

LA SPECTROSCOPIE DE MASSE PAR IONISATION CHIMIQUE AVEC LA DIETHYLAMINE COMME GAZ REACTANT DES IRIDOIDES GLUCOSIDIQUES DE TYPE C-9

Reçu le 21/06/1999 – Accepté le 19/11/2000

Résumé

Ce travail s'intéresse à l'étude de la spectrométrie de masse par ionisation chimique de quelques composés des iridoïdes glucosidiques de type C-9 extraits des plantes de l'espèce *Euplantago* en utilisant la diéthylamine comme gaz réactant. Nous avons appliqué la même technique que précédemment à deux d'entre eux se trouvant en abondance dans ce type de plantes, après leur acétylation.

Mots clés: Iridoïdes glucosidiques, Spectroscopie de masse, DEA, Ionisation chimique.

Abstract

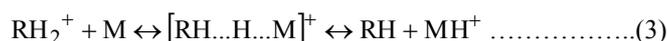
This study is interested with the chemical ionisation mass spectroscopy of some C-9 iridoid glucosides, that are extracted from *Euplantago* species using diethylamine as a reactant gas. We also used the same technique after complete acetylation of the most available two compounds of this type.

Key words: Iridoid glucosides, mass spectroscopy, DEA, Chemical ionization.

H. SAADI
Dj. ZEGHOUGH
Institut de Chimie
Centre Universitaire Med. Boudiaf
BP166 M'Sila, Algérie

S.S. POPOV
Institut of Organic Chemistry
with Centre of Phytochemistry
Bulgarian, Academy of Sciences
1113 Bonchev Street
Sofia, Bulgaria

L'ionisation chimique est une technique de spectrométrie de masse qui consiste en l'ionisation des composés organiques suivant la réaction ion-molécule [1].



RH : Le gaz réactant,

RH_2^+ : L'ion stable du gaz réactant,

M : La molécule du composé à étudier,

MH^+ : Ion moléculaire protoné.

Signalons que pour l'obtention de l'ion protoné MH^+ stable, il faut qu'il y ait rapprochement entre l'affinité protonique du gaz utilisé et la molécule à étudier, c'est-à-dire la plus petite valeur possible de l'effet thermique.

Soit:

$$-\Delta H = AP (M) - AP (RH)$$

ملخص

تناولت هذه الدراسة المطيافية الكتلية مع التأين الكيميائي لبعض مركبات الإريدييدات الغليكوزيدية من صنف C-9 مستخرجة من نبات *Euplantago* بلانتافو بواسطة ثنائي إيثيل أمين ككاشف مؤين. درست و بنفس التقنية بعد الأسيلة الكاملة لأوفر مركبين في هذا الصنف من النبات.

الكلمات المفتاحية: الإريدييدات الغليكوزيدية، مطيافية الكتلة، ثنائي إيثيل أمين، التأين الكيميائي.

La plupart des composés organiques à plusieurs groupements fonctionnels ont une affinité protonique élevée, ce qui empêche la formation d'ion MH^+ instable avec des gaz tels que le méthane et l'isobutane. Pour cette raison, des études ont été entreprises pour trouver des conditions d'ionisation moins intenses en utilisant des amines comme gaz réactants [2-4].

En 1967, Bentley et al. [5] ont étudié quelques types d'iridoïdes glucosidiques par impact électronique, en l'occurrence l'Aucubin (1). Il a été constaté sur le spectre de ce dernier l'absence du pic de l'ion moléculaire correspondant, mais c'est l'ion aglycone qui est apparu par perte de la moitié du sucre et transfert d'un atome d'hydrogène, et d'autres pics dus à la fragmentation du glucose à $m/z = 145, 127, 109, 73, 61, 60$, où $m/z = 73$ est le pic de base.

S.S. Popov et al. [6] ont utilisé les amines aliphatiques comme gaz réactant pour l'étude des spectres de masse des composés secoiridoïdes glucosidiques et iridoïdes glucosidiques de type C-10. De bons résultats ont été obtenus concernant les ions moléculaires des composés, surtout pour le type C-10. Cela nous a conduit à réaliser cette étude sur les iridoïdes de type C-9.

PARTIE EXPERIMENTALE

Le composé (1) a été séparé et purifié de la plante *Plantago major* d'origine Algérienne, le composé (2) de la plante *Plantago lanceolata* d'origine Bulgare et le composé (3), qui est nouveau, a été séparé purifié et identifié; son origine est de la plante *Plantago carinata schrad* Bulgare. Les deux autres composés (4) et (5) ont été préparés au laboratoire à partir des composés (1) et (2) comme suit:

10 mg d'iridoïdes sont traités par 2 cm³ d'un mélange de pyridine et d'anhydride acétique (1:1) à température ambiante. Après 24h, on ajoute de l'eau au produit de la réaction. L'ensemble est laissé au repos pendant 30 mn. On procède ensuite à l'extraction par le chloroforme. On ajoute 5% d'HCl à la phase organique; on lave ensuite à l'eau jusqu'à un pH neutre et on termine par filtration et évaporation du solvant afin d'obtenir une acétylation complète des composés.

