

四苯基卟啉的激光等离子体质谱研究^{*}

黄荣彬 刘朝阳 郑兰芬^{**}

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 361005)

[摘要]在自制的仪器上记录了四苯基卟啉的激光等离子体质谱。在正离子质谱中不仅出现了准分子离子峰 $(M+H)^+$,而且出现了单、双、三吡咯碎片峰,这些谱峰间每相差一个非氢原子的碎片离子的谱峰也都能观察到。各负离子则是由碎片离子和自由基进一步离子-分子反应后生成的簇团离子,具有明显结构规律。研究结果显示激光等离子体质谱不仅是一种有效的结构分析手段,还能产生与研究各种簇团离子。

关键词:四苯基卟啉 激光等离子体质谱 正离子 负离子

卟啉及其衍生物由于沸点较高,气化和电离都比较困难,其质谱的获得目前主要采用DEP-CI的方法⁽¹⁾。最近我们在自制的质谱仪器上,以高能量密度的脉冲激光束作用于四苯基卟啉样品,同时记录了激光蒸发产生的等离子体中正负离子的飞行时间质谱。通过对这些谱图的分析与研究,发现从中不仅可以观察到分子离子峰及由此解离产生的众多的碎片离子,而且发现了一系列经由离子-分子反应产生的簇团离子。这些研究结果充分显示了激光等离子体质谱的分析与研究能力。

实 验

实验在自制的激光等离子体源飞行时间质谱仪上进行,仪器的原理与详细构造已有另文介绍⁽²⁾。四苯基卟啉样品为分析纯,实验时压成2mm厚的圆片。先后选用了Nd:YAG调Q激光器的基频(1064nm)与倍频(532nm)输出,所得的谱图没有明显差异。脉冲激光束经聚焦后作用在样品上的功率密度达到 $108\text{W}/\text{cm}^2$ 。实验在 10^{-4}Pa 的真空中进行,实验过程中没有引入任何气源。

仪器正负离子质谱计的主要工作参数基本相同:脉冲加速电压1KV,离子无场漂移距离1.15m,离子检测器增益 10^7 ,对离子信号作模数转换及暂存的瞬态记录仪的取样速度 $2\times 10^7\text{S}^{-1}$ 。由两台瞬态记录仪输出的数据均转移至一台IBM PC/XT微机。该微机还

1992年5月8日收

- 国家教委优秀青年教师基金项目
- 通讯联系人

通过一台有8路独立输出的程控脉冲发生器对实验过程进行控制。

结果与讨论

四苯基卟啉的分子式是 $C_{44}N_4H_{30}$, 结构式见图1。激光作用样品产生的正负离子质谱有明显的不同, 在正离子质谱中出现的都是样品的高解碎片及其准分子离子, 而负离子质谱则由一系列簇团离子组成, 它们的组成和结构与样品分子没有明显的关联, 而是由部分碎片离子经由一系列的离子-分子反应产生。这说明在激光等离子体中正负离子产生的机制和过程有明显的不同, 而负离子质谱中所揭示的信息是其他质谱手段所难以具有的。

