

Н. С. ВУЛЬФСОН, Л. С. ГОЛОВКИНА, Г. В. ФРИДЛЯНСКИЙ,
А. Н. УШАКОВ, С. М. ПОПОВА, В. А. ВАВЕР,
член-корреспондент АН СССР Л. Д. БЕРГЕЛЬСОН

ДИОЛЬНЫЕ ЛИПИДЫ. О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ РАСПАДА ЖИРНОКИСЛОТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИОЛОВ ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

Жирнокислотные эфиры низших двухатомных спиртов представляют собой одну из основных фракций диольных липидов, которые в качестве минорных компонентов присутствуют во многих жирах и маслах (¹). Наиболее перспективным методом анализа этих труднодоступных соединений является комбинированное использование газо-жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии (^{2, 3}). Настоящая работа посвящена изучению закономерностей распада указанных соединений под электронным ударом.

В масс-спектрах всех исследованных синтетических ацетатов моноацилдиолов либо не имеется пиков молекулярных ионов (M^+), либо интенсивность их крайне мала (табл. 1) *. Как показывает анализ масс-спектров, основные направления распада M^+ этой группы соединений аналогичны описанным для моноацилдиолов (⁴) и триглицеридов (⁵). Элиминирование жирной кислоты приводит к образованию двух ионов, представленных дуплетом пиков $(M-RCOO)^+$ и $(M-RCOOH)^+$ (здесь и далее $R=C_{17}H_{33}$ или $C_{15}H_{31}$). Первый из этих ионов для всех изученных соединений является максимальным. Его массовое число позволяет судить о длине цепи диола. В случае ацетата стеароилпропандиола-1,3, точным измерением массы этого иона (m/e 101) установлен его состав: $C_5H_9O_2^{**}$. Отношение интенсивностей ионов $(M-RCOO)^+ : (R-COOH)^+$ больше для эфиров диолов с вицинальным расположением гидроксильных групп. Это же отношение для производных диолов с концевым расположением гидроксильных групп уменьшается с увеличением расстояния между ними. Значительную интенсивность имеют пики иона $(CH_3CO)^+$ и $(RCO)^+$, причем интенсивность последних также существенно больше для производных диолов с вицинальным расположением гидроксильных групп.

Меньшими по интенсивности, но также характерными для изучаемых соединений, являются пики ионов a $[(CH_3OCOCH_2(CH_2)_nOC(OH)=CH_2)^+]$, где $n = 1, 2, 3$, образующихся при разрыве $C_{(2)}-C_{(3)}$ -связи в цепи высшей жирной кислоты с миграцией атома водорода от $C_{(4)}$ к заряженному фрагменту (⁴). Выброс молекулы уксусной кислоты из иона a приводит к иону a' , по элементарному составу идентичному иону $(M-RCOOH)^+$. Образование иона b $[(M-RCO+2)^+]$ связано с выбросом апила из M^+ и миграцией двух атомов водорода к заряженной диольной части молекулы. Ион c $[(CH_2=CH(CH_2)_nOC(OH)CH_2)^+]$, где $n = 0, 1, 2$ образуется в результате выброса из M^+ молекулы уксусной кислоты с последующим $C_{(2)}-C_{(4)}$ разрывом в цепи высшей жирной кислоты. Наконец, для ацетатов

* В таблицах приведены значения m/e (интенсивность в % от суммы) характеристических ионов для ацетатов моноацилдиолов (табл. 1), диальмитатов и дистеаратов диолов (табл. 2) и смешанных диацлдиолов, содержащих ненасыщенную кислоту (табл. 3).

** Измерение точного массового числа иона с m/e 101 в спектре диацетата стеароилглицерина показало, что он имеет тот же состав.

