

0626.32

用 B/E 联动扫描技术确定化合物构型

草拔 质谱

吴 玉 梁惠玲 张 可 丁靖能
(中国科学院昆明植物研究所植化室)
构型

B/E 联动扫描

从著名传统中药草拔 (*Piper longum* L.) 中分离到一新化合物(1)⁽¹⁾, 经波谱分析推测为下述两种结构之一:

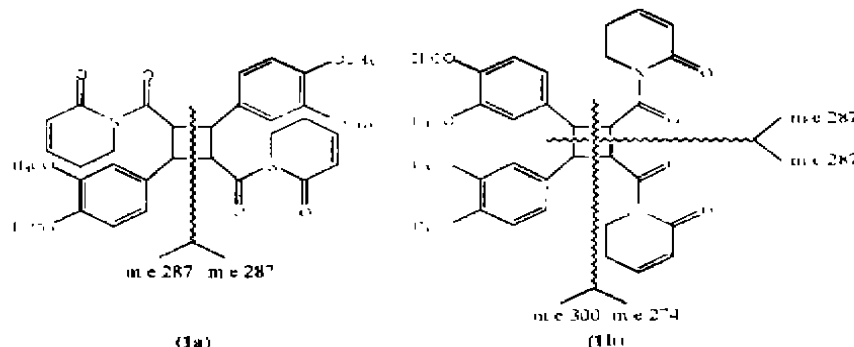


图 1 化合物 (1) 的两种可能结构及其对应的质谱裂解。

若为结构 (1a), 则四元环无论怎样对称裂解, 质谱图上只会出现 m/e 287 的峰; 若为结构 (1b), 则质谱图上除了在 m/e 287 处出现裂解峰外, 还会在 m/e 300 和 m/e 274 处出现裂解峰。

据此设想, 在三扇型磁质谱仪上使用了 EI⁺ 电离后经第一无场区碰撞诱导裂解的 B/E 联动扫描技术 (2), 得到了由 m/e 574 (M^+) 产生于离子的质谱图:

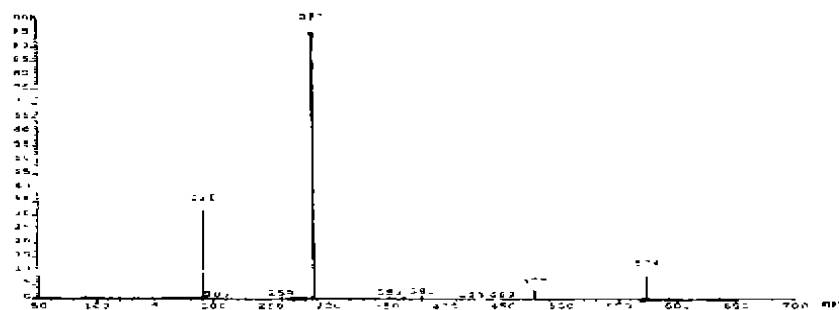


图 2 化合物(1)的 B/E 联动扫描质谱图。

由图中可以清楚地看到, m/e 287 处的峰为基峰, 在 m/e 300 和 274 处没有裂解峰。据此可以推测化合物 (1) 的结构为 (1a), 即 ($\alpha,\beta,\alpha,\beta$)-1,3 双 (3,4 二甲氧基苯基)-2, 4-双[1-(2-羰基-5, 6-二氢吡啶)-甲酰基]-环丁烷。

实验部分

草拔的地上部分干燥粉末 6kg, 无水乙醇冷浸 6 次, 减压回收溶剂得墨绿色浸膏 220g, 活性炭脱色得 150g。反复硅胶柱层析, 石油醚-丙酮不同配比洗脱, 得化合物 (1) (20 mg)。

质谱仪为 VG 公司制造的三扇型磁质谱仪 Auto Spec 3000。EI⁺ 电子能量为 70eV, 扫描范围 50~1000 da。CID 中使用氮气为碰撞气, 碰撞室压力为 $5\sim6 \times 10^{-6}$ torr。B/E 联

动扫描范围 50~700da。

结果与讨论

从植物中分离得到的化合物,有时受分离手段的限制,纯度不太理想,这样得到的质谱图中会有杂峰,对质谱图解析带来干扰。使用结合 CID 的联动扫描技术,不仅排除了杂峰干扰,而且使分子离子与裂解离子的隶属关系清楚明了,不失为化合物结构解析中一项准确、有效的手段。

The structure of a new compound isolated from piper longum L. was elucidated as $(\alpha,\beta,\alpha,\beta)$ -1,3-di(3,4-dimethoxyphenyl)-2,4-di[1-(2-carbonyl-5,6-dihydropyridine)-formyl]-cyclobutane through Collision Induced Dissociation (CID) in the first free region and the B/E linked-scan.

References:

- 1 张可, 陈昌祥, 王德祖, 吴玉, 云南植物研究, 1996, 18 (3), 353-355.
- 2 Warburton, G.A., Zumberge, J. E., Anal Chem, 1983, 55, 123.