

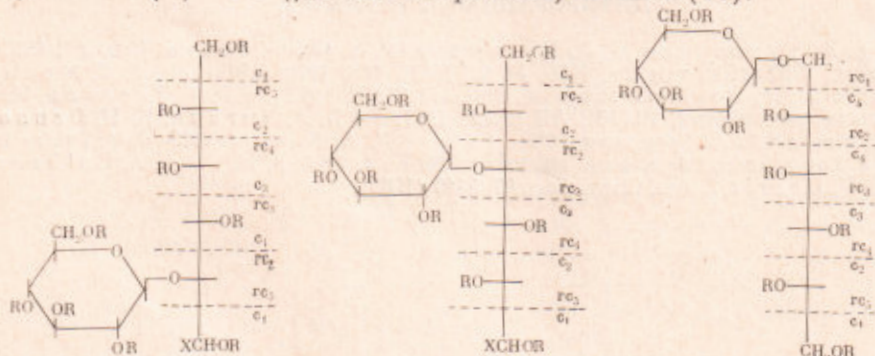
О. С. ЧИЖОВ, Н. Н. МАЛЫШЕВА, В. И. КАДЕНЦЕВ,  
член-корреспондент АН СССР Н. К. КОЧЕТКОВ

МАСС-СПЕКТРЫ ПРОИЗВОДНЫХ ГЛИКОЗИЛПОЛИОЛОВ

Предыдущими работами нашей лаборатории (<sup>1-3</sup>) и других исследователей (<sup>4</sup>) было показано, что масс-спектрометрический метод успешно применяется для установления строения олигосахаридов. Однако из этих данных следовало, что масс-спектры самих олигосахаридов не во всех случаях дают совершенно однозначный ответ на некоторые вопросы. Так, например, масс-спектры изомерных дисахаридов с 1→2- и 1→4-связью между моносахаридными единицами отличаются только относительной интенсивностью некоторых пиков (<sup>2, 3</sup>) или наличием лишь одного дополнительного малоинтенсивного пика (<sup>4</sup>), что, в общем, иногда недостаточно для четкого решения вопроса.

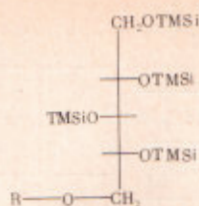
В связи с этим казалось целесообразным использовать для установления строения олигосахаридов масс-спектры их восстановленных производных — гликозилполиолов, которые, как это можно было ожидать на основании изучения спектров производных полиолов (<sup>5, 6</sup>), должны отличаться более простым типом фрагментации и в то же время обнаруживать более ясные различия в случае соединений изомерного строения. Для получения масс-спектров гликозилполиолов необходимо предварительно превратить в летучие производные: обычно для этой цели употребляются метиловые или триметилсилиловые эфиры; первые могут быть легко получены по методу Хакомори (<sup>7</sup>), вторые по методу Свилаи (<sup>8</sup>). Преимуществом первых является их более простая фрагментация и более низкий молекулярный вес, тогда как приготовление вторых требует меньше времени и проще в экспериментальном отношении. Поэтому нами были изучены оба типа производных.

Были сняты масс-спектры полных метиловых эфиров 2-O-(β-D-глюкопиранозил)-D-сорбита (Ia), 4-O-(α-D-глюкопиранозил)-D-сорбита (IIa), их 1-α-аналогов (Iб, IIб), 6-O-(β-D-глюкопиранозил)-D-сорбита (IIIa), а также триметилсилиловых эфиров этих же трех соединений (Iв, IIв, IIIв) и 1-O-(α-L-арабониранозил)-ксилита (IV), 1-O-(α-L-рамнопиранозил)-ксилита (V) и 1-O-(β-D-глюкопиранозил)-ксилита (VI).



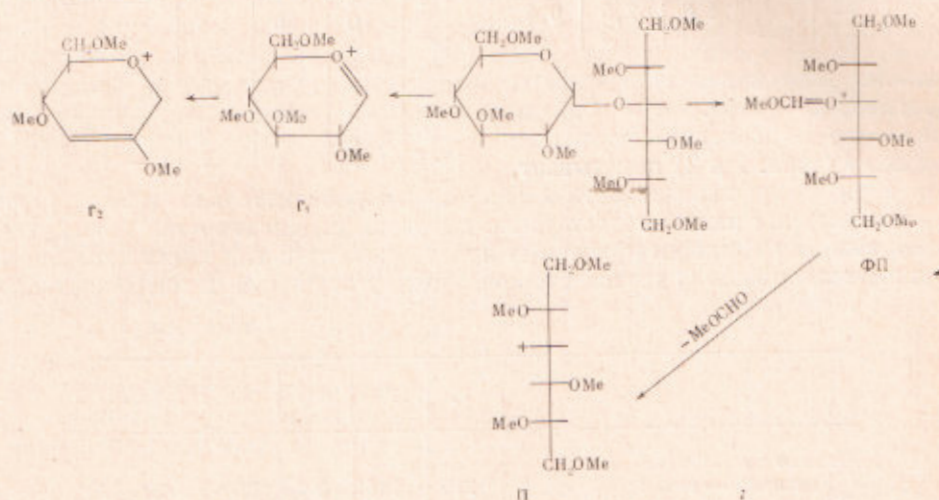
- Ia. R = Me, x = H    IIa. R = Me, x = H    IIIa. R = Me  
 б. R = Me, x = D    б. R = Me, x = D    б. R = TMSi  
 в. R = TMSi, x = H    в. R = TMSi, x = H





