

メチル 4-O-(メチル α -D-ガラクトピラノシルウ
ロネート)- β -D-ガラクトピラノシドパーアセテ
ートのマスペクトルについて

藤 原 剛*

Mass spectra of peracetate of methyl 4-O-(methyl α -D-
galactopyranosyluronate)- β -D-galactopyranoside

Tsuyoshi FUJIWARA

(昭和56年8月31日受理)

序

マスペクトルは微量で測定が可能な事、得られる情報が多く構造解析に有用な事などから広範な有機化合物の構造研究に利用され不可欠の手段となっている¹⁾。糖類は一般に蒸気圧が低く遊離の状態では測定が困難である。そのため、種々の誘導体が開発されており、メチルエーテル²⁾、トリメチルシリルエーテル³⁾、トリフルオロアセテート⁴⁾、アセテート¹⁾などが用いられている。このうち揮発性の高いメチルエーテル、トリメチルシリルエーテルなどが賞用されている。アセテートは調製が比較的容易で、しかも結晶化しやすいという長所にもかかわらず、マスペクトルにおける解裂が複雑なことなどから研究例はそれほど多くない。しかしながら I. R. や N. M. R. などに用いた試料をそのまま利用できる事など利点が多い。

一般に糖類では電子衝撃 (EI) マスペクトルの場合はエネルギーが大きすぎるため、イオンの解裂がすすみすぎ、分子イオンが検出されない事が多い。更に高質量部も一般に強度が小さく解析が困難な事が多い。一方化学イオン化法 (CI) マスペクトルは低エネルギー下での解裂であるので分子イオンが得られる事が多く、高質量部のイオン強度も大きい。CI マスペクトルは開発されてまだ新しく、報告も少ない。

そこで本研究では EI および CI マスペクトルの双方を測定しながら、フラグメントイオンの構造解析を行なった。

結果と考察

用いた化合物はメチル 2,3,6-トリ-O-アセチル-4-O-(メチル 2,3,4-トリ-O-アセチル- α -D-ガラクトピラノシルウロネート)- β -D-ガラクトピラノシド (I) である。EI および CI マスペクトルの結果を Table 1 に示す。EI スペクトルと CI スペクトルは非常によく似ていたが、CI スペクトルでは高質量部のフラグメントイオンの強度が大きくなっており、きわだった特徴を示した。しかし分子イオン、分子イオン-試薬ガス (イソブタ

* 自然科学教室

Table 1. EI and CI mass spectra of 1.

m/z	rel. intensity EI	rel. intensity CI	m/z	rel. intensity EI	rel. intensity CI	m/z	rel. intensity EI	rel. intensity CI
43	100	100	215	21.6	12.4	504	3.5	1.6
55	9.2	5.6	229	14.8	10.9	516*	11.3	8.4
57	6.2	31.2	245	8.1	3.0	531	2.7	2.0
60	8.5	1.5	253	n. d.	3.5	545	2.5	12.5
69	10.5	4.5	257	n. d.	3.5	576*	2.8	6.6
71	13.8	6.6	288*	63.9	50.5			
81	28.9	15.6				605	1.6	16.3
85	32.8	18.4	303	0.3	7.6			
99	33.0	17.5	317	69.4	42.5			
			331	15.0	9.9			
103	16.2	12.3	372*	24.3	15.5			
109	18.6	10.0	383	1.6	n. d.			
111	11.5	6.0	396	1.2	n. d.			
113	15.0	3.5						
115	32.6	15.7	414	5.5	n. d.			
127	39.2	24.3	417	7.9	n. d.			
141	34.2	22.3	419	n. d.	6.2			
155	42.6	26.2	432*	5.0	2.2			
169	57.4	39.9	443	3.0	3.7			
173	18.5	10.8	456	4.0	3.7			
183	22.4	15.7	474	3.0	1.0			
187	21.5	10.5						
197	83.1	46.5	502	2.5	n. d.			

* The mass number in CI mass spectrum was larger by 1 mass unit.
The symbol n. d. means that the intensity is smaller than 1%.

