

## 2-(4-取代苯基)咪唑并[5,6-f]邻菲咯啉化合物的 ESI-MS<sup>n</sup> 研究

姚骏骅

(中山大学测试中心, 广东 广州 510275)

### Study of Some 2-(4-arylphenyl)imidazo [4,5-f]-[1,10]Phenanthroline Compounds Using ESI-MS<sup>n</sup>

YAO Jun-hua

(Instrumentation Analysis & Research Center, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** The mass spectrometric behavior of six 2-(4-arylphenyl)imidazo[4,5-f]-[1,10]phenanthroline compounds were investigated by the electrospray ionization multiple stage mass spectrometry. The fragmentation pathway of the compounds were depended on the group of 4-arylphenyl. When the 4-substituent group was an activating one, the fragmentation usually took place in the phenyl. While the 4-substituent group was deactivating, the fragmentation took place in the imidazole ring.

**Key words:** ESI-MS<sup>n</sup>; 2-(4-arylphenyl)imidazo[4,5-f]-[1,10]phenanthroline compounds; fragmentation

中图分类号: O 657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-2997 (2009) 增刊-0035-03

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

一级全扫描质谱 (+) ESI-MS 和多级质谱 (+) ESI-MS<sup>n</sup> 在 LCQ DECA XP 液相色谱-质谱联用仪 (美国 Thermo Finnigan 公司产品) 上测得。

2-(4-取代苯基)咪唑并[5,6-f]邻菲咯啉化合物 **1~8**: 由本校化工学院提供, 结构示于图 1, 均已经过 NMR、IR、UV 和 MS 确证; 甲醇为 HPLC 级; 水为超纯水。

### 1.2 样品处理

取适量样品溶于甲醇, 配制成浓度为 50  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的溶液待测试用。

### 1.3 测量条件

喷雾电压 4.5 kV, 毛细管电压 24 V, 毛细管温度 200  $^{\circ}\text{C}$ 。流动相为  $V(\text{MeOH}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1:1$ , 流速 100  $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。测定 (+) ESI-MS<sup>2</sup> 谱及 MS<sup>3</sup> 谱时, 相对碰撞能 45%~60%。

## 2 结果与讨论

电喷雾离子化属于软电离技术, 一级全扫描质谱通常不产生碎片离子, 仅提供被测样品的相对分子质量信息, 而多级质谱往往可以获得比较丰富的结构信息, 借助多级质谱得到质谱图, 可以推断相关化合物的化学结构。

化合物 **1~8** 的相对分子质量,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , MS<sup>2</sup> 谱及化合物 **5**、**7**、**8** 的 MS<sup>3</sup> 谱数据列于表 2。

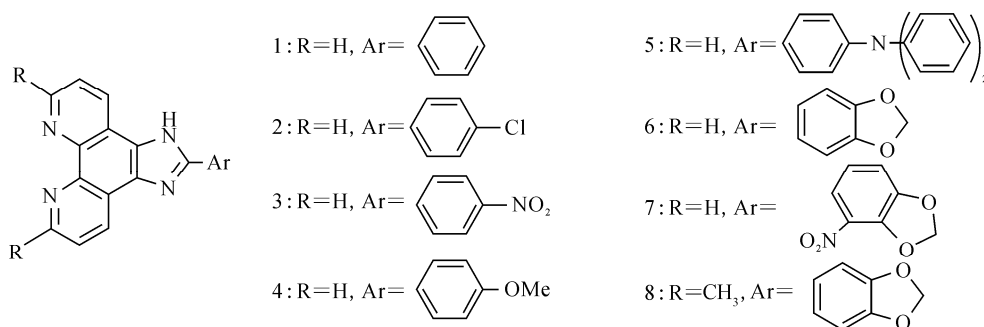


图1 2-(4-取代苯基)咪唑并[5,6-f]邻菲咯啉化合物的结构

Fig.1 Structures of 2-(4-arylphenyl)imidazo[4,5-f]-[1,10]phenanthroline compounds

