



УДК 543.51 : 547.455.6'426.2

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ МОНОГЛИКОЗИЛГЛИЦЕРИНОВ *

*Батраков С. Г., Ильина Е. Ф., Розынов Б. В.,
Садовская В. Л., Бергельсон Л. Д.*

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

Изучены масс-спектры триметилсилиловых и ацетильных производных 3-О- α - и 3-О- β -D-глюкопиранозил-, 3-О- α - и 3-О- β -D-галактопиранозил-, а также 3-О- α -D-маннопиранозил-L-глицериннов. Показано, что на основании данных масс-спектров может быть достоверно установлено присутствие моногексозилглицериннов в продуктах деацилирования липидов при их анализе комбинированным методом ГЖХ—масс-спектрометрии в виде ацетатов или TMS-эфиров. Предложен метод идентификации моноглицозилдиглицеридов в липидных экстрактах.

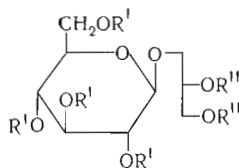
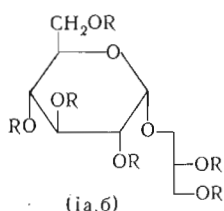
Гликозилдиглицериды — широко распространенный в природе класс гликолипидов. Они входят в состав растений в качестве одного из основных липидных компонентов [1], гликолипиды этого типа найдены в нервных [2, 3] и других [3, 4] тканях млекопитающих, а также почти у всех исследованных грамположительных и некоторых грамотрицательных бактерий [5]. Для обнаружения моноглицозилдиглицеридов в липидах, выделенных из природных объектов, предложен ряд способов. Наиболее эффективен метод [6], основанный на деацилировании липидов и газохроматографической идентификации гликозилглицериннов в продуктах деацилирования. Использование этого метода осложняется тем, что он предполагает наличие большого набора малодоступных стандартных веществ. Кроме того, одинаковое хроматографическое поведение двух соединений еще не может рассматриваться как окончательное доказательство их идентичности.

Опыт исследования моноглицозилдиглицеридов, накопленный в нашей лаборатории, показывает, что указанные недостатки устраняются при применении комбинированной ГЖХ — масс-спектрометрии, поскольку данные МС дают возможность однозначно установить, какие из пиков на хроматограмме принадлежат производным гликозилглицериннов. Удобными для ГЖХ — масс-спектрометрического анализа являются, в частности, ацетильные и TMS-производные гликозилглицериннов. В настоящем сообщении обсуждаются результаты, полученные нами при изучении МС тех и других соединений.

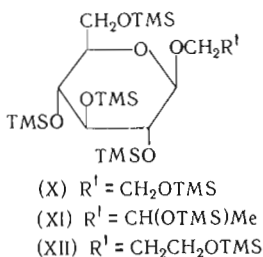
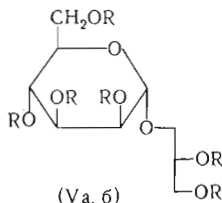
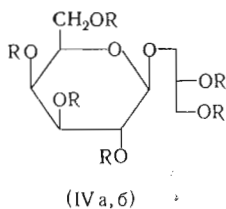
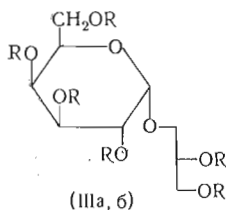
Так как природные моноглицозилдиглицериды содержат, как правило, в качестве углеводного компонента остатки глюкозы, галактозы или ман-

* Принятые сокращения: TMS — триметилсилил-, TMS-эфиры-триметилсилиловые эфиры, МС — масс-спектр.

нозы [1—5], мы ограничились исследованием масс-спектрометрического поведения TMS-эфиров 3-О- α -D-глюкопиранозил (Ia)-, 3-О- β -D-глюкопиранозил (IIa)-, 3-О- α -D-галактопиранозил (IIIa)-, 3-О- β -D-галактопиранозил (IVa)-и 3-О- α -D-маннопиранозил (Va)-L-глицеринов, а также соответствующих ацетильных производных (Iб) — (Vб) *.



- (IIa) $R^I = R^{II} = \text{TMS}$
 (IIб) $R^I = R^{II} = \text{Ac}$
 (d_6 -IIб) $R^I = \text{Ac}$, $R^{II} = \text{COCD}_3$
 (d_{18} -IIб) $R^I = R^{II} = \text{COCD}_3$
 (VI) $R^I = \text{TMS}$, $R^{II} = \text{CH}_2\text{Ph}$
 (VII) $R^I = \text{Ac}$, $R^{II} = \text{TMS}$
 (VIII) $R^I = \text{Me}$, $R^{II} = \text{TMS}$
 (IX) $R^I = \text{CD}_3$, $R^{II} = \text{TMS}$



