

Meso-四(对烷氧苯基)卟啉金属镁配合物的 激光解吸电离飞行时间质谱表征

季怡萍, 张红明

(中国科学院长春应用化学研究所, 吉林 长春 130022)

摘要:采用激光解吸电离飞行时间质谱法对 meso-四(对烷氧苯基)卟啉金属镁配合物进行了表征。讨论了不同长度的烷基链对金属镁配合物激光质谱法结果的影响,并测定了它们的准确分子质量。分析结果表明,激光解吸电离飞行时间质谱是表征系列 meso-四(对烷氧苯基)卟啉金属镁配合物的有效方法。

关键词:卟啉金属配合物;激光解吸电离飞行时间质谱;meso-四(对烷氧苯基)卟啉

中图分类号:O 657. 63 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-2997(2008)01-21-03

Characterization of Magnesium Metallic Complexes of Meso-Tetrakis (4-Alkoxyphenyl) Porphyrins by LDI-TOF-MS

JI Yi-ping, ZHANG Hong-ming

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: A series of different structural magnesium metallic complexes of meso-tetrakis (4-alkoxyphenyl) porphyrins was characterized by laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry (LDI-TOF-MS). The effect of different length alkane chain on the result of mass spectrometry for the metallic complexes was investigated and the reliable molecular weight was obtained. LDI-TOF-MS is very effective for analysing the novel metallic complexes of meso-tetrakis (4-alkoxyphenyl) porphyrins.

Key words: metallic complexes of porphyrins; laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry (LDI-TOF-MS); meso-tetrakis (4-alkoxyphenyl) porphyrins

近些年来,液晶卟啉的研究受到了广泛的关注,20 世纪 80 年代, Fox 等^[1-2]先后合成了八辛酯以及八辛醚卟啉及其 Zn 配合物,并研究了其液晶性;1990 年, Shin-ichi 等^[3]探讨了四(*p*-烷氧苯基)卟啉以及 Co, Zn 配合物的液晶性; Shimizu 等^[4]于 1993 年研究了四(对烷基苯基)卟啉液晶性; Pan 等^[5]系统地论述了卟啉液晶化物的结构表征、物化性能和反应活性;赵鸿斌等^[6-9]合成了一系列 Pb, Zn, Cu, Co, Mn 的 meso-四(对烷氧苯基)卟啉配合物并研究了其液晶

性。

激光质谱作为一种“软电离”技术,由于不会产生碎片离子峰,仅仅出现目标化合物的分子离子峰,已经广泛地应用于生物、药学、金属有机以及高分子等研究领域^[10-11],已成为一种芳香环状齐聚物^[12]、金属富勒烯^[13]等多类化合物的重要表征手段。为了研究一类新型含镁的 meso-四(对烷基苯基)卟啉金属配合物,本工作采用激光质谱方法进行分析,以寻求一种适宜表征这类新型化合物的方法。

1 实验部分

1.1 仪器以及实验条件

LDI-1700 激光解吸电离-飞行时间质谱仪; 美国 Linear Scientific 公司产品; N_2 激光器; 激光波长为 337 nm; 离子检测电压为 -4.75 kV。激光质谱图采集约为 50 次扫描累加, 以正离子方式记录谱图。将样品制成 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯仿(分析纯)溶液, 取 $1 \mu\text{L}$ 此溶液滴于进样探头上抽空除去溶剂, 使样品在探头上形成均匀的结晶, 直接进样分析。

1.2 主要材料与试剂

Meso-四(对烷氧苯基)卟啉金属镁配合物结构式示于图 1。

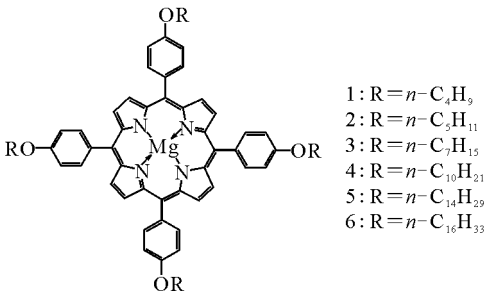


图 1 Meso-四(对烷氧苯基)卟啉金属镁配合物

Fig. 1 Magnesium metallic complexes of meso-tetrakis(4-alkoxyphenyl) porphyrins

2 结果与讨论

2.1 激光强度的影响

在激光质谱中要获得离子的信号, 激光必须达到一定强度, 这个强度称为阈值。只有激光强度高于这个值, 样品分子才可能被解吸出来, 因此, 激光强度对分析结果的影响是比较大的。激光强度过小, 达不到样品分子解吸电离所需的能

