

补充材料

化合物 3

ESI⁺-MS 测得化合物 **3** 的准分子离子[M+H]⁺峰的精确质量为 465.1026, 与离子式 C₂₁H₂₁O₁₂⁺相对应, m/z 487.0844 为[M+Na]⁺; ESI⁻-MS 测得 m/z 463.0875 为[M-H]⁻峰, 初步判断为槲皮素-3-O-葡萄糖苷^[1]; 为了进一步验证其结构在正模式下对 m/z 465 进行二级全扫描质谱分析, 产生的主要碎片离子为 m/z 303。经分析判断知 m/z 303 比 m/z 465 少 162 u, 推测为糖苷键断裂脱掉一分子葡萄糖产生的碎片离子 [M+H-C₆H₁₀O₅]⁺, 即与槲皮素的准分子离子相对应, 进一步对 m/z 303 进行三级全扫描质谱分析, 产生的主要碎片离子为 m/z 285、257。经判断 m/z 285 比 m/z 303 少 18 u 为失去一分子水形成的碎片离子 [M+H-C₆H₁₀O₅-H₂O]⁺; 而 m/z 257 比 m/z 303 少 46 u, 为槲皮素失去一分子水, 再脱去一分子 CO 产生的碎片离子[M+H-C₆H₁₀O₅-H₂O-CO]⁺; 综上可知化合物 **3** 为槲皮素-3-O-葡萄糖苷。

化合物 12

ESI⁺-MS 测得化合物 **12** 的准分子离子[M+H]⁺峰的精确质量为 287.0549, 与离子式 C₁₅H₁₁O₆⁺相对应, 初步推测其可能为木犀草素或山奈酚^[2]; 为了进一步确定其结构对 m/z 287 进行二级全扫描质谱分析, 产生的主要碎片离子为 m/z 245、241、153。经分析判断知 m/z 245 比 m/z 287 少了 42 u, 为脱掉一分子乙烯酮的碎片离子[M+H-C₂H₂O]⁺, 表明该化合物结构中 3 位无羟基, 即该化合物不是山奈酚; m/z 241 比 m/z 287 少了 46 u, 推测为 m/z 287 脱掉一分子 CO 和一分子 H₂O 的碎片离子[M+H-CO-H₂O]⁺, m/z 153 为 C 环开环裂解通过 Retro Diels-Alder 断裂形成的碎片离子[M+H-C₈H₆O₂]⁺; 通过与木犀草素对照品对比发现, 二者的色谱和质谱行为一致; 综上可确定化合物 **12** 为木犀草素。

化合物 5

ESI⁺-MS 测得化合物 **5** 准分子离子[M+H]⁺峰的精确质量为 449.1075, 与离子式 C₂₁H₂₁O₁₁⁺相对应, m/z 471.0892 为[M+Na]⁺; ESI⁻-MS 测得 m/z 447.0925 为[M-H]⁻峰推测为木犀草素-7-O-葡萄糖苷^[3,4]; 为进一步确定其结构在正模式下对 m/z 449 进行二级全扫描质谱分析, 其产生的主要碎片离子为 m/z 287。 m/z 287 比 m/z 449 少 162 u, 推测为糖苷键断裂脱掉一分子葡萄糖产生的碎片离子

$[M+H-C_6H_{10}O_5]^+$ ，即与木犀草素的准分子离子相对应，通过对 m/z 287 进行多级质谱全扫描得到的碎片离子与木犀草素（化合物 12）相同；由此确定化合物 5 为木犀草素-7-*O*-葡萄糖苷。

