

内醚糖的质谱研究*

于建新** 刘育亭

(新疆大学化学系有机化学研究室 乌鲁木齐 830046)

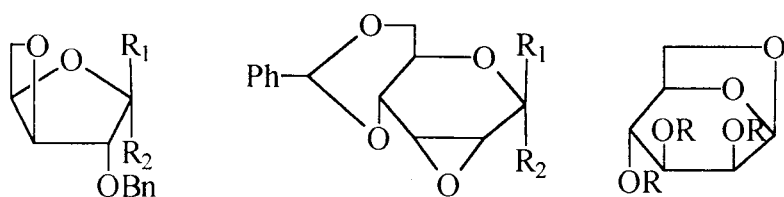
王永富 欧阳荔 董 颖 蔡孟深

(北京医科大学药学院 100083)

[摘要] 文本报道 6 个结构不同的内醚糖在电子轰击质谱中可能的裂解途径, 并经亚稳离子扫描证实了所提出的裂解过程。

关键词: 内醚糖 电子轰击质谱 亚稳离子扫描

内醚糖是一类用途广泛、反应具有多样性的糖类合成中间体, 在去氧糖、氨基糖、硫代糖、氯代糖、支链糖和一些具有免疫活性的多糖以及具有重要生物活性的非糖衍生物的合成中有着广泛而重要的应用^[1~7]。但是, 有关这类化合物质谱的深入研究迄今尚不多见^[8,9]。本文中, 我们将报道仿文献方法合成得到的含有两对差向异构体的 6 个结构不同的内醚糖的电子轰击质谱(EIMS)的分析结果。这 6 个内醚糖分别是 2-O-苄基-3-5-内醚- α 和 β -D-呋喃型木糖甲苷(1~2)、2,3-内醚-4,6-O-异亚苄基- α 和 β -D-吡喃型阿洛糖甲苷(3~4)、1,6-内醚-3,4,6-三-O-乙酰基和苄基- β -D-吡喃型甘露糖(5~6)。其结构式如图 1。



1 $R_1=H, R_2=OMe$

2 $R_1=OMe, R_2=H$

3 $R_1=H, R_2=OMe$

4 $R_1=OMe, R_2=H$

5 $R=Ac$

6 $R=Bn$

图 1 内醚糖 1~6 的结构

我们发现这类化合物在碎裂过程中由于能够发生多种异构化和重排反应, 致使其质谱相当复杂, 并存在很大的差异。

1996-04-08 收

* 国家自然科学基金及新疆大学科学基金资助项目

** 通讯联系人

1 结果与讨论

6个结构不同的内醚糖(1~6)的20eV EIMS结果列于表1。从其质谱图中,我们看到化合物1~6均出现了较低丰度的准分子离子峰 $[M+1]$ 或 $[M+2]$ 。但是,当将电子束能量提高到70eV时,由于碎裂作用加强,1~6在分子离子区均不再出现信号,这一结果表明内醚糖在电子轰击源中稳定性很低。此外,除了全乙酰化保护的内醚糖5外,内醚糖1~4和6均出现了较强丰度的离子峰 m/z 91,表明有苄基或异亚苄基保护的内醚糖1~4和6在裂解过程中都形成有稳定的苄基正离子。对于具有差向异构关系的内醚糖1~2和3~4,其质谱图完全一致,说明差向异构的内醚糖1~2和3~4有着相同的裂解规律。但是,由于端基异构效应所致,两者之间的离子丰度有所不同,表现出同一离子在相对不稳定的 β -异构体中的离子丰度均要大于相对稳定的 α -异构体中的离子丰度。除了上述相同之处外,不同结构内醚糖的质谱表现出完全不同的裂解规律。