- Для всех соединений:
 (а) $R = \text{TMS}$
 (б) $R = \text{Ac}$

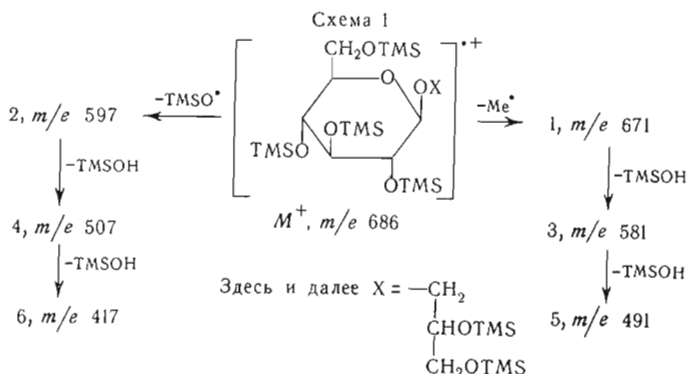
Поскольку основные направления фрагментации молекулярных ионов как TMS-эфиров, так и ацетатов практически не зависели от конфигурации углеводного остатка, ниже они будут рассмотрены на примере производных 3-О- β -D-глюкопиранозил-L-глицерина (IIa, б).

TMS-эфиры **. Для выяснения некоторых особенностей распада молекулярного иона соединения (IIa) были измерены МС TMS-эфиров 1,2-ди-О-бензил-3-О- β -D-глюкопиранозил-L-глицерина (VI), 3-О-(2',3',4',6'-тетра-О-ацетил-, 2',3',4',6'-тетра-О-метил- и 2',3',4',6'-тетра-О-тридейторметил- β -D-глюкопиранозил)-L-глицеринов соответственно (VII), (VIII), (IX), а также МС диольных аналогов (IIa) — TMS-эфиров 1-О- β -D-глюкопиранозилэтандиола-1,2 (X), -пропандиола-1,2 (XI) и -пропандиола-1,3 (XII).

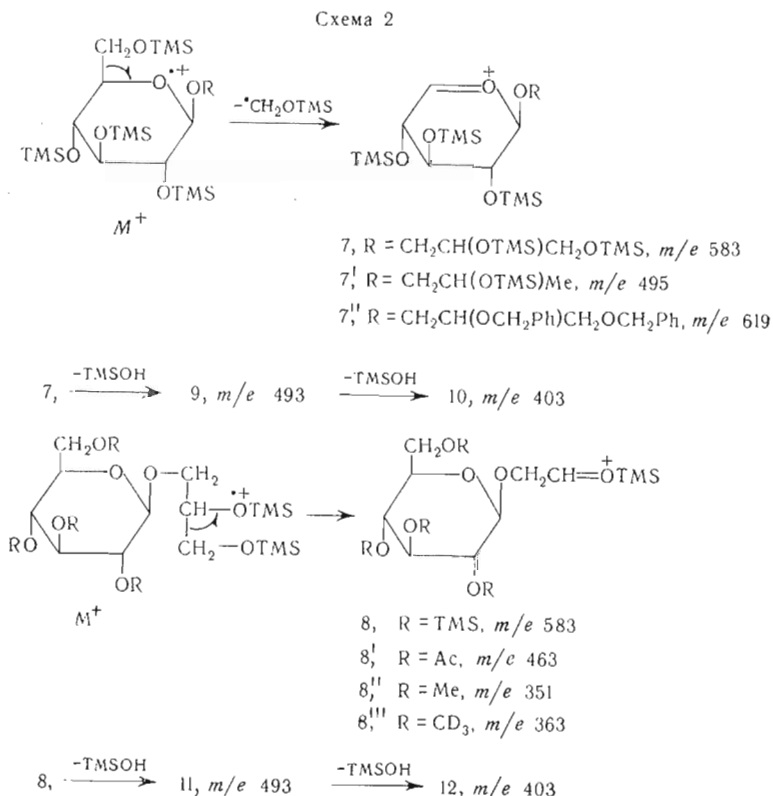
* Синтез соединений, изучавшихся в настоящей работе, будет описан в отдельном сообщении.

** Некоторые данные, касающиеся масс-спектрометрии TMS-эфира 3-О- α -D-глюкопиранозил-L-глицерина, были опубликованы ранее [7].

В МС эфира (IIa) (табл. 1) содержится заметный, хотя и малоинтенсивный, пик молекулярного иона (M^+ , m/e 686). Значительно большей интенсивностью обладают пики фрагментов (1—6), возникающих в результате отщепления Me^+ , $TMSO^+$ и $TMSOH$ (схема 1).



Пик при m/e 583, как показало изучение МС аналогов (IIa) — (VI) — (XII), могут соответствовать два изомерных иона (7 и 8) (схема 2).



Фрагмент 7 возникает в результате разрыва $C_{(5)} - C_{(6)}$ -связи углеводного остатка (ср. [8]); пики ионов типа 7 мы наблюдали также в МС TMS-эфиров 1,2-ди-О-бензил-3-О-β-D-глюкопиранозил-L-глицерина (VI, ион 7'') и 1-О-β-D-глюкопиранозилпропандиола-1,2 (XI, ион 7'). К фрагменту 8 приводит расщепление по $C_{(1)} - C_{(2)}$ -связи глициринового остатка. Аналогичное расщепление имело место при масс-спектрометрии соединений (VII) — (IX) (соответственно ионы 8', 8'', 8'''). Последовательная потеря ионами 7 и 8 двух молекул TMSOH приводит к фрагментам 9—12.

