

УДК 543.51

НОВЫЕ МАТРИЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА СПИРТОВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИИ/ИОНИЗАЦИИ

М.С. Кривошеина, аспирант, м.н.с.

Институт нефтехимического синтеза им. Топчиева РАН

Г. Москва

Одним из наиболее популярных современных методов анализа, который применим для широкого круга органических соединений, является масс-спектрометрия МАЛДИ. Однако такой подход имеет ограничения при исследовании низкомолекулярных и слабополярных соединений. Наиболее эффективным способом анализа таких молекул является предварительная модификация аналита: введение ковалентно-связанного заряда или легкоионизируемой группы. В большинстве случаев, такие дериватизационные подходы требуют достаточно больших трудовых и временных затрат. Более перспективное направление химической модификации аналита – использование соединений, которые одновременно выступают в роли как дериватирующего агента, так и матрицы. Ранее было показано¹, что триптамин, включающий гетероароматический фрагмент, может быть использован в качестве реакционной матрицы для анализа карбонилсодержащих соединений. Этот подход был успешно применен для анализа кетостероидов в малых концентрациях, а также для детектирования сахаров. В настоящей работе мы опробовали аналогичный подход для увеличения эффективности десорбции/ионизации спиртов различного строения путем введения в них кислотного остатка матричного соединения.

В качестве потенциальных матричных соединений был опробован ряд ароматических и гетероароматических кислот, включая транс-2-метоксикоричную кислоту, 3-индолакриловую кислоту, 4-метилбензойную кислоту, 4-метокси-3-метилбензойную кислоту, хинолин-6-карбоновую кислоту, никотиновую кислоту и триптофан. Поскольку взаимодействие самих кислот со спиртами протекает медленно и не количественно, для всех из них были получены соответствующие хлорангидриды путем их нагревания в присутствии тионилхлорида (Схема 1). Затем проводилась дериватизация аналитов и регистрация масс-спектров продуктов реакции этерификации. Модельными соединениями для оценки возможности использования такого метода выступили жирные спирты нормального строения (смесь *n*-пентанола, *n*-гептанола и *n*-нонанола). Согласно данным ГХ/МС превращение спиртов в сложные эфиры происходило полностью. Среди всех опробованных соединений наилучшие результаты были показаны при использовании хинолин-6-карбоновой кислоты, а также никотиновой кислоты (рис. 1). Поэтому в дальнейшей работе были использованы хлорангидриды только этих кислот.