表1 内醚糖1~6的EIMS结果

Table 1 Electron impact mass spectral data of anhydro-sugars 1~6

No.	m/z (relative intensity, %)
1	237(8), 205(12), 191(30), 181(20), 175(10), 174(10), 173(90), 164(2), 163(20), 91(100), 92(70), 73(15), 57(10).
2	237(6), 205(10), 191(32), 181(25), 175(15), 174(12), 173(100), 164(5), 163(24), 91(100), 92(80), 73(20), 57(20).
3	266(3), 265(5), 264(28), 263(21), 187(3), 149(4), 148(1), 127(6), 116(7), 115(100), 106(3), 105(18), 91(7), 82(5), 58(16), 45(7).
4	266(2), 265(4), 264(25), 263(18), 187(10), 149(15), 148(3), 127(9), 116(10), 115(100), 106(25), 105(10), 91(18), 82(14), 58(31), 45(12).
5	331(5), 289(4), 271(2), 257(1), 229(10), 215(4), 211(25), 169(22), 158(15), 157(10), 155(10), 145(10), 127(12), 109(14), 113(5), 103(10), 98(35), 81(30), 43(100).
6	433(2), 432(2), 341(70), 254(100), 253(100), 240(60), 235(70), 193(20), 181(45), 163(45), 149(16), 106(40), 105(50), 92(30), 91(100).

从内醚糖1或2的一系列特征碎片离子,我们分析1或2的裂解过程可能经两条途径完成:一是以3,5-内醚环碎裂的裂解,由分子离子失去端基基团MeO后的离子 m/z 205发生内醚环骨架均裂重排,失去 $\cdot\text{CH}_2\cdot$ 生成具有3,4-内醚环的碎片离子 m/z 191,碎片离子 m/z 191再以上述相似的内醚环骨架均裂重排方式失去 $\cdot\text{O}\cdot$ 碎裂成具有二烯结构的碎片离子 m/z 175,碎片离子 m/z 175进一步失去糖呋喃环2-位的氢及2-位苄基的亚甲基氢形成有二烯结构和苯环共同参与的更大、更稳定的共振离子 m/z 173;另一条裂解途径是涉及糖呋喃环均裂的裂解过程,1或2的糖呋喃环 $\text{C}_1\text{-O}$ 、 $\text{C}_2\text{-C}_3$ 间发生均裂生成碎片离子 m/z 164或环状结构碎片离子 m/z 73,碎片离子 m/z 164经