De la même manière, on traite la fraction riche en iridoïdes de la plante *P. altissima*, ce qui donne un mélange d'iridoïdes acétylés de cette dernière.

Per-acétate d'aucubin (4) et le Per-acétate de catalpol (5) (Schéma 1).

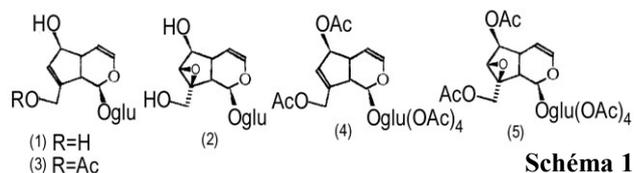


Schéma 1

Sur le spectre du composé (1), nous observons un pic très intense spécifique à l'élimination d'une molécule d'eau de l'ion pseudomoléculaire, donnant lieu à un ion ayant m/z = 402 (80%). Cette élimination est probablement due à la participation du groupement OH sur C-6 pour donner l'ion conjugué (6) (Schéma 2).

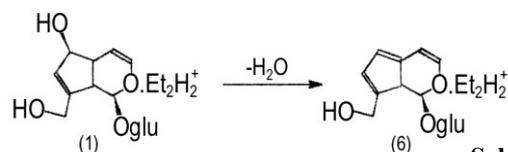


Schéma 2

Pour le composé (2), ce phénomène est moins intense (près de 20 fois), car l'élimination d'une molécule d'eau donne un ion moins conjugué m/z = 418 (5%). L'élimination d'une molécule d'eau pour le composé (3) donne un pic d'intensité moyenne m/z = 444 (50%).

En parallèle à ce qui a été publié [6], le reste de la fragmentation consiste en une rupture de la liaison

Comp.	[M.Et ₂ NH ₂] ⁺	[M.Et ₂ NH ₂ ·H ₂ O] ⁺	[AEt ₂ NH ₂] ⁺	[AEt ₂ NH ₂ ·H ₂ O] ⁺	[GluEt ₂ NH ₂] ⁺	[GluEt ₂ NH ₂ ·H ₂ O] ⁺	[GluEt ₂ NH ₂ ·2H ₂ O] ⁺
1	420 (05)	402 (80)	240 (20)	222 (10)	254 (50)	236 (100)	218 (25)
2	436 (00)	418 (05)	256 (00)	238 (02)	254 (60)	236 (100)	218 (20)
3	462 (10)	444 (50)	282 (40)	264 (15)	254 (45)	236 (100)	218 (25)
4	672 (100)
5	688 (100)

m/z (%); M = molécule neutre; A = aglycone ; Glu = Glucose.

Tableau 1: spectres de masse (C I /diéthylamine) des composés (1) – (5).

MATERIEL

Appareil double focus M.S, Jeol, JMS-D300, avec un système de données JMA-2000.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les plantes *Plantago* renferment essentiellement des iridoïdes glucosidiques de type C-9 qui sont moins stables que les C-10. Nous avons étudié la spectrométrie de masse de ces composés par d'autres techniques, à savoir:

- C I (isobutane) mass spectrometry of silylated iridoid glucosides [7].

- Ammonia D C I. mass spectrometry of iridoid glucosides [8].

La technique d'ionisation chimique par les amines aliphatiques a été appliquée sur trois composés extraits du *Plantago* [9], qui sont: Aucubin (1), Catalpol (2), 10-Acétylaucubin (3) [10]. Deux autres composés ont été préparés par acétylation des composés (1) et (2) qui sont le

glucosidique avec formation des ions pseudomoléculaires d'aglycones et de la partie sucrée. Les pics des ions pseudomoléculaires d'aglycone et d'aglycone avec élimination de l'eau pour les composés (1) et (2) sont d'intensités très faibles; par contre, celui d'aglycone du composé (3) est d'une intensité moyenne m/z = 282 (40%) (Tab. 1).

En s'intéressant à la partie sucrée, nous remarquons, sur le spectre d'Aucubin (1), un pic de l'ion pseudomoléculaire de glucoside avec la diéthylamine protoné à m/z = 236, qui résulte de l'élimination de la première molécule d'eau et qui correspond au pic principal. La succession d'élimination de molécules d'eau du glucoside donne lieu à des pics de faibles intensités à: m/z = 218 et m/z = 200 (Fig. 1).

