

# 新型 *N*-苯甲酰基-脱氢枞胺衍生物的电喷雾离子阱质谱行为研究\*

陈安珣<sup>1</sup>, 周丽华<sup>1</sup>, 唐连凤<sup>1</sup>, 姚骏骅<sup>2</sup>, 林中祥<sup>3</sup>

(1. 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006;

2. 中山大学测试中心, 广东 广州 510275;

3. 南京林业大学化学工程学院, 南京 江苏 210037)

**摘要:** 利用电喷雾离子阱质谱(ESI-IT-MS)技术,对8个具有潜在杀菌、抗癌生物活性的三类新型 *N*-苯甲酰基-脱氢枞胺衍生物进行了ESI质谱行为研究。结果表明,由于7位、12位及苯甲酰基上取代基的不同,三类衍生物呈现出一定的电离及碎裂特性。在(±)-ESI-MS过程中,7-肟基类衍生物(A)和12-硝基类衍生物(C)比7-羟基类衍生物(B)更易产生二聚体;A易产生 $[M-H_2O+H]^+$ ,C则更易负离子化。在(+)-ESI-MS/MS过程中,A中7-肟基的存在使其易产生特征离子碎裂峰 $[M-35+H]^+$ 和 $[M-H_2O+H]^+$ ;A的18位酰基脱水离子峰 $[M-H_2O+H]^+$ 失去一分子取代苯甲脒产生系列偶数碎裂离子峰;A的7-肟基脱水离子峰 $[M-H_2O+H]^+$ 失去一分子取代苯甲醛产生系列奇数碎裂离子峰。在(-)-ESI-MS/MS过程中,B比C更稳定,在较高的碰撞能作用下获得的碎裂片段较少;均可通过丢失中性分子 *N*-取代苯甲酰基亚甲胺、取代苯甲醛或取代苯产生系列碎裂离子片段;C的强吸电子基团12-硝基及4'-硝基的存在使其丢失的中性分子易捕获电子而离子化。

**关键词:** 电喷雾质谱;离子阱;*N*-苯甲酰基-脱氢枞胺衍生物

中图分类号:O657.63 文献标志码:A 文章编号:0529-6579(2014)04-0107-07

## Analysis of Novel *N*-benzoyl Dehydroabietylamine Derivatives through Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry

CHEN Anxun<sup>1</sup>, ZHOU Lihua<sup>1</sup>, TANG Lianfeng<sup>1</sup>, YAO Junhua<sup>2</sup>, LIN Zhongxiang<sup>3</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. Instrumental Analysis & Research Center, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

3. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

**Abstract:** Eight novel *N*-benzoyl dehydroabietylamine derivatives with potential sterilization and anticancer biological activities were analyzed through electrospray ionization tandem mass spectrometry (ESI-IT-MS). The results indicated that three types of derivatives exhibited their own typical ionization and fragmentation process, due to their different 7- and 12-substituents on the dehydroabietylamine ring and different substituents on the benzoyl ring. In (±)-ESI-MS, the dimer ions of 7-oxime derivatives (A) and 12-nitro derivatives (C) could be more readily formed than that of 7-hydroxy derivatives (B).  $[M-H_2O+H]^+$  of A was observed in the positive-ion mode. C were prone to be ionized in the negative-ion mode. Two typical fragmentation peaks of  $[M-35+H]^+$  and  $[M-H_2O+H]^+$  were observed in (+)-ESI-

\* 收稿日期: 2014-02-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41301264, 31170536); 广东省自然科学基金资助项目(S2011010004991)

作者简介: 陈安珣(1988年生),女;研究方向:生物质谱应用研究;通讯作者:周丽华;; E-mail: qhzhoulh@gdut.edu.cn

MS/MS spectra of 7-oxime dehydroabietylamine derivatives. The ion of  $[M - H_2O + H]^+$  formed from 18-acyl of (A) could induce some even fragmentation ion peaks by loss of substituted benzonitrile. The ion of  $[M - H_2O + H]^+$  formed from 7-oxime of (A) can induce some odd fragmentation ion peaks by loss of substituted benzaldehyde. (B) showed more stability than (C) in (-)-ESI-MS/MS process. Fewer fragmentation ions of (B) were obtained even though (B) derivatives were collided with higher energy. Ion fragmentation of (B) and (C) derivatives were induced by loss of neutral molecules of *N*-substituted benzoyl methylene amine, substituted benzaldehyde or substituted benzene. Due to the strong electron-withdrawing ability of 12-and 4'-nitro of (C) derivatives, the neutral molecules lost from (C) derivatives can be ionized by capturing one electron.

