

甾醇及其衍生物的质谱学规律 (II) Δ^5 、 Δ^7 、 Δ^8 -甾醇乙酸酯的质谱特征*

肖 志 曾茂梅

(中山大学化学系 广州 510275)

[摘要] 在研究南海海绵甾醇的过程中,我们总结了 Δ^5 -甾醇乙酸酯、 Δ^7 -甾醇乙酸酯和 Δ^8 -甾醇乙酸酯质谱中最重要的碎片峰的裂解机理和这些甾醇衍生物的质谱学规律。

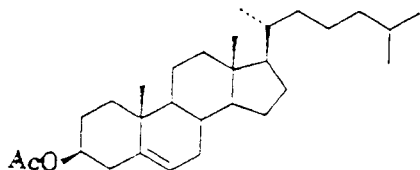
关键词: 海洋甾醇 质谱 裂解

甾醇是海洋生物中的主要次生代谢产物,尤其是海绵,不但甾醇含量高,而且组成复杂,近年来由于进行了甾醇及其衍生物质谱规律的研究,加速了海洋甾醇结构的鉴定^[1]。应用色-质联用技术配以数据库进行图谱检索,能很快检索出存在于甾醇及其衍生物混合物中的已知化合物,并根据甾醇及其衍生物的质谱碎裂规律推测未将其质谱收进数据库的化合物^[2]。在研究南海海绵甾醇类化合物的过程中,我们总结了甾醇及其衍生物的质谱学规律,并将此规律应用于南海海洋甾醇类化合物的结构鉴定中^{[3][4]}。前文^[5]总结了 $\Delta^{5,22}$ -甾醇乙酸酯、 $\Delta^{5,24(25)}$ -甾醇乙酸酯和 $\Delta^{5,24(28)}$ -甾醇乙酸酯的质谱特征,本文报道 Δ^5 -甾醇乙酸酯、 Δ^7 -甾醇乙酸酯和 Δ^8 -甾醇乙酸酯的质谱学规律。

1 质谱特征

1.1 Δ^5 -甾醇乙酸酯

Δ^5 -甾醇乙酸酯的质谱中,一般不出现分子离子峰 M^+ , 却出现对应于分子离子失去一分子乙酸的特征峰 ($M^+ - 60$)。特征碎片峰 $m/z 255$ 是 Δ^5 -甾醇乙酸酯从分子离子失去一分子乙酸后再失去侧链形成的。这类化合物同时还显示出从分子离子失去乙酸后伴随 D 环开裂的特征峰 $m/z 213$ ^[6,7], 其裂解过程见式 (1)。



结构 1

在研究南海海绵 *Pachychalina* sp. 的甾醇类化合物时,用GC/MS技术获得了化合物1的

1995年3月3日收

* 国家自然科学基金和国家博士点基金资助项目

质谱如图 1, 显示强峰 m/z 368 对应于从分子离子失去一分子乙酸, 同时表明该化合物是 C_{27} 单不饱和甾醇乙酸酯。特征峰 m/z 255 和 213 的存在和不出现分子离子峰表明该化合物是 Δ^5 -甾醇乙酸酯, 其化学结构为 1。

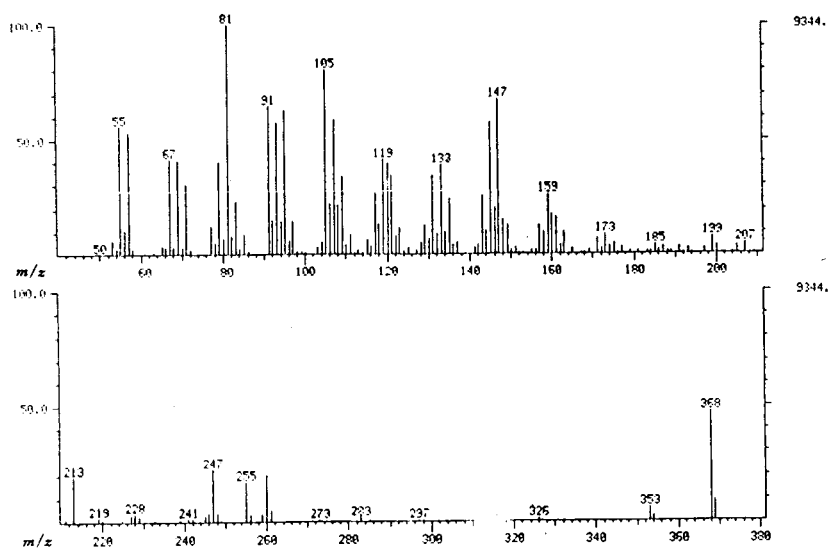
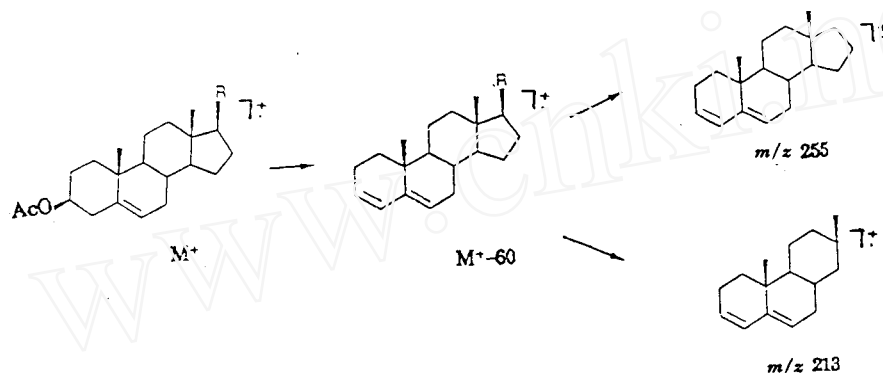
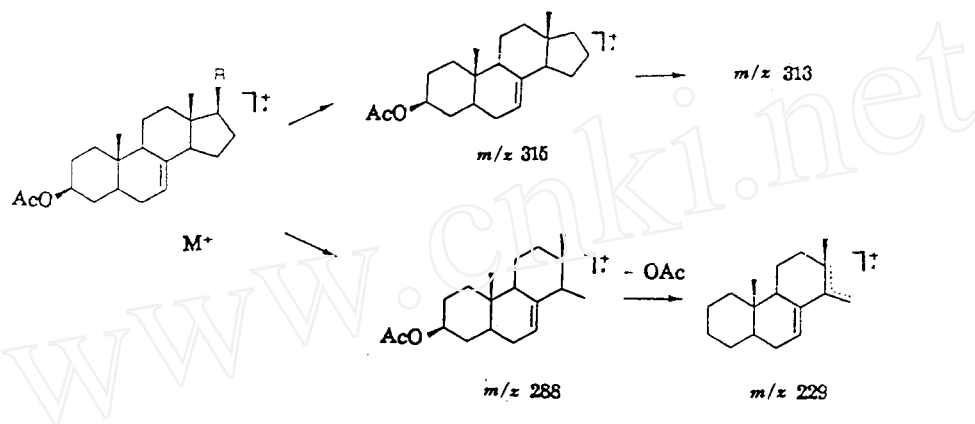


图 1 化合物 1 的质谱 (fig. 1 MS of Compound 1)

1.2 Δ^7 -甾醇乙酸酯

Δ^7 -甾醇乙酸酯的质谱显示较强的分子离子峰, 从分子离子简单地失去一分子乙酸的碎片峰比 Δ^5 -甾醇乙酸酯弱得多, 有时甚至不出现。碎片峰 m/z 315 ($M^+ - R$) 或者 m/z 313 ($M^+ - R - 2H$) 的出现也是 Δ^7 -甾醇乙酸酯质谱的重要特征。涉及到失去侧链和另外 27 质量单位的碎片峰 m/z 288 和在此基础上再失去 59 质量单位 ($-OAc$) 的碎片峰 m/z 299 具有较高的丰度^[6], 见式(2)。

在研究南海海绵 *Biemna* sp. 的甾类化合物时, 获得了化合物 2 的质谱如图 2 所示。化合物 2 的质谱出现分子离子峰 m/z 456 表明该化合物是 C_{29} 单不饱和甾醇乙酸酯, 具有较



式(2)

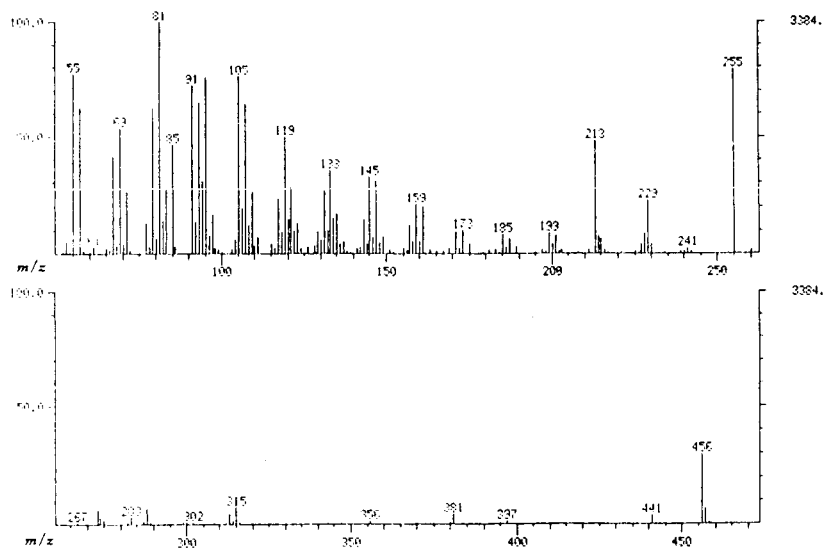
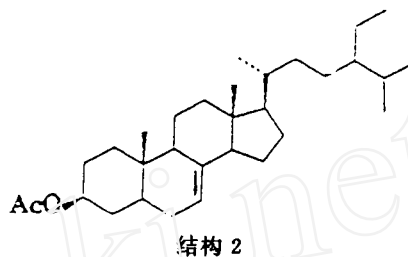


图 2 化合物 2 的质谱 (fig. 2 MS of Compound 2)

高丰度的碎片峰 m/z 229 归因于 C-7 位双键的共轭效应稳定了带电的碎片离子。化合物 2 的质谱还出现 m/z 315 碎片峰。上述质谱特征显示该化合物是 Δ^7 -甾醇乙酸酯,其化学结构为 2。



1.3 Δ^8 -甾醇乙酸酯

Δ^8 -甾醇乙酸酯的质谱能显示出对应于从分子离子失去一分子乙酸的弱峰 ($M^+ - 60$),也能显示出对应于双键位置在甾核的弱峰 m/z 213, $m/z > 200$ 的所有碎片峰都是弱峰是 Δ^8 -甾醇乙酸酯的质谱区别于其它结构的甾醇乙酸酯的特征^[6],见式(3)。

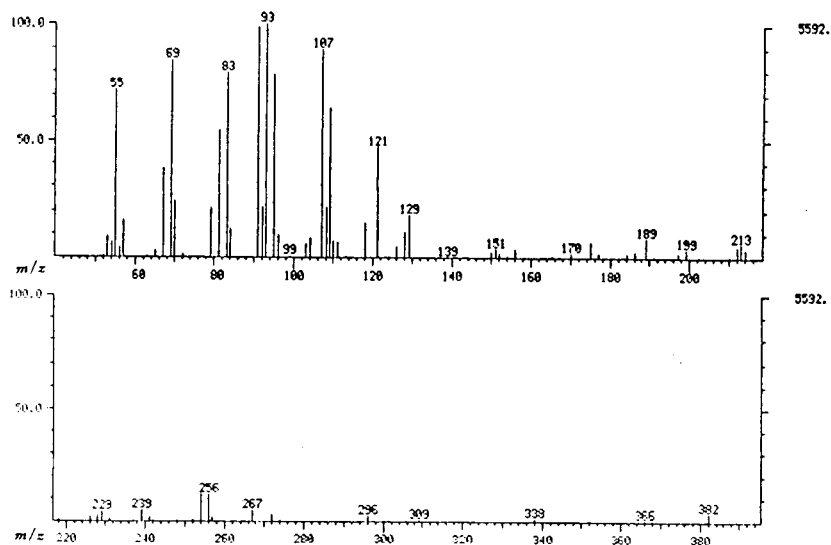
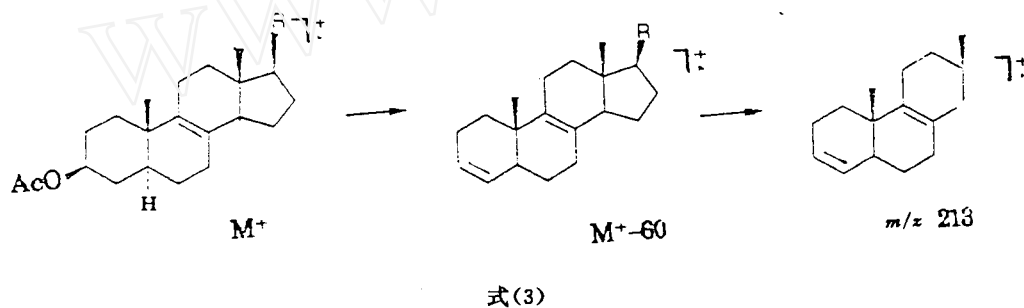
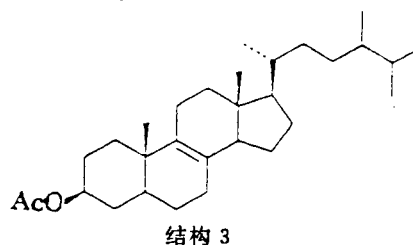