L'élimination successive de molécules d'eau nous permet d'affirmer l'absence de substitution dans la partie du glucoside. Dans le cas où il y a une substitution d'un ou plusieurs groupements hydroxyle de la partie sucrée, elle se transforme en ester, comme dans le cas du composé 6'-Cinnamoylaucubin extrait de la plante *Scrophularia*

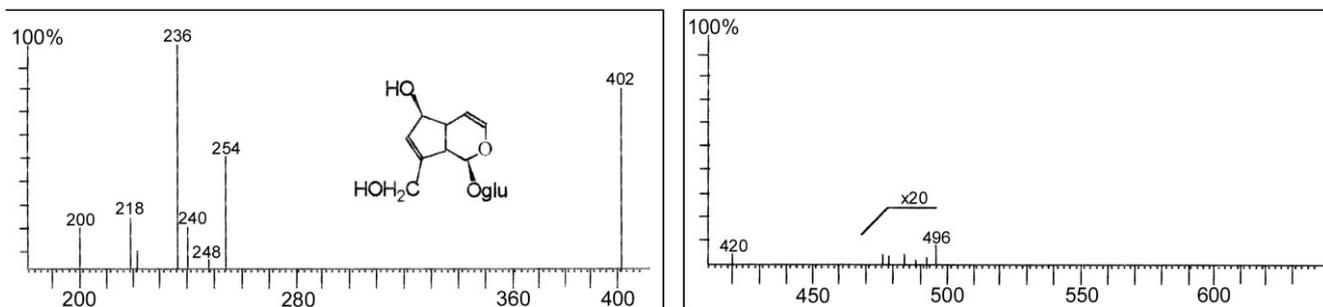


Figure 1: Spectre d'Aucubin par ionisation chimique avec la diéthylamine.

IC/DEA	IC/isobutane avec sililation	DCI/NH ₄ ⁺
[M.Et ₂ NH] ⁺ ; 420(5)	[MH] ⁺ ; 788(00)	[M.NH ₄] ⁺ ; 364(100)
[M.Et ₂ NH-H ₂ O] ⁺ ; 402(80)	[MH-TMSOH] ⁺ ; 689(10)	[M.NH ₄ -H ₂ O] ⁺ ; 346(99)
[Ag.Et ₂ NH] ⁺ ; 240(20)	[A.TMS] ⁺ ; 401(22)	[A.NH ₄] ⁺ ; 202(3)
[A.Et ₂ NH-H ₂ O] ⁺ ; 222(10)	[A-TMS-TMSOH] ⁺ ; 311(78)	[A.NH ₄ -H ₂ O] ⁺ ; 184(31)
[Ag.Et ₂ NH-2H ₂ O] ⁺ ; 204(00)	[A.TMS-2TMSOH] ⁺ ; 221(100)	[A.NH ₄ -2H ₂ O] ⁺ ; 166(76)
[glu.Et ₂ NH] ⁺ ; 254(50)	[gluTMS] ⁺ ; 541(00)	[glu.NH ₄]; 198(00)
[glu.Et ₂ NH-H ₂ O] ⁺ ; 236(100)	[glu.TMS-TMSOH] ⁺ ; 451(4)	[glu.NH ₄ -H ₂ O] ⁺ ; 180(60)
[glu.Et ₂ NH-2H ₂ O] ⁺ ; 218(18)	[glu.TMS-2TMSOH] ⁺ ; 361-30)	[glu.NH ₄ -H ₂ O]; 162(00)

Tableau 2: Résultats comparatifs de la fragmentation de l'Aucubin.

lateriflora. Ceci peut s'expliquer par l'élimination limitée des molécules d'eau du glucose suivant le nombre de groupements hydroxyles [11]. Par contre, la partie aglycone de ce composé donne des pics semblables aux pics d'aglycone de l'Aucubin. Si la substitution du groupement hydroxyle par acétyle se fait sur l'aglycone d'Aucubin, comme c'est le cas du composé 10-Acétylaucubin (3), alors l'acétylation a permis de stabiliser l'ion pseudomoléculaire d'aglycone $m/z = 282$ (40%), par rapport à son analogue d'Aucubin $m/z = 240$ (20%). Pour ce qui est de la partie glucose, il n'y a pratiquement pas de différence entre les intensités des pics (Tab. 1). Cette méthode rapide et précise nous permet de savoir si la substitution est dans la partie succée ou dans l'aglycone.

