



УДК 547.455.624'29'261:543.51

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ МЕТИЛ(МЕТИЛ- α - -D-МАННОПИРАНОЗИД)УРОНАТА

Гришкова В. И., Земляков А. Е., Чирва В. Я.

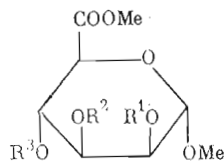
Симферопольский государственный университет им. М. В. Фрунзе

Изучена масс-спектрометрическая фрагментация ацетатов метиловых эфиров метил(метил- α -D-маннопиранозид)уроната при ионизации электронным ударом с энергией 70 эВ. Показано, что характер распада позволяет определить положение O-метиловых групп в этих соединениях. Полученные данные могут быть использованы для идентификации продуктов метанолиза перметилированных олиго- и полисахаридов, содержащих D-маннуроновую кислоту.

Масс-спектрометрия имеет большое значение в структурных исследованиях углеводов [1, 2]. Сравнительно недавно стали изучаться масс-спектры различных производных уроновых кислот [3–9] ввиду важности этих соединений при определении структуры кислых олиго- и полисахаридов. В частности, была показана возможность масс-спектрометрической идентификации ацетатов метиловых эфиров метил(метил- α -D-глюко- и галактопиранозид)уронатов [10].

Изучение фрагментации ацетатов метиловых эфиров метил(метил- α -D-маннопиранозид)уроната представляет интерес в связи с тем, что эти соединения образуются при метанолизе и последующем ацетилировании перметилированных биополимеров, содержащих D-маннуроновую кислоту. Кроме того, подобные соединения хорошо разделяются методом ГЖХ [11], что позволяет использовать хроматомасс-спектрометрию при анализе сложных смесей.

В настоящей работе описываются масс-спектры метил(метил-O-ацетил-O-метил- α -D-маннопиранозид)уронатов (I)–(VIII), полученные при ионизации электронным ударом.



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

Масс-спектры соединений (I)–(VIII) представлены в табл. 1. Фрагментация этих соединений ввиду присутствия метильных и ацетильных групп довольно сложна, так как их элиминирование дает множество типов ионов (от A до K [2, 7]), возникающих в результате вторичных и более глубоких процессов распада. Интерпретация большинства ионов приведена в табл. 2.

Отметим некоторые особенности масс-спектров рассматриваемых соединений. Так, масс-спектр метил(метил-2,3,4-три-O-ацетил- α -D-маннопиранозид)уроната (I) отличается наличием интенсивных пиков ионов с m/z 317 (A_1) и 127 (E_1), а также пиков ионов с m/z 391 ($[M+43]^+$) и 349 ($[M+1]^+$).

Для спектра метил(метил-3,4-ди-O-ацетил-2-O-метил- α -D-маннопиранозид)уроната (II) характерны интенсивные пики ионов с m/z 158 ($[M-120-42]^+$) и 128 ($[M-120-42-30]^+$), а также пик с m/z 88 (H_1), не проявляющийся в 3-O- и 4-O-метиловых эфирах.

В масс-спектре метил(метил-2,4-ди-O-ацетил-3-O-метил- α -D-маннопи-

Масс-спектры метил(метил-О-ацетил-О-метил- α -D-маннопиранозид)уронатов (I)–(VIII)
 Приведена интенсивность пиков в процентах от суммарного ионного тока (А) и от
 интенсивности максимального пика (Б)

