

甾醇及其衍生物的质谱学规律*

(I). $\Delta^{5,22}$ —、 $\Delta^{5,24(25)}$ —、 $\Delta^{5,24(28)}$ —甾醇乙酸酯的质谱特征

曾 志 曾陇梅

(中山大学化学系 广州 510275)

向同寿

(中国科学院有机地球化学国家重点实验室 广州 510640)

[摘要] 质谱学在新的甾醇特别是海洋甾醇的结构鉴定中起到了至关重要的作用。对质谱的透彻解释需要对甾醇的关键裂解规律有足够的了解。本文总结了如下三类甾醇乙酸酯中最重要碎片峰的裂解机理的解释:(1) $\Delta^{5,22}$ —甾醇乙酸酯;(2) $\Delta^{5,24(25)}$ —甾醇乙酸酯;(3) $\Delta^{5,24(28)}$ —甾醇乙酸酯。我们将此规律应用于南海海绵甾醇的结构鉴定中。

关键词: 海绵 甾醇 质谱

甾醇广泛存在于动、植物组织中,是动、植物的重要次级代谢产物。海洋中的低等生物,尤其是海绵、珊瑚等,往往含有组成相当复杂而结构非常相似的甾醇化合物,很难用常规的研究方法将它们单离并进行结构鉴定。为此,Djerasic C等^[1,2]建立了应用GC/MS技术直接鉴定甾醇化合物的化学结构的方法。应用GC/MS技术鉴定混合甾醇的组成时,除应用数据库进行图谱检索外,由于一些甾醇的结构未经鉴定或未收入谱库,必须依靠甾醇的质谱裂解规律进行推断。下面介绍我们曾用于鉴定海绵混合甾醇的一些质谱裂解规律^[3]。

1 Δ^5 —甾醇乙酸酯的质谱特征

在 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($M^+ - 60$)^[4]。一个主要的碎片峰 $m/z255$ 的存在表明甾醇乙酸酯具有胆甾醇的甾核^[5]。根据质谱学规律分析其质谱图就能够确定甾醇侧链的结构。

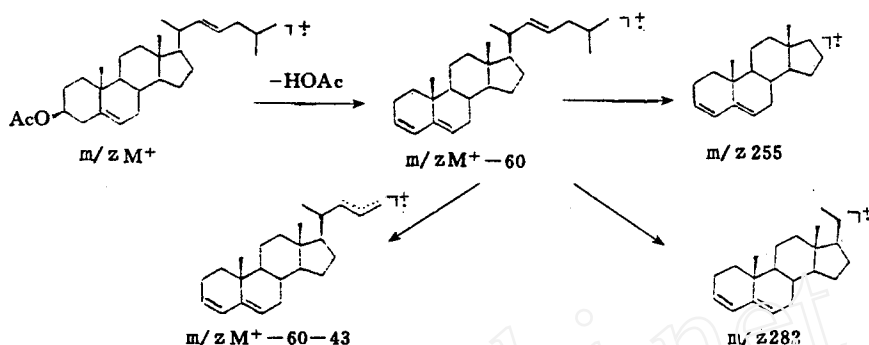
1.1 $\Delta^{5,22}$ —甾醇乙酸酯

在 $\Delta^{5,22}$ —甾醇乙酸酯的质谱中, Δ^{22} —双键的存在可以通过烯丙基断裂的特征碎征峰

1993年5月25日收

* 国家自然科学基金和国家教委博士点基金资助课题

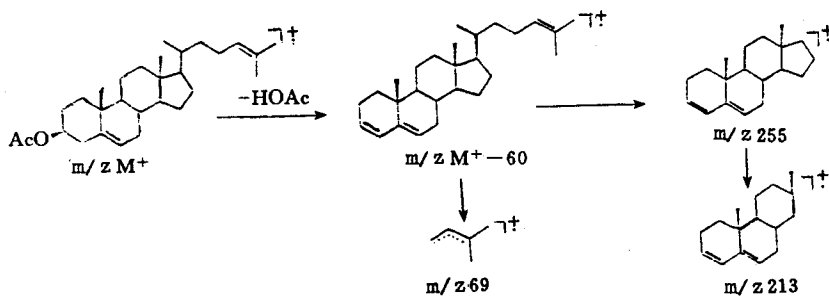
$m/z 282$ 来确定。这类化合物同时还显示出从分子离子失去乙酸后再失去 43 质量单位的特征峰,该峰表明在甾醇侧链的末端存在一个异丙基^[6]。其裂解过程如或(1)。



