



УДК 547.915.5 + 547.371 : 543.51

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ЛИПИДОВ С ПРОСТОЙ  
ЭФИРНОЙ СВЯЗЬЮ

## 1. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ НЕЙТРАЛЬНЫХ АЛКИЛЬНЫХ ЛИПИДОВ

*Розин А. Э., Василенко И. А., Серебренникова Г. А.,  
Евстигнеева Р. П.**Московский институт тонкой химической технологии  
и.л. М. В. Ломоносова*

Описаны масс-спектры ряда природных нейтральных алкильных глицеролипидов. Идентифицированы пики, которые могут иметь значение при масс-спектрометрическом анализе природных алкильных липидов.

Простая эфирная связь широко представлена в различных биологически важных природных соединениях. В последние годы все возрастающее внимание исследователей привлекает к себе одна группа этих соединений — алкильные липиды, метаболизм и функциональная роль которых изучены недостаточно хорошо в отличие от липидов со сложноэфирной связью.

Ввиду того что химические методы анализа липидов с простой эфирной связью практически полностью ограничены кислотным расщеплением этой связи при действии иодистоводородной кислоты с анализом выделяющихся галоидных алкилов, а жирнокислотный состав определяется ферментативным отщеплением жирнокислотных остатков, которые идентифицируются методом ГЖХ, основным доказательством структуры является сравнение с синтетическими образцами. Однако и сам анализ, и направленный синтез трудоемки, связаны со значительной затратой времени и большого количества вещества.

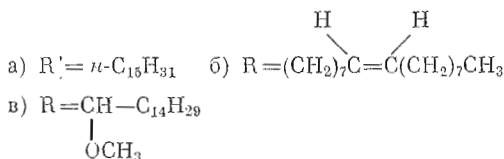
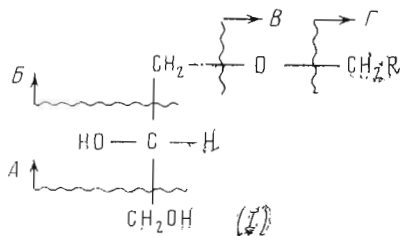
Метод масс-спектрометрии позволяет провести анализ липидов со значительно меньшей затратой труда и времени. Литературные данные по масс-спектрометрии природных алкильных липидов касаются лишь неприродных изопропилиденовых производных и диацетатов алкиловых эфиров глицерина [1,2].

В качестве объектов исследования нами были выбраны синтезированные ранее 1-О-гексадецил-*sn*-глицерин (Ia), 1-О-гексадецил-2-стеароил-*sn*-глицерин (IIa) [3], 1-О-(2'-метоксигексадецил)-*sn*-глицерин (Iв) [4], 1-О-(9'-октадецил)-*sn*-глицерин (Iб). Выбор этих соединений в качестве объектов для изучения масс-спектрометрического поведения липидов с простой эфирной связью обусловлен наличием в них основных природных типов алкильных остатков\*.

\* Авторы выражают благодарность канд. хим. наук Розынову Б. В. (ИБХ АН СССР) за консультации по расшифровке масс-спектров.

В масс-спектрах алкиловых эфиров глицерина (Ia), (Iб), (Iв) имеются достаточно интенсивные пики молекулярных ионов ( $M$ ) с  $m/e$  316, 342 и 346 соответственно. Основные направления фрагментации молекулярных ионов диолов при электронном ударе можно представить схемой 1.

С х е м а 1



В масс-спектре соединений (Ia), (Iб) наиболее интенсивные пики соответствуют ионам  $\Gamma$  ( $m/e$  225 и 251), образующимся в результате расщепления простой эфирной связи со стороны алкильного [5], а не глицеринового остатка, как в случае алкениловых эфиров глицерина [6]. В масс-спектре соединения (Iв) пик с наибольшей интенсивностью соответствует иону  $\Phi$  с  $m/e$  240, который, видимо, может образовываться как в случае отрыва метоксильной группировки от иона  $B$ , так и путем отщепления метильной группы от иона  $\Gamma$ .

Два других направления фрагментации состоят в разрыве связи  $C_{(1)}-C_{(2)}$  и  $C_{(2)}-C_{(3)}$  глицеринового остатка в молекулярном ионе. В первом случае образуются ионы типа  $B$ , во втором — типа  $A$  (табл. 1). Вследствие крайне легкого отщепления молекулы воды от молекулярного иона масс-спектры всех диолов содержат пики ионов  $[M - H_2O]^{+}$  с  $m/e$  298 (Ia), 324 (Iб), 328 (Iв). Элиминирование метильной группы от иона  $A$  в соединении (Iв) дает интенсивный пик, соответствующий иону с  $m/e$  300, что, вероятно, связано с образованием диоксанового цикла [7].

Отрыв заместителя  $\Gamma$  от молекулярного иона эфира (Ia) с миграцией атома водорода приводит к иону  $[\Gamma - H]^{+}$  с  $m/e$  224, последующий распад которого вызывает появление в масс-спектре пиков с  $m/e$  196, 182, 168, 154, 140 и т. д. Аналогичные серии пиков имеются в масс-спектрах соединений (Iб) и (Iв).

В масс-спектрах алкильных диглицеридов (IIa) и (IIв) пики молекулярных ионов ( $m/e$  582 и 612 соответственно) также достаточно интенсивны и им сопутствуют пики ионов  $[M + 1]^{+}$  и  $[M - 1]^{+}$ .