m/z	(I)		(II)		(III)		(IV)		(V)		(VI)		(VII)		(VIII)	
	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б
53			0,9	14			0,7	12	1,2	17	1,1	10	1,0	16		
54			0,8	12					0,9	13			0,8	13	1,3	11
55	1,4	15	2,8	44	1,4	17	2,1	36	2,5	35	2,0	19	2,3	40	3,7	31
56			0,9	14					0,9	13	0,7	6	1,0	17	1,3	11
57	0,7	8	1,4	21	0,7	9	1,1	19	1,5	22	1,1	10	1,7	30	2,5	21
58			1,7	27	0,8	11	1,0	17	2,3	32	0,9	8	1,5	25	1,7	14
59	2,9	32	4,2	64	3,3	42	3,5	59	4,5	64	4,3	40	3,6	62	6,0	50
61			0,8	13					0,7	10						
68									0,7	10					0,7	6
69			1,0	16	1,3	16	1,0	16	2,1	29	0,9	8	1,6	28	2,2	18
70			8,0	13	0,7	9			1,1	15			0,8	13		
71	2,0	22	2,8	44	2,9	36	2,8	48	3,1	43	1,9	18	2,7	47	2,3	19
72			3,5	54	1,0	13	1,0	16	2,6	36	1,0	9	1,6	28	1,5	13
73	0,9	10	3,3	51	3,0	32	2,3	39	6,1	86	5,0	46	4,4	75	8,7	72
74	2,5	27	6,5	100	7,8	98	5,9	100	4,8	67	10,9	100	5,9	100	4,3	36
75	1,4	15	1,3	19	7,9	100	3,5	60	7,1	99	7,8	72	5,8	98	7,7	64
76									0,9	13			0,9	15		
83	1,7	19	1,1	17			1,0	17			1,2	12				
84	1,0	11	1,0	15	0,7	9	1,7	28	0,8	11	1,1	10	1,7	29	0,8	7
85	2,2	25	2,2	34	2,9	36	5,9	100	3,5	49	7,5	67	5,5	93	6,8	57
86	0,7	8	1,2	18			2,1	35	2,3	32	1,0	9	2,1	35	1,3	11
87	1,9	21	4,9	75	2,1	27	5,7	97	6,0	84	3,2	29	4,8	82	3,3	28
88			4,0	55					7,1	100	6,0	55	4,6	78	12,0	100
89									1,1	15	1,4	13	2,2	37	4,2	35
91											0,9	8				
97	0,7	8														
98	1,2	13	1,2	18	1,0	13	1,5	25	0,8	11	1,1	10	0,8	14	0,7	6
99	2,0	23	3,1	47	1,7	21	4,5	75	1,6	22	1,8	17	2,0	33	1,1	8
100			1,7	26	1,1	14	1,2	20	1,4	20	1,9	18	1,5	25	3,7	31
101			1,5	23	4,1	52	1,3	22	5,3	75	10,2	94	5,4	92	12,0	100
102	1,7	19	2,2	33	1,1	14	2,4	40	1,6	22	0,7	6	0,8	14	2,0	17
104							1,2	20								
105													1,5	25		
111									0,9	13					0,7	6
113	0,8	9			0,7	9	1,2	20			1,0	9	0,9	15	0,7	6
114	0,7	8					0,7	12								
115	4,4	49	1,3	20	2,9	36	1,8	30			1,4	13	1,6	28		
116	3,4	38	5,3	81	3,2	40	3,9	66	0,7	10	6,8	63	5,1	87		
117					1,8	22	5,4	91	1,0	14	5,0	46	3,9	66	0,8	7
126	2,0	22	2,2	34	1,2	15	0,7	12								
127	9,0	100	5,1	78	3,6	46	4,0	67	1,5	22			1,7	29		
128	0,8	9	4,6	70	1,6	20	1,7	28	1,9	27			1,3	23		
129			4,0	62	5,6	70	5,8	98	6,3	89	1,4	13	5,2	89		
130					1,9	23	1,1	19	1,0	14	0,8	7	2,1	36		
131															0,8	7
141			1,3	20	2,9	36	1,3	22	1,7	24	3,2	29	1,3	23	1,5	13
142									0,8	11						
143	1,0	11														
144	2,2	25			1,2	15										
154	0,8	9														
155	4,9	55			2,9	36	0,8	13								
156	1,5	17			1,4	17										
157	4,8	53	1,6	25	1,6	20										
158	1,2	13	5,6	85	1,4	17	1,0	16	1,1	16						
159			1,0	16	1,1	14	1,5	26	1,1	15	0,7	6	1,4	24		
160													0,9	15		
161									0,9	13			0,9	15		
168	1,0	11														
169	6,1	68	4,0	62	1,7	21	4,0	67	2,3	35						
172							1,0	17					0,8	7		
173													1,7	16		
186	2,7	30					0,7	12							0,7	6
187	1,2	13	1,3	19	1,1	14	2,6	45			0,7	6	1,9	32		
188							0,8	13								

