

脱氢枞胺-取代水杨醛 Schiff 碱的电喷雾串联质谱研究^{*}

刘 明¹, 邓慧敏¹, 林中祥²

(1. 中山大学测试中心, 广东 广州 510275;
2. 南京林业大学化学工程学院, 江苏 南京 210037)

摘 要: 采用电喷雾电离串联质谱技术对 7 种最新合成的脱氢枞胺-取代水杨醛 Schiff 碱 (DASSSB) 样品进行了研究。结果显示, 这些化合物的 ESI-MS/MS 裂解方式与它们分子中水杨醛苯环上取代基的性质和位置有关: 当水杨醛苯环上 4 位连接供电子取代基时, 分子以 C=N 双键断裂为主, 生成 $[M+H-283]^+$ 碎片离子; 当水杨醛苯环上 5 位连接吸电子取代基时, 分子以 C=N 双键 β 位的 C-C 键发生断裂为主, 生成 $[M+H-254]^+$ 碎片离子。DASSSB 二级质谱产生的特征子离子可作为对此类化合物进行定性定量分析的依据。

关键词: 脱氢枞胺-取代水杨醛 Schiff 碱; 电喷雾串联质谱; 裂解方式

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2009) 04-0057-04

Study on Dehydroabietylamine-substituted Salicylidene Schiff Bases by Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry

LIU Ming¹, DENG Huimin¹, LIN Zhongxiang²

(1. Instrumental Analysis & Research Center, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;
2. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Positive electrospray ionization tandem mass spectrometry was used to study seven novel synthesized dehydroabietylamine-substituted salicylidene schiff bases (DASSSB). The results showed that the MS² fragmentation pathways of DASSSB were affected by the character and position of substitutes on salicylidene phenyl. The C=N cleaving to form fragmentation ion $[M+H-283]^+$ was dominant for DASSSB compounds with electron-donating group on the C4 of the salicylidene phenyl; while fragmentation ion $[M+H-254]^+$ forming by C-C cleavage of the β -position of C=N was dominant for DASSSB compounds with electron-withdrawing group on the C5 of the salicylidene phenyl. The characteristic MS² fragmentation ions of DASSSB can be used for the qualitative and quantitative analyses.

Key words: dehydroabietylamine-substituted salicylidene Schiff bases; electrospray ionization tandem mass spectrometry; fragmentation pathway

脱氢枞胺-水杨醛类 Schiff 碱 (DASSSB) 不仅具有光致 (热致)、溶剂致变色性能^[1-2], 还能与金属络合形成配合物^[3-4]。新的细胞学实验结果表明, 有些脱氢枞胺-取代水杨醛 Schiff 碱具有强烈的抗癌活性并可以有效引起癌细胞凋亡, 可望研发成抗癌药物。

电喷雾离子阱串联质谱技术由于灵敏度高、分析速度快等特点, 已经被广泛地应用于天然产物或合成药物的结构分析^[5-8]。本文采用电喷雾串联质谱 (ESI-MS/MS) 技术, 对 7 种尚未报道的新型脱氢枞胺-取代水杨醛 Schiff 碱 (图 1) 化合物进行了的串联质谱分析, 并研究化合物的裂解规律。

^{*} 收稿日期: 2009-01-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30771688)

作者简介: 刘明 (1985 年生), 女, 硕士研究生; 通讯作者: 邓慧敏; E-mail: denghm@mail.sysu.edu.cn

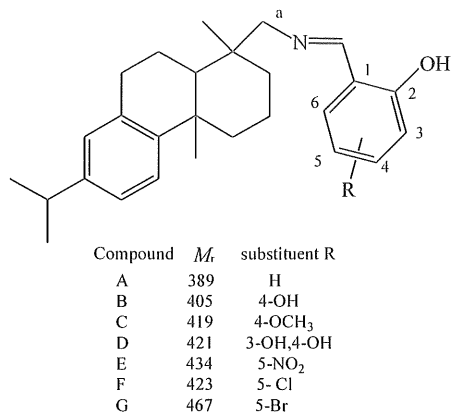


图 1 脱氢枞胺-取代水杨醛 Schiff 碱 (DASSSB) 的结构

Fig. 1 The structures of dehydroabietylamine-substituted salicylidene schiff bases

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

LCQ™ DECA 电喷雾离子阱质谱仪 (美国, Thermo-Finnigan), 操作软件为 Xcaliber, 质量范围为 50 ~ 2 000。喷雾电压 4.5 kV; 套气 (氮气) 流速 15 arb; 毛细管加热温度 275 °C; 毛细管电压 18 V。脱氢枞胺-取代水杨醛 Schiff 碱 (DASSSB) 由南京林业大学林中祥教授实验室合成。甲醇 (CH₃OH) 购自光华大化学有限公司, 分析纯。

1.2 实验方法

样品用甲醇配制成 1×10^{-5} mol/L 溶液后, 用注射泵直接导入 ESI-MS 离子源, 流速为 5 μ L/min。正离子模式检测。利用碰撞诱导解离 (CID) 技术以样品的分子离子 $[M+H]^+$ 为母离子进行 MS² 质谱分析。碰撞气为氮气, 相对碰撞能为 20% ~ 40%。

2 结果与讨论

本文考察的脱氢枞胺-取代水杨醛 Schiff 碱具有较高的质子亲和势, 在电喷雾质谱条件下很容易正电离, 形成的 $[M+H]^+$ 分子离子峰均为谱图中的基峰。图 2 是以 7 种 DASSSB 化合物的分子离子 $[M+H]^+$ 为母离子进行 CID 分析的二级质谱图, 表 1 列出了二级质谱数据及主要碎片离子的归属。实验结果表明, 化合物 DASSSB 在二级碎裂时, 生成丰度强的特征碎片离子。

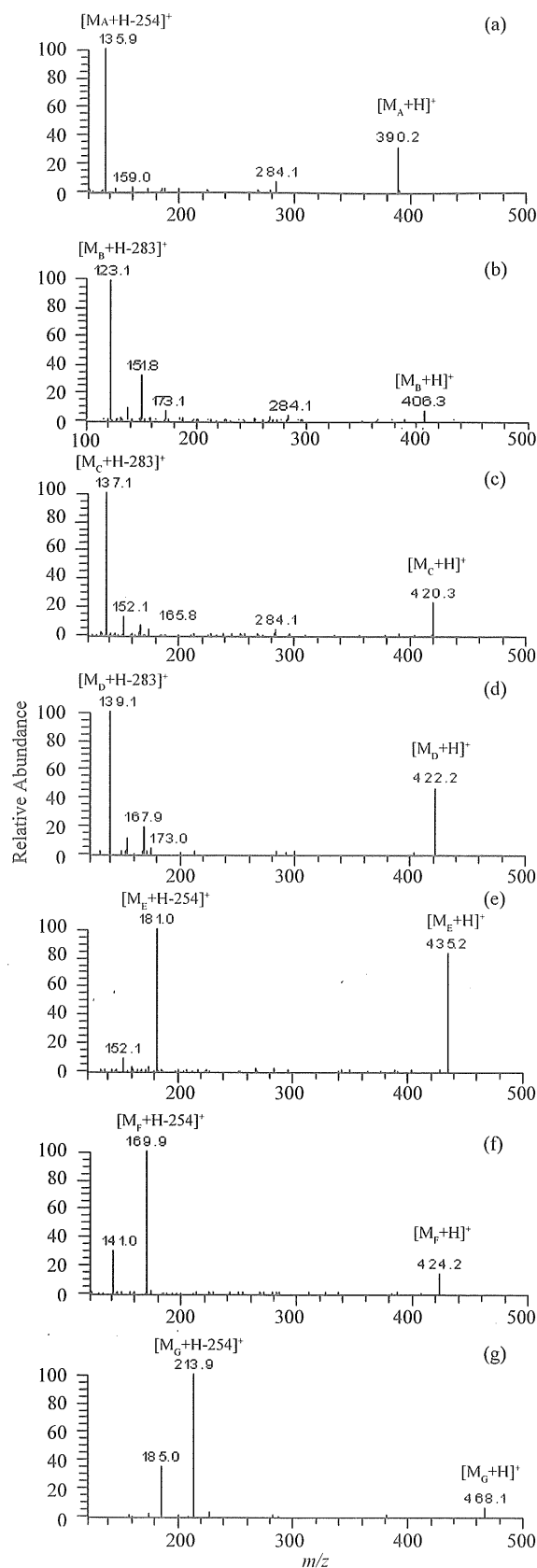


图 2 脱氢枞胺-取代水杨醛 Schiff 碱的 ESI-MS/MS 质谱图

Fig. 2 ESI-MS/MS spectra of the dehydroabietylamine-substituted salicylidene schiff bases

表1 脱氢枞胺-取代水杨醛 Schiff 碱的
ESI-MS/MS 谱图数据

Table 1 ESI-MS/MS data of Dehydroabietylamine-substituted
salicylidene Schiff bases

化合物	母离子, m/z	(子离子, m/z)/ (相对强度/%)/归属	相对碰撞 能量/%
A	390	136/(100)/[M + H - 254] ⁺	32
B	406	123/(100)/[M + H - 283] ⁺ , 152/(35)/[M + H - 254] ⁺	35
C	420	137/(100)/[M + H - 283] ⁺ , 166/(10)/[M + H - 254] ⁺	35
D	422	139/(100)/[M + H - 283] ⁺ , 168/(25)/[M + H - 254] ⁺	35
E	435	181/(100)/[M + H - 254] ⁺ , 152/(10)/[M + H - 283] ⁺	28
F	424	170/(100)/[M + H - 254] ⁺ , 141/(30)/[M + H - 283] ⁺	30
G	468	214/(100)/[M + H - 254] ⁺ , 185/(30)/[M + H - 283] ⁺	30

实验结果显示, 在碰撞能 30% ~ 40% 范围内, 化

合物 B、C、D 主要生成 [M + H - 283]⁺ 子离子; 化合物 E、F、G 主要生成 [M + H - 254]⁺ 子离子; 而化合物 A 仅生成 [M + H - 254]⁺ 子离子。碰撞能小于 28% 时, 7 种化合物基本不碎裂, 大于 40% 时, 碎片离子的相对丰度基本不变。由化合物结构和质谱数据分析可知, [M + H - 283]⁺ 碎片离子由脱氢枞胺-取代水杨醛 Schiff 碱分子的 C = N 双键断裂所产生; [M + H - 254]⁺ 碎片离子则由分子中 C = N 双键 β 位的 C - C 键断裂所生成。比较这 7 种化合物的结构发现, B、C、D 分子中水杨醛苯环的 4 位都连接供电子取代基 (如 -OH, -OCH₃), E、F、G 分子中水杨醛苯环 5 位都连接吸电子取代基 (如 -NO₂, -Cl, -Br), 这表明水杨醛苯环上取代基的性质和位置对脱氢枞胺-取代水杨醛 Schiff 碱化合物的二级质谱裂解方式有重要的影响。图 3 为 DASSSB 化合物裂解生成 [M + H - 254]⁺、[M + H - 283]⁺ 两种主要碎片离子的可能途径。

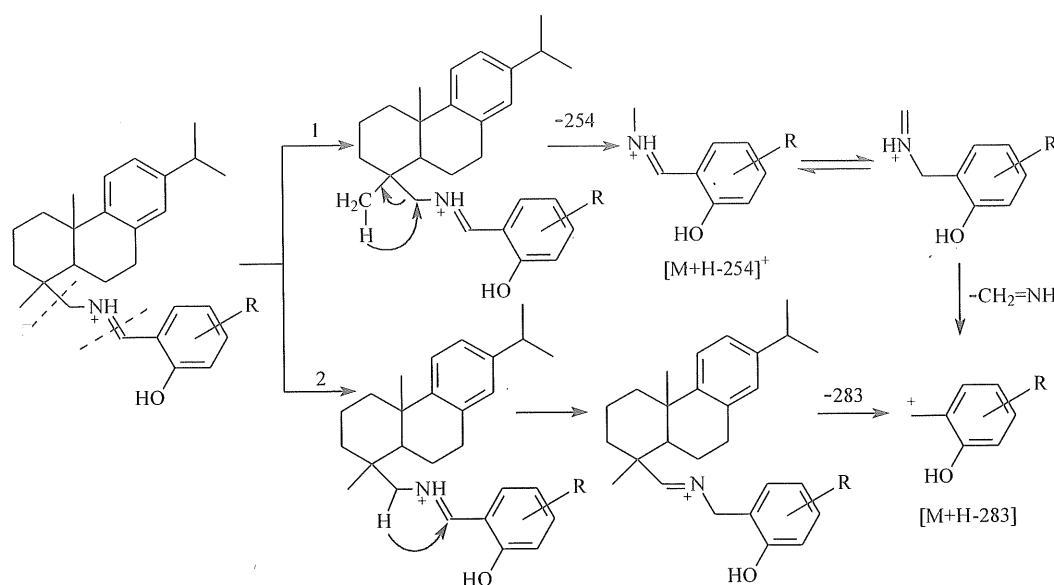


图3 DASSSB 化合物的主要裂解途径

Fig. 3 The main fragmentation pathway of DASSSB compounds

水杨醛苯环 4 位连接供电子取代基的化合物 B、C、D, 按图 3 中的反应途径 2 裂解, 所产生的正离子 [M + H - 283]⁺ 可通过共振结构使正电荷分散于较大的芳香共轭体系而更加稳定 (见图 4a)。B、C、D 的二级质谱图中, 也有少量按反应途径 1 裂解而产生的 [M + H - 254]⁺ 碎片离子, 这些碎片离子由于 4 位 -OH, -OCH₃ 的供电子效应, 可产生如图 5 所示的共振结构, 亦可进一步脱

去 CH₂=NH 形成 [M + H - 283]⁺ 碎片离子。

水杨醛苯环 5 位存在吸电子取代基的化合物 E、F、G 易按图 3 中的途径 1 发生裂解, 形成稳定的碎片离子 [M + H - 254]⁺。增大相对碰撞能的实验结果表明, [M + H - 254]⁺ 碎片离子具有较强的稳定性。E、F、G 的二级质谱图中, 也有少量按反应途径 2 裂解而产生的 [M + H - 283]⁺ 碎片离子, 在相对碰撞能相同的情况下, 化合物 E 的

$[M + H - 283]^+$ 碎片离子强度比 F、G 的弱, 这与 $-NO_2$ 的吸电子效应比 $-Cl$, $-Br$ 强有关。

值得注意的是, 7 个 DASSSB 化合物中, 只有脱氢枞胺和水杨醛形成的 Schiff 碱 A 仅产生一种只按途径 1 裂解的 $[M + H - 254]^+$ 碎片离子, 这说明 A 和 E、F、G 分子中的电荷分布相近, 2 位 $-OH$ 和 5 位 $-NO_2$, $-Cl$, $-Br$ 对 $[M + H - 254]^+$ 离子 N 原子上的正电荷分散作用是一致的。E、F、G 之所以还可按反应途径 2 裂解产生 $[M + H - 283]^+$, 与这些碎片离子也有可能形成具有较大芳香共轭体系的共振结构有关 (见图 4b)。

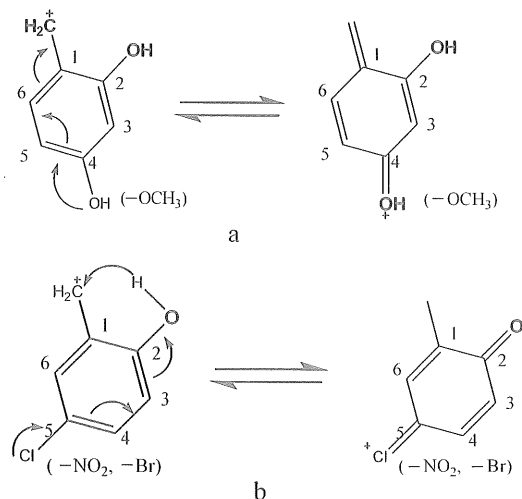


图 4 $[M + H - 283]^+$ 离子的共振结构示意图
Fig. 4 Resonance structures of fragmentation ions