Таблица 1

Соединение *	M ⁺	M - AcOH	RCO	M - RCOO	Ион а (или M - RCOOH)	Ион б	Ион в	Ион г	CH ₃ CO
2:1 (Па), 2 (Ac)	342 (—)	282 (1,3)	239 (7,5)	87 (22,0)	86 (5,0)	146 (2,7)	105 (2,0)	99 (1,5)	43 (7,5)
3:1,3 (Па, Ac) **	356 (0,02)	296 (0,5)	239 (1,8)	101 (8,8)	100 (5,8)	160 (1,3)	119 (1,4)	113 (2,8)	43 (9,0)
3:1,2 (Па, Ac) **	370 (—)	296 (0,8)	239 (5,2)	101 (14,6)	100 (4,9)	160 (1,0)	119 (2,0)	113 (2,8)	43 (13,3)
4:1 (Па), 4 (Ac)	370 (—)	310 (0,2)	239 (1,1)	115 (3,2)	114 (2,3)	174 (0,8)	133 (1,0)	127 (0,6)	43 (11,0)
4:2 (Па), 3 (Ac)	370 (—)	310 (0,5)	239 (17,4)	115 (20,0)	114 (3,8)	174 (0,2)	133 (1,6)	127 (1,4)	43 (6,5)
4:1,2 (Па, Ac) **	370 (—)	310 (0,1)	239 (2,4)	115 (5,3)	114 (2,0)	174 (0,5)	133 (0,8)	127 (1,3)	43 (12,5)
4:1,3 (Па, Ac) **	370 (—)	310 (0,8)	239 (2,2)	115 (15,8)	114 (8,0)	174 (0,5)	133 (0,6)	127 (0,4)	43 (12,8)
2:1 (Cr), 2 (Ac)	370 (—)	310 (0,7)	267 (3,7)	87 (14,0)	86 (4,3)	146 (1,4)	105 (1,5)	99 (2,9)	43 (11,0)
3:1 (Cr), 3 (Ac)	384 (—)	324 (1,1)	267 (3,5)	104 (7,0)	100 (2,4)	160 (0,3)	119 (0,6)	113 (1,1)	43 (9,0)
4:1,3 (Cr, Ac) ***	398 (0,01)	338 (0,25)	267 (1,1)	115 (4,4)	114 (3,3)	174 (1,4)	133 (1,9)	127 (0,7)	43 (14,0)
4:1 (Cr), 4 (Ac)	398 (—)	338 (1,8)	267 (2,4)	115 (17,0)	114 (6,3)	174 (0,9)	133 (1,4)	127 (3,1)	43 (9,0)
4:1,2 (Cr, Ac)	398 (—)	338 (1,5)	267 (7,5)	115 (15,0)	114 (4,5)	177 (1,6)	133 (2,5)	127 (2,5)	43 (3,5)
4:2 (Cr), 3 (Ac)	398 (—)	338 (0,7)	267 (14,0)	115 (17,8)	114 (5,5)	174 (0,4)	133 (2,3)	127 (1,6)	43 (4,0)
3:1,2 (ди-Сг) 3 (Ac)	666 (0,2)	608 (—)	267 (8,8)	383 (16,0)	—	—	401 (0,7)	395 (0,5)	43 (2,0)
3:1,2 (ди-Ас), 3 (Cr)	442 (—)	424 (—)	267 (1,4)	157 (2,0)	—	—	—	171 (0,3)	43 (5,9)

* Для обозначения ацильных производных полиолов введены следующие обозначения: Па — пальмитол, Ст — стеарил, Ол — олеол, Ас — ацетил, первая цифра — число С-атомов в цепи полиола, а цифры после двоеточия — положение гидроксильных групп.

** Спектры сняты на ЛКВ-8000 с прямым вводом образца при 70 эв. Спектры остальных соединений получены на МХ-1503 при 30—40 эв.

*** Ацильные производные несимметричных диолов представляют собой смеси позиционных изомеров.

Таблица 2

Соединение	M+	M - H ₂ O	M - RCOO	R'COOH	Ион δ	RCO	RC(OH) ₂	RCO - 28	Ион ε	Ион φ
2:1,2 (ди-Па)	538 (—)	520 (0,06)	283 (12,6)	282 (2,8)	304 (2,8)	239 (7,0)	257 (0,2)	267 (0,4)	99 (4,6)	—
3:1,3 (ди-Па)	552 (—)	534 (—)	297 (16,0)	296 (16,0)	315 (2,7)	239 (5,4)	257 (0,2)	267 (0,3)	113 (4,7)	—
4:1,4 (ди-Па)	566 (0,1)	548 (—)	311 (3,7)	310 (2,7)	329 (4,7)	239 (5,0)	257 (1,0)	267 (0,5)	127 (2,0)	—
4:1,3 (ди-Па)	566 (—)	548 (—)	311 (25,0)	310 (10,0)	329 (1,0)	239 (6,0)	257 (2,5)	267 (0,8)	127 (3,0)	—
4:2,3 (ди-Па)	566 (0,04)	548 (0,06)	311 (11,4)	310 (3,0)	329 (4,1)	239 (17,2)	257 (0,7)	267 (0,5)	127 (4,5)	234 (0,5)
4:1,2 (ди-Па)	566 (0,01)	548 (0,02)	311 (13,0)	310 (2,2)	329 (1,2)	239 (14,0)	257 (1,6)	267 (0,7)	127 (3,2)	270 (1,4)
2:1,2 (ди-Сг)	594 (—)	576 (—)	314 (13,0)	310 (5,5)	329 (2,0)	267 (4,5)	285 (0,2)	295 (—)	99 (5,5)	—
3:1,3 (ди-Сг)	608 (—)	590 (—)	325 (12,0)	324 (5,0)	343 (2,3)	267 (4,5)	285 (0,2)	295 (0,3)	113 (6,5)	—
4:1,2 (ди-Сг)	622 (0,4)	604 (0,07)	339 (18,0)	338 (8,7)	357 (3,0)	267 (12,0)	285 (1,9)	295 (0,9)	127 (3,5)	298 (0,9)
4:2,3 (ди-Сг)	622 (—)	604 (—)	339 (6,2)	338 (3,0)	357 (1,0)	267 (16,0)	285 (0,6)	295 (0,5)	127 (5,0)	312 (0,4)
4:1,3 (ди-Сг)	622 (—)	604 (—)	339 (24,8)	338 (9,5)	357 (1,1)	267 (4,2)	285 (2,2)	295 (0,7)	127 (3,8)	—

