

新型大豆异黄酮衍生生物的质谱研究

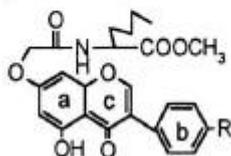
谢亚雄 朱雁 赵清环 刘澎
(河南省化学研究所 郑州 450003)

异黄酮为豆科植物中的一类植物雌激素，能有效防止癌细胞的生长，保护细胞免受自由基的攻击。这类化合物的衍生物改善了其水溶性，提高了其生物利用度。我们对含不同取代基的氨基酸拼合物的电子轰击质谱进行了分析，得到了一些质谱特征。

1 实验部分

仪器：Shimadzu Qp-5000 型色质联用仪。质谱条件：EI 源，电子能量 70ev，质量范围：33-550，界面温度：230，直接进样。样品结构及分子量如下：

化合物编号	1	2	3	4	5	6	7
取代基 R	-OCH ₃	-OH	-H	-F	-Cl	-Br	-NO ₂
分子量 M	469	455	439	457	473	517	484



2 结果与讨论

大豆异黄酮衍生物的主要裂解途径及主要碎片丰度见图 1 和表 1。

(1) 由于异黄酮母体上引入了长链结构，异黄酮衍生物的 EI 谱主要包含两类裂解方式。一类是长支链的裂解；一类是异黄酮衍生物及含母体的碎片离子的 RDA 裂解和脱羰基裂解。

(2) 与异黄酮质谱相比较，各类取代基 R 的氨基酸拼合物分子离子峰 M⁺都不是基峰，M⁺离子丰度大致随 R 基斥电子效应的增强而增强。化合物 4~7 的基峰为 m/z 42，而斥电子基衍生物 1~3 的基峰为[M-185]⁺或[M-184]⁺，这是因为斥电子基的电子效应及母体的共轭效应能使正离子的稳定性增强。

(3) 由表 1 可以看出，衍生物氨基酸链的裂解碎片离子丰度随着 R 基吸电子效应的增强而降低。同样衍生物 RDA 裂解产生的[M-337]⁺也存在相似的规律性。有趣的是[M-185]⁺和[M-184]⁺，两者在 7 个衍生物中均有较强的丰度，但由于取代基的性质不同两者丰度变化很大。当 R 为吸电子基时，两离子丰度与 R 吸电子效应成反比，且[M-185]⁺总小于[M-184]⁺；当 R 为斥电子基时，两离子丰度更高，并且成为基峰。异黄酮母体有三个环，a 环羟基与 c 环羰基能形成氢键，再无活泼氢，而母体有一个大的共轭结构，从而母体氧可得到氢自由基，形成一个稳定的共振结构，R 为斥电子基时，其电子效

应和共轭效应都应使离子稳定性增加；R 为吸电子基时，其电子效应对共振结构的稳定性不利，但共轭效应占主导作用，综合表现为共轭效应。这也是两离子丰度下降的真正原因。

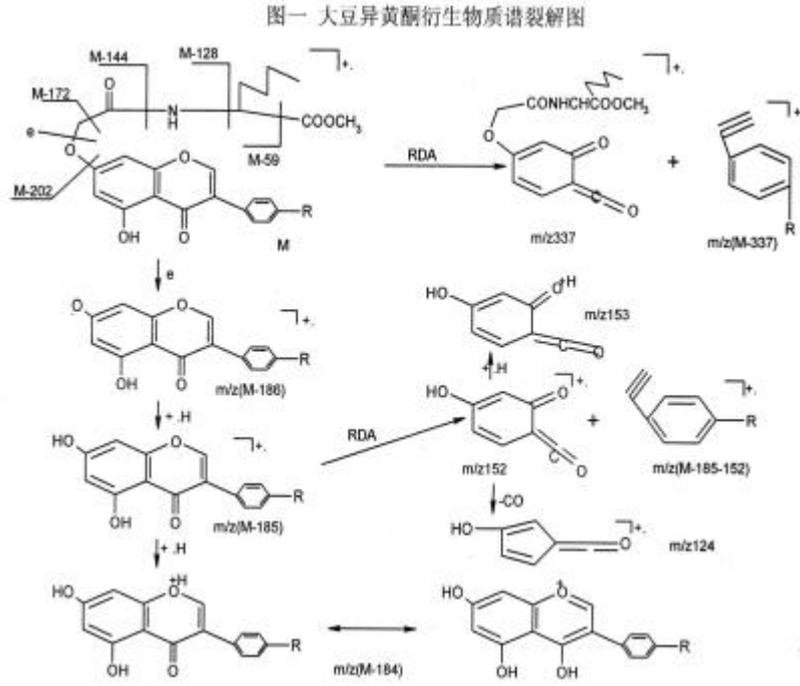


表 1 大豆异黄酮衍生物主要碎片丰度表

化合物编号	1	2	3	4	5	6	7
M	73.8	25	70.4	28.4	19.7	9.5	6.1
m/z[M-59]	12.3	65.4	44	18.9	15.0	7.3	9.2
m/z[M-128]	6.1	5.8	16.0	5.4	3.4	0.8	1.8
m/z[M-144]	23.1	17.2	12	16.3	12.2	4.9	5.8
m/z[M-172]	55.4	1.6	80	47.3	28.2	25.6	26.1
m/z[M-202]	24.6	49.2	56	24.7	15.0	7.3	8.6
m/z[M-184]	100	14.6	60	75.5	50.7	29.3	24.3
m/z[M-185]	73.8	100	100	30.5	27.2	11.7	12.9
m/z337	3.2	1.5	2.4	1.2	1.0	2.4	2.5
m/z[M-337]	28.5	50.7	5.6	10.8	9.4	6.1	1.6

Study on Mass Spectrometry of New Soybean

Isoflavone Derivatives

Xie Yaxiong, Zhu Yan, Zhao Qinghuan, Liu Peng
(Henan Institute of Chemistry, Zhengzhou 450003, China)