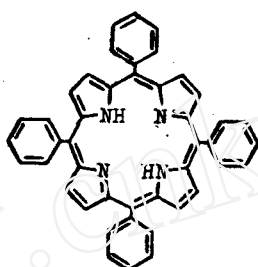


图1 四苯基卟啉的结构式

1. 正离子质谱

图2是实验记录的正离子质谱, 由连续200次记录的数据叠加而成。以CI等方式产生的卟啉的正离子质谱通常可分为五个部分: 单、双、三吡咯片区、 $M-R$ 区与 $M+nH$ 区^[9], 这五个区域在图2中也能清楚地观察到, 只是由于四苯基卟啉的四个吡咯片正好相同, 所以这五个区均各只有一个谱峰出现, 而且这五个谱峰都具有较高的信号强度。与其他方式质谱不同的是: 图2中出现的谱峰十分丰富, 从质量最低的 $\frac{1}{4}M$ 峰, 直到准分子离子峰 $(M+H)^+$, 构成一组间隔十分齐整的“峰林”。其中从 $\frac{1}{4}M$ 峰至 $\frac{1}{2}M$ 峰, 再从 $\frac{1}{2}M$ 峰至 $\frac{3}{4}M$ 峰, 依次各有12个谱峰, 从 $\frac{3}{4}M$ 峰至 $(M-ph)^+$ 峰则有6个峰, 都正好与它们之间所相差的非氢原子数相等, 而这些谱峰中相邻谱峰间的质量差也确实确实是12(C)、13(CH)、14(N)或15(NH)a. m. u. 也就是说, 从 $(M-ph)^+$ 开始, 每相差一个非氢原子的碎片离子在激光等离子体中都能产生与存在(有些碎片可能经过一定的结构重排), 而最小的碎片离子就是样品的单吡咯碎片。唯有样品的准分子离子峰至 $(M-ph)^+$ 峰之间只有四个谱峰。其实苯环上的碳原子当然不可能逐个离去, 从标定的这四个谱峰的质量, 推测它们是从样品分子逐个离解去四个吡咯环上的N原子后的产物。

图2各碎片离子的相对峰高有明显的差别, 为进一步研究它们的相对稳定性提供了线索。图中 $\frac{1}{2}M$ 、 $\frac{3}{4}M$ 、 $(M-ph)^+$ 等谱峰左侧的第二个谱峰的峰高都比较突出, 如质量比 $\frac{1}{2}M$ 峰低了25a. m. u 的碎片峰的峰高就高于 $\frac{1}{2}M$ 峰, 所有质量更低的碎片离子的信号强度都比它低得多, 说明该碎片离子具有比较特殊的稳定性, 很可能是从双吡咯碎片离子

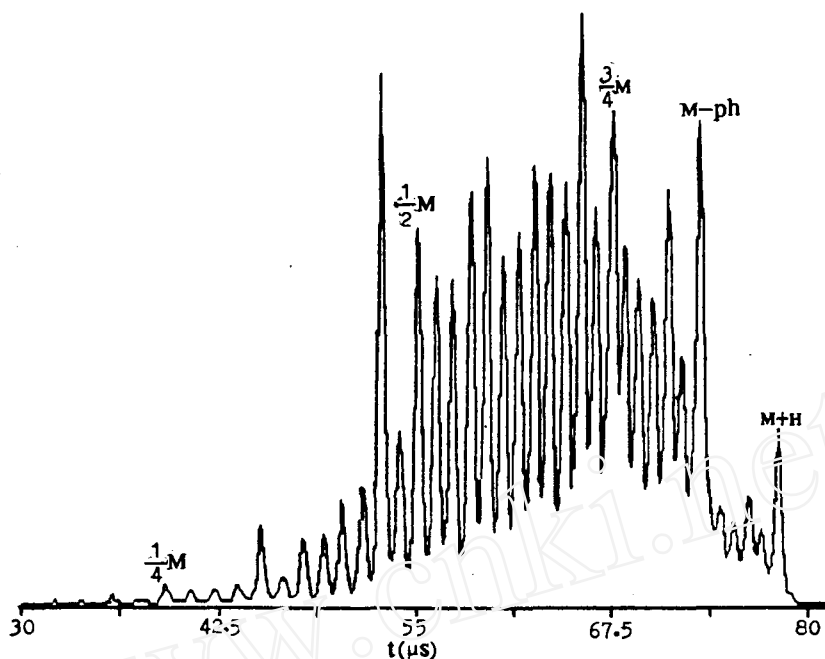


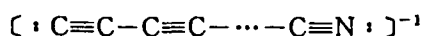
图 2 正离子(positive ions)的飞行时间质谱

进一步解离去一个叔碳和一个次甲基后,重排成由二个吡咯和二个苯环组成的更稳定的结构。

2. 负离子质谱

与其他离子源相比,激光等离子体源能产生出信号强度与正离子相近的负离子,图 3 所示的负离子质谱也是连续 200 次采集的数据平均结果。图中所有负离子均分属于 A、B、C 三个系列,在每个系列中,相邻谱峰的离子间均有相同的质量差,所以它们应当是从一个碎片离子开始,通过离子-分子反应,逐个地结合中性的基团后成长起来的。有意思的是,这三个系列的簇团离子在其他含氮芳香族化合物如邻菲珞琳、二苯胍、咪唑、聚苯胺等的负离子质谱(实验条件相同)中也都曾出现过,说明它们的产生仅与样品的组成有关,而与样品的结构没有明显的关系。

