

天然产物的质谱研究Ⅷ. 寡糖甙与 Na^+ 加合离子的快原子轰击质谱 和质量分离离子动能谱^{*}

李海泉 翟建军 赵凡智 陈能煌^{**}

(兰州大学分析测试中心)

杨厚俊[✓] 陈耀祖

(兰州大学化学系)

张壮鑫 周 俊

(中国科学院昆明植物研究所)

0657.6

[摘要]研究了三种糖甙与 Na^+ 加合离子的快原子轰击质谱(FABMS)和质量分离离子动能谱(MIKES)。实验结果表明,当把这几种糖甙与氯化钠(NaCl)一起加到基质中时,在 FAB 谱中出现丰度相当高的 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 加合离子,它的丰度比 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 要高得多。 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 离子的 MIKES 为这些甙所连糖的序列分析提供了方便的方法。

关键词: 寡糖甙 钠加合离子 快原子轰击质谱 质量分离离子动能谱

在我们过去的工作中^[1-6],已经报道过 FAB 串联质谱应用于糖甙的结构分析。其质子化分子离子 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 或脱质子化分子离子 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 可以用于糖的序列分析。已经知道当碱金属盐以杂质形式存在于基质中时,在 FAB 谱中常出现 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 或 $[\text{M}+\text{K}]^+$ 这样的碱金属加合离子。最近发现,糖甙样品如寡糖甙与氯化钠混合后,在 FAB 谱中出现强的 Na^+ 加合离子峰 $[\text{M}+\text{Na}]^+$,它的丰度比质子化分子离子 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 要高得多。这样强的加合离子可以大大提高分析灵敏度,对通过用 MIKES 来进行这些糖甙的结构分析是非常有利的。

实 验

FABMS 和 MIKES 皆由 VG ZAB-HS 有机质谱仪获得,数据处理系统为 VG11/

1991 年 9 月 10 日收

- 国家自然科学基金资助课题
- .. 通讯联系人

250。该仪器为磁场在前,静电场在后的几何倒置型结构。磁场和静电场之间的第二无场区较一般仪器为长,利于发生亚稳断裂。进行质谱分析时将样品溶于甲醇,用微量注射器将样品注射到附着于 FAB 靶上的 1-硫代甘油薄层上,每次取样量为 2.5~5 μ g;同时把 1 μ l 饱和氯化钠水溶液也加到靶上,在 6 秒内从 40 扫至 1000amu。MIKES 由扫描静电场电压获得,以每秒 29V 的速度由 420 扫至 0。

分析了下列三个糖甙,它们由中药直立白薇^[5](*Asclepiadacae*, *Cynanchum atratum* BUNGE)中获得,由色谱检验了这些糖甙的纯度。

甙 I glaucogenin-c 3-O- β -D-oleandropyranoside(MW504)

甙 II glaucogenin-c 3-O- α -D-oleandropyranosyl-(1-4)- β -D-digitosopyranosyl-(1-4)- β -D-Oleandropyranoside(MW778)

甙 III glaucogenin-c 3-O- β -D-glucopyranosyl-(1-4)- α -L-cymaropynosyl-(1-4)- β -D-digitoxopyranosyl-(1-4)- β -D-oleandropyranoside(MW940)

结果和讨论

在糖甙 I-III 的 FAB 谱中, $[M+H]^+$ 峰相当弱几乎难以辨认,但是当把样品与氯化钠相混合时,在 FAB 谱中虽然 $[M+H]^+$ 峰相对强度改善不大,但却出现了强的 $[M+Na]^+$ 加合离子峰,它的丰度比 $[M+H]^+$ 要高得多(见表 1)。

表 1 糖甙 I-III 的 $[M+Na]^+$ 和 $[M+H]^+$ 相对丰度比较

糖甙	$[M+Na]^+$, m/z (%)	$[M+H]^+$, m/z (%)
甙 I	527(95)	505(15)
甙 II	801(100)	779(<2)
甙 III	963(100)	941(<1)

在这三个甙的 FAB 谱中,除 $[M+Na]^+$ 外,没有出现它们的碎片离子与 Na^+ 形成的加合离子,因此 $[M+Na]^+$ 容易辨认。这种情况尤其有利于确定一个未知样品的分子量。

