

硅烷化衍生-气相色谱/质谱法分析糖氨反应中的 2,6-脱氧果糖嗪

黎艳玲, 杨华武, 周宇, 刘建福, 邓昌健, 傅见山

(长沙卷烟厂科研所, 湖南长沙 410007)

关键词: 气相色谱/质谱(GC/MS); 硅烷化衍生(silylation derivatization); 2,6-脱氧果糖嗪(2,6-deoxyfructosazine); 糖氨反应(browning reaction)

中图分类号: O658 文献标识码: B 文章编号: 1000-8713(2006)02-0212-01 栏目类别: 技术与应用

糖氨反应混合物之所以被广泛地用于烟草行业以改善或者增强卷烟烟气的^[1], 关键在于其含有大量的吡嗪类化合物, 而 2-(1', 2', 3', 4'-四羟基丁基)-6-(2'', 3'', 4''-三羟基丁基)-吡嗪, 或称 2,6-脱氧果糖嗪(简称 2,6-DOF, 结构见图 1-a) 就是糖氨反应的重要产物之一^[2]。该化合物的相对分子质量较大(M_r 304), 挥发性低, 多羟基极性很强, 无法直接进行气相色谱/质谱(GC/MS)表征。本文先对 2,6-DOF 进行三甲硅烷化预处理, 然后用 GC/MS 对其进行定性和粗略的定量检测。该方法可有效地用于糖氨反应实验的跟踪。

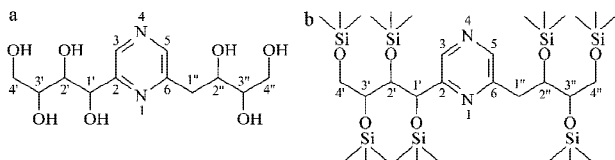


图 1 (a) 2,6-DOF 和 (b) 其三甲硅烷化衍生物的结构图

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

HP6890/HP5973 气相色谱-质谱联用仪, 耐驰 NETCH STA 449C 热分析仪, AVANCE-400 核磁共振仪, SIMS 高分辨质谱仪(APEXII FT ICRMS)。六甲基二硅胺烷、三氟乙酸、吡啶, 均为国产化学纯级, 其他试剂均为分析纯级。

1.2 GC/MS 条件

HP-5 毛细管柱(5% phenyl methyl siloxane, 30 m × 0.25 mm i. d., 0.25 μm); 载气(He), 1.0 mL/min, 恒流, 程序升温 80 °C(3 min) $\xrightarrow{15\text{ °C/min}}$ 250 °C(25 min), 按 5:1 分流进样 1 μL, 溶剂延迟 8 min, 电子能量 70 eV, 离子源温度 230 °C, 倍增器电压 2 988 V, 质量扫描范围 50 ~ 750 u。

1.3 2,6-DOF 的合成

本文参考文献[3]合成了 2,6-DOF, 并采用高分辨质谱、核磁共振(¹H NMR, ¹³C NMR)、GC/MS 硅烷化衍生及熔点检测等方法进行表征, 数据与文献[3, 4]吻合。

1.4 硅烷化反应

将样品用真空烘箱在 50 °C 下烘干, 称取白色粉末状 2,6-DOF 0.1 g 置于带胶塞的密闭小瓶中。加入 1 mL 无水吡啶, 振荡, 待充分溶解后再注入 1 mL 六甲基二硅胺烷, 充分混合, 滴入一滴三氟乙酸, 充分振荡, 放置 0.5 h, 即得到 2,6-DOF 三甲硅烷化衍生物(结构见图 1-b)。

2 结果与讨论

2.1 2,6-DOF 三甲硅烷化衍生物的质谱解析

在 2,6-DOF 硅烷化产物的气相色谱图中有一色谱峰, 其保留时间为 20.955 min, 其峰面积占总峰面积的 98%, 说明在此实验条件下该产物比较单一。因此, 该色谱峰可用于

2,6-DOF 的分析检测。2,6-DOF 硅烷化衍生物分子离子峰为 808, 但因本实验所用仪器的质量检测最大值为 750 u, 故只能得到碎片峰。其质谱数据(用质荷比及相对丰度表示)为 m/z 73(100%), 103(53%), 147(62%), 217(93%), 307(48%), 502(50%), 574(89%), 603(6.6%), 705(2.8%), 736(0.2%)。解析如下: 基峰为 m/z 73[Me₃Si⁺], 系 Si—O 键断裂而得; 103[Me₃SiO⁺=CH₂], 系与氧相连的 C—C 键断裂而得^[5]; 147[Me₂Si=O⁺SiMe₃], 系 Si—O 键和 C—O 键同时断裂而得; 217[Me₃SiO⁺=CH—CH=CH—OSiMe₃] 和 307[(CHOSiMe₃)₂CH₂OSiMe₃], 系 C—C 键断裂而得; 502[M⁺—Me₃SiOCH=C(OSiMe₃)CH₂OSiMe₃], 系 C—C 键断裂, 分子离子脱去烯烃而得; 574[M⁺—Me₃SiOCH₂CH(OSiMe₃)—CHO], 系六元环重排, 分子离子脱去醛基而得; 603[M⁺—Me₃SiOCH₂CHOSiMe₃], 系 C—C 键断裂, 分子离子脱去一自由基而得; 705[M⁺—Me₃SiO—CH₂], 系与氧相连的 C—C 键断裂, 分子离子脱去一自由基而得; 736[M⁺—Me₂Si=CH₂], 系 Si—O 键断裂成烯, 分子离子脱去中性基团而得。

2.2 GC/MS-硅烷化衍生法在糖氨反应中的应用

将糖氨反应产物减压蒸干。在相同的条件下, 将糖氨反应产物和其硅烷化产物分别进样进行 GC/MS 检测。对比总离子流图, 发现糖氨反应产物除了几个很小的峰之外基本上是一条平直的基线, 而硅烷化产物的总离子流图中有很明显的色谱峰(图 2), 经质谱分析确实是 2,6-DOF 的色谱峰。由此可知, 本方法可有效地跟踪糖氨反应进程, 在其他条件相同的情况下, 比较此色谱峰与其他内标物质色谱峰的峰面积比, 可估计出 2,6-DOF 的含量或反应转化率。

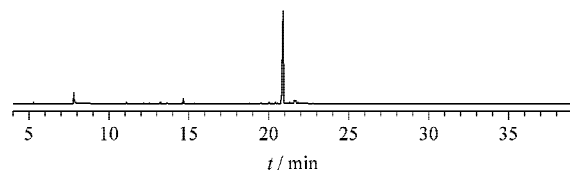


图 2 糖氨反应产物的硅烷化衍生物总离子流图

参考文献:

[1] Agyei-Aye K, Chian M X, Lauterbach J H, Moldoveanu S C. Carbohydrate Research, 2002, 337: 2 273
[2] Tsuchida H, Komoto M, Kato H. Agric Biol Chem, 1973, 37(11): 2 571
[3] 李绮, 叶蕴华, 闫爱新, 周亚伟, 沈宏, 邢其毅. 高等学校化学学报, 2001, 22(11): 1 824
[4] Candiano G, Ghiggeri G M, Gusmano R, Zetta L, Benfenati E, Lcardi G. Carbohydr Res, 1988, 184: 67
[5] 林吉茂, 周爱民, 李惠慧. 结构化学, 1995, Z1: 412