



УДК 547.455.627/29:543.51

МЕТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ МЕТИЛ(МЕТИЛ- α -D-ГАЛАКТОПИРАНОЗИД) УРОНАТА В УСЛОВИЯХ ЖЕСТКОГО И МЯГКОГО ПРОТОЛИЗА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

*Каденцев В. И., Трушкани И. А., Чижов О. С.,
Гришковец В. И.*, Земляков А. Е.*, Чирва В. Я*.*

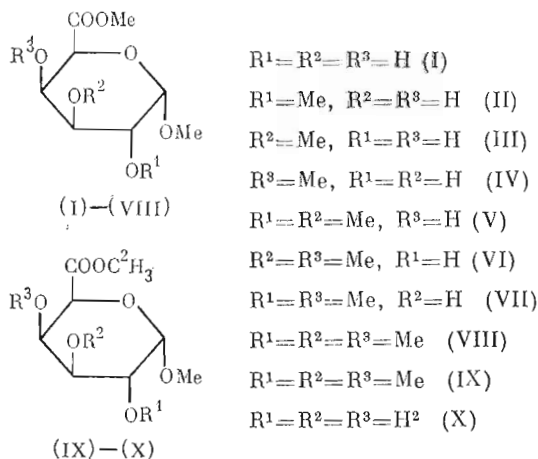
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР, Москва;

** Симферопольский государственный университет им. М. В. Фрунзе*

Измерены масс-спектры химической ионизации (газы-реагенты — метан и изобутан) и изучены пути фрагментации метиловых эфиров метил(метил- α -D-галактопиранозид) уроната. Установлена большая стабильность гликозильных ионов уронатов по сравнению с нейтральными аналогами.

В работе [1] показано, что в условиях химической ионизации в среде изобутана метил-2,3,4,6-тетра-O-метил- β -D-галактопиранозид протонируется преимущественно по гликозидному атому кислорода, а образующийся протонированный молекулярный ион (MH^+) последовательно элиминирует три молекулы спирта, сопровождаемые отщеплением метоксильных групп от $C_{(1)}$, $C_{(3)}$ и $C_{(4)}$ соответственно. Это дает основание предположить, что аналогичная последовательность в распаде может сохраниться и для других производных моносахаридов.

В настоящей работе изучено поведение в условиях жесткого и мягкого протолиза в газовой фазе галактопиранозидуронатов (I) — (X) с целью выяснения взаимного влияния функциональных групп на процессы протонирования и оценки аналитических возможностей метода химической ионизации для этих соединений.



В условиях химической ионизации в среде изобутана соединения (I) — (VIII) образуют довольно устойчивые MH^+ -ионы, основное направление распада которых сопровождается элиминированием молекулы метанола (табл. 1). Сравнение ХИМ-спектра уроната (VIII) со спектром метил-

ХИМ-спектр — масс-спектр химической ионизации.

Интенсивности основных пиков в ХИМ-спектрах гликозидов (I) - (X) (в среде изобутана)

