



ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

УДК 547.455.04:543.51

ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ
С ХИМИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИЕЙ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ
И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ УГЛЕВОДОВ*Кабенцев В. И., Трушкина И. А., Чижов О. С.,
Каймаразов А. Г.**Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР, Москва*

В обзоре рассматриваются данные о поведении и реакционной способности различных производных углеводов в условиях химической ионизации.

ВВЕДЕНИЕ

Масс-спектрометрия с химической ионизацией (ХИ) в настоящее время широко применяется в органической химии для решения различных задач: в аналитических целях, для определения сродства вещества к протону, а также при исследовании реакционной способности веществ в газовой фазе. Метод основывается на взаимодействии между ионами газа-реагента и молекулами исследуемого вещества (субстрата), в результате которого образуются ионы, обладающие незначительной избыточной внутренней энергией. Различаются два наиболее общих типа взаимодействий.

1. Взаимодействия по типу окисления-восстановления с образованием нечетно-электронных ионов — так называемые реакции обмена зарядом:

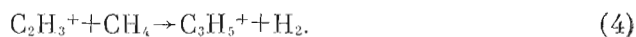
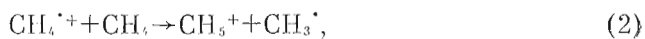


где M — молекула исследуемого вещества, $X = \text{Hc}, \text{Xe}, \text{NO}_2$ и т. д.

2. Кислотно-основные взаимодействия, которые дают ионы с четным числом электронов (см. ниже).

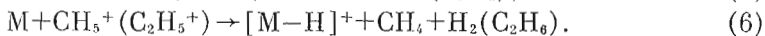
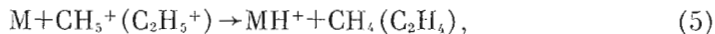
В настоящем обзоре будут подробно рассматриваться лишь процессы, ведущие к образованию ионов с четным числом электронов.

В ионизационной камере при повышенных давлениях под действием электронного удара газ-реагент ионизируется до первичных ионов, которые затем взаимодействуют с нейтральными молекулами газа-реагента и образуют достаточно стабильные вторичные ионы [1]. Например, при использовании в качестве газа-реагента метана эти процессы описываются уравнениями 2—4:



Вторичные ионы или ионы-реактанты CH_5^+ , C_2H_5^+ и C_3H_5^+ при давлении выше 1 мм рт. ст. практически не взаимодействуют с молекулами газа-реагента, т. е. соотношение интенсивностей пиков ионов-реактантов в масс-спектре при определенных давлениях газа-реагента в ионном источнике в первом приближении не изменяется. Являясь сильными кислотами Брестеда (и/или Льюиса), эти ионы взаимодействуют с молеку-

лами субстрата М с переносом протона (реакция 5) и/или гидрид-иона (реакция 6):



При таких взаимодействиях концентрация исследуемого газообразного вещества в газе-реагенте должна составлять $\sim 0,1\%$ [1].

Таким образом, образование четно-электронных ионов (реакции 5 и 6) MH^+ или $[M-H]^+$ происходит с перемещением тяжелых частиц, поэтому их дальнейшая фрагментация всегда протекает при равновесном распределении ядер атомов и электронов, т. е. из основного состояния с избытком колебательной энергии, в отличие от ионизации электронами, когда выполняется принцип Франка-Кондона, и фрагментация может протекать (и иногда действительно протекает) из возбужденного состояния иона.

Внутренняя энергия образующихся ионов гораздо меньше, чем при ионизации электронами, и приближается по величине к энергии ионов, образующихся при ион-молекулярных реакциях в конденсированной фазе.

Ионы, образующиеся при ХИ, взаимодействуют с молекулами газа с передачей избыточной энергии вплоть до наступления теплового равновесия, поэтому считается, что интервал энергий ионов довольно узкий и примерно соответствует интервалу энергий в обычных химических реакциях в растворе. Это создает перспективу для сравнения реакций, протекающих в газовой фазе и растворе, что позволяет оценивать влияние растворителя на протекание реакций.

В условиях ХИ атака ионов-реактантов направлена на функциональные группы, имеющиеся в молекуле, и распад образующихся ионов чаще всего происходит по месту атаки. Объясняется это тем, что образующиеся при ХИ ионы обладают низкой энергией, а миграция заряда в четно-электронном ионе требует сопутствующей миграции атомов или групп атомов. Поэтому для лабильных полифункциональных соединений (например, производных углеводов), имеющих хотя бы одну трудноэлиминируемую функциональную группу, в масс-спектрах ХИ (ХИМ-спектрах) могут наблюдаться достаточно интенсивные пики MH^+ -ионов, степень фрагментации которых может быть снижена за счет быстрого распределения колебательной энергии по внутренним степеням свободы.

Особенности процессов, протекающих в условиях ХИ, обуславливают отличие ХИМ-спектров от спектров электронного удара (ЭУ-спектров): протонированный молекулярный ион и фрагменты, близкие к нему по массе, имеют более высокую интенсивность, а степень их фрагментации ниже, чем степень распада молекулярного и близких к нему по массе ионов при ионизации электронами, что облегчает интерпретацию ХИМ-спектров [2]. Методом ХИ можно определить не только молекулярную массу соединения, количество и природу функциональных групп, но и различать стереоизомеры. Такая специфичность ХИ способствует интенсивному использованию ее для анализа различных сложных лабильных соединений: производных углеводов, антибиотиков, нуклеозидов, что показано в разделе I настоящего обзора.

Все большее внимание уделяется в настоящее время физико-химическим исследованиям при помощи метода ХИ: выявлению факторов, влияющих на реакционную способность соединений в отсутствие сольватации, расчету кинетических параметров распада MH^+ -ионов, сравнению поведения веществ в конденсированной и газовой фазах. Таким исследованиям в области углеводов посвящен в обзоре раздел II.

I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОВ ПО ХИМ-СПЕКТРАМ

I. 1. Ациклические производные моносахаридов

Общая характеристика ХИМ-спектров. ХИМ-спектры ацетатов частично метилированных полиолов [3–11], ацетатов альдонитрилов [12–15], оксимов О-ацилкетоз и альдоз [16–18], диалкилацеталей и диалкилдитио-

ацеталей [19, 20], ацетатов аль-форм моносахаридов [20], циклических кеталей полиолов, N-фенилозотриазолов альдоз [20] были получены с применением таких газов-реагентов, как аммиак, изобутан и метан.

В ХИМ-спектрах (аммиак) для всех соединений наблюдаются кластерные ионы $[M+NH_4]^+$ и иногда MH^+ -ионы, которые отщепляют заместители X в виде HX: например, ацетоксильные группы в виде уксусной кислоты, метоксильные группы в виде метанола и т. д.

ХИМ-спектры (изобутан) состоят из пиков MH^+ -ионов, иногда кластер-ионов ($[M+C_3H_3]^+$ и др.). За счет большей экзотермичности переноса протона от $C_4H_9^+$ -иона к молекулам субстрата, чем от иона аммония, MH^+ -ионы в первом случае более интенсивно отщепляют группу HX.

Пики MH^+ -ионов в ХИМ-спектрах с газом-реагентом метаном имеют меньшую интенсивность, чем с аммиаком и изобутаном. Фрагментация их представляет собой отщепление функциональных групп и разрыв C-C-связей углеродного скелета. Существенную роль могут играть также процессы перезарядки:



Возникшие этим путем M^+ -ионы распадаются подобно M^+ -ионам, полученным при ЭУ.

На основе этих общих для всех ациклических производных моносахаридов характеристик далее рассматриваются индивидуальные особенности каждой группы.

1. 1.1. Ацетаты частично метилированных полиолов

ХИМ-спектры (изобутан) монодейтерированных по C1 ацетатов моно-, ди-, три и тетра-метиловых эфиров сорбита (I), дульцита (II), маннита (III) содержат пики $[M+C_3H_3]^+$, MH^+ , $[MH-MeOH]^+$, $[MH-AcOH]^+$ -ионов [3], из значений массовых чисел которых можно установить молекулярную массу соединения, присутствие и число MeO- и AcO-групп в составе молекулы субстрата. Пики MH^+ , $[MH-MeOH]^+$ и $[MH-AcOH]^+$ -ионов в спектрах стереоизомеров имеют различную интенсивность, что можно использовать для идентификации последних. Наблюдаемые различия масс-спектров стереоизомеров оказались неожиданными, так как энергетический барьер перехода из одной конформации в другую для ациклических производных моносахаридов должен быть относительно невелик. По-видимому, при протонировании молекулы субстрата возникает хелатная система за счет связывания протона с двумя и более кислородными атомами максимально сближенных MeO- и AcO-групп, что существенно затрудняет конформационные переходы. Стабильность возникающих хелатов находится в сложной зависимости от таких факторов, как место преимущественного протонирования и соучастия ацетоксигрупп в расладе образующихся ионов.

Установленные для ацетатов частично метилированных полиолов закономерности поведения в условиях ХИ были использованы для их масс-спектрометрической идентификации в ходе установления структуры полисахаридов и других сложных природных углеводсодержащих соединений [3-11].

1. 1.2. Ацетаты альдонитрилов

Представители данного класса производных моносахаридов могут быть разделены с помощью ГЖХ. В работах [12-15] проведено хроматомасс-спектрометрическое исследование полных ацетатов альдонитрилов, дезоксиальдонитрилов, N-ацетамидодезоксальдонитрилов и частично метилированных ацетатов альдонитрилов, полученных из различных альдоз с применением ХИ (газы-реагенты: метан, изобутан, аммиак).

Полные ацетаты альдонитрилов

В ХИМ-спектрах (аммиак) полных ацетатов альдонитрилов $(CN-CHOAc-(CHOAc)_n-CH_2OAc$, где $n=0-4$) и их меченных по циан- и ацетоксигруппам аналогов в основном присутствуют интенсивные пики

ионов $[M+NH_4]^+$ и $[MH-AcOH]^+$. Сдвиг пиков $[M+NH_4]^+$ и $[MH-AcOH]^+$ -ионов в ХИМ-спектрах меченных ^{15}N полных ацетатов альдонитрилов на 1 а.е.м. указывает на присутствие в молекулах исходных альдоз одной альдегидной группы, а сдвиги этих же пиков, кратные трем (3 а.е.м.) в спектрах C^2H_3CO -производных полных ацетатов альдонитрилов, несут информацию о числе ацетоксигрупп и тем самым о числе гидроксильных групп в молекулах альдоз.

ХИМ-спектры (метан) полных ацетатов альдонитрилов не содержат пиков MH^+ -ионов и характеризуются набором пиков фрагментов, возникающих в результате последовательного элиминирования MH^+ -ионами двух и более ацетоксигрупп в виде молекул уксусной кислоты и кетена.

ХИМ-спектры полных ацетатов альдонитрилов (изобутан) состоят из пиков MH^+ -, $[M-H]^+$ -ионов и пиков первичных фрагментов $[MH-CH_2CO]^+$ и $[MH-AcOH]^+$ [14, 15]. MH^+ -ионы полных ацетатов альдонитрилов пентоз (рибозы, арабинозы, ксилозы) и гексоз (глюкозы, маннозы, галактозы) *D*-ряда обладают различной склонностью к фрагментации [14], что выражается величиной отношения $I_{MH^+}/(I_{[MH-AcOH]^+} + I_{[MH-CH_2CO]^+})$, равной соответственно 0,19; 0,08; 0,05; 0,38; 0,28; 0,04 и позволяющей различать эти соединения между собой (I — интенсивность пиков MH^+ и фрагментных ионов $[MH-AcOH]^+$ и $[MH-CH_2CO]^+$).

Ацетаты дезоксиальдонитрилов

ХИМ-спектры (изобутан) стереоизомерных полных ацетатов альдонитрилов 6-дезоксигексоз *L*-фукозы и *D*-рамнозы в основном содержат пики MH^+ - и $[MH-AcOH]^+$ -ионов. Различная склонность к фрагментации MH^+ -ионов этих соединений, характеризующаяся отношением

$$\left(\frac{I_{MH^+}}{I_{[MH-AcOH]^+}} \right)_{Rha} / \left(\frac{I_{MH^+}}{I_{[MH-AcOH]^+}} \right)_{Fuc}, \text{ равным } \sim 1 : 50,$$

позволяет идентифицировать данные изомеры хроматомасс-спектрометрически [14].

Полные ацетаты *N*-ацетамидодеоксиальдонитрилов

ХИМ-спектры (аммиак) полных ацетатов альдонитрилов 2-ацетамидо-2-деокси-*D*-глюкозы содержат пики ионов $[MH+NH_4]^+$, MH^+ и $[MH-nAcOH]^+$. Доказательством присутствия $NHAc$ -группы в молекуле служит появление MH^+ -иона, возникающего в результате переноса протона от NH_4^+ к атому азота молекулы субстрата и смещение пиков спектра на 1 а.е.м. по сравнению с пиками аналогичных фрагментов ХИМ-спектра полных ацетатов альдонитрилов *D*-маннозы [12].

ХИМ-спектр (метан) позволяет обнаружить в составе молекулы полного ацетата альдонитрила 2-ацетамидо-2-деокси-*D*-глюкозы четыре AcO - и одну $NHAc$ -группы [12] по пикам фрагментов $[MH-AcOH-CH_2CO]^+$ и $[MH-2AcOH-2CH_2CO]^+$.

Частично метилированные ацетаты альдонитрилов

Характер ХИМ-спектров (аммиак) частично метилированных ацетатов альдонитрилов существенным образом зависит от числа метоксигрупп, содержащихся в молекуле субстрата.

ХИМ-спектр (аммиак) 2,4-диметилового эфира ацетата *D*-глюкононитрила представлен пиками $[M+NH_4]^+$ -, $[MH-AcOH]^+$ - и $[MH-AcOH-MeOH]^+$ -ионов, а спектры 2,3,4,6-тетраметиловых эфиров — пиками ионов MH^+ -, $[MH-AcOH]^+$ и $[MH-MeOH]^+$ [13].

Появление пика MH^+ -иона в ХИМ-спектрах (аммиак) в высокой степени метилированных ацетатов *D*-глюкононитрила, по-видимому, обусловлено хелатированием протона несколькими кислородными атомами метоксигрупп, т. е. образованием стабильной мостиковой структуры.

В ХИМ-спектрах (изобутан) ацетатов ди- и триметилowych эфиров *D*-глюкозонитрила присутствуют только пики MH^+ -ионов и первичных фрагментов $[MH-AcOH]^+$, в спектре тетраметилового эфира появляется пик вторичного фрагмента $[MH-AcOH-MeOH]^+$ [14].

1. 1.3. Оксимы *O*-ацилкетоз и альдоз

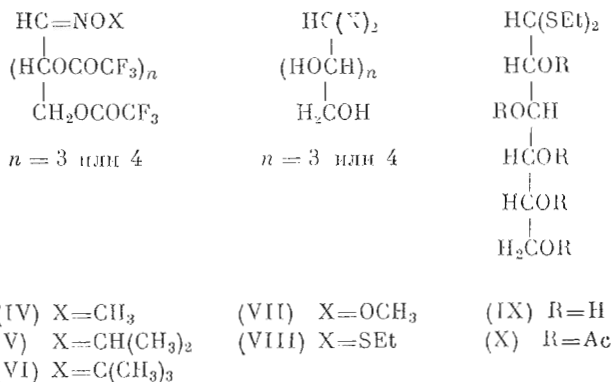
Полные ацетаты оксимов кетоз, являясь удобными производными для идентификации кетоз в условиях ХИ, подобно полным ацетатам альдонитрилов дают $[M+NH_4]^+$ - и MH^+ -ионы (газ-реагент — аммиак), которые отщепляют одну или несколько молекул $AcOH$. Интенсивность пиков MH^+ -ионов для полных ацетатов оксимов кетоз значительно ниже, чем для полных ацетатов альдонитрилов [16].