ン) および分子イオン-アセチルラジカルコンプレックスはいずれのスペクトルにも認められなかった。CI スペクトルでは EI スペクトルの場合に比して、質量数が1だけ大きいフラグメントイオンが m/z 503, 373, 289 などに認められた。これらのフラグメントイオンの構造はいずれも1分子の水素が付加したのと考えられる。EI スペクトルで m/z 417 のイオンは CI スペクトルでは m/z 419 に認められ、 m/z 245 のイオンは CI スペクトルでは、認められなかった。以上の事実から CI スペクトルでは、特に高質量部の解析に有効であると考えられる。しかし水素分子の付加を考えなければならぬのでやや解析がしにくい面がある。そこで以下は主として EI スペクトルについて解析を行なう。

化合物1の EI スペクトルにおける解裂ルートは主として三つにまとめられる。最初のルートは Fig. 1 に示すもので aA_1 イオンである m/z 317 は強度が69.4%と極めて大きく、高質量部では最大のピークである。これは1のグリコシド結合がラジカル

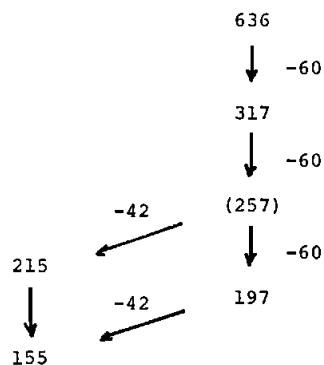


Fig. 1. The first pathway of fragmentation of 1

的に解裂して生じたイオンで、種々のアセテートに共通的に認められるものである⁹⁾。この aA_1 イオンから脱酢酸 (-60), 脱ケテン (-42) をくり返して一連の aA イオンを生じる。これらのイオンは一般に強度が大きく (m/z 317; 69.4%, m/z 215; 21.5%, m/z 197; 83%, m/z 155; 42.5%) 特徴あるフラグメントイオンである。一般にE型の解裂 (5位の置換基の脱離) は比較的起りやすいと言われているが、すでに報告したように,⁹⁾ ウロン酸のメチルエステルの場合にはカルボキシメチルエステルの脱離は起りにくく、**1**の場合でもE型のフラグメントイオンは認められなかった。

第2のルートはグリコシド結合 (非還元末端) が解裂することなく順次脱酢酸, 脱ケテンをくり返して解裂していくものと、還元末端のメトキシ基のラジカル的脱離 (-31) に初まり脱酢酸, 脱ケテンのくり返して解裂して行くルートである。Fig. 2 にこれらのルートを示す。Fig. 2 中の-60は脱酢酸, -42は脱ケテン, -73はヒドロキシメチル基のアセテート脱離, -31はメトキシ基の脱離を示す。これらのルートは高質量部に一群のフラグメントイオンを与え、化合物**1**の特徴を形成している。これまでに報告した一連の二糖類のアセテート (いずれも 1 \rightarrow 2 結合をもつ。) では aA_1 フラグメントより質量数の多いイオンは強度が低くすべて3%以下であるのに比べ、**1**の場合は強度が大きく、5%をこえるものがかなりあり、 m/z 516 は 12.5%, m/z 372 では24%という極めて大きい強度をもっていた。これらのルートでも-59 (カルボキシメチル基の脱離) は認められなかった。このうち m/z 605 ($M^+ - 31$) は最高質量を与えた。

化合物**1**は m/z 317 (aA_1 イオン) 以外に極めて強度の大きいピーク (m/z 288; 63.9%) を与えた。1 \rightarrow 2 結合をもつ二糖類のアセテートは一般に aA_1 以外には強度の大きいフラグメントイオンを生じない⁹⁾ のといちぢるしい対照を示した。このフラグメントイオンはCI スペクトルでは m/z 289 となり水素添加が起りやすい構造をもつことが示唆された。Fig. 3 はこの m/z 288 のフラグメントイオンの生成過程と m/z 288 のイオンから生成するイオンの構造を示す。即ち、分子イオンの非還元末端側のがラクチュロン酸残基の C_1-C_2 の結合が解裂し、つづいて C_5-O の結合の解裂が起る。この解裂はC型の解裂であり、**1**の場合 C_1 についてのカルボキシ基の強い電子吸引効果によって C_5-O 結合は切れやすくなっているため、生成したフラグメントイオンの強度が大きいものと考えられる。しかしながら何故、化合物**1**の場合に非常に強度の大きい m/z 288 のイオン