甙 I 是一个单糖甙,其 FABMS 和 MIKES 如图 1a, b 所示。在它的 FABMS 中,一个强的与 Na^+ 加合离子 $[M+Na]^+$ (相对丰度为 95%) m/z527,伴随着一个弱的质子化分子离子 $[M+H]^+$ (相对丰度为 15%) m/z505,表明了化合物的分子量为 504,在其 $[M+Na]^+$ 的 MIKES 中, m/z366 是 Na^+ 与甙元部分加合离子,碎片离子 m/z184 是糖基与 Na^+ 加合形成,表明这个糖是夹竹桃糖(oleandrose)。

甙 II 是一个三糖甙,它的 FAB 谱(图 2a)含有非常强的 $[M+Na]^+$ 离子 m/z801 和相当弱的质子化分子离子 m/z779。对于一个三糖甙而言,糖基连接有两种可能的序列类型:一种为线性链序列类型,另一种为带有分枝链的序列类型。MIKES 中的 m/z656, 526, 298 和 458 碎片离子表明如下连接方式是合理的:末端位置的是夹竹桃糖(801-656=145,与夹竹桃糖相对应)。中间位置的糖是地芫毒糖(656-526=130,与地芫毒糖基相对应)。显

然,与甙元相连的第三个糖也是夹竹桃糖,由于与甙元相连的夹竹桃糖只有一个位置与另一个糖相连,所以甙 I 不可能有分枝结构,三个糖必定是以线性相连。同时我们注意到在甙 I 的情况, Na^+ 仅与糖部分形成加合离子而没有跟甙元部分形成加合离子,因为没有发现 $m/z 366$ 峰。