量阈值, 就得不到检测信号; 激光强度过大, 测得的质量数有偏差, 谱图失真, 与理论值不相吻合。本实验将激光能量控制在 $3 \sim 4 \mu\text{J}$, 其分析结果最佳。

2.2 正离子谱测定

实验中将不同长度的烷基链系列化合物分别配成浓度为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯仿溶液, 以正离子谱测定。含有不同结构的 meso-四(对烷基苯基)卟啉金属镁配合物 1~6 的激光质谱图示于图 2, 能够明显检测到 1~6 含镁金属配合物的分子离子峰 m/z 924.5、980.5、1 092.6、1 260.8、1 485.1 以及 m/z 1 597.2。同时还可以观测到少量的碎片离子峰(见带 * 的谱峰), 这些碎片峰相对于分子离子峰来说丰度较小, 其含量相对来说是很少量的。

为了考察激光质谱这种方法在实际分析中的潜在价值, 将样品 1 和 3 的混合样品做激光质谱分析, 其结果示于图 3。样品 1 和 3 的分子离子峰在谱图中明显可见, 说明该方法对不同结构的 meso-四(对烷基苯基)卟啉金属镁配合物的单一化合物以及混合物都可以进行很好地表征。

Meso-四(对烷氧苯基)卟啉金属镁配合物的分子式, 分子离子以及产生的碎片离子列于表 1。从图 3 和表 1 中可观察到, 不同长度的烷基链对金属镁配合物质谱结果有一定的影响。化合物 1 的碎片离子 m/z 865.3 为此化合物失去四个亚甲基的分子离子峰, 另一个碎片离子 m/z 809.7 为失去八个亚甲基的分子离子峰。化合物 6 的碎片离子峰 m/z 1 371.3 为化合物失去十六个亚甲基后的分子离子峰。而其他化合物 2~5 也出现了一些碎片离子峰, 这是由于卟啉环上的烷氧基受到激光能量的打击, 发生了烷基链断裂才出现了碎片所致。

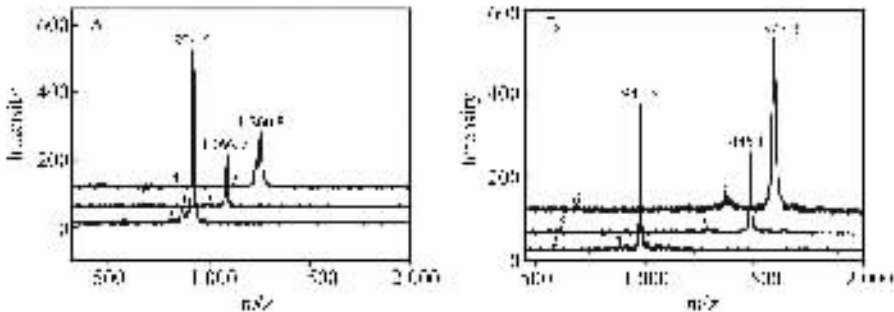


图 2 Meso-四(对烷氧苯基)卟啉金属镁配合物的激光质谱图

Fig. 2 LDI-TOF-MS of magnesium metallic complexes of meso-tetrakis(4-alkoxyphenyl) porphyrins

表 1 目标化合物的分子式、分子离子以及碎片离子

Table 1 Molecular formula, molecular ion of targeted compounds and fragment ion

化合物	分子式	分子离子	碎片离子
1	MgC ₆₀ H ₆₀ N ₄ O ₄	924.5	809.7, 865.3
2	MgC ₆₄ H ₆₈ N ₄ O ₄	980.5	884.6
3	MgC ₇₂ H ₈₄ N ₄ O ₄	1 092.6	991.4
4	MgC ₈₄ H ₁₀₈ N ₄ O ₄	1 260.8	1 115.2
5	MgC ₁₀₀ H ₁₄₀ N ₄ O ₄	1 485.1	1 285.9
6	MgC ₁₀₈ H ₁₅₆ N ₄ O ₄	1 597.2	1 371.3

