



УДК 547.953 : 543.51

## МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ЛИПИДОВ С ПРОСТОЙ ЭФИРНОЙ СВЯЗЬЮ

### IV. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ АЛЬДЕГИДОГЕННЫХ ФОСФОЛИПИДОВ ДЕСОРБЦИЕЙ ПОЛЕМ

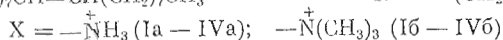
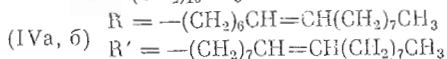
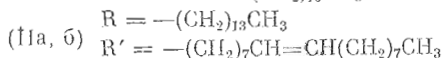
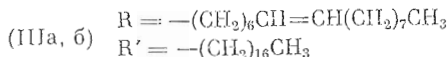
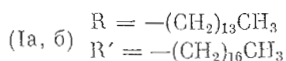
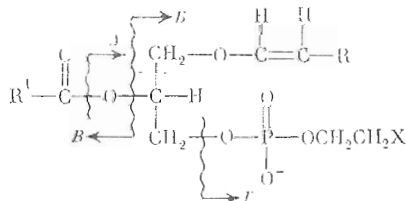
**Чебышев А. В., Кабанов С. П., Перов А. А.,  
Серебрянникова Г. А., Курьянов С. Е., Евстигнеева Р. П.**

*Московский институт тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова;*

*Научно-исследовательский физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова, Москва*

Описаны масс-спектры 1-О-(1-алкенил)-2-ацил-*sn*-глицеро-3-фосфорилэтаноламинов и -фосфорилхолинов, полученные десорбцией электрическим полем. Данный метод позволяет получать интенсивные пики молекулярных ионов ( $M + 1$ )<sup>+</sup>. Обсуждены пики фрагментных ионов.

Масс-спектрометрия десорбцией электрическим полем (ДП-масс-спектрометрия) в последние годы находит широкое применение в структурном анализе природных и биологически активных соединений [1]. Принципиальная возможность использования этого метода для анализа природных фосфолипидов продемонстрирована на примере фосфолипидов алкильного типа [2]. В настоящем сообщении ДП-масс-спектрометрия применена для анализа основных классов природных альдегидогенных фосфолипидов: фосфатидальэтаноламинов и -холинов с остатками насыщенных и ненасыщенных кислот и альдегидов, наиболее типичных для природных соединений. В качестве объектов исследования нами были выбраны основные молекулярные типы природных фосфатидальэтаноламинов (Ia—IVa) и -фосфатидальхолинов (Iб—IVб): *cis*-1-О-(1-гексадеценил)-2-стеароил-*sn*-глицеро-3-фосфорилэтаноламин (Ia) и -фосфорилхолин (Iб) [3,4], *cis*-1-О-(1-гексадеценил)-2-олеоил-*sn*-глицеро-3-фосфорилэтаноламин (IIa) и -фосфорилхолин (IIб), *cis*-1-О-(1,9-октадекаденил)-2-стеароил-*sn*-глицеро-3-фосфорилэтаноламин (IIIa) и -фосфорилхолин (IIIб), *cis*-1-О-(1,9-октадекаденил)-2-олеоил-*sn*-глицеро-3-фосфорилэтаноламин (IVa) и -фосфорилхолин (IVб) [5].



Основные ионы, образующиеся при десорбции полев соединений (Ia—IVa)  
ток эмиттера 18 мА

Тип иона	<i>m/e</i> (отн. интенсивность, %)			
	(Ia)	(IIa)	(IIIa)	(IVa)
<i>M</i> + 2	705,7 (22)	703,5 (20)	731,9 (30)	729,4 (25)
<i>M</i> + 1	704,7 (100)	702,6 (100)	730,7 (100)	728,5 (100)
<i>A</i> + 2	438,3 (15)	438,2 (10)	464,4 (15)	464,2 (10)
<i>A</i> + 1	437,4 (50)	437,1 (15)	463,3 (10)	463,1 (5)
<i>B</i> + 1	421,3 (15)			
<i>B</i>	420,4 (10)			
<i>B</i> + 2	285,3 (30)		285,4 (20)	
<i>B</i> + 1	284,5 (50)		284,4 (35)	
<i>Г</i> + 2	142,1 (10)	142,2 (13)	142,0 (5)	142,1 (12)