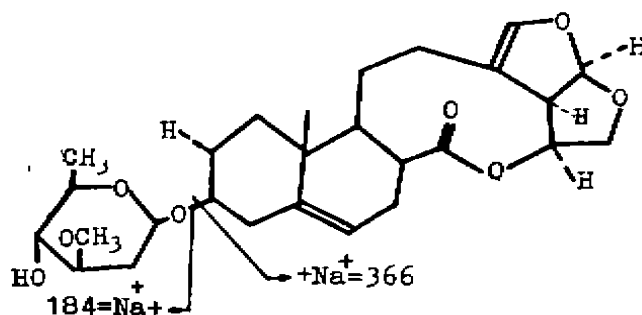
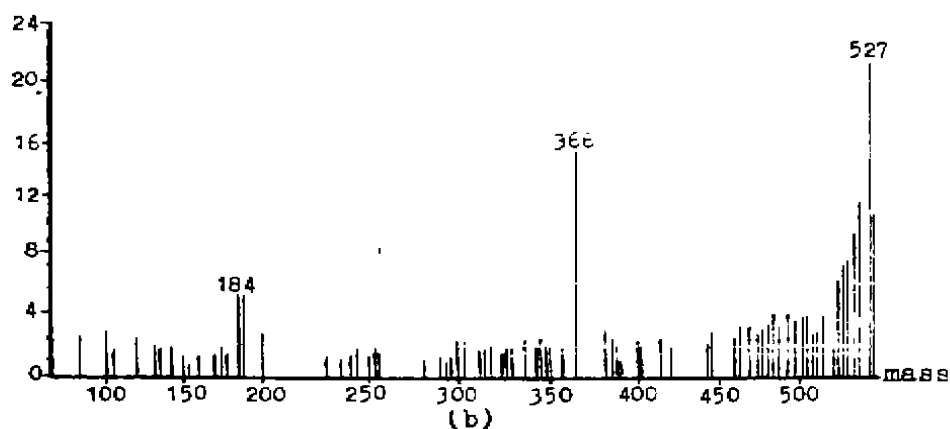
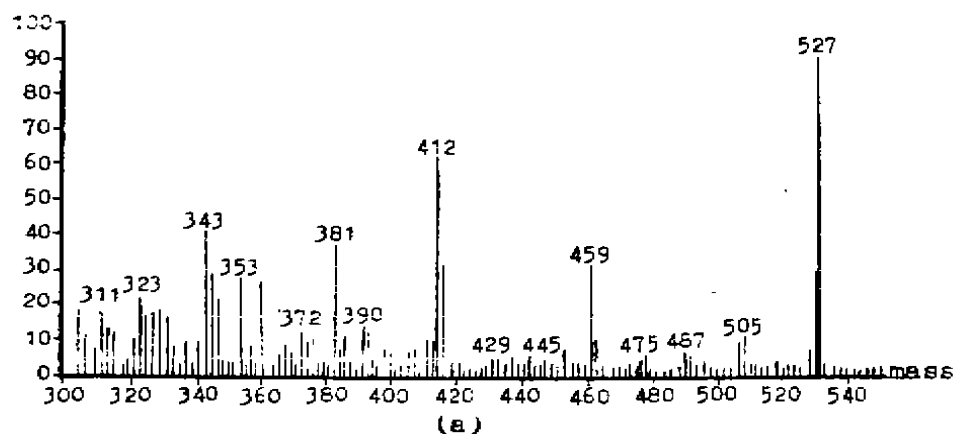
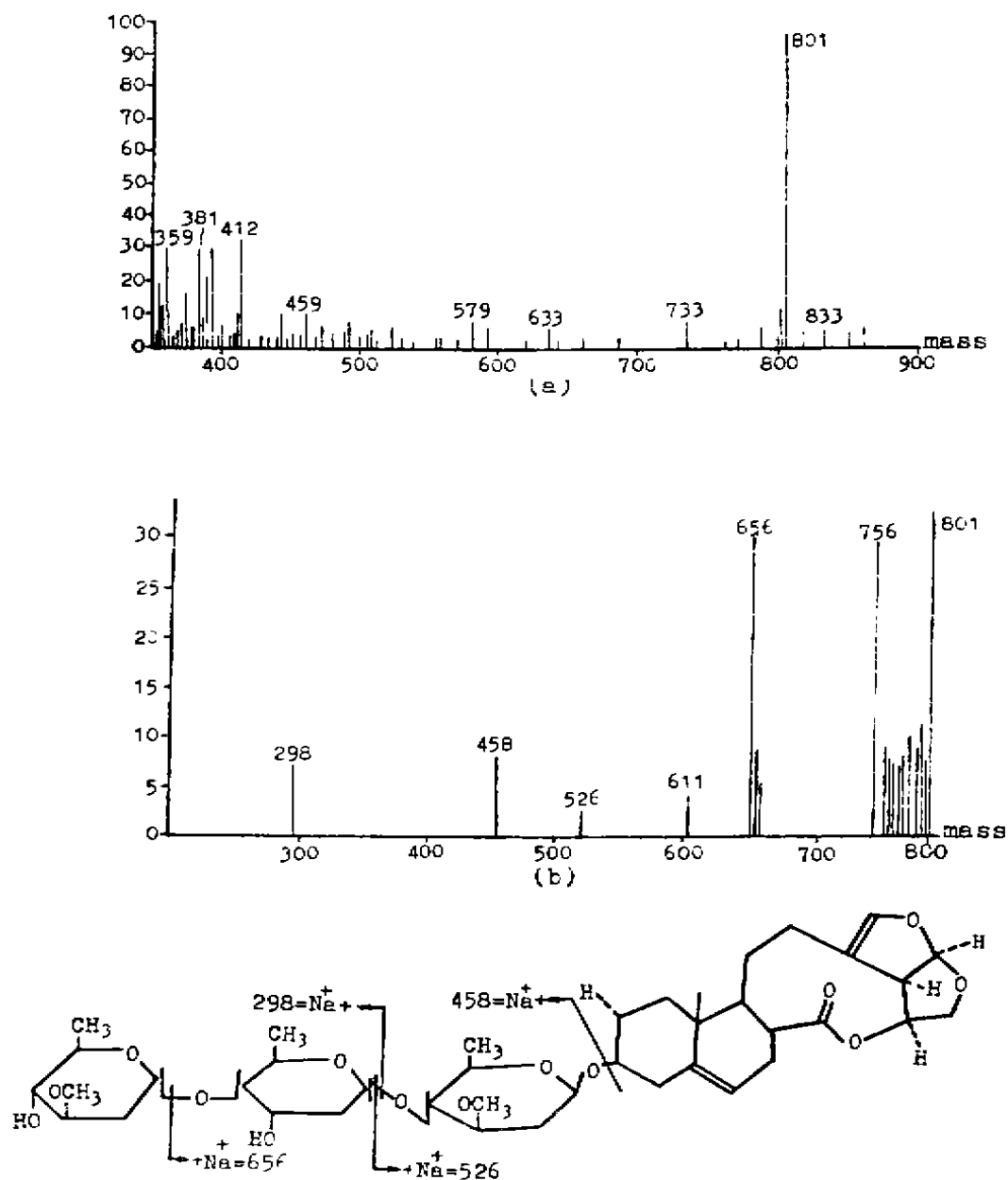