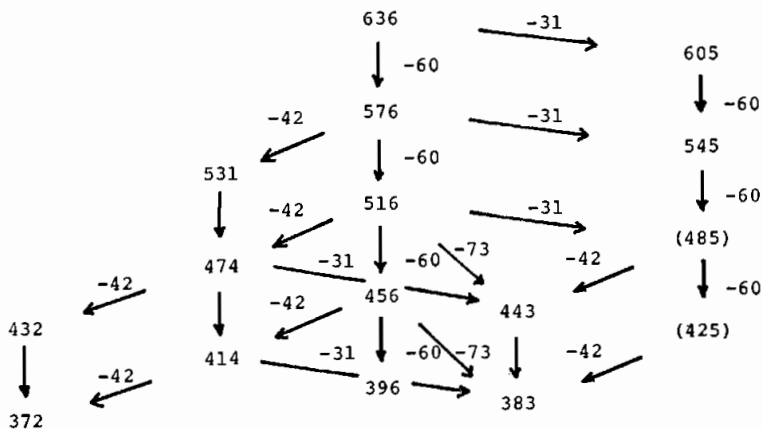


Fig. 2. The second pathway of fragmentation of **1**

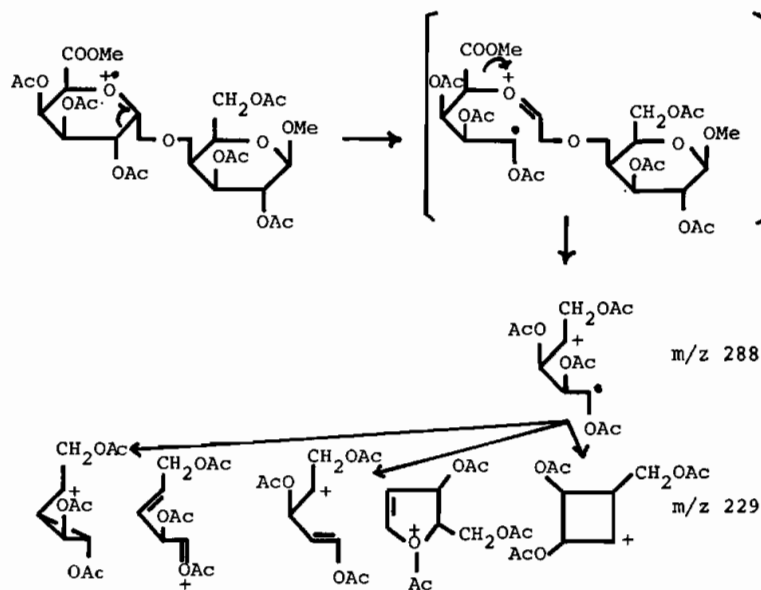


Fig. 3.

が生成するのかわ不明である. m/z 288 のイオンからアセチルラジカルの脱離につづいて脱酢酸, 脱ケテンによって m/z 229, 187, 169, 127 のイオンを生じるものと考えられる.

実験方法

マスペクトル—EI スペクトルは直接導入によって測定した. イオン化電圧は 40 eV, イオン化室温度は 180~200° である. また CI スペクトルはイソブタンを反応ガスとし, イオン化電圧 70 eV で直接導入法によって測定した. その他の条件は EI スペクトルと同じである. フラグメントイオンの強度は基準ピーク (m/z 43) に対する百分比で示す. またフラグメントイオンを表わす記号は Kochetkov and Chizhov²⁾ によった.

メチル 2,3,6-トリ-O-アセチル-4-O-(メチル 2,3,4-トリ-O-アセチル- α -D-ガラクトピラノシルウロネート)- β L-ガラクトピラノース—化合物 1 はキハダ水溶性多糖の部分水解物のアルドピオウロン酸画分を塩化水素-メタノール処理, アセチル化を行なった後アグネソール-セライトカラムで分画し, 結晶化させた⁷⁾.

謝 辞

マスペクトルの測定をしていただいた上野民夫博士に心から感謝致します.

文 献

1. H. Budzikiewicz, C. Djerassi and D. H. Williams, *Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry*, Vol. I, II, Holden-Day, 1964, San Francisco.
2. N. K. Kochetkov and O. S. Chizhov, *Adv. Carbohydr. Chem.*, 21 (1966) 39.
3. D. C. Dejouh, T. Radford, J. D. Hirbar, S. Hanessian, M. Bieher, G. Dawson and C. C. Sweely, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1968) 1728.

4. M. Vilkas, Hiu-I-Jan, G. Boussac and M. C. Bonnard, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 1411.
5. T. Fujiwara and K. Arai, *Carbohydr. Res.*, 87 (1980) 11.
6. T. Fujiwara and K. Arai, *Carbohydr. Res.*, 86 (1980) 17.
7. T. Fujiwara and K. Arai, *Carbohydr. Res.*, Studies on the Water Soluble Polysaccharide of *Phellodendron amurense* Ruprecht, Part IV, in press.

Summary

CI spectrum of peracetate of methyl 4-O-(methyl α -D-galactopyranosyluronate)- β -D-galactopyranoside (**1**) showed an extremely similar pattern to that of EI spectrum of **1**. The fragmentation pathways were classified into three pathways; (1) the first pathway was initiated by the formation of aA₁ fragment, and degraded further by the losses of acetic acid and ketene; (2) the second pathway was initiated by the loss of acetic acid or methoxyl group at C₁ of reducing end, and degraded by the successive losses of acetic acid and ketene; (3) the third pathway was unique one for **1** and very large intensity; compound **1** was degraded to give m/z 288 fragment ion by C type fragmentation, and degraded further by the losses of acetic acid and ketene.