图 3 化合物 3 的质谱 (fig. 3 MS of Compound 3)

在研究南海海绵 *Haliclona* sp. 的甾类化合物时,得到了化合物 3 的质谱如图 3,显示碎片峰 m/z 382 对应于从 C_{28} 单不饱和甾醇乙酸酯中失去一分子乙酸。碎片峰 m/z 213 表明其双键在甾核上。化合物 3 的质谱中 $m/z > 200$ 的所有碎片



峰都是弱峰表明了该化合物是 Δ^8 -甾醇乙酸酯,其化学结构为 3。

2 实验部分

2.1 海洋甾醇的提取分离

采自我国南海的海绵 *Pachychalina* sp. 用 95%乙醇抽提,减压浓缩,浓缩物用乙酸乙酯萃取。回收溶剂后的萃取物经硅胶柱层析。25%乙酸乙酯/石油醚洗脱组分经丙酮重结晶得甾醇混合物。用同样的方法提取分离出海绵 *Eiemna* sp. 中的甾醇混合物和海绵 *Haliclona* sp. 中的甾醇混合物。

2.2 甾醇乙酸酯的制备

将海绵 *Pachychalina* sp. 或 *Eiemna* sp. 或 *Haliclona* sp. 中的甾醇混合物 100mg 溶于 5mL 吡啶中,缓慢滴加 2mL 乙酸酐,待反应平稳后在 90℃水浴中反应 1h,反应液冷却后,倒入 10mL 冰水中,析出的固体用蒸馏水洗至中性,干燥,得甾醇乙酸酯。

2.3 GC/MS 分析

GC/MS 分析用 Finnigan MAT 4515 型 GC/MS/INCOS 色质联用仪。DB5 柱 (0.25mm×50m),程序升温 80~150℃,10℃/min 和 150~290℃,4℃/min。EI70eV,离子流 250 μ A。

2.4 质谱数据

化合物 1: m/z (相对强度) 368(51),353(8),260(22),255(21),247(24),213(21),147(73),105(80),81(100)。

化合物 2: m/z (相对强度) 456(35),441(8),315(9),255(80),229(28),213(56),105(76),81(100)

化合物 3: m/z (相对强度) 382(5),256(12),254(12),213(6),107(89),93(100)。

致谢 海绵种属由中国科学院海洋研究所李锦和同志鉴定,谨表谢意。

参 考 文 献

- 1 Djerassi C. Pure Appl Chem, 1978; 50:171
- 2 Popov S, Carlson R M K, Wegmann A *et al.* Steroids, 1976; 28:699
- 3 曾志,曾晓梅. 中山大学学报(自然科学版), 1993; 32(增刊):136
- 4 Zeng L M, Zeng Z, Su J Y. Chem Res Chin Univ (in press)
- 5 曾志,曾晓梅,向同寿. 质谱学报, 1994; 15(2):11
- 6 Galli G, Maroni S. Steroids, 1967; 10:189
- 7 Wyllis S G, Djerassi G. J Org Chem, 1968; 33:305
- 8 Sica D, Simone F D, Zollo F. Gazz Chim Itali, 1978; 108:575

The Regular Patterns of Mass Spectrometry of Sterols and Related Derivatives

(I) Mass Spectrometric Fragmentation Typicality of Δ^5 -, Δ^7 -, Δ^8 -, Steryl Acetates

Zeng Zhi, Zeng Longmei

(Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Received 1995-03-03

Abstract

In the studies on the marine sterols isolated from the South China Sea sponges, we summarized the fragmentation mechanism of the most important peaks of mass spectrometry of Δ^5 -, Δ^7 -, Δ^8 -steryl acetates and the regular patterns of mass spectrometry of these sterol derivatives.

Keywords: marine sterol, mass spectrum, fragment