



УДК 547.455.624'29'261:543.51

ПОВЕДЕНИЕ МЕТИЛ(МЕТИЛ-О-МЕТИЛ- α -D-МАННОПИРАНОЗИД)УРОНАТОВ В УСЛОВИЯХ ЖЕСТКОГО И МЯГКОГО ПРОТОЛИЗА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

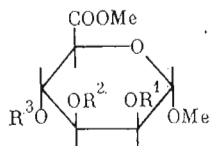
Каденцев В. И., Трушкина И. А., Чижов О. С.,
Гришковец В. И. *, Чирва В. Я. *

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

*Симферопольский государственный университет им. М. В. Фрунзе

Изучен мягкий и жесткий протолиз в газовой фазе метиловых эфиров метил(метил- α -D-маннопиранозид)уроната и показано, что их поведение зависит от положения метоксильных групп в пиранозном цикле. В условиях жесткого протолиза основное направление распада сводится к последовательному элиминированию заместителей от C1 и C3 или от C1 и C4, что позволяет надежно идентифицировать эти соединения.

Ранее [1] было изучено поведение метил(метил-О-метил- α -D-галактопиранозид)уронатов в условиях жесткого и мягкого протолиза в газовой фазе. В настоящей работе описывается поведение в условиях жесткого и мягкого протолиза метил(метил-О-метил- α -D-маннопиранозид)уронатов (соединения (I) — (VIII)):



- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| (I) $R^1=R^2=R^3=H$ | (V) $R^1=R^2=Me, R^3=H$ |
| (II) $R^1=Me, R^2=R^3=H$ | (VI) $R^2=R^3=Me, R^1=H$ |
| (III) $R^2=Me, R^1=R^3=H$ | (VII) $R^1=R^3=Me, R^2=H$ |
| (IV) $R^3=Me, R^1=R^2=H$ | (VIII) $R^1=R^2=R^3=Me$ |

В табл. 1 приведены ХИМ-спектры * соединений (I) — (VIII) в изобутане, а также отщепления констант скоростей реакции образования гликозильных ионов манно- и галактоуронатов для газовой фазы.

Прежде всего следует отметить, что в условиях мягкого протолиза (газ-реагент — изобутан) устойчивость исследованных маннопиранозидуронатов может быть как выше, так и ниже соответствующих галактопиранозидуронатов [1]. Таким образом, в результате изменения конфигурации заместителя при C2 и C4 при переходе от галакто- к манноуронатам изменяется интенсивность образования гликозильных ионов. Это обусловлено как процессами хелатирования в MH^+ -ионах, так и стерическими факторами, связанными с переходом от конформации кресла к полукреслу в этой реакции (преодоление энергетических барьеров, возникающих за счет сближения заместителей, при вращении вокруг связей C2—C3 и C4—C5) [2—4].

Замена гидроксильной группы на метоксильную (соединения (II) — (IV)) может сопровождаться как увеличением, так и снижением устойчивости MH^+ -ионов (табл. 1). Поведение такой пары, как соединения (II) и (III), практически не различается, а наличие метоксильной группы у C4 снижает стабильность MH^+ -иона (IV) до минимального значения в ряду монометиловых эфиров (II) — (IV): интенсивность пика MH^+ -ионов в ХИМ-спектре (IV) составляет 17,8%, в то время как в случае соединений (II) и (III) она соответственно равна 55 и 48,7%.

