

# 衍生剂化学结构对糖类衍生化质谱检测策略的影响

魏振威、张四纯、张新荣\*

(清华大学化学系, 北京微量分析测试方法与仪器研制重点实验室, 北京, 100084, Email: xrzhang@mail.tsinghua.edu.cn)

糖类的研究对于生命科学研究意义重大。细胞膜上有许多糖蛋白与糖脂复合物, 它们对于细胞识别、细胞基质相互作用起操控作用<sup>[1]</sup>。从生物组织中获取的糖复合物通常经过纯化、酶切之后与高效液相色谱-质谱 (HPLC-MS) 联用, 实现结构分析<sup>[2]</sup>。虽然ESI-MS在蛋白质组学研究中有着出色表现, 然而对于糖组学分析, 却不尽如人意。ESI离子化方式是基于库伦爆炸和溶解挥发机理的<sup>[3]</sup>。寡糖是多羟基化合物, 本身质子亲和能不高, 而且还亲水性较强, 在库伦爆炸过程中不利于带电, 离子化效率低<sup>[4,5]</sup>。因此ESI-MS对于寡糖的检测灵敏度往往不尽如人意, 很难满足微量生物样品分析的要求。针对糖的ESI离子化效率低的问题, 利用化学衍生化的方法来提高糖检测的灵敏度, 是一个重要的研究方向<sup>[5,6]</sup>。Harvey提出利用胺类衍生剂与糖类的Schiff碱反应可以提高糖类的检测灵敏度。我们以此类反应为基础, 较为详细的研究了衍生剂的疏水性对于衍生产物质谱检测灵敏度的影响。如图1所示, 我们发现随着衍生剂碳链长度(疏水链长度)的增加, 衍生产物的质谱响应开始是逐渐增高, 但是在链长度在4个碳原子左右达到饱和, 之后甚至还有所下降。根据这一原则, 我们设计合成了N,N-二正丁基-1,3-丙二胺(DBPDA)作为糖类的衍生剂。与其它常用胺类衍生剂比较, DBPDA提高灵敏度倍数更高, 为其它衍生剂的2~6倍。这项研究提出根据疏水性设计衍生剂的策略, 对于衍生剂设计合成具有指导意义。

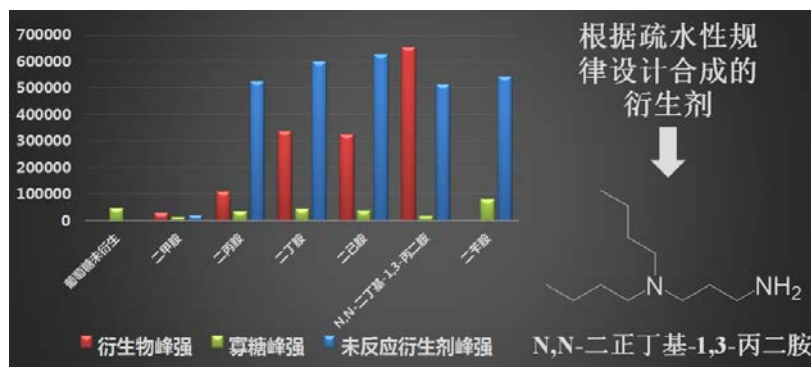


图1. 不同碳链长度衍生剂对于葡萄糖衍生后得到产物质谱响应比较

**关键词:** 电喷雾; 寡糖; 衍生化; Schiff 碱反应; 灵敏度

本研究系国家自然科学基金资助项目 (批准号: 21390411 和 21125525)

## 参考文献

- [1] Varki, A., *Glycobiology*, **1993**. 3(2): p. 97-130.
- [2] 张翼伸, *生命的化学*, **1994**. 14(6).
- [3] Fehn, J.B., et al., *Science*, **1989**. 246(4926): p. 64-71.
- [4] Cech, N.B. and C.G. Enke, *Mass Spectrometry Reviews*, **2001**. 20(6): p. 362-387.
- [5] Yoshino, K., et al., *Analytical Chemistry*, **1995**. 67(21): p. 4028-4031.
- [6] Harvey, D.J., *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, **2000**. 11(10): p. 900-915.