**Key words:** electrospray mass spectrometry; ionization tandem; *N*-benzoyl dehydroabietylamine derivative

脱氢枞胺是一种含三环菲结构的松香改性产品。基于其具有杀菌等生物活性<sup>[1-3]</sup>, 对其含有的三环二萜结构进行修饰, 在特定的位置上引入如羰基、硝基、羟基、肟基等功能团, 以获得具有更强生理活性脱氢枞胺衍生物成为近年来的研究热点<sup>[4-6]</sup>。进一步将脱氢枞胺的 18 位上的氨基进行酰基化, 可成为具有抗炎、抗菌、抗肿瘤、扩血管、驱虫、植物生长调节等作用的一类苯甲酰胺类化合物, 从而可获得在医药、农药等领域具有广泛应用前景的 *N*-苯甲酰基-脱氢枞胺衍生物<sup>[7]</sup>。

电喷雾电离质谱 (ESI-MS) 作为一种软电离质谱技术, 已成为合成化学、生物化学及药物分析等研究领域中的定性、定量分析手段<sup>[8-11]</sup>。当 ESI 离子源与离子阱 (IT) 分析器相连接, 则可通过多级碰撞诱导裂解 (CID) 获得丰富的母离子碎裂离子峰, 利于对目标物分子进行结构剖析和定性分析。本文利用 ESI-IT-MS 技术, 对 8 个具有潜在杀菌、抗癌生物活性的新型 *N*-苯甲酰基-脱氢枞胺衍生物进行了 ESI 质谱行为研究, 对化合物的质谱裂解规律进行了分析, 为其他类似合成的 *N*-苯甲酰基-脱氢枞胺衍生物的质谱表征提供相应参考信息。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

8 个脱氢枞胺衍生物由南京林业大学林中祥教授课题组合成与纯化, 并已进行核磁共振氢谱和碳谱、高分辨质谱等相关定性分析, 其结构和理论相对分子质量信息见图 1。

所用溶剂甲醇与甲酸均为分析纯。

采用 LCQ DECA XP 高效液相色谱-质谱联用仪 (美国 Thermo 公司), 电喷雾离子源, 四极离子阱质量分析器。采用全扫描、选择离子扫描

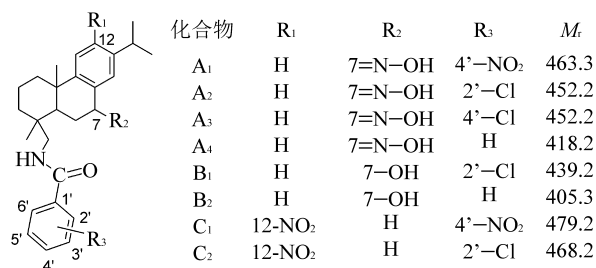


图 1 脱氢枞胺衍生物的结构

Fig. 1 Structures of dehydroabietylamine derivatives

ZoomScan 及 MS<sup>n</sup> 扫描等多种扫描方式。单电荷质量范围为 50 ~ 2 000 u。加热毛细管温度为 300 °C, 鞘气 (N<sub>2</sub>) 流速为 30 流量单位 (Arbitrary units), 辅助气 (N<sub>2</sub>) 流速为 30 流量单位 (Arbitrary units), 电喷雾电压为 4.0 kV。碰撞诱导解离气为氦气, 相对碰撞能为 30% ~ 50%。

### 1.2 实验方法

样品用甲醇 (含 φ = 0.1% 甲酸) 溶解后, 离心, 采用进样针取一定体积的澄清溶液直接进样。

## 2 结果及讨论

### 2.1 脱氢枞胺衍生物的 ESI-MS 分析

A、B 和 C 衍生物具有相同的 *N*-苯甲酰基-脱氢枞胺基本结构, 在正负电离模式下都有较强的与分子离子相关的质谱峰出现。但 7 位和 12 位取代基的不同在一定程度上影响了各自对质谱相应的程度和方式。表 1 为脱氢枞胺三环菲结构上, 含 7 位肟基、7 位羟基和 12 位硝基的 8 个不同 *N*-苯甲酰基-脱氢枞胺衍生物的 (±)-ESI-MS 分析结果列表。由表 1 可知, 在正离子模式下, A 和 C 衍生物易加氢电离,  $[M + H]^+$  为基峰, 谱图中还存在峰强度较大的二聚体  $[2M + H]^+$  或  $[2M + Na]^+$ 。A 衍生物由于分子 7 位上含有肟基, 较易在电喷雾过

程中脱去一分子水, 在一级谱图中可观察到峰强度在 10% 左右的  $[M - H_2O + H]^+$  离子峰。B 衍生物则易加  $Na^+$  电离,  $[M + Na]^+$  为基峰, 未观察到二聚体相关峰。在负离子模式下, 衍生物均易加合一个甲酸分子以  $[M + HCOOH - H]^-$  离解, 且此峰为 C 衍生物谱图中的基峰。甲酸分子来源于含  $\varphi = 0.1\%$  甲酸的甲醇溶剂, 用于增加样品溶解性, 提高样品质谱的相应信号。在 A 衍生物谱图中还可观察到  $[M + H_2O - H]^-$ , B 和 C 衍生物谱图中均可观察到比  $[M - H]^-$  大 122 的谱峰, 此峰的归属

有待进一步深入研究。此外, A 和 C 衍生物谱图中也存在二聚体  $[2M - H]^-$ 。从所获得的谱图整体结果可知, A 和 C 比 B 衍生物更易在电喷雾过程中形成二聚体; C 衍生物可能由于 12 位强吸电子基团硝基的引入, 正离子模式下的谱图信噪比比 A 和 B 衍生物要低, 其更易进行负离子模式检测。