Таблица 3

Соединение	M	M - H ₂ O	M - R'CO M - RCOO	M - R'COOH M - RCOOH	Ион δ	RCO R'CO	R'CO - 1	RC(OH) ₂ R'CO(OH) ₂	RCO + 28 R'CO + 28	Ион ε	Ион ε'
2:1 (Ол), 2 (Сг)	592 (0,2)	574 (0,4)	311 (4,5)	310 (2,2)	329 (1,5)	267 (3,5)	264 (4,0)	285 (—)	295 (—)	99 (2,8)	86 (1,2)
			309 (4,0)	308 (1,7)	327 (0,3)	265 (3,8)	—	283 (—)	293 (—)	—	—
3:1 (Ол), 3 (Сг)	606 (0,1)	588 (0,02)	325 (10,4)	324 (2,0)	343 (1,2)	267 (1,6)	—	285 (0,4)	295 (0,4)	113 (3,0)	100 (2,1)
			323 (3,9)	322 (2,4)	341 (0,3)	265 (1,6)	264 (4,8)	283 (—)	293 (—)	—	—
4:1 (Ол), 4 (Сг)	622 (0,1)	602 (0,001)	339 (2,6)	338 (0,5)	357 (0,6)	267 (2,0)	—	285 (0,5)	295 (—)	227 (1,2)	114 (0,7)
			337 (0,8)	336 (0,6)	355 (—)	265 (3,8)	264 (8,5)	283 (0,2)	293 (—)	—	—

Примечание. Спектры сняты на LKB-9000 с прямым вводом образца при 70 °C.

моноацилбутандиолов-1,2 и -2,3 и ацетатов диглицеридов характерно присутствие в спектрах пика иона g . В случае диацетата стеароилглицерина элементарный состав этого иона — $C_{20}H_{40}O_2$ (m/e 312) — был установлен с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения.

Систематическое изучение масс-спектров жирнокислотных диэфиров этиленгликоля, пропандиола-1,3 и изомерных бутандиолов (табл. 2 и 3) подтвердило опубликованные недавно данные для диэфиров этиленгликоля и позволило распространить сделанные выводы на диэфиры C_3 - и C_4 -диолю. Следует отметить, что, если для диэфиров этиленгликоля, пропандиола-1,3 и глицерина пик иона $(M-RCOO)^+$ всегда является максимальным, то для эфиров бутандиолов, в зависимости от расположения сложноэфирных групп, максимальным является либо ион $(M-RCOO)^+$ либо $(RCO)^+$. Указанные различия недостаточны, однако, для решения вопроса о положении заместителей в молекуле диола.

О взаимном расположении гидроксильных групп в молекуле исходного диола можно судить по присутствию в спектре пика иона d , возникающего в результате разрыва связи между C -атомами цепи диола, несущими сложноэфирные группы (табл. 2). В случае бутандиолов-1,3 и 1,4- наличие дезокси-звеньев полностью пассивирует этот процесс ⁽⁶⁾, и в их спектрах соответствующие пики отсутствуют.

Образование ионов $a - e$ (см. выше) характерно и для жирнокислотных диэфиров диолов. Следует, однако, отметить, что интенсивность иона a в спектрах последних очень мала, по-видимому, вследствие его дальнейшего распада, связанного с элиминированием молекулы $RCOOH$, в результате чего образуется ион a' . Для смешанных диэфиров, содержащих ненасыщенную кислоту (R' равно $C_{17}H_{33}$, табл. 3), очень характерно, что интенсивность пика иона $(R'CO-1)^+$ всегда больше интенсивности пика иона $(R'CO)^+$.

Смещение пика иона $(M-RCOO)^+$ на 14 масс. ед в сторону больших масс при переходе от эфиров этиленгликоля к эфирам пропандиола и от последних к эфирам бутандиола (при полном сохранении картины распада) дает возможность судить о природе диола по его масс-спектру, независимо от природы кислоты, входящей в молекулу диольного липида. Жирные кислоты, как было отмечено ранее ⁽²⁾, идентифицируются по пику иона $(RCO)^+$. Установленные закономерности были использованы для идентификации ацильных производных этиленгликоля, выделенных из дрожжей *Candida tropicalis* K ⁽⁷⁾.

Авторы выражают благодарность Г. Н. Захаровой за снятие масс-спектров высокого разрешения.

Институт химии природных соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
30 X 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. D. Bergelson, V. A. Vaver et al., *Biochim. et biophys. acta*, **116**, 511 (1966). ² В. А. Вавер, А. Н. Ушаков и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1970**, 2432. ³ В. А. Вавер, А. Н. Ушаков и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1971**, 918. ⁴ W. J. Baumann, H. W. Hayes et al., *J. Lipid. Res.*, **10**, 703 (1969). ⁵ M. Vagber, O. Merren, W. Kelly, *Tetrahedron Letters*, № 18, 1063 (1964). ⁶ Л. С. Головкина, О. С. Чижев, Н. С. Вульфсон, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1966**, 1915. ⁷ В. А. Вавер, Н. В. Проказова и др., *Тез. докл. на VII Международн. Симпозиуме по химии природных соединений*, Рига, 1970, стр. 329.