m/z	(I)		(II)		(III)		(IV)		(V)		(VI)		(VII)		(VIII)	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
188							0,8	13								
196	1,0	11														
197	5,7	63			2,4	30										
200			1,5	22	0,9	12							0,8	13		
201			2,6	39	1,4	17	1,1	19	3,1	43	0,7	6			1,8	15
204									0,9	12						
215	0,8	9														
228	1,4	16					1,3	22								
229	1,8	20	0,7	11			1,9	33					0,8	14		
233													0,8	13		
257	1,1	12			1,2	15										
261					1,7	21							1,0	17		
288					0,9	12										
289	1,4	15	1,5	23	5,7	72	1,4	24								
290					0,7	9										
316	1,5	17														
317	8,2	91														
318	0,8	9														
321					2,1	27										
349	1,9	21														
391	0,8	9														

ранозид)уроната (III) присутствует интенсивный пик иона с m/z 289 (A_1), а также фрагменты с m/z 197 (A_3), 155 (A_4), обнаруживающиеся, кроме того, только в соединении (I), и пик иона с m/z 321 ($[M+1]^+$). Пики ионов с m/z 101 (F_1) и 75 (J_1) имеют повышенную интенсивность в сравнении с масс-спектрами соединений (II) и (IV), а пик с m/z 169 (E_3), напротив, пониженную.

Фрагментация метил(метил-2,3-ди-О-ацетил-4-О-метил- α -D-маннопиранозид)уроната (IV) в отличие от фрагментации других моно-О-метиловых эфиров характеризуется ионами с m/z 117, 85 (K_2), 187 (B_1-45), 229 (E_1-32) и отсутствием фрагмента с m/z 157 (F_1).

Для масс-спектра метил(метил-4-О-ацетил-2,3-ди-О-метил- α -D-маннопиранозид)уроната (V) характерны интенсивные пики ионов с m/z 129 (F_1), 88 (H_1), 87 (F_2). В отличие от других ди-О-метиловых эфиров это соединение имеет в спектре ион с m/z 169 (A_3, E_3); ион с m/z 116 (K_1) практически не проявляется.

В отличие от других ди-О-метилпроизводных метил(метил-3-О-ацетил-2,4-ди-О-метил- α -D-маннопиранозид)уронат (VI) имеет в масс-спектре интенсивные пики ионов с m/z 101 (F_1), 74 ($[MeO-CH=CHOH]^+$) и пик с m/z 116 (H_1, K_1), проявляющийся в значительной степени и в соединении (VII). По сравнению со спектрами соединений (V) и (VII) в масс-спектре метилуроната (VI) повышена интенсивность пиков ионов с m/z 173 (E_2), 141 (E_3) и понижена для пиков ионов с m/z 129 (F_1).

В масс-спектре метил(метил-2-О-ацетил-3,4-ди-О-метил- α -D-маннопиранозид)уроната (VII) отмечаются интенсивные пики ионов с m/z 129 (F_1), 101 (F_1), 87 (F_2), 85 (K_2), 75 (J_1) и 74 ($[MeO-CH=CHOH]^+$). Масс-спектр метилуроната (VII) отличается от спектра изомерного соединения (V) отсутствием интенсивного пика с m/z 116 (H_1, K_1), а от спектра соединения (VI) — отсутствием пика с m/z 129 (F_1).

Фрагментация метил(метил-2,3,4-три-О-метил- α -D-маннопиранозид)уроната (VIII) характеризуется интенсивными пиками ионов с m/z 101 (F_1), 88 (H_1), 75 (J_1), 73 (H_2). В отличие от масс-спектров соединений (II)–(VII) в спектре уроната (VIII) отсутствуют пики ионов с m/z 129, а в отличие от спектров соединений (I)–(VII) — пики ионов с m/z 116.

Отмеченные выше закономерности могут быть объяснены с точки зрения общих принципов фрагментации моносахаридов по типам А–К [2, 7]. Наиболее информативны ионы серий F, H, J, K.