化合物 7

ESI⁺-MS 测得化合物 7 的准分子离子 $[M+H]^+$ 峰的精确质量为 479.1182，与离子式 $C_{22}H_{23}O_{12}^+$ 相对应， m/z 501.0995 为 $[M+Na]^+$ ， m/z 979.2119 为 $[2M+Na]^+$ ；ESI⁻-MS 测得 m/z 477.1035 为 $[M-H]^-$ 峰，初步判断可能为胡麻黄素-6-*O*-葡萄糖苷^[5]；为了进一步验证其结构对 m/z 479 进行二级全扫描质谱分析，产生的主要碎片离子为 m/z 317。经分析判断知 m/z 317 比 m/z 479 少 162 u，推测为糖苷键断裂脱掉一分子葡萄糖产生的碎片离子 $[M+H-C_6H_{10}O_5]^+$ ，即与胡麻黄素的准分子离子峰相对应；同时对 m/z 479 进行三级全扫描质谱分析，产生的主要碎片离子为 m/z 302、274、168。经判断 m/z 302 比 m/z 317 少 15 u，为失去一分子甲基自由基形成的碎片离子 $[M+H-C_6H_{10}O_5-CH_3]^+$ ，与胡麻黄素结构中含有甲氧基的结构相吻合；而 m/z 274 比 m/z 302 少 28 u，为胡麻黄素失去一分子甲基自由基后再脱去一分子 CO 产生的碎片离子 $[M+H-C_6H_{10}O_5-CH_3-CO]^+$ ， m/z 168 为 C 环发生开环裂解通过 Retro Diels-Alder 断裂形成的碎片离子 $[M+H-C_6H_{10}O_5-CH_3-C_8H_6O_2]^+$ ，其可能的裂解途径见 Fig. 1；综上可知化合物 7 为胡麻黄素-6-*O*-葡萄糖苷。

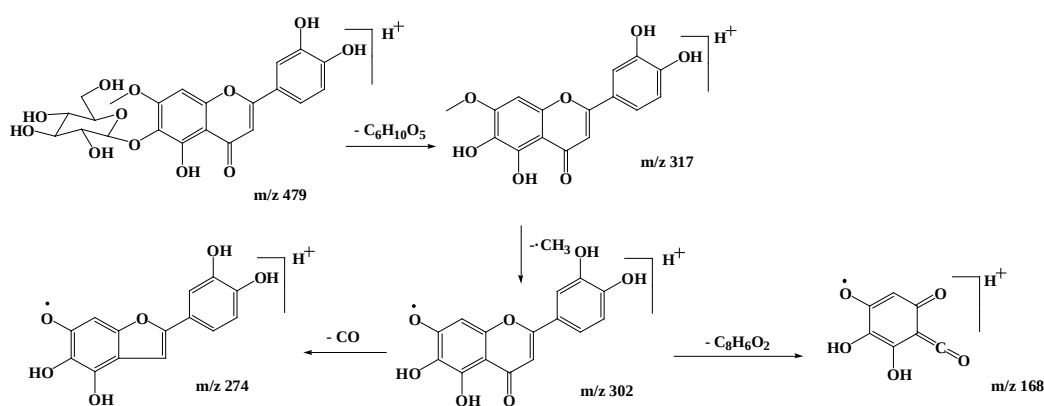


图 1 化合物 7 的质谱裂解途径

Fig. 1 Proposed fragmentation pathway of the compound 7

化合物 8

ESI⁻-MS 测得化合物 8 的准分子离子 $[M-H]^-$ 峰的精确质量为 359.0765，与离

子式 $C_{18}H_{15}O_8^-$ 相对应，初步判断可能为迷迭香酸^[6]；为了进一步验证其结构对 m/z 359 进行二级全扫描质谱分析，如 Fig. 2 所示其产生的主要碎片离子为 m/z 223、197、179、161。经分析判断知 m/z 223 为 C-C 键断裂，失去 3,4-二羟基苯乙烯部分形成的碎片离子 $[M-H-C_8H_8O_2]^-$ ； m/z 197 比 m/z 359 少 162 u，推测为酯键断裂形成的碎片离子 $[M-H-C_9H_6O_3]^-$ ； m/z 179 比 m/z 359 少 180 u，推测为碳氧键断裂失去 $C_9H_8O_4$ 形成的碎片离子 $[M-H-C_9H_8O_4]^-$ 。同时通过与迷迭香酸对照品对比发现，化合物 8 与迷迭香酸对照品的色谱和质谱行为完全一致，综上可知化合物 8 为迷迭香酸。

