

天然有机化合物

X. 糖苷快原子轰击质谱中的碱金属加合离子应用技术研究

赵凡智 李海泉 翟建军 陈能煜*

(兰州大学分析测试中心, 兰州, 730000)

陈耀祖

(兰州大学化学系, 兰州, 730000)

在对糖苷的 FAB 分析技术的研究中发现, 如果在样品中同时加入适量的 NaCl 和 LiCl 水溶液进样时, 其 FAB 谱中会出现 $[M+Na]^+$ 和 $[M+Li]^+$ 两个强峰, 两峰之质量差为 16 (Na 和 Li 原子量之差值), 并且发现其谱图中找不到明显的碎片离子和 Na^+ 及 Li^+ 的加合离子, 而只有糖苷分子和 Na^+ 及 Li^+ 的加合离子. 所以很容易在 FAB 谱中识别它们. 因而不需联谱解析而仅凭 FAB 谱就可准确、快速地定出糖苷的分子量. 此技术国内外尚未见报道.

目前, 在质谱图的解析中, EI 谱中即使没出现分子离子峰, 而只是些碎片峰, 那么也可以通过查标准谱图的方法定出分子量; 而 FAB 谱情况就大不一样, 因为 FAB 源随着化合物种类不同, 所用底物和操作条件各异, 难以制作一套统一条件的标准图谱. 仅凭一张只有碎片离子峰 FAB 谱图, 是无法定出分子量的. 因此, 在用快原子轰击时, 如何测出某些样品的分子量来, 是质谱工作者共同关注的一个问题. 然而仅凭 FAB 谱定出分子量目前还存在不少问题, 这些问题主要是 (1) 谱图中准分子区无峰; (2) 准分子区有数个峰, 且强度低; (3) 谱图中准分子区仅有一个峰但无法确定此峰是 $[M+1]^+$ 峰, $[M+Na]^+$ 峰或是 $[M+g]^+$ 峰 (g 为甘油); (4) 为提高准分子峰的强度, 把 NaCl 溶液加到样品中而得到的谱图里, 有时不仅出现 $[M+Na]^+$ 峰, 还有 $[M+2Na]^+$ 峰, 如样品纯度不够, 则情况更为复杂 (另文发表), 给未知物分子量的确定造成了一定的困难. 对此, 近两年来, 我们对糖苷类化合物的 FAB 分析技术作了大量的研究^[1-3], 找到了用 FAB 技术简便、快速地测定糖苷类化合物分子量的行之有效的方法, 不需 IR 和 NMR 谱, 而仅凭由此方法得到的 FAB 谱就可知道样品的分子量. 我们试图通过下述实验结果的叙述来阐明这一技术.

实 验

实验在 VGZAB-HS 质谱仪上进行, 质量范围为 40—1200 amu, 扫描时间为 10s/每 10 倍程, 仪器分辨率为 1400. 快原子枪工作条件是 8 kV, 1 mA, 氩气为靶气, 数据处理系统为 VG-11/250.

样品 皂苷样品分别溶于甲醇中, 六个样品分别为: ginsenoside- R_0 (**1**, $M_r=976$); majoroside- F_2 (**2**, $M_r=800$); dammar-25(26)-ene- 3β , 12β , $20(S)$, 24-tetraol-(20-

1990 年 11 月 19 日收到. 第 IX 报见兰州大学学报, 待发表.

本文为国家自然科学基金资助的课题.

O- β -*D*-glucopyranosyl)-3-*O*- β -*D*-glucopyranosyl (1-2)- β -*D*-glucopyranoside^[4] (**3**, $M_r=962$); Cynatratoside-B(4) (**4**, $M_r=778$); diosgenin-3-*O*- α -*L*-arabinofuranosyl-(1-4)- α -*L*-rhamnopyranosyl(1-4)- β -*D*-glucopyranoside (**5**, $M_r=854$); Cynatratoside-F(4) (**6**, $M_r=808$).