На хроматограмме полного ацетата оксима кетозы наблюдаются два пика: *син*- и *анги*-изомеров, ХИМ-спектры которых идентичны. Не найдено также никаких различий в спектрах полных ацетатов оксимов кетоз (*D*-фруктозы, *D*-тагатовы, *L*-сорбозы).

Использование меченых ^{15}N и дейтерированных производных помогает при обнаружении оксимной группы и определении количества AcO -групп [16].

Методика хроматомасс-спектрометрического анализа с ХИ трифторацетильных производных гексоз и пентоз в виде их *O*-метоксимов (IV), *O*-*изо*-пропоксимов (V), *O*-*трет*-бутоксимов (VI) удобна для анализа смесей природных продуктов. Каждому соединению отвечают два хроматографических пика (от *син*- и *анги*-изомеров), причем для *син*-изомера время удерживания, как правило, меньше.

ХИМ-спектры (газ-реагент — изобутан) содержат пики кластер-ионов $[M+C_3H_7]^+$, $[M+C_4H_9]^+$ и пик MH^+ -иона, интенсивность которого максимальна для всех исследованных гексоз и пентоз за исключением *син*-изомера глюкозы. Для всех изученных соединений характерно образование ионов $[MH-F_3CCOOH]^+$ и $[MH-F_3COO]^+$.



Пик иона $[MH-F_3CCOO^{\cdot}-F_3CCOOC\dot{H}_2]^+$ с интенсивностью 100% отличает ХИМ-спектры *син*-изомеров *n*-алкоксимов глюкозы от спектров остальных рассматриваемых соединений [17, 18].

1. 1.4. Диалкилацетали и диалкилдигидроацетали пентоз и гексоз и их *O*-ацетаты

ХИМ-спектры (аммиак) диалкилацеталей (VII) пентоз ($n=3$) (*L*-арабинозы, *D*-ксилозы, *D*-лихтозы) и гексоз ($n=4$) (*D*-аллозы, *D*-альтросы, *D*-маннозы) состоят из пиков ионов $[MH+NH_4]^+$ и $[M+NH_4-MeOH]^+$, доминирующих в спектрах, а также малоинтенсивных пиков ионов $[M+NH_4-2MeOH]^+$, MH^+ , $[MH-MeOH]^+$, $[MH-2MeOH]^+$. В спектрах ацеталей гексоз пики MH^+ -ионов отсутствуют, а их фрагментные ионы малоинтенсивны. Появление в спектрах пика иона с m/z 75 $[CH_3O^+CH_2OCH_2]$ свидетельствует о расщеплении C1-C2-связи. В ХИМ-спектрах (аммиак) стереоизомеров наблюдаются некоторые различия в

интенсивностях пиков, тогда как в ХИМ-спектрах (изобутан) соединений разной конфигурации различий не найдено. MH^+ -ионы и пентоз, и гексоз, получающиеся при ХИ (изобутан), неустойчивы и распадаются, образуя ионы $[MH-MeOH]^+$, $[MH-2MeOH]^+$, $[MH-2MeOH-H_2O]^+$. Наибольшей интенсивностью в спектрах обладают пики ионов $[MH-2MeOH]^+$ [19].

Диэтилдитиоацетали (VIII) пентоз ($n=3$) (*D*-рибозы, *D*-ксилозы, *D*-ликозы) при ХИ (аммиак) образуют достаточно устойчивые $[M+NH_4]^+$ -ионы, которые способны элиминировать одну (наиболее интенсивное направление распада) или две молекулы $EtSH$. Подобно соответствующим ацеталам у диэтилдитиоацеталей, как пентоз, так и гексоз ($n=4$), происходит расщепление $C1-C2$ -связи, что ведет к образованию иона $[EtSCHSEt]^+$ с m/z 135.

В условиях ХИ в среде изобутана соединения (VIII) не образуют устойчивых MH^+ -ионов и их ХИМ-спектры, состоят в основном из пиков $[MH-EtSH]^+$, $[MH-EtSH-H_2O]^+$, $[MH-2EtSH]^+$ -ионов.

В работе [20] на примере ацетата диэтилдитиоацетала *D*-глюкозы (X) показана возможность на основании масс-спектра ХИ (изобутан) надежного установления количества ацетоксигрупп в молекуле по распаду $[MH-EtSH]^+$ -ионов, которые отщепляют молекулы $AcOH$ и CH_2CO .

Таким образом, для получения более полной информации о структуре ацеталей следует комбинировать данные ХИ, полученные с использованием в качестве газов-реагентов NH_3 и изобутана.

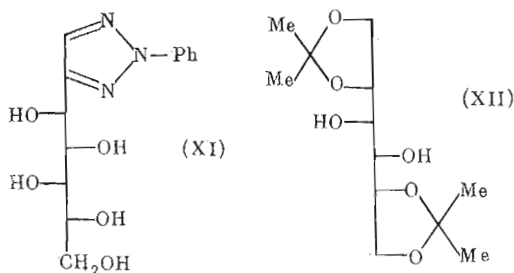
I. 1.5. Ацетаты аль-форм моносахаридов

Распад $[M+NH_4]^+$ -ионов пента-*O*-ацетил-альдегидо-*D*-глюкозы при ХИ (аммиак) ограничивается элиминированием молекул $AcOH$ или $AcONH_4$ с образованием ионов $[M+NH_4-AcOH]^+$ и $[M+NH_4-NH_3-AcOH]^+$ [20].

При ХИ (изобутан) MH^+ -ион этого соединения распадается, образуя ионы $[MH-2AcOH]^+$, $[MH-3AcOH]^+$, $[MH-3AcOH-CH_2CO]^+$, $[MH-4AcOH-CH_2CO]^+$, что позволяет обнаружить в составе молекулы субстрата все пять AcO -групп.

I. 1.6. *N*-Фенилозотриазолы альдоз

Практически идентичные ХИМ-спектры (NH_3 и изобутан) соединения (XI)



содержат пики MH^+ -ионов и фрагментных ионов, образующихся в результате последовательного отщепления трех молекул воды [20]. В ХИМ-спектре (NH_3), кроме того, присутствует весьма малоинтенсивный пик $[M+NH_4]^+$ -иона. Этот факт объясняется высокой основностью триазольного кольца в молекуле субстрата. Фрагменты, указывающие на раскрытие триазольного кольца в ХИМ-спектрах (NH_3 и изобутан) соединения (XI), отсутствуют.

I. 1.7. Циклические кетали полиолов

Соединения (XII) в условиях ХИ (NH_3) образуют $[M+NH_4]^+$ - и MH^+ -ионы подобно ацетатам три- и тетра-*O*-метил-*D*-глюкозонитрилов, для которых перемещение протона от NH_4^+ к молекуле субстрата обуславливает-

ся возможностью хелатирования протона в этом соединении (см. также раздел «Ацетаты альдонитрилов»): Для соединения (XII) характерно последовательное элиминирование двух молекул ацетона от MH^+ - и $[M+NH_4]^+$ -ионов, что позволяет устанавливать количество изпропилиденных групп в молекуле. По фрагментному иону $Me_2C=O^+-CH-CH_2-O$ с m/z 101, по-видимому, возникающему при разрыве α -C-C-связи относительно изпропилиденного цикла, удается обнаружить местонахождение этого цикла в цепи молекулы. Образование ионов $[MH-2Me_2CO-H_2O]^+$, $[MH-2Me_2CO-2H_2O]^+$ помогает установить количество гидроксильных групп в молекуле.

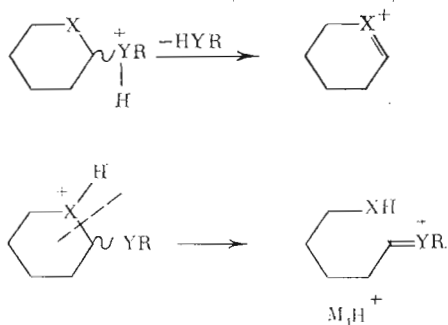
ХИМ-спектры (изобутан) соединений (XII) содержат фрагменты, образованные путем последовательного элиминирования из MH^+ -иона двух молекул воды [20].

1.2. Циклические производные моносахаридов

Общая характеристика ХИМ-спектров. В литературе описано поведение в условиях ХИ (NH_3 , метан, изобутан) таких циклических производных моносахаридов, как пиранозы [20–22], метилпиранозиды со свободными гидроксильными группами [21], метиловые эфиры и ацетаты метилпиранозидов [20, 21, 23–25], ацетаты и триметилсилиловые эфиры пираноз и фураноз, полициклические кетали [20], ортоэфиры и ангидросахара [26]. Общие закономерности распада циклических моносахаридов в условиях ХИ подробно исследованы на примере α -D-глюкозы [21], полных O-метиловых эфиров α - и β -D-галактопиранозидов [23, 24]. Ион-молекулярные реакции изучены на примере α - и β -метилгликозидов-пенто- и гексопираноз и дезоксисахаров различной конфигурации [27].

В реакции протонного переноса $AH^+ + M \rightarrow A + MH^+$ гликозид M может протонироваться по одному из нескольких кислородных атомов. При протонировании гликозидного центра Y происходит разрыв связи C1–Y, что ведет к образованию гликозильного иона (схема 1), который затем элиминирует заместители в последовательности, зависящей от их природы, структуры образующихся фрагментов и стереохимии молекулы субстрата. Эти процессы доминируют в условиях ХИ.

При протонировании молекулы по эндоциклическому гетероатому X (что характерно для свободных гликоз) может происходить разрыв C–X-связи с образованием изомерного иона M_1H^+



Протонирование по другим функциональным группам в молекуле ведет к конкурирующим процессам отщепления заместителей из MH^+ -иона. Такого рода процессы обычно являются второстепенными.

1. 2.1. Пиранозы, O-метилпиранозы и метилпиранозиды со свободными гидроксильными группами

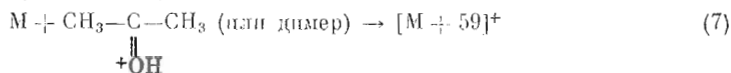
α -D-глюкоза, метил- α -D-глюкопиранозид, 3-O-метил- α -D-глюкоза [21], 2-дезоксид-рибоза [22] при ХИ (CH_4) не дают MH^+ -ионов, а присутствующие в ХИМ-спектрах первичные фрагменты — гликозильные

ионы $[MH-H_2O]^+$ и $[MH-MeOH]^+$ — отщепляют гидроксильные группы преимущественно из 3- и 4-положений, образуя вторичные ионы $[MH-2H_2O]^+$, $[MH-3H_2O]^+$, $[MH-H_2O-MeOH]^+$, $[MH-2H_2O-MeOH]^+$. Предполагается также, что возможно элиминирование гидроксильной группы и из положения 6 моносахаридного кольца.

ХИМ-спектр (аммиак) α -D-глюкозы представлен ионами $[M+NH_4]^+$, $[M+NH_4-H_2O]^+$, $[M+NH_4-2H_2O]^+$ [20].

Установленные закономерности используются в анализе различных метилгликозидов [28–34].

Использование в качестве газа-реагента ацетона позволило различить стереоизомеры гексоз и пентоз [35]. Основной величиной, характеризующей каждый стереоизомер, явилось отношение интенсивностей пиков ионов $[M+59]^+$ и $[M+41]^+$, получающихся соответственно в реакциях (7) (конденсация сахара с протонированным ацетоном) и (8) (элиминирование молекулы H_2O продуктом конденсации):



Для D-глюкозы величина $I_{[M+41]^+}/I_{[M+59]^+}$ равна 1,5; для D-галактозы — 0,5; D-фруктозы — 4,8; L-рамнозы — 0,5 и L-фукозы — 1,78. Эти различия между стереоизомерами, по-видимому, обусловлены разной способностью к конденсации двух соседних или каким-либо образом сближенных гидроксильных групп сахарной молекулы с протонированным ацетоном.

Между α -D-, β -D- и α -L-глюкозами никаких существенных различий в этих условиях не найдено. Для них величины $I_{[M+41]^+}/I_{[M+59]^+}$ колеблются в пределах $1,51 \pm 0,15$. В ХИМ-спектрах D-глюкозы из водного и метанольного растворов значения $I_{[M+41]^+}/I_{[M+59]^+}$ близки к этой величине для кристаллической β -D-глюкозы (ошибка $\pm 10\%$). В ХИМ-спектрах D-глюкозы и D-галактозы из элюатов жидкостной хроматографии (элюент — ацетонитрил — вода) отношения интенсивностей этих пиков $1,51 \pm 0,15$ и $0,63 \pm 0,14$ очень схожи с величинами для индивидуальных соединений.

Некоторые стереоизомеры характеризуются дополнительными пиками в спектрах. Так, для L-рамнозы характерны пики ионов: m/z 329 $[M_2H]^+$, 311 $[M_2H-H_2O]^+$, 293 $[M_2H-2H_2O]^+$, 275 $[M_2H-3H_2O]^+$ и $[M_2H-4H_2O]^+$, которые не наблюдаются в спектре L-фукозы.

В работе [36] были изучены ХИМ-спектры циклических диолов, моно- и дисахаридов, полученные при использовании триметилбората (Т) как компонента реагентного газа (CH_4+H_2O). В газовой фазе протонированный триметилборатный ион $(MeO)_2-B-\overset{+}{O}Me=[TH]^+$ и его димерные

ионы $[T_2H]^+$ и $[T_2H-MeOH]^+$ реагируют стереоспецифически с *цис*-винциальными гидроксильными группами, причем, чем больше число *цис*-винциальных гидроксильных групп в молекуле, тем интенсивнее пики образующихся характеристических ионов (табл. 1).

Для дисахаридов из-за их низкой летучести и термолабильности применена методика десорбционной ХИ триметилборатом с небольшим добавлением NH_3 (табл. 2).

При ХИ (CH_4+H_2O) с введением в газ-реагент оптически активного соединения (L-амилового спирта), в ХИМ-спектре которого имеются пики с m/z 89, 71, 177, 265, 159, 247, по масс-спектрам удается различать энантиомеры некоторых α -аминокислот: D(+)- и L(-)-фенилаланина, D(-)- и L(+)-метионина и α -оксикислот. Относительные интенсивности пиков характеристических ионов $[M+1]^+$, $[M+89]^+$, $[M+159]^+$ и $[2M+1]^+$, получающихся в ион-молекулярных реакциях протонного переноса, ассоциации и замещения в газовой фазе намного выше в спектре D-, чем в L-изомерах (табл. 3) [37]. Эта методика, по-видимому, может быть использована и для идентификации различных энантиомерных сахаров.

ХИМ-спектры (газ-реагент триметилборат (Т)+СН₄+Н₂О) моносахаридов [36]

Ионы *	m/z	I, %				m/z	I, %	
		Glc	Gal	Man	Fru		Ara	Xyl
[G ¹ +ТН-МеОН] ⁺	253	100	100	100	100	223	100	100
[G ¹ +ТН-2МеОН] ⁺	221	15,4	43,8	39,7	54,4	191	42,5	14,6
[G ¹ +Т ₂ Н-3МеОН] ⁺	293	53,7	134	81,6	95,6	263	93,2	54,5

* G¹ — моносахарид.

Таблица 2

ХИМ-спектры (газ-реагент триметилборат (Т)+NH₃) мальтозы и сахарозы [36]

Ионы *	m/z	I, %	
		мальтоза	сахароза
[G ² +Т·NH ₄ -МеОН] ⁺	432	100	100
[G ² +Т·NH ₄ -2МеОН] ⁺	400	246	389

* G² — дисахарид.

Таблица 3

Отношения интенсивностей пиков характеристических ионов ХИМ-спектров (СН₄+Н₂О+С₅Н₁₁ОН) некоторых D- и L-изомеров фенилаланина, метионина и миндальной кислоты [37]

Ионы *	I _D /I _L		
	фенилаланин	метионин	миндальная кислота
MH ⁺	1,40	1,45	—
[M+C ₅ H ₁₁ OH ₂] ⁺	2,30	1,59	9
[M+C ₅ H ₁₁ +C ₅ H ₁₁ OH] ⁺	1,8	1,78	13
{2M+H} ⁺	3,1	—	—

* [C₅H₁₁OH₂] с m/z 89; [C₅H₁₁OH+C₅H₁₁]+ с m/z 159.

