

# 美国白蛾性信息素中两主要成分的质谱研究

严赞开<sup>1,2</sup>, 何 佶<sup>2</sup>, 张钟宁<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院动物研究所, 北京 100080;

2. 湖北农学院, 湖北 荆州 434103)

摘要: 人工合成美国白蛾性信息素的两个主要成分即(9*z*, 12*z*)-十八碳二烯醛 I 及(9*z*, 12*z*, 15*z*)-十八碳三烯醛 II, 应用 GC/MS 证实其结构。依照 EI 谱分子裂解的主要特征碎片, 讨论了两个分子的具体裂解途径。

关键词: 质谱学; 性信息素成分研究; 气相色谱-质谱(GC/MS); 美国白蛾; 特征碎片离子

中图分类号: O 657. 63; S433. 4 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2003)01-298-04

化合物(9*z*, 12*z*)-十八碳二烯醛 I 和(9*z*, 12*z*, 15*z*)-十八碳三烯醛 II 是美国白蛾性信息素的两个主要成分<sup>[1]</sup>。自 1979 年在我国丹东市首次发现美国白蛾以来, 美国白蛾在我国东北地区蔓延, 严重地威胁当地农、林业生产。应用美国白蛾性信息素监测、预报及防治美国白蛾在我国已初步取得较好的效果<sup>[2~5]</sup>。近年来中国科学院动物研究所人工合成了化合物十八碳三烯醛 I 和 II, 并采用化学方法及红外(IR)、<sup>1</sup>H 核磁共振(NMR)、GC/MS 谱证实。本工作拟依照 EI 谱提供的数据, 讨论主要特征碎片离子可能的裂解途径。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和测定条件

日本 GC/MS Q 5050A 气相色谱质谱联用仪, NIST9.2 谱库; 载气: 高纯氦气, 流速 0.5 mL/min; 色谱柱 DB-5MS 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm; 起始温度 180 °C, 保持 2 min, 以 10 °C/min 升至 250 °C, 保持 5 min; 汽化室温度

250 °C; 电离方式: 电子电离(EI); 电离能量 70 eV; 连接管温度 250 °C; 扫描范围 *m/z* 30~550; 进样量 1.0 μL。

### 1.2 样品

(9*z*, 12*z*)-十八碳二烯醛 I 和(9*z*, 12*z*, 15*z*)-十八碳三烯醛 II: 由中国科学院动物研究所合成, 其结构式示于图 1。

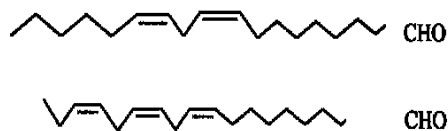


图 1 美国白蛾性信息素的两个主要成分  
Fig 1 Geometric structure of two compounds  
in sex pheromone of *Hypantria Cunea*

## 2 结果与讨论

用 EI 法测得化合物 I 的相对分子量为 264, 主要裂解碎片有 *m/z* 235, *m/z* 221, *m/z* 207, *m/z* 193, *m/z* 179, *m/z* 165, *m/z* 151, *m/z* 137, *m/z* 123, *m/z* 109, *m/z* 95, *m/z* 81, *m/z*

收稿日期: 2002-09-19

基金项目: 国家重点研究发展规划资助项目(G20000162)

作者简介: 严赞开(1963~), 男(汉族), 湖北鄂州人, 副教授, 有机化学专业

\* 通讯作者: 张钟宁(1944~), 男(汉族), 博士, 博士生导师, 研究员, 从事昆虫化学生态及植物与昆虫关系研究。

E-mail: zhangzn@panda.iz.ac.cn

67,  $m/z$  55 和  $m/z$  41 (示于图 2(1))。化合物 II 的相对分子量为 262, 主要裂解碎片有  $m/z$  247,  $m/z$  233,  $m/z$  219,  $m/z$  193,  $m/z$  163,  $m/z$  149,  $m/z$  135,  $m/z$  121,  $m/z$  108,  $m/z$  93,  $m/z$  79,  $m/z$  67,  $m/z$  55 和  $m/z$  41 (示于图 2(2))。

### 2.1 化合物 I 主要离子可能裂解途径

化合物 I 主要离子可能裂解途径示于图 2。

从化合物 I 的 EI 谱可发现,  $m/z$  在 100 以内的离子峰主要是单烯离子  $C_nH_{2n-1}^+$  和双烯离子  $C_nH_{2n-3}^+$  两个系列, 其中  $m/z$  41 (100)、 $m/z$  55 (62)、 $m/z$  67 (82)、 $m/z$  81 (47)、 $m/z$  95 (27) 离子峰的丰度较大;  $m/z$  大于 100 的离子峰基本上为双烯系列离子峰, 且离子峰按  $C_nH_{2n-3}^+$  呈规律性分布。因此可推断化合物 I 主要离子可能裂解途径 (示于图 3)。