A 系列离子在各种过渡金属的氰络合物的负离子质谱中也都曾出现过,它们的组成已经确定为 $C_n N^-$ ($n=1, 3, 5, 7, \dots$)⁽⁴⁾。也就是说,在每个负离子中都只有一个 N 原子,而 C 原子的数目一定是奇数。由于在较小的碳原子簇中,碳原子间均连成直链⁽⁵⁾,所以不难得出该系列离子的结构式是:



显然其中的 N 原子数必然是奇数。

B、C 两个系列离子的质量间隔都是 25a. m. u., 而且彼此相邻谱峰间的间隔也很匀称,分别是 12(C)和 13(CH)a. m. u., 显然都具有相同的构型。而要推测它们可能的组成与构型,还必须从其中质量最低的离子 B_1 入手。 B_1 离子的质量是 65a. m. u., 它有三种可能的组成:(1) $C_5H_5^-$; (2) $C_4NH_5^-$; (3) $C_3N_2H_5^-$ 。根据上述对 A 系列离子结构的讨论,可以

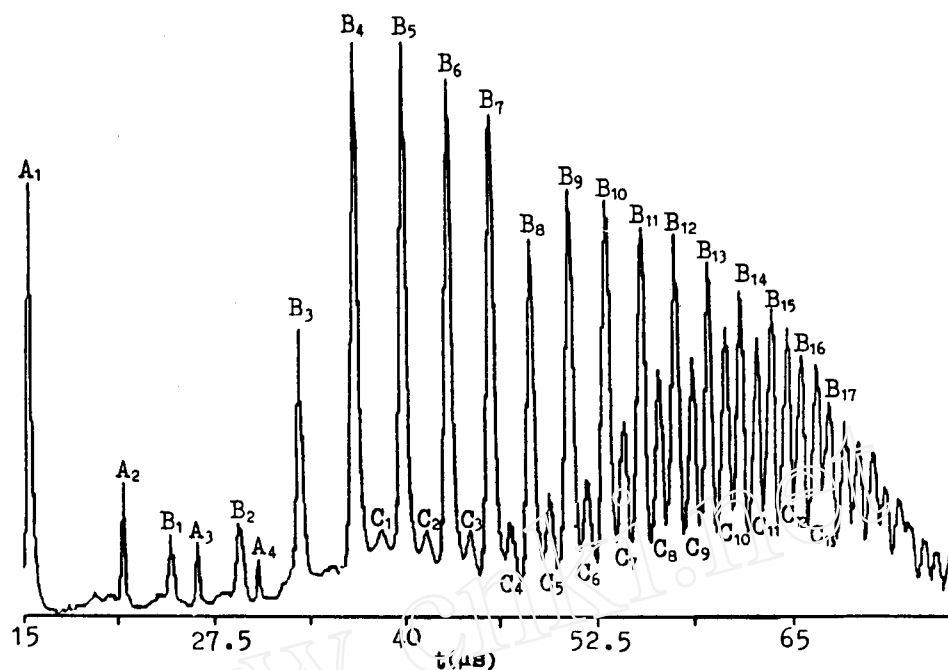
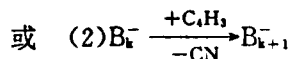
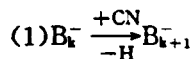