Таблица 4

ХИМ-спектры (NH₃) глюкуронидов (XIV–XVI) [39] (схема 2)

Ионы *	(XIV)		(XV)		(XVI)	
	m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %
[M+NH ₄] ⁺	333	69	370	52	—	—
MH ⁺	—	—	353	16	322	74
[ROH+NH ₄] ⁺	157	20	—	—	—	—
[ROH+H] ⁺	—	—	177	100	146	100
[G+NH ₃] ⁺	194	100	194	84	194	48

* M — молекула глюкуронида.

I. 2.2. Производные уроновых кислот

ХИМ-спектры (NH₃) глюкуронидов G-O-R (XIII)–(XVII) (схема 2) содержат пики [M+NH₄]⁺ и MH⁺-ионов, интенсивность которых зависит от величины протонного средства молекулы. Кроме того, в ХИМ-спектрах каждого соединения присутствуют пики, характеризующие агли-

кон (R) и сахарную (G) часть молекулы (пик иона $[G+NH_3]^+$ с m/z 194) (табл. 4) [38], причем достаточно интенсивный пик иона $[G+NH_3]^+$ найден как в ХИМ-спектрах модельных соединений (XIII)–(XVII), так и в спектрах природных стероидных глюкуроноидов [39]. Авторам работы

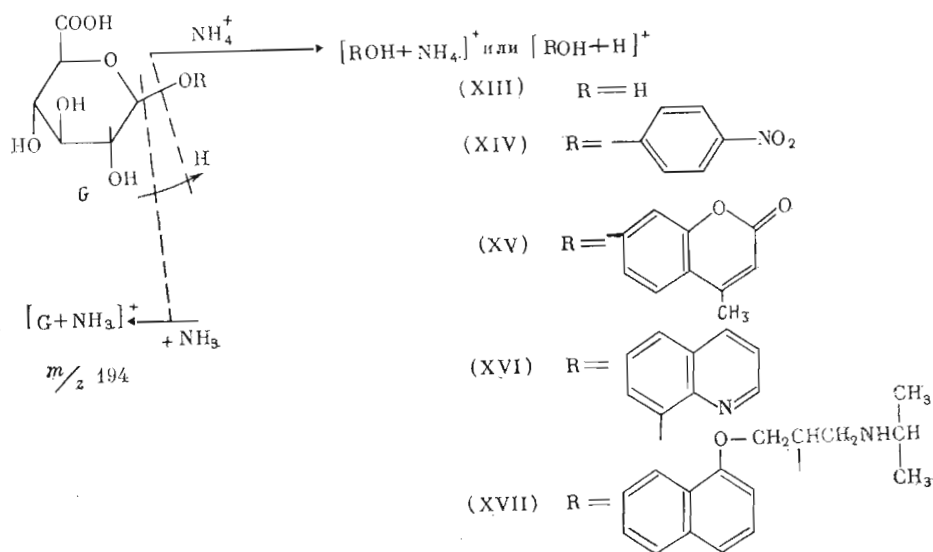


Схема 2

[39] предложена схема фрагментации глюкуроноидов (схема 2), в соответствии с которой образование иона с m/z 194 происходит, как показано для *D*-глюкуроновой кислоты (XIII), по механизму реакции нуклеофильного замещения через промежуточный гликозильный ион G^+ , который подвергается атаке молекулой NH_3 (схема 3).

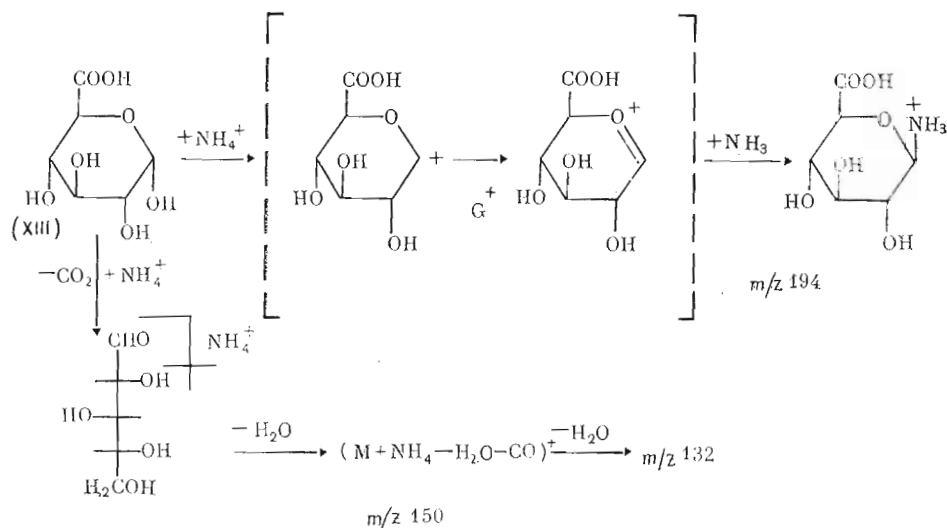


Схема 3

Другое направление фрагментации глюкуроноидов — последовательная потеря молекул CO_2 и H_2O кластер-ионом $[M+NH_4]^+$ (схема 3).

Использование в качестве газа-реактанта дейтерированного аммиака дает возможность устанавливать число подвижных водородов в молекуле. Так, пик иона с m/z 194 в ХИМ-спектре (газ-реактент N^2H_3) *n*-нитрофенил- β -*D*-глюкуроноида (XIV) сместился к m/z 201, что указывает на наличие четырех подвижных водородов в сахарной части молекулы, а в агли-

ковом фрагменте произошла замена лишь одного атома водорода на дейтерий, что говорит об отсутствии в нем подвижных водородов (схема 4).

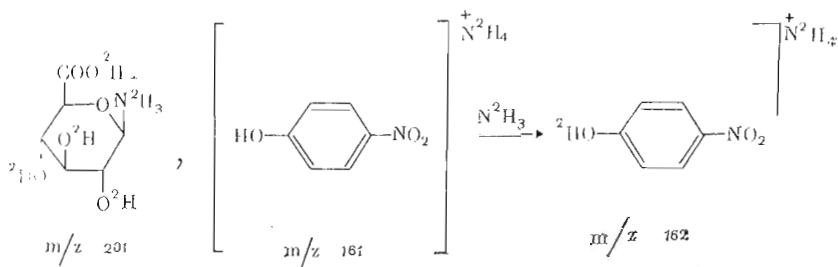
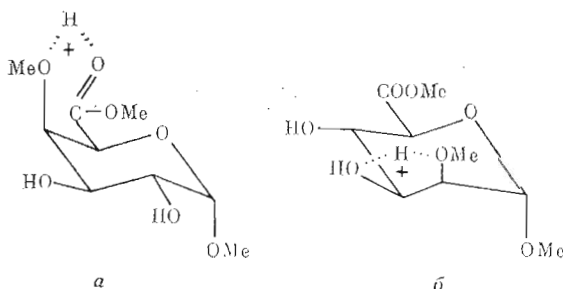


Схема 4

Для определения молекулярной массы сложных глюкуроидов к газу-реагенту NH_3 , изобутану или метану добавляется пиридин [40], который образует устойчивый кластер-ион $[\text{M} + \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+$.

Необходимо отметить, что ХИМ-спектры α - и β -аномеров *p*-нитрофенил-*D*-глюкуроида как с NH_3 , так и с изобутаном в качестве газа-реагента, идентичны [41]. Использование десорбционной ХИ с регистрацией отрицательных ионов [42] дало возможность определять молекулярную массу глюкуроидов и получать информацию о природе агликона.

ХИМ-спектры (изобутан) метиловых эфиров метил(метил- α -*D*-гексопиранозид)уронатов состоят из ионов $[\text{M} + \text{C}_3\text{H}_7]^+$, MH^+ и гликозильных ионов $[\text{MH} - \text{MeOH}]^+$ [43, 44]. Устойчивость MH^+ -ионов у галакто- и манноуронатов определяется стерической ориентацией MeO -групп в кольце и обусловлена, по-видимому, способностью полифункциональных соединений образовывать хелатные системы [45, 46]. Так, например, среди монометильных производных метилуронатов наиболее устойчивые MH^+ -ионы образуют 4-*O*-метилгалакто- и 2-*O*-метилманноуронаты, чему способствует, вероятно, образование хелатов типа «а» и «б».



ХИМ-спектр меченого соединения показал, что карбометоксильная группа при С5 пиранозидного кольца не участвует в образовании первичного фрагмента $[\text{MH} - \text{MeOH}]^+$.

В условиях ХИ в среде метана MH^+ -ионы метилуронатов распадаются глубже, чем при ХИ изобутаном, последовательно теряя заместители от С1, С3, С4 пиранозидного кольца, что позволяет устанавливать положение метоксигрупп в кольце, а имеющееся различие в интенсивности фрагментации галакто- и манноуронатов в таких условиях помогает идентифицировать эти изомеры.

1. 2.3. Метилловые эфиры метилгексопиранозидов

Метил-2,3,4,6-тетра-*O*-метил- β -*D*-галактопиранозид в условиях ХИ (изобутан) дает MH^+ -ион, который последовательно теряет метоксигруппы из положений 1, 3, 4 пиранозидного кольца в виде молекул метанола (что подтверждено фрагментацией его дейтерированных аналогов), при-

чем заместители при С2 и С6 являются «трудноуходящими». β -Аномер метил-2,3,4,6-тетра-О-метил-*D*-галактопиранозидов распадается интенсивнее, чем α -аномер (что показано сравнением для них величин отношения $I_{[MH-MeOH]^+}/I_{MH^+}$) [23, 24]. Для установления положения дезоксиэвона в метиловых эфирах дезоксигексозидов используется величина $I_{[MH-2MeOH]^+}/I_{[MH-MeOH]^+}$, которая >1 для 2-дезоксид- и 4-дезоксидсахаров и <1 для 3-дезоксид-, 6-дезоксидсахаров, и пик с m/z 125, отвечающий $[MH-3MeOH]^+$ -иону [23, 24].

1. 2.4. Частично метилированные 2-ацетидамо-2-дезоксид-*D*-глюкопиранозиды

Для моно- и ди-О-метиловых эфиров метил-2-ацетидамо-2-дезоксид- α -*D*-глюкопиранозидов (схема 5) при ХИ (CH_4) характерно образование $[M+C_3H_5]^+$ -, $[M+C_2H_5]^+$ -, MH^+ -ионов и гликозильных ионов $[MH-MeOH]^+$, пики которых в ХИМ-спектрах максимальны [47]. По значению m/z названных ионов точно определяется молекулярная масса соединения и число метоксильных групп в молекуле. Отщепление заместителей из гликозильного иона происходит от С3- и С4-атомов пиранозидного кольца в виде R^1OH и R^2OH соответственно, причем предпочтительно отщепляется R^1O -заместитель. Для всех соединений пик иона $[MH-MeOH-R^1OH]^+$ интенсивнее пика иона $[MH-MeOH-R^2OH]^+$ (схема 5).

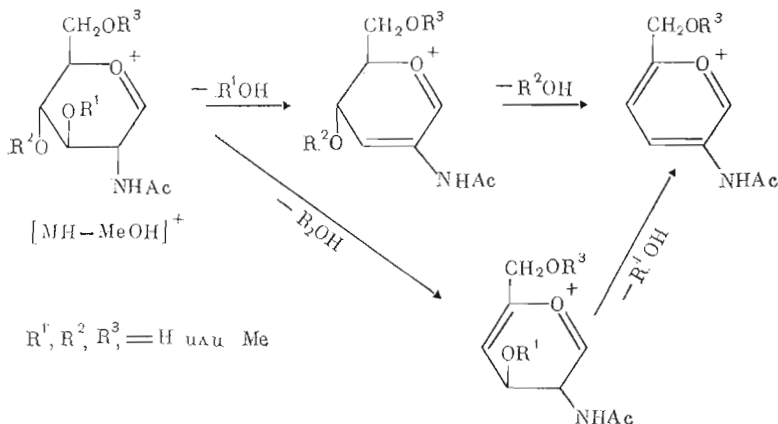


Схема 5

На интенсивность протекания этих процессов влияет количество и положение метоксигрупп в пиранозном кольце. Например, при свободной гидроксильной группе у С6 пик иона $[MH-MeOH-R^1OH-R^2OH]^+$ интенсивнее, чем для соединения с MeO -группой у С6, а элиминирование метанола из положения 4 идет легче, чем отщепление воды.

Сравнение α - и β -аномеров частично метилированных метил-2-ацетидамо-2-дезоксид-*D*-глюкопиранозидов в условиях ХИ (изобутан) показало, что MH^+ -ион α -аномера устойчивее MH^+ -иона β -аномера. Величина отношения

$$\left(\frac{I_{[MH-MeOH]^+}}{I_{MH^+}} \right)_{\beta} / \left(\frac{I_{[MH-MeOH]^+}}{I_{MH^+}} \right)_{\alpha}$$

колеблется для α - и β -метилгликозидов 2-ацетидамо-2-дезоксидсахаров от 1,6 до 6,2, причем присутствие у С2 ацетидамогруппы ускоряет распад β -аномера по сравнению с производными нейтральных сахаров (для α - и β -аномеров метил-2,3,4,6-тетра-О-метил-*D*-галактопиранозидов это отношение составляет 1,1; для α - и β -метилгликозидов 2,3,4-три-О-метил-*L*-арабинопиранозидов — 1,9), что может быть объяснено участием *N*-ацетильной группы в отщеплении метоксильной группы (схема 6).

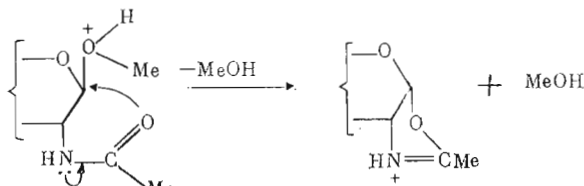


Схема 6

1. 2.5. Ацетаты метилгликозидов

При ХИ (NH_3) ацетатов метил- β -D-ксилопиранозида (XVIII) — (XXIV) (табл. 5) образуются ионы $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$, интенсивность пиков которых в ХИМ-спектрах различается в зависимости от числа ацетоксигрупп в соединении [48]: для 2,3,4-триацетата она равна 47%, для 2,4-диацетата — 8%, для 3-ацетата — 29%. Эти ионы образуют гликозильные $[\text{M}+\text{NH}_4-\text{MeOH}]^+$ -ионы, которые в свою очередь элиминируют молекулу AcOH , H_2O , CH_2CO . Для моно- и ди-ОАс-производных наряду с гликозильным наблюдается $[\text{M}+\text{NH}_4-\text{MeOH}+\text{NH}_3]^+$ -ионы. На основе этих данных можно определить молекулярную массу соединения и количество ацетоксигрупп в нем.

В ХИМ-спектрах (CH_3) метил-О-ацетил- β -D-ксилопиранозидов (XVIII) — (XXIV) наблюдаются MH^+ , $[\text{MH}-\text{MeOH}]^+$, $[\text{MH}-\text{MeOH}-\text{AcOH}]^+$ и $[\text{MH}-\text{MeOH}-\text{H}_2\text{O}]^+$ -ионы. В работе [48] информация о положении ацетоксигрупп в молекулах соединений (XVIII) — (XXIV) была получена по наблюдению за значениями величин m/z основных пиков, отвечающих ионам, которые образуются в результате распада гликозильного иона $[\text{MH}-\text{MeOH}]^+=\text{G}^+$ (табл. 5).

Параллельно этому процессу из MH^+ -иона отщепляется (в зависимости от степени ацетилирования) от одной до двух молекул уксусной кислоты с образованием иона $[\text{MH}-n\text{AcOH}]^+$, а в случае частично ацетилированных производных (XVIII) — (XXIII) отщепление уксусной кислоты комбинируется с отрывом молекул воды.