Основные пики в МС TMS-эфиров моногексозилглицеринов (Ia) — (Va)

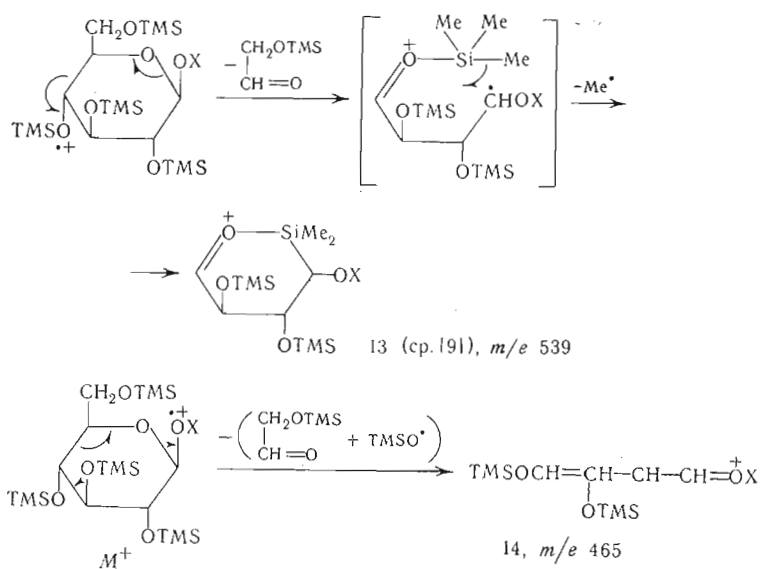
<i>m/e</i>	Тип иона	Относительная интенсивность пика, %				
		(Ia)	(IIa)	(IIIa)	(IVa)	(Va)
686	<i>M</i> ⁺	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03
671	1	0,5	0,5	0,4	0,3	0,2
597	2	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
583	7+8	0,6	0,5	0,4	0,3	0,4
584	3	2	2	1	0,8	1
539	13	1	1	1	0,8	1
507	4	1	1	0,4	0,2	0,3
493	9+11	1	0,8	0,7	0,4	0,5
491	5	0,9	0,9	0,8	0,4	0,6
465	14	0,5	0,4	0,5	0,3	0,4
451	*	3	2	2	1	2
450	15	0,5	0,4	0,6	0,4	0,6
435	16	1	1	0,7	0,5	0,8
417	6	0,3	0,2	0,4	0,3	0,2
407	*	0,5	0,4	0,5	0,3	0,5
403	10+12	0,4	0,3	0,4	0,3	0,3
393	*	2	2	2	2	2
379	*	0,6	1	0,7	1	0,4
361	17+*	8	7	5	4	5
350	19	1	0,5	1	0,4	1
345	18	0,6	0,3	0,5	0,3	0,5
337	20	13	12	12	9	13
333	*	0,7	0,8	0,7	0,8	0,6
332	*	1	1	0,9	0,7	1
319	*	2	2	2	2	1
317	*	1	0,4	0,6	0,6	0,6
305	*	2	2	3	3	2
293	23	2	1	1	1	1
291	*	2	1	3	2	1
271	*	2	2	2	1	2
265	*	0,5	0,5	0,4	0,3	0,3
243	*	2	2	2	2	2
231	*	3	3	3	2	3
221	*	2	1	2	2	2
219	21	9	8	8	7	8
218	22	9	8	8	7	6
217	*	21	20	24	23	22
204	*	100	100	100	100	100
191	*	7	7	6	6	7
189	*	4	3	4	3	3
147	*	22	22	24	25	22
133	*	4	4	4	4	4
129	*	13	11	10	13	9
117	*	7	6	6	5	6
103	*	22	19	23	23	22
89	*	2	1	1	1	2
75	*	10	10	12	11	8
73	*	67	65	72	80	68

* О вероятной структуре ионов см. [8].

По аналогии с распадом молекулярных ионов TMS-эфиров α -D-глюкопиранозы и метил- α -D-глюкопираноза [8] можно предположить, что ионы с *m/e* 539 (13) и 465 (14) в случае TMS-эфира (IIa) образуются путем разрыва C₍₄₎ — C₍₅₎ и C₍₅₎ — O-связей глюкозного остатка и одновременного элиминирования Me⁺ или TMSO⁺ по схеме 3.

