

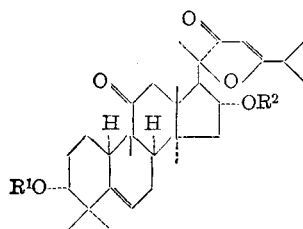
若干糖苷类化合物的负离子化学 电离质谱研究

傅桂香* 徐永珍

(中国科学院上海有机化学研究所)

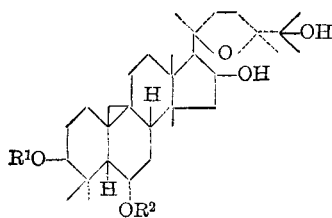
本文报道苦玄参苷类(picfeltaarraenins)(1~5)、膜荚黄芪苷类(astramembrannins)(6~8)、雪胆素苷类(hemsamabilinins)(9, 10)及其O-乙酰衍生物(11, 12)和洋地黄毒苷(digitoxin)(13)的负离子化学电离质谱。用甲烷和二氯甲烷作为混合反应气, 获得了满意的结果。谱中有特征的 M^+ 或 $[M-1]^-$, $[M+Cl]^-$ 和一系列脱糖基的碎片离子 $[M+Cl-nR]^-$ (R为不同类型的糖基)及糖基碎片离子 $[R+Cl]^-$ 。乙酰化的糖苷还给出 $[M+Cl-nCH_2CO]^-$ 或 $[M+Cl-nCH_3COOH]^-$ 等碎片离子。

负离子化学电离质谱(NICIMS)是最近几年来迅速发展起来的一个新的质谱手段, 其优点是灵敏度高和选择性强。这一新技术主要用来研究离子-分子反应和定量分析痕量有机化合物。对于强极性和热不稳定的天然产物, 如糖苷^[1,2]和多肽^[3], 负离子化学电离质谱是一种非常有效的电离方法。我们研究了几个不同类型的天然糖苷——苦玄参苷类(1~5)^[4], 膜荚黄芪苷类(6~8)^[5], 雪胆素苷类(9, 10)及其乙酰化物(11, 12)^[6,7]和洋地黄毒苷(13)^[8]的



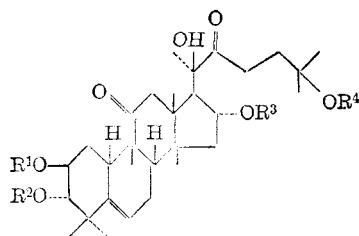
苦玄参苷类 1~5
(picfeltaarraenins)

- 1 $R^1 = \alpha\text{-L-鼠李糖基}(1 \rightarrow 2)\beta\text{-D-木糖基}, R^2 = H;$
- 2 $R^1 = \alpha\text{-L-鼠李糖基}(1 \rightarrow 2)\beta\text{-D-葡萄糖基}, R^2 = H;$
- 3 $R^1 = \beta\text{-D-木糖基}, R^2 = H;$
- 4 $R^1 = \beta\text{-D-葡萄糖基}, R^2 = H;$
- 5 $R^1 = 2, 3, 4\text{-三乙酰}\beta\text{-D-木糖基}, R^2 = Ac$



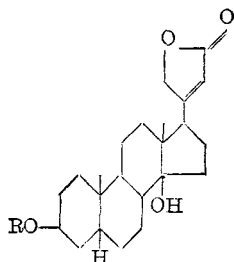
膜荚黄芪苷类 6~8
(astramembrannins)

- 6 $R^1 = \beta\text{-D-木糖基}, R^2 = \beta\text{-D-葡萄糖基};$
- 7 $R^1 = \beta\text{-D-木糖基}, R^2 = H;$
- 8 $R^1 = H, R^2 = \beta\text{-D-葡萄糖基};$



雪胆素苷类 **9~12**
(hemsamabilinins)

- 9** $R^1 = \beta\text{-D-葡萄糖基}$, $R^2 = R^3 = H$, $R^4 = Ac$;
10 $R^1 = \beta\text{-D-葡萄糖基}$, $R^2 = R^3 = R^4 = H$;
11 $R^1 = 2,3,4,6\text{-四乙酰}\beta\text{-D-葡萄糖基}$, $R^2 = R^3 = R^4 = Ac$;
12 $R^1 = 2,3,4,6\text{-四乙酰}\beta\text{-D-葡萄糖基}$, $R^2 = R^3 = Ac$, $R^4 = H$



洋地黄毒苷 **13**
(digitoxin)

- 13** $R = \text{三个}(1 \rightarrow 4)\text{相连的毛地黄毒素糖基}$

NICIMS. 以甲烷和二氯甲烷作为混合反应气^[8]. 二氯甲烷能产生丰富的氯离子, 在气相中氯有足够的亲核性, 能与样品分子生成特征的 $[M+Cl]^-$ 和 $[M+Cl-nR]^-$ 离子 (R 代表不同的糖基), 在低质量区可以观察到 $[R+Cl]^-$ 离子. 乙酰化糖苷还生成 $[M+Cl-nCH_2CO]^-$ 或 $[M+Cl-nCH_3COOH]^-$ 等离子. 因此, 负离子化学电离质谱是提供糖苷分子量、苷元和糖基质量信息的简便而有效的方法.

