

β -磺酸钾基酞菁锌配合物的电喷雾质谱研究

彭 奇¹, 江 舟², 宋建兴¹, 陈明晃¹, 陈耐生^{2,*}, 黄金陵²

(1. 中国科学院福建物质结构研究所, 福建 福州 350002;

2. 福州大学化学系, 福州大学功能材料研究所, 福建 福州 350002)

Electrospray Ionization Iontrap Tandem Mass Spectrometric Research On β - potassium Sulfonated Phthalocyanine Zincs

PENG Qi¹, JIANG Zhou², SONG Jian-xing¹, CHEN Ming-huang¹,
CHEN Nai-sheng^{2,*}, HUANG Jin-ling²

(1. Fujian Institute of Research on the Structure of Matter Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China;

2. Institute of Research on Functional Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Phthalocyanine zincs with 1 to 4 β -(potassium Sulfonated) groups [$ZnPcS_n$, $S=SO_3K$, $n=1-4$] was analyzed respectively by electrospray ionization iontrap mass spectrometry. Fragmentation pattern be discussed.

Key words: β -(potassium sulfonated) substituted phthalocyanine zincs, electrospray iontrap mass spectrometry

中图分类号: O657. 63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2006)增刊-134-02

酞菁(phthalocyanine, Pc)是一类人工合成的物质,独特的 π 电子大环共轭体系赋予酞菁配合物独特的光、电、磁特性,光动力治疗用的光敏剂是酞菁研究中最具有前景的领域之一。为了提高光敏剂在制剂中的使用性,常在酞菁环上引入一定数量的水溶性基团,如磺酸基、羧酸基等。人们发现磺酸基的位置、平均磺化度对酞菁配合物光动力活性的影响很大^[1-2]。但由于合成和分离的原因,至今尚未见到具有明确取代位置和数目的磺化酞菁配合物的合成与性质的系统

报道。

本文在合成、分离得到取代位置明确(β 位),取代数目分别为 1 到 4 个的磺酸钾基酞菁锌配合物的基础上^[3],采用美国 Thermo-Finnigan 公司 LCQ 电喷雾离子阱质谱仪的负离子、MS-MS、Zoom Scan 等质谱扫描技术研究各物种的质谱特征。

在含一个 β -磺酸钾基酞菁锌的配合物($ZnPcS_1$, $S=SO_3K$)的 ESI 负离子扫描的全质谱图中。出现了 m/z 655.6 强离子簇峰和 m/z 1 315.2

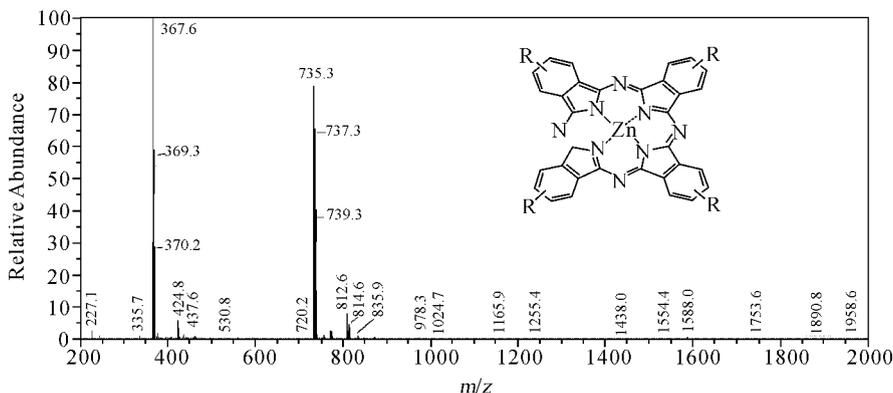
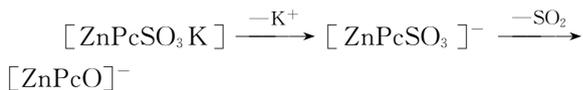


图 1 $ZnPcS_2$ 的 ESI-MS 全图。右上角内插图为 β -磺酸钾基酞菁锌的分子结构示意图。

Fig. 1 ESI-MS spectrum of $ZnPcS_2$. The insert figure represents for the structure of $ZnPcSn$.