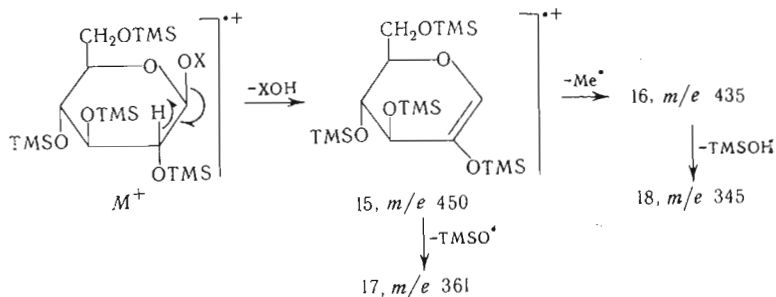
Пики ионов, аналогичных ионам 13 и 14, имеют заметную интенсивность в МС соединений (VI), (X) — (XII). Отщепление молекулярным ионом мо-

Схема 3



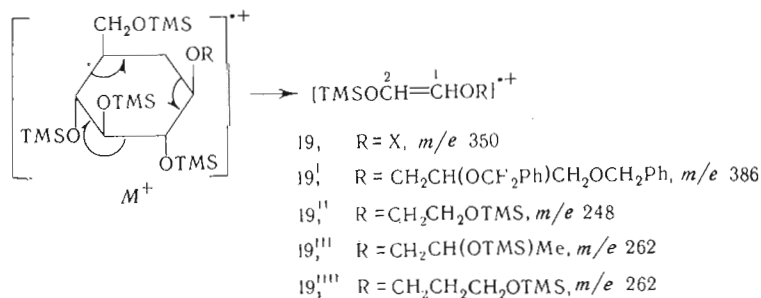
лекулы 1,2-ди-О-триметилсилилглицерина приводит к фрагменту 15, который далее дает ионы с m/e 435 (16), 361 (17) и 345 (18) (схема 4).

Схема 4



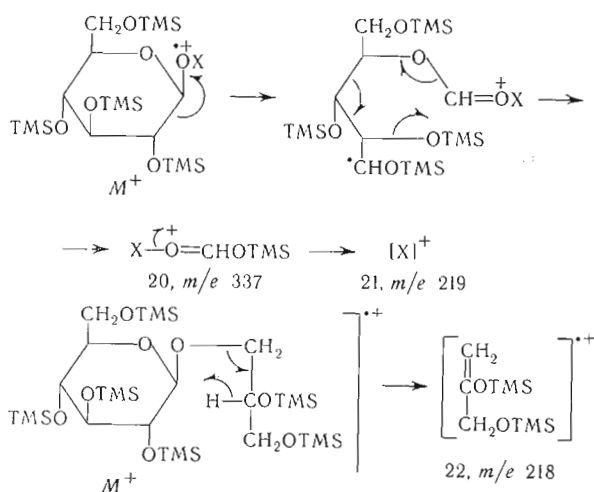
Пик при m/e 350, по-видимому, отвечает ион со структурой 19 (схема 5), в состав которого входит остаток глицерина. Пики родственных ионов присутствуют в МС TMS-производного метил- α -D-гликопиранозида ([TMSOCH=CHOMe]⁺, m/e 146) [8], а также в МС исследовавшихся нами дибензильного производного (VI, ион 19'), этиленгликольного (X) и пропандиольных (XI) и (XII) аналогов (IIa) (ионы 19'', 19''' и 19'''' соответственно).

Схема 5



Пути образования других фрагментов, содержащих глицириновый остаток, можно представить схемой 6 (ср. [10]).

Схема 6



Пики ионов типа 20 и 21 имеют высокую интенсивность в МС диольных производных — (X), *m/e* 235 и 117; (XI), *m/e* 249 и 131 и (XII), *m/e* 249 и 131. Наконец, фрагменту с *m/e* 293, по-видимому, следует приписать строение X — OSi^+Me_2 (23), аналогичное строению иона с *m/e* 191 ($\text{MeOSi}^+\text{Me}_2$), наблюдавшемуся при масс-спектрометрии TMS-производного метил-*α*-D-глюкопиранозида [8].

Спектр соединения (IIa) содержит ряд пиков (*m/e* 73, 75, 89, 103, 117, 129, 133, 147, 189, 191, 204, 217, 221, 231, 243, 265, 271, 291, 305, 317, 319, 332, 333, 361, 379, 393, 407, 451), которые характерны для МС TMS-эфиров производных гексапираноз [7—11]. Природа соответствующих ионов во всех этих случаях, вероятно, одинакова. Пик фрагмента с *m/e* 204 обладает максимальной интенсивностью в спектре (IIa), что свидетельствует о пиранозной форме углеводного остатка [8].

Как можно видеть из данных табл. 1, природа углеводного остатка и его аномерная конфигурация не оказывают существенного влияния на характер МС, и, таким образом, выяснение этих элементов структуры на основании данных масс-спектрометрии не представляется возможным. Однако вопрос о том, является ли анализируемое соединение гексапиранозил-глицерином, может быть решен однозначно.