IV R = TMSi —  $\alpha$ -L-Ar  
 V R = TMSi —  $\alpha$ -L-Rh  
 VI R = TMSi —  $\beta$ -D-gl.

Масс-спектры метиловых эфиров гликозилполиолов представлены в табл. 1, а масс-спектры триметилсилиловых эфиров в табл. 2. Как видно из рассмотрения масс-спектров, метиловые и триметилсилиловые эфиры показывают сходную картину фрагментации. Для обоих классов соединений наиболее интенсивные пики принадлежат гликозильным фрагментам ( $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$ ), перегруппировочному фрагменту (ФП) и образующемуся при его распаде полиольному фрагменту (П). Пути образования этих ионов показаны ниже на примере соединения IIIa.



Структуры этих ионов приняты по аналогии со спектрами дисахаридов (<sup>1-3</sup>). Наличие этих фрагментов позволяет однозначно определить природу сахарного остатка и полиольной части, а отсюда и последовательность моносахаридных остатков в исходном дисахариде, как это видно из табл. 3.

Другие пики в области высоких масс по аналогии с изученными ранее производными полиолов (<sup>5, 6</sup>) должны принадлежать первичным фрагментам, образующимся в результате разрыва С—С-связей в полиольной части молекулы, как это указано на формулах (I—III), и фрагментам, образующимся из них в результате отщепления R—ОН.

Действительно, в масс-спектрах наблюдаются пики, отвечающие почти всем указанным разрывам. На основании этого для каждого типа соединений (с 1→2-, 1→4- или 1→6-связью) \* можно было бы ожидать

\* Случаи 1→1, 1→3 и 1→5 связей, в силу симметричности структуры и неразличности масс-спектров диастереомеров, равносильны рассмотренным 1→6, 1→4 и 1→2 соответственно.



Таблица 1

Масс-спектры метилированных  
гликозилполиолов

m/e	Относительная интенсивность, %				
	Ia	IIa	Iб	IIб	IIIa
133	24	15	20	6	35
134	—	—	10	12	—
145	54	41	44	13	58
177	14	1	10	11	26
187	100	100	100	100	100
219	22	22	16	17	44
221	—	—	—	—	7
235	307	53	16	4	194
236	—	—	204	41	—
249	—	—	—	—	5
295	8	19	9	3	116
298	—	—	105	32	—
305	11	2	14	3	10
337	7	0,7	7	0,5	15
338	—	—	6	0,8	—
381	42	3	11	3	0,6
382	—	—	122	3	—
425	—	3	1,0	2,5	0,4
426	—	—	—	3	—

наличия ряда характеристических фрагментов (табл. 4). Однако сравнение с экспериментальными данными (табл. 1 и 2) показывает,

что хотя часть характеристических пиков действительно присутствует в спектрах, они имеют недостаточно высокую интенсивность, чтобы служить вполне надежным критерием присутствия того или иного типа связи в гликозилполиоле. С другой стороны, между изученными масс-спектрами

Таблица 2

Масс-спектры ТМС-производных  
гликозилполиолов

m/e	Относительная интенсивность, %					
	Iв	IIв	IIIб	IV	V	VI
259	8	—	5	41	4	4
273	10	88	5	1	27	5
305	25	22	21	34	7	14
307	31	17	100	63	46	39
319	85	57	92	58	19	32
334	13	30	9	10	—	6
333	—	—	—	9	15	26
345	38	84	11	2	—	4
349	—	—	—	35	—	—
361	100	100	46	—	—	90
363	19	23	9	—	78	19
409	4	10	4	3	2	13
421	5	11	1	4	—	2
423	—	—	—	100	100	100
435	6	2	4	—	—	—
451	25	68	4	—	—	5
481	4	4	2	5	—	—
511	4	3	3	—	—	—
525	50	30	8	—	—	—
541	—	—	—	7	4	6
583	—	—	0,6	13	—	6
595	3	5	—	0,5	—	3
643	3	16	2	—	—	—
685	2	3	2	—	0,3	6
787	2	1	1	—	0,2	1