Таблица 2

Основные ионы, образующиеся при десорбции полев соединений (Iб—IVб)  
ток эмиттера 19 мА

Тип иона	<i>m/e</i> (отн. интенсивность, %)			
	(Iб)	(IIб)	(IIIб)	(IVб)
<i>M</i> + 2	747,6 (10)	745,6 (20)	773,7 (8)	771,5 (3)
<i>M</i> + 1	746,8 (40)	744,7 (30)	772,6 (20)	770,6 (6)
<i>A</i> + 1	479,2 (20)	479,1 (15)	505,4 (8)	505,3 (5)
<i>B</i> + 1	463,4 (15)			
<i>B</i>	462,3 (5)			
<i>B</i> + 2	285,4 (40)		285,3 (40)	
<i>B</i> + 1	284,4 (100)		284,3 (90)	
<i>Г</i> + 2	184,2 (20)	184,1 (5)		

В ДП-масс-спектрах фосфатидальэтаноламинов (Ia—IVa) получены интенсивные пики протонированных ионов (*M* + 1)<sup>+</sup> (100%) при токе нагрева эмиттера 17—18 мА, температура соответственно колебалась от 170 до 180° [1]. В ДП-масс-спектрах фосфатидальхолинов (Iб—IVб) также присутствуют пики протонированных молекулярных ионов (*M* + 1)<sup>+</sup>, но с меньшей относительной интенсивностью (40—6%). Наибольшая интенсивность пиков ионов (*M* + 1)<sup>+</sup> в этом случае достигнута при токе нагрева эмиттера 18—19 мА (180—190°). Фрагментация и интенсивность пиков ионов в ДП-масс-спектрах фосфатидальэтаноламинов (Ia—IVa) (табл. 1) и фосфатидальхолинов (Iб—IVб) (табл. 2) в основном зависят от температуры на поверхности эмиттера (соответственно от величины тока нагрева эмиттера) и времени нагрева. Ток нагрева эмиттера изменялся в пределах 17—22 мА (170—220°); если ток нагрева ниже 17 мА, десорбция соединений (Ia, б — IVa, б) не осуществляется; при значениях, больших 22 мА, происходит термическая деструкция. При мгновенном включении тока нагрева эмиттера количество пиков фрагментных ионов в ДП-масс-спектрах составляет 20—40, пики ионов (*M* + 1)<sup>+</sup> фосфолипидов (Ia, б — IVa, б), как правило, имеют максимальную интенсивность. При медленном повышении тока нагрева эмиттера (приблизительно за 10 с до рабочей величины) количество пиков фрагментных ионов возрастает до 200—300. При этом относительная интенсивность пиков ионов (*M* + 1)<sup>+</sup> (Ia—IVa) падает в 2—3 раза, а в случае фосфатидальхолинов (Iб—IVб) эти пики могут полностью отсутствовать.

Появление фрагментных ионов в ДП-масс-спектрах (Ia,б—IVa, б), по-видимому, обусловлено в основном термической деструкцией исходных соединений на поверхности эмиттера, что объясняется наличием пиков фрагментных ионов и после уменьшения тока нагрева эмиттера. При повторном увеличении тока нагрева эмиттера пики ионов  $(M + 1)^+$  не образуются или имеют низкую интенсивность. Относительно низкая интенсивность пиков ионов  $(M + 1)^+$  в ДП-масс-спектрах фосфатидальхолинов (Iб—IVб), по всей вероятности, связана с их меньшей термической устойчивостью по сравнению с фосфатидальэтаноламинами (Ia—IVa). Для выяснения этого специально нагревали 10 мин образцы (Ia) и (Iб) в запаянных ампулах при 200°. Анализ с помощью ТСХ показал, что фосфатидальэтаноламин (Ia) в этих условиях устойчив, а фосфатидальхолин (Iб) почти полностью распадается. Так как термическая устойчивость фосфатидальхолинов (Iб—IVб) падает с увеличением ненасыщенности в ряду (Iб) > (IIб) > (IIIб) > (IVб) [5], соединение (IVб) имеет наименьшую интенсивность пика иона  $(M + 1)^+$ .