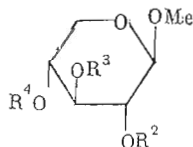
В работе [49] делается попытка различить аномеры алкил-тетра-О-ацетил-D-глюко- и D-галактопиранозидов (агликон: метил, бензил, трет-бутил, этил). Сравнение ХИМ-спектров показывает, что β -аномер распадается интенсивнее, причиной чего считают его меньшую стабильность, обусловленную аномерным эффектом.

1. 2.6. Ацетаты циклических форм моносахаридов

Порядок фрагментации MH^+ -ионов полных ацетатов пираноз и фураноз установлен в работе [21]. Он тождествен основному направлению фрагментации MH^+ -иона метиловых эфиров метилгликозидов [23, 24]:

Таблица 5

ХИМ-спектры (метан) ацетатов (XVIII) — (XXIV) метил- β -D-ксилопиранозида [48]



Соединение	R ²	R ³	R ⁴	M _r	Основной пик	m/z
(XVIII)	Ac	H	H	206	$[\text{G}-\text{R}^3\text{OH}]^+$	157
(XIX)	H	Ac	H	206	$[\text{G}-\text{R}^3\text{OH}]^+$	115
(XX)	H	H	Ac	206	$[\text{G}-\text{R}^4\text{OH}]^+$	115
(XXI)	Ac	Ac	H	248	$[\text{G}-\text{R}^3\text{OH}]^+$	157
(XXII)	Ac	H	Ac	248	$[\text{G}-\text{R}^3\text{OH}-\text{R}^4\text{OH}-\text{CH}_2\text{CO}]^+$	97
(XXIII)	H	Ac	Ac	248	$[\text{G}-\text{R}^3\text{OH}-\text{R}^4\text{OH}]^+$	97
(XXIV)	Ac	Ac	Ac	290		—

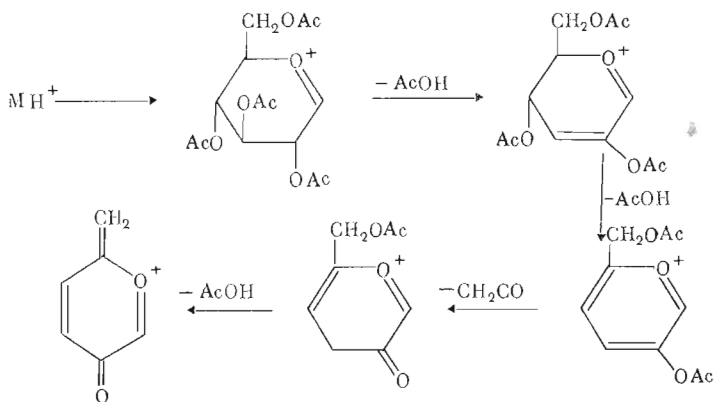


Схема 7

при XII (CH_3) АсО-группы в виде молекул АсОН отщепляются от С1, С3, С4 пиранозидного кольца (схема 7).

Эксперимент с мечеными АсО-группами у С2 и С6 показал, что четвертая по счету АсО-группа отщепляется как молекула кетена от С2, образуя ион $[\text{МН}-3\text{АсОН}-\text{СН}_2^{13}\text{СО}]^+$ и пятая — в виде молекул АсОН от С6, приводя к иону $[\text{МН}-3\text{АсОН}-\text{СН}_2\text{СО}-\text{Ас}^{18}\text{ОН}]^+$.

Это подтверждается поведением 2-ацетида-2-дезоксид-3,4,6-три-О-ацетил- α -D-гликопиранозы при XII (изобутан) [50]. МН^+ -ион этого соединения распадается с образованием ионов $[\text{МН}-n\text{АсОН}]^+$, где $n=1-3$. Отсутствие в ХИМ-спектре фрагментов, обнаруживающих элиминирование АсО-группы в виде молекулы кетена, подтверждает предположение [21], что только ацетоксигруппа при С2 может отщепляться в виде кетена. N-Ацетильная группа в условиях XII (изобутан) устойчива к фрагментации.

1. 2.7. Ацетаты гликозилфторидов

В условиях XII (изобутан) α - и β -аномеры ацетатов гликозилфторидов глюко-, галакто-, манно-, алло-конфигурации [51] образуют кластер-ионы $[\text{М}+\text{С}_3\text{Н}_3]^+$, $[\text{М}+\text{С}_3\text{Н}_7]^+$, $[\text{М}+\text{С}_3\text{Н}_5]^+$, $[\text{М}+\text{С}_4\text{Н}_9]^+$, ионы МН^+ и гликозилы $[\text{МН}-\text{МеОН}]^+$ -ионы. Интенсивность распада МН^+ -ионов гексопиранозилфторидов в основном определяется конфигурацией при С1 пиранозидного кольца (β -аномеры распадаются интенсивнее, чем α -).

Исследование гексофуранозилфторидов [52] показало, что их МН^+ -ионы интенсивно отщепляют как молекулу HF, так и АсОН, что указывает на протонирование преимущественно кислородных атомов ацетоксильных групп и на возможность миграции протона по функциональным группам молекулы. Так, при *транс*-расположении атома фтора и большинства ацетоксильных групп (как в β -D-галакто-, и α -D-гликофуранозилфторидах) интенсивность МН^+ -ионов высока и в основном из них отщепляется молекула HF. При *цис*-расположении этих заместителей МН^+ -ионы α -D-галакто- и β -D-гликофуранозилфторидов неустойчивы и интенсивно образуют $[\text{МН}-\text{HF}]^+$ - и $[\text{МН}-\text{АсОН}]^+$ -ионы.

ХИМ-спектры (СН_3) ацетатов гликозилфторидов состоят из пиков ионов $[\text{М}+\text{С}_2\text{Н}_5]^+$, $[\text{М}+\text{С}_3\text{Н}_3]^+$, МН^+ , $[\text{МН}-\text{HF}]^+$, $[\text{МН}-n\text{АсОН}]^+$, $[\text{МН}-\text{HF}-n\text{АсОН}]^+$, $[\text{МН}-n\text{АсОН}-\text{СН}_2\text{СО}]^+$, где $n=1-3$, что позволяет определить количество ацетоксильных групп в молекуле [51, 52].

1. 2.8. Ацетаты 1-S-гликоз и тиопираноз; гликозинолаты

Распад МН^+ -иона пентаацетата 1-тио- β -D-глюкозы (XXV) при XII (аммиак) следует закономерностям, установленным для протонированных молекулярных ионов ацетатов пираноз (схема 8) [20].

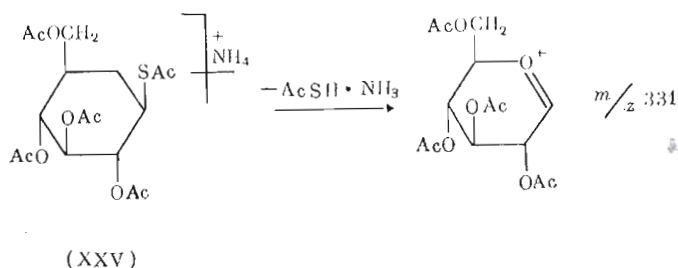


Схема 8

Наряду с основным направлением распада по схеме 8 для этих соединений возможно протонирование по различным атомам кислорода пиранозного кольца и отщепление заместителей, удаленных от аномерного центра, с образованием ионов $[MH-nAcOH]^+$, что обусловлено более низкой основностью серы по сравнению с кислородом.

Пентаацетат 5-тио-*D*-глюкопиранозы (XXVI) в этих же условиях дает кластер-ион $[M+NH_4]^+$, который распадается до карбоний-тиониевого иона (схема 9) отщепляющего затем молекулы $AcOH$ и CH_2CO из тиопиранозидного кольца, что позволяет отличить это соединение от пентаацетата 1-тио- β -*D*-глюкопиранозы.

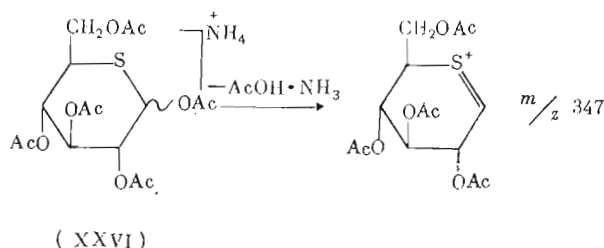
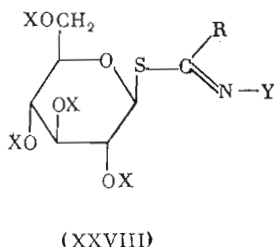
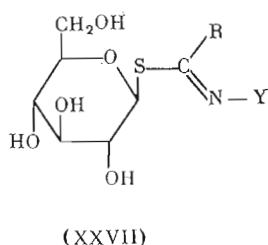


Схема 9

В ХИМ-спектрах (аммиак) гликозинолатов (типа XXVII) и десульфогликозинолатов (типа XXVIII а-в) [53, 54]



$Y=OSO_3^-$
 $R = \text{алкил, ариалкил}$

X	Y
a : H	OSO_3^-
б : H	OH
в : $SiMe_3$	$OSiMe_3$

наблюдаются пики ионов, отвечающие агликону (А) и сахарной части (Б и В) молекулы в протонированной форме и/или в виде ассоциатов с NH_4^+ -ионом (схема 10). Эти заряженные фрагменты образуются после термического распада молекулы по связям C-S и взаимодействия оскол-

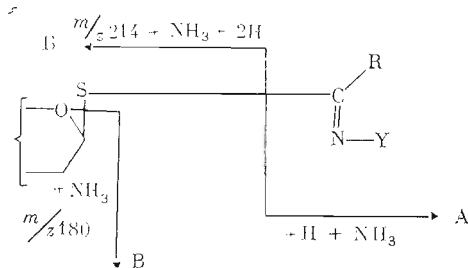


Схема 10

Температура источника и скорость нагрева образца влияют на относительную интенсивность образующихся ионов. Например, интенсивности пиков с m/z 180 и 214 растут с повышением температуры.

В ХИМ-спектрах с метаном и с изобутаном в качестве газов-реагентов содержатся в основном пики ионов А, характеризующих агликон гликозилсилолата.

Закономерности поведения гликозилсилолатов в условиях ЭУ и ХИ были использованы для установления структуры компонентов сложных смесей гликозилсилолатов, выделенных из растений [54–56].

1. 2.9. Триметилсилиловые (ТМС) эфиры моносахаридов

ТМС-эфиры α -D- и β -D-глюко-, D-галакто- и D-маннопираноз, α -D-глюко- и α -D-галактофураноз при ХИ (аммиак) образуют ионы $[M + NH_4]^+$, которые распадаются по следующим направлениям [57]:

А) отщепление молекулы триметилсиланола с образованием иона $[M + NH_4 - Me_3SiOH]^+$ с m/z 468;

Б) отщепление ассоциата $Me_3SiOH \cdot NH_3$, приводящее к иону с m/z 451;

В) образование заряженного фрагмента с $m/z = 396$ в результате элиминирования молекулы гексаметилдисилоксана (схема 11).

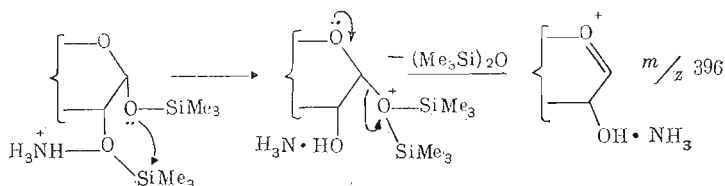


Схема 11

Далее фрагменты m/z 468, 451 и 396 последовательно отщепляют две или три молекулы Me_3SiOH .

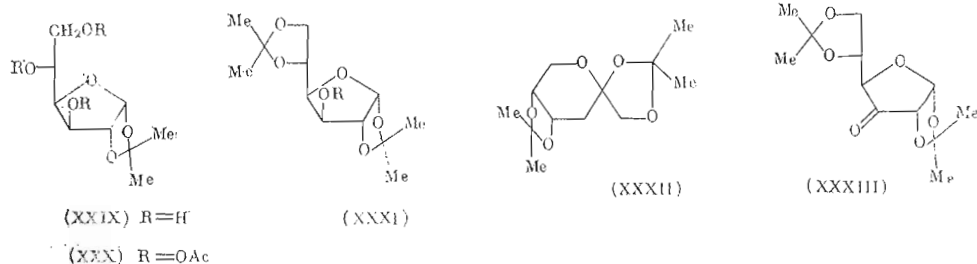
По различиям в интенсивностях пиков ионов серий (А, Б и В) в ХИМ-спектрах (NH_3) можно различить аномеры, эимеры, а также отличать ТМС-эфиры пираноз от ТМС-эфиров фураноз. Величины $I_{[M + NH_4]^+} / I_{m/z 468}$ и $I_{[M + NH_4]^+} / I_{m/z 451}$ для β -аномеров пираноз больше, чем для α -аномеров [57, 58].

Для ХИМ-спектров ТМС-эфиров D-глюкопираноз характерен интенсивный пик фрагмента с m/z 198, тогда как в ХИМ-спектрах D-галакто-изомеров наиболее интенсивен пик при m/z 468. Главный пик в спектрах D-маннопираноз принадлежит иону с m/z 204, образуемому из M^+ -иона, который возникает в процессе перезарядки. В спектрах пираноз преобладают фрагменты серии А, в спектрах фураноз — серии В.

1. 2.10. Полициклические производные моносахаридов

Для производных с диоксалановыми кольцами (XXIX)–(XXXIII) характерно образование $[M + NH_4]^+$ - и $[M + NH_4 - nMe_2CO]^+$ -ионов, где $n = 1-2$. Образование последних отражает количество диоксалановых колец

в соединении. Вторичные фрагменты образуются в результате отщепления молекул H_2O и $AcOH$ (ацетаты) как из иона $[M+NH_4]^+$, так и из MH^+ -иона, интенсивность пика которого мала [20, 59, 60].



Образование при XII (изобутан) MH^+ -ионов и их фрагментов $[MH-nMe_2CO]^+$ ($n=1, 2$) и $[MH-Me_2CO-nAcOH]^+$ ($n=1-3$) позволяет точно определить количество ацетоксильных групп в молекуле [20, 59, 60].

Трициклический ортоэфир моносахарида XXXIV в условиях XII (метан) образует MH^+ -ион, который распадается по схеме 12 [61]:

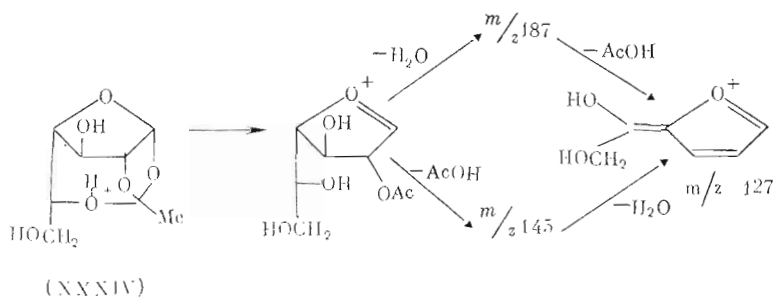
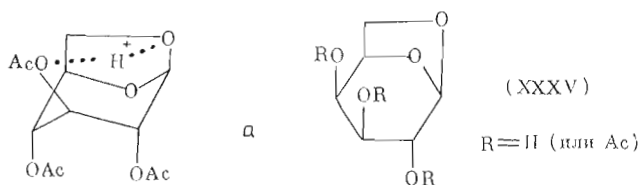


Схема 12

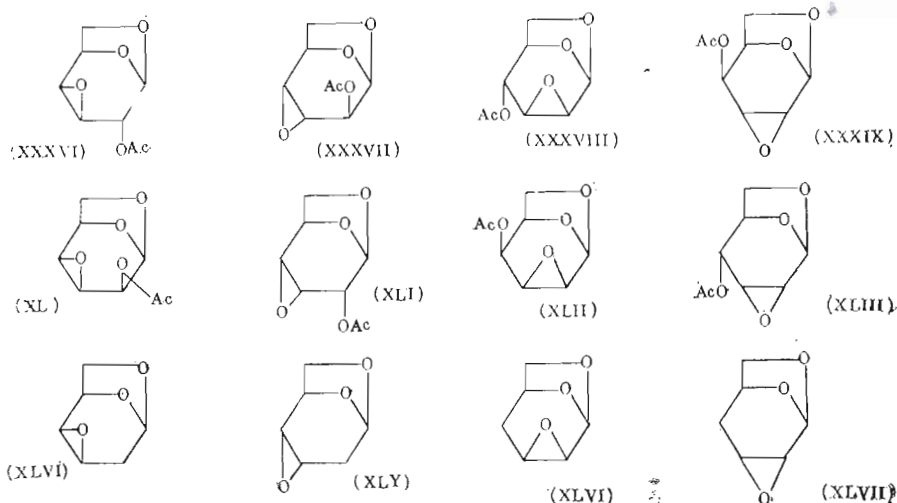
1. 2.11. 1,6-Ангидросахара

В условиях XII (метан, изобутан) первичная фрагментация MH^+ -ионов 1,6-ангидросахаров (XXXV) заключается в элиминировании заместителей от $C3, C4, C2$ без нарушения ангидромостика [20, 62-65]. Вторичный фрагмент $[MH-H_2O-CH_2O]^+$ указывает на имеющийся в соединении (XXXV) ангидромостик.

