

# 酞菁化合物的激光解吸电离飞行时间质谱 及其用于小分子检测的研究

刘健安, 张 舒, 辛 斌, 胡伟华, 王光辉, 熊少祥

(中国科学院化学研究所, 北京质谱中心, 北京 100080)

## Study on Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry of Phthalocyanine Compounds and Their Application in Detection of Small Molecules

LIU Jian-an, ZHANG Shu, XIN Bin, HU Wei-hua, WANG Guang-hui, XIONG Shao-xiang  
(Beijing Mass Spectrometry Center, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract:** Phthalocyanine compounds were studied by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry (MALDI-TOF MS). Their molecular ion peaks were detected without using matrix. However, when matrices CCA and DHB were used trivalent metal ion phthalocyanines combined with matrix molecules. The divalent metal ion phthalocyanines did not interact with matrix molecules. Based on the phenomena observed, a new method for the detection of small molecules by MALDI-TOF MS was proposed. When trivalent metal ion phthalocyanines were used as new matrices, the interference of low mass molecular weight peaks derived from organic small matrix molecules were eliminated, and the mass resolution was improved considerably. This study showed a possibility to analyze low mass molecular weight (<400 u) compounds in another way. Also, it was a guidance to find new matrix.

**Key words:** phthalocyanine compounds; matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry; matrix; absorption

中图分类号: O657.63      文献标识码: A      文章编号: 1004-2997 (2007) 增刊-19-02

酞菁化合物是一类具有  $\pi$  电子共轭结构的大环化合物, 具有良好的热稳定性和化学稳定性, 一直被广泛用作染料, 此外, 由于其独特的光、电、磁等方面的特性而被应用于非线性光学材料、光盘信息记录材料等许多方面。

基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS)已经成为分析生物大分子<sup>[1]</sup>、合成高分子<sup>[2]</sup>和有机分子的强有力的工具。本工作用 MALDI-TOF-MS 研究酞菁类化合物, 并将三价金属酞菁化合物作为新基质用于对小分子的研究。不仅消除了有机小分子基质干扰, 而且分辨率也得到了很大的提高。本研究另辟蹊径, 提出了基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱检测小分子 ( $M_r < 400$  u) 的新方法, 同时对于新基质的探索也很有意义。

### 1 实验部分

BIFLEX III 型 MALDI-TOF MS: Bruker 公司产品; 氮气激光: 波长 337 nm, 采用离子延迟引出及反射的工作方式; 上海天美科学仪器有限公司的 UV-Vis 85 系列紫外/可见分光光度计, 测定化

合物在 200~500 nm 的吸收。

酞菁化合物由中国科学院化学研究所光化学实验室提供, 已经使用红外、核磁等手段进行了表征。样品和基质分别溶于四氢呋喃。实验时根据需要分别取 1  $\mu\text{L}$  样品溶液和 1  $\mu\text{L}$  基质溶液混合均匀, 取 0.5  $\mu\text{L}$  混合溶液滴在干净的不锈钢样品靶上, 或者直接吸取 0.5  $\mu\text{L}$  样品溶液滴在样品靶上, 等溶剂自然挥发, 样品结晶后, 即制得待分析样品, 送入质谱仪进行分析。

## 2 结果与讨论

酞菁化合物有由  $\pi$ - $\pi^*$  跃迁引起的 Q 和 B 两个吸收带。MALDI-TOF-MS 的激光波长为 337 nm, 此波长刚好位于酞菁化合物 B 带吸收带内。理论上该类化合物不加基质的情况下能吸收激光并离子化产生分子离子峰, 实验中也证实了这一点。

用 MALDI-TOF-MS 对一系列酞菁化合物进行检测, 当以 CHCA 为基质时, 对于三价金属酞菁化合物, 检测得到的  $m/z$  值比理论值大。用检测值减去理论计算值得到的差值是 189.1, 等于 CHCA 的相对分子质量。因此认为, 三价金属酞菁化合物在检测的过程中与 CHCA 的分子发生了相互作用。用 XMASS 对二者结合物  $[\text{M}+\text{CHCA}]^+$  的同位素进行模拟, 与实验得到的同位素分布相比较, 二者吻合得很好, 证实了二者之间存在相互作用以及结合比例为 1:1。而当以 DHB 为基质时, 三价金属酞菁化合物也与 DHB 的分子发生了相互作用, 且相互结合的比例是 1:1。而对于二价金属酞菁化合物, 检测得到的  $m/z$  值与理论值相吻合, 它们与 CHCA 和 DHB 并没有相互作用。

根据以上实验现象, 提出基于三价金属酞菁化合物与小分子的相互作用, 用 MALDI-TOF 质谱检测小分子的新方法。以三价金属酞菁化合物作为 MALDI-TOF-MS 新基质, 对多种类型的有机小分子化合物 ( $M_r < 400$  u) 进行了分析。当用三价金属酞菁化合物作为基质时, 由于该大分子基质对小分子样品的结合作用, 形成的加合物离子峰出现在高质量端 (示于图 1a), 样品的分子量只需要通过简单的减去金属酞菁化合物的质量数就可以得到, 这样就避免了低质量范围内干扰多的缺陷, 分辨率也得到了提高; 而用 CHCA 为基质检测时, 由于基质峰的干扰难以获得小分子化合物的分子离子峰 (示于图 1b)。

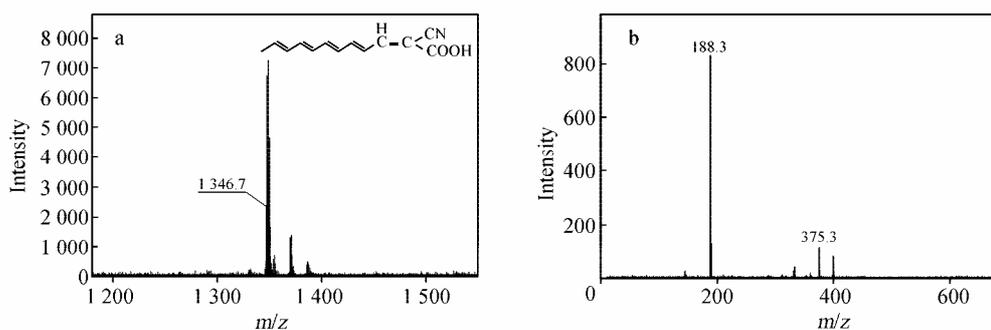


图 1 以三价金属酞菁化合物 (a) 和 CHCA (b) 为基质对小分子化合物进行检测

Fig. 1 The mass spectrum of small molecule compound using trivalent metal ions phthalocyanine compound (a) and CHCA (b) as matrix

### 参考文献:

- [1] AKASHI S. Investigation of molecular interaction within biological macromolecular complexes by mass spectrometry[J]. Medicinal Research Reviews, 2006, 26(3): 339-368.
- [2] MONTAUDO G, SAMPERI F, MONTAUDO M S. Characterization of synthetic polymers by MALDI-MS[J]. Pro Polym Sci, 2006, 31(3): 277-357.