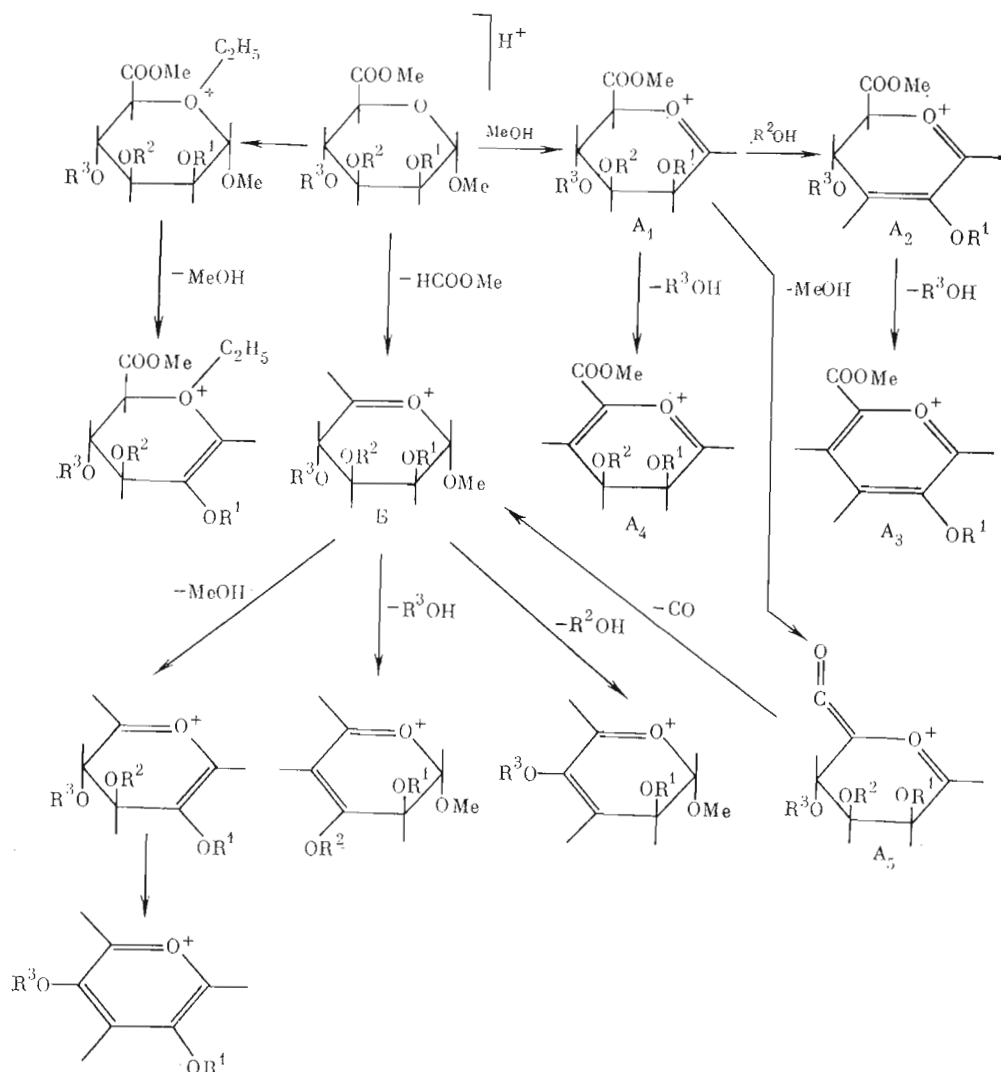
Следует отметить, что в случае галактоуронатов MH^+ -ион 4-О-метилпроизводного имеет максимальную устойчивость, в чем, по-видимому, существенную роль играет аксиальная метоксильная группа при C4, не спо-

* ХИМ-спектр — масс-спектр химической ионизации.

собная к элиминированию и сближенная с карбометоксидом (С6) и кислородом кольца, что должно приводить к образованию устойчивых хелатных систем.

В случае диметилловых эфиров манноуронатов устойчивость MH^+ -ионов зависит от положения метоксигрупп в соединении, причем порядок изменения стабильности MH^+ -ионов совпадает для галакто- и маннопроизводных уронатов (I_{MH^+} 3,4-ди-ОМе > I_{MH^+} 2,4-ди-ОМе > I_{MH^+} 2,3-ди-ОМе) [1].