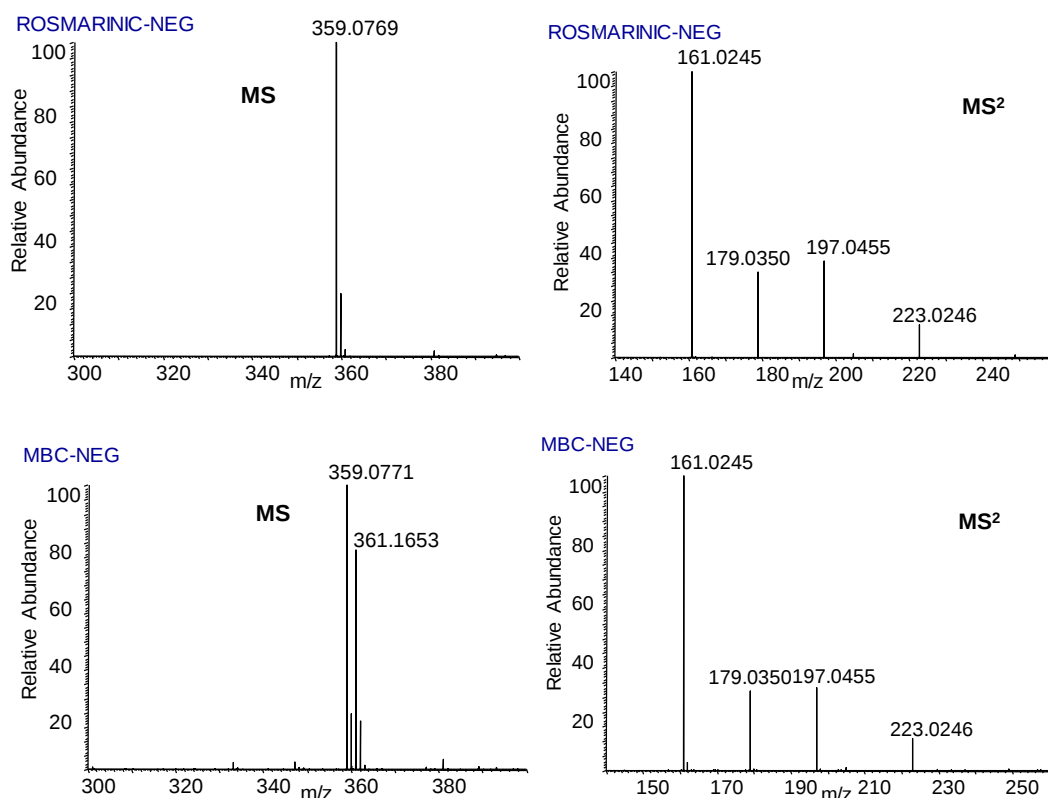


图 2 迷迭香酸对照品和化合物 8 的质谱图（左：一级谱；右：二级谱）

Fig. 2 Mass spectra of the Rosmarinic acid and compound 8(left: MS; right: MS²)

化合物 16

ESI⁺-MS 测得化合物 16 的准分子离子 $[M+H]^+$ 峰的精确质量为 271.0600，与离子式 $C_{15}H_{11}O_5^+$ 相对应；ESI⁻-MS 测得 m/z 269.0452 为 $[M-H]^-$ 峰，推测可能为芹菜素^[7]。为进一步验证其结构对 m/z 271 进行多级全扫描质谱分析，产生的主要碎片离子为 m/z 243、229、225、153。经分析判断知 m/z 243 比 m/z 271 少了 28 u，为 m/z 271 脱掉一分子 CO 得到的碎片离子 $[M+H-CO]^+$ ； m/z 229 比 m/z 271

少了 42 u, 为脱掉一分子乙烯酮形成的碎片离子 $[M+H-C_2H_2O]^+$; m/z 225 比 m/z 243 少 18 u 为 m/z 243 进一步脱掉一分子水形成的碎片离子 $[M+H-CO-H_2O]^+$; m/z 153 为 C 环开环裂解通过 Retro Diels-Alder 断裂形成的碎片离子 $[M+H-C_8H_6O]^+$; 综上可知化合物 **16** 为芹菜素。