Ионы *	(I)		(II)		(III)		(IV)		(V)		(VI)		(VII)	
	m/z	J	m/z	J	m/z	J	m/z	J	m/z	J	m/z	J	m/z	J
[M+C ₆ H ₅] ⁺ MH ⁺ A ₁ A ₂ A ₃	264	0,9	275	1,2	275	0,9	275	1,5	289	0,6	289	1,8	289	1,2
	223	17,3	237	17,3	237	10,6	237	47,4	251	6,7	251	100	251	24,2
	191	100	205	100	205	100	205	100	219	100	219	94,1	219	100
	173	2,7	187	1,9	173	4,8	187	3,3	187	6,0	187	10,0	201	7,5
	155	4,0	169	1,6	155	0,8	155	2,4	169	3,6	169	2,3	169	-
Ионы *	(VIII)		(IX)		(X)									
	m/z	J	m/z	J	m/z	J	m/z	J	m/z	J	m/z	J	m/z	J
[M+C ₆ H ₅] ⁺ MH ⁺ A ₁ A ₂ A ₃	303	1,4	303, 306	1,7; 2,2	265, 266, 267	0,6; 1,1; 0,9	226, 227, 228, 229	2,0; 5,2; 16,4; 20,8	194, 195, 196, 197	20,2; 80,8; 100; 20,3	176, 177, 178	4,3; 2,0; 1,0	158	0,9
	265	41,0	265, 268	45,0; 66,4	265, 266, 267	0,6; 1,1; 0,9	226, 227, 228, 229	2,0; 5,2; 16,4; 20,8	194, 195, 196, 197	20,2; 80,8; 100; 20,3	176, 177, 178	4,3; 2,0; 1,0	158	0,9
	233	100	233, 236	75,5; 100	194, 195, 196, 197	20,2; 80,8; 100; 20,3	176, 177, 178	4,3; 2,0; 1,0	158	0,9	158	0,9	158	0,9
	201	6,3	201, 204	2,2; 5,1	176, 177, 178	4,3; 2,0; 1,0	158	0,9	158	0,9	158	0,9	158	0,9
	169	-	-	-	158	0,9	158	0,9	158	0,9	158	0,9	158	0,9

* Структуры ионов А изображены на схеме.

Интенсивности основных пиков в ХИМ-спектрах гликозидов (I)–(X) (в среде метана)

Ионы *	(I)		(II)		(III)		(IV)		(V)		(VI)	
	m/z	J	m/z	J	m/z	J	m/z	J	m/z	J	m/z	J
[M+C ₂ H ₅] ⁺ MH ⁺ [M-H] ⁺ A ₁ A ₂ A ₃ B [B-H ₂ O] [B-MeOH] [B-MeOH-H ₂ O] [B-2MeOH]	251	4,4	265	4,8	265	1,9	265	1,7	279	2,3	279	2,5
	223	4,8	237	4,4	237	1,4	237	2,6	251	4,7	251	8,2
	221	0,8	235	1,0	235	1,7	235	1,8	249	1,3	249	3,8
	191	400	205	400	205	400	205	400	219	61,2	219	92,0
	173	82,6	187	52	173	46,3	187	40,5	187	400	187	100
	155	33,4	169	80,8	155	29,9	169	100	155	100	155	36,0
	163	8,5	177	12,4	177	3,7	177	32,9	191	9,4	191	9,2
	145	15,8	159	4,4	159	13,9	159	7,4	173	34,6	—	—
	131	12,0	145	11,9	145	9,6	145	42,8	159	29,7	141	20,0
	113	14,7	127	8,2	127	6,7	127	26,7	—	—	127	2,0
	—	—	—	—	113	6,8	—	—	127	9,4	127	13,5
	159	6,6	173	24,0	187	26,3	—	—	201	7,0	201	23,5
	—	—	—	—	155	29,9	173	20,4	—	—	—	—
	[M+C ₂ H ₅] ⁺ MH ⁺ [M-H] ⁺ A ₁ A ₂ A ₃ B [B-H ₂ O] [B-MeOH] [B-MeOH-H ₂ O] [B-2MeOH]	279	2,4	293	3,4	293, 296	1,7; 2,7	293, 296	1,7; 2,7	255, 256, 257	2,0; 2,4; 2,9	255, 256, 257
251		1,5	265	2,6	265, 268	1,2; 1,7	265, 268	1,2; 1,7	—	—	—	—
249		1,6	263	5,9	263, 266	6,4; 7,8	263, 266	6,4; 7,8	—	—	—	—
219		51,8	233	400	233, 236	73,8; 400	233, 236	73,8; 400	194, 195, 196	54,8; 100; 63,5	194, 195, 196	54,8; 100; 63,5
201		400	201	78,2	201, 204	67,1; 88,6	201, 204	67,1; 88,6	176, 177, 178	58,8; 72,4; 20,1	176, 177, 178	58,8; 72,4; 20,1
169		6,1	169	4,8	169, 172	2,7	169, 172	2,7	158, 159, 160	44,2; 25,9; 7,6	158, 159, 160	44,2; 25,9; 7,6
191		40,0	205	25,1	205, 208 **	30,4; 18,6	205, 208 **	30,4; 18,6	166, 167, 168	4,2; 7,6; 4,2	166, 167, 168	4,2; 7,6; 4,2
173		5,8	—	—	173, 176 **	42,7; 42,7	173, 176 **	42,7; 42,7	148, 149	47,4; 13,2;	148, 149	47,4; 13,2;
159		1,0	173	8,4	—	—	—	—	135, 132	6,7; 8,9;	135, 132	6,7; 8,9;
141		4,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
127		2,4	131	1,0	—	—	—	—	—	—	—	—
187		10	—	—	177	7,2	—	—	159, 160	25,9; 7,6	—	—

