

质谱中的立体化学效应 15. ——单糖甲基苷的热喷雾质谱*

陈耀祖** 李 宏 陈绍农 华苏明

陈 宁 蔡文涛

(兰州大学应用有机化学国家重点实验室, 730000)

〔摘要〕本文报道了六种己糖甲基苷和四种戊糖甲基苷的热喷雾质谱,不同构型的差向异构体产生的裂片离子 $[M+NH_4-H_2O]^+$ $[M+NH_4-2H_2O]^+$ 或 $[M+NH_4-H_2O-NH_3]^+$ 的相对丰度各不相同,从立体化学的角度讨论了产生这些差别的原因。

关键词:糖苷 热喷雾质谱 立体化学效应

自 1983 年 Blakely 和 Vestal 等人发明了热喷雾(thermospray, TS)软电离技术以来^[1,2],由于它具有较高的灵敏度^[3]及良好的重现性^[4],已经较广泛地应用于混合物分析^[5]、药物分析以及生物化学领域^[6]。但是,迄今为止,文献上未见有关 TS 质谱中立体化学效应研究的报道。本文将首次报道热喷雾质谱在立体化学研究中的应用。

实 验

热喷雾质谱实验在 HP5988A 质谱仪上进行,用 ODS-Hypersil 反相液体色谱柱作为样品导入装置,色谱柱内经 4.6mm,长 100mm,柱温 25℃,洗脱液为甲醇-水,氨(25:75),其中加入乙酸铵,浓度为 0.05M,流速 1ml/分,色谱柱压力 80kg/cm²,电离室压力 1×10^{-6} torr,温度 276℃。每一种样品平行进三次样,选择特征离子峰最强时的谱图处理得到平均值。

试样:

- | | |
|---------------------|--------------------|
| 1: α -甲基葡萄糖苷 | 2: β -甲基葡萄糖苷 |
| 3: α -甲基甘露糖苷 | 4: β -甲基甘露糖苷 |
| 5: α -甲基半乳糖苷 | 6: β -甲基半乳糖苷 |

1992 年 12 月 5 日收

- * 本工作得到国家自然科学基金和兰州大学应用有机化学国家重点实验室基金资助
- ** 通讯联系人

- 7: α -甲基阿拉伯糖苷 8: β -甲基阿拉伯糖苷
 9: α -甲基木糖苷 10: β -甲基木糖苷
 (注: 以上样品均系合成得到)

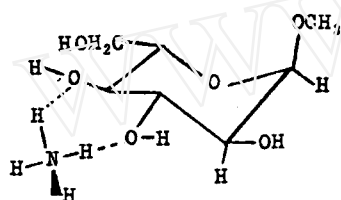
结果与讨论

TS 电离是一种独特的软电离技术, 虽然它与常规化学电离方式有相似之处, 但电离机理却完全不同。它是利用 HPLC 的洗脱液中的盐离子(如 NH_4OAc 中 NH_4^+)与样品的复合作用, 在电离室中通过溶剂的挥发而形成复合离子, 通过这种方式所形成的离子, 并不涉及样品分子的电离, 所需要的能量较小, 因此, 它是一种比化学电离源更“软”的电离方式, 更适于立体化学的研究。本文将对六碳糖及五碳糖甲基苷 TSMS 谱中的立体化学现象分别进行讨论。

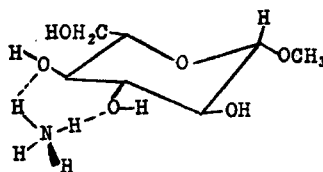
一、六碳糖甲基苷的立体化学效应

化合物 1~6 的 TSMS 质谱数据见表 1, 由表中可以看到, 凡是 α -甲基糖苷物出现很强的 $m/z212[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ 及较明显的 $m/z194[\text{M}+\text{NH}_4-\text{H}_2\text{O}]^+$ 峰, 而 β -甲基糖苷主要是出现 $m/z212$ (基峰)。现以化合物 1 和 2 的 TSMS 谱来说明这一现象的原因。

当 1 和 2 与 NH_4^+ 形成复合离子以后, 其结构如下:



$[\text{1}+\text{NH}_4]^+$

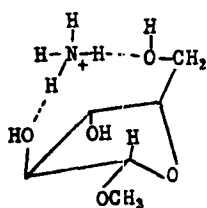
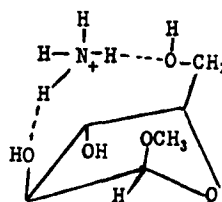