我们在对我国南海海绵 (*Haliclona sp.*) 的化学成分研究中,获得了化合物 1 的质谱如图 1 所示,化合物 1 的质谱给出一个特征峰 $m/z 380$ 对应着从分子离子失去一分子乙酸,同时表明该化合物是双不饱和 C_{28} 甾醇乙酸酯。碎片峰 $m/z 255$ 、213 说明甾核部份有一双键。没有出现分子离子峰说明甾核双键在 C_5 位。由失去异丙基形成的碎片峰 $m/z 337$ 和由 $C_{20}-C_{22}$ 键断裂并伴随一个 H 的转移而形成的碎片峰 $m/z 282$ 表明该化合物是 $\Delta^{5,22}$ -甾醇乙酸酯。其化学结构为 1。

1.2 $\Delta^{5,24}$ -甾醇乙酸酯

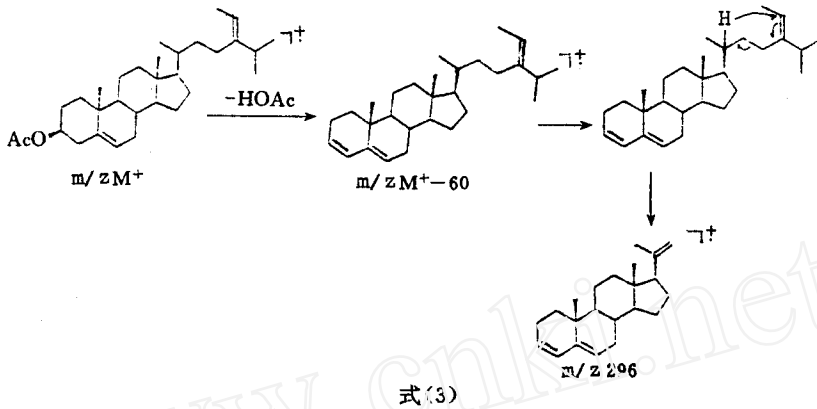
$\Delta^{5,24}$ -甾醇乙酸酯的质谱具有一个很强的碎片峰 $m/z 69$,该峰对应着 $C_{22}-C_{23}$ 键的烯丙基离去。一组较弱的三重峰 $m/z 281$ 、282、283 是 $\Delta^{5,24}$ -甾醇乙酸酯的典型特征^[5]。不出现失去 43 质量单位的峰也是它区别于 $\Delta^{5,22}$ -甾醇乙酸酯的重要特征,见式(2)。



化合物 2 的质谱如图 2。它显示出一个特征峰 $m/z 366$ 对应于从分子离子失去乙酸,同时表明该化合物是双不饱和 C_{27} 甾醇乙酸酯。三重峰 $m/z 281$ 、282、283 的存在表明该化合物含有 24 位双键。强峰 $m/z 69$ (95%) 的存在支持了 24 位双键的结构。其它主要碎片峰 $m/z 255$ 、213 和不出现分子离子峰表明该化合物为 $\Delta^{5,24}$ -甾醇乙酸酯。其化学结构为 2。

1.3 $\Delta^{5,24(28)}$ —甾醇乙酸酯

在 $\Delta^{5,24(28)}$ —甾醇乙酸酯的质谱中,最特征的峰是 m/z 296。该峰是一个很强的峰,有时成为基峰。该峰的出现是由于麦氏重排的结果^[1],见式(3)。