图 1 化合物 I 与 Na^+ 的 FABMS(a) 和 MIKES(b)

图2 化合物 I 与 Na^+ 的 FABMS(a) 和 MIKES(b)

貳■是一个四糖貳,其 FABMS 和 MIKES 见图 3a、3b。糖的连接序列同样会有两种情况:一种为线性连接,一种为分枝连接如图 4a、4b 所示。如果地芫毒糖与一个葡萄糖和一个磁麻糖相连形成图 4b 的分枝型序列,在 MIKES 中应在 m/z 818 出现特征峰,在谱图中没有出现这个峰就排除了分枝链型序列的可能性。因此,这四个基的序列是:葡萄糖→磁麻糖→地芫毒糖→夹竹桃糖。

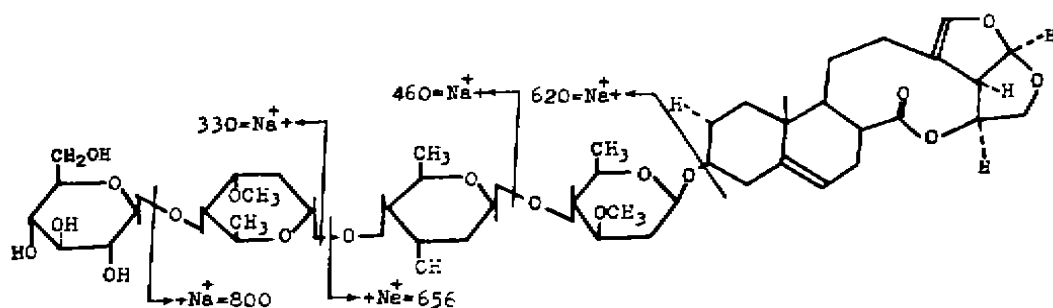
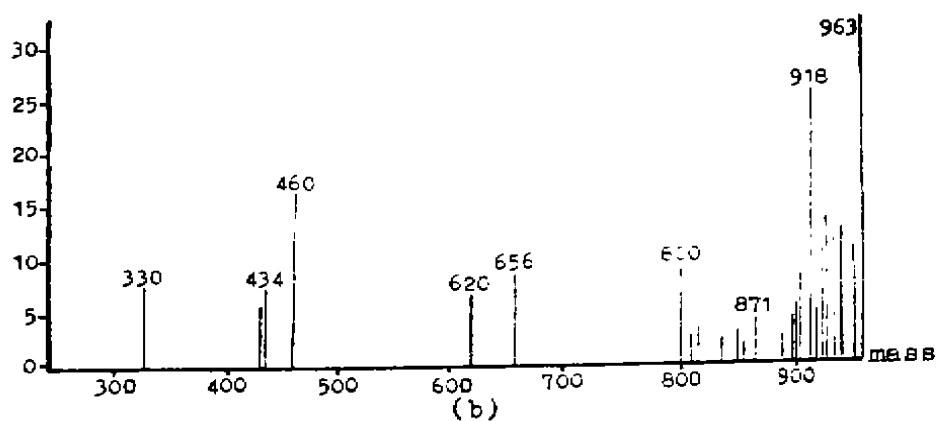
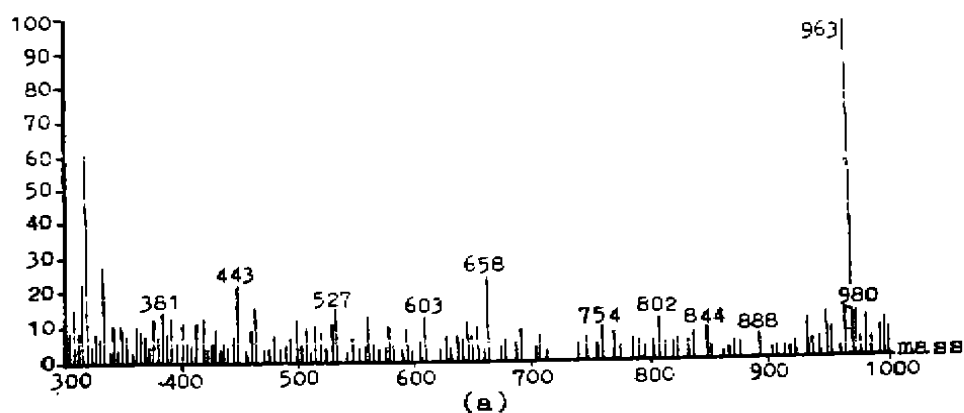


