

Гладчук А.С.^{1,2}, Краснов К.А.¹, Гафт С.С.¹, Александрова М.Л.¹, Рейнюк В.Л.¹, Суходолов Н.Г.^{2,3}, Подольская Е.П.^{1,3}

Исследование механизмов образования катионов при анализе полипренолов методом МАЛДИ масс-спектрометрии

¹ ФГБУ «Научно-клинический центр имени академика С.Н. Голикова Федерального медико-биологического агентства», Санкт-Петербург, Российская Федерация

² ФГБОУВО «Санкт-Петербургский государственный университет», Санкт-Петербург, Российская Федерация

³ ФГБУН «Институт аналитического приборостроения РАН», Санкт-Петербург, Российская Федерация

Полипренолы, как непредельные спирты, относятся к неионогенным веществам, и поэтому сложно ожидать от них выраженного взаимо-

действия с ионами щелочноземельных металлов в нейтральных водно-органических средах. При этом анализ полипренолов с использованием масс-спектрометрии с мягкими методами ионизации затруднен, ввиду их низкой полярности.

Новый подход к анализу полипренолов методом масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ-МС) основывается на формировании мономолекулярных слоев полипренолов непосредственно на поверхности МАЛДИ мишени. Образование монослоев происходит в процессе нанесения раствора полипренолов в гексане на водную каплю, содержащую ионы бария. В результате МАЛДИ-МС анализа полученных монослоев полипренолы регистрируются в виде сигналов, соответствующих $[M-H+Ba]^+$ ионов, несмотря на их неионогенную природу.

В связи с этим нами было проведено исследование возможных механизмов образования $[M-H+Ba]^+$ ионов полипренолов при использовании предложенного подхода. Было выдвинуто предположение о двух вероятных способах формирования данных ионов: в ходе реакции на границе раздела органической и водной фаз или в результате ионно-молекулярных реакций в газовом облаке при облучении образца лазерным импульсом.

Первый предложенный механизм предполагает образование монослоя полипренолов с захватом ионов бария в процессе формирования с последующим образованием $H-(C_3H_8)_n-O-Ba-OAc$ либо на границе раздела фаз, либо при воздействии лазерного импульса на монослой с дальнейшим отщеплением ацетогруппы и образованием $[M-H+Ba]^+$ ионов. При втором механизме образование $[M-H+Ba]^+$ ионов происходит после облучения лазером в газовом облаке в результате ионно-молекулярных реакций путем замещения протона ионом двухзарядного бария в гидроксильной группе молекулы полипренола. Для того чтобы выяснить, какой из механизмов вносит основной вклад при образовании $[M-H+Ba]^+$ ионов было проведено исследование по определению чувствительности анализа при минимизации вероятности прохождения реакции на границе раздела фаз. Нами были рассмотрены четыре способа нанесения образца на мишень:

1. раствор полипренолов в гексане наносился на каплю водного раствора ацетата бария и 2,5-дигидроксибензойной кислоты (ДНВ);
2. раствор полипренолов в изопропанолe наносился на каплю водного раствора ацетата бария и ДНВ;
3. раствор полипренолов в изопропанолe наносился на кристаллы ацетата бария и ДНВ;

4. раствор полипренолов в гексане наносился на кристаллы ацетата бария и ДНВ.

По результатам исследования наибольшая чувствительность достигалась при использовании гексана в качестве органического растворителя (5 нг/мл), при этом изменение свойств поверхности не приводило к снижению чувствительности, что свидетельствует о реализации первого из предложенных механизмов. При использовании изопропанола возможность прохождения реакции на границе раздела фаз практически исключается, при этом сигналы полипренолов также были зарегистрированы, хотя и с более низкой чувствительностью, что подтверждает образование соответствующих катионов именно в газовом облаке.

Таким образом, анализ полипренолов методом МАЛДИ-МС в виде $[M-H+Ba]^+$ ионов возможен как при формировании монослоев полипренолов непосредственно на МАЛДИ мишени, так и путем смешения компонентов (раствор полипренолов, соль бария, МАЛДИ матрица) с последующей лазерной ионизацией. Однако первый вариант проведения анализа оказался более чувствителен и, в связи с этим, гораздо более перспективен.