化合物 3 的质谱如图 3,它给出一个特征峰 m/z 394 对应于从分子离子失去乙酸,同时表明该化合物为双不饱和 C_{29} 甾醇乙酸酯。特征峰 m/z 296(56%)对应着 C_{22} — C_{23} 键的断裂并伴随一个 H 的转移和失去乙酸,这是麦氏重排产生的。表明该化合物具有 $C_{24(28)}$ 位双键。碎片峰 m/z 379 是由分子离子失去乙酸后接着失去一个甲基形成的。不出现分子离子峰和主要碎片峰 m/z 253(255—2H),213 支持了 3 的结构。

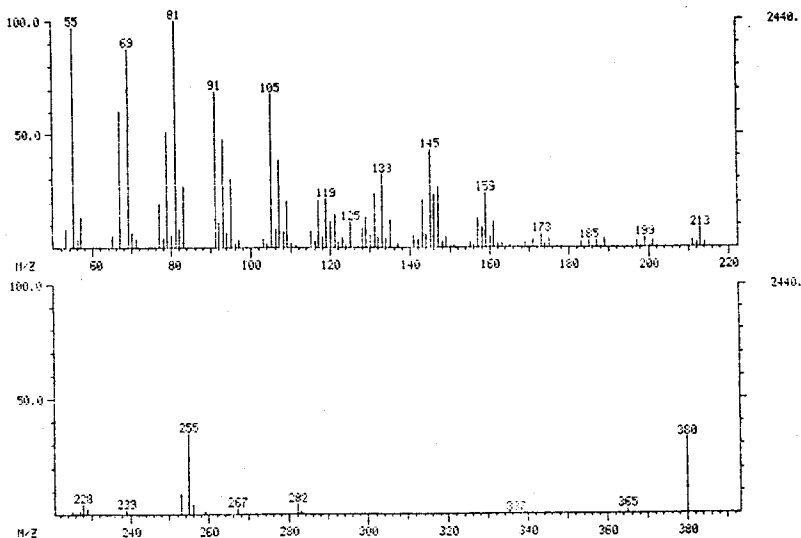
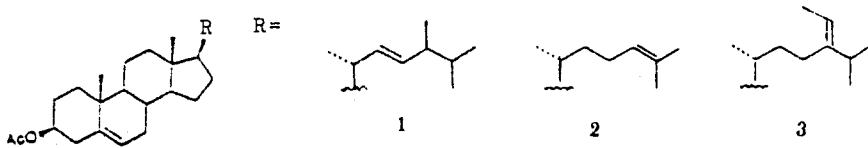


