



УДК 547.455.65 : 543 : 51 : 541.124.7

## ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ РАЗВЕТВЛЕННЫХ МОНОСАХАРИДОВ В УСЛОВИЯХ ХИМИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИИ

*Гаденцев В. И., Трушкина И. А., Чижев О. С.,  
Немальцев Ю. В. \*, Афанасьев В. А. \**

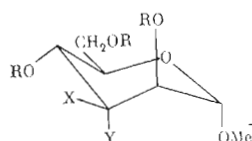
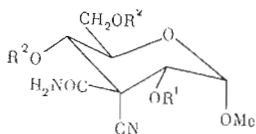
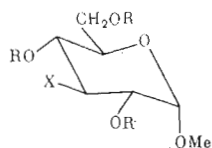
*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР, Москва;*

*\* Институт органической химии Академии наук КиргССР, Фрунзе*

В условиях химической ионизации в изобутане исследованы метилгексопиранозиды  $\alpha$ -D-глюко- и  $\alpha$ -D-манно-конфигурации, несущие при С-3 электроноакцепторные функциональные группы (ацильную, метоксикарбонильную, циан, карбамонильную). Характер заместителя при С-3 в исследуемых молекулах и их стереохимия существенно влияют на интенсивность образования ассоциата  $[M+C_4H_9]^+$ , гликозильного иона и способность протонированных молекул элиминировать заместитель от С-2. Установленные закономерности могут быть использованы для определения структуры и конфигурации производных углеводов с разветвленным скелетом.

Масс-спектрометрия с химической ионизацией (ХИМ-спектрометрия) широко применяется для анализа, установления структуры и изучения реакционной способности углеводов [1–4]. В этих условиях изучены различные производные метилгексо- и пентопиранозидов, аминсахаров, урсонных кислот и других классов моносахаридов, однако моносахариды с разветвленным скелетом остаются практически не изученными с этой точки зрения. Чтобы отчасти устранить этот пробел, нами в настоящей работе изучено поведение некоторых метилгексопиранозидов, несущих в разветвлении у С-3 электроноакцепторные функциональные группы (соединения (I)–(XI) и их ацетаты (Ia)–(XIa)) при протолизе в газовой фазе.

В условиях химической ионизации в среде изобутана исследованные соединения (I)–(XI) образуют достаточно стабильные протонированные молекулярные ионы  $MH^+$  (табл. 1).



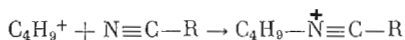
|                                      |  |  |
|--------------------------------------|--|--|
| I X = COMe, R = H                    | VI R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = H                       | IX X = COMe, Y = R = H                     |
| Ia X = COMe, R = Ac                  | VIa R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = Ac                     | IXa X = COMe, Y = H, R = Ac                |
| II X = COOMe, R = H                  | VII R <sup>1</sup> = Me, R <sup>2</sup> = H                  | X X = COOMe, Y = R = H                     |
| IIa X = COOMe, R = Ac                | VIIa R <sup>1</sup> = Me, R <sup>2</sup> = Ac                | Xa X = COOMe, Y = H, R = Ac                |
| III X = COOCD <sub>3</sub> , R = H   | VIII R <sup>1</sup> = CD <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> = H   | XI X = CONH <sub>2</sub> , Y = CN, R = H   |
| IIIa X = COOCD <sub>3</sub> , R = Ac | VIIIa R <sup>1</sup> = CD <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> = Ac | XIa X = CONH <sub>2</sub> , Y = CN, R = Ac |
| IV X = CONH <sub>2</sub> , R = H     |  |  |
| IVa X = CONH <sub>2</sub> , R = Ac   |  |  |
| V X = CN, R = H                      |  |  |
| Va X = CN, R = Ac                    |  |  |

Для большинства изученных соединений наблюдаются также пики алкилированных молекулярных ионов (кластер-ионов)  $[M+C_4H_9]^+$ ,  $[M+C_3H_7]^+$ ,  $[M+C_3H_5]^+$ ,  $[M+C_3H_3]^+$ , интенсивность которых невелика и не превышает 10%, за исключением дитанидов (V) и (Va); в их масс-спектрах пик иона  $[M+C_4H_9]^+$  является наиболее интенсивным. Веро-