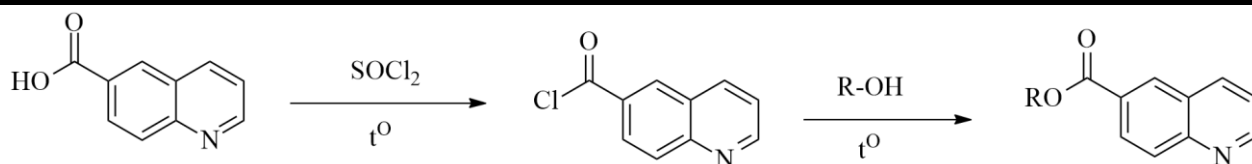


Схема 1

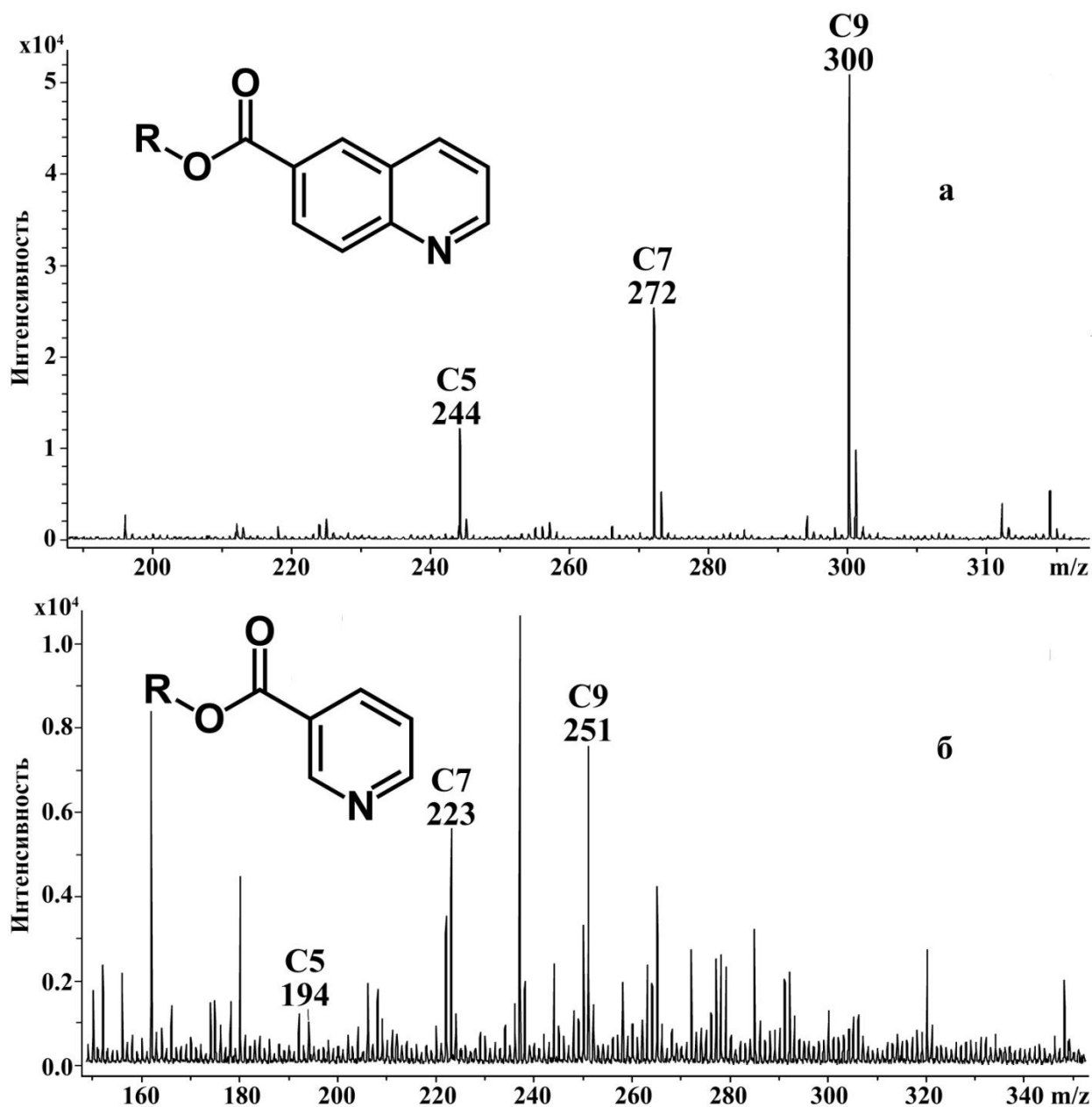


Рис. 1 Масс-спектры МАЛДИ продуктов дериватизации смеси первичных спиртов хлорангидридами хинолин-6-карбоновой (а) и никотиновой (б) кислот.

Несмотря на то, что для модельных соединений масс-спектры продуктов дериватизации никотиновой кислоты выглядит более зашумленными по сравнению с масс-спектрами продуктов дериватизации хинолин-6-карбоновой кислоты, мы провели дальнейший анализ и сравнение результатов применения

этих матриц на ряде других соединений (вторичные спирты алифатического, циклического и ароматического ряда, а также диолы). Во всех случаях были зарегистрированы масс-спектры с достаточной высокой эффективностью десорбции/ионизации и соотношением сигнал/шум.

Поскольку альтернативой использованию реакционноспособных матриц является зарядовая дериватизация, предложенный подход был так же опробован на диолах, продукты дериватизации с введением фиксированного заряда которых в условиях МАЛДИ ионизируются с разложением.