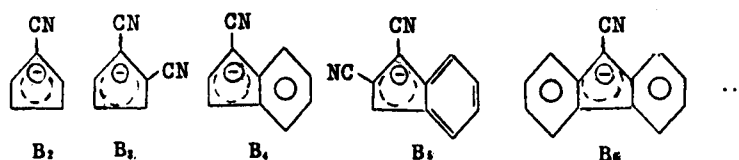
图 3 负离子(negative ions)的飞行时间质谱

看出组成(2)是不合理的,因为其中只有一个 N 原子,而 C 原子的数目却是偶数。组成(1)实际上就是异戊二烯负离子,它的组成不但合理而且因具有芳香性而特别稳定。但是我们曾在相同的实验条件下记录了数十种芳香族化合物的激光等离子体质谱,凡出现上述系列负离子的样品中必含有氮,因此在这些系列离子的组成中应当也有 N 原子,这样(3)就成为 A₁ 离子唯一可能的组成,它的合理的结构式是 [N≡C-CH-C≡N]⁻。

在确定了起始离子的组成与结构之后,就有可能进一步推测其余离子的组成与结构。B、C 两个系列离子的质量间隔都是 25a. m. u,符合这一质量的基团只有 C₂H,如果这些离子都是通过依次结合这一个奇电子基团生长起来的话,则其中必然有半数的离子为自由基而较不稳定,这些簇离子的相对信号强度应当会出现较明显的交替变化,但是从图 3 中并没有观察到这样的现象。因此我们认为 B 系列离子的生长主要经由以下两个离子-分子反应:



这两个反应有可能交替进行,使得体系中的 CN 基具有一个合适的数目。由此产生的离子都将是偶电子,而且都可以具有较合理的结构。如:



C 系列离子与其相邻的 B 系列离子相差一个 C 原子或一个 CH 基团, 显然较不稳定, 所以它们的信号强度都较弱, 而且其中质量最低的离子 C_1 中已有十二个非氢原子。但是随着体系中非氢原子数的增加, 这两个系列离子在结构稳定性上的差异将逐渐减小。因此从图 3 中可看到, 随着质量的增加, B 系列离子的信号强度逐渐降低, 而 C 系列离子的信号强度则相应增加, 两者最终趋于一致。

3. 小结

从上述分析看, 激光等离子体中正负离子质谱所提供的信息完全不同。正离子质谱与由其他离子源获得的质谱基本一样, 只是产生的碎片离子较多, 对于结构较为复杂的样品, 有可能给出更多的结构信息。与其他离子源相比, 激光等离子体质谱显然更适于对高沸点或热不稳定物质的质谱分析。负离子质谱中出现的物种只和样品的组成有关, 而与样品原有的结构没有明显的关联。由于这些物种往往只能在激光等离子体这样特殊的环境下产生, 所以它们虽然不能直接用于样品结构的分析, 却可能具有极大的理论研究方面的意义。

参 考 文 献

- 1 Kurlanik L. Desorption ionization mass spectrometry of sythetic porphyrins. *Biomedical Mass Spectrum*, 1984; 11(9):475
- 2 黄荣彬, 张鹏, 李文莹等. 一种用于研究激光等离子体反应的质谱仪. *质谱学报*, 1992; 13(1):1
- 3 韩百平, 费伦, 林子森. 吡啶质谱研究新进展. *质谱学报*, 1991; 12(2):42
- 4 黄荣彬, 张鹏, 郑兰荪. C_nX^- ($X=B, N, H$) 的激光产生与结构探讨. *结构化学*, 1992; 12(6):466
- 5 李文莹, 黄荣彬, 庄马展等. 激光产生二碳原子簇负离子及质谱研究. *物理化学学报*, 1990; 6(3):257

Laser Plasma Mass Spectrometry of Tetraphenylporphine*

Huang Rongbin, Liu Zhaoyang, Zheng Lansun**

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, PRC)

Received 1992 05 08

Abstract

Laser plasma mass spectra of tetraphenylporphine were recorded on a self-built instrument. The quasimolecular cations and other feature fragments as well as all fragments with different non-hydrogen atoms can be observed on the positive ion mass spectra. The species appear on the negative ion mass spectra are not related to the original structure of sample molecule and are believed to be due to the further ion-molecule reactions among fragments. The possible components and structures of these anionic species as well as their significance were discussed.

Keywords: tetraphenylporphine, laser plasma mass spectrometry, positive ions, negative ions.

* The project is supported by the Foundation of National Education Committee for Excellent Young Scholars.

** To whom the correspondence should be addressed.