

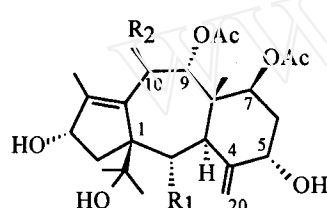
利用 MS/MS 技术研究 4,20-双键 5/7/6 环紫杉烷类二萜化合物的裂解特征

再帕尔·阿不力孜¹ 常 雁¹ 方起程¹ 高山光男²

(¹中国医学科学院 中国协和医科大学药物研究所 北京 100050

²日本东邦大学药学院 千叶县 274 日本)

近十年来,国际上对于紫杉醇等具有 6/8/6 环骨架的紫杉烷类二萜化合物进行了一定的质谱研究,但对具有 5/7/6 环骨架化合物的 MS/MS 研究报道甚少。本文在前期工作的基础上^[1-4],利用 FAB-MS/MS 方法,探讨了三个 4,20-双键 5/7/6 环骨架化合物的裂解方式,以及取代基种类和位置对质谱裂解的影响,为该类化合物及其代谢物的结构解析提供了有力依据。这类化合物的结构如下:



		R ₁	R ₂
Brevifoliol	1	H	BzO
Taxchinin A	2	AcO	BzO
7-acetyl-10-deacetyl-7-debenzoylbrevifoliol	3	H	OH

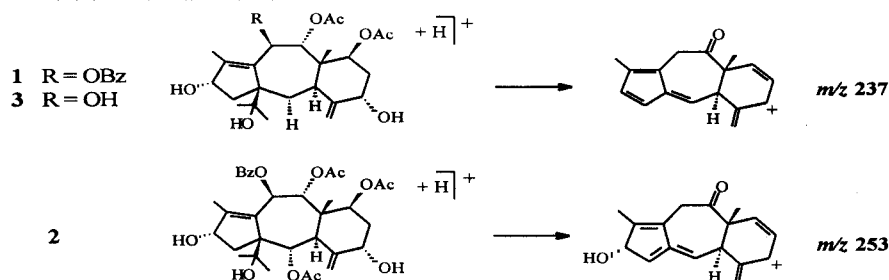
通过 FAB-MS 谱测定,发现化合物 **1** 和 **2** 的分子离子主要以 $[M+Na]^+$ 离子形式存在。而 $[M+Na]^+$ 离子的 CID-MS/MS 谱给出的子离子峰均很少,且主要为 Na^+ 的加合离子,离子强度亦比较弱。而且从产生的主要子离子可以看出,两者的裂解方式基本一致,最易发生丢失 HOBz 的裂解反应,并且最终保留一个 AcO 基不被脱离。我们分析其原因是由于 Na^+ 离子易与其中一个 AcO 基形成氢键,因此不易脱离。两者的区别仅在于化合物 **2** 比 **1** 多发生一个 HOAc 的裂解反应,这是由于化合物 **2** 的 C-2 位被 AcO 基取代,而 C-2 位又是较易发生裂解反应的部位。

化合物 **3** 主要以 $[M+H]^+$ 离子形式存在。 $[M+H]^+$ 离子的 CID-MS/MS 谱结果表明,最易发生丢失 1 或 2 个 H_2O 的裂解反应。通过与化合物 **1**, **2** 的裂解方式比较,我们分析推测优先失去的 2 个 H_2O 中,有 1 个可能来源于 C-5 位上的 OH,而另 1 个 H_2O 有可能主要是 C-10 位上的 OH。当失去 2 个 H_2O 后,丢失 HOAc 等其它中性基团的裂解反应变得更易进行。

考察化合物 **1**, **2**, **3** 的裂解特征,发现化合物 **1** 和 **2** 的 $[M+H-H_2O-HOBz]^+$ 离子的 MS/MS 谱中,有一个由该离子直接脱掉一个质量数为 42 (CH_2CO) 的基团产生的碎片离子,分别为 m/z 375 和 m/z 433 离子,其强度均很高。而化合物 **3** 的 $[M+H-2H_2O]^+$ 离子的 MS/MS 谱中,也存在一个很强的丢失质量数 42 的碎片离子 m/z 375,经综合分析认为这些离子产生的最合理途径为:当 C-5 位上的 OH 和 C-10 位上的 OH 或 BzO 基丢失后,引发 C-9 位 AcO 基以

CH₂CO 形式丢失的裂解反应, 从而在 C-9 位上形成一个稀醇式结构, 由于还发生失去 CO 的反应, 则互变为酮式结构。

另外, 化合物 **1**, **2**, **3** 最终形成所有乙酰基和苯甲酰基以及部分羟基失去后产生的 m/z 237 或 m/z 253 离子, 推测其结构如下所示。



STUDY ON FRAGMENTATION BEHAVIOR OF 4,20-DOUBLE BONDED 5/7/6 TYPE TAXOIDS BY TANDEM MASS SPECTROMETRY

Zeper ABLIZ¹, Yan CHANG¹, Qicheng FANG¹, Mitsuo TAKAYAMA²

(¹Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences & Peking Union Medical College, Beijing 100050, China ²Faculty of Pharmaceutical Sciences, Toho University, Chiba 274, Japan)

In this paper, the mass spectrometry of three 4,20-double bonded 5/7/6 type taxoids and association of the fragmentation behavior with the types and positions of the substituents have been investigated by tandem mass spectrometry. The results demonstrate that the loss of HOBz is the major mode of decomposition for [M+Na]⁺ ions of **1** and **2**, while [M+H]⁺ ion of **3** mainly undergoes the decomposition reactions of eliminating one and two H₂O molecules. After losses of all AcO and BzO groups and some OH groups, **1** and **2** form fragment ions with stable conjugated system at m/z 237, and **3** at m/z 253.

REFERENCES

- 1 Z.Abliz, W.S.Fang, J.Z.Xu, Q.C.Fang. Proceeding of UNESCO Regional Symposium on Drug Development From Medicinal Plants, 255-257 (1996)
- 2 M.Takayama, H.Kataoka, T.Katagi, S.Horiyama, M.Yamaki, F.Hasegawa, Z.Abliz. J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., 46: 143-149 (1998)
- 3 Z.Abliz, W.S.Fang, Q.C.Fang. 21st IUPAC International symposium on the chemistry of natural products (ISCNP-21), Beijing, 191 (1998)
- 4 Z.Abliz, Q.C.Fang, X.T.Liang, M.Takayama. Chinese Science Bulletin, 44(7): 691-703 (1999)