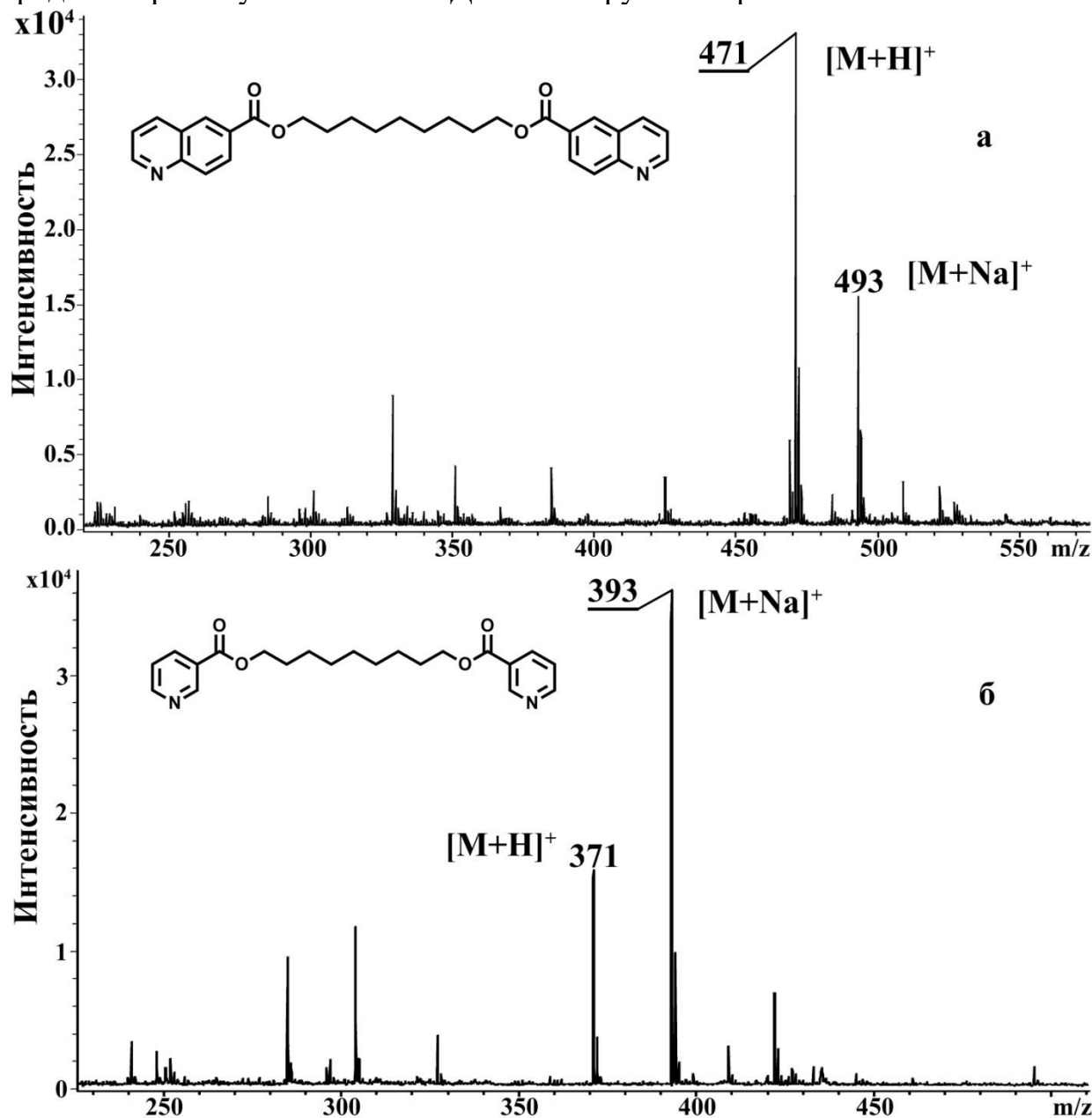


Рис. 2. Масс-спектры МАЛДИ продуктов дериватизации 1,9-нонандиола хлорангидами хинолинкарбоновой (а) и никотиновой кислот (б).

Зарегистрированные масс-спектры МАЛДИ продуктов дериватизации 1,9-нонандиола в обоих случаях содержали интенсивные протонированные и катионизированные пики ионов, соответствующие по массовым числам введению двух кислотных остатков в молекулу анализата (Рис. 2).

Анализ полученных данных показывает, что предложенный дериватизационный подход позволяет получать обладающие высокой эффективностью десорбции/ионизации в условиях МАЛДИ производные спиртов и диолов. Важным преимуществом предлагаемого подхода то, что сам дериватизационный реагент и продукты его деградации выступают в роли матричного соединения, снимая необходимость в его подборе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного гранта № 18-33-00729.

1. Слюндина, М.С. Триптамин: реакционная матрица в масс-спектрометрии МАЛДИ / М. С. Слюндина, Н.Ю. Половков, Р. С. Борисов, В.Г. Заикин // Масс-спектрометрия. – 2016. - №4. - С.220-224.