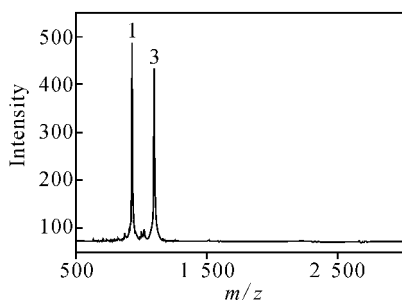


图 3 Meso-四(对烷氧苯基)卟啉金属镁配合物 1 和 3 混合物的激光质谱图

Fig. 3 LDI-TOF-MS of mixture for magnesium metallic complexes of meso-tetrakis (4-alkoxyphenyl) porphyrins 1 and 3

3 结 论

激光解吸电离飞行时间质谱法对表征 meso-四(对烷氧苯基)卟啉金属镁配合物是十分有效的方法。该方法极易获得分子离子,从而能有效地、快速准确地给出这类化合物的分子量,这对进一步研究新型的 meso-四(对烷氧苯基)卟啉金属镁配合物提供了有益的参考。

参考文献:

[1] FOX M A, GREGG B A, BARD A J, et al. Porphyrin octaesters: new liquid crystals[J]. J Chem Soc, Chem Commun, 1987; 1 134-1 135.
 [2] GREGG B A, FOX M A, BRAD A J, et al. 2,3,7,8,12,13,17,18-Octakis(β -hydroxyethyl) porphyrin (octaethanolporphyrin) and its liquid crystalline derivatives synthesis and characterization [J]. J Am Chem Soc, 1989, 111; 3 024-3 029.

[3] SHIN-ICHI K, MOTOKO T. Novel liquid crystals consisting of tetraphenylporphyrin derivatives [J]. Tetra Lett, 1990, 31; 3 157.
 [4] SHIMIZU Y, MIGA M, MAGATA A, et al. Mesomorphic phase transition of tetraarylporphyrins with four long aliphatic chains [J]. Liq Cryst, 1993, 14; 795-805.
 [5] PALL H. Structural characterization, physical property study and reactivity examination of liquid crystalline porphyrins: a new molecular device for charge storage [M]. Texas: Univ Texas Press, 1992; 244.
 [6] 赵鸿斌, 蔡 剑, 林原斌, 等. Meso-四(对烷氧苯基)卟啉金属配合物的合成和性能研究(II) [J]. 有机化学, 2000, 20(3): 424-429.
 [7] 赵鸿斌, 蔡 剑, 罗志强, 等. Meso-四(对烷氧苯基)卟啉金属配合物的合成和性能研究(I) [J]. 湘潭大学自然科学学报, 2000, 22(1): 37-41.
 [8] 宁静恒, 赵鸿斌, 周 宁, 等. Meso-四(对烷氧苯基)卟啉金属配合物的合成和性能研究(IV) [J]. 有机化学, 2005, 25(11): 1 381-1 385.
 [9] 谢琼玉, 赵鸿斌, 王霞瑜, 等. Meso-四(对烷氧苯基)卟啉配合物的合成、表征和液晶性研究 [J]. 无机化学学报, 2004, 20(11): 1 309-1 314.
 [10] 张红明, 季怡萍, 陈天禄. 芳香环状聚磷酸酯齐聚物的基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱分析 [J]. 分析化学, 2001, 29(11): 1 303-1 306.
 [11] 季怡萍, 张红明. 含酚酞结构的聚芳醚酮环状齐聚物的激光质谱表征 [J]. 分析实验室, 2003, 22 (3): 41-43.
 [12] 季怡萍, 张红明. 激光解吸电离飞行时间质谱技术及应用 [J]. 现代仪器, 2002, (1): 18-19.
 [13] 季怡萍, 张红明, 孙淑清. 金属富勒烯在不同溶剂中的 LDI-TOF-MS 行为 [J]. 分析测试学报, 2005, 24: 26-27.