图 3 中虚线为逐步除亚甲基过程。赵瑶兴等<sup>[6]</sup>指出具有顺式结构的烯烃衍生物, 能像苯的邻位取代基一样发生氢重排后裂解, 这种通过六圆环过渡态的裂解称为“邻位效应”。笔者认为顺式共轭双烯按七圆环发生氢重排, 双键重排后裂解, 结论与 EI 谱相符。具体过程示于图 4。

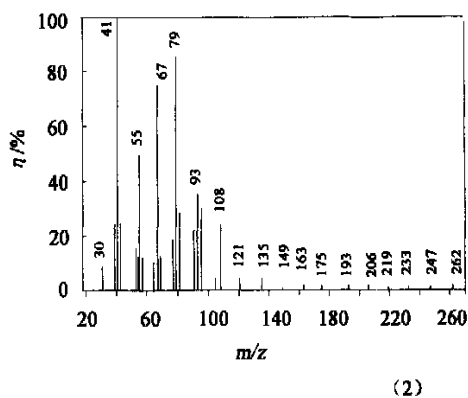
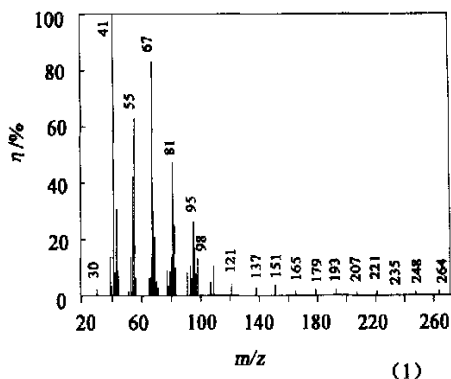


图 2 (9z, 12z)-十八碳二烯醛 I 和 (9z, 12z, 15z)-十八碳三烯醛 II 的 EI 质谱

Fig 2 EI mass spectra of (9z, 12z)-Octadecadienal I and (9z, 12z, 15z)-Octadecatrienal II

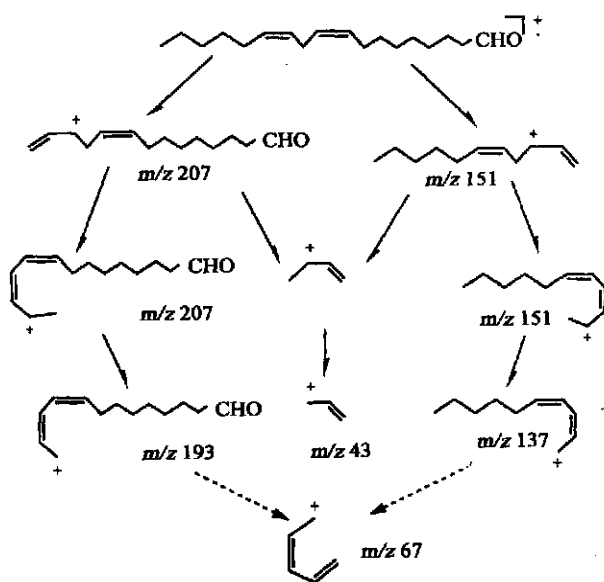


图 3 化合物 I 主要离子可能裂解途径

Fig 3 Fragment pathway of main ions in compound I

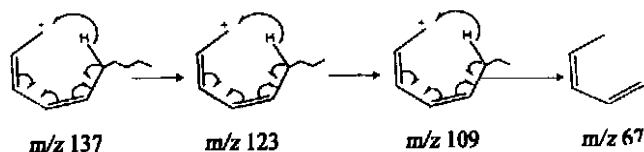


图 4 顺式共轭双烯裂解途径

Fig 4 Fragment pathway of Z-conjugated diene

## 2.2 化合物 II 主要离子可能裂解途径

从化合物 II 的 EI 谱可知,  $m/z$  108 以内的离子峰主要为单烯离子、双烯离子及三烯离子峰, 其中  $m/z$  41 (100)、 $m/z$  55 (43)、 $m/z$  67 (60)、 $m/z$  79 (86)、 $m/z$  93 (29)、 $m/z$  108 (18) 离子峰的丰度较大;  $m/z$  大于 108 离子峰基本上为

三烯系列  $C_nH_{2n-5}^+$  离子峰。因此可推断化合物 II 主要离子可能裂解途径示于图 5。并发现共轭三烯离子不发生邻位效应, 而是除亚乙烯基 (CHCH), 如  $m/z$  121、 $m/z$  219 分别裂解为  $m/z$  95、 $m/z$  193 离子, 这与 EI 质谱图相符。

