



УДК 541.124.7:547.455.623.624

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ХИМИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИЕЙ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ РАЗВЕТВЛЕННЫХ МОНОСАХАРИДОВ

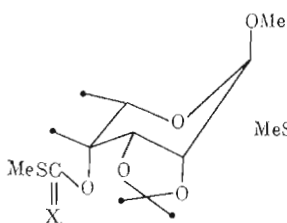
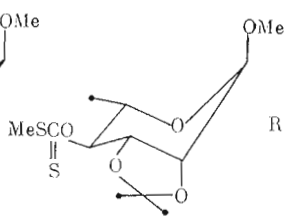
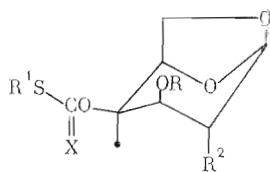
*Каденцев В. И., Трушклина И. А., Чижов О. С.,
Свиридов А. Ф.*

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

В условиях мягкого протолиза в газовой фазе исследовано поведение ксантогенатов и S-метилтиокарбонатов некоторых моносахаридов с разветвленным скелетом. MH^+ -ионы всех изученных соединений отщепляют молекулу $MeSC(X)OH$, где $X=O$ или S. Отщепление $MeSH$, Me_2CO из MH^+ -ионов определяется структурой и стереохимией молекул.

Моносахариды с разветвленным углеродным скелетом вызывают в последнее время повышенный интерес в качестве хиральных «заготовок» в синтезе различных природных соединений [1, 2]. В связи с этим возникают специфические проблемы определения их структуры и стереохимии (например, установление положения и конфигурации центра, несущего разветвление).

Масс-спектрометрия с химической ионизацией (ХИМ) является высокоинформативным методом исследования структуры, стереохимии и реакционной способности различных органических соединений, включая углеводы [3–5], однако данные о поведении разветвленных моносахаридов и их производных в условиях химической ионизации практически отсутствуют. Поэтому в настоящей работе исследовано поведение производных некоторых моносахаридов с разветвленным скелетом (I, II, IV–XI) и их аналогов с прямой цепью (III, XII) в условиях протолиза в газовой фазе.


 (I) $X=O$

 (II) $X=S$


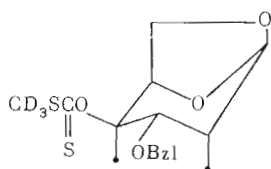
(III)

 (IV) $R=H$, $X=O$, $R^1=R^2=Me$

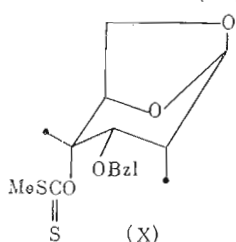
 (V) $R=Bzl$, $X=O$, $R^1=R^2=Me$

 (VI) $R=Bzl$, $X=S$, $R^1=R^2=Me$

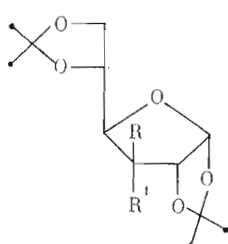
 (VII) $R=Bzl$, $X=S$, $R^1=CD_3$, $R^2=Me$

 (VIII) $R=Bzl$, $X=S$, $R^1=Me$, $R^2=H$


(IX)



(X)