表1 8种化合物的相对分子质量及其碎片离子

化合物	相对分子质量	母离子[M+H] <sup>+</sup>	MS <sup>2</sup> 碎片离子	MS <sup>3</sup> 碎片离子
1	296	297	282, 194, 167	—
2	330	331	297, 167	—
3	341	342	312, 296, 284	—
4	463	464	387, 296	—
5	326	327	312	284
6	340	341	313	—
7	368	369	341	313
8 <sup>a</sup>	385	386	340, 313	312, 284

注: MS<sup>3</sup>的先驱离子为340

化合物1的相对分子质量为296,其一级全扫描谱在 $m/z$  297出现[M+H]<sup>+</sup>准分子离子峰,对 $m/z$  297离子进行(+)ESI-MS<sup>2</sup>谱测定,产生碎片离子 $m/z$  282、194、167,其裂解途径示于图2。

化合物2的相对分子质量为330,其一级全扫描谱在 $m/z$  331出现[M+H]<sup>+</sup>准分子离子峰,同时在 $m/z$  333出现相对丰度约为 $m/z$  331三分之一的同位素峰,表明其含1个氯。对 $m/z$  331离子进行(+)ESI-MS<sup>2</sup>谱的测定,产生碎片离子 $m/z$  297(C—Cl键断裂)和 $m/z$  167,后者可能由碎片离子 $m/z$  297发生多键断裂,同时失去苯甲腈和HCN所得。

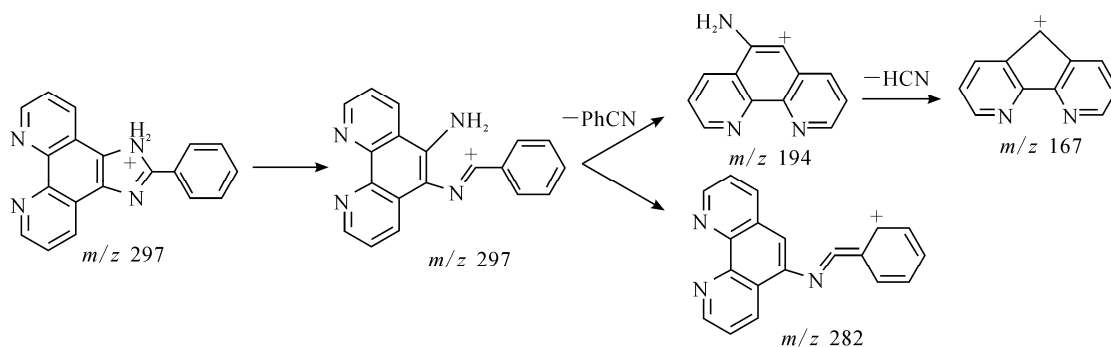


图2 2-苯基咪唑并[5,6-f]邻菲咯啉的质谱裂解途径解析

Fig.2 Proposed MS fragmentation pathway of 2-phenyl imidazo[4,5-f]-[1,10]phenanthroline

化合物 **3** 的相对分子质量为 341, 其一级全扫描质谱在  $m/z$  342 出现  $[M+H]^+$  准分子离子峰, 对该离子进行 (+) ESI-MS<sup>2</sup> 谱测定, 母离子  $m/z$  342 发生重排, 失去 NO 得到子离子  $m/z$  312, 进一步失去 CO 得到子离子  $m/z$  284, 母离子直接失去 NO<sub>2</sub> 而得到子离子  $m/z$  296。

化合物 **4** 的相对分子质量为 463, 其一级全扫描质谱在  $m/z$  464 出现  $[M+H]^+$  准分子离子峰, 对该离子进行 (+) ESI-MS<sup>2</sup> 谱的测定, 产生离子  $m/z$  387 (失去 *N,N*-二苯基氨基上的一个苯基) 和  $m/z$  296 (失去 *N,N*-二苯基氨基)。

化合物 **5** 的相对分子质量为 326, 其一级全扫描质谱在  $m/z$  327 出现  $[M+H]^+$  准分子离子峰, 对  $m/z$  327 离子进行 (+) ESI-MS<sup>2</sup> 谱的测定, 失去甲基产生碎片离子  $m/z$  312, 对  $m/z$  312 离子进行 (+) ESI-MS<sup>3</sup> 谱的测定, 失去 CO 生成碎片离子  $m/z$  284。