步骤

1. 取 2 μ L 硫代甘油作底物涂布于 FAB 靶上, 加 3 μ L 样品溶液(约含样品 1-3 μ g)于底物之中, 进样, 作出 1-4 的 FAB 的正离子谱, 如图 1a-4a 所示。

2. 采用上述方法, 在向底物加入样品之后, 再加入适量的 NaCl 溶液, 作出 FAB 的正离子谱, 如图 5a-6a 所示。

3. 在底物加入样品后, 同时加入适量的 NaCl 和 LiCl 水溶液, 进样, 分别作出六个样品的 FAB 正离子谱, 如图 1b-6b 所示。

结果与讨论

实验结果列于表 1.

表 1 糖苷化合物 1-6 FAB 实验数据

化合物	M_r	$[M+H]^+m/z$ (%)	$[M+Na]^+m/z$ (%)	$[M+Li]^+m/z$ (%)	$[M+Na]^+m/z$ (%)
1	976	977(0)	999(0)	983(49)	999(46)
2	800	801(25)	823(10)	807(96)	823(67)
3	962	963(0)	985(14)	969(100)	985(90)
4	778	779(0)	801(15)	785(100)	801(86)
5	854	855(0)	877(42)	861(35)	877(38)
6	808	809(0)	831(98)	815(78)	831(100)

从实验第一阶段所得谱图 1a-4a 看, 在样品 1 的谱图(1a)中, 准分子区没有峰(此样品 $M_r=976$ amu), 因此无法定出分子量。

从样品 2($M_r=800$ amu)的谱图(2a)看, 准分子区有 801, 823 两峰, 故可推知 m/z 801 峰为 $[M+1]^+$ 峰, m/z 823 峰为 $[M+Na]^+$ 峰, 但对于未知样品来说, 类似图谱中准分子区的几个峰就很难一一辨认出来。

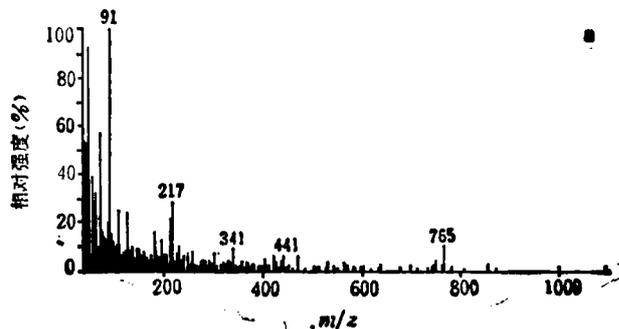


图 1 1 的 FAB 正离子谱(a)

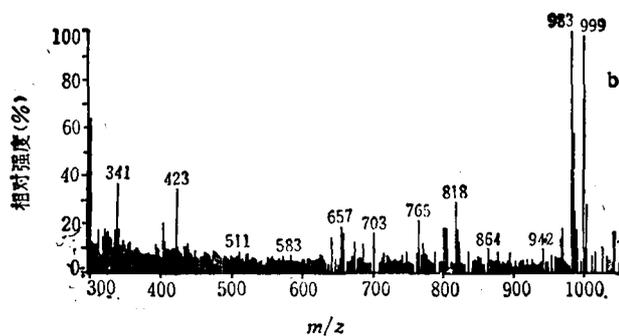


图1 1加 NaCl 和 LiCl 水溶液的 FAB 正离子谱(b)

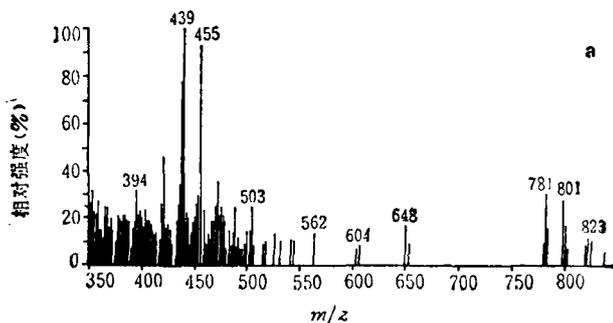


图2 2的 FAB 正离子谱(a)