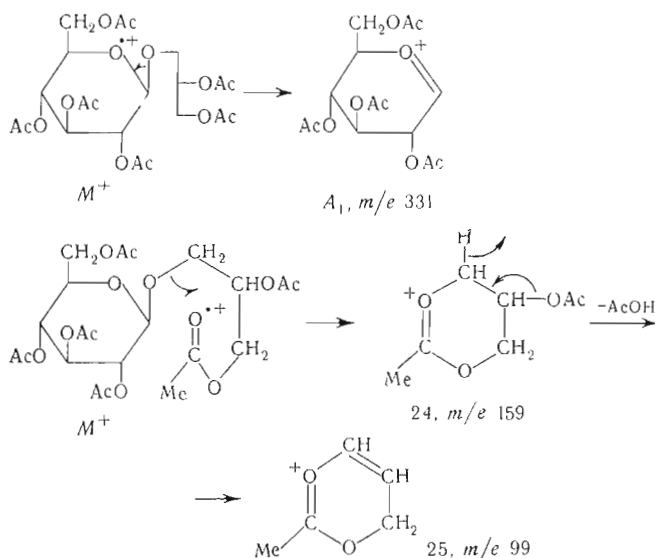
Ацетильные производные. Основные направления фрагментации молекулярных ионов гексаацетатов (Iб) — (Vб) под электронным ударом были установлены при сравнении МС соединений (IIб) и его дейтероаналогов (d_6 -IIб) и (d_{18} -IIб).

Главным направлением распада молекулярного иона (IIб) является разрыв связей при гликозидном кислородном атоме (схема 7), в результате чего образуются ион A_1 (для обозначения ионов, образующихся из углеводной части молекулы, используются символы, принятые в работах [12, 13]) и ион 24, пик которого имеет максимальную интенсивность в МС ацетатов (Iб) — (Vб). Отщепление молекулы AcOH от фрагмента 24 приводит к иону 25. В МС аналогов как (d_6 -IIб), так и (d_{18} -IIб) пики ионов 24 и 25 смещены в область больших массовых чисел соответственно на 6 и 3 единицы, что согласуется с изображенной на схеме 7 структурой этих ионов; последняя также подтверждена измерением точных значений *m/e* фрагментов (табл. 2).

Пик иона A_1 обладает значительной интенсивностью в МС различных гликозидов 2,3,4,6-тетра-О-ацетилгексапираноз [12—18]. Последователь-

ная потеря этим ионом молекул AcOH и $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ приводит к серии фрагментов $A_2 - A_9$ (схема 8). Структура фрагментов $A_1 - A_9$ подтверждается характерными сдвигами их пиков в МС гекса (d_3)-ацетата (d_1 -IIб),

Схема 7



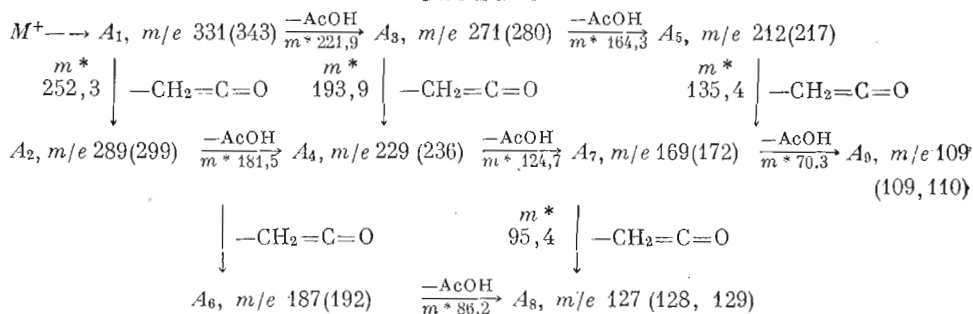
а пути возникновения — наличием пиков соответствующих метастабильных ионов (m^*). В МС дейтероаналога (d_6 -IIб) пики ионов $A_1 - A_9$ сохраняют свое положение. Пути образования остальных «углеводных» ионов аналогичны направлениям B и C распада молекулярного иона 1,2,3,4,6-пента-О-ацетил- α -D-глюкопиранозы [12]. Направление B приводит к фрагментам $B_1 - B_4$ с m/e 242 (251; здесь и далее в скобках указываются значения m/e соответствующих ионов в МС дейтероацетата (d_{18} -IIб) (ср. [12]), 200 (207), 140 (143 и 144), 98 (99 и 100); по типу C возникают ионы $C_1 - C_3$ с m/e 157 (163), 115 (119), 73 (75). Предложенная ранее структура ионов серии B и C согласуется с полученными нами результатами измерения точных значений m/e этих фрагментов (табл. 2).

Таблица 2

Точные величины m/e некоторых ионов в масс-спектре гексаацетата (IIб)

Тип иона	m/e (измеренное)	Брутто-формула	m/e (вычисленное)
F_4	81,0338	$\text{C}_5\text{H}_5\text{O}$	81,0340
B_4	98,0365	$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$	98,0367
25	99,0444	$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$	99,0445
$\text{Ac}_2\text{O}^+\text{H}$	103,0391	$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3$	103,0394
C_2	115,0394	$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3$	115,0394
B_3	140,0471	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$	140,0472
F_3	141,0540	$\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3$	141,0550
Ac_3O^+ и 27	145,0498	$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4$	145,0499
C_1	157,0495	$\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4$	157,0499
24	159,0660	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4$	159,0655
B_2	200,0673	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$	200,0682
F_2	201,0731	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_5$	201,0760
26	205,0703	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_6$	205,0709
B_1	242,0787	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_6$	242,0787
F_1	243,0863	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_6$	243,0863