化合物 **6** 的相对分子质量为 340, 其一级全扫描质谱在  $m/z$  341 出现  $[M+H]^+$  准分子离子峰, 对  $m/z$  341 离子进行 (+) ESI-MS<sup>2</sup> 谱的测定, 失去 HCHO 产生碎片离子  $m/z$  313。

化合物 **7** 的相对分子质量为 368, 其一级全扫描质谱在  $m/z$  369 处出现  $[M+H]^+$  准分子离子峰, 对  $m/z$  369 离子进行 (+) ESI-MS<sup>2</sup> 谱的测定, 失去 HCHO 产生碎片离子  $m/z$  341, 继而对  $m/z$  341 离子进行 (+) ESI-MS<sup>3</sup> 谱的测定, 失去 CO 生成碎片离子  $m/z$  313。

化合物 **8** 的相对分子质量为 385, 其一级全扫描质谱在  $m/z$  386 出现  $[M+H]^+$  准分子离子峰, 对  $m/z$  386 离子进行 (+) ESI-MS<sup>2</sup> 谱的测定, 产生碎片离子  $m/z$  356 (失去 HCHO) 和  $m/z$  340 (失去 NO<sub>2</sub>), 失去 HCHO 产生碎片离子  $m/z$  313。继而对  $m/z$  340 离子进行 (+) ESI-MS<sup>3</sup> 谱的测定, 失去 CO 生成碎片离子  $m/z$  312, 进一步失去 HCHO 产生碎片离子  $m/z$  284。

2-(4-取代苯基)咪唑并[5,6-*f*]邻菲咯啉化合物 **1** 的苯基其 4 位被氯所取代, 氯的电负性高于碳, 使苯环的电云密度降低, 苯环相对较为稳定, 在质谱过程中键的断裂多发生在咪唑环上。而在化合物 **3**、**5**、**6** 中, 苯基的 4 位都带有比较活泼的基团, 这些活泼基团使苯环的稳定性降低, 因此, 在质谱过程中键的断裂多发生在苯环上。化合物 **2** 由于其苯基 4 位上的硝基发生重排脱去 NO 后为活泼基团 OH 所取代, 后者使苯环活性加大, 在质谱过程中裂解也发生在苯环上。化合物 **4** 主要在苯基的 4 位上的 C—N 键开裂。

#### 参考文献:

- [1] WANG L, WU J Z, YANG G, et al. Synthesis, characterization of ruthenium(II) polypyridine complexes and interaction with DNA[J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 1995, 59(2/3): 174.
- [2] WU J Z, YANG G, CHEN S, et al. Intercalation into calf thymus DNA of 2-(4-arylphenyl)-imidazo[4,5-*f*]-[1,10]phenanthroline (ary = -OMe, -NMe<sub>2</sub> or -NO<sub>2</sub>) in its bipyridyl ruthenium(II) complex[J]. Inorganica Chimica Acta, 1998, 283(1): 17-23.
- [3] LIU J G, YE B H, LI H, et al. Synthesis, characterization and DNA-binding properties of novel dipyrrophenazine complex of ruthenium(II): [Ru(IP)<sub>2</sub>(DPPZ)]<sup>2+</sup>[J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 1999, 73(1/2): 117-122.
- [4] LIU J G, YE B H, LI H, et al. Polypyridyl ruthenium(II) complexes containing intramolecular hydrogen-bond ligand: syntheses, characterization, and DNA-binding properties[J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 1999, 76(3/4): 265-271.
- [5] Garoufic A, LIU J G, JI L N, et al. Enantioselective binding of  $\Lambda$ - and  $\Delta$ -[Ru(bpy)<sub>2</sub>(HPIP)]Cl<sub>2</sub>(HPIP=2-(2-hydroxyphenyl)imidazo[4,5-*f*][1,10]phenanthroline) to the hexanucleotide [d (5'-GTCGAC-3')]<sub>2</sub>[J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2003, 93(3/4): 221-234.
- [6] 徐宏, 邓洪, 胡红雨, 等. 多吡啶钌(II)配合物的合成及其与 RNA 相互作用的光谱学研究[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(1): 25-27.