化合物 9

ESI⁺-MS 测得化合物 **9** 的准分子离子 $[M+H]^+$ 峰的精确质量为 433.1127, 与离子式 $C_{21}H_{21}O_{10}^+$ 相对应, m/z 455.0942 为 $[M+Na]^+$; ESI⁻-MS 测得 m/z 431.0976 为 $[M-H]^-$ 峰, 推测其可能为芹菜素-7-O-葡萄糖苷^[5]; 为进一步验证其结构对 m/z 433 进行二级全扫描质谱分析, 产生的主要碎片离子为 m/z 271。经分析判断知 m/z 271 比 m/z 433 少了 162 u, 为糖苷键断裂脱掉一分子葡萄糖产生的碎片离子 $[M+H-C_6H_{10}O_5]^+$, 即与芹菜素的准分子离子相对应, 通过对 m/z 271 进行多级质谱全扫描得到的碎片离子与芹菜素 (化合物 **16**) 相同; 综上确定化合物 **9** 为芹菜素-7-O-葡萄糖苷。

化合物 15

ESI⁺-MS 测得化合物 **15** 的准分子离子 $[M+H]^+$ 峰的精确质量为 301.0708, 与离子式 $C_{15}H_{11}O_6^+$ 相对应; ESI⁻-MS 测得 m/z 299.0558 为 $[M-H]^-$ 峰, 初步推断为 4'-羟基汉黄芩素^[8]; 为了进一步验证其结构对 m/z 301 进行二级全扫描质谱分析, 产生的主要碎片离子为 m/z 286、258、168。经分析判断知 m/z 286 比 m/z 301 少 15 u, 推测为脱掉甲基自由基形成的碎片离子 $[M+H-\cdot CH_3]^+$, 与 4'-羟基汉黄芩素结构中的甲氧基相吻合; m/z 258 和 168 分别比 m/z 286 少 28 u 和 118 u, 推测分别为脱掉一分子 CO 及 C 环开环裂解通过 Retro Diels-Alder 断裂形成的碎片离子; 综上判断化合物 **15** 为 4'-羟基汉黄芩素。

化合物 10

ESI⁺-MS 测得化合物 **10** 准分子离子 $[M+H]^+$ 峰的精确质量为 463.1230, 与离子式 $C_{22}H_{23}O_{11}^+$ 相对应, m/z 485.1046 为 $[M+Na]^+$; m/z 947.2218 为 $[2M+Na]^+$; ESI⁻-MS 测得 m/z 461.1086 为 $[M-H]^-$ 峰, 推测其可能为 4'-羟基汉黄芩苷; 为进一步确定其结构在正模式下对 m/z 463 进行二级全扫描质谱分析, 产生的主要碎片离子为 m/z 301。经分析判断知 m/z 301 比 m/z 463 少 162 u, 推测为糖苷键断裂脱掉一分子葡萄糖产生的碎片离子 $[M+H-C_6H_{10}O_5]^+$, 其与 4'-羟基汉黄芩素

的准分子离子相对应;通过对 m/z 301 进行二级质谱全扫描得到的碎片离子与 4'-羟基汉黄芩素 (化合物 **15**) 相同; 综上判断化合物 **10** 为 4'-羟基汉黄芩苷。

化合物 17

ESI⁺-MS 测得化合物 **17** 的准分子离子 $[M+H]^+$ 峰的精确质量为 331.1901, 与离子式 $C_{20}H_{27}O_4^+$ 相对应, m/z 353.1718 为 $[M+Na]^+$, m/z 661.3725 为 $[2M+H]^+$, m/z 683.3552 为 $[2M+Na]^+$; ESI⁻-MS 检测 $[M-H]^-$ 峰的精确质量为 329.1755, 与离子式 $C_{20}H_{25}O_4^-$ 相对应, 初步判断为鼠尾草酚^[9]; 为了进一步验证其结构, 在负模式下对 m/z 329 进行二级全扫描质谱分析, 如 Fig. 3 所示其产生的主要碎片离子为 m/z 285, 与文献^[9]报道一致。经分析判断知 m/z 285 比 m/z 329 少 44 u 为失去一分子 CO_2 产生的碎片离子 $[M-H-CO_2]^-$; 综上可知化合物 **17** 为鼠尾草酚。