图 1 化合物 1 的质谱

Fig. 1 The mass spectrum of 1

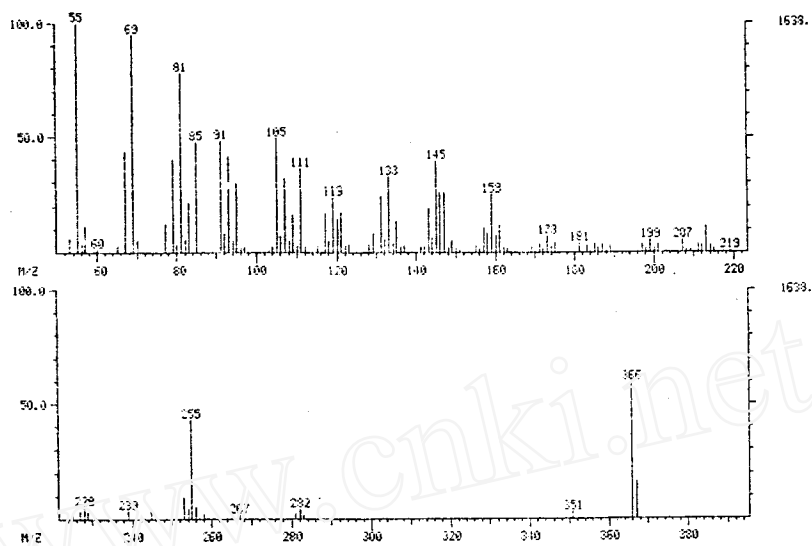


图 2 化合物 2 的质谱

Fig. 2 The mass spectrum of 2

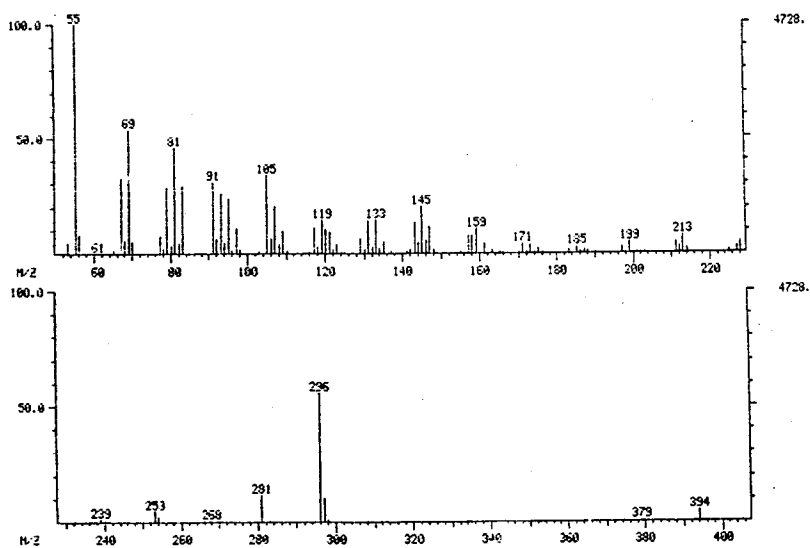


图 3 化合物 3 的质谱

Fig. 3 The mass spectrum of 3

2 实验部分

2.1 海绵甾醇的提取分离

采自我国南海的海绵(*Haliclona sp.*)用95%乙醇抽提,减压浓缩,浓缩物用乙酸乙酯萃取。回收乙酸乙酯。萃取物经硅胶柱层析。25%乙酸乙酯/石油醚洗脱物经丙酮重结晶得甾醇混合物。

2.2 甾醇乙酸酯的制备

将100mg甾醇混合物溶于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,缓慢倒入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250μA。

2.4 质谱数据

化合物1:m/z(相对强度) 380(32.8)、365(1.6)、337(1.0)、282(4.2)、255(34.8)、213(8.3)、199(4.3)、81(100)、55(97.4)。

化合物2:m/z(相对强度) 366(59.0)、351(3.1)、283(2.0)、282(4.2)、281(2.1)、255(43.3)、213(10.9)、199(5.1)、69(94.8)、55(100)。

化合物3:m/z(相对强度) 394(4.8)、379(1.0)、296(55.8)、281(11.2)、253(4.7)、213(7.6)、199(4.5)、81(46.2)、69(54.1)、55(100)。

致谢 海绵种属由中国科学院海洋研究所李锦和博士鉴定,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 Zeng L M, Zeng Z, Su J Y. 待发表
- 4 Galli G, Maroni S. Steroids, 1967, 10:189.
- 5 Wyllie S G, Djerassi C. J Org Chem, 1968, 33:305
- 6 Knights B A. J Gas Chromatogr, 1967, 5(6):273.

The Regular Patterns of Mass Spectrometry of Sterols and Related Derivatives

(I). Mass Spectrometric Fragmentation Typicality of 5, 22-Dien- ; 5,24(25)-Dien- and 5,24(28)-Dien-Steryl Acetates

Zeng Zhi Zeng Longmei

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

Xiang Tongshou

(National Laboratory of Organic Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Received 1993-05-25

Abstract

Mass spectrometry plays a crucial role in the structure elucidation on new sterols, notably those from marine organism. Secure interpretation of the mass spectra requires an adequate understanding of the mechanism of the key fragmentation processes of steroids and the present paper summarizes the elucidation of the fragmentation mechanism of the most important peaks of the following classes of steryl acetates: (1) 5,22-dien- ; (2) 5,24(25)-dien- ; and (3) 5,24(28)-dien- steryl acetates. Attention is drawn to the utility of such mass spectral decompositions in structure elucidation of the marine sterols isolated from the South China Sea sponges.

Key Words: marine sponge, sterol, mass spectrum