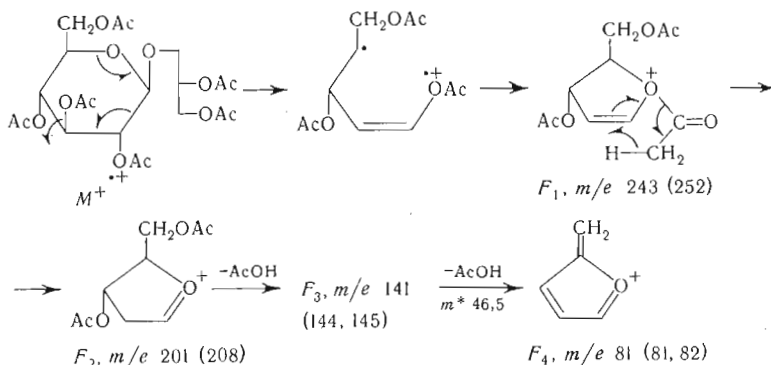
Схема 8*



* В скобках приводятся значения m/e соответствующих ионов по МС дейтероацетата (d_{18} -IIб).

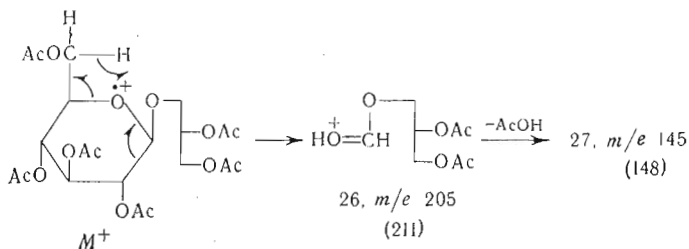
Довольно интенсивен в МС ацетата (IIб) пик иона F_1 с m/e 243 (252), который отмечался при масс-спектрометрии метил-2,3,4,6-тетра-О-ацетил- α -D-маннопиранозида [13]. Дальнейшая фрагментация этого иона скорее всего протекает, как показано на схеме 9 (см. также табл. 2).

Схема 9



Отсутствие в МС соединений (IIб) пиков ионов серии E : $\text{AcOCH}_2 - \text{CH} = \text{O}^+\text{Ac}$ (m/e 145) — $-\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ (m/e 103) — указывает на пиранозную форму углеводного остатка в молекуле этого соединения, поскольку для МС ацетатов гексафураноз характерна высокая интенсивность пиков этих ионов. Имеющиеся же в спектре ацетата (IIб) пики при m/e 145 и 103 отвечают ионам иной природы. Последнему пику, вероятно, соответствует ион $\text{Ac}_2\text{O}^+\text{H}$, так как в МС дейтероацетата (d_{18} -IIб) этот пик сдвинут на 6 массовых единиц. Пик при m/e 145 соответствуют, как минимум, два изомерных фрагмента с брутто-формулой $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4$, которые в случае соединения (d_6 -IIб) имеют m/e 145 и 148 и в случае (d_{18} -IIб) — m/e 154 и 148. Первому из указанных ионов, по-видимому, отвечает структура Ac_3O^+ , в структуру второго (ион 27), очевидно, входит одна из ацетильных групп, связанных с глицериновым остатком; для него можно предположить следующий путь образования (схема 10).

Схема 10

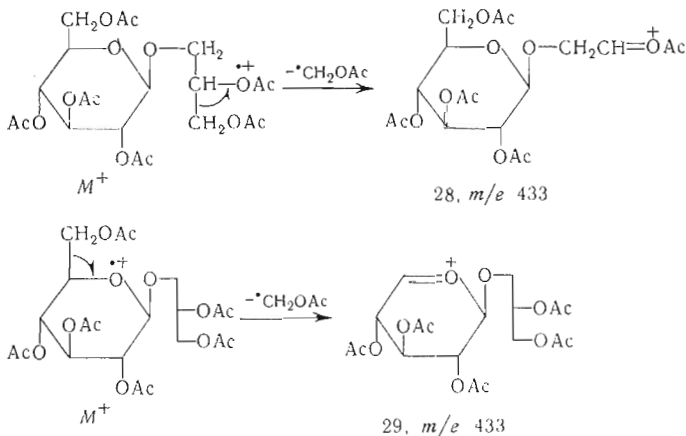


Приведенные данные показывают, что для достоверного определения циклической формы углеводного остатка исследуемого гликозилглицерина целесообразно использовать МС его гекса(d_3)ацетильного производного.

В МС соединения (IIб), равно как и в спектрах гексаацетатов (Iб), (IIIб), (IVб) и (Vб), пик молекулярного иона отсутствует. Наибольшее значение m/e имеет ион $[M - \text{AcO}^\bullet]^+$ с m/e 447 (462), интенсивность пика которого невелика. Рассмотрение МС (d_6 -IIб) показывает, что отщепление ацетоксильного радикала от молекулярного иона может происходить как за счет углеводной части (пик при m/e 453), так и из глицеринового остатка (пик при m/e 450), причем вероятность первой реакции вдвое больше, поскольку интенсивности указанных пиков относятся как 2 : 1. Небольшой интенсивностью обладают также пики ионов с m/e 433, 387, 344 и 302.