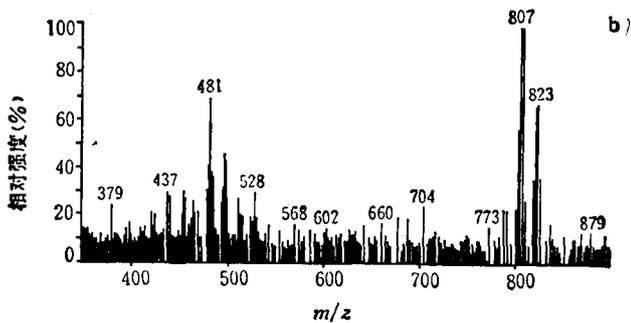


图2 2加 NaCl 和 LiCl 水溶液的 FAB 正离子谱(b)

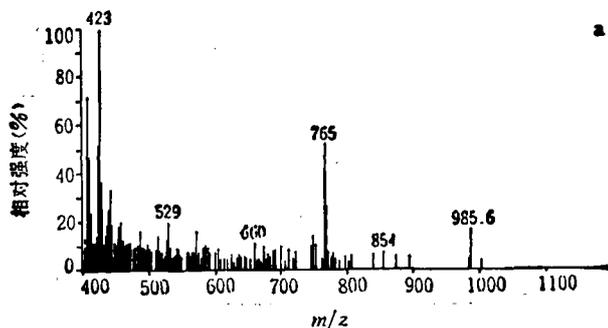


图3 3的 FAB 正离子谱(a)

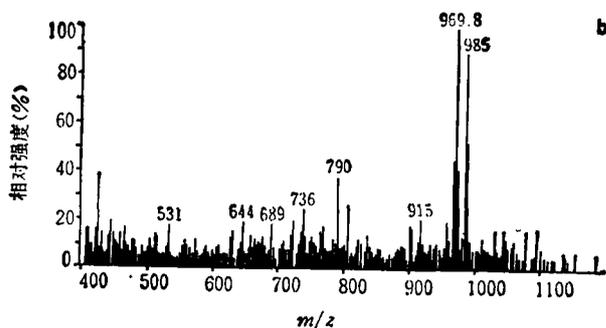


图3 3加 NaCl 和 LiCl 水溶液的 FAB 正离子谱(b)

样品 3 ($M_r=962$) 的谱图(3a)中, 准分子区只有质量数 985 的峰, 对于已知分子量为 962 amu 的样品来说, 985 峰就可认出为 $[M+Na]^+$ 峰, 而对于未知样品的类似谱图, 准分子区的这个峰就很难断定该峰是 $[M+1]^+$, $[M+Na]^+$ 还是 $[M+g]^+$ 峰。

样品 4 的情况和样品 3 的情况相同, 未知样品的类似谱图也难于确定分子量。

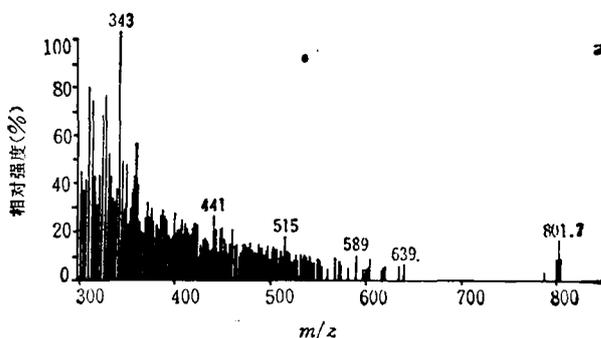


图4 4的 FAB 正离子谱(a)

