{N}_5\text{O}_6$	0,9	M^+	
469,2814	469,2777	$\text{C}_{29}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{O}_4$	2,1	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{CONHCH}_2\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{C}_8\text{H}_6\text{N})\text{CONHCH}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{O}^+$	
442,2790	442,2758	$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_6$	1,1	$[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_6\text{N}]^+$	
398,2443	398,2442	$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{O}_3$	1,4	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{CONHCH}_2\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{C}_8\text{H}_6\text{N})\text{C}\equiv\text{O}^+$	
370,2493	370,2487	$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{O}_2$	1,3	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{CONIICH}_2\text{CONH}=\text{CHCH}_2\text{C}_8\text{H}_6\text{N}$	
343,1531	343,1537	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$	31,0	$[(\text{C}_8\text{H}_6\text{N})\text{CH}=\text{CHCONHCH}(\text{CH}_3)\text{CONIICH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3]^+$	
339,2169	339,2169	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_4$	7,6	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{CONHCH}_2\text{CONHCHCONHCH}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{O}^+$	
240,0898	240,0909	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	8,2	$[(\text{C}_8\text{H}_6\text{N})\text{CH}=\text{CHCONHC}(\text{CH}_3)=\text{C}=\text{O}]^+$	
213,1027	213,1010	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$	4,9	$(\text{C}_8\text{H}_6\text{N})\text{CH}=\text{CHCONH}=\text{CHCH}_3$	
212,1649	212,1677	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{NO}_2$	1,3	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{CONIICH}_2\text{C}\equiv\text{O}^+$	
185,0714	185,0745	$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}$	2,4		
175,1082	175,1091	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_3$	9,7	$\text{NH}_3^+\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CONHCH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	
170,0605	170,0617	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NO}$	53,9		
159,0921	159,0929	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2$	26,6		
143,0734	143,0750	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$	3,7	$[\text{CH}=\text{CH}_2]^{+\cdot}$	
130,0656	130,0662	$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}$	100,0		
104,0711	104,0716	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NO}_2$	5,4	$\text{NH}_3^+\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	

Таблица 9

*M* 709 $C_{38}H_{71}N_5O_7$

Значение <i>m/e</i> Вычис- ленное	Измерен- ное	Элементный состав	Относительная интенсивность, % от максималь- ного пика	Вероятная структура иона	
				Вероятная структура иона	Вероятная структура иона
454,3280	454,3275	$C_{24}H_{44}N_3O_5$	1,7	$+O\equiv CNHCH(C_4H_9)CONHCH/(CH_2)_4NHCOCH_3$	
428,3487	428,3496	$C_{22}H_{46}N_3O_4$	0,7	$+NH_2CH(C_4H_9)CONHCH/(CH_2)_4NHCOCH_3$	
412,3299	412,3334	$C_{23}H_{44}N_2O_4$	3,8	$[(C_4H_9)CH_2CONHCH/(CH_2)_4NHCOCH_3]$	$+^{+}$
369,2626	369,2647	$C_{18}H_{38}N_3O_4$	9,3	$+NH=CHCONHCH/(CH_2)_4NHCOCH_3$	
315,2647	315,2630	$C_{17}H_{46}N_2O_3$	3,2	$+NH_2CH/(CH_2)_4NHCOCH_3$	
299,2459	299,2457	$C_{17}H_{38}NO_3$	4,1	$[C_9H_{19}CONH(CH_2)_4CH_2COOCH_3]^{+}$	
226,2170	226,2178	$C_{14}H_{24}NO$	0,7	$C_9H_{19}CONHCH_2CH_2CH_2^{+}$	
226,1806	226,1800	$C_{13}H_{24}NO_2$	9,7	$C_9H_{19}CONHCH(CH_3)C\equiv O^{+}$	
172,1701	172,1722	$C_{10}H_{22}NO$	0,3	$C_9H_{19}CONH_3^{+}$	
142,0867	142,0871	$C_7H_{12}NO_2$	4,0	$NH=CHCH_2CH_2CH_2CH_2^{+}COOCH_3$	
86,0969	86,0969	$C_5H_{12}NO$	100,0	$C_4H_9CH=\overset{+}{NH}_2$	