 (XI) $R=Me$, $R^1=OC(S)SMe$

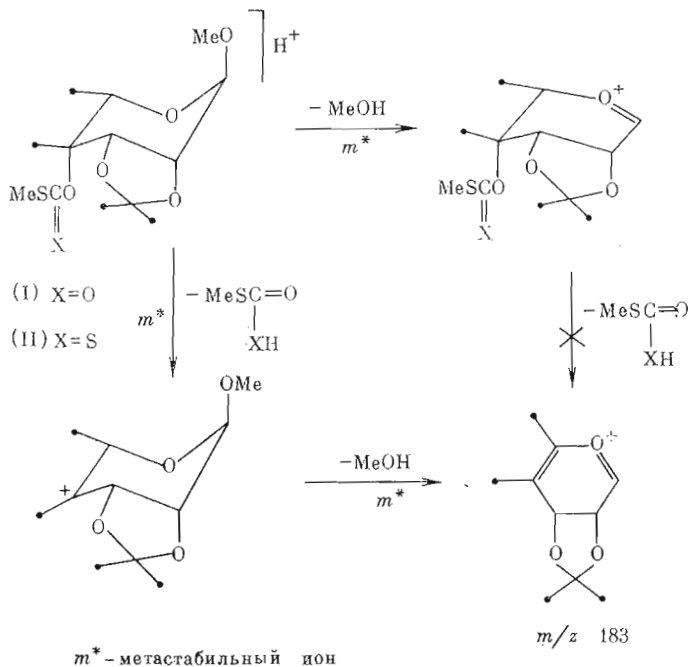
 (XII) $R=OC(S)SMe$, $R^1=H$

В условиях химической ионизации в среде изобутана все изученные соединения образуют протонированные молекулярные ионы MH^+ , относительная интенсивность которых зависит от структуры и стереохимии исходной молекулы и изменяется в широких пределах (5–50%). Пики кластерных ионов $[M+C_4H_9]^+$, $[M+C_3H_7]^+$, $[M+C_2H_5]^+$, $[M+C_3H_3]^+$ обычно малоинтенсивны или вовсе отсутствуют. Общим каналом распада всех MH^+ -ионов является отщепление ацильного остатка в виде $MeSC(X)OH$. Относительная интенсивность пиков образующегося при этом первичного фрагмента $[MH-MeSC(X)OH]^+$ определяется прежде всего природой атома X. Как показывает сравнение ХИМ-спектров S-метилтиокарбонатов (I) и (V) со спектрами соответствующих им по структуре и конфигурации ксантогенатов (II) и (VI), для последних интенсивность этого пика всегда выше (28 и 66; 8 и 41% полного полного тока). Несколько труднее судить, исходя из имеющихся у нас данных, в какой мере способствует протеканию этого процесса находящаяся в разветвлении метильная группа. Хотя из общих соображений достаточно очевидно, что большая стабильность третичного карбениевого иона по сравнению со вторичным должна способствовать более интенсивному образованию фрагмента $(MH-MeSC(X)OH)^+$ в случае разветвленных ксантогенатов по сравнению с аналогичными им по структуре неразветвленными соединениями, и такой эффект действительно наблюдается при сравнении (II) с (III) и (XI) с (XII) (II – 66, III – 44, XI – 8, XII – 2%). По-видимому, нельзя пренебречь и различиями в конфигурации этих соединений, которые также могут сказаться на сравниваемых величинах. Поэтому для более строгого суждения о влиянии метильной группы в разветвлении на интенсивность отщепления $MeSC(S)OH$ нужно было бы провести сравнение разветвленных и неразветвленных соединений с идентичной конфигурацией, которыми мы, к сожалению, не располагали.

Образование других первичных ионов, а также пути дальнейшего распада фрагмента $[MH-MeSC(X)OH]^+$ определяются особенностями структуры и стереохимии изученных соединений и могут быть систематизированы следующим образом.

В случае метилгликозидов (I), (II) как MH^+ -, так и $[MH-MeSC(X)OH]^+$ -ионы отщепляют молекулу метанола с образованием фрагментов $[MH-MeOH]^+$ и m/z 183 (схема 1). Образование по-

Схема 1



ХИМ-спектры (изобутан) соединений (I)–(X)

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>
$[M+C_4H_9]^+$	363	—	379	—	365	0,8	291	1,7	395	0,8
$[M+C_3H_3]^+$	345	—	361	—	347	0,5	287	—	377	1,8
MH^+	307	30	323	6,6	309	26	249	17	339	54
$[MH-MeSC(X)OH]^+$	215	28	215	66	201	44	157	33	247	8,9
$[MH-MeSC(X)OH-ROH]^+$	—	—	—	—	—	—	139	8	139	19
$[MH-MeSC(X)OH-CH_2O]^+$	—	—	—	—	—	—	127	—	217	6,3
$[MH-MeSH]^+$	259	—	275	—	261	1,3	201	39	291	2,6
$[MH-MeOH]^+$	275	32	291	5	277	20	—	—	—	—
$[MH-MeSC(X)OH-MeOH]^+$	183	9	183	20	169	—	—	—	—	—

Ионы	VI		VII		VIII		IX		X	
	<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>
$[M+C_4H_9]^+$	411	2,8	414	2	397	2	414	—	411	4,3
$[M+C_3H_3]^+$	393	—	396	—	379	—	396	—	393	—
MH^+	355	4,8	358	5,9	341	8,3	358	12,5	355	14
$[MH-MeSC(X)OH]^+$	247	41	247	49	233	7,3	247	69	247	75
$[MH-MeSC(X)OH-ROH]^+$	139	4	139	2	125	2,9	139	18	139	5,3
$[MH-MeSC(X)OH-CH_2O]^+$	217	42	217	37	203	6,6	217	—	217	—
$[MH-MeSH]^+$	307	4	307	2	293	3	307	1,3	307	—
$[MH-MeOH]^+$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$[MH-MeSC(X)OH-MeOH]^+$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Интенсивность (*I*) в процентах от полного ионного тока.