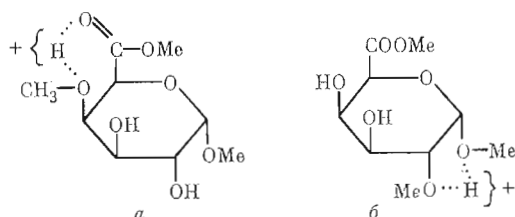
* Структуры ионов А и В изображены на схеме.

** Возможно, эти ионы образуются из гликозильного фрагмента, путем миграции -ОС(=O)- карбоксильной группы к С₁ и последующего отщепления молекулы СО.

2,3,4,6-тетра-*O*-метил- β -*D*-галактопиранозид (XI) показало, что замена в молекуле (XI) группы CH_2OCH_3 на метоксикарбонильную (VIII) повышает стабильность MH^+ -иона в 2 раза. Подобная картина наблюдается и в химии растворов: *O*-метилгликозиды уроновых кислот гидролизуются медленнее, чем соответствующие нейтральные аналоги [2]. Это обстоятельство, очевидно, связано с возможностью протоширования уронатов по карбонильному кислороду и получения устойчивой структуры. Фрагментация COOCH_3 -группы у исследованных уронатов не вносит существенного вклада в интенсивность пиков ионов $[\text{MH} - \text{CH}_2\text{OH}]^+$, т. е. последние, как и в случае нейтрального аналога (XI), имеют гликозильную структуру. Это подтверждается тем фактом, что в условиях химической ионизации в среде метана и изобутана у уронатов с COOC^2H_3 -группой (IX), (X) интенсивность пиков, соответствующих ионам $[\text{MH} - \text{C}^2\text{H}_3\text{OH}]^+$ невелика (см. табл. 1, 2).

Характер ХИМ-спектров (в среде изобутана) уронатов (I)–(VIII) одинаков: все они содержат главным образом по два интенсивных пика, соответствующих ионам MH^+ и $[\text{MH} - \text{CH}_2\text{OH}]^+$, однако соотношения между этими пиками изменяются в широком диапазоне в зависимости от строения галактоуроната. Так, величина $J_{\text{MH}^+}/J_{[\text{MH} - \text{CH}_2\text{OH}]^+}$ падает в ряду изомеров (IV) > (II) > (III).