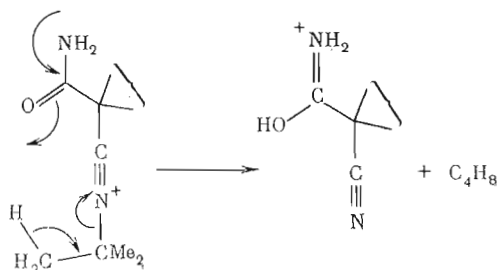
| Ионы   | I          |          | II         |          | III        |          | IV         |          | V          |          |
|--|------------|----------|------------|----------|------------|----------|------------|----------|------------|----------|
|  | <i>m/z</i> | <i>I</i> | <i>m/z</i> | <i>I</i> | <i>m/z</i> | <i>I</i> | <i>m/z</i> | <i>I</i> | <i>m/z</i> | <i>I</i> |
| [ <i>M</i> +C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>+</sup> | 277        | —        | 293        | —        | 296        | —        | 278        | 1,8      | 260        | 100      |
| [ <i>H</i> +C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup> | 263        | —        | 279        | —        | 282        | 0,4      | 264        | —        | 246        | 4,6      |
| [ <i>M</i> +C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> | 261        | —        | 277        | —        | 280        | 0,2      | 262        | —        | 244        | 2,9      |
| [ <i>M</i> +C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> | 259        | 0,6      | 275        | —        | 278        | 0,3      | 260        | 2,4      | 242        | 4        |
| МН <sup>+</sup>  | 221        | 36       | 237        | 14       | 240        | 10       | 222        | 100      | 204        | 73       |
| [МН–МеОН] <sup>+</sup>                                   | 189        | 100      | 205        | 100      | 208        | 100      | 190        | 9,9      | 172        | 37       |
| [МН–СD <sub>3</sub> ОН] <sup>+</sup>                     | —          | —        | —          | —        | 205        | —        | —          | —        | —          | —        |
| [МН–Н <sub>2</sub> О] <sup>+</sup>                       | 203        | 6,6      | 219        | —        | 222        | —        | 204        | —        | 186        | —        |
| [МН–2МеОН] <sup>+</sup>                                  | —          | —        | 173        | 2,3      | 173**      | 2,8      | —          | —        | —          | —        |
| [МН–МеОН–Н <sub>2</sub> О] <sup>+</sup>                  | 171        | 1,3      | 187        | 2,5      | 190        | 4,8      | 172        | —        | 154        | —        |

\* Интенсивность (*I*) — в процентах от интенсивности пика максимального иона.  
 \*\* *m/z* пика иона [МН–МеОН–СD<sub>3</sub>ОН]<sup>+</sup>.

ятно, ион [*M*+C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup> в данном случае имеет структуру иона нитрилия, аналогичного образуемому в реакции Риттера:



Интенсивные пики [*M*+C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>-ионов наблюдались ранее в ХИМ-спектрах цианидов пространственно затрудненных фенолов [5], и, по-видимому, их наличие вообще характерно для нитрилов. Однако присутствие амидной группы в геминальном положении к нитрильной (соединения (VI)–(VIII), (XI) и их ацетаты) препятствует образованию этих кластер-ионов, возможно, увеличивая вероятность их распада в результате внутримолекулярного переноса протона:



Как и для многих других производных углеводов, общим направлением распада протошированных молекулярных ионов является образование гликозильного иона, который может далее терять молекулу воды или метанола. Кроме того, для соединений (I), (VI), (IX) и (XI) наблюдается образование иона [МН–Н<sub>2</sub>О]<sup>+</sup>.