Таблица 2

ХИМ-спектры (изобутан) соединений (XI), (XII)

Ионы	XI		XII	
	<i>m/z</i>	<i>I</i> *	<i>m/z</i>	<i>I</i>
$[M+C_4H_9]^+$	421	4,5	407	5,7
$[M+C_3H_7]^+$	407	—	393	0,8
$[M+C_3H_5]^+$	405	—	391	1,1
$[M+C_3H_3]^+$	403	1,7	389	1,8
MH^+	365	12	351	46
$[MH-Me_2CO]^+$	307	46	293	31
$[M-H]^+$	363	1	349	1
$[MH-MeSC(S)OH]^+$	257	8,2	243	2,8
$[MH-Me_2CO-MeSC(S)OH]^+$	199	7,3	185	2,3
$[MH-Me_2CO-MeSH]^+$	259	14	245	4,5
$[MH-Me_2CO-CSO]^+$	247	3,6	235	—
$[MH-MeSH]^+$	317	—	303	3,2

* Интенсивность (*I*) в процентах от полного ионного тока.

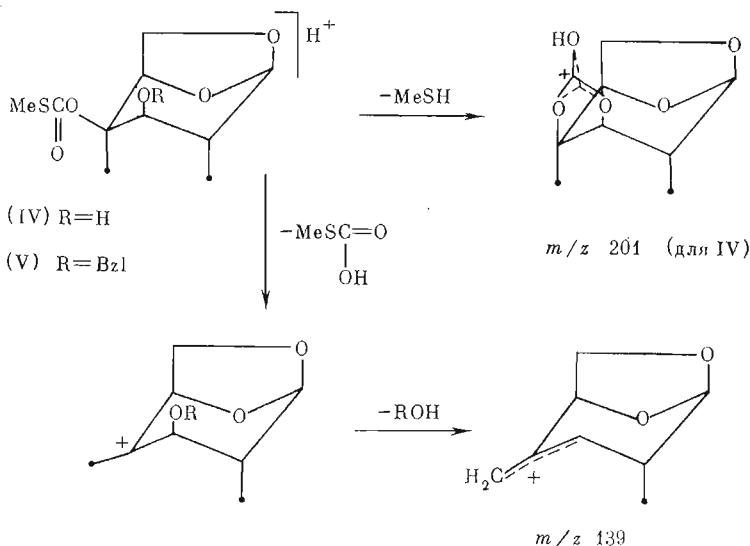
следнего фрагмента из иона $[MH-MeSC(X)OH]^+$ подтверждается наличием пика метастабильного иона ($m^*=155,7$). Ион с m/z 183 мог бы возникать и из иона $[MH-MeOH]^+$, но такой процесс, очевидно, мало вероятен из-за стерически неблагоприятного аксиально-аксиального *транс*-расположения ацильной группы и водородного атома H5.

Для 1,6-ангидридов (IV)–(X) (схема 2) первичный ион $[MH-MeSC(X)OH]^+$ распадается далее, теряя заместитель при C3 в виде ROH, с образованием фрагментов с m/z 139 (IV–VII, IX, X) или m/z 125 (VIII). Интенсивности этих ионов лежат в пределах 2–20%. Для MH^+ -иона соединения (IV), несущего свободную гидроксильную

группу при С3, характерно отщепление молекулы метантиола MeSH, что ведет к интенсивному иону m/z 201. В ХИМ-спектрах 3-О-бензильных производных (V)–(X) аналогичный процесс выражен слабо или вообще отсутствует, что наводит на мысль об участии протона гидроксильной группы в элиминации MeSH. В случае соединений (V)–(VIII) с аксиальной бензилоксигруппой при С3 ион $[MH - MeSC(X)OH]^+$ способен терять молекулу формальдегида (табл. 1).