Несмотря на то что в ДП-масс-спектрометрии представляют интерес в основном пики молекулярных ионов, пики фрагментных ионов, полученные при нагревании образца (ток нагрева эмиттера 20—22 мА), могут дать некоторую дополнительную информацию о строении молекулы. Основные пики фрагментных ионов, которые поддаются расшифровке, можно связать главным образом с разрывом сложноэфирной (типы ионов A, B, B) и фосфодиэфирной (тип иона Г) связей. В спектрах соединений (Ia, IIIa, Iб, IIIб) четко наблюдаются пики ионов  $(B + 1)$ , которые, по-видимому, соответствуют стеариновой кислоте и ее протонированной форме  $(B + 2)$ . Пики фрагментных ионов, соответствующие олеиновой кислоте и альдегидам, в спектрах обнаружить не удалось. В ДП-масс-спектрах всех фосфатидальэтаноламинов (Ia—IVa) и -холинов (Iб—IVб) имеются пики  $(A + 1)$  и  $(A + 1)$  и  $(A + 2)$ , которые могут отвечать либо структуре лизофосфатидальэтаноламинов и -холинов, либо структуре термически устойчивых циклических ацеталей. Пики ионов типа (B) и  $(B + 1)$ , которые, по-видимому, соответствуют циклическим фосфатам, наблюдаются лишь в спектрах соединений, включающих остатки насыщенного альдегида и кислоты (Ia), (Iб). Кроме того, в ДП-масс-спектрах всех фосфатидальэтаноламинов (Ia—IVa) присутствуют пики ионов  $(Г + 2)$  ( $m/e$  142), которые получаются расщеплением фосфодиэфирной связи со стороны глицеринового остатка; в случае фосфатидальхолинов пики ионов  $(Г + 2)$  ( $m/e$  184) обнаружены лишь в спектрах соединений (Iб, IIб). Наличие этих ионов в спектрах позволяет идентифицировать фосфатидальэтаноламины и фосфатидальхолины.

### Экспериментальная часть

Масс-спектры, полученные десорбцией электрическим полем, записаны на приборе Varian MAT 731 (ФРГ — США) с системой обработки данных SS 100 MS. Потенциал эмиттера относительно вытягивающего электрода составлял 12,5 кВ. Ток нагрева эмиттера для различных соединений подбирали в пределах 17—22 мА. Значение относительных интенсивностей пиков ионов брали как среднее стандартное из значений 5—7 спектров, отклонение имело порядок 30—40%. Спектры были сняты при разрешающей способности 1000 (на уровне 10%). В качестве эмиттера использовали вольфрамовую проволоку ( $\phi$ 10 мкм), активированную в атмосфере бензонитрида. Вещество наносили на эмиттер из раствора в  $\text{CHCl}_3$  (концентрация  $10^{-3}$  М).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Beskey H. D., Schulten H. R. (1975) *Z. Anal. Chem.*, **273**, 345—358.
2. Розин А. Э., Кабанов С. П., Куприянов С. Е., Серебренникова Г. А., Евстигнеева Р. П. (1977) *Биоорганическая химия*, **3**, 397—401.
3. Василенко И. А., Серебренникова Г. А., Евстигнеева Р. П. (1975) *Биоорганическая химия*, **1**, 1307—1311.
4. Василенко И. А., Серебренникова Г. А., Евстигнеева Р. П. (1976) *Биоорганическая химия*, **2**, 75—77.
5. Чебышев А. В., Серебренникова Г. А., Евстигнеева Р. П. (1977) *Биоорганическая химия*, **3**, 1362—1369.

Поступила в редакцию  
4.IV.1977

### MASS SPECTROMETRY OF ETHER LIPIDS. IV. FIELD DESORPTION MASS SPECTROMETRY OF ALDEHYDOGENIC PHOSPHOLIPIDS

CHEBYSHEV A. V., KABANOV S. P., PEROV A. A., SEREBRENNIKOVA G. A.,  
KUPRIYANOV S. E., EVSTIGNEEVA R. P.

*M. V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technology, Moscow;*  
*L. Ya. Karpov Physico-Chemical Research Institute, Moscow*

Mass-spectra of 1-O-(alk-1-enyl)-2-acyl-*sn*-glycero-3-phosphorylethanolamines and -phosphorylcholines have been obtained using high electric field desorption. This method provided sufficiently intensive peaks of molecular ions ( $M + 1$ )<sup>+</sup>. A discussion is presented of fragment ion peaks.

---