## 2.2 脱氢枞胺衍生物的 ESI-IT 碎裂谱图分析

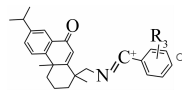
图 2 是以 A 衍生物的  $[M + H]^+$  为母离子进行二级质谱分析的谱图。由图可知, 谱图中基峰均为  $[M - H_2O + H]^+$  离子峰。谱图中均出现一组偶数碎

表 1 脱氢枞胺衍生物的 ( $\pm$ )-ESI-MS 分析结果

Table 1 Information of the peaks of dehydroabietylamine derivatives detected by ( $\pm$ )-ESI-MS

化合物	<i>m/z</i>	(+)-ESI-MS 结果	(-)-ESI-MS 结果
A <sub>1</sub>	463.2	$[M + H]^+$ (464.3) (100%)	$[M - H]^-$ (462.1) (100%)
		$[M - H_2O + H]^+$ (446.4)	$[M + H_2O - H]^-$ (480.1)
		$[2M + H]^+$ (927.0)	$[M + HCOOH - H]^-$ (508.1)
		$[2M + Na]^+$ (949.1)	$[2M - H]^-$ (925.1)
A <sub>2</sub>	452.2	$[M + H]^+$ (453.2) (100%)	$[M - H]^-$ (451.2) (100%)
		$[M - H_2O + H]^+$ (435.4)	$[M + H_2O - H]^-$ (469.2)
		$[2M + H]^+$ (905.1)	$[M + HCOOH - H]^-$ (497.1)
		$[2M + Na]^+$ (927.1)	$[2M - H]^-$ (903.1)
A <sub>3</sub>	452.2	$[M + H]^+$ (453.2) (100%)	$[M - H]^-$ (451.2) (100%)
		$[M - H_2O + H]^+$ (435.4)	$[M + H_2O - H]^-$ (469.2)
		$[2M + H]^+$ (905.0)	$[M + HCOOH - H]^-$ (497.1)
		$[2M + Na]^+$ (927.1)	$[2M - H]^-$ (903.1)
A <sub>4</sub>	418.3	$[M + H]^+$ (419.3) (100%)	$[M - H]^-$ (417.2) (100%)
		$[M - H_2O + H]^+$ (401.4)	$[M + H_2O - H]^-$ (435.2)
		$[2M + H]^+$ (837.2)	$[M + HCOOH - H]^-$ (463.2)
		$[2M + Na]^+$ (859.3)	$[2M - H]^-$ (835.1)
B <sub>1</sub>	439.2	$[M + Na]^+$ (462.1) (100%)	$[M - H]^-$ (438.2) (100%)
			$[M + HCOOH - H]^-$ (484.1)
B <sub>2</sub>	405.3		$[M + 122 - H]^-$ (560.0)
		$[M + Na]^+$ (428.1) (100%)	$[M - H]^-$ (404.5) (100%)
C <sub>1</sub>	479.2		$[M + HCOOH - H]^-$ (450.0)
		$[M + H]^+$ (480.2) (100%)	$[M + 122 - H]^-$ (526.0)
C <sub>2</sub>	468.2	$[2M + H]^+$ (959.2)	$[M - H]^-$ (478.4)
			$[M + HCOOH - H]^-$ (524.0) (100%)
C <sub>2</sub>	468.2	$[M + H]^+$ (469.3) (100%)	$[M + 122 - H]^-$ (600.0)
		$[2M + H]^+$ (937.2)	$[2M - H]^-$ (957.0)
			$[M - H]^-$ (467.3)
			$[M + HCOOH - H]^-$ (513.0) (100%)
			$[M + 122 - H]^-$ (589.0)
			$[2M - H]^-$ (935.0)

片离子峰  $m/z$  296、 $m/z$  280、 $m/z$  268、 $m/z$  240 和  $m/z$  212, 及一组峰强度相对较低的奇数碎片离子峰  $m/z$  263、 $m/z$  251 和  $m/z$  221。两组不同的碎片离子峰可能获得的途径分别见图 3。由此可进一步推测, 基峰  $[M - H_2O + H]^+$  可能由两个不同的离子形成, 一个为 A-1 (结构式见图 3), 由  $[M + H]^+$  通过在 18 位酰胺基上脱水获得, 并进一步引导产生一系列偶数碎片离子。另一个为 A-2 (结构式见图 3), 由  $[M + H]^+$  通过在 7 位脞基位脱水获得, 进一步产生在二级电离中不稳定的离子 A-3 (结构式见图 3), 产生一系列奇数碎片离子。在所有谱图中, 还可观察到峰强度在 5% ~ 10% 的  $[M - 35 + H]^+$  离子峰, 该峰可能来源是, 在 A-1 结构基础上, 发生了 7 位上酮与羟胺缩合的逆反应, 在 7 位上产生酮基, 继而脱去一分子  $H_2$  产生



