

薄层色谱—质谱法分析光敏剂苯基吡啶基卟啉

董声华 王会宾 李翠兰 杨兰娜 周良模 许苕珠

(中国科学院大连化学物理研究所)

(辽阳化纤学院)

〔提要〕 本工作对新合成的苯基吡啶基卟啉化合物在薄层色谱上进行分离分析; 得出六种不对称的苯基吡啶基卟啉。用薄层色谱—质谱法定性, 在薄层色谱板上用光密度法进行定量。

三苯基—吡啶基卟啉是研究太阳能光解水产氢的一种新型光敏剂⁽¹⁾。合成产品含有各种不同位置取代基的混合物, 需要进行分离分析。天然卟啉化合物已用溶剂分级法、光谱法和荧光法⁽²⁾进行了测定。薄层色谱法分离卟啉混合物虽有过研究^(3, 4), 但对这种不对称苯基吡啶基卟啉的分离分析尚未见报道。

本文用薄层色谱对这种不对称卟啉混合物进行了分离制备; 研究了分离条件并用薄层色谱—质谱法定性和光密度法定量。

实 验 部 分

(一) