

阿司匹林的真空紫外光电离光解离质谱研究

郭会军, 邓柳林, 贾良元, 陈冬娜, 潘洋, 齐飞

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽 合肥 230029)

Vacuum Ultraviolet Photoionization and Photodissociation Mass Spectrometric Study of Aspirin

GUO Hui-jun, DENG Liu-lin, JIA Liang-yuan, CHEN Dong-na, PAN Yang, QI Fei

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

Abstract: Aspirin was investigated with infrared laser desorption/vacuum ultraviolet photoionization and photodissociation mass spectrometry (IR LD/VUV PIMS) technique. Due to the tunability of VUV photon energy, the mass spectra of aspirin at different photon energies were measured. Combining theoretical calculation, the proposed dissociation pathways of precursor cations were well depicted.

Key words: VUV; mass spectrometry; aspirin; dissociation

中图分类号: O 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997 (2009) 增刊-0006-03

红外激光解吸/真空紫外光电离质谱技术是研究固相生物分子, 药物分子光解离机理非常有效的实验技术^[1-3]。红外激光的热效应可以使固相有机物快速汽化, 而可调同步辐射光源可以控制母体离子和碎片离子的生成过程; 结合理论计算能对有机分子的解离机理进行较为精确的研究。本研究以阿司匹林为例, 介绍这种技术在小分子药物光解离机理研究中的应用。

1 实验部分

实验在国家同步辐射实验室 U14C 质谱分析光束线和实验站进行。从波荡器引出的真空紫外光经光栅分光后作为电离和解离源, 光子能量覆盖范围 7.8~24 eV; 气相中性分子由 1 064 nm 的红外激光从样品靶表面直接解吸出来, 这些中性分子随后被特定能量的光子电离和解离, 产生的离子用一台自制的反射式飞行时间质谱仪检测记录。与基质辅助激光解吸电离质谱不同, 该实验样品直接沉积在样品靶表面, 不添加任何基质。

2 结果与讨论

2.1 光电离质谱

改变电离光波长可以得到阿司匹林在不同光子能量下的质谱, 示于图 1。在 9.5 eV 能量下只得到 m/z 180 母体离子峰和 m/z 138 碎片峰, 示于图 1a。增加光子能量, 在质谱图上出现更多的碎片离子峰。通过选择光子能量, 可以选择性地控制碎片离子的生成。

2.2 解离机理研究

结合理论计算可以给出母体离子可能的解离机理, 示于图 2。B3LYP/6-31+G(d, p)优化得到母体离子的 2 个构型 RC V-1⁺和 RC V-2⁺。从构型 RC V-2⁺出发, 通过脱去 CH₂CO 生成水杨酸正离子

(m/z 138), 再脱去 H_2O 生成 m/z 120 碎片离子, 侧链的乙酰基直接断裂则生成 m/z 43 的碎片峰。理论计算给出了阿司匹林母体离子解离过程的能量示意图, 示于图 3。