Ионы с m/e 433 (m/e 448 в МС дейтероаналога, d_{18} -IIб) — 28 и 29 — образуются в результате потери молекулярным ионом $\text{AcO}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ -радикала. В МС соединения (d_6 -IIб) им соответствуют пики при m/e 436 и 439. Первый из этих ионов возникает при разрыве связи $\text{C}_{(1)}-\text{C}_{(2)}$ глицеринового остатка, второй — путем разрыва $\text{C}_{(5)}-\text{C}_{(6)}$ -связи глюкозного остатка (схема 11). Вероятность обоих процессов, очевидно, одинакова, так как относительные интенсивности пиков при m/e 436 и 439 в МС (d_6 -IIб) приблизительно равны.

Схема II



К фрагментам с m/e 387 (399) приводит потеря молекулярным ионом ацетоксильного радикала и молекулы AcOH . В МС соединения (d_6 -IIб) этим фрагментам соответствуют пики при m/e 387, 390 и 393, интенсивности которых относятся как 8 : 1 : 12. Таким образом, отщепление AcO^\bullet и AcOH происходит в основном либо только из углеводной, либо только из глицериновой части молекулярного иона. Ионы с m/e 344 (354) возникают в результате элиминирования молекулярным ионом двух молекул AcOH и молекулы кетена. В МС дейтероаналога (d_6 -IIб) им отвечают пики при m/e 347, 348 и 350, причем интенсивность последнего составляет $\sim 70\%$ суммарной интенсивности всех трех пиков. Из этого следует, что элиминирование указанных элементов структуры происходит большей частью только из глюкозного остатка. Фрагмент с m/e 302 (310), очевидно, имеет структуру $[M - 2\text{AcOH} - 2\cdot\text{CH}_2 = \text{C} = \text{O}]^+$.

Из данных табл. 3 видно, что в случае ацетильных производных гликозилглицеринов (Iб) — (Vб) так же, как и в случае TMS-эфиров (Iа) — (Va), характер МС мало зависит от природы углеводного остатка и его аномерной конфигурации. Для выяснения этих деталей строения требуется специальный анализ. Тем не менее МС дает возможность надежно отли-

Основные пики в МС гексаацетатов гликозилглицеринов (I6) — (V6)

m/e	Тип иона	Относительная интенсивность пика, %				
		(I6)	(II6)	(III6)	(IV6)	(V6)
447	$[M - \text{AcO} \cdot]^+$	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3
433	28 $\frac{+}{-}$ 29	0,5	0,6	0,8	0,9	0,9
387	$[M - \text{AcO} \cdot - \text{AcOH}]^+$	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
344	$[M - 2 \cdot \text{AcOH} - \text{CH}_2 = \text{C} = \text{O}]^+$	0,7	0,4	0,6	0,4	1
302	$[M - 2 \cdot \text{AcOH} - 2 \cdot \text{CH}_2 = \text{C} = \text{O}]^+$	0,4	0,2	0,3	0,3	0,5
331	A ₁	6	4	15	11	12
289	A ₂	0,2	0,2	0,4	0,5	0,5
271	A ₃	1	0,8	0,9	0,5	0,8
243	F ₁	4	4	4	4	5
242	B ₁	4	3	4	3	8
229	A ₄	1	0,8	2	2	2
211	A ₅	1	1	1	1	2
205	26	2	1	2	1	2
201	F ₂	3	2	3	2	4
200	B ₂	5	4	4	4	5
187	A ₆	1	0,9	1	1	1
169	A ₇	20	13	18	14	18
159	24	100	100	100	100	100
157	C ₁	12	9	14	11	16
145	Ac ₃ O ⁺ + 27	26	23	32	32	30
141	F ₃	8	7	11	10	11
140	B ₃	6	6	5	6	6
127	A ₈	5	4	6	6	6
115	C ₂	12	11	17	15	16
109	A ₉	11	9	11	8	14
103	Ac ₂ O+H	9	9	13	12	13
99	25	9	7	16	16	12
98	B ₄	11	10	18	16	16
81	F ₄	12	10	18	18	17
73	C ₃	3	3	3	3	3

чить гексапиранозилглицерины от других продуктов деацилирования липидов.

Выбор TMS-производных или ацетильных производных при идентификации моногликозилглицеринов определяется следующими соображениями: TMS-эфиры более летучи при ГЖХ по сравнению с соответствующими гексаацетатами, МС этих производных позволяют получить информацию о циклической форме углеводного остатка, тогда как для определения размера цикла ацетильного производного желательно дополнительное измерение МС соответствующего дейтероацетата. С другой стороны, использование TMS-эфиров при анализе многокомпонентных смесей продуктов деацилирования липидов осложняется тем, что в результате силирования производные глицерофосфата также дают летучие TMS-производные, пики которых при ГЖХ могут накладываться на пики TMS-производных гликозилглицеринов. При ацетилировании же моно- и диэфиров фосфорной кислоты летучих соединений не образуют. Кроме того, ацетаты гликозилглицеринов могут быть отделены перед анализом с помощью ТСХ.