图 3 化合物 III 与 Na^+ 的 FABMS(a) 和 MIKES(b)

结 论

由上述讨论可以得到如下的结论:

(1) 当把 NaCl 加到基质中时, 上述糖甙的 FAB 谱中出现相当强的 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 加合离子峰。 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 的丰度比 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 的丰度要高得多, $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 容易辨认且可以用于确

定糖甙的分子量。

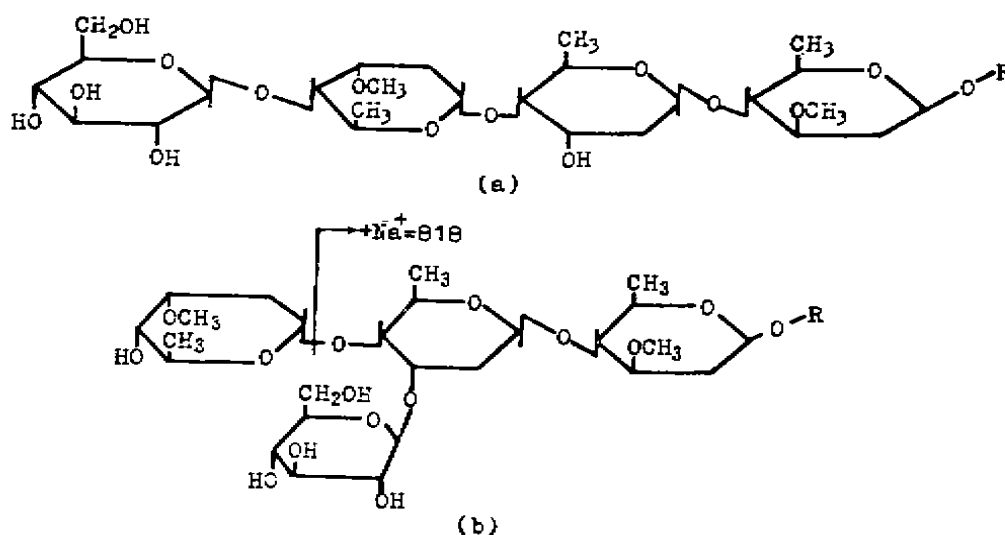


图4 化合物Ⅱ的线性序列(a)和分枝序列(b)

(2) $[M+Na]^+$ 离子的 MIKES 可以给出一系列有结构意义的碎片离子,对那些(因灵敏度过低)无法用质子化分子离子 $[M+H]^+$ 进行结构测定的样品是一种补充,它们对分析含糖基的序列和确定甙元是有用的。

参 考 文 献

- [1] 陈耀祖、陈能煜、李海泉、赵凡智、陈宁,化学学报,44,1020(1986)
- [2] 陈耀祖、陈能煜、李海泉、赵凡智、陈宁,高等学校化学学报,7(10),883(1986)
- [3] 陈耀祖、陈能煜、李海泉、赵凡智、陈宁,Bioned Environ. Mass Spectrom,14,9(1987)
- [4] 陈能煜、陈宁、李宏、陈耀祖、赵凡智、陈昌祥、杨崇仁,化学学报(英文版),3,236(1987)

Studies on the Mass Spectrometry of Natural Products VIII. FABMS and MIKES of Sodium Adduct Ions of Cynatratosides

Li Haiquan, Zhai Jianjun, Zhao Fanzhi, Chen Nengyu^{* *}

(Analytical and Research Center, Lanzhou University, Lanzhou 730000, P. R. China)

Yang Houjun, Chen Yaozu

(Department of Chemistry, Lanzhou University)

Zhang Zhuangxin, Zhou Jun

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

Received 1991 09 10

Abstract

The fast atom bombardment mass spectra (FABMS) and mass-selected ion kinetic energy spectra (MIKES) of sodium adduct ions $[M + Na]^+$ of three cynatratosides have been studied. For these oligoglycoside, when sodium chloride was added to the matrix, an intense sodium adduct ion appeared (basic peak) in their FAB mass spectra, which was more abundant than the corresponding protonated molecular ion $[M + H]^+$ and may give more definite information about molecular weight of the sample. The MIKES of these $[M + Na]^+$ ion provided a convenient way for sugar sequence analysis of such glycosides.

Keywords: cynatratosides, sodium adduct ions, FABMS, MIKES