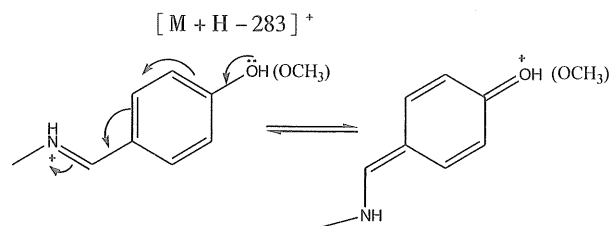


图 5 化合物 B、C、D 的碎片离子 $[M + H - 254]^+$ 的共振结构示意图
Fig. 5 Resonance structures of fragmentation ions

$[M + H - 254]^+$ of compounds B, C and D

3 结 论

脱氢枞胺-取代水杨醛 Schiff 碱化合物的二级质谱裂解方式与水杨醛苯环上取代基的性质和位置有关, 当水杨醛苯环 4 位上连接供电子取代基 $-OH$, $-OCH_3$ 时, DASSSB 以分子中 $C=N$ 双键的断裂为主, 形成 $[M + H - 283]^+$ 碎片离子; 当水杨醛苯环 5 位上连接吸电子取代基 $-NO_2$, $-Cl$, $-Br$ 时, DASSSB 主要以分子中 $C=N$ 双键 β 位的

$C-C$ 单键断裂为主, 形成 $[M + H - 254]^+$ 碎片离子。这些化合物的二级特征碎片离子可作为对它们进行定性定量分析的依据。

参考文献:

- [1] 饶小平, 宋湛谦, 高宏. 脱氢枞胺水杨醛类 Schiff 碱的光致变色和溶致变色性能的研究[J]. 林产化学与工业, 2006, 26(2): 27-29.
RAO Xiaoping, SONG Zhanqian, GAO Hong. Study on photochromic and solvatochromic properties of dehydroabietylamine salicylidene Schiff bases[J]. Chemistry and Industry of Forest Product, 2006, 26(2): 27-29.
- [2] HADJIOUDIS E, ARGYROGLOU J, CHEM D E P. Photochromism and thermochromism of solid salicylidene-dehydroabietylamine and salicylidene-6-amino methyldehydroabietylamine[J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1986, 134(1-4): 245-253.
- [3] 姚绪杰, 饶小平, 王宗德. 脱氢枞胺水杨醛类席夫碱 (Schiff Bases) 对铜离子萃取性能的研究[J]. 江西农业大学学报, 2007, 29(3): 461-465.
YAO Xujie, RAO Xiaoping, WANG Zongde, et al. A study on extraction of copper (II) by dehydroabietylamine salicylidene Schiff bases[J]. Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis, 2007, 29(3): 461-465.
- [4] RAO Xiaoping, SONG Zhanqian, YAO Xujie. Syntheses, crystal structure and properties of dehydroabietylamine 5-nitro-salicylidene Schiff base and its metal complexes[J]. Chemistry and Industry of Forest Product, 2007, 27(1): 1-7.
- [5] 许庆轩, 王勇, 刘志强. 草乌中二萜类生物碱的电喷雾串联质谱研究[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(4): 638-641.
XU Qingxuan, WANG Yong, LIU Zhiqiang, et al. Analysis of norditerpenoid alkaloids in roots of aconitum kusnezoffii by electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. Chem J Chinese University, 2005, 26(4): 638-641.
- [6] 陈怀侠, 陈勇, 韩凤梅, 等. 电喷雾串联质谱法分析阿托品及其代谢物[J]. 分析化学, 2007, 35(1): 61-65.
CHEN Huaxia, CHEN Yong, HAN Fengmei, et al. Analysis of atropine and its metabolites in rat electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2007, 35(1): 61-65.
- [7] 张颖, 王红. 合成产物 PEPAMP 及其副产物的电喷雾串联质谱分析[J]. 分析实验室, 2007, 26(5): 62-64.
ZHANG Ying, WANG Hong. Analysis of synthetic product PEPAMP and by-products by electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2007, 26(5): 62-64.
- [8] NIEGE A J C, FURTADO, RICARDO VESSECCHI. Fragmentation of diketopiperazines from *Aspergillus fumigatus* by electrospray ionization tandem mass spectrometry (ESI-MS/MS)[J]. J Mass Spectrom, 2007(42): 1279-1286.