弱离子簇峰。它应该属于离子 $[ZnPcS_1 - K]^-$ 和双聚体 $[2 ZnPcS_1 - 2K + H]^-$ 离子峰。通过 MS/MS 分析得到 m/z 1 315. 2 离子的 CID 质谱, 它的子离子为 m/z 655. 1 $[ZnPcS_1 - K]^-$ 离子, 表明 m/z 1 315. 2 峰为失去 K 的二聚体离子, 与上述的归属相吻合。以 m/z 655. 6 为前体离子进行了二级 CID 实验, 其子离子为 m/z 593. 3, 与 $[ZnPcS_1 - K]^-$ 断裂过程中失去一个 SO_2 相对应。从质谱中观察到的离子簇峰丰度分布与 β -磺酸钾基酞菁锌的配合物失去 K 的同位素峰簇丰度分布的理论计算相一致, 其断裂(裂解)过程可表示为:



含二个 β -磺酸钾基酞菁锌的配合物 ($ZnPcS_2$) 的 ESI 负离子扫描的全质谱图中出现 m/z 367. 6 和 m/z 735. 3 强的离子峰(如图 1 所示), 通过 Zoom Scan 可观察到 m/z 367. 6 为 $[ZnPcS_2 - 2K]^{2-}$ 带双电荷的离子。 m/z 735. 3 与 $[ZnPcS_2 - 2K + H]^-$ 相对应。通过二级 MS/MS 实验得到 m/z 735. 3 的 CID 质谱, 它的子离子为 m/z 671. 1, 与 $[ZnPcS_2 - 2K + H - SO_2]^-$ 相当。将 m/z 671. 1 作为前体离子进行三级 CID 实验, 其子离子为 m/z 607. 3 和 m/z 591. 4, 这与 $[ZnPcS_2 - 2K + H - SO_2 - SO_2]^-$ 和 $[ZnPcS_2 - 2K + H - SO_2 - SO_3]^-$ 相对应。

含三个 β -磺酸钾基酞菁锌的配合物 ($ZnPcS_3$) 的 ESI 负离子扫描的全质谱图中出现特征的 m/z 272. 3、 m/z 407. 5 和 m/z 815. 3 离子峰

属于 $[ZnPcS_3 - 3K]^{3-}$ 、 $[ZnPcS_3 - 3K + H]^{2-}$ 、 $[ZnPcS_3 - 3K + 2H]^-$ 等带不同电荷的离子峰。

含四个 β -磺酸钾基酞菁锌的配合物 ($ZnPcS_4$) 的 ESI 负离子扫描的全质谱图中可观察到 m/z 1 011. 3、 m/z 973. 3、 m/z 933. 3 和 m/z 895. 0 等离子峰应与 $[ZnPcS_4 - K]^-$ 、 $[ZnPcS_4 - 2K + H]^-$ 、 $[ZnPcS_4 - 3K + 2H]^-$ 、 $[ZnPcS_4 - 4K + 3H]^-$ 。

根据上述实验结果表明, β -磺酸钾基酞菁锌的配合物在电喷雾电离过程中都出现特征的脱去钾离子(1~4 个)的带不同负电荷的离子峰, 而且, 随着 β -磺酸钾基个数的增加, 质谱信号趋于减弱。MS/MS 的实验结果表明: 1) 它们碰撞诱导断裂过程中主要是失去酞菁环上的 SO_2 和 SO_3 基团; 2) 最后得到稳定的 $[ZnPcO]^-$, 这说明在本实验条件下, 酞菁的大 π 键共轭体系有很高的稳定性。

参考文献:

- [1] Ali H, Lier J, E van. Metal Complexes as Photo- and Radiosensitizers[J]. Chem. Rev. 1999, 99: 2 379-2 450.
- [2] 黄金陵, 陈耐生, 黄剑东, 等. 用于光动力治疗的金属酞菁配合物——两亲性酞菁锌配合物 $ZnPcS_2P_2$ 的制备、表征及抗癌活性[J]. 中国科学 (Series B). 2000, 30(6): 481-488.
- [3] 江舟, 王建, 王伟东, 等. β -磺酸钾基酞菁锌配合物的合成、分离与光谱性质研究[C]. 第五届全国配位化学会议暨第八届全国生物无机化学会议论文摘要, 广州, 中山大学, 2005: 314.