Les composés (4) et (5) donnent des spectres de masse avec un seul pic très stable (100%) représentant un ion pseudomoléculaire, c'est-à-dire qu'après acétylation des molécules, il y aura un blocage des groupements hydroxyles résultant d'une égalité des affinités protoniques de la molécule et du gaz réactant; l'effet thermique est alors nul ($-\Delta H$ tend vers zéro), ce qui empêche la fragmentation de la molécule, et ainsi on n'obtient que le pic de l'ion pseudomoléculaire. Cette technique permet d'étudier une fraction à plusieurs iridoïdes après leur acétylation dans le but de connaître les types d'iridoïdes présents.

A titre d'exemple, nous avons pris une fraction de l'espèce *Plantago altissima* d'origine Bulgare. Après acétylation et analyse sur CCM, il apparaît deux composés à des concentrations élevées et d'autres sous forme de traces. Le spectre de cette fraction acétylée renferme, en plus des pics des deux composés majoritaires, d'autres pics dont $m/z = 758, 742, 748, 762, 796$, ce qui explique l'existence d'autres iridoïdes dans ce type de plante. Les

travaux continuent dans ce sens pour identifier ces iridoïdes.

Le tableau 2 montre la fragmentation du composé Aucubin (1) par cette méthode et par des méthodes citées en références [7, 8]. Lorsqu'on utilise l'ionisation chimique désorptive avec l'ammoniac (DCI/NH₄⁺) [8], où se réalise la désorption des ions moléculaires, nous évitons par cette technique tout changement de structure par la chaleur. Ainsi, elle donne un ion pseudomoléculaire stable [M.NH₄]⁺ à $m/z = 364$ (100%). Son analogue dans la technique d'ionisation chimique avec la diéthylamine (IC/DEA) donne un pic de faible intensité à $m/z = 420$ (5%), ce qui signifie que la molécule a subi l'effet de la chaleur utilisée et a perdu une molécule d'eau; elle donne alors un pic intense à $m/z = 402$ (80%).

Dans la technique d'ionisation chimique avec l'isobutane des iridoïdes siliciés (silylated iridoïds) [7], l'ion moléculaire [M.H]⁺ n'apparaît pas, alors que le pic de [M.H-TMSOH]⁺ est à $m/z = 689$ (10%). Nous remarquons alors que dans la dernière technique, le pic principal provient de l'ion aglycone avec une élimination d'une molécule de TMSOH, $m/z = 221$ (100%).

Concernant la partie sucrée et ses substitutions, il se trouve que la technique (IC/DEA) donne de meilleurs résultats par rapport à ce qui a été publié [7, 8]. En effet, nous remarquons que parmi les pics de la fragmentation du glucose, nous obtenons le pic principal du spectre avec $m/z = 236$ (100%). Par contre, dans les dernières références, la fragmentation du glucose est moins intense.

Il faut signaler que les travaux effectués par la technique DCI/NH₄⁺ ont été réalisés avec un appareil différent de l'appareil MS, MSJ-D 300.

Pour la technique CI/Isobutane, les conditions sont différentes de celles de nos travaux, et les molécules sont soumises à la sililation.

CONCLUSION

Ce travail nous a permis de nous initier à la technique de la spectroscopie de masse des iridoïdes glucosidiques de types C-9 avec l'ionisation chimique/diéthylamine. De part sa simplicité et rapidité, elle donne de bons résultats concernant l'ion moléculaire et ses fragmentations et aide à connaître la structure développée de la molécule.

BIBLIOGRAPHIE

[1]- Chapman J.R., "Practical organic mass spectrometry", John Wiley sons, Chichester, New York (1985), p. 46.

- [2]- Bowen. D.V. and Field F.H., *Org. Mass spectrom.*, Vol.9 (1974), p. 195.
 [3]- Wilson. M.S. and Closkey J. Mc., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.97, (1975), p. 3436.
 [4]- Budzikiewicz H. and Busker E., *Tetrahedron*, Vol.36 (1980), p. 255.
 [5]- Bentley T., Johnstane R. and Grimshaw J., *Chem. Soc.*, Vol.3, pp. 2234-2240.
 [6]- Popov S.S. and Mollova N., *Org. Mass Spectrom.*, Vol.24, (1989), p.1001.
 [7]- Djulgerov A., Handjieva N, Saadi H, Baranovska I and Popov S., *Org. Mass Spectrom.*, Vol.27 (1992), pp.795-798.
 [8]- Plamen A., Handjieva H., Saadi H. and Popov S., *Org. Mass Spectrom.*, Vol.26 (1991), pp. 151-153.
 [9]- Saadi H., Ph-D thesis, Sofia (1990).
 [10]- Saadi H., Handjieva N., Ivanova A. and Popov S., *Org. Mass Spectrom.*, Vol.46 (1991), pp.1001-1002.
 [11]- Sticher O., Meien B., Lehmann D. and Swiatek L., *Planta Medica.*, Vol.38 (1980), pp. 246-254. □