Таблица 10

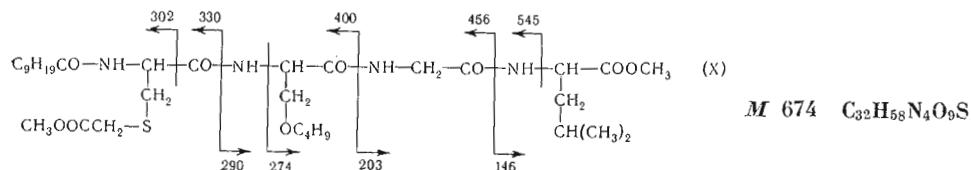
Вероятные пути образования ионов типа А и Б, обнаруженные при распаде цептида (X) и значения *m/e* ионов
Звездочкой отмечены «метастабильные пики» максимальной интенсивности

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

m/e 545 (или 618) → Б-3 → Б-2 → Б-1,

Таблица 11



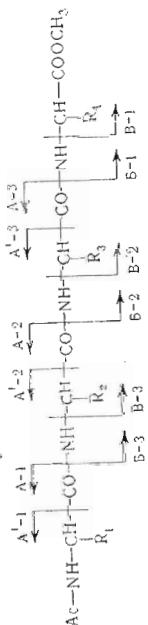
Значение <i>m/e</i>		Элементный состав	Относительная интенсивность, % максимального пика	Вероятная структура иона
Вычисленное	Измеренное			
545,3008	545,3051	C ₂₅ H ₄₈ N ₄ O ₇ S	3,9	[M—CH(C ₄ H ₈)COOCH ₃] ⁺ или [M—CH ₂ COOCH ₃ —C ₄ H ₈] ⁺
527,2901	527,2905	C ₂₅ H ₄₃ N ₄ O ₆ S	1,5	[M—CH ₂ COOCH ₃ —HOC ₄ H ₉] ⁺
511,3130	511,3092	C ₂₆ H ₄₃ N ₄ O ₇	1,0	[M—HSCH ₂ COOCH ₃ —C ₄ H ₈] ⁺
495,3181	495,3123	C ₂₅ H ₄₃ N ₄ O ₆	1,7	[M—HSCH ₂ COOCH ₃ —OC ₄ H ₉] ⁺
456,2167	456,2196	C ₂₁ H ₃₄ N ₄ O ₆ S	2,0	C ₉ H ₁₉ CONICH(CH ₂ SCH ₂ COOCH ₃)CONHC CONHCH ₂ C≡O+ CH ₂
417,1568	417,1553	C ₁₇ H ₂₇ N ₃ O ₂ S	10,0	[M—OCH ₃ —C ₄ H ₈ —C ₉ H ₁₉ CONH] ⁺
400,2030	400,1963	C ₁₉ H ₃₂ N ₃ O ₅ S	1,8	C ₉ H ₁₉ CONHCH(CH ₂ SCH ₂ COOCH ₃)CONHCH(CH ₂)C≡O+
382,1800	382,1774	C ₁₈ H ₂₈ N ₃ O ₄ S	4,0	C ₉ H ₁₉ CONHCH(CH=S)CONHCCONHCH ₂ C≡O+ CH ₂
330,1738	330,1721	C ₁₆ H ₂₈ NO ₄ S	24,1	C ₉ H ₁₉ CONHCH(CH ₂ SCH ₂ COOCH ₃)C≡O+
310,1891	310,1894	C ₁₆ H ₂₆ N ₂ O ₄	8,5	C ₉ H ₁₉ CONHCCONHCH(CH ₂ O)C≡O+ CH ₂
302,1789	302,1788	C ₁₅ H ₂₁ NO ₃ S	15,4	C ₉ H ₁₉ CONI=CHCH ₂ SCH ₂ COOCH ₃ +NH ₃ CH(CH ₂ OH)CONHCH ₂ CONHCH(C ₄ H ₉)COOCH ₃
290,1715	290,1719	C ₁₂ H ₂₄ N ₄ O ₅	32,9	[HOCH ₂ CH ₂ CONHCH ₂ CONHCH(C ₄ H ₉)COOCH ₃] ⁺
274,1528	274,1544	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O ₅	5,3	+NH ₂ —CH ₂ CONHCH ₂ CONHCH(C ₄ H ₉)COOCH ₃
259,1531	259,1522	C ₁₄ H ₂₁ N ₃ O ₄	3,5	C ₉ H ₁₉ CONHCC≡O+ CH ₂
224,1650	224,1648	C ₂₃ H ₂₂ NO ₂	12,0	+NH ₃ CH ₂ CONHCH(C ₄ H ₉)COOCH ₃
203,1395	203,1382	C ₉ H ₁₉ N ₂ O ₃	66,8	+NH ₃ CH ₂ CONHCH(C ₄ H ₉)COOCH ₃
196,1701	196,1682	C ₁₂ H ₂₂ NO	3,0	C ₉ H ₁₉ CONH=C=CH ₂
172,1701	172,1694	C ₁₀ H ₂₂ NO	7,2	C ₉ H ₁₉ CONH ₃ ⁺
155,1435	155,1415	C ₁₀ H ₁₉ O	11,7	C ₉ H ₁₉ C≡O ⁺
148,0432	148,0428	C ₆ H ₁₃ NO ₂ S	56,3	+NH ₂ =CHCH ₂ SCH ₂ COOCH ₃
146,1180	146,1181	C ₇ H ₁₆ NO ₂	61,3	+NH ₃ CH(C ₄ H ₉)COOCH ₃
131,0166	131,0168	C ₆ H ₇ O ₂ S	5,6	CH ₂ =C=SCH ₂ COOCH ₃ +NH ₂ =CHCH ₂ OC ₄ H ₉
116,1075	116,1074	C ₆ H ₁₄ NO	22,5	+NH ₂ =CH(C ₄ H ₉)
86,0969	86,0977	C ₆ H ₁₂ N	100,0	