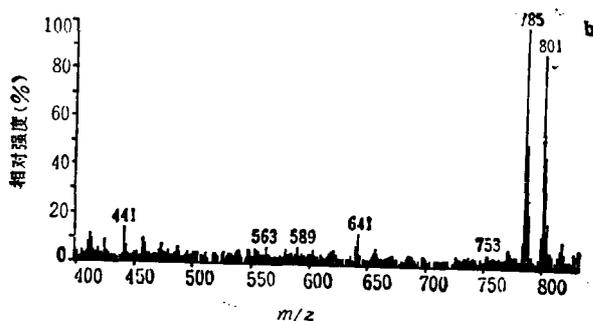


图4 4加 NaCl 和 LiCl 水溶液的 FAB 正离子谱(b)

为解决灵敏度低也就是解决谱图中准分子区无峰或有峰但强度很低的问题, 近年来比较普遍采用的方法是在样品中加入适量的 NaCl 水溶液, 以产生加合离子 $[M+Na]^+$, 这种方法能把强度提高数倍及至数十倍, 然而在准分子区, 有时出现的不仅是 $[M+Na]^+$ 峰, 还有 $[M+2Na]^+$ 及 $[M+g]^+$ 峰, 容易把图 5a 中的 m/z 877 $[M+Na]^+$ 和图 6a 中的 m/z 831 $[M+Na]^+$ 峰, 认为是 $[M+1]^+$ 峰, 而把这两张图中 $[M+2Na]^+$ 峰错认为 $[M+Na]^+$ 峰, 如图 5a-6a 所示, 特别在样品纯度不够的情况下问题就更复杂, 给分子量的确定带来不少困难。

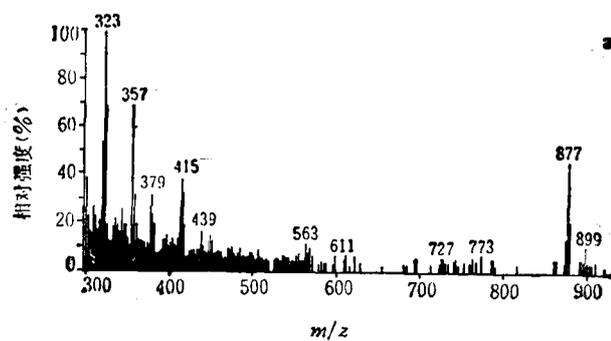


图 5 5 的 FAB 正离子谱(a)

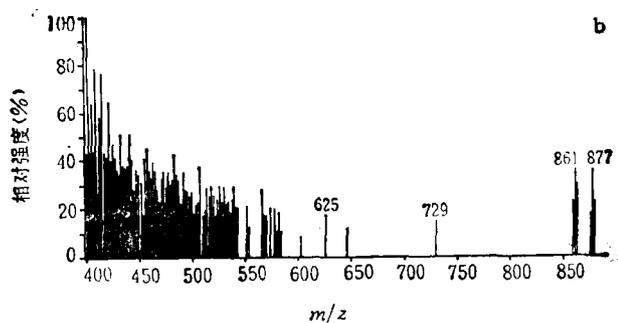


图 5 5 加 NaCl 和 LiCl 水溶液的 FAB 正离子谱(b)

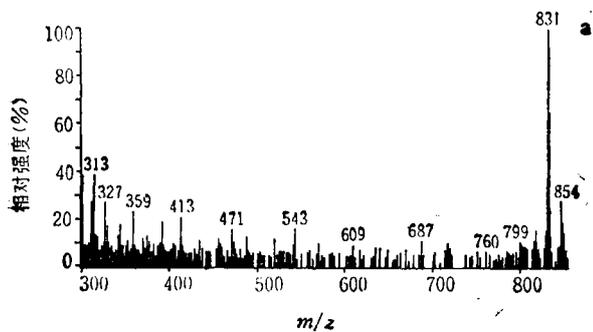


图 6 6 的 FAB 正离子谱(a)