该离子可继而通过 13 位异丙基失去一分子  $C_3H_6$ , 产生丰度较低的碎片离子, 分别为  $m/z$  387.2 ( $A_1$ )、 $m/z$  376.0 ( $A_2$ )、 $m/z$  376.0

( $A_3$ ) 和  $m/z$  342.2 ( $A_4$ )。此外, 在谱图中还出现碎裂离子峰  $[M - 313]^+$ , 可能来源于酰胺键断裂脱去脞胺部分后, 产生的取代苯甲醛正离子。由于  $A_1$  中  $R_3$  为  $-NO_2$ , 硝基的强吸电子能力使该正离子过度集中, 不稳定, 致使  $A_1$  中  $[M - 313]^+$  离子  $m/z$  150 丰度极低。 $A_2$  和  $A_3$  产生的碎裂离子为  $m/z$  139, 在谱图中还可观察到峰强度为  $m/z$  139 的 1/3,  $m/z$  值大 2 的  $m/z$  141, 符合化合物中含一个氯原子的同位素谱峰特征。

图 4 是 B 和 C 衍生物的  $[M - H]^-$  为母离子进行二级质谱分析的谱图。在相同的碰撞能 (30%) 的作用下, 虽然  $B_1$  和  $B_2$  都经历了脱一分子  $H_2$ , 继而失去一分子 B-1 (结构式见图 5), 产生碎裂离子峰  $m/z$  267 的过程, 但由于取代基  $R_3$  的不同, 使  $B_1$  和  $B_2$  产生了其他不同的碎裂离子。图 5 为  $B_1$  和  $B_2$  的  $[M - H]^-$  主要的裂解途径。由于吸电子基团  $-Cl$  的存在, 使  $B_1$  酰胺键上的氢易脱去, 更易通过酰胺键 N-C 键及连接苯环的 C-C 断裂产生相关碎裂片段。而  $B_2$  则通过三环菲上脱去甲

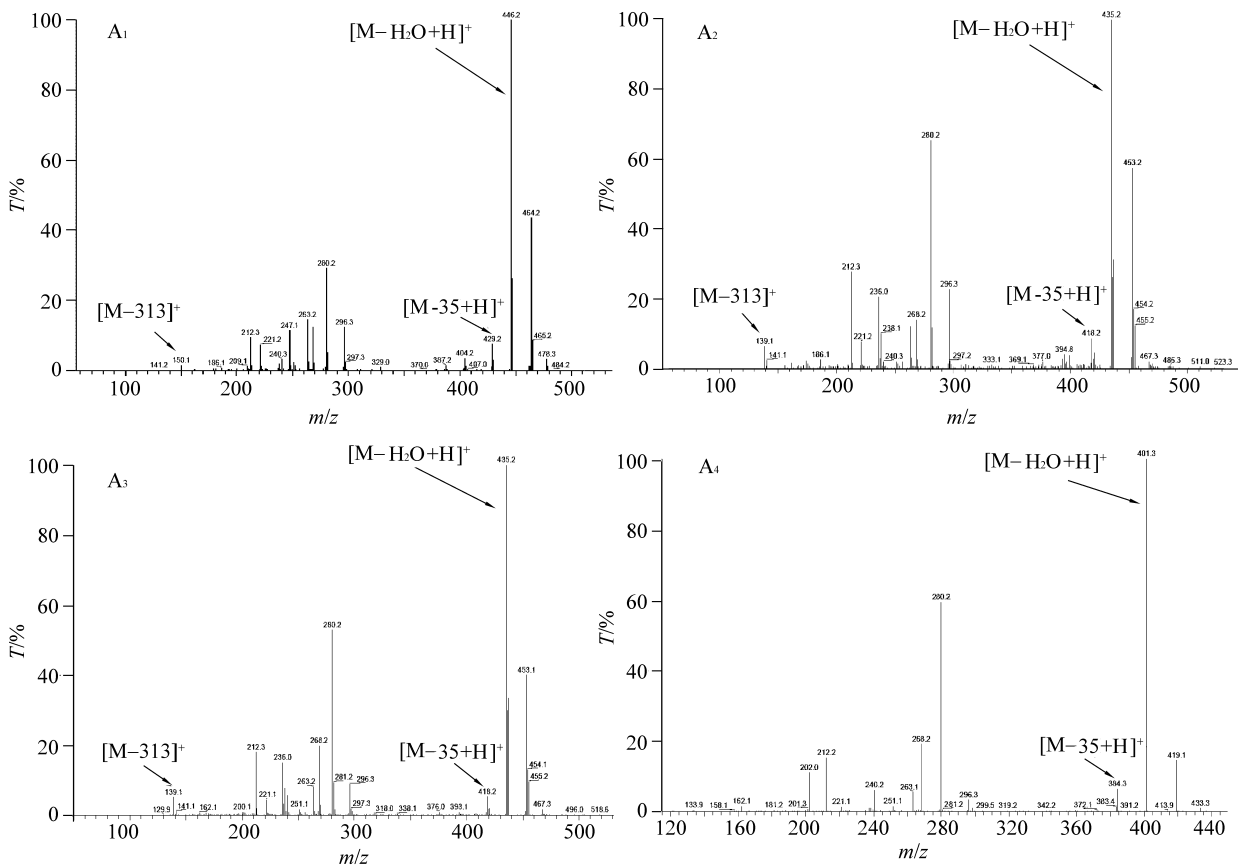


图 2 A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>和 A<sub>4</sub> 衍生物准分子离子峰  $[M + H]^+$  的 ESI-MS/MS 谱图