По ХИМ-спектрам (NH_3) 1,6-ангидросахаров можно различать стереоизомеры. Так, 2,3,4-три-*O*-ацетил-1,6-ангидро- β -*D*-галактоза (XXXV, $R=Ac$) образует MH^+ -ион, а подобное производное идопиранозы — $[M+NH_4]^+$ -ион [12, 20]. Очевидно, это явление обусловлено способностью некоторых стереоизомеров образовывать хелаты типа «а», стабилизирующие MH^+ -ионы, аналогично тому, как это наблюдалось в циклических полиолах [66, 67]:



1. 2.12. 1,6 : 2,3- и 1,6 : 3,4-Диангидро-β-D-гексопиранозы



Использование методик ХИ (СН₃ или изобутан) для исследования диангидропроизводных (XXXVI–XLVII) позволило установить:

- положение дезоксизвена в соединении;
- положение и конфигурацию эпоксидной группы;
- цис*- или *транс*-конфигурацию заместителей в пиранозном кольце.

ХИМ-спектры (изобутан) О-ацетилдиангидропроизводных состоят из пиков кластер-ионов $[M+C_4H_8]^+$ и MH^+ -ионов, на интенсивность которых влияет взаимное пространственное расположение α-окисного кольца и ацетоксильной группы в пиранозном цикле [26].

В случае *транс*-расположения α-окисного кольца и ацетоксильной группы в соединениях (XXXVI)–(XXXIX) в ХИМ-спектре интенсивен пик $[M+C_4H_8]^+$ -иона, что, по-видимому, обуславливается легким раскрытием кольца α-окиси из-за тыловой атаки карбонильного атома ацетоксигруппы и образованием устойчивых карбениевых ионов $[M+C_4H_8]^+$ по схеме [13]:

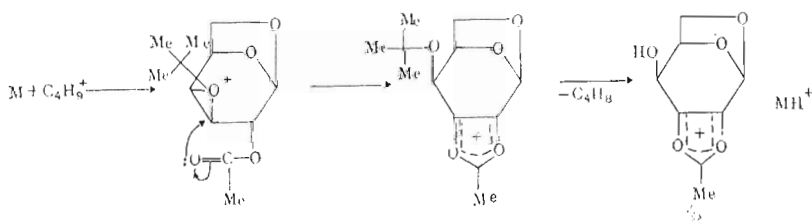


Схема 13

В случае *цис*-ориентации указанных выше групп (соединения) (XL)–(XLIII) и для дезоксисоединений (XLIV)–(XLVII) пик иона $[M+C_4H_8]^+$ в ХИМ-спектре практически отсутствует, но более интенсивным становится пик MH^+ -иона, что, возможно, обусловлено возникновением мостиковой структуры типа «б» (схема 14).

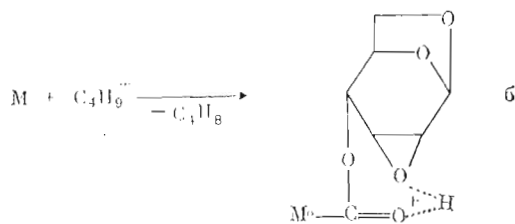


Схема 14

Сравнение устойчивости MH^+ -ионов *O*-ацетилдиангидрогексопираноз показало, что тенденции к распаду транс-изомеров выше, чем цис-изомеров.

Эти закономерности помогают определить конфигурацию эпокси- и молекулярную массу соединений.

Эпимеры ацетильных производных диангидрогексоз (XXXVI) — (XLIII) в мягких условиях XII (изобутан) трудно различимы, так как пики фрагментарных ионов, образующихся при распаде MH^+ - и $[MH - AcOH]^+$ -ионов, имеют малую интенсивность. Для их различения используются жесткие условия XII (метан) и по анализу вторичных фрагментов устанавливаются положение ацетокси- и эпокси-групп и пространственная ориентация эпокси-групп.

Интенсивность пиков MH^+ -ионов соединений (XXXVI) — (XLIII) при XII (метан) высока — 50—100%, а пиков, сопровождающих их $[M - H]^+$ -ионы, — 1—4%. Это дает возможность установить молекулярную массу соединений. Ацетоксигруппа отщепляется из MH^+ -ионов в виде $AcOH$ и CH_2CO .

После раскрытия эпоксидного цикла из MH^+ -ионов элиминируется молекула воды. В ХИМ-спектрах соединений (XXXVI, XXXVII, XL, XLI) наблюдается пик иона $[MH - CH_2CO - CH_2O]^+$ с m/z 115, что позволяет отличить 3,4- от 2,3-ангидропроизводных. Соединения (XXXVI) и (XL) отличаются от (XXXVII) и (XLI) интенсивными пиками фрагментов $[MH - AcOH - H_2O]^+$ и $[MH - AcOH - CH_2O]^+$ в их спектрах. Для спектров соединений (XXXVII) и (XLI) характерны пики $[MH - CH_2CO - HCOOH]^+$ и $[MH - AcOH - HCOOH]^+$ -ионов, что отличает их от спектров соединений (XXXIX) и (XLIII). Таким образом, XII (CH_4) помогает точнее различать эпимеры и изомерные пары.

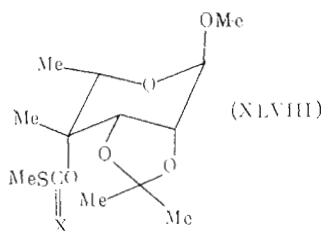
Стабильность MH^+ -ионов дезоксидиангидросахаров (XLIV) — (XLVII) выше, чем у других диангидрогексоз, и зависит от положения и ориентации α -окисного цикла в пиранозном кольце. В условиях XII (изобутан) MH^+ -ионы 1,6 : 3,4-диангидропроизводных интенсивнее, чем 1,6 : 2,3-производных, причем ангидропроизводные ликсогексопираноз более устойчивы, чем рибопираноз, что определяется их способностью к образованию и распаду хелатов. Каждая дезоксидиангидрогексоза имеет в своем ХИМ-спектре характеристический фрагментный ион определенной интенсивности: ((XLVII) — m/z 69 $[MH - C_2H_4O]^+$ — 100%, (XLVI) — m/z 83 $[MH - HCOOH]^+$ — 60%, (XLIV) и (XLV) — m/z 111 $[MH - H_2O]^+$ — 2,4 и 15% соответственно).

ХИМ-спектры (метан) этих соединений качественно повторяют ХИМ-спектры (изобутан), но интенсивность распада MH^+ -ионов при газе-реактиве метане выше из-за большего запаса внутренней энергии по сравнению с энергией MH^+ -ионов, образующихся при ионизации изобутаном. Распад MH^+ -ионов приводит к образованию заряженных фрагментов $[MH - H_2O]^+$, $[MH - C_2H_4O]^+$ и $[MH - HCOOH]^+$ с m/z 83, которому отвечает максимальный пик в спектре.

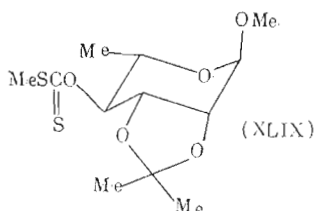
1. 2.13. Разветвленные сахара

В ХИМ-спектрах (изобутан) ксантогенатов и *S*-метилтиокарбонатов моносахаридов (XLVIII) — (LIII) с CH_3 -группой в разветвлении у C4 присутствуют пики кластерных ионов $[M + C_4H_8]^+$, а также MH^+ -ионов, устойчивость которых ниже для производных тиолтионугольной кислоты.

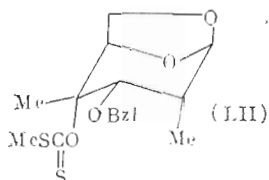
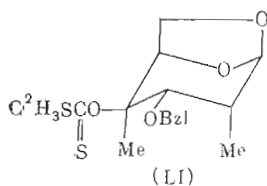
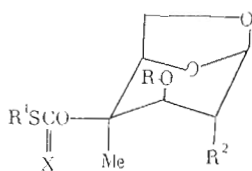
Общим направлением фрагментации MH^+ -ионов всех изученных соединений является отщепление кислотного остатка в виде молекулы $MeSC(X)OH$, где $X=O$ или S . Другие направления распада MH^+ -ионов (отщепление $MeSH$, Me_2CO и др.) зависят от структуры и стереохимии молекулы [68].



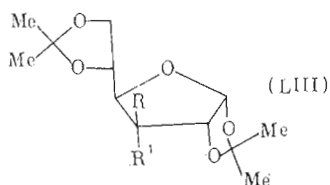
a) X=O б) X=S



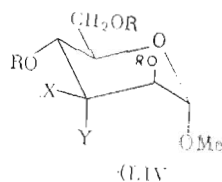
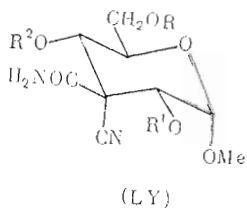
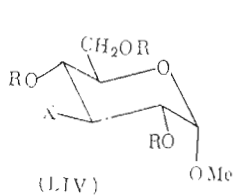
α	X	R ¹	R ²
a :	H	O	Me
б :	Bzl	O	Me
в :	Bzl	S	Me
г :	Bzl	S	C ² H ₃
д :	Bzl	S	Me



a : R=Me, R¹=OC(S)SMe
б : R=OC(S)SMe, R¹=H



В условиях XII (нообутан) метилгексопирепозиды и бензилаптеопирепозиды с электроакцепторными группами в разветвлении у C3 (CN, COMe, COOMe, CONH₂) (соединения типа (LIV)–(LVI)) образуют кластер-ионы [M+C₃H₃]⁺, [M+C₃H₅]⁺, [M+C₃H₇]⁺, [M+C₃H₉]⁺ с интенсивностью пиков, не превышающей 10%, за исключением дивалентов, образующих [M+C₄H₉]⁺-ион с пиком максимальной интенсивности.



X=COMe, COOMe, COOC²H₃,
CONH₂, CN
R=H, Ac

R¹=H, Ac, Me, C²H₃
R²=H, Ac

X=COMe, COOMe, CONH₂
Y=H, CN
R=H, Ac

В ХИМ-спектрах всех рассматриваемых соединений присутствуют пики MH^+ -ионов и гликозильных ионов $[MH-MeOH]^+$. Для соединений с CN - и $CONH_2$ -группами у $C3$ характерен необычный процесс — отщепление из MH^+ -ионов считающегося «трудноходящим» заместителя от $C2$ пиранозидного кольца. В работе [69] предполагается, что две электроноакцепторные группы в разветвлении способствуют ретроальдолному распаду связи $C4-C3$ по схеме 15.

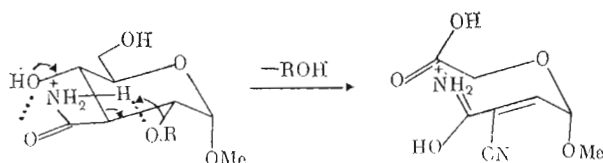


Схема 15

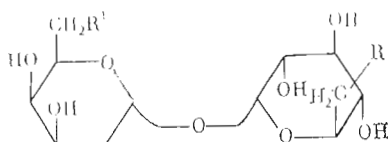
При жестком протолизе MH^+ -ионы $C3$ -разветвленных сахаров распадаются более интенсивно, чем при ХИ (изобутан), но по тем же направлениям и с теми же особенностями.

1. 3. Олигосахариды

Общая характеристика ХИМ-спектров. В условиях ХИ для анализа олигосахаридов используют такие газы-реагенты, как аммиак, метан, изобутан, и смеси изобутан — аммиак и ацетонитрил — вода. Показано, что протон газа-реагента, переносимый к молекуле субстрата, находится главным образом в составе фрагмента, содержащего восстанавливающий конец олигосахариды. Наличие пиролизных и гликозильных фрагментов дает информацию о массе мономерных звеньев и последовательности их соединения, если эти звенья не являются стереоизомерами, а в ряде случаев позволяет установить положение и конфигурацию гликозидной связи.

1. 3.1. Невосстанавливающие 6,6'-замещенные дисахариды

При ХИ (изобутан) производные трегалозы (LVIIa и б)



(LVII)

а : $R=CH_3-(CH_2)_{14}-COO-$

б : $R^1=AcO-$

$R^1=(C_nH_{2n-3})-\underset{\substack{| \\ OH}}{CH}-\underset{\substack{| \\ C_{24}H_{49}}}{CH}-COO-$

$R=(C_nH_{2n-3})-\underset{\substack{| \\ OH}}{CH}-\underset{\substack{| \\ C_{21}H_{49}}}{CH}-COO-$

образуют преимущественно моногликозильные ионы (G^+), по фрагментам распада которых возможно установить природу заместителя при $C6$, $C6'$ -атомах и число HO -групп в моносахаридном звене [70]. Отщепление заместителей происходит из положений 3(3'), 4(4') и 6(6'). Заместитель при $C2$, $C2'$ -атомах является наиболее «трудноходящим», что полностью соответствует данным по ХИ моносахаридов и их производных.

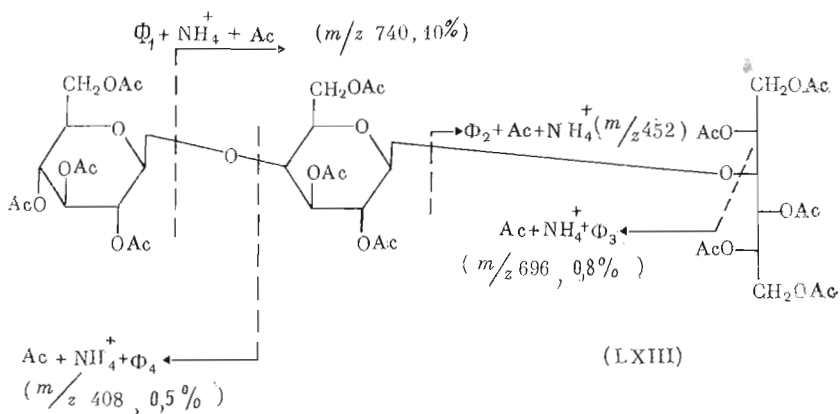


Схема 17

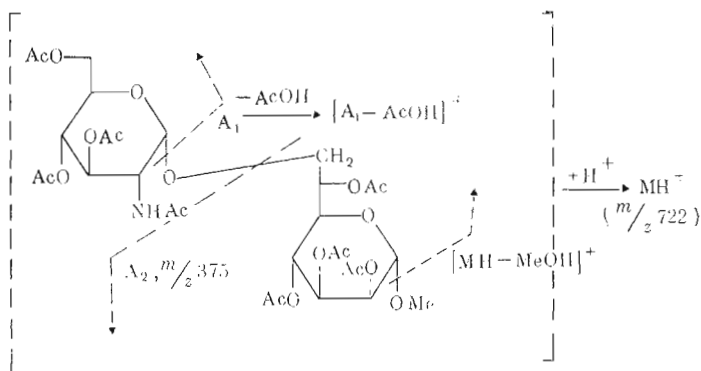


Схема 18

Конфигурация гликозидной связи невосстанавливающего конца также оказывает влияние на поведение олигосахарида: $I_{[M+NH_4]^+}/\Sigma I$ для α -связи равна 0,55 (мальтоза); для β -связи равна 0,85 (целлобиоза) [80].