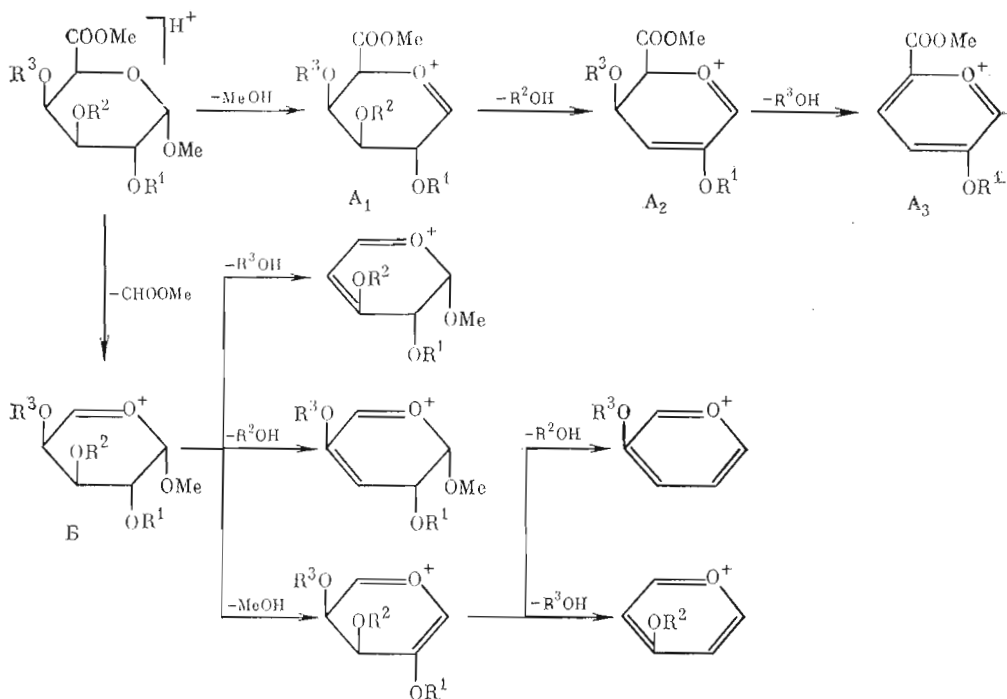
Изомеры с *цис*-расположением COOMe - и/или OMe -групп более стабильны. По-видимому, это обусловлено образованием хелатных систем типа *a*, *б*, у которых протон одновременно принадлежит двум атомам кислорода, расположенным при различных заместителях.



Аналогичные мостиковые системы наблюдали в работах [3, 4]. Следует отметить, что если метоксильная группа находится в *цис*-положении по отношению к метоксикарбонильной (ион типа *a*), то эффект повышения стабильности MH^+ -ионов более существенный. Подобная зависимость наблюдается и для изомеров (V)–(VII), устойчивость MH^+ -ионов которых уменьшается в ряду соединений (V) < (VII) < (VI). Для соединения (VI), где возможно образование мостиковой системы заместителями при $\text{C}_{(3)}$, $\text{C}_{(4)}$ и $\text{C}_{(5)}$, эффект стабилизации наибольший (интенсивность пика MH^+ -иона составляет 100%), для соединения (VII) он выражен в меньшей мере (J_{MH^+} 25%; по-видимому, стабилизация этого иона MeO -группами при $\text{C}_{(3)}$, $\text{C}_{(4)}$ более существенна, чем при $\text{C}_{(1)}$, $\text{C}_{(2)}$), а для соединения (V), в котором возможно образование мостиковой системы только заместителями при $\text{C}_{(1)}$ и $\text{C}_{(2)}$, устойчивость иона MH^+ минимальна (J_{MH^+} 6,7%).

Необходимо отметить, что фрагменты $[\text{MH} - \text{CH}_2\text{OH}]^+$ соединений (I)–(VIII) способны к дальнейшей фрагментации, которая сопровождается последовательным отщеплением заместителей из положений 3 и 4 — молекулы воды или метанола в зависимости от структуры соединения. Интенсивности этих направлений фрагментации невелики, однако они могут быть успешно использованы для аналитических целей (см. табл. 1).

Применение такого «жесткого» газа-реагента, как метан, приводит к снижению стабильности ионов MH^+ (интенсивность соответствующих им пиков лежит в пределах 1,4–8,2%) и увеличению степени фрагментации. Наблюдаются интенсивные распады, связанные с последовательным элиминированием заместителей из $\text{C}_{(1)}$, $\text{C}_{(3)}$ и $\text{C}_{(4)}$ (табл. 2, схема).



Образующимся ионам A_1 , A_2 , A_3 соответствуют наиболее интенсивные пики в спектре, что позволяет надежно определять характер заместителей в этих положениях.