Интерпретация пиков ионов в масс-спектрах метил(метил-О-ацетил-О-метил- α -D-маннопиранозид) уронатовИнтенсивность J приведена в процентах от суммарного ионного тока

Ион *	m/z J		m/z J			m/z J			m/z J		
	(I)	(II) (III)	(II)	(III)	(IV)	(V) (VI)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)	(IX)
$[M+43]^+$	394	0,8									
$[M+1]^+$	349	1,9	321	2,1							
A_1	317	8,2	289	1,5	5,7	1,4	261		1,0		
A_2 (A_1-60)	257	1,1	229	0,7		1,9	201	3,1	0,7		
(A_1-32)			257		1,2		229		0,8	201	1,8
A_3	197	5,7	197		2,4						
			169	4,0	1,7	4,0	169	2,5			
A_4	155	4,9	155		2,9	0,8					
B_1							204	0,9			
B_2 (B_1-31)	229	1,8	201	2,6	1,4	1,1	173		1,7	145	1,3
(B_1-45)	215	0,8	187	1,3	1,1	2,6	159	1,1	0,7	131	0,8
E_1	289	1,4	261		1,7		233		0,8		
E_2 (E_1-60)	229	1,8	201	2,6	1,4	1,1	173		1,7		
(E_1-32)			229	0,7		1,9	201	3,1	0,7		
E_3	169	6,1	169	4,0	1,7	4,0	169	2,5		173	0,7
			141	1,3	2,9	1,3	141	1,7	3,2	1,3	144
E_4	127	9,0	127	5,1	3,6	4,0	127	1,5		1,7	
							111	0,9			111
F_1	157	4,8	157	1,6	1,6						
			129	4,0	5,6	5,8	129	6,3	1,4	5,2	
			101	1,5	4,1	1,3	101	5,3	10,2	5,4	101
F_2			87	4,9	2,1	5,7	87	6,0	3,2	4,8	
J_1			75	1,3	7,9	3,5	75	7,1	7,8	5,8	75
H_1	116		116	5,3	3,2	3,9	116	0,7	6,8	5,1	7,7
			88	4,0			88	7,1	6,0	4,6	88
H_2			101	1,5	4,1	1,3	101	5,3	10,2	5,4	12,0
			73	3,3	3,0	2,3	73	6,1		4,4	73
$[M-120]^+$	228	1,4	200	1,5	0,9						
$[M-120-42]^+$	186	2,7	158	5,6	1,4	1,0					
$[M-120-42-30]^+$	156	1,2	128	4,6	1,6	1,7					
K_1	144	2,2	144		1,2						
			116	5,3	3,2	3,9	116	0,7	6,8	5,1	
K_2			85	2,2	2,9	5,9	85	3,5	7,5	5,5	85
$[O=O=OMe]^+$	59	2,9	59	4,2	3,3	3,5	59	4,5	4,3	3,6	59
$[MeO-CH=CH-OH]^+$	74	2,5	74	6,5	7,8	5,9	74	4,8	10,9	5,9	74

* Обозначение ионов дано по работам [2, 7].

Так, ион F_1^2 , дающий наибольший вклад в интенсивность пика при m/z 129 ($AcO-\overset{2}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H-\overset{+}{OMe}$), возникает при наличии метильных групп в положениях 2, 3 или 3, 4. Для 2,4-ди-О-метилового эфира возможно лишь образование иона F_1^2 с m/z 101 ($Me-\overset{2}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{+}{C}H-\overset{+}{OMe}$). Ион с m/z 116 образуется в случае 2,4- и 3,4-ди-О-метилпроизводных и представлен соответственно изомерными структурами H_1^2 ($[MeO-\overset{2}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{+}{O}Ac]^+$), H_1^3 ($[MeO-\overset{4}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{+}{O}Ac]^+$), K_1 ($[MeO-\overset{5}{CO}-\overset{+}{C}H=\overset{4}{C}H-\overset{+}{OMe}]^+$) и H_1^4 ($[MeO-\overset{1}{C}H=\overset{2}{C}H-\overset{+}{O}Ac]^+$), H_1^2 , K_1 , что хорошо согласуется с относительным вкладом каждой структуры в интенсивность пика этого иона [1, 7]. Интенсивный пик иона H_1 с m/z 88, наблюдаемый в спектре 2-О-метилового эфира, возникает за счет изомерной структуры H_1^1 ($[MeO-\overset{1}{C}H=\overset{2}{C}H-\overset{+}{OMe}]^+$). Более высокую интенсивность пика этого иона в случае 2,3-ди-О-метилового эфира по сравнению с другими ди-О-метильными эфирами можно объяснить вкладом более предпочтительных структур H_1^1 и H_1^2 а пониженную, в случае 3,4-ди-О-метило-