1. 3.5. Алкилированные олигозилальдиты

Для частично этилированных метиловых эфиров олигозилальдитов [83] при XII (газ-реагент — ацетонитрил — вода) характерно образование довольно интенсивных MH^+ -ионов, которые распадаются с потерей молекулы $MeOH$ и $EtOH$, а также ионов серии G, характеризующих невосстанавливающий конец олигозилальдита и ионов серии A, свойственных подполу: $A_1OH_2^+$ и A^+ (схема 19) интенсивность последних двух зависит от положения гликозильного остатка, поэтому величина отношения $I_{A^+}/I_{A_1OH_2^+}$ была использована для характеристики типа связи: для $1 \rightarrow 3 = 0,03$; $1 \rightarrow 4 = 0,09$; $1 \rightarrow 6 = 0,3$.

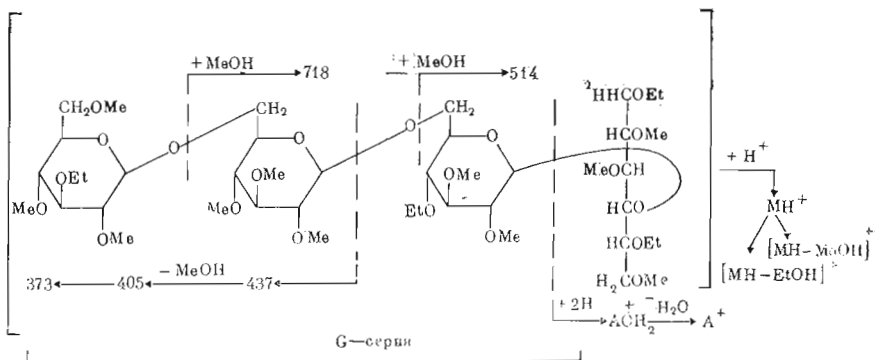


Схема 19

В работе [84] при XII (изобутан) для полностью метилированных олигозилальдитов установлено, что величина $I_{\alpha}/I_{\text{аном.}}$ в случае 1→6-связи равна 0,72, 1→2—0,37; 1→3—0,17; 1→4—0,06.

Кроме того, для этих соединений осуществляется разрыв гликозидных связей, сопровождаемый миграцией алкокси- и алкильных групп. Авторы работы [84] полагают, что алкильная или алкоксильная группы переносятся от C4 пиранозидного кольца, соседнего к разрывающейся связи (схема 19).

Наряду с уже описанными закономерностями поведения алкилированных олигозилальдитов при XII в работе [85] выявлено элиминирование внутренних гликозидных остатков из MH^+ -ионов, при этом фрагментные ионы представляют собой $[\text{MH}-\text{B}]^+$ -ионы (схема 20). Эксперимент с мечеными соединениями показал, что из всех внутренних гликозидных единиц первой элиминируется присоединенная к альдиту, а затем все остальные, причем конфигурация гликозидной связи не имеет большого влияния на этот процесс.

При XII (метан, изобутан) можно различить 1→2- и 1→4-связи в метиловых эфирах дисахаридов [86].

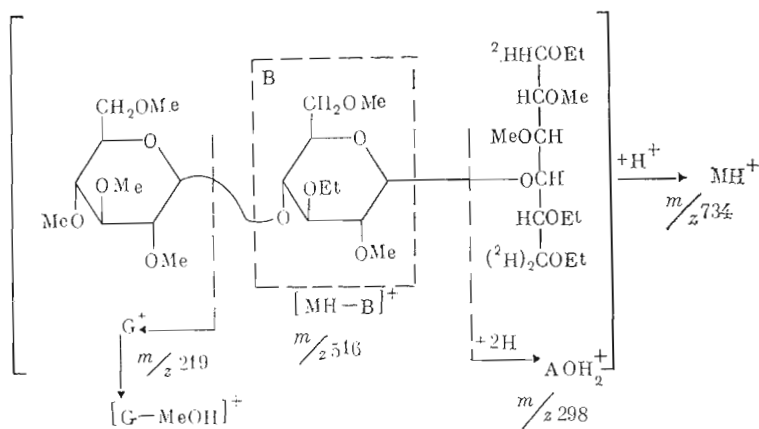


Схема 20

В ХИМ-спектрах (метан) (1→2)-связь проявляется очень интенсивным пиком $[\text{MH}-2\text{MeOH}]^+$ -иона (50%) и достаточно интенсивным пиком $[\text{MH}-\text{MeOH}]^+$ -иона (10%), а в среде изобутана пик $[\text{MH}-2\text{MeOH}]^+$ -иона основной в спектре. Если дисахарид содержит галактозную единицу появляется очень интенсивный пик иона с m/z 219. Для соединений с 1→4- и 1→6-связями при XII (метан) удастся различить α - и β -аномеры [86].

Накопленная информация о поведении ацетилованных и алкилированных олигозилальдитов в условиях XII широко используется для установления строения полисахаридов и других сложных углеводсодержащих соединений [87—98].

Нуклеозиды и антибиотики. Нуклеозиды [82, 99—103] и антибиотики [104—110] анализировали методом XII с использованием различных газов-реагентов: аммиака, метана, изобутана. Фрагментация этих соединений подчиняется в основном правилам, установленным для других производных моносахаридов (см. предыдущие разделы).

II. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ УГЛЕВОДОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

В ряду реакций О-гликозидов в растворе важное место занимает кислотный гидролиз. Скорость этой реакции зависит от строения моносахаридного остатка и природы агликона. Например, скорость кислотного гидролиза падает в ряду 2-дезоксигальктозы > пентозы > гексозы > аминосакхара и уроновые кислоты. Фуранозиды гидролизуются примерно в

100 раз быстрее, чем пиранозиды. Скорость гидролиза аномера с экваториальной алкоксигруппой при С1 приблизительно вдвое больше, чем для аксиального аномера.

В ряде работ [111, 112] установлено, что механизм кислотного гидролиза лучше всего согласуется со схемой 21, из которой видно, что на суммарную скорость реакции должны влиять факторы, определяющие концентрацию оксониевого иона MH^+ : кислотность раствора, электронные и стерические факторы, влияющие на устойчивость оксониевого иона, а также факторы, способные облегчить или затруднить образование гликозил-катиона (G^+).

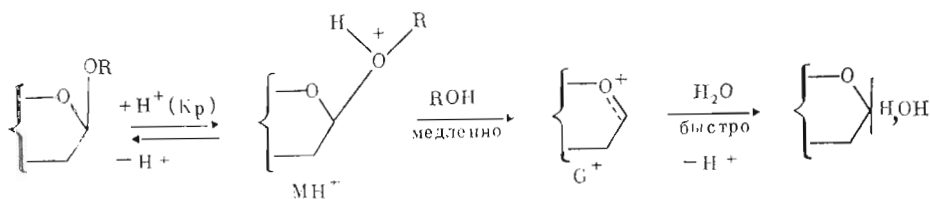


Схема 21

В условиях протолитиза в газовой фазе (как было показано в разделе II) MH^+ -ионы *O*-гликозидов отщепляют в основном заместитель от С1-атома кольца и, поскольку этот процесс моделирует лимитирующую стадию реакции кислотного гидролиза *O*-гликозидов (схема 21), появляется возможность изучения факторов, влияющих на скорость реакции распада MH^+ -ионов в газовой фазе, и сравнения поведения гликозидов в конденсированной и газовой фазах. Такая работа была проведена с производными α - и β -метилгликозидов [23–25], метилгликозидов дезоксисахаров [113], соединений с различными заместителями при С5 и различным размером кольца [114].

II. 1. Зависимость скорости распада MH^+ -ионов от конфигурации гликозидного центра в гликопиранозидах

Исследование α - и β -аномеров 2,3,4,6-тетра-*O*-метил-*D*-галактопиранозидов, метил-2-ацетиамидо-2-дезоксид-*D*-глюкопиранозидов и метил-2,3,4-три-*O*-метил-*L*-арабинопиранозидов в условиях XII показало, что аномер, имеющий экваториальную метоксигруппу, распадается быстрее, чем аномер с аксиальной метоксигруппой [23–25]; так же ведут себя α - и β -аномеры метилгликозидов в условиях кислотно-катализируемого гидролиза [115] (табл. 6).

Для объяснения повышенной константы скорости гидролиза аномеров с экваториальными метоксигруппами обычно используют трактовку

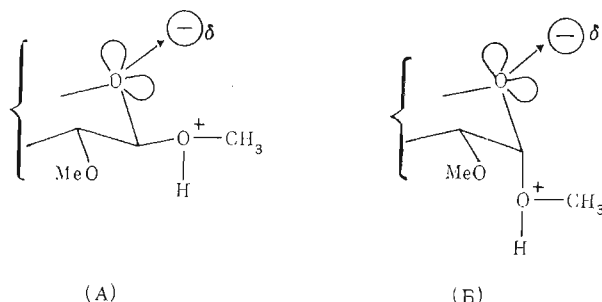
Таблица 6

Относительные константы скорости распада MH^+ -ионов сполна метилированных α - и β -метилгликопиранозидов *D*-галактозы и *L*-арабинозы [113]

Параметр *	Фаза	Метилгликозиды			
		Gal β -	Gal α -	Ara α -	Ara β -
$k_{333}^{MH^+}$	Газ	1,44	1,0	2,17	1,50
	Раствор	1,45	1,0	4,0	2,7
k_{β}/k_{α} 333 К	Газ	1,44		1,45	
	Раствор	1,45		1,48	

* $k_{333}^{MH^+}$ — относительные (Gal_{α}) константы скорости гидролиза свободных α - и β -аномеров метилгликозидов при 333 К.

Лемье и Моргана, основанную на существовании обратного аномерного эффекта [116]. Этот эффект заключается в электростатическом взаимодействии отрицательно заряженного конца результирующего диполя, образованного неподеленными электронными парами кислорода пиранозного цикла, с частичным или полным положительным зарядом на экваториальном заместителе при С1, что приводит к большей стабильности иона с экваториальным заместителем (А) по сравнению с аксиальным (В):



Считается, что более высокая константа скорости гидролиза β -аномеров обусловлена их большей константой равновесия (K). В условиях XII константа K не влияет на константу скорости распада MH^+ -ионов, а имеющиеся различия в этих величинах у экваториальных и аксиальных аномеров (табл. 6) свидетельствуют о том, что первые (ионы типа А) более склонны к фрагментации.

В табл. 7 приведены абсолютные значения кинетических параметров реакции распада MH^+ -ионов α - и β -аномеров метил-2,3,4,6,-тетра-О-метил-*D*-галактопиранозидов, рассчитанные по методике, предложенной в работах [117, 118]. При анализе этих величин прежде всего обращает на себя внимание резкое снижение энергии активации E_a процесса распада в газовой фазе и, как следствие, увеличение константы (k_{333}) скорости распада при 333 К примерно в 10 млрд. раз.

Таблица 7

Кинетические параметры реакций распада MH^+ -ионов α - и β -метилгликозидов 2,3,4,6-тетра-О-метил-*D*-галактопиранозы в газовой фазе и гидролиза α - и β -метилгликозидов *D*-галактопиранозы в растворе

Аномеры	E_a , ккал/моль		$\lg A^*$		k_{333} , с ⁻¹	
	газ	раствор	газ	раствор	газ	раствор
α	16,4±0,2	34,0±0,2	15,3	17,8	6,03·10 ⁴	3,55·10 ⁻⁵
β	15,2±0,3	32,3±0,6	14,9	16,9	8,55·10 ⁴	5,13·10 ⁻⁵

* A — предэкспоненциальный коэффициент в уравнении Аррениуса.

Таблица 8

Кинетические параметры реакций распада MH^+ -ионов 2,3,4,6-тетра-О-ацетил- α - и β -глюкопиранозилфторидов

Аномеры	$MH^+ \rightarrow [MH-AcOH]^+$			$MH^+ \rightarrow [MH-HF]^+$		
	E_a , ккал/моль	$\lg A^*$	$k_{373} \cdot 10^{-6}$, с ⁻¹	E_a , ккал/моль	$\lg A^*$	$k_{373} \cdot 10^{-6}$, с ⁻¹
β	11,2	11,76	0,15	9,43	11,92	2,47
α	14,15	13,34	0,11	13,3	13,78	0,89

* A — см. табл. 7.

Исследование гликопираозидов [51] с таким электроотрицательным агликоном, как фтор, показало, что MH^+ -ионы β -аномеров гексопиранозилфторидов из-за сильного аномерного эффекта распадаются интенсивнее α -аномеров. Следует отметить, что в конденсированной фазе наибольший аномерный эффект наблюдается именно для галогенов. Анализ кинетических параметров распада их MH^+ -ионов показал: для β -аномеров энергия активации E_a реакции $MH^+ \rightarrow [MH-HF]^+$ ниже, чем для α -аномеров (табл. 8).

II. 2. Влияние положения дезоксиэвена в метилгликопираозиде на скорость распада MH^+ -ионов

Общепринятая в настоящее время точка зрения на соотношение скоростей кислотного гидролиза метилгликозидов дезоксисахаров заключается в том, что 100-кратное увеличение константы скорости гидролиза при переходе от метилгликозида к метил-2-дезоксиглюкозиду обусловлено отсутствием индуктивного эффекта ОН-группы в положении 2. Уменьшение стерического взаимодействия заместителей в положениях 2 и 3 в конформации полукресла обуславливает дальнейшее 20-кратное увеличение скорости гидролиза, которое наблюдается и в случае 3-дезоксиглюкозида. 40-кратное увеличение скорости гидролиза в случае 4-дезоксиглюкозида объясняется уменьшением стерического взаимодействия с более объемистым заместителем в положении 5.

В отсутствие растворителя в работе [113] были получены для сполна метилированных метилгликозидов дезоксигексопираноз соотношения значеший констант скоростей (табл. 9), качественно совпадающие с данными, полученными при гидролизе свободных метилдезоксигексопиранозидов $k(2\text{-дезокси}) > k(4\text{-дезокси}) > k(3\text{-дезокси})$. Однако вместо 100-кратного увеличения скорости распада MH^+ -ионов при переходе от 3-дезоксигексопиранозидов к 2-дезоксиглюкозиду наблюдается лишь 3-кратное увеличение, а скорость распада 6-дезоксизомера примерно равна скорости распада 2-дезоксизомера. Таким образом, и в газовой фазе положение дезоксиэвена в молекуле гликозида изменяет скорости распада MH^+ -иона субстрата.

II. 3. Влияние заместителя при С5 пиранозидного кольца на скорость распада MH^+ -ионов

В табл. 10 представлены данные, взятые из работы [114], показывающие, что на скорость распада MH^+ -ионов существенное влияние оказывает характер заместителя при С5 пиранозидного кольца:

$$v_{Me} > v_H > v_{CH_2OMe}$$

Этот порядок скоростей распада согласуется со способностью групп $Me > H > CH_2OMe$ повышать электронную плотность у гликозидного центра и тем самым стабилизировать гликозильный ион [119].

Данные, полученные для $COOMe$ -группы в работах [43, 44], дополняют имеющийся ряд влияния заместителя при С5 на скорость образования гликозильного иона в газовой фазе следующим образом: $Me > H > CH_2OMe > COOMe$.