Fig. 2 ESI-MS/MS spectra of  $[M + H]^+$  of A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> and A<sub>4</sub>

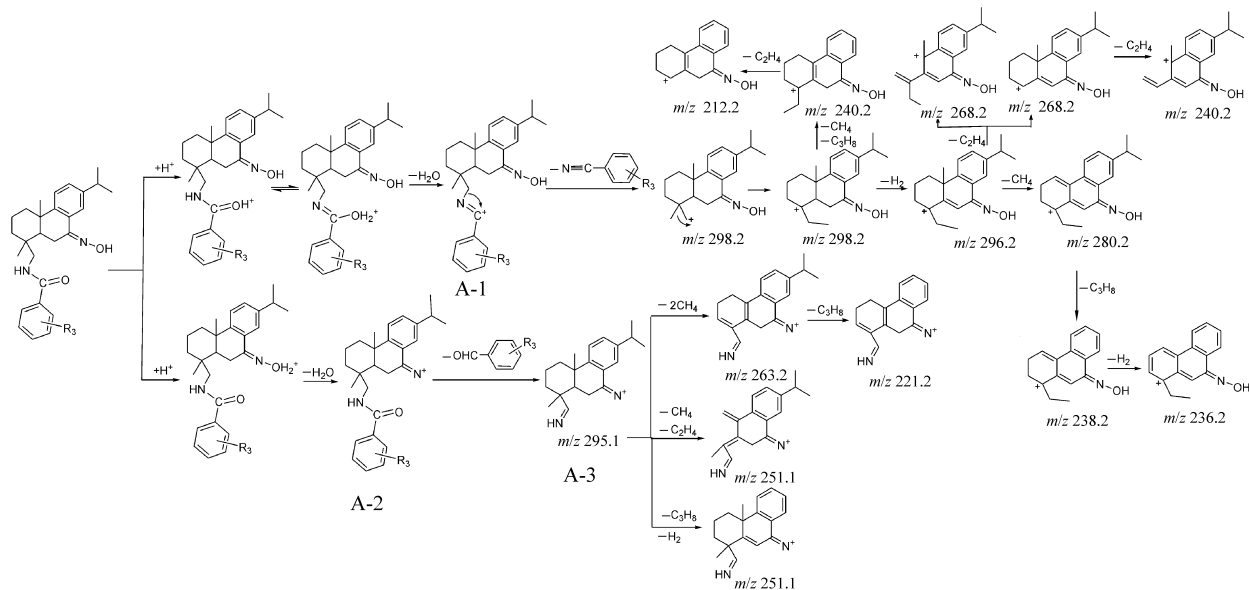


图 3 A 衍生物  $[M+H]^+$  主要的裂解途径

Fig. 3 The main fragmentation pathway of  $[M+H]^+$  of A

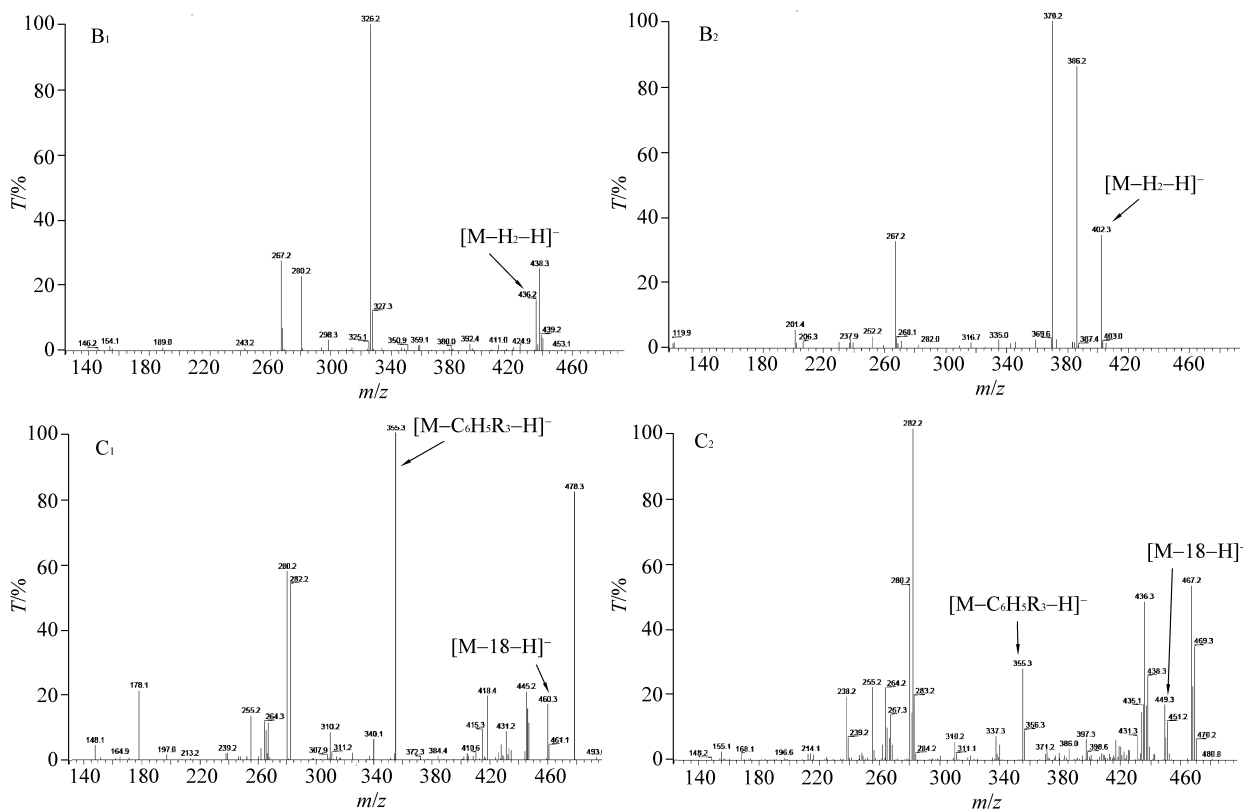


图 4 B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、C<sub>1</sub> 和 C<sub>2</sub> 衍生物  $[M-H]^-$  的 ESI-MS/MS 谱图

Fig. 4 ESI-MS/MS spectra of  $[M-H]^-$  of B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub>

基，产生更稳定的含共轭多环结构的碎裂离子峰  $m/z$  370.2，该峰为 B<sub>2</sub> 二级质谱谱图的基峰。在低于 B 衍生物 5% 的碰撞能的作用下，C 衍生物产生的二级质谱碎裂片段则更丰富。在 C<sub>1</sub> 和 C<sub>2</sub> 的二级