вого эфира, — реализацией только структуры H_1^3 , вклад которой в суммарную интенсивность пика H_1 минимален. Структура иона K_2 ($[O \equiv C - \overset{5}{C}H = \overset{4}{C}H - OMe]^+$) с m/z 85 определяет его высокую интенсивность в масс-спектрах 4-О-, 2,4-, 3,4-ди-О- и 2,3,4-три-О-метилового эфиров. Повышенная интенсивность пика иона J_1 с m/z 75 в спектре 3-О-метилового эфира объясняется его существованием главным образом в виде R^2

изомерного иона J_1^2 ($[MeO - CH - OMe]^+$), вклад которого в суммарную интенсивность пика иона J_1 максимален.

Кроме того, степень интенсивности ряда пиков ионов серий *A* и *E* можно объяснить, исходя из предпочтительности элиминирования уксусной кислоты по сравнению с метанолом, а также из первоочередного элиминирования заместителя у С-3 [4].

Сравнивая масс-спектры соединения (VI) и соответствующего галактоаналога [10], необходимо отметить значительные различия в интенсивности пиков ряда ионов, что, очевидно, связано со стереохимическими особенностями молекул. Это позволяет относить метилового эфиры по их масс-спектрам к ряду маннуронової или галактуронової кислоты.

Экспериментальная часть

Масс-спектры соединений (I) — (VIII) получены на масс-спектрометре Varian MAT-44-S (США); энергия ионизирующих электронов 74 эВ; температура системы напуска 100–160° С, камеры ионизации 180° С. Интенсивности пиков ионов (табл. 1) выражены в процентах от общей ионизации суммарного ионного тока (%) и в процентах от интенсивности максимального пика. В суммирование не включались ионы с m/z 60, 103, 145, образующиеся при элиминировании уксусной кислоты и кетена [12], и ионы с интенсивностью менее 0,7% Σ .

Авторы искренне признательны Б. В. Розынову (ИГХ им. М. М. Шемякина АН СССР) за техническую помощь в съемке масс-спектров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kochetkov N. K., Chizhov O. S. *And. Carbohydr. Chem.*, 1966, v. 21, p. 39–93.
2. Kochetkov N. K., Chizhov O. S. *Tetrahedron*, 1965, v. 21, № 8, p. 2029–2047.
3. Kovacik V., Bauer S. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1969, v. 34, № 1, p. 326–330.
4. Kovacik V., Bauer S., Sipos P. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1969, v. 34, № 8, p. 2409–2416.
5. Kovacik V., Bauer S., Rosik J., Kovac P. *Carbohydr. Res.*, 1968, v. 8, № 3, p. 282–290.
6. Kovacik V., Bauer S., Rosik J. *Carbohydr. Res.*, 1968, v. 8, № 3, p. 291–294.
7. Kovacik V., Kovac P. *Org. Mass Spectrom.*, 1974, v. 9, № 2, p. 172–180.
8. Kovacik V., Kovac P. *Carbohydr. Res.*, 1974, v. 38, № 1, p. 25–34.
9. Kovacik V., Kovac P. *Org. Mass Spectrom.*, 1975, v. 10, № 5, p. 376–383.
10. Kovacik V., Mihalov V., Kovac P. *Carbohydr. Res.*, 1977, v. 54, № 1, p. 23–31.
11. Anderie D., Kovac P. *J. Chromatogr.*, 1974, v. 91, № 2, p. 463–467.
12. Jongh D. C. De, Biemann K. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, v. 85, № 15, p. 2289–2294.

Поступила в редакцию
6.IX.1982

После доработки
29.XII.1982

MASS-SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF METHYL (METHYL-O-METHYL- α -D-MANNOPYRANOSIDE)URONATES

GRISHKOVETS V. I., ZEMLYAKOV A. E., CHIRVA V. Ya.

M. V. Frunze State University, Simferopol

Electron impact (70 eV) mass-spectrometric fragmentation of methyl (methyl-O-acetyl-O-methyl- α -D-mannopyranoside)uronates has been studied. The pattern of electron impact cleavage allows a clearcut detection of the O-methyl group location in these compounds. The data obtained may be useful for identification of methanolysis products of permethylated oligo- and polysaccharides containing D-mannuronic acid.