Использование более жесткого газа-реагента — метана существенно снижает стабильность MH^+ -ионов маннопроизводных так же, как и в случае галактоуронатов [4]. В этих условиях интенсивно протекают реакции кластеризации, причем образующиеся ионы $(M+C_2H_5)^+$ способны в дальнейшем элиминировать молекулу метанола. По-видимому, ион $C_2H_5^+$ локализуется на циклическом атоме кислорода, а метоксильная группа отщепляется от гликозидного центра, как это представлено на схеме.



MH^+ -ионы соединений (I)–(VIII) в жестких условиях протолиза последовательно отщепляют заместители от C1 и C3 (наиболее интенсивные пики образующихся ионов приведены в табл. 2; схема). Однако дальнейшее элиминирование заместителя от C4 в отличие от галактоизомеров либо в значительной мере снижено (для (II)–(IV)), либо подавлено (для (V)–(VIII)). Так, в ХИМ-спектрах соединений (V)–(VIII) пики ионов A_3 практически отсутствуют.

Интенсивности основных пиков в ХИМ-спектрах маннозидуронатов (I)–(VIII)
(в среде изобутана)

Ион	m/z	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)
$[M + C_3H_3]^+$	261	2,24							
	275		3	3,4	2,18				
	289						2,7	2,8	1,25
	303								
MH^+	223	42,5							
	237		55	48,7	17,8				
	251					11,1	67,5	26,2	32
	265								
$[MH - MeOH]^+$	191	100							
	205		100	100	100				
	219					100	100	100	
	233								100
$[MH - MeOH - H_2O]$	187		13,4						
	201					1,67	10	11,2	
$[MH - 2MeOH]^+$	159	47,35							
	173		35,25						
	187					17		1,95	
	201								24
k_g/k_m		1,0	1,8	2,4	0,2	0,6	0,6	0,7	0,4

* k_g, k_m — константы скоростей распада MH^+ -ионов соответственно галакто- и маннопиранозидуронатов.

Гликозильные ионы могут элиминировать заместитель и от C4 (но не от C2) и по положению и соотношению пиков ионов A_2 и A_4 можно определять характер заместителей в этих положениях, поскольку вероятность образования фрагментов A_2 значительно выше, чем A_4 .

Следует отметить и интенсивное элиминирование маннозидуронатами молекулы метанола из метоксикарбонильной группы, о чем свидетельствует высокая вероятность образования ионов $(MH - MeOH - MeOH)^+$ из MH^+ -ионов (для (I) и (II)). Аналогичные процессы в случае галактозидуронатов выражены очень слабо [1].

Таким образом, наличие в ХИМ-спектрах исследованных соединений пиков MH^+ - и кластер-ионов позволяет надежно определять их молекулярную массу и количество метоксильных групп в молекуле. Характер распада MH^+ -ионов дает возможность надежно распознавать изомеры (II)–(IV) и (V)–(VII). Так, максимальный пик с m/z 173 (A_3) наблюдается только в масс-спектре моноэфира (II), в то время как соответствующие изомеры (III) и (IV) различаются соотношением интенсивностей пиков ионов с m/z 173 и 187. В ХИМ-спектре соединения (III) интенсивнее первый пик (соотношение $I_{173}/I_{187}=2,72$), а в ХИМ-спектре соединения (IV) — второй (соотношение $I_{173}/I_{187}=0,5$).

Такая фрагментация является еще одним свидетельством более преимущественного элиминирования заместителя при C3 по сравнению с заместителем при C4 в гликозильном ионе.