ХИМ-спектры ацетатов (Ia)–(XIa)

| Ионы   | Ia         |          | IIa        |          | IIIa       |          | IVa        |          | Va         |          |
|--|------------|----------|------------|----------|------------|----------|------------|----------|------------|----------|
|  | <i>m/z</i> | <i>I</i> | <i>m/z</i> | <i>I</i> | <i>m/z</i> | <i>I</i> | <i>m/z</i> | <i>I</i> | <i>m/z</i> | <i>I</i> |
| [ <i>M</i> +C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>+</sup> | 403        | —        | 419        | —        | 422        | —        | 404        | —        | 386        | 100      |
| [ <i>M</i> +C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup> | 389        | 0,9      | 405        | 1        | 408        | 0,5      | 390        | —        | 372        | 7,5      |
| [ <i>M</i> +C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> | 387        | 1,1      | 403        | 0,8      | 406        | 0,7      | 388        | —        | 370        | 4        |
| [ <i>M</i> +C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> | 385        | 4,1      | 401        | 3,5      | 404        | 2,2      | 386        | 3,7      | 368        | 8,3      |
| МII <sup>+</sup>   | 347        | 10       | 363        | 34       | 366        | 10       | 348        | 100      | 330        | 77       |
| [МН–МеОН] <sup>+</sup>                                   | 315        | 100      | 331        | 100      | 334        | 100      | 316        | 19       | 298        | 77       |
| [МН–АсОН] <sup>+</sup>                                   | 287        | 22       | 303        | 3,3      | 306        | 3,3      | 288        | 2,9      | 270        | 3,5      |
| [МН–МеОН–АсОII] <sup>+</sup>                             | 255        | 18       | 271        | —        | 274        | —        | 256        | —        | 238        | —        |
| [МН–2АсОН] <sup>+</sup>                                  | 227        | 10       | 243        | —        | 246        | —        | 228        | —        | 210        | —        |

\* См. примечание к табл. 1.

в среде изобутана \*

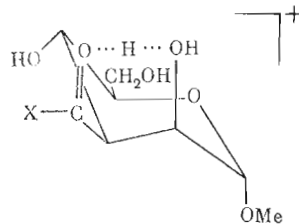
| VI  |     | VII |     | VIII |     | IX  |     | X   |     | XI  |     |
|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| m/z | I   | m/z | I   | m/z  | I   | m/z | I   | m/z | I   | m/z | I   |
| 303 | 2,6 | 317 | 7,4 | 320  | 8,5 | 277 | —   | 293 | —   | 303 | 1,7 |
| 289 | 1   | 303 | 1,5 | 306  | 2,1 | 263 | —   | 279 | —   | 289 | 1,7 |
| 287 | 0,9 | 301 | 0,8 | 304  | 1,6 | 261 | 1,8 | 277 | —   | 287 | 1,1 |
| 285 | 2,8 | 299 | 3,3 | 302  | 3,5 | 259 | 1,8 | 275 | —   | 285 | 2,9 |
| 247 | 100 | 261 | 100 | 264  | 100 | 221 | 99  | 237 | 100 | 247 | 100 |
| 215 | 11  | 229 | 43  | 232  | 36  | 189 | 100 | 205 | 51  | 215 | 21  |
| —   | —   | —   | —   | 229  | 8   | —   | —   | —   | —   | —   | —   |
| 229 | 17  | 243 | —   | 246  | —   | 203 | 21  | 219 | —   | 229 | 50  |
| —   | —   | 197 | —   | —    | —   | —   | —   | 173 | 5,1 | —   | —   |
| 197 | 8,4 | 241 | —   | 214  | —   | 171 | 17  | 187 | 11  | 197 | 19  |

Относительная интенсивность пиков всех этих ионов определяется природой функциональных групп при С-3 и стереохимией молекулы.

Для монофункциональных производных (I)–(III) интенсивность пиков ионов  $MH^+$  относительно невелика и главным пиком в масс-спектре является пик гликозильного иона  $[MH-MeOH]^+$ . Сравнение масс-спектров соединений (II) и (III) показывает, что метоксикарбонильная группа в протонированных молекулярных ионах не подвергается фрагментации: фрагмент  $[MH-CD_3OH]^+$  в масс-спектре соединения (III) отсутствует. Однако она участвует в образовании вторичного фрагмента  $[MH-2MeOH]^+$  из гликозильного иона.

Замена С-ацетильной или метоксикарбонильной групп при С-3 азотсодержащими группами, имеющими более высокое сродство к протону (соединения (IV) и (V)), ведет к увеличению интенсивности пика протонированного молекулярного иона, уменьшению интенсивности пика гликозильного иона и полному подавлению образования вторичных фрагментов.