однако этот путь является не единственным. Тот факт, что ион с m/e 545 участвует в образовании как иона А-2, так и иона Б-3, по-видимому, свидетельствует о том, что он имеет двоякую структуру с одинаковым элементным составом, как изображено в табл. 11.

Таким образом, данные масс-спектров высокого разрешения позволяют подойти к решению задач об установлении структуры линейных пептидов с помощью ЭВМ, используя при составлении программ метод субмолекулярного группового анализа [5] для нахождения в спектре характеристических ионов типа А, А', Б и В.

Выбор субмолекулярных групп, необходимых для установления строения этих ионов, осуществляется на основе результатов аминокислотного анализа исследуемого пептида [10]. Ионы типа А и А' характеризуют структуру N-концевой части молекулы, а фрагменты Б и В дают представление о последовательности C-концевых аминокислот. При таком подходе

Сравнение интенсивностей ионов, содержащих от 1 до 3 аминокислотных остатков, начиная с N-конца
(ионы типа А и А') и С-конца (ионы типа В и В') m/e (в скобках процент от максимального)



Тип иона	I			II			III			IV			V			VI			VII			VIII			IX			
A-3	—	—	—	379(1,2)	—	—	—	371(3,4)	—	—	325(0,4)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A-2	330(51,4)	—	—	204(36,0)	—	—	302(15,9)	—	—	212(2,8)	—	—	258(4,3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A-1	—	—	—	—	—	—	404(4,8)	274(5,5)	—	297(0,5)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A'-3	—	—	—	—	—	—	—	—	302(2,8)	—	184(0,4)	—	230(8,9)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A'-2	302(17,9)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A'-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
B-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
B-2	—	—	—	—	—	—	264(2,2)	—	263(2,1)	—	370(2,0)	—	132(2,3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
B-1	1496(16,0)	—	—	90(20,4)	—	—	102(27,3)	—	225(6,6)	—	—	—	90(47,0)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
B-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
B-2	—	—	—	248(10,6)	—	—	—	—	356(5,8)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
B-1	178(32,7)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 42

отсутствие пиков молекулярного и некоторых характеристических ионов в области высоких массовых чисел, в том числе иона A^- , образующегося потерей из M^+ C-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. Sean M., Venkataraman 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., Кирюшин А. А., Горленко В. А., Агаджанян Г. Е., Гозынов 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_z 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.