В идентификации изомеров (II)–(IV) оказывают также существенную помощь фрагменты A_3 : пики с m/z 169 характерны только для соединения (II), а с m/z 155 — для эфиров (III) и (IV). Довольно просто распознаются и ХИМ-спектры изомеров (V)–(VII). Так, в спектрах соединений (V) и (VII) присутствуют пики ионов с m/z 201, соответствующих элиминированию воды из гликозильного иона либо от C3, либо от C4, в то время как в спектре (VI) их нет, а гидроксильная группа при C2 прочно связана с молекулой. Различить же спектры соединений (V) и (VII) можно по соотношениям интенсивностей пиков ионов A_2 и A_4 аналогично тому, как это было показано для соединений (III) и (IV). Так, более интенсивный пик иона с m/z 201 у соединения (VII) указывает на присутствие OH-группы

Интенсивности основных пиков ионов в ХИМ-спектрах маннозидуронатов (I)–(VIII)
(в среде метана)

Ион	<i>m/z</i>	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)
$[M + C_3H_5]^+$ $[M + C_2H_5]^+$	291					0,8	0,9	0,9	
	251	3,8							
	265		2,4	2,5	4,3				
	279					2,8	6,6	4,0	
$[M + C_2H_5 - MeOH]^+$	293								7,5
	219	3,0							
	233		1,9	2,8	1,8				
	247					2,7		1,7	
MH^+	261								3,2
	223	2,9							
	237		2,1	2,3	2,2				
	251					1,6	2,8	1,8	
$[M - H]^+$	265								1,9
	221	2,6							
	235		1,2	2,1	3,6				
	249					3,2	5,6	4,0	
A_1^+	263								6,3
	191	100							
	205		27	100	100				
	219					100	100	50	
A_2^+	233								30,6
	173	30,5		24					
	187		53,5		51	49	87		
	201							100	100
A_3^+	155	3,5		5,0	10,5				
	169		4,0						
A_4^+	173	30,5			27				
	187		53,5	8,8			87	26	
	201					11,7			100
A_5^+	159	80,6							
	173		100						
B^+	163	4,0							
	177			12	8				
	191					3,2	15	4,6	
$[B - H_2O]^+$	145	5,8							
	159		2,9	17,2	4,6				
$[B - MeOH]^+$	131	4,5							
	145		5,2	6,5	22,6				
	159					6,8	12	5,5	

при С3, а пониженная интенсивность этого пика в спектре (V) свидетельствует о положении гидроксила при С4.

В ХИМ-спектре исследованных соединений, как правило, присутствуют пики ионов серии Б, свидетельствующие о наличии метоксикарбонильной группы в молекуле. Однако такое направление распада для манноуронатов проявляется в меньшей мере, чем у соответствующих галактоуронатов. Возможно, это связано с более значительным снижением стерического напряжения в галактопроизводных при образовании ионов серии Б за счет уплотнения цикла.

Экспериментальная часть

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

Синтез метиловых эфиров метил(метил- α -D-маннопиранозид)уроната описан в работах [5, 6].

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Каденцев В. И., Поделько А. Я., Чижов О. С., Шостаковский С. М., Воропаева Т. К., Кузнецова М. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 9, с. 2015-2021.
3. Edward J. T. Chem. Ind., 1955, p. 1102.
4. Meot-Ner M. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, № 15, p. 4906-4911.
5. Гришковец В. И., Земляков А. Е., Чирва В. Я. Химия природ. соедин., 1983, № 4, с. 429-431.
6. Гришковец В. И., Земляков А. Е., Чирва В. Я. Химия природ. соедин., 1983, № 5, с. 555-558.

Поступила в редакцию
25.VII.1985

BEHAVIOR OF METHYL(METHYL-O-METHYL- α -D-MANNOPYRANOSIDE)URONATES UNDER HARSH AND MILD GASE-PHASE PROTOLYSIS

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

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

Harsh and mild gase-phase protolysis of methyl(methyl-O-methyl- α -D-mannopyranoside)uronates has been studied. It was shown that their behavior depends on methoxyl groups location in pyranose ring. The main pattern of cleavage under the harsh protolysis conditions involved a consecutive elimination of substituents from C1 and C3 or C1 and C4 carbon atoms, thus making possible a reliable identification of these compounds.