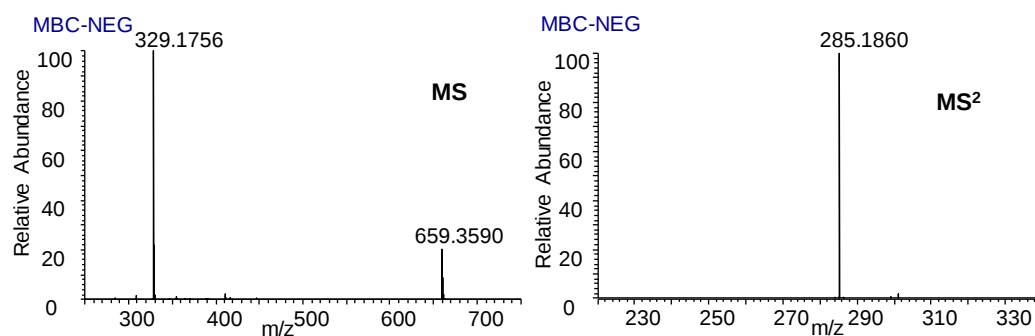


图 3 化合物 **17** 的质谱图 (左: 一级谱; 右: 二级谱)

Fig. 3 Mass spectra of the compound **17**(left: MS; right: MS²)

化合物 18

ESI⁺-MS 测得化合物 **18** 的准分子离子 $[M+H]^+$ 峰的精确质量为 489.3569, 与离子式 $C_{30}H_{49}O_5^+$ 相对应, 其中 m/z 511.3386 为 $[M+Na]^+$; ESI⁻-MS 检测 $[M-H]^-$ 峰的精确质量为 487.3426, 与离子式 $C_{30}H_{47}O_5^-$ 相对应, 初步推测可能为马尾柴酸^[2, 10]。为了进一步确定其结构, 在正模式下对 m/z 489 进行二级全扫描质谱分析, 产生的主要碎片离子为 m/z 471、453、435、425、407。经分析判断知 m/z 471、453 和 435 分别为 m/z 489 脱掉一分子、两分子和三分子水形成的碎片离子, 说明结构中至少含有三个羟基基团; m/z 425 比 m/z 471 少了 46 u, 为 m/z 471 脱掉一分子甲酸形成的碎片离子 $[M+H-H_2O-HCOOH]^+$; m/z 407 比 m/z 425 少了 18 u, 为 m/z 425 再脱掉一分子水形成的碎片离子 $[M+H-2H_2O-HCOOH]^+$, 说明其结构中含有羧基基团; 综上得知化合物 **18** 为马尾柴酸。

化合物 19

ESI-MS 测得化合物 **19** 的准分子离子[M-H]⁻峰的精确质量为 331.1914，与离子式 C₂₀H₂₇O₄⁻相对应，*m/z* 685.3726 为[2M-2H+Na]⁻峰，初步判断为鼠尾草酸^[9]；为了进一步验证其结构对 *m/z* 331 进行二级全扫描质谱分析，产生的主要碎片离子为 *m/z* 287。经分析判断知 *m/z* 287 比 *m/z* 331 少 44 u，推测为失去一分子 CO₂ 形成的碎片离子为[M-H-CO₂]⁻，通过与鼠尾草酸原料药对比发现，二者的色谱和质谱行为完全一致，其一级和二级全扫描质谱图见 Fig. 4； 综上可知化合物 **19** 为鼠尾草酸。