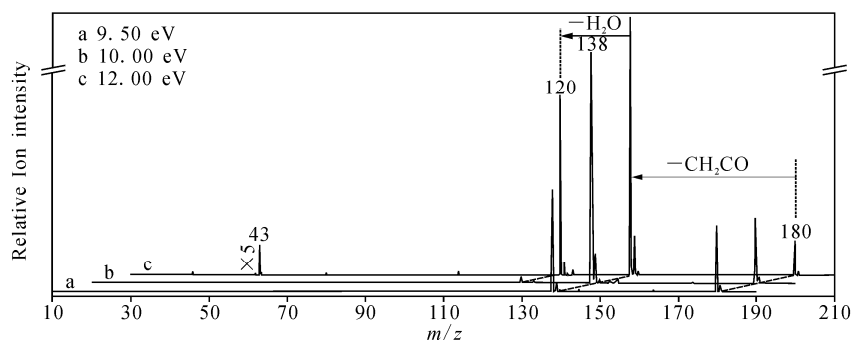


图 1 阿司匹林在不同光子能量下的光电离质谱

Fig.1 Photoionization mass spectra of aspirin at different photon energies

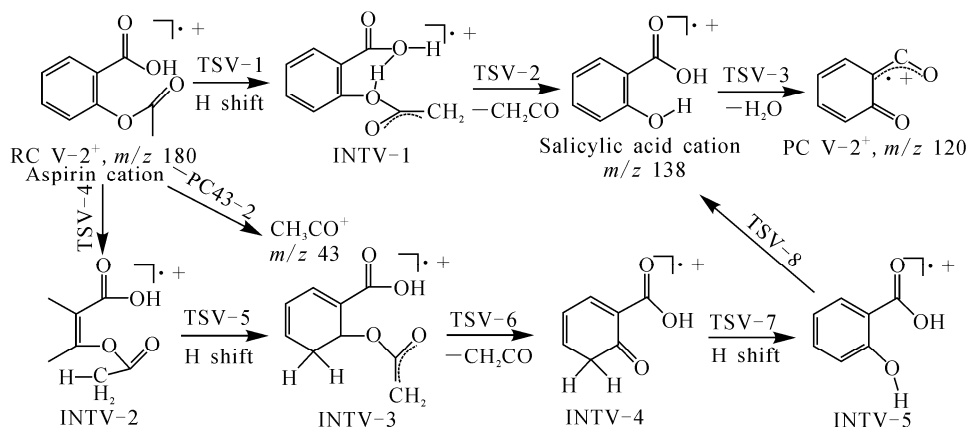


图 2 母体离子可能的解离路径

Fig.2 Proposed dissociation pathways of aspirin cation

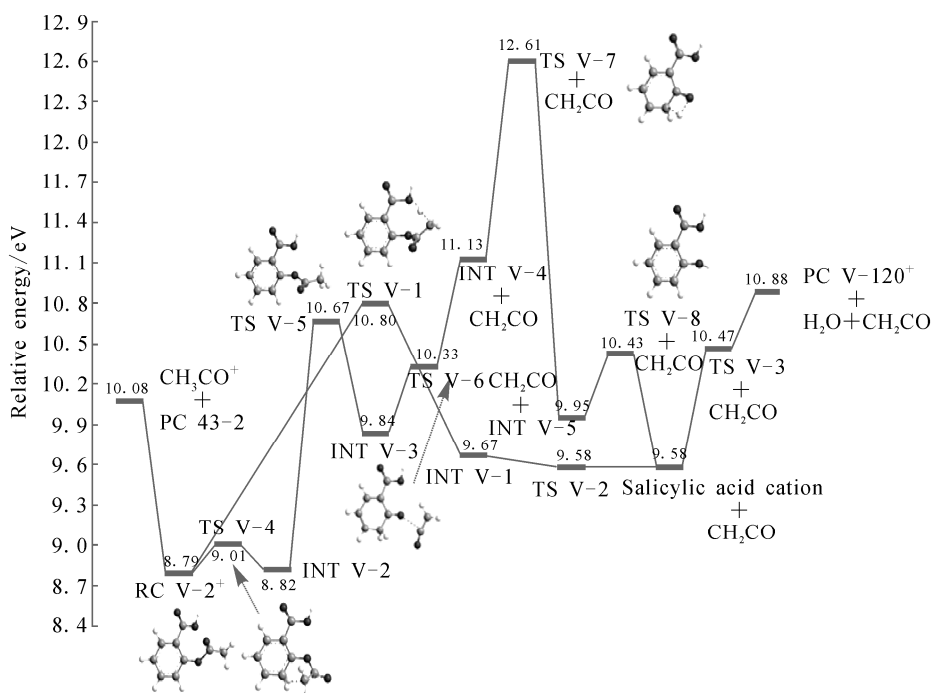


图 3 母体离子 RC V-2⁺解离的势能曲线

Fig.3 Energy profile for the dissociation of aspirin cation

3 结论

利用激光解吸/真空紫外光电离质谱技术研究了阿司匹林的光电离和光解离机理。在较高的光子能量下可以得到阿司匹林的碎片离子峰, 结合理论计算能对解离机理做出比较准确的解释。结果证明这种实验方法对生物分子, 药物分子的气相解离研究是行之有效的。

参考文献:

- [1] ZHANG L D, PANG Y, GUO H J, et al. Conformation-specific pathways of beta-alanine: a vacuum ultraviolet photoionization and theoretical study[J]. *J Phy Chem A*, 2009, 113: 5 838-5 845.
- [2] PAN Y, YIN H, ZHANG T C, et al. The characterization of selected drugs with infrared laser desorption/tunable synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry[J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2008, 22: 2 515-2 520.
- [3] PAN Y, ZHANG L D, ZHANG T C, et al. Photoionization studies on various quinines by an infrared laser desorption/tunable VUV photoionization TOF mass spectrometry[J]. *J Mass Spectrom*, 2008, 43: 1 701-1 710.

(上接第2页)

参考文献:

- [1] 那娜, 欧阳启名, 乔玉青, 等. 傅里叶变换红外光谱和近红外傅里叶变换拉曼光谱法无损鉴定中国字画[J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, 24 (11): 1 327-1 330.
- [2] WISEMAN J M, IFA D R, VENTER A, et al. Ambient molecular imaging by desorption electrospray ionization mass spectrometry[J]. *Nature Protocols*, 2008, 3(3): 517-524.
- [3] LIU Y Y, LIN Z Q, ZHANG S C, et al. Rapid screening of active ingredients in drugs by mass spectrometry with low-temperature plasma probe[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2009, 395: 591-599.

(上接第5页)

参考文献:

- [1] CZERWIENIEC G A, RUSSELL S C, LEBRILLA C B, et al. Improved sensitivity and mass range in time-of-flight bioaerosol mass spectrometry using an electrostatic ion guide[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2005, 16(11): 1 866-1 875.
- [2] ZHANG R Y, LEI W F, MOLINA L T, et al. Ion transmission and ion/molecule separation using an electrostatic ion guide in chemistry ionization mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2000, 194: 41-48.