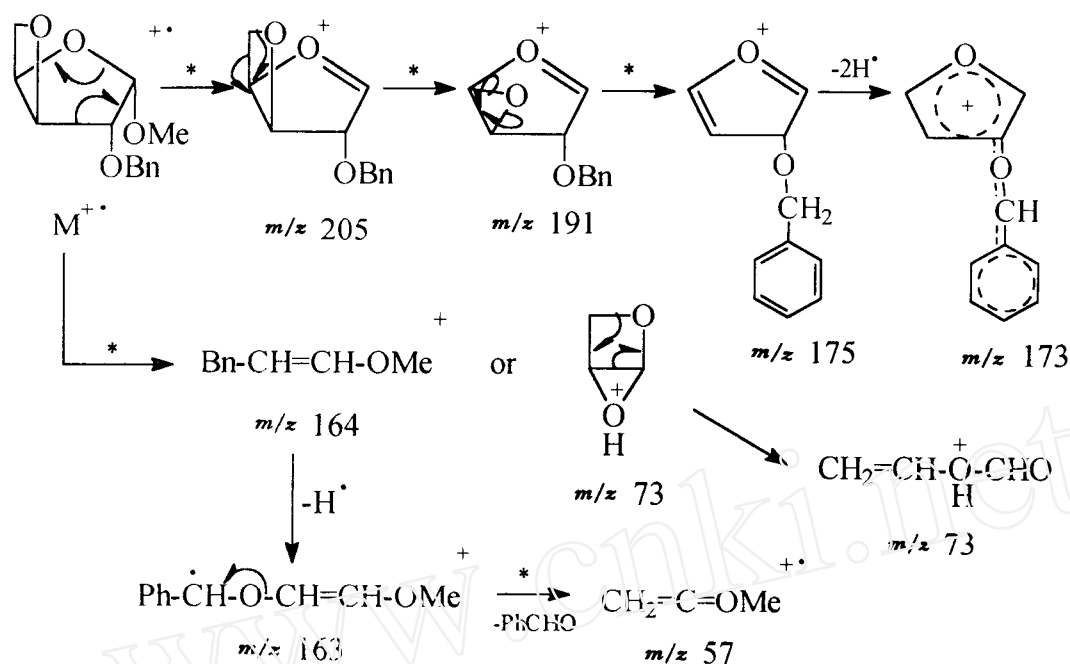


图 2 内醚糖 1 或 2 的裂解过程

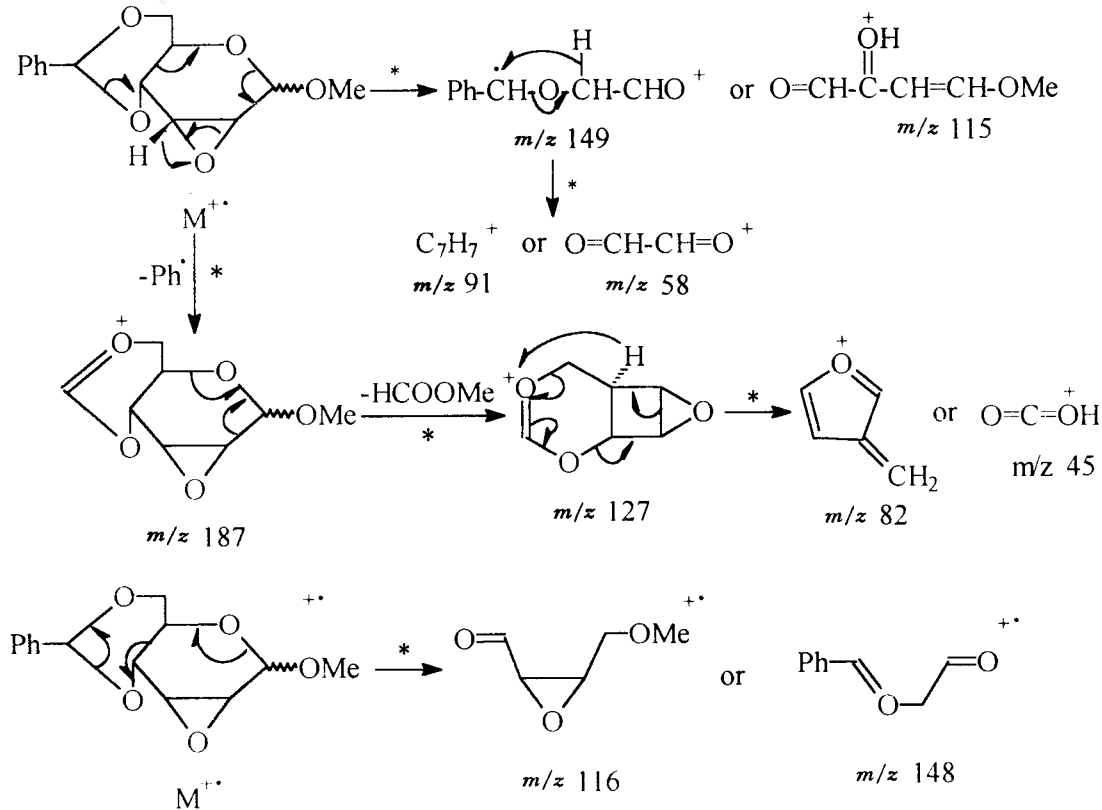


图 3 内醚糖 3 或 4 的裂解过程

失去苄基上的亚甲基氢形成共轭离子 m/z 163 后,失去苯甲醛生成碎片离子 m/z 57,或者碎片离子 m/z 73 由环状结构重排成链状共轭结构。裂解过程参见图 2。

对于 2,3-内醚结构的内醚糖 3 或 4,其最主要的裂解是 4,6-O-异亚苄基环、糖吡喃环和 2,3-内醚环三环共同参与的均裂并伴有氢迁移而产生碎片离子 m/z 149 或基峰离子 m/z 115 的碎裂过程。此外,还有少量的 4,6-O-异亚苄基环和糖吡喃环二环参与发生均裂而生成碎片离子 m/z 148 或 m/z 116 的裂解过程。但是,特别引人注意的是内醚糖 3 或 4 的分子离子峰 $[M]^+$ 失去苄基后所形成的碎片离子 m/z 187 的进一步裂解,我们发现碎片离子 m/z 187 可在其糖呋喃环的 C₅-O 及 C₁-C₂ 之间发生均裂通过失去一分子甲酸甲酯而生成环状的不稳定碎片离子 m/z 127,并进一步经伴有氢迁移的均裂过程产生碎片离子 m/z 82 或 m/z 45。其裂解过程参见图 3。