Переход к манно-ряду (соединения (IX), (X)) ведет к стабилизации протонированных молекулярных ионов, возможно, в результате образования хелата:



X = Me, OMe

Таблица 2

в среде изобутана \*

| VIa |     | VIIa |     | VIIIa |     | IXa |     | Xa  |     | XIa |     |
|-----|-----|------|-----|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| m/z | I   | m/z  | I   | m/z   | I   | m/z | I   | m/z | I   | m/z | I   |
| 429 | —   | 401  | 1   | 404   | 11  | 403 | —   | 420 | 0,3 | 429 | 3,7 |
| 415 | 2,1 | 387  | 3,7 | 390   | 3,5 | 389 | —   | 405 | 0,8 | 415 | 3,5 |
| 413 | 2,6 | 385  | 2,9 | 388   | 2,9 | 387 | —   | 403 | 0,7 | 413 | 2,2 |
| 411 | 5,2 | 383  | 5,4 | 386   | 5,8 | 385 | 1,6 | 401 | 3   | 411 | 3,3 |
| 373 | 89  | 345  | 100 | 348   | 100 | 347 | 3,6 | 363 | 65  | 373 | 100 |
| 341 | 100 | 313  | 100 | 316   | 94  | 315 | 100 | 331 | 100 | 341 | 64  |
| 313 | 2,6 | 285  | 2,4 | 288   | 2,8 | 287 | 8   | 303 | 5   | 313 | 2,8 |
| 281 | —   | 253  | —   | 256   | —   | 255 | 5,2 | 271 | —   | 281 | —   |
| —   | —   | —    | —   | —     | —   | 227 | 3,4 | 243 | —   | —   | —   |

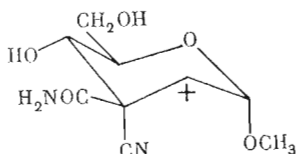
в котором передача протона к гликозидному центру, являющаяся необходимым условием образования гликозильного иона, затруднена стерически. Пространственные условия в *манно*-ряду более благоприятны для осуществления процессов хелатирования протона, чем в *глюко*-ряду.

На возможность возникновения подобных хелатов косвенно указывает увеличение интенсивности фрагментов  $[MH-MeOH-H_2O]^+$  в масс-спектрах (IX) и (X) по сравнению со спектрами их *глюко*-изомеров (I) и (II) и фрагмента  $[MH-H_2O]^+$  в масс-спектре (IX) по сравнению с масс-спектром (I). Этот же факт служит доводом в пользу преимущественного участия гидроксильной группы при С-2 в процессах отщепления воды из протонированного молекулярного иона (соединения (I) и (IX)) и гликозильного иона этих соединений.

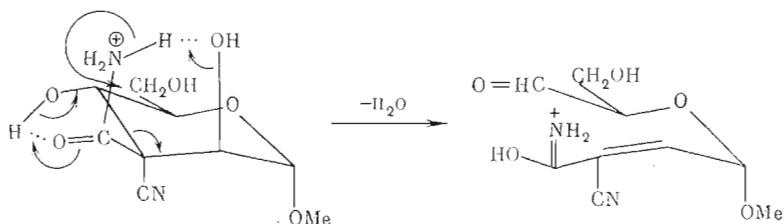
В ХИМ-спектрах бифункциональных соединений (VI)–(VII) и (XI), как и следовало ожидать из рассмотрения масс-спектров их монозамещенных аналогов (IV) и (V), увеличивается интенсивность пиков протонированных молекулярных ионов и падает интенсивность пиков гликозильных ионов, однако неожиданно появляются пики ионов  $[MH-H_2O]^+$  и  $[MH-H_2O-MeOH]^+$  (соединения (VI) и (XI)).

При образовании этих фрагментов, вероятно, должен отщепляться в основном заместитель при С-2. Об этом говорит увеличение их интенсивности при переходе от *глюко*-изомера (VI) к *манно*-изомеру (XI), отсутствие пиков  $[MH-H_2O]^+$  в спектрах 2-О-метильных производных (VII) и (VIII) и появление фрагмента  $[MH-CD_3OH]^+$  в ХИМ-спектре (VIII).