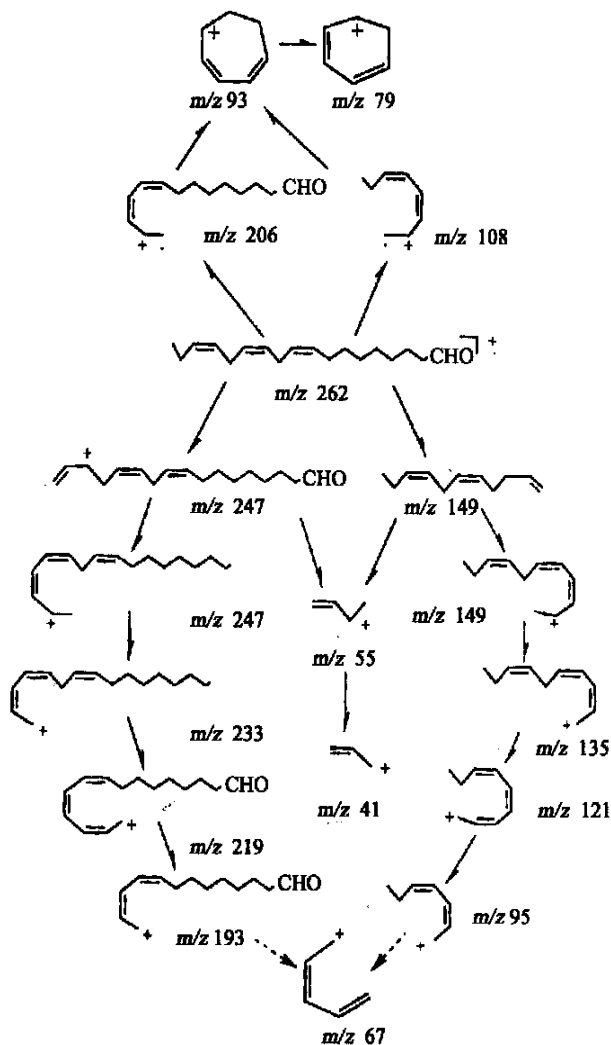


图 5 化合物 II 主要离子可能裂解途径

Fig 5 Fragment pathway of main ions in compound II

### 3 结论

采用化学方法及 IR、<sup>1</sup>H-NMR、GC/MS 谱证实化合物(9 z, 12 z)-十八碳二烯醛 I 及(9 z, 12 z, 15 z)-十八碳三烯醛 II 的结构。依照 EI 谱提供的数据, 讨论了主要特征碎片离子可能裂解的途径, 推断结果与 EI 谱相符。

### 参考文献:

- [1] Hill A S, Kovalav B G, Nikolaeva L N. Sex Pheromone of the Fall Webworm Moth, *Hyphantria Cunea*[J]. *J Chem Ecol*, 1982, 8: 383~ 396
- [2] 朱丽虹, 金传玲, 戚凯. 人工合成美国白蛾性信息素的应用研究[J]. *昆虫知识*, 1998, 35(4): 225~ 227.
- [3] 于长义. 美国白蛾性信息素生物活性及分泌规律研究初探[J]. *化学生态物质*, 1990, 1: 51~ 56.
- [4] 李桂珍. 辽宁美国白蛾发生期预测研究[J]. *森林病虫害通讯*, 1991, 1: 16~ 18
- [5] Zhang Q H, Schlyter F, Chu D. Female Calling Behaviour and Response of Males of Synthetic Pheromone and Virgin Females in Spring and Summer Generations of *Hyphantria Cunea* (Drury) in China Northeastern[J]. *J Appl Ent*, 1996, 120: 467~ 476
- [6] 赵瑶兴, 孙祥玉. 光谱解析与有机结构鉴定[M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 1992, 56~ 57.

## Study on the Two Pheromone Compounds of *Hyphantria Cunea* by Mass Spectrometry

YAN Zan-kai<sup>1,2</sup>, HE Ji<sup>2</sup>, ZHANG Zhong-ning<sup>1</sup>

(1. *Institute of Zoology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;*

2. *Hubei Agricultural College, Jingzhou 434103, China*)

**Abstract:** Two pheromone compounds of *Hyphantria cunea*, (9 z, 12 z)-octadecadienal I and (9 z, 12 z, 15 z)-octadecatrienal II, are identified by GC/MS. The fragment routes of characteristic are discussed on the basis of EI mass spectra.

**Key words:** mass spectrometry; study on sex pheromone compounds; GC/MS; *Hyphantria Cunea*; characteristic fragment

### 会议通知

#### 有机质谱学第十二届全国学术会议通知

有机质谱学第十二届全国学术会议预定于 2003 年 10 月中旬在北京召开。主要内容如下: 1. 有机质谱学基础研究和有机化合物结构分析; 2. 新技术及其应用研究; 3. 生物学、医药学新进展和技术交流; 4. 环境科学、石油化工及其它领域的应用研究。

会议包括大会报告、专题讨论、青年学术论坛和质谱公司的新技术、新仪器介绍。会议论文将在学术期刊上出版专集。详细通知及征文要求见下轮通知。

联系人: 钟大放教授, 沈阳药科大学, 沈阳市文化路 103 号, 邮编 110016, 电话/传真 024-23902539; 再帕尔·阿不力孜研究员, 中国医学科学院药物研究所, 北京市先农坛街一号, 邮编 100050, 电话 010-63165218, 传真 010-63017757; 熊少祥副研究员, 中国科学院化学研究所, 北京市海淀区中关村北一街 2 号, 邮编 100080, 电话 010-62554495, 传真 010-62559373。

中国质谱学会有机质谱专业委员会  
2003 年 1 月 9 日