对比分析内醚糖 5 的质谱,我们发现了一些离子的峰强度存在着差异外,内醚糖 5 的质谱与全乙酰化 D-吡喃型甘露糖(或苷)的质谱裂解规律完全一致,均是通过其准分子离子 $[M+43]^+$ 、 m/z 331 消除乙酸或乙烯酮等已有文献报道的途径^[8,10]产生一系列特征离子。其中,准分子离子 $[M+43]^+$ 、 m/z 331 可能是内醚糖 5 与其在离子源中碎裂所产生的离子 CH_3CO^+ 反应结合而成。但是,当内醚糖 5 的 2,3,4-三-O-乙酰基被苄基取代后,其质谱与内醚糖 5 的质谱裂解规律则迥然不同。

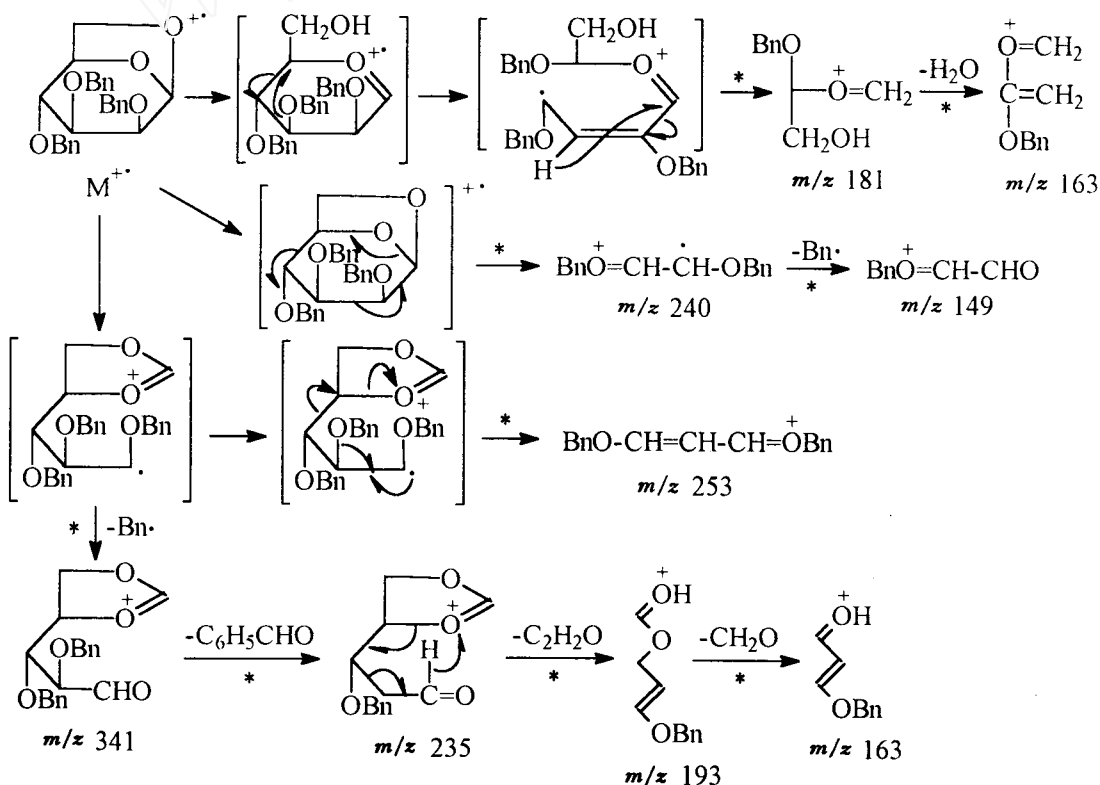


图 4 内醚糖 6 的裂解过程

内醚糖 6 的裂解主要有 4 条途径:一是内醚糖 6 的糖吡喃环均裂开环生成共轭碎片离子 m/z 240 和 m/z 149 的过程;二是糖吡喃环和 1,6-内醚环共同参与并伴有 $\text{BnO} \cdot$ 和 $\text{H} \cdot$ 迁移生成碎片离子 m/z 181 和 m/z 163 的均裂过程;三是涉及糖吡喃环均裂及 1,6-内醚环异裂生成碎片离子 m/z 253 的过程;四是糖吡喃环均裂并发生失去 $\text{Bn} \cdot$ 、苯甲醛以及伴有 $\text{H} \cdot$ 迁移失去乙烯酮及甲醛生成碎片离子 m/z 341、235、193 和 m/z 163 的裂解过程,其可能的裂解过程参见图 4。

对于上述的裂解过程,我们进行了亚稳离子扫描,结果见图 1~4 中标有星号的过程,进一步证实了所提出的内醚糖 1~6 的裂解规律。

此外,我们还进行了内醚糖 1~6 的快原子轰击质谱(FABMS)的测定,令人惊奇的是所得结果与 EIMS 的结果完全不同,其详细分析将另文报道。

2 实验部分

所有质谱均在 VG ZAB-2F 型质谱仪上测定。测试条件:离子源温度 $150 \sim 180^\circ\text{C}$,电离能 20eV,电流 $300\mu\text{A}$,加速电压 3.0kV,真空度 10^{-4}Pa ,直接进样,B/E 联动扫描。内醚糖 1~6 仿文献方法^[1~13]合成得到,并经元素分析、IR、 ^1H 和 ^{13}C -NMR 证实。

参 考 文 献

- 1 S Pent. Adv Carbohydr Chem, 1946, 2, 37
- 2 R J Dimler. Adv Carbohydr Chem, 1952, 7, 37
- 3 N R Williams. Adv Carbohydr Chem, Biochem, 1970, 25, 109
- 4 J Derfaye. Adv Carbohydr Chem Biochem, 1970, 25, 181
- 5 M Cerny, J Stanek. Jr Adv Carbohydr Chem Biochem, 1977, 34, 23