Имеющиеся данные не позволяют однозначно определить структуру ионов  $[MH-H_2O]^+$ , образующихся из соединений (VI) и (XI). Однако вряд ли можно предположить, что этот ион образуется просто в результате отрыва молекулы воды из иона  $MH^+$  с локализацией заряда на С-2:



Так как ионы  $[MH-H_2O]^+$  отсутствуют в ХИМ-спектрах (IV) и (V), пришлось бы сделать абсурдное предположение, что введение второй электроноакцепторной группы к С-3 способствует стабилизации положительного заряда на соседнем углеродном атоме С-2. Поэтому скорее можно предположить, что введение второй электроотрицательной группы к С-3 способствует ретроальдольному распаду по связи С4–С3 в результате ее ослабления:



Для ацетатов (Ia)–(XIa) ХИМ-спектры имеют более однородный характер (табл. 2). Главными пиками являются пики иона  $MH^+$  и гликозильного иона. Кроме них, имеются малоинтенсивные пики кластер-ионов и фрагмента  $[MH-AcOH]^+$  (о единственном исключении — интенсивном пике  $[M+C_2H_5]^+$ -иона в спектре нитрида (Va) уже говорилось выше). Вторичные фрагменты  $[MH-MeOH-AcOH]^+$  и  $[MH-2AcOH]^+$  наблюдаются только в спектре соединения (Ia) и его *манно*-изомера (IXa).

В ряду ацетатов относительная интенсивность пиков протонированных молекулярных ионов, как и в случае исходных соединений, выше для

соединений с азотсодержащими функциональными группами и для манно-изомеров (Xa), (XIa) по сравнению с их глюко-изомерами, что, вероятно, объясняется теми же причинами.

Отмеченные выше закономерности могут найти применение для анализа разветвленных сахаров, несущих в разветвлении функциональные группы.

### Экспериментальная часть

Синтез и установление строения соединений (I)–(XI) и их ацетатов (Ia)–(XIa) описаны в работах [6, 7].

ХИМ-спектры соединений (I)–(XI) и (Ia)–(XIa) измеряли на масс-спектрометре Kratos MS-30 (Англия) при ионизирующем напряжении 200 В. В качестве газа-реагента использовали изобутан при давлении 0,2 мм рт. ст. Температура камеры ионизации 100° С. Использовали систему прямого ввода образцов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Каденцев В. И., Каймаразов А. Г., Чижов О. С., Деревицкая В. А., Евстигнеев Л. Ю., Ботников М. Я. Биорган. химия, 1981, т. 7, № 3, с. 422–428.
2. Соловьев А. А., Каденцев В. И., Чижов О. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 10, с. 2256–2261.
3. Каденцев В. И., Каймаразов А. Г., Чижов О. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, № 2, с. 330–334.
4. Каденцев В. И., Трушкина И. А., Чижов О. С., Гришковец В. И., Земляков А. Е., Чирва В. Я. Биорган. химия, 1984, т. 10, № 9, с. 1242–1247.
5. Каденцев В. И., Крохин А. В., Чижов О. С., Ершов В. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 5, с. 1033–1042.
6. Немальцев Ю. В., Афанасьев В. А., Шашков А. С., Чижов О. С. Биорган. химия, 1983, т. 9, № 5, с. 688–695.
7. Немальцев Ю. В., Афанасьев В. А., Шашков А. С. Биорган. химия, 1984, т. 10, № 5, с. 702–707.

Поступила в редакцию  
3.III.1986

### BEHAVIOUR OF SOME BRANCHED-CHAIN SUGARS UNDER CHEMICAL IONIZATION

KADENTSEV V. I., TRUSHKINA I. A., CHIZHOV O. S., NEMAL'TSEV V. V.\*,  
AFANAS'EV V. A.\*

*N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences  
of the USSR, Moscow; \* Institute of Organic Chemistry, Academy  
of Sciences of the Kirghiz SSR, Frunze*

Chemical ionization mass spectra (in isobutane) of *D*-gluco- and *D*-manno-methylhecopyranosides, containing electron acceptor groups (COCH<sub>3</sub>, COOMe, CN, CONH<sub>2</sub>) at the branching carbon (C-3), have been studied. The nature of the substituents at C-3, as well as their stereochemistry, affect essentially the intensity of the formation of the adduct [M+C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, of the glycosyl ion, and the ability of protonated molecules to eliminate the substituent at C-2, what can be used for the elucidation of the structure and configuration of branched sugars.