苦玄参苷 **1** 的 NICIMS 谱上出现 m/z 797 $[M+Cl]^-$, 762 $[M]^-$, 651 $[M+Cl-146]^-$, 616 $[M-146]^-$ 和 519 $[M+Cl-146-132]^-$ 等离子峰. 很明显, 苷元上有鼠李糖与木糖缩合的糖基, 端基为鼠李糖. **1** 首先脱掉鼠李糖, 生成 m/z 651 $[M+Cl-146]^-$ 和 616 $[M-146]^-$ 离子, 继而丢失木糖生成 m/z 519 $[M+Cl-146-132]^-$ 离子. 苦玄参苷 **2** 的特征离子有: m/z 827 $[M+Cl]^-$, 792 $[M]^-$, 774 $[M-H_2O]^-$, 681 $[M+Cl-146]^-$, 646 $[M-146]^-$ 和 519 $[M+Cl-146-162]^-$ 等离子. 可以看出, 苦玄参苷 **2** 中有鼠李糖与葡萄糖缩合的糖基, 且葡萄糖与苷元相接. 苦玄参苷 **1** 和 **2** 的次生苷为 **3** 和 **4**, 它们的 NICIMS 谱都很简单明确, 有强的 M^- 和 $[M+Cl]^-$ 以及由苷键断裂失去糖基后的碎片离子. **3** 的主要碎片离子为 m/z 651 $[M+Cl]^-$, 616 $[M]^-$ 和 519 $[M+Cl-132]^-$; **4** 的特征离子有 m/z 681 $[M+Cl]^-$, 646 $[M]^-$ 和 519 $[M+Cl-162]^-$. 据此, **3** 和 **4** 各有一糖基, 其质量分别与木糖和葡萄糖的质量一致. 从而证实了苦玄参苷 **1** 和 **2** 的糖基排列顺序. 另外, 在低质量区也可观察到糖基本身与氯的加成离子 $[R+Cl]^-$. 化合物 **5** 为 **3** 的 O -乙酰衍生物, 它的 NICIMS 谱上除 $[M+Cl]^-$ 和 $[M-1]^-$ 外, 还出现一系列 $[M+Cl-nCH_2CO]^-$ ($n=1, 2, 3, 4$) 离子. **5** 脱掉四个乙酰基后形成 m/z 651 离子, 再继续脱氯得到 m/z 616 离子, 它对应于 **3** 的分子离子. **5** 的 NICIMS 谱说明 **5** 带一个全乙酰化的木糖, 即木糖上三个羟基被乙酰化, 另外一个乙酰基来自苷元, 证明苷元上有一个羟基.

膜荚黄芪苷 **6** 的 NICIMS 谱上出现一系列结构信息离子, 计有 m/z 819 $[M+Cl]^-$, 801 $[M+Cl-H_2O]^-$, 783 $[M-1]^-$, 765 $[M-1-H_2O]^-$, 687 $[M+Cl-132]^-$, 669 $[M+Cl-132-H_2O]^-$, 657 $[M+Cl-162]^-$, 639 $[M+Cl-162-H_2O]^-$, 525 $[(M+Cl-132-162)]^-$

或 $(M+Cl-162-132)^-$ 及其进一步脱水的碎片离子。在低质量区同样出现糖基和氯的加成离子 m/z 167 $[132+Cl]^-$ 和 197 $[162+Cl]^-$ 。根据上述碎片离子可以判断,有木糖和葡萄糖与苷元缩合。从各碎片离子峰的相对强度看, m/z 687 $[M+Cl-132]^-$ 为基峰,而 m/z 657 $[M+Cl-162]^-$ 的相对强度为 18.9%,看来 3-位木糖比 6-位葡萄糖更易丢失。膜荚黄芪苷 6 的次生苷为 7 和 8,它们的 NICIMS 谱都很简单,其断裂规律如同 6。