Таблица 3

	Г <sub>1</sub>	Г <sub>2</sub>	ФП	П	II-РОН
Метиловые эфиры					
Гексозил → гексит	219	187	295	235	203
Триметилсилиловые эфиры					
Гексозил → гексит	451	361	643	525	435
Гексозил → пентит	451	361	541	423	333
Дезоксигексозил → пентит	363	273	541	423	333
Пентозил → пентит	349	259	541	423	333

Таблица 4

Тип связи	Метиловые эфиры				Триметилсилиловые эфиры			
1→6	249	293	177	221	481	583	409	511
1→2	—	293	177	—	—	583	409	—
1→4	—	—	—	—	—	—	—	—

существуют некоторые различия, которые пока не могут быть рационально объяснены. Так, в масс-спектрах IIa и IIб пик m/e 425 (425 и 426 для IIб) в несколько раз интенсивнее, чем для Ia, б и IIIa; в масс-спектре II в пик m/e 685 и 643 также существенно больше, чем в спектрах изомерных соединений Iв и IIIб.



Трудно судить, насколько общий характер носят эти различия и какова их аналитическая ценность. В случае соединений, меченных дейтерием по  $C_1$ , число характеристических фрагментов, как нетрудно видеть, должно увеличиваться, поскольку концы углеродной цепочки в полной части молекулы становятся различными. Так, для соединений Iб и IIб можно было бы ожидать появления различий в спектрах, приведенных ниже:

	$C_3$	$GC_3$	$GC_4$
Iб	133	338	382
IIб	134	337	382, 381

Однако экспериментальные данные показывают, что только в случае фрагмента  $GC_4$  наблюдается предсказанная картина. Двум другим пикам отвечает, по-видимому, более одного фрагмента, в результате чего в масс-спектре Iб наблюдается частичный сдвиг пика  $m/e$  133 к  $m/e$  134, а в спектре IIб, наряду с пиками  $m/e$  134 и 337, появляются пики  $m/e$  133 и 338. Их образование можно объяснить существованием фрагментов изомерных  $C_3$  и  $GC_3$ , структура которых пока не ясна. В целом масс-спектрометрический анализ гликозилполиолов представляет вполне определенный интерес для определения моносахаридной последовательности и типов связи дисахаридов, в том числе для фрагментов полисахаридных цепей. Приведенные в этой статье не вполне объяснимые отклонения, наблюдаемые в изученных масс-спектрах, несколько снижают аналитическую ценность этого подхода. Очевидно, указанный подход равноценен по своему значению разработанному нами ранее прямому масс-спектрометрическому анализу дисахаридов и в зависимости от обстоятельств полезно применять тот или иной способ\*.

#### Экспериментальная часть

Восстановленные  $NaBH_4$  или  $NaBD_4$  дисахариды метилировались по методу Хакомори (<sup>7</sup>). Метилированные гликозилполиолы очищались препаративным делением на силикагелевой пластинке с закрепленным слоем в системе хлороформ — ацетон 4,5 : 2.

Силированные гликозилполиолы были получены по методу Свили (<sup>8</sup>) и очищались перегонкой в вакууме.

Масс-спектры снимались на приборе Mx-1303 с непосредственным вводом образца в ионный источник при 70 эв.

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

Поступило  
4 III 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> О. С. Чижов, Л. А. Полякова, Н. К. Кочетков, ДАН, 158, 685 (1964).  
<sup>2</sup> N. K. Kochetkov, O. S. Chizhov, N. V. Molodtsov, Carbohydrate Res., 4, 273 (1967). <sup>3</sup> N. K. Kochetkov, O. S. Chizhov, N. V. Molodtsov, Tetrahedron, 24, 5587 (1968). <sup>4</sup> D. C. DeJongh, S. D. Hribar et al., J. Am. Chem. Soc., 89, 3364 (1967). <sup>5</sup> Л. С. Головкина, О. С. Чижов, Н. С. Вульфсон, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1945. <sup>6</sup> Л. С. Головкина, Н. С. Вульфсон, О. С. Чижов, ЖОХ, 4, 737 (1968). <sup>7</sup> S. Nakamori, J. Biochem., 55, 205 (1964). <sup>8</sup> C. C. Sweely, R. Bentley et al., J. Am. Chem. Soc., 85, 2497 (1963). <sup>9</sup> J. Karkainen, Carbohydrate Res., 11, 247 (1967).

\* Во время подготовки рукописи настоящей работы к печати появилась статья Керканиен (<sup>9</sup>), в которой приводятся данные масс-спектрометрического анализа ГМС-производных некоторых гликозилполиолов. Автор на основании изученных им примеров делает вывод о преимуществах этого подхода по сравнению с прямым анализом дисахаридов. Приведенный в этой статье материал показывает, что такой вывод едва ли справедлив в целом и имеет лишь частное значение.