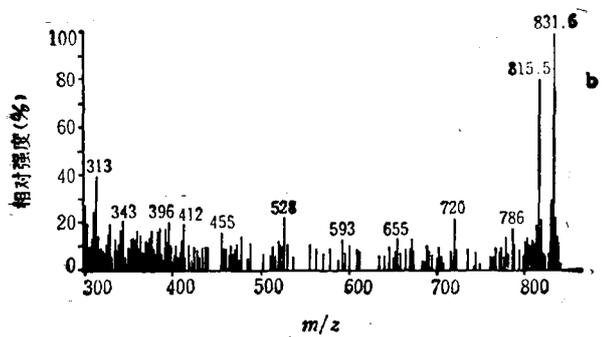


图 6 6 加 NaCl 和 LiCl 水溶液的 FAB 正离子谱(b)

为解决上述确定未知样品分子量的种种困难, 在实验中我们采用了同时往样品中加入适量的 NaCl 和 LiCl 水溶液的方法, 这样得到的 FAB 正离子谱中的准分子区出现了强度很强的 $[M+Na]^+$ 和 $[M+Li]^+$ 峰, 由于 Na 和 Li 原子量之差为 16, 此值也是 $[M+Na]^+$ 和 $[M+Li]^+$ 质量差。同时我们发现在样品的加合离子谱中, 加合离子只是样品分子和 Na^+ (或 Li^+) 的加合, 而找不到碎片离子和 Na^+ 的加合离子。这样, 一个样品的 FAB 正离子谱中, 就只有加合离子 $[M+Na]^+$ 和 $[M+Li]^+$ 峰 (有时也出现 $[M+2Na]^+$ 及 $[M+2Li]^+$ 峰) 两峰之质量差为 16, 这也可以说, 在一个样品中同时加入 NaCl 和 LiCl 水溶液的 FAB 正离子谱中, 凡质量数相差 16 的两个强峰据上所述就可断定其中低质量峰为 $[M+Li]^+$ 峰, 高质量峰为 $[M+Na]^+$ 峰, 从而得到该样品的分子量。如谱图中出现了 $[M+2Na]^+$ 及 $[M+2Li]^+$ 峰, 则此两峰质量之差应为 32, 因而这两个峰在谱图中也就可以辨认出来。

本工作得到中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室的基金资助, 谨此致谢。对提供样品的西安植物园和昆明植物研究所致以谢意。

参 考 文 献

- [1] Yaozu Chen; Nangyu Chen; Haiquan Li; Fanzhi Zhao; Ning Chen, *Mass Spectrom.*, 1987, 14, 9.
 [2] 陈耀祖, 陈能煜, 李海泉, 赵凡智, 陈 宇, 高等学校化学学报, 1986, 7, 883.
 [3] 陈能煜, 李海泉, 赵凡智, 陈 宇, 陈耀祖, 质谱学报, 1986, 7, 36.
 [4] 王答祺, 樊 娟, 冯宝树, 李淑荣, 汪夕彬, 杨崇仁, 周 俊, 药物学报, 1989, 24, 593.

Natural Organic Compound

X. The Study of Alkali Metal Adduct Ions Technique of Glycosides in Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry

Zhao, Fan-Zhi Li, Hai-Quan Zhai, Jian-Jun Chen, Nen-Yu*

(Analytical and Research Center, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Chen, Yao-Zu

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Abstract

When glycosides were mixed with an appropriate amount of NaCl and LiCl, in the high mass region of their fast atom bombardment mass spectra appeared two strong ion peaks $[M+Li]^+$ and $[M+Na]^+$. This pair of adductions were easily recognized due to the fact that they were very strong (their abundances were higher than that of corresponding $[M+H]^+$ in several tens fold) and their mass difference was unite (16u). From these adductions, the molecular weight of glycosides may be definitely determined. This technique was particularly suitable for analyzing glycosides with very weak $[M+H]^+$ in their FAB mass spectra. Six such glycosides have been analyzed by this means. This means have not been reported previously.