雪胆甲素苷的化学结构已有报道^[6],但未见其质谱数据。我们测定了雪胆甲素苷 9,雪胆乙素苷 10 及其 O-乙酰衍生物 11 和 12 的负离子化学电离质谱。9 的主要特征离子有: m/z 699 $[M+Cl-60]^-$, 681 $[M+Cl-60-H_2O]^-$, 646 $[M-60-H_2O]^+$, 537 $[M+Cl-60-162]^-$ 和 $[M+Cl-60-nH_2O]^-$ 。在低质量区观察到 m/z 197 $[162+Cl]^-$ 离子。而化合物 10 则出现 m/z 699 $[M+Cl-H_2O]^-$ 和 $[M+Cl-nH_2O]^-$, $[M-1-nH_2O]^-$ ($n=1, 2, 3$), $[M+Cl-H_2O-162]^-$ 和 $[M+Cl-H_2O-162-H_2O]^-$ 等离子。可以看出,9 和 10 的断裂规律是相似的,形成相同类型的离子。因为它们 25-位上的 OAc 和 OH 都特别容易脱掉,生成 m/z 60 (CH_3COOH) 和 18 (H_2O) 碎片,所以两者的 NICIMS 谱上均未呈现分子离子峰和 $[M+Cl]^-$ 峰。11 和 12 的 NICIMS 都出现 $[M+Cl]^-$ 和 $[M-1]^-$ 峰,另外还形成一系列特征碎片离子 $[M+Cl-n60]^-$ 和 $[M-1-n60]^-$,没有观察到脱糖基的碎片离子。

Bruins^[1]报道了洋地黄毒苷的负离子化学电离质谱,他采用在束和铂丝热解吸方法,以 $[OH]^-$ 离子作为反应离子,生成了 $[M-1]^-$ 离子和脱单元糖的碎片离子峰。我们用甲烷和二氯甲烷作混合反应气,同样获得了洋地黄毒苷 13 的 NICIMS 谱,其主要特征离子有: m/z 799 $[M+Cl]^-$, 669 $[M+Cl-130]^-$, 539 $[M+Cl-130-130]^-$, 409 $[M+Cl-130-130-130]^-$ 以及一系列糖基本身与氯的加成离子 m/z 165 $[130+Cl]^-$, 295 $[130+130+Cl]^-$ 和 425 $[130+130+130+Cl]^-$ 等离子。可以看出,谱图中不仅有分子离子的信息,而且脱单元糖和单元糖本身的序列离子也非常特征。

综上所述,用甲烷和二氯甲烷作混合反应气的负离子化学电离质谱是为糖苷类化合物提供糖苷分子量、苷元、糖基质量和糖基序列等结构信息的有效方法,且操作简便,易于实现。但对于乙酰化糖苷,直接由分子离子脱糖基的碎片离子并不特征。因此,糖苷的乙酰化衍生物不宜作负离子质谱。

实 验

质谱仪为 Finnigan 4021 和 Finnigan-MAT4515 GC/MS/DS,反应气为 $CH_4+CH_2Cl_2$,电离室压力分别为 0.3 和 0.8 Torr,离子源温度分别为 200°C 和 90°C,离化能 70 eV,直接进样探头温度 150~350°C。

苦玄参苷由广西植物所提供,膜荚黄芪苷由南京药物所提供,雪胆甲素苷和雪胆乙素苷由上海市药材公司中药研究所提供,雪胆甲素、乙素苷的乙酰化物由中国科学院上海有机化学研究所甘立尧同志协助制备,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Bruins, A. P., "Advances in Mass Spectrometry", Heyden and Sen LTD, London, 1980, 8A, 246.
- [2] Bruins, A. P., *Biomed. Mass Spectrom.*, 1981, 8, 31.
- [3] Hunt, D. F.; Stafford, G. C., Jr.; Crow, F. W.; Russell, J. W., *Anal. Chem.*, 1976, 48, 2098.

- [4] 成桂仁, 金静兰, 甘立宪, 陈毓群, 化学学报, 待发表.
- [5] 曹己中, 俞家华, 甘立宪, 陈毓群, 化学学报, 待发表.
- [6] 芮和恺, 袁明耀, 余秋妹, 叶秀琴, 钱贯华, 王凯良, 药学报, 1981, 16, 445.
- [7] 芮和恺, 向清英, 余秋妹, 甘立宪, 陈毓群, 植物学报, 待发表.
- [8] Tannenbaum, H. P.; Roberts, J. D.; Dougherty, R. C., *Anal. Chem.*, 1975, 47, 49.

NEGATIVE ION CHEMICAL IONIZATION MASS SPECTRA OF SEVERAL TYPES OF GLYCOSIDES

FU GUI-XIANG* XU YONG-ZHEN

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Negative ion chemical ionization mass spectra of several types of glycosides (picfol-tarraenins, astramembrannins, hemsamabilinins and digitoxin) were reported by using a mixture of methane and methylene chloride as reagent gas. The NICI mass spectra of glycosides exhibit strong quasi-molecular ions $[M+Cl]^-$, M^- or $(M-1)^-$ and a series of structural information ions $[M+Cl-nR]^-$ (R =sugar units). The NICI mass spectra of acetylated glycosides give ions showing loss of CH_3CO or CH_3CO_2H , e. g. $[M+Cl-nCH_2CO]^-$ or $[M+Cl-nCH_3CO_2H]^-$ and $[M+Cl-60-R]^-$. Therefore NICI mass spectrometry is an useful and simple method for obtaining valuable structural information on the relative molecular mass and mass of sugar units of glycosides.