Т а б л и ц а 1

Основные ионы, образующиеся при фрагментации молекулярных ионов алкиловых эфиров глицерина при электронном ударе

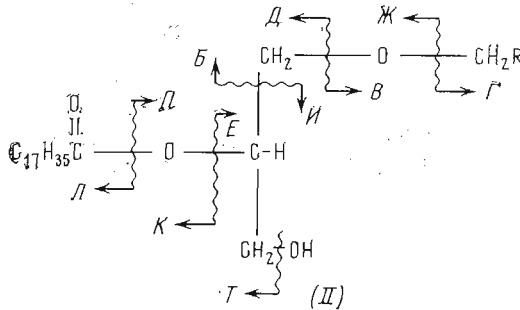
Тип иона	$m/e$ (относительная интенсивность, %)			Тип иона	$m/e$ (относительная интенсивность, %)		
	(Ia)	(Iб)	(Iв)		(Ia)	(Iб)	(Iв)
$M$	316(2)	342(2)	346(10)	$B$	241(10)	267(9)	271(11)
$A$	285(2)	311(2)	315(3)	$\Gamma$	225(42)	251(82)	255(19)
$B$	255(38)	281(8)	285(15)	$\Phi$			240(100)

Основные ионы в масс-спектрах 1-О-алкил-2-ацил-*sn*-глицеринов

Тип иона	<i>m/e</i> (относительная интенсивность, %)		Тип иона	<i>m/e</i> (относительная интенсивность, %)	
	(IIa)	(IIb)		(IIa)	(IIb)
<i>M</i>	582(7)	612(2)	<i>II</i> - H <sub>2</sub> O	297(77)	
<i>T</i>	565(12)	595(7)			296(16)
<i>Ж</i>	357(20)		<i>K</i> + 2	285(95)	285(72)
<i>Д</i>	341(76)	341(42)	<i>Л</i>	267(100)	267(21)
<i>Д</i> -H	340(23)		<i>Б</i>	255(100)	
<i>И</i>	327(100)	327(35)	<i>Б</i> -H	254(23)	284(10)
<i>П</i>	315(18)		<i>В</i>	241(15)	
<i>Е</i>	299(29)		$\Phi$		240(100)
<i>Е</i> -H	298(45)				

Распад молекулярных ионов эфиров (IIa) и (IIb) связан с разрывом связей, показанных на схеме 2.

Схема 2



- а)  $R = n-C_{15}H_{31}$   
 б)  $R = \begin{array}{c} \text{CH} - C_{14}H_{29} \\ | \\ \text{OCH}_3 \end{array}$

Одним из основных в каждом из спектров является пик, соответствующий иону *Д* с *m/e* 341, образуемому в результате разрыва простой эфирной связи со стороны глицеринового остатка и имеющему, вероятно, циклическое строение [7]. Разрыв этой же связи в соединении (IIa) с локализацией заряда на алкоксильном остатке приводит к иону *В* с *m/e* 241.

Жирнокислотный состав характеризуют значения массовых чисел ацильных ионов *Л* с *m/e* 267 и протонированных ионов кислоты *К* + 2 с *m/e* 285, пики которых имеют максимальную интенсивность.

Длину цепи и взаимное расположение алкильного и ацильного остатков можно установить по наличию ионов *Б* и *Б*-H (*m/e* 255, 284) и *И* (*m/e* 327), образующихся в результате разрыва связи  $C_{(1)}-C_{(2)}$  глицеринового остатка.

Правильность предложенной схемы фрагментации алкильных диглициридов при электронном ударе подтверждалась изучением масс-спектров лауриновых аналогов.

Масс-спектры получены на масс-спектрометре Varian MAT-112 (США). Исследуемые образцы вводили непосредственно в ионный источник, энергия ионизирующих электронов 70 эВ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Snyder F., Rainey W. T., Jr., Blank M. L., Christie W. H. (1970) *J. Biol. Chem.*, 245, 5583—5586.
2. Hallgren B., Stallberg G. (1967) *Acta chem. scand.*, 21, 1519—1536.
3. Розин А. Э., Гудкова С. Ф., Серебрянникова Г. А., Евстигнеева Р. П. (1975) *Ж. орг. химии*, 11, 2308—2311.
4. Розин А. Э., Серебрянникова Г. А., Евстигнеева Р. П. (1975) *Биоорган. химия*, 1, 1312—1315.
5. Будзикович Г., Джераси К., Уильямс Д. (1966) *Интерпретация масс-спектров органических соединений*, с. 7, «Мир», М.
6. Батраков С. Г., Василенко И. А., Розин А. Э., Серебрянникова Г. А., Евстигнеева Р. П. (1977) *Биоорган. химия*, 3, 83—89.
7. Klein R. A. (1971) *J. Lipid Res.*, 12, 628—634; (1972) 13, 672—679.

Поступила в редакцию  
24.III.1976

После доработки  
17.IX.1976

### MASS-SPECTROMETRY OF ETHER LIPIDS. I. MASS-SPECTROMETRY OF NEUTRAL ALKYL LIPIDS

ROZIN A. E., VASILENKO I. A., SEREBRENNIKOVA G. A.,  
EVSTIGNEEVA R. P.

*M. V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technology, Moscow*

Mass-spectra have been taken for naturally-occurring neutral glycerolipids of ether type. The peaks were identified which are of potential use in mass-spectral analysis of natural ether lipids.

---