Распады, обусловленные отщеплением от гликозильного иона заместителей в другой последовательности (см. табл. 2), менее ярко выражены, не вносят существенного вклада в вероятность образования ионов A_2 , A_3 и практически не мешают интерпретации спектров.

Снижение селективности протонирования и увеличение степени возбуждения ионов MH^+ сопровождается появлением дополнительного канала распада (по сравнению с условиями ионизации в изобутане), обусловленного элиминированием заместителей от $C_{(5)}$, причем элиминирование $CHOOMe$ происходит от MH^+ -иона. По-видимому, ион $[MH-60]^+$ является первичным по отношению к фрагментам $[MH-60-MeOH]^+$, $[MH-60-2MeOH]^+$, $[MH-60-H_2O]^+$, $[MH-60-MeOH-H_2O]^+$, которые образуются в условиях жесткого протолиза. Перечисленные реакции протекают достаточно интенсивно и дают надежную информацию о наличии и положении метоксикарбонильной группы в молекуле. Наряду с перечисленными направлениями распада имеются и другие. Так, из ХИМ-спектра соединения (I) видно, что MH^+ -ионы исследованных соединений способны давать ионы, образование которых связано с элиминированием метанола от $C_{(1)}$ и $C_{(6)}$. Интенсивность протекания этой реакции невелика, а образующиеся фрагменты не претерпевают дальнейших распадов. Существенные величины имеют пики ионов $[M-N]^+$ (см. табл. 2). Масс-спектры электронного удара соединений (I)–(VIII) также дают сведения о структуре [5], причем при использовании низких ионизирующих напряжений (12В) удастся получать для некоторых из соединений пики молекулярных ионов. Однако вероятности образования наиболее характерных ионов (M^+ , A_1 , A_2 , A_3) очень малы, что, безусловно, затрудняет интерпретацию спектров.

Информация, которую дают ХИМ-спектры о структуре метиловых эфиров (I)–(VIII), более полная и надежная, интерпретация спектров значительно проще, и, очевидно, использование химической ионизации для идентификации структурных изомеров галактоуронатов более предпочтительно.

Экспериментальная часть

ХИМ-спектры соединений (I)–(X) измеряли на масс-спектрометре Kratos MS-30 при ионизирующем напряжении 100 В. В качестве газ-реагента использовали метан и изобутан при давлении 0,2 мм рт. ст. Температура камеры ионизации 100° С. Использовали систему прямого ввода образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьев А. А., Каденцев В. И., Чижов О. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 10, с. 2256–2261.
2. Бочков А. Ф., Афанасьев В. А., Заиков Г. Е. Образование и расщепление гликозидных связей. М.: Наука, 1978.
3. Каденцев В. И., Поделько А. Я., Чижов О. С., Шостаковский С. М., Воронаева Т. К., Кузнецова Н. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 9, с. 2015–2021.
4. Weinkam R. J., *Gal J. Org. Mass Spectrom.*, 1976, v. 11, № 2, p. 188–196.
5. Kovacic V., Mihalov V., Kovac P. *Chem. zvesti*, 1978, v. 32, № 2, p. 258–266.

Поступила в редакцию
25.XI.1983

METHYL(METHYL- α -D-GALACTOPYRANOSIDE)URONATE METHYL ETHERS UNDER HARSH AND MILD CONDITIONS OF GAS PHASE PROTOLYSIS

KADENTSEV V. I., TRUSHKINA I. A., CHIZHOV O. S.,
GRISHKOVETS V. I.*, ZEMLYAKOV A. E.,* CHIRVA V. Ya.*

*N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences
of the USSR, Moscow; * M. V. Frunze State University, Simferopol*

Chemical ionization mass spectra (with methane and isobutane as gases-reagents) were obtained and fragmentation patterns examined for methyl ethers of methyl(methyl- α -D-galactopyranoside)uronate. Higher stability of the uronate glycosyl ions as compared to neutral analogues was established.