- 6 C Schuerch. Adv Carbohydr Chem Biochem, 1981, 39, 157
- 7 R D Guthrie. in W Pigman & D. Horton (Eds), The Carbohydrates, Chemistry & Biochemistry, Vol. IA, New York, Academic Press 1972. 429~478
- 8 N K Kochetkov, O S Chizhov. Adv Carbohydr Chem Biochem, 1966, 21, 39
- 9 Fanzuo Kong *et al.* Carbohydr Res, 1991, 218, 15
- 10 Yuting Liu *et al.* J Xinjiang Univ, 1990, 7, 56
- 11 Linghua Cao, Yuting Liu. Chemical J Chinese Univ, 1985, 6, 225
- 12 W Szeja. Carbohydr Res, 1988, 183, 135
- 13 S J Sondheimer *et al.* Carbohydr Res, 1978, 60, 187

Studies on Electron Impact Mass Spectra of Some Anhydro-Sugars

Yu Jianxin*, Liu Tingyu

(Department of Chemistry, Xinjiang University, Ulumuqi 830046, China)

Wang Yongfu, O' Yang Li, Dong Ying, Cai Mengshen

(School of Pharmaceutical Sciences, Beijing Medical University, Beijing 100083, China)

Received 1996-04-08

Abstract

The fragmentation patterns of the anhydro-sugars 1~6 in electron impact mass spectrometry have been proposed, and verified by metastable ions scanning method.

Key Words: anhydro-sugars, electron impact mass spectra, metastable scanning

* To whom the response should be addressed.

简 讯

我刊被中国科学引文数据库收录为来源期刊

质谱学报从1996年开始被中国科学引文数据库收录为来源期刊。

中国科学引文数据库利用该库的数据资源已开发出两种产品,即《中国科学引文索引》(光盘版)和(印刷版)。需要者请与中科院文献情报中心中国科学引文数据库联系。电话:(010)62564354;传真:(010)62566846。