Оптимальной при идентификации моногликозилглицеринов является следующая последовательность операций: смесь водорастворимых продуктов щелочного деацилирования суммарных липидов, полученных из какого-либо источника, ацетируют Ac₂O в пиридине (20°, 10—15 ч), остаток после отгонки ацетилирующих агентов освобождают от фосфорсодержащих веществ фильтрованием через окись алюминия и анализируют методом ГЖХ — масс-спектрометрии. При наличии в исследуемой смеси соединений, МС которых характерны для гексаацетатов моногликозилгли-

церинов, ее подвергают щелочному деацетилированию, затем — дейтероацетилированию или силилированию и анализируют с помощью ГЖХ — масс-спектрометрии с целью определения циклической формы гликозил-глицерина. Для установления природы углеводного остатка смесь дейтероацетатов или TMS-эфиров подвергают кислотному метанолизу и продукты метанолиза идентифицируют путем ГЖХ — масс-спектрометрии в виде TMS-эфиров. Описанная методика позволяет получить полную информацию о структуре гликозилглицеринов, содержащихся в продуктах децилирования липидов.

Экспериментальная часть

TMS-эфиры гексапиранизилглицеринов получали по ранее описанной методике [19]. Перед анализом образцы высушивали 2 ч при 30—40° (0,1 мм). МС ацетильных и TMS-производных измеряли на приборе LKB 9000 (Швеция) при энергии ионизирующих электронов 70 эВ и ускоряющем напряжении 3,5 кВ. Исследуемые образцы вводили непосредственно в ионный источник. Температуры испарения 70—80°. Измерение точных значений m/e осуществляли на масс-спектрометре MS-902 (Англия).

ЛИТЕРАТУРА

1. Roughan P. G., Batt R. D. (1969) *Phytochemistry*, 8, 363—369.
2. Rumsby M. G., Gray I. K. (1965) *J. Neurochem.*, 12, 1005—1006.
3. Steim J. M. (1967) *Biochim. et biophys. acta*, 144, 118—126.
4. Kornblatt M. J., Schachter H., Murray R. K. (1972) *Biochem. and Biophys. Res. Commun.*, 48, 1489—1494.
5. Shaw N. (1970) *Bacteriol. Revs.*, 34, 365—377.
6. Brundish D. E., Baddiley J. (1968) *Carbohydr. Res.*, 8, 308—316.
7. Батраков С. Г., Ильина Е. Ф., Розынов Б. В., Бергельсон Л. Д. (1973) *Химия природн. соедин.*, 704—715.
8. DeJongh D. C., Radford T., Hribar J. D., Hanessian S., Bieber M., Dawson G., Sweeley C. C. (1969) *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1728—1740.
9. Sherman W. R., Eilers N. C., Goodwin S. L. (1970) *Org. Mass Spectrom.*, 3, 829—840.
10. Kochetkov N. K., Chizhov O. S., Molodtsov N. V. (1968) *Tetrahedron*, 24, 5587—5593.
11. Karlsson K.-A., Pascher I., Samuelsson B. E., Steen G. O. (1972) *Chem. and Phys. Lipids*, 9, 230—246.
12. Biemann K., DeJongh D. C., Schnoes H. K. (1963) *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1763—1771.
13. DeJongh D. C., Biemann K. (1963) *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 2289—2294.
14. Karlner J. (1968) *Tetrahedron Lett.*, 3545—3548.
15. Johnson G. S., Ruliffson W. S., Cooks R. G. (1970) *J. Chem. Soc., D*, 587—589.
16. Chizhov O. S., Kochetkov N. K., Malysheva N. N., Shienok A. J., Chashchin V. L. (1971) *Org. Mass Spectrom.* 5, 1145—1155.
17. Chizhov O. S., Kochetkov N. K., Malysheva N. N., Shienok A. I., Chashchin V. L. (1971) *Org. Mass Spectrom.* 5, 1157—1167.
18. Andersson B.-A., Karlsson K.-A., Pascher I., Samuelsson B. E., Steen G. O. (1972) *Chem. and Phys. Lipids*, 9, 89—111.
19. Bhatti T., Chambers R. E., Clamp J. R. (1970) *Biochim. et biophys. acta*, 222, 339—347.

Поступила в редакцию
28.XI.1974

**MASS SPECTROMETRY IDENTIFICATION
OF MONOGLYCOSYL GLYCEROLS**

**BATRAKOV S. G., IL'INA E. F., ROSINOV B. V.,
SADOVSKAYA V. L., BERGELSON L. D.**

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

The principle patterns of electron impact fragmentation of molecular ions of 3-O- α - and 3-O- β -D-glucopyranosyl, 3-O- α - and 3-O- β -D-galactopyranosyl, and 3-O- α -D-mannopyranosyl-L-glycerol acetyl and trimethylsilyl derivatives were studied. The mass spectra data allowed to establish unequivocally the presence of monohexosyl glycerols in lipid deacylation products when the latter were analyzed as acetates or trimethylsilyl esters by combined GLC-mass spectrometry. The procedure for identification of monoglycosyl diglycerides in lipid extracts was developed.
