

小蜡树中苯乙醇苷类化合物的ESI-MS/MS研究

刘影, 贺玖明, 张瑞萍, 石建功, 再帕尔·阿不力孜

(中国医学科学院, 北京协和医学院药物研究所, 北京 100050)

Characteristic Fragmentation Behavior of Phenylethanoid Glycosides by ESI-MS/MS in Negative Ion Mode

LIU Ying, HE Jiu-ming, ZHANG Rui-ping, SHI Jian-gong, ABLIZ Zeper

(Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100050, China)

Abstract: The fragmentation behavior of phenylethanoid glycosides from *Fraxinus sieboldiana* were investigated systematically by using ESI-MS/MS in negative ion mode. The fragmentation reaction of these compounds is changed according to their different structural type and substitutions. The results of this paper can benefit the rapid determination of phenylethanoid glycosides in crude plant extracts.

Key words: fragmentation behavior; phenylethanoid glycosides; ESI-MS/MS; negative ion mode

中图分类号: O 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997 (2008) 增刊-100-02

苯乙醇苷类化合物广泛存在于双子叶植物中。这类化合物生物活性很强, 近年来许多研究表明, 该类化合物具有抗菌、抗炎、抗病毒、抗肿瘤、抗氧化、免疫调节、增强记忆、保肝、强心等作用, 尤其以抗菌活性最为显著^[1]。小蜡树中分离得到的苯乙醇苷类衍生物结构类型多样, 包括单糖苯乙醇苷类、芹糖苯乙醇苷及咖啡酰基苯乙醇苷类等化合物。本研究利用四极杆-线性离子阱质谱仪, 在负离子检测模式的电喷雾条件下, 系统地研究了该类化合物的ESI-MS/MS谱裂解行为, 获得了可有效反映或鉴别苯乙醇苷类化合物结构的信息, 该结果有助于快速分析鉴定混合物中同类成分的结构。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

QTRAP™型四极杆-线性离子阱串联质谱仪: 美国 AB 公司产品, 配有电喷雾离子源 (ESI) 及 Analyst 1.4.2 数据处理系统; 苯乙醇苷类化合物: 由石建功课题组从药用植物小蜡树中分离获得, 并利用各种谱学方法对其结构进行了鉴定, 其代表性化合物结构如图 1 所示; 所用甲醇、乙腈: 均为色谱纯, 德国 Merck 公司产品; 水为纯净水。

1.2 测试条件

样品用甲醇溶解, 流动相为 V (乙腈) : V (水) = 80:20 的溶液, 流速为 0.03 mL·min⁻¹; 进样量为 2 μL。ESI 离子源, 负离子检测方式; 喷雾电压 -4.5 kV; DP 电压 -70 V; EP 电压 -10 V; 源温度 300℃; 雾化气 30 arb; 干燥气 20 arb; 碰撞能量 (CE) -20 ~ -40 eV。

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 20775091) 资助

作者简介: 刘影 (1977~), 女 (汉族), 博士研究生, 药物分析专业。E-mail: liuying@imm.ac.cn

通信作者: 再帕尔·阿不力孜 (1961~), 男 (维吾尔族), 研究员, 博士生导师, 从事分析化学及药物分析研究。E-mail: zeper@imm.ac.cn

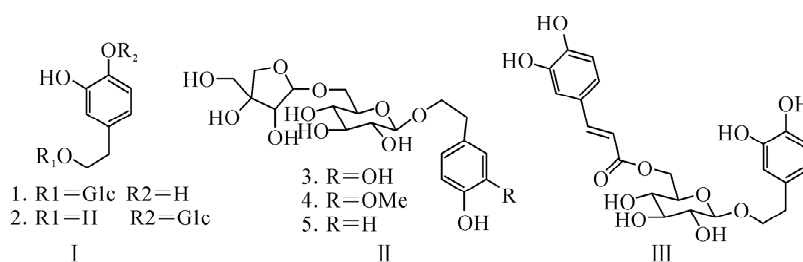


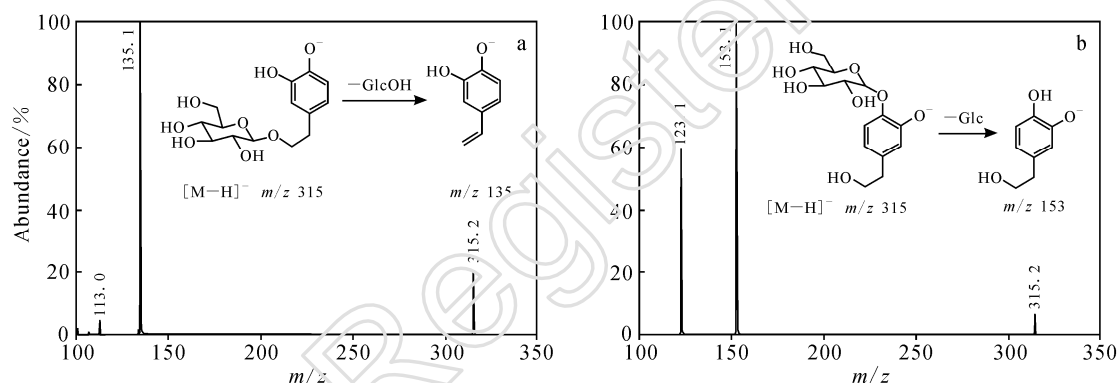
图1 3种不同类型苯乙醇苷类化合物的结构式

Fig. 1 Structures of the phenylethanoid glycosides derivatives

2 结果与讨论

2.1 单糖苯乙醇苷的裂解特征

对于葡萄糖基连接在苯乙基上的化合物 **1** 而言, 发现以直接丢失葡萄糖分子 (180 Da) 为主, 产生基峰 m/z 135; 而对于葡萄糖直接连在苯环上的化合物 **2**, 则丢失葡萄糖基 (162 Da), 以 m/z 153 为基峰, 并继续丢失甲醛分子产生 m/z 123 的离子峰。根据上述特征裂解反应可以快速鉴别这类同分异构体结构。

图2 化合物 **1**(a)和 **2**(b)中 $[M-H]^-$ 离子的(-)ESI-MS/MS谱 (CE-20 eV)Fig. 2 Product ion spectra of $[M-H]^-$ ions for compound **1** and compound **2** in negative mode with CE at -20 eV

2.2 芹糖苯乙醇苷的裂解特征

连有芹糖的苯乙醇苷类化合物 (如化合物 **3~5**), 中性丢失末端的芹糖基产生 $[M-H-132]^-$ 的特征离子峰, 随后该离子继续丢失葡萄糖分子 (162 Da) 及水分子, 产生一系列的特征离子峰。

2.3 咖啡酰基苯乙醇苷的裂解特征

在含有咖啡酰基的苯乙醇苷类化合物的MS/MS谱中, 发现 $[M-H]^-$ 离子首先丢失咖啡酰基 (162 Da), 然后发生与单糖苯乙醇苷相似的裂解反应。同时可观察到 m/z 135、161、179 等特征离子峰, 其中 m/z 161 离子为强峰。

3 结论

从小蜡树植物中分离获得的不同结构类型苯乙醇苷类化合物, 在负离子检测模式的ESI-MS/MS谱中可显示出明显差异的裂解特征。因此, 细致地研究其裂解规律可有效鉴别苯乙醇苷类化合物甚至同分异构体结构, 并且有助于快速分析粗提物中类似成分的结构。