II. 4. Влияние размера цикла в гликопираозиде на скорость распада MH^+ -ионов

В условиях протонизации в газовой фазе величина скорости распада пиранозидов и фуранозидов одного порядка (табл. 11) [116], тогда как в конденсированной фазе фуранозиды гидролизуются примерно в 100 раз быстрее, чем пиранозиды [115, 120—124]. В соответствии с этим предполагается различие механизмов реакции гидролиза фуранозидов и пиранозидов. Считается, что фуранозиды могут гидролизываться и по би-

Относительные ($\text{Gal } \beta\text{-OMe}$) константы скорости распада MH^+ -ионов и гидролиза сполна метилированных 2-дезоксид-*D*-арабино- (2d), 3-дезоксид-*D*-рибо- (3d), 4-дезоксид-*D*-ксило- (4d), 6-дезоксид-*D*-галакто- (6d) гексопиранозидов и метил- β -*D*-галактопиранозид (Gal $\beta\text{-OMe}$) [117]

$k_{331}^{\text{отн}}$	Положение дезоксигена в гексопиранозиде				Gal $\beta\text{-OMe}$
	2d	3d	4d	6d	
Газ	38,1	12,8	17,1	37,8	1
Раствор	2090	20	40	—	—

Таблица 10

Относительные (β -*D*-Fuc) константы скорости распада MH^+ -ионов сполна метилированных метилгликопиранозидов с различными заместителями при C5: β -*D*-Gal(CH_2OH), α -*L*-Ara(H), β -*D*-Fuc(CH_3) [114]

Параметр	Фаза	β - <i>D</i> -Gal(CH_2OH)	α - <i>L</i> -Ara(H)	β - <i>D</i> -Fuc(CH_3)
$k_{333}^{\text{отн}}$	Газ	20	39	100
$k_{373}^{\text{отн}}$	»	14	28	100
$k_{333}^{\text{отн}}$	Раствор	26	70	100

молекулярному механизму А-2 (ур-ние 2, схема 22), и по мономолекулярному (ур-ние 3), включающему разрыв пятичленного кольца, в отличие от пиранозидов, гидролизующихся по механизму А-1 (ур-ние 1, схема 22).

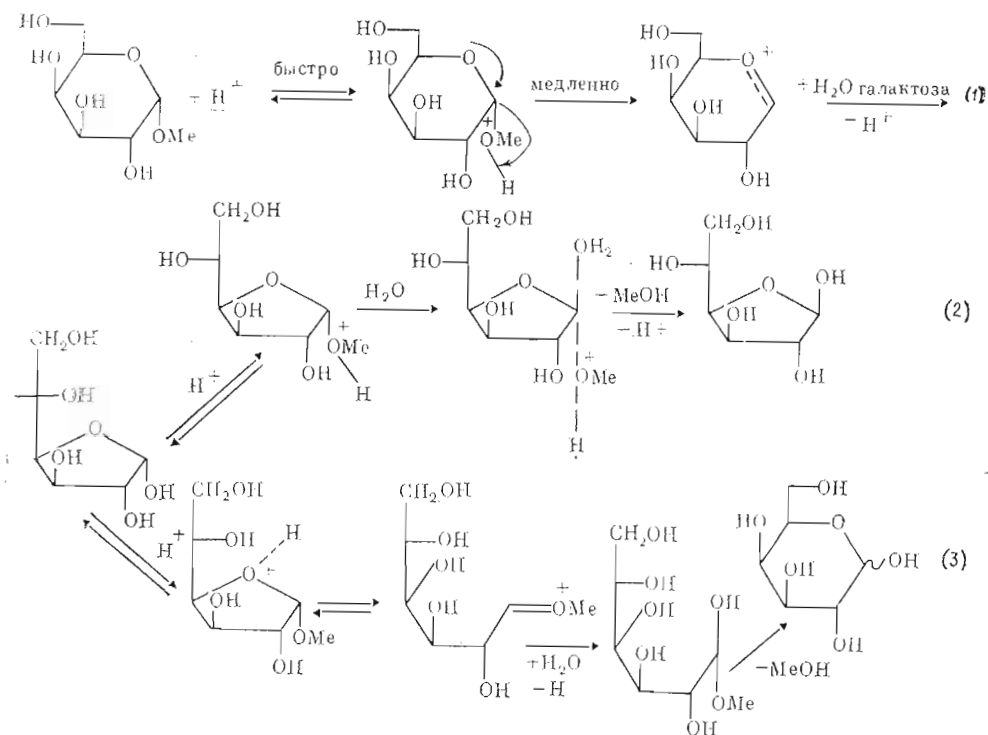


Схема 22

В условиях XII можно наблюдать лишь реакцию, протекающую по механизму А-1. Близкое совпадение скоростей распада 2,3,4-три-О-метил- α -*L*-арабинозида и метил-2,3,5-три-О-метил- α -*L*-арабинофуранозид в газовой фазе и их резкое различие в условиях кислотного гидролиза слу-

Относительные (β -D-Фucose ρ) константы скорости распада MH^+ -ионов сподна метилированных метилгликозидов с различной величиной цикла: α -L-Ara ρ , β -L-Ara ρ , α -L-Ara f , β -D-Фucose ρ

Параметр	Метилгликозиды			
	α -L-Ara ρ	β -L-Ara ρ	α -L-Ara f	β -D-Фucose ρ
k_{333}^{OH}	39	27	29	100
k_{373}^{OH}	28	19	19	100

Таблица 12

Кинетические параметры реакций распада MH^+ -ионов 2,3,5,6-тетра-О-ацетил- β -D-галактофуранозилфторида (G_2) и 2,3,5,6-тетра-О-ацетил- α -D-глюкофуранозилфторида (G_1)

Соединение	$MH^+ \rightarrow [MH-AcOH]^+$			$MH^+ \rightarrow [MH-HF]^+$		
	E_a' ккал/моль	$\lg A$	$k_{373} \cdot 10^{-6}$, c^{-1}	E_a' ккал/моль	$\lg A$	$k_{373} \cdot 10^{-6}$, c^{-1}
G_2	$11,5 \pm 0,2$	12,6	0,70	$11,4 \pm 0,2$	12,3	0,41
G_1	$10,1 \pm 0,3$	12,0	1,09	$8,9 \pm 0,3$	10,9	0,47

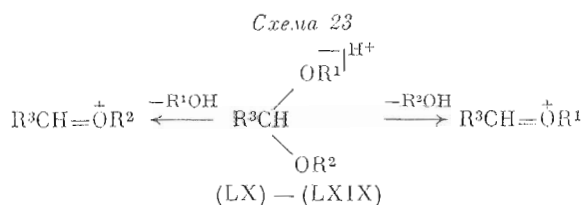
жат экспериментальным доказательством различия механизмов кислотно-катализируемого гидролиза пиранозидов и фуранозидов.

Поведением фуранозилфторидов в отличие от пиранозилфторидов управляет относительное расположение заместителей C1 и C4 фуранозидного кольца [52]. Расчет кинетических параметров реакций распада MH^+ -ионов фуранозилфторидов подтвердил, что для соединений, где перемещение протона газа-реагента от ацетоксильных групп к атому фтора затруднено, пониженные константы скорости отщепления HF обусловлены повышенными стерическими требованиями к переходному состоянию в этой реакции (табл. 12).

Представление о реакционной способности гликозидов с различными агликонами можно дополнить сведениями о поведении ацеталей, которые являются модельными соединениями для гликозидов.

II. 5. Факторы, влияющие на реакционную способность ацеталей

Ацетали в условиях протоллиза в газовой фазе распадаются по схеме 23:



(значения R^1, R^2, R^3 — см. табл. 13).

В основном увеличение констант скорости распада ацеталей наблюдается при увеличении объема алкильного заместителя в эфирной части молекулы и особенно при среднем углеродном атоме, что приводит к значительному снижению пространственных требований в переходном состоянии (табл. 13, где приведены кинетические параметры распада MH^+ -ионов различных ацеталей из работы [125]). Необходимо отметить, что константы скорости кислотного гидролиза [126–128] увеличиваются для рассматриваемых соединений в том же порядке (табл. 13).

Очевидно, повышенная электронная плотность на кислородном атоме протоцированной алкоксильной группы способствует стабилизации MH^+ -

Кинетические параметры реакций распада MH^+ -ионов ацеталей $R^1O-CHR^2-OR^2$ [125]

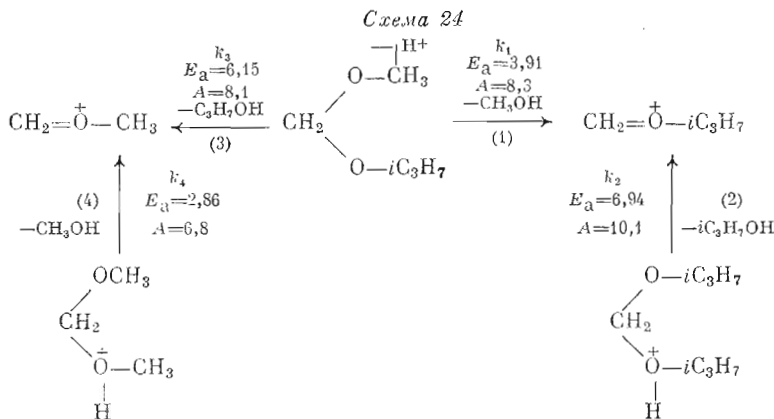
Соединение	R^1	R^2	R^3	E_a^* ккал/моль	lg A	$k_{298}^{отн}$	
						газ	раствор
(LX)	Me	Me	H	$2,86 \pm 0,2$	6,8	1	1
(LXV)	Et	Et	H	$6,2 \pm 0,1$	9,1	1,1	8,5
(LXVI)	Pr^n	Pr^n	H	$6,84 \pm 0,2$	9,7	1,3	9,4
(LXVII)	Pr^i	Pr^i	H	$6,94 \pm 0,1$	10,1	2,5	47,2
(LXVIII)	Et	Et	Thf *	$8,97 \pm 0,1$	12,3	11,5	—
(LXIX)	Et	Et	CH_3	$6,10 \pm 0,1$	11,1	68,3	$6,0 \cdot 10^3$

* Thf — тетрагидрофуранил.

иона. Присутствие в карбонильной части молекулы такого слабого донора, как метильная группа, мало влияет на энергетический барьер реакции, в то время как тетрагидрофурильный заместитель (соед. LXVIII) — акцептор, существенно его увеличивает (табл. 13).

По предположению Филда [129], легкость отщепления функциональных групп (X) от молекулы RX при одинаковом R находится в обратной зависимости от протонного сродства отщепляющихся молекул. Сравнение кинетических параметров реакции распада MH^+ -ионов несимметричных ацеталей показало, что действительно молекула с меньшим сродством к протону более склонна к элиминированию ($k_4 > k_3$, а $k_1 > k_2$), причем это обусловлено существенным уменьшением энергии активации (схема 24).

Однако следует отметить, что положение Филда может оказаться неприменимым в тех случаях, когда структура элиминируемых молекул вызывает значительные отклонения в энтропиях активации распада MH^+ -ионов, что может привести к большим значениям констант скорости для реакций элиминирования более основных групп.



Структура остающейся в молекуле группы, так же как и элиминируемой, в значительной мере влияет на реакцию протолиза. Установлено (схема 25), что увеличение объема остающейся алкоксильной группы способствует возрастанию энтропии активации, а следовательно, и k (ср. параметры реакций 1,4 и 2,3), хотя вычисленные значения энтропии активации реакции элиминирования метанола и изопропанола из одной и той же молекулы имеют приблизительно равные величины (реакции 1,3), т. е. взаимные воздействия этих групп в MH^+ -ионе практически совпадают.

В последнее время появились сообщения об использовании химической ионизации в исследовании флавоноидных гликозидов [130], нитратов метилгексопиранозидов [131] и других соединений [132].

В работе [130] показано, что при использовании аммиака и аминов в качестве газов-реагентов по масс-спектрам флавоноидных О-гликозидов можно установить тип агликона (флавоон или флавонон), массу сахарного остатка и последовательность моносахаридных единиц. В случае флавои-С-гликозидов (в качестве газа-реагента рекомендуются диэтил-амин и триэтиламин) можно определять молекулярную массу (по ионам $[M \cdot Am \cdot H - 3H_2O]^+$, Am-молекула газа-реагента амина), массу агликона и массу сахарного остатка (G).

ХИМ-спектры ацетатов флавоноидных гликозидов позволяют получать сведения о молекулярной массе (по ионам $[M \cdot Am \cdot H]^+$ и $[M \cdot Am \cdot H - CH_2O]^+$), массе сахарного остатка (по $[G \cdot Am \cdot H]^+$ -ионам) и последовательности моносахаридов (по ионам $[TG \cdot Am \cdot H]^+$ и $[TG \cdot Am \cdot H - H_2O]^+$), где TG — концевой остаток сахара.

Исследование нитратов метилгексовиранозидов [131] показало, что устойчивость MH^+ -ионов этих соединений в значительной мере определяется положением нитратной группы в молекуле, причем наблюдается существенное различие в устойчивости MH^+ -ионов α - и β -аномеров (последние менее стабильны). Показано, что отличие в относительной стабильности α - и β -аномеров также определяется положением $-O-NO_2$ -группы в цикле моносахарида.

Итак, представленный обзор показывает эффективность метода ХИ для анализа производных углеводов и для изучения их реакционной способности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьев А. А., Каденцев В. И., Чижов О. С. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 7. С. 1180–1207.
2. Чижов О. С., Отт А. Я. // Успехи биол. химии. 1978. Т. 19. С. 151–183.
3. Mc Nell M., Albersheim P. // Carbohydr. Res. 1977. V. 56. № 2. P. 239–248.
4. Paulsen B. S., Haug A., Larsen B. // Carbohydr. Res. 1978. V. 66. № 1. P. 103–111.
5. Carlberg G. E., Percival E. // Carbohydr. Res. 1977. V. 57. № 1. P. 223–234.
6. Percival E., Foyle R. A. J. // Carbohydr. Res. 1979. V. 72. № 1. P. 165–176.
7. Siddiqui I. R. // Carbohydr. Res. 1985. V. 138. № 2. P. 247–255.
8. Takahashi K., Kon T., Yokota I., Shibata S. // Carbohydr. Res. 1981. V. 89. № 1. P. 166–173.
9. Laine R. A. // Anal. Biochem. 1981. V. 116. № 2. P. 383–388.
10. Cumming D. A., Hellqvist C. G., Touster O. // J. Biol. Chem. 1981. V. 256. № 15. P. 7723–7726.
11. Bridgen G. J., Wilkinson S. G. // Carbohydr. Res. 1985. V. 138. № 2. P. 267–276.
12. Seymour F. R., Chen E. C. M., Bishop S. H. // Carbohydr. Res. 1979. V. 73. P. 19–45.
13. Seymour F. R., Khapp R. D., Chen E. C. M., Bishop S. H. // Carbohydr. Res. 1979. V. 74. № 1. P. 41–62.
14. Li B. W., Cochran T. W., Vercellotti J. R. // Carbohydr. Res. 1977. V. 59. № 2. P. 567–570.
15. Varma R., Vercellotti J. R., Varma R. S. // Biochem. et biophys. acta. 1977. V. 497. № 2. P. 608–614.
16. Seymour F. R., Chen E. C. M., Stouffer J. E. // Carbohydr. Res. 1980. V. 83. № 2. P. 201–242.
17. Schweer H. // J. Chromatogr. 1982. V. 236. № 2. P. 355–360.
18. Schweer H. // J. Chromatogr. 1982. V. 236. № 2. P. 361–367.
19. Blanc-Muessur M., Defaye J., Foltz R. L., Horton D. // Org. Mass. Spectrom. 1980. V. 15. № 6. P. 317–325.
20. Horton D., Wander J. D., Foltz R. L. // Carbohydr. Res. 1974. V. 36. № 1. P. 75–96.
21. Hogg A. M., Nagabhushan T. L. // Tetrahedron Lett. 1972. № 47. P. 4827–4830.
22. Fales H. M., Milne J. W. A., Vestal M. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. № 13. P. 3682–3685.
23. Соловьев А. А., Каденцев В. И., Чижов О. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 10. С. 2256–2261.
24. Каденцев В. И., Отт А. Я., Чижов О. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 5. С. 1204–1206.
25. Соловьев А. А., Каденцев В. И., Чижов О. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 10. С. 2261–2266.
26. Каймаразов А. Г. Применение масс-спектрометрии с химической ионизацией для исследования некоторых производных моносахаридов: Дис. канд. хим. наук. М., 1981.
27. Finch P., Hancock R. A., Matulewicz M. C., Weigel H., Jarman M. // Carbohydr. Res. 1982. V. 104. № 2. C9–C13.
28. Defaye J., Gadelle A., Wong C. C. // Carbohydr. Res. 1981. V. 94. № 2. P. 131–141.
29. Harada K., Takeda N., Suzuki M., Shigemasa Y., Nakashima R. // J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem. 1982. № 10. P. 1617–1621.