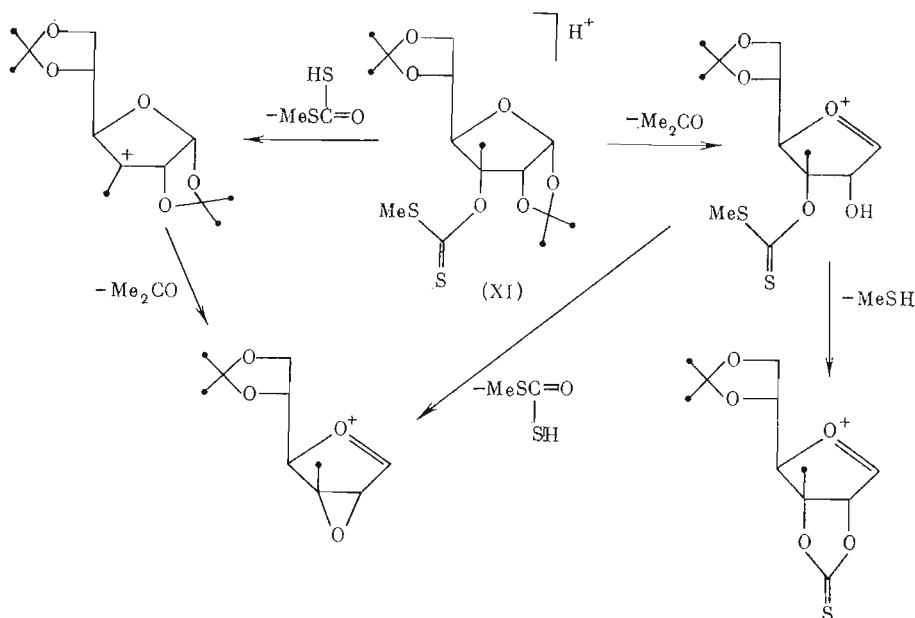
В ХИМ-спектрах соединений (IX), (X) с экваториальной бензилоксигруппой в положении 3 пик соответствующего иона отсутствует.

Схема 2



Для MH^+ - и $[MH - MeSC(X)OH]^+$ -ионов изопропилиденовых производных (XI)–(XII) (схема 3) характерно отщепление молекулы ацетона (ср. [6] и цитируемые там работы). Ионы $[MH - Me_2CO]^+$ способны терять MeSH или MeSC(S)OH (табл. 2).

Схема 3



Таким образом, в условиях химической ионизации в изобутане ксантогенаты и S-метилтиокарбонаты разветвленных сахаров дают MH^+ -

ноны, устойчивость которых ниже для производных тиолтионугольной кислоты, а также в некоторых случаях кластерные ионы $[M+C_4H_9]^+$. Общим направлением фрагментации MH^+ -ионов всех изученных соединений является отщепление молекулы $MeSC(X)OH$, где $X=O$ или S . Другое направление распада (отщепление $MeSH$, Me_2CO и др.) сильно зависит от структуры и стереохимии молекулы. Наличие соответствующих пиков в ХИМ-спектрах может быть использовано в аналитических целях.

Экспериментальная часть

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Кочетков Н. Г., Свиридов А. Ф., Ермоленко М. С., Яшунский Д. В., Чижов О. С. Углеводы в синтезе природных соединений. М.: Наука, 1984. С. 23–24.
2. Свиридов А. Ф., Шмырина А. Я., Чижов О. С., Кочетков Н. К. // Биоорган. химия. 1982. Т. 8. № 3. С. 293–325.
3. Каденцев В. И., Каймаразов А. Г., Чижов О. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 2. С. 330–336.
4. Каденцев В. И., Каймаразов А. Г., Чижов О. С., Деревицкая В. А., Евстигнеев А. Ю., Ботников М. Я. // Биоорган. химия. 1981. Т. 7. № 3. С. 422–428.
5. Каденцев В. И., Трушкина И. А., Чижов О. С., Гришковец В. И., Земляков А. Е., Чирва В. Я. // Биоорган. химия. 1984. Т. 10. № 9. С. 1242–1247.
6. Соловьев А. А., Каденцев В. И., Чижов О. С. // Успехи химии. 1979. Т. XIVIII. Вып. 7. С. 1180–1207.

Поступила в редакцию
16.XII.1986
После доработки
26.II.1987

CHEMICAL IONIZATION MASS-SPECTROMETRY OF SOME DERIVATIVES OF BRANCHED MONOSACCHARIDES

KADENTSEV V. I., TRUSHKINA I. A., CHIZHOV O. S., SVIRIDOV A. F.

*N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences of the USSR,
Moscow*

The behaviour of xantogenates and S-methylthiocarbonates of some branched sugars have been studied under protolytic conditions in the gas phase. Molecules $MeSC(X)OH$ where $X=O$ or S are eliminated from MH^+ -ions of all substances studied. Elimination of $MeSH$ and Me_2CO from MH^+ -ions depends on structure and stereochemistry of the molecules.