谱图中，可观察到  $[M-18-H]^-$  的谱峰，分别为  $m/z$  460.3 和  $m/z$  449.3，由准分子离子峰通过脱去一分子 CH<sub>4</sub> 后，继而脱去一分子 H<sub>2</sub> 而产生。在 C<sub>2</sub> 的二级谱图中可明显观察到  $m/z$  451.2 离子峰，

该峰比  $m/z$  449.3 高 2 个  $m/z$  值。根据分子中含有一个氯原子的同位素峰的特征,  $m/z$  451.2 的峰强度应该为  $m/z$  449.3 峰强度的 1/3, 但从所获得的图谱中可知, 该峰的峰强度为  $m/z$  449.3 峰强度的

2/3, 说明此峰含有其他组成形式的离子存在, 即  $[M - CH_4 - H]^-$ 。此峰的存在说明了推测产生  $m/z$  460.3 和  $m/z$  449.3 的过程的正确性。

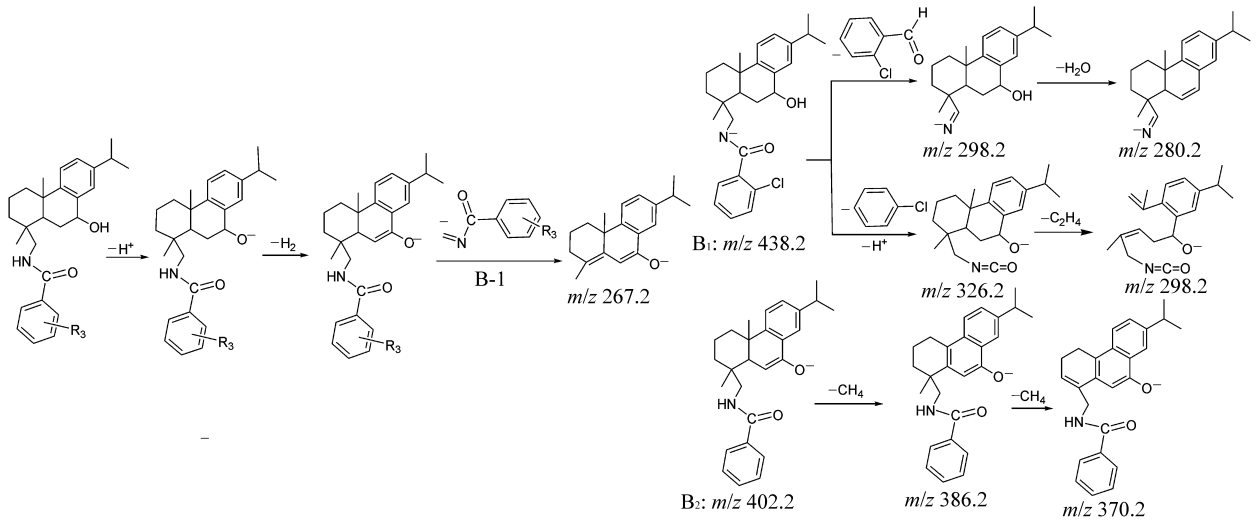


图 5 B<sub>1</sub> 和 B<sub>2</sub> 的  $[M - H]^-$  主要的裂解途径

Fig. 5 The main fragmentation pathway of  $[M - H]^-$  of B<sub>1</sub> and B<sub>2</sub>