30. *Briggs Y., McKinley I. R., Weigel H.* // Carbohydr. Res. 1980. V. 80. № 2. P. 340-343.
31. *Ittan Y., Glandemans C. P. J.* // Carbohydr. Res. 1981. V. 95. № 2. P. 189-194.
32. *Games D. E., Lewis E.* // Biomed. Mass Spectrom. 1980. V. 7. № 10. P. 433-436.
33. *Mayer H., Santer J.-M.* // Helv. chim. acta. 1980. V. 63. № 6. P. 1465-1466.
34. *Takeda N., Harada N. K., Suzuki M., Tatematsu H., Sakata J.* // Biomed. Mass Spectrom. 1983. V. 10. № 11. P. 608-613.
35. *Wang G., Sha Y., Xu Z., Pan J.* // Anal. Chem. 1985. V. 57. № 12. P. 2283-2286.
36. *Saming H., Yaozu C., Longfei J., Shuman X.* // Org. Mass Spectrom. 1985. V. 20. № 12. P. 719-723.
37. *Saming H., Yaozu C., Longfei J., Shuman X.* // Org. Mass Spectrom. 1986. V. 21. № 1. P. 7-10.
38. *Liberato D. J., Fenselau C. C., Vestal M. L., Yergey A. L.* // Anal. Chem. 1983. V. 55. № 11. P. 1741-1744.
39. *Cairns T., Siegmund E. G.* // Anal. Chem. 1982. V. 54. № 14. P. 2456-2461.
40. *Fenselau C., Cotter R., Johnson L.* // Adv. Mass Spectrom. 1980. V. 8B. P. 1159-1164.
41. *Johnson L. P., Fenselau C.* // Carbohydr. Res. 1979. V. 73. № 2. P. 255-259.
42. *Bruins A. P.* // Biomed. Mass Spectrom. 1981. V. 8. № 1. P. 31-35.
43. *Каденцев В. П., Трушкина И. А., Чижов О. С., Гришковец В. П., Земляков А. Е., Чирва В. Я.* // Биооргани. химия. 1984. Т. 10. № 9. С. 1242-1247.
44. *Каденцев В. П., Трушкина И. А., Чижов О. С., Гришковец В. П., Чирва В. Я.* // Биооргани. химия, 1986. Т. 12. № 3. С. 399-403.
45. *Каденцев В. П., Поделько А. Я., Чижов О. С., Шостиковский С., Воронаева Т. К., Кузнецова Н. М.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 10. С. 2015-2021.
46. *Meot-Ner M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 15. P. 4906-4911.
47. *Каденцев В. П., Каймаразов А. Г., Чижов О. С., Дерезицкая В. А., Евстигнеев А. Ю., Богников М. Я.* // Биооргани. химия. 1981. Т. 7. № 3. С. 422-428.
48. *Kovacik V., Petrakova E., Mihalov V., Tvaroska I., Heerma W.* // Biomed. Mass Spectrom. 1985. V. 12. № 2. P. 49-58.
49. *Kulkarni P. S., Kulkarni S. V., Pansare V. S.* // Org. Mass Spectrom. 1986. V. 21. № 1. P. 23-27.
50. *Dougherty R. C., Horton D., Philips L. D., Wander I. D.* // Org. Mass Spectrom. 1973. V. 7. № 7. P. 805-816.
51. *Каденцев В. П., Трушкина И. А., Чижов О. С., Возный Я. В.* Поведение нитратов метилгексопиранозидов в условиях химической ионизации: Тез. IV Всесоюз. конф. по масс-спектрометрии, г. Сумы. 1986. С. 59.
52. *Каденцев В. П., Трушкина И. А., Чижов О. С., Возный Я. В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 12. С. 2708-2711.
53. *Eagles J., Fenwick G. R., Gmelin R., Rakow D.* // Biomed. Mass Spectrom. 1981. V. 8. № 6. P. 265-269.
54. *Eagles J., Fenwick G. R., Heaney R. K.* // Biomed. Mass Spectrom. 1981. V. 8. № 6. P. 278-282.
55. *Heaney R. K., Fenwick G. R.* // J. Sci. Food Agric. 1982. V. 33. № 1. P. 68-70.
56. *Chintensen B. W., Kjaer M., Madsen J. O., Olsen C. E., Olsen O., Soerensen H.* // Tetrahedron 1982. V. 38. № 3. P. 353-357.
57. *Takeshi Murata, Takahashi S.* // Carbohydr. Res. 1978. V. 62. № 1. P. 1-9.
58. *Murata Takeshi* // Japan analyst. 1985. V. 34. № 7. P. 414-419.
59. *Borlaza V. C., Cheetham N. W. H., Southwell-Keely P. T.* // Carbohydr. Res. 1979. V. 68. № 1-4. P. 141-143.
60. *Binkly R. W., Jarrell H. F.* // J. Org. Chem. 1981. V. 46. № 22. P. 4564-4567.
61. *Bertolini M., Glandemans C. P. J.* // Carbohydr. Res. 1974. V. 18. № 1. P. 131-136.
62. *Horton D., Jewell J. S., Just E. K., Wander I. D., Foltz R. L.* // Biomed. Mass Spectrom. 1974. V. 1. P. 145-151.
63. *Banoub J. H., Michon F., Shaw D. H.* // Carbohydr. Res. 1985. V. 138. № 1. P. 171-175.
64. *Elbert T., Cerny M.* // Carbohydr. Res. 1979. V. 76. № 1. P. 109-119.
65. *Cheetman N. W. H.* // Carbohydr. Res. 1978. V. 63. № 1. P. 293-296.
66. *Van Caever F., Monatrey J., Van de Sande C. C.* // Org. Mass Spectrom. 1977. V. 12. № 4. P. 200-204.
67. *Winkler J., McLafferty W.* // Tetrahedron. 1974. V. 30. № 17. P. 2971-2976.
68. *Каденцев В. П., Трушкина И. А., Чижов О. С., Свиридов А. Ф.* // Биооргани. химия. 1987. Т. 13. № 11. С. 1570-1574.
69. *Каденцев В. П., Трушкина И. А., Чижов О. С., Немальцев И. В., Афанасьев В. А.* // Биооргани. химия. 1986. Т. 12. № 11. С. 1561-1565.
70. *Polonsky J., Soler E., Varenne J.* // Carbohydr. Res. 1978. V. 65. № 2. P. 295-300.
71. *Hirano S., Iwaki H., Ishigami M.* // Carbohydr. Res. 1979. V. 70. № 1. P. 169-171.
72. *Kovacik V., Michalov V., Higichi T., Hirsch J., Kovac P.* // J. Carbohydr. Nucleosides, Nucleotides. 1977. V. 4. № 3-4. P. 223-230.
73. *Hofmann P., Jann B., Jann K.* // Carbohydr. Res. 1985. V. 139. № 1. P. 261-271.
74. *O'Neill M. A., Selvendran R. R., Morris V. J.* // Carbohydr. Res. 1983. V. 124. № 1. P. 123-133.
75. *Tsuyoshi F., Kiyoshi A.* // Carbohydr. Res. 1982. V. 101. № 2. P. 287-293.
76. *Shimizu K.* // Carbohydr. Res. 1981. V. 92. № 1. P. 65-74.
77. *Tanaka Y., Yu R. K., Ando S., Arigo T., Itoh T.* // Carbohydr. Res. 1984. V. 126. № 1. P. 1-14.

78. Kuriyama M., Origa T., Ando S., Suzuki M., Yamado T., Miyataka T. // J. Biol. Chem. 1981. V. 256. № 23. P. 12 316–12 331.
79. Dougherty R. C., Roberts J. D., Binkley W. W., Chizhov O. S., Kadentsev V. I., Solov'yov A. A. // J. Org. Chem. 1974. V. 39. № 4. P. 451–455.
80. Чижов О. С., Каденцев В. И., Соловьев А. А., Бинкли В. В., Робертс Дж. Д., Догерти Р. С. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217. № 2. С. 362–364.
81. Bonoub J. H., Michon F., Shaw D. H., Roy R. // Carbohydr. Res. 1984. V. 128. № 2. P. 203–216.
82. Khaden H. S., Matsuura D. // Carbohydr. Res. 1981. V. 88. № 2. P. 332–335.
83. Aman P., McNeil M., Frauen L. E., Darwill A. G., Albersheim P. // Carbohydr. Res. 1981. V. 95. № 2. P. 263–285.
84. Chizhov O. S., Kadentsev V. I., Solov'yov A. A., Levonowich P. F., Dougherty R. C. // J. Org. Chem. 1976. V. 41. № 21. P. 3425–3428.
85. McNeil M. // Carbohydr. Res. 1983. V. 123. № 1. P. 31–40.
86. De Jong E. G., Heerma W., Dijkstra G. // Adv. Mass Spectrom. 1980. V. 8B. P. 1314–1320.
87. Dutton G. G. S., Mackie K. L. // Carbohydr. Res. 1977. V. 55. № 1. P. 49–63.
88. Dutton G. G. S., Mackie K. L. // Carbohydr. Res. 1977. V. 62. № 2. P. 321–335.
89. Khadem E. H. S., Liaw A. // Carbohydr. Res. 1979. V. 74. № 1. P. 199–205.
90. Aman P., Frauen L.-E., Darwill J. E., McNeil H., Darwill A. G., Albersheim P. // Carbohydr. Res. 1982. V. 103. № 1. P. 77–100.
91. Lemonnier M., Derappe C., Sellier N., Picart D. // Biomed. Mass. Spectrom. 1985. V. 12. № 3. P. 100–105.
92. Cairus T., Siegmund E. G. // Biomed. Mass Spectrom. 1982. V. 9. № 7. P. 307–309.
93. Itakura Y., Komori T., Kawasaki T. // Liebigs. Ann. Chem. 1983. № 12. P. 2079–2091.
94. Reinhold V. N., Coles E., Carr S. A. // J. Carbohydr. Res. 1983. V. 2. № 1. P. 1–18.
95. Carr S. A., Reinhold V. N. // Biomed. Mass Spectrom. 1984. V. 11. № 12. P. 633–642.
96. Hsieh T. C.-Y., Lester R. L., Laine R. A. // J. Biol. Chem. 1981. V. 256. № 15. P. 7747–7755.
97. O'Neil M. A., Selvendran R. R. // Carbohydr. Res. 1985. V. 145. № 1. P. 45–48.
98. Brigden C. J., Wilkinson S. G. // Carbohydr. Res. 1985. V. 145. № 1. P. 81–87.
99. Wilson M. S., McCloskey J. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 12. P. 3436–3444.
100. Wilson M. S., Dzidic I., McCloskey J. A. // Biochim. et biophys. acta. 1971. V. 240. № 4. P. 623–626.
101. McCloskey J. A., Futrell J. H., Elwood T. A., Schram K. H., Panzica R. P., Townsend L. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 17. P. 5762–5764.
102. Esmas E. L., Freyre E. I., Vanbroecheoven I. H., Aldeweireldt F. C. // Biomed. Mass Spectrom. 1980. V. 7. № 9. P. 377–380.
103. Games D. E., Lewis E. // Biomed. Mass Spectrom. 1980. V. 7. № 10. P. 433–436.
104. Horton D., Wander J. D., Foltz R. L. // Anal. Biochem. 1974. V. 59. № 2. P. 452–462.
105. Horton D., Wander J. D., Foltz R. L. // Anal. Biochem. 1973. V. 55. № 1. P. 123–131.
106. Mitscher L. A., Showalter H. D. H., Foltz R. L. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972. № 13. P. 796–797.
107. Mitscher L. A., Showalter H. D. H., Foltz R. L. // J. Antibiotics (Tokyo), 1973. V. 26. № 2. P. 55–59.
108. Horton D., Markovs R. A. // Carbohydr. Res. 1980. V. 80. № 2. P. 263–275.
109. Harada K., Ito S., Suzuki M., Iwashita T. // Chem. Pharm. Bull. 1983. V. 31. № 11. P. 3829–3843, 3855–3864.
110. Borders D. B., Carter G. T., Hargreaves R. T., Siegal M. M. // Mass. Spectrom. Rev. 1985. V. 4. № 3. P. 295–367.
111. Edward J. T. // Chem. Ind. 1955. № 36. P. 1102–1104.
112. Бочков А. Ф., Афанасьев В. А., Заиков Г. Е. // Образование и расщепление гликозидных связей. М.: Наука, 1978. С. 129–152.
113. Соловьев А. А., Каденцев В. И., Чижов О. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 11. С. 2500–2505.
114. Каденцев В. И., Каймарзов А. Г., Чижов О. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 2. С. 330–337.
115. Overend W. G., Rees C. W., Sequeira J. S. // J. Chem. Soc. 1962. № 1. P. 3429–3433.
116. Lemieux R. U., Morgan A. R. // Can. J. Chem. 1965. V. 43. № 8. P. 2205–2213.
117. Field F. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. № 11. P. 2827–2839.
118. Loeb L. B. // Basic Processes of Gaseous Electronics. University of California Press. Los Angeles. Calif. 1961. P. 83–91.
119. Taft R. W. // Steric effects in organic chemistry. N. Y., 1956. P. 556–675.
120. Capon B. // Chem. Res. 1969. V. 69. № 4. P. 407–416.
121. Capon B., Thacker D. // J. Chem. Soc. B. 1967. № 3. P. 185–189.
122. Capon B., Thacker D. // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 11. P. 4199–4200.
123. BeMiller J. N. // Adv. Carbohydr. Chem. 1967. V. 22. P. 25–33.
124. Morgan D. M. Z., Neuberger A. // Carbohydr. Res. 1977. V. 53. № 1. P. 167–171.
125. Каденцев В. И., Борисова И. А., Чижов О. С., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Д., Караханов Р. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 11. С. 2457–2461.

126. *Kreyoy M. M., Taft R. W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 21. P. 5590–5595.
 127. *Skrabal A., Zlatewa M. Z.* // Physik. Chem. 1926. V. 119. P. 305–318.
 128. *Марк Г., Рехниц Г.* // Кинетика в аналитической химии: Пер. с англ. М.: Мир, 1972. С. 196–197.
 129. *Field F. H.* // *MTP Internat. Review of Science, Phys. Chem. Series One V. 5*./Ed. Maccoll A. L.: Butterworths — University Park Press, 1972. P. 138–145.
 130. *Mollova N. N., Bankova V. S., Popov S. S.* // *Org. Mass Spectrom.* 1987. V. 6. № 6. P. 334–341.
 131. *Каденцев В. Н., Чижов О. С., Трушкина И. А., Колотыркина Н. Г., Усов А. И., Фирганг С. И.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 3. С. 583–587.
 132. *Reinhold V. N.* // *Meth. Enzymol.* 1987. V. 138. P. 59–84.

Поступила в редакцию
 16.IX.1987
 После доработки
 27.II.1988

APPLICATION OF CHEMICAL IONIZATION MASS SPECTROMETRY
 FOR THE STUDY OF CARBOHYDRATE STRUCTURE AND REACTIVITY

KADENTSEV V. I., TRUSHKINA I. A., CHIZHOV O. S.,
 KAIMARAZOV A. G.

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

Data on behaviour and reactivity of various carbohydrate derivatives under ionization conditions are discussed.