$[\text{2}+\text{NH}_4]^+$

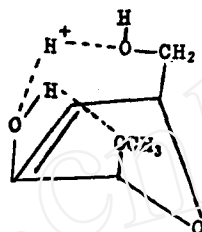
$[\text{1}+\text{NH}_4]^+$ 中甲氧基处于直立键, 它不如 $[\text{2}+\text{NH}_4]^+$ 中甲氧基为平伏键那样稳定, 较易发生脱水, 形成 $[\text{M}+\text{NH}_4-\text{H}_2\text{O}]^+$ 特征离子, 而 $[\text{2}+\text{NH}_4]^+$ 则较稳定, 不易脱水, TSMS 谱中不出现 $[\text{M}+\text{NH}_4-\text{H}_2\text{O}]^+$ 。根据这一特性, 可以用来判断 α -及 β -构型的甲基糖苷。

二、五碳糖甲基苷的立体化学效应

化合物 7~10 的 TSMS 质谱数据列于表 2。以表中可以观察到这一现象: 凡是 α -甲基糖苷只有 $m/z182[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ (基峰) 这种特征峰, 而 β -甲基糖苷除此以外, 还出现十分明显的 $m/z147[\text{M}+\text{NH}_4-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3]^+$ 特征峰。此现象似乎与前面对六碳糖甲基苷的讨论相矛盾。但是, 由于五元环的刚性很强, 不易翻转, 对于化合物 9 和 10, 它们与 NH_4^+ 作用时所形成的复合离子结构如下:

[9+NH₄]⁺[10+NH₄]⁺

显然,在[10+NH₄]⁺中,由于β-键的甲氧基对于复合离子的空间位阻很大,使得形成的复合离子很不稳定,容易失水和NH₃而形成[M+NH₄-H₂O-NH₃]⁺离子:



对于化合物 8,同样形成[M+NH₄]⁺也受到β-甲氧基的空间位阻影响,也可以形成[M+NH₄-H₂O-NH₃]⁺离子,但由于它的甲氧基的空间距离较[10+NH₄]⁺远,位阻的影响较小,因此,[M+NH₄-H₂O-NH₃]⁺的丰度较弱。而α-构型的甲基糖苷(化合物 7 和 9),甲氧基的空间位阻很小,因此,复合离子很稳定,TSMS 谱图观察不到上述[M+NH₄-H₂O-NH₃]⁺特征离子。

表 1 六碳糖甲基苷 TS 质谱特征离子

化合物	苷键结构	特征离子(%)			
		[M+NH ₄] ⁺	[M+NH ₄ -H ₂ O] ⁺	[M+NH ₄ -2H ₂ O] ⁺	[M+NH ₄ -H ₂ O-NH ₃] ⁺
1	α	212(100)	194(2.0)	176(0)	177(0)
2	β	212(100)	194(0)	176(8.6)	177(0)
3	α	212(10.7)	194(0.9)	176(0.32)	177(0)
4	β	212(100)	194(0)	176(0)	177(0)
5	α	212(100)	194(0.2)	176(0)	177(0)
6	β	212(100)	194(0)	176(0)	177(0)

表 2 五碳糖甲基苷 TS 质谱特征离子

化合物	苷键结构	特征离子(%)			
		$(M+NH_3)^+$	$(M+NH_3-H_2O)^+$	$(M+NH_3-2H_2O)^+$	$(M+NH_3-H_2O-NH_3)^+$
7	α	182(100)	164(0)	146(0)	147(0)
8	β	182(100)	164(0)	146(0)	147(32)
9	α	182(100)	164(0)	146(0)	147(0)
10	β	182(26)	164(0)	146(0)	147(100)

参 考 文 献

- 1 Blakely C R, Vestal M L. *Anal Chem*, 1983, 55, 750
- 2 Vestal M L. In: *Ion formation from organic solid*, Benninghoven A. Ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1983, Springer Ser. Chem Phys, Vol 25, P246-263
- 3 Waston D, Taylor G W, Murray S. *Biomed Mass Spectrom*, 1985, 12(10), 610
- 4 Koropchak J A, Winn D H. *Anal Chem*, 1986, 58, 2558
- 5 Joyce J R, Ardrey R E, Lewis J A S. *Biomed Mass Spectrom*, 1985, 12(10), 588
- 6 Liberato B J, Yergey A L, Weintraub S T. *Biomed Environ Mass Spectrom*, 1986, 13(4), 171

Stereochemical Effects in Mass Spectrometry 15.

Thermospray Mass Spectra of Methyl Glycosides of Monosaccharides

Chen Yaozu^{**}, Li Hong, Chen Shaonong, Hau Suming,Chen Ning Cai Wentao(State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry,
Lanzhou University, Lanzhou 730000, PRC)

Received 1992 12 05

Abstract

In present work, the thermospray mass spectra of methyl glycosides of six hexoses and four pentoses have been measured. The relative abundances of fragment ions, $(M+NH_3-H_2O)^+$, $(M+NH_3-2H_2O)^+$ or $(M+NH_3-H_2O-NH_3)^+$ of epimers of these glycosides are quite different from each other (see Table 1). These phenomena have been discussed on a stereochemical view.

Keywords: glycosides, thermospray mass spectra, stereochemical effects