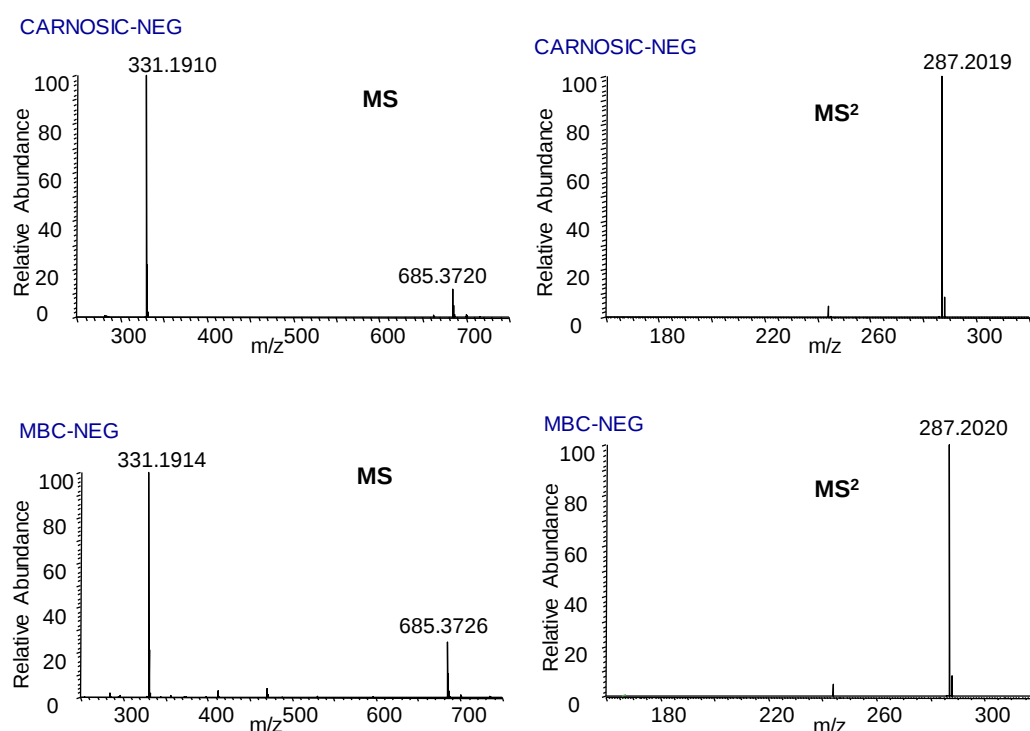


图 4 鼠尾草酸对照品和化合物 **19** 的质谱图（左：一级谱；右：二级谱）

Fig. 4 Mass spectra of the Carnosic acid and compound **19**(left: MS; right: MS²)

参考文献

1. Wu Y, Jiang X, Zhang S, et al. J Chromatogr B, 2016,1017: 10
2. Zhang Y X. [MS Dissertation]. Shanghai : Shanghai Jiao Tong University, 2010
张玉雪. [硕士论文]. 上海: 上海交通大学, 2010
3. He L L, Zhang Z F, Lu L Y, et al. J Pharm Biomed Anal, 2016, 117: 125
4. Yin R, Han F, Tang Z, et al. J Pharm Biomed Anal, 2013, 72: 127
5. Rehecho S, Hidalgo O, De Cirano M G I. LWT-Food Science and Technology, 2011, 44(4): 875

6. Zhang Y, Smuts J P, Dodbiba E. J Agri Food Chem, 2012, 60(36): 9305
7. Ding J H, Wang X X, Zhang H, et al. Chemical Journal of Chinese Universities, 2011(08): 1714
丁健桦, 王兴祥, 张慧, 等. 高等学校化学学报, 2011(08): 1714
8. Chen G M, Zhang J Y, Zhang X P, et al. Chinese medicinal materials, 2006, 29(7): 677
陈改敏, 张建业, 张向沛. 中药材, 2006, 29(7): 677
9. Song Y, Yan H, Chen J, et al. J Pharm Biomed Anal, 2014, 89: 183
10. Huang S W, Wang W, Zhang M Y, et al. Phytomedicine, 2016, 23(7): 694