

1-0-烯丙基-a-L-鼠李糖苷类化合物的 快原子轰击质谱研究

欧阳荔 胡长风

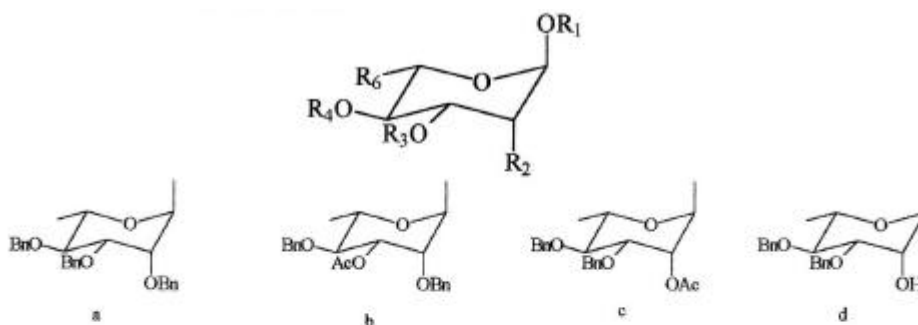
(北京医科大学医药卫生分析中心)

张键 蔡孟深

(北京医科大学药学院)

快原子轰击质谱技术, 在分析极性、难挥发化合物方面有很强的优越性, 广泛应用于糖类化合物的分析、检测。我们对一系列 1-0-烯丙基-a-L-鼠李糖及其它糖类化合物进行质谱检测后, 发现 1-0-烯丙基-a-L-鼠李糖类化合物的快原子轰击质谱中易出现 $[M-H]^+$ 离子峰, 而与一般化合物在 FAB 谱中易出现 $[M+H]^+$ 离子峰不同。我们对此提出一质谱裂解机理, 并总结了此类化合物的 FAB 质谱规律。

化合物结构由 ^1H-NMR 、 $^{13}C-NMR$ 、IR 及元素分析确认。基本结构为取代吡喃糖环, 取代基为烯丙基 (All), 苄基 (Bn), 乙酰基 (Ac) 及下列取代鼠李糖基 (a、b、c、d)。



R2: R1=All, R2=OH, R3=R4=Bn, R6=CH3

R4: R1=H, R2=OAc, R3=R4=Bn, R6=CH3

R10: R1=C12H25, R2=Obn, R3=Bn, R4=Ob, R6=CH3

R18: R1=H, R2= R4=Bn, R3=Oa, R6=CH3

R20: R1=All, R2=Oc, R3= R4=Bn, R6=CH3

Mum6: R1=All, R2=OH, R3= R4=H, R6=CH2OH

GN8: R1=All, R2=NHAc, R3= R4=H, R6=CH2OH

GN15: R1=All, R2=NHAc, R3= R4=Bn, R6=CH2Od

R3: R1=All, R2=OAc, R3=H, R4=Bn, R6=CH3

R9: R1=All, R2=Oa, R3= R4=Bn, R6=CH3

R16: R1=All, R2=OAc, R3=Oa, R4=Bn, R6=CH3

R19: R1=H, R2=Oc, R3= R4=Bn, R6=CH3

Glc5: R1=All, R2=OH, R3= R4=H, R6=CH2OH

G1a7: R1=All, R2=OH, R3= R4=H, R6=CH2OH

GN13: R1=H, R2=NHAc, R3= R4=Bn, R6=CH2Oa

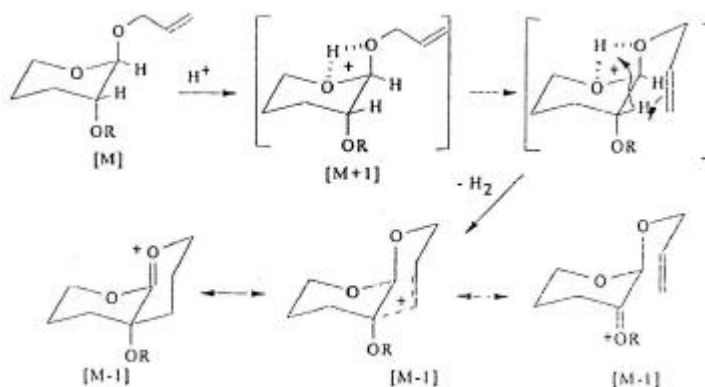
表 1 列出了所考察化合物的 FAB 质谱分子离子区数据。与大多数化合物的得到 $[M+H]^+$ 离子不同, 1-0-烯丙基-a-L-吡喃鼠李糖苷类化合物得到的是 $[M-H]^+$ 。为了进一步证实以上结果, 我们考察了 1-0-烯丙基葡萄糖、甘露糖、半乳糖类化合物的 FAB 质谱, 发现甘露糖化合物与鼠李糖所得结果一致, 得到会 $[M-H]^+$ 的分子离子, 而 1-0-烯丙基葡萄糖的 $[M-H]^+$ 离子相对丰度较高。表 1 中化合物 R4、R18、R19 一位未取代, 化合物

R10 一位上为-O-十二烷基取代基, $[M-H]^+$ 离子丰度均较低或观察不到。

表 1 1-O-烯丙基-a-L-吡喃鼠李糖等的 FAB 质谱分子离子区数据

化合物	分子量	$[M-H]^+$ (%)	$[M+H]^+$ (%)	$[M+Na]^+$ (%)	$[M+K]^+$ (%)
R2	284	383(10)	\	\	\
R3	336	335(<1)	337(<1)	\	375(<1)
R4	386	385(5)	\	409(80)	\
R9	800	799(10)	\	\	\
R10	880	\	\	\	919(5)
R16	752	751(<1)	\	\	791(15)
R18	760	\	\	\	799(20)
R19	712	711(<1)	\	\	\
R20	752	751(5)	\	775(15)	\
Glc5	220	219(10)	221(15)	243(100)	\
Man6	220	219(20)	221(2)	243(100)	\
Gla7	220	\	221(8)	243(100)	\
GN8	261	\	262(60)	284(100)	\
GN13	817	\	818(<1)	\	856(30)
GN15	767	\	768(5)	\	\

为解释上述现象, 我们提出以下机理: 即此类化合物在质谱中形成 $[M+H]^+$ 离子后, 可失去一分子 H_2 , 电荷移至 2 位碳原子。与此同时, 1 位烯丙基双键打开, 在 2 位形成稳定的六元环结构的 $[M-1]^+$ 离子。由于此离子有几种共振形式, 稳定性大大增加。



当在基质中加入碱金属盐类如 KCl、NaCl, 以上化合物均出现高丰度的 $[M+H]^+$ 离子。

1-O-烯丙基-a-L-吡喃鼠李糖类的其它 FAB 质谱裂解, 主要为一位取代基及其他位取代基的开裂, 有些化合物可观察到丰度较高的由吡喃糖环开裂所产生的碎片离子。二糖化合物的糖连接键易断。

Study of Fast Bombardment Mass Spectrum for 1-O-Allyl-a-L-Rhamnosides

Ouyang Li, Hu Changfeng

(Medical and Healthy Analytical Center, Beijing Medical University, Beijing 100083)

Zhang Jing, Cai Mengshen

(School of Pharmaceutical Sciences, Beijing Medical University, Beijing 100083)