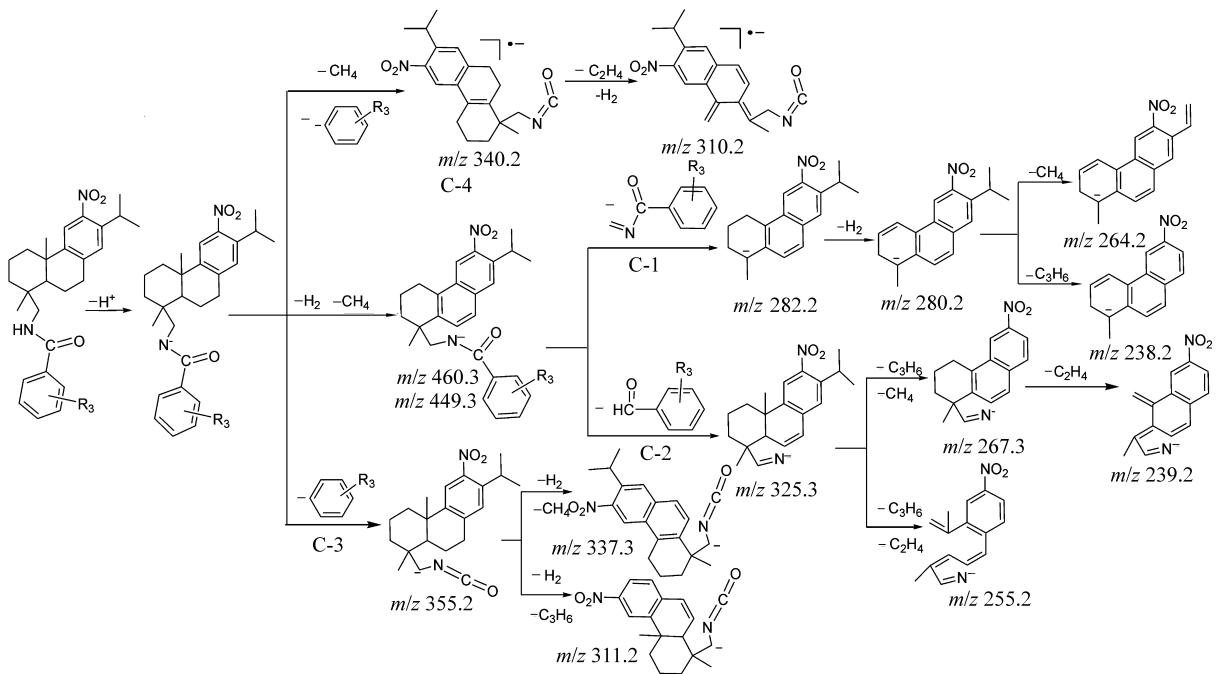


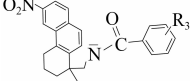
图 6 C<sub>1</sub> 和 C<sub>2</sub> 的  $[M - H]^-$  主要的裂解途径

Fig. 6 The main fragmentation pathway of  $[M - H]^-$  of C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub>

虽然 C<sub>1</sub> 和 C<sub>2</sub> 的二级谱图中基峰不同, 但均可观察到几组相同的碎裂离子峰。在  $[M - 18 - H]^-$  的基础上脱去 C-1 (结构式见图 6), 产生一组偶数离子峰, 为  $m/z$  282、 $m/z$  280、 $m/z$  264 和  $m/z$

238, 在  $[M - 18 - H]^-$  的基础上脱去 C-2 (结构式见图 6), 产生一组奇数离子峰, 为  $m/z$  325、 $m/z$  267、 $m/z$  255 和  $m/z$  239。产生的可能途径见图 6。谱图中还存在另外两组离子峰, 一组奇数离

子峰是  $m/z$  355、 $m/z$  337 和  $m/z$  311, 由  $[M - H]^-$  失去 C-3 (结构式见图 6) 而产生。一组偶数离子峰是  $m/z$  340 和  $m/z$  310, 其产生的途径和结构归属见图 6。在  $C_1$  和  $C_2$  碎裂过程失去的中性分子 C-4 (结构式见图 6), 其苯环上强吸电子基团硝基的存在, 使其具有缺电子性质, 容易在 ESI 电离源这一特殊的电化学反应池<sup>[12]</sup> 中, 捕获电子而负离子化产生这一组偶数离子峰。在  $C_1$  碎裂谱图中还可观察到相同类型的离子峰, 丢失的中性分子甲醛对硝基苯甲酰胺希夫碱捕获电子而负离子化产生的  $m/z$  178.1, 丢失的中性分子对硝基苯甲醛捕获电子而负离子化产生的  $m/z$  151.1。在苯环上不含硝基的 B 衍生物碎裂过程中则未观察到相关离子峰。同样由于  $C_1$  和  $C_2$  中 12 位上的硝基, 使其 13 位的异丙基相对与 B 类化合物在负离子模式下及 A 类化合物在正离子模式下更易以分子  $C_3H_6$  丢失, 在碎裂过程中产生更多不含 13 位异丙基的

离子峰, 如  ( $C_1$ :  $m/z$  418.4,  $C_2$ :  $m/z$  407.3)。

### 3 结 论

具有相同 *N*-苯甲酰基-脱氢枞胺基本结构的 A、B 和 C 衍生物在均具有较强 ESI-MS 质谱相应的同时, 由于 7 位、12 位及苯甲酰基上取代基的不同, 在 ESI-MS 及 ESI-MS/MS 过程中呈现出一定的电离及碎裂特性。在 ( $\pm$ )-ESI-MS 过程中, 7-羟基-*N*-苯甲酰基-脱氢枞胺 A 衍生物与 12-硝基-*N*-苯甲酰基-脱氢枞胺 C 衍生物较 7-羟基-*N*-苯甲酰基-脱氢枞胺 B 衍生物更易产生二聚体离子峰; 含 7-羟基的 A 衍生物在 (+)-ESI-MS 过程中表现一定的不稳定性, 易产生脱  $H_2O$  的离子峰; 含 12-硝基的 C 衍生物更易采用 (-)-ESI-MS 进行分析。在 (+)-ESI-MS/MS 过程中, A 衍生物由于 7-羟基的存在, 产生此类衍生物的特征离子碎裂峰  $[M - 35 + H]^+$  和  $[M - H_2O + H]^+$ ; 通过 18 位酰基脱水离子峰  $[M - H_2O + H]^+$  失去中性分子取代苯甲腈产生偶数碎裂离子峰; 通过 7-羟基脱水离子峰  $[M - H_2O + H]^+$  失去中性分子取代苯甲醛产生奇数碎裂离子峰。在 (-)-ESI-MS/MS 过程中, 在较高碰撞能的作用下, B 衍生物特别是  $B_1$  比 C 衍生物表现更为稳定; 均可通过丢失中性分子 *N*-取代苯甲酰基亚甲胺、取代苯甲醛和取代苯产生

系列碎裂离子; C 衍生物中 12-硝基及 4'-硝基的存在可使相关丢失的中性分子易捕获电子而离子化。

### 参考文献:

- [1] ZHOU Z, LIN Z X. Synthesis and NMR spectral studies of the 7- $C_{60}$ -adduct of *N,N*-(tetrachlorophthaloyl) dehydroabietylamine [J]. *Molecules*, 2012, 17: 4209 - 4218.
- [2] LIN L Y, BAO Y L, CHEN Y, et al. *N*-Benzoyl-12-nitrodehydroabietylamine-7-one, a novel dehydroabietylamine derivative, induces apoptosis and inhibits proliferation in HepG2 cells [J]. *Chem Biol Interact*, 2012, 199 (2): 63 - 73.
- [3] 饶小平, 宋湛谦, 高宏. 脱氢枞胺及其衍生物的研究与应用进展 [J]. *化学通报*, 2006, 69(3): 168 - 172.
- [4] 陈泳, 林中祥.  $CrO_3/SiO_2$  固载氧化剂对脱氢枞胺衍生物 B 环的氧化 [J]. *南京林业大学学报: 自然科学版*, 2012, 36(3): 101 - 104.
- [5] CHEN Y, LIN Z X, ZHOU A M. Synthesis and antitumor activities of a novel class of dehydroabietylamine derivatives [J]. *Natural Product Research: Formerly Natural Product Letters*, 2012, 26(23): 2188 - 2195.
- [6] OHWADA T, NONOMURA T, MAKI K, et al. Dehydroabietic acid derivatives as a novel scaffold for large-conductance calcium-activated  $K^+$  channel openers [J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2003, 13 (22): 3971 - 3974.
- [7] 陈泳, 林中祥. *N*-苯甲酰基-脱氢枞胺-7-酮的合成及其对雄激素受体活性的研究 [J]. *林产化学与工业*, 2009, 29: 121 - 124.
- [8] 管小虹, 邓慧敏, 林中祥. 电喷雾质谱法研究 *N*-苯甲酰基-脱氢枞胺-7-酮与 DNA 的相互作用 [J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2010, 49(6): 74 - 77.
- [9] 吕林, 邓慧敏, 林中祥. ESI-MS 法研究 *N*-苯甲酰基-脱氢枞胺衍生物与血管紧张肽 III 的相互作用 [J]. *高等学校化学学报*, 2011, 32(4): 863 - 867.
- [10] 刘明, 邓慧敏, 林中祥. 脱氢枞胺-取代水杨醛 Schiff 碱的电喷雾串联质谱研究 [J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2009, 48(4): 57 - 60.
- [11] NIESSEN W M A. Fragmentation of toxicologically relevant drugs in negative-ion liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2012, 31(6): 626 - 665.
- [12] BLADES A T, IKONOMOU M G, KEBARLE P. Mechanism of electrospray mass spectrometry [J]. *Electrospray as an electrolysis cell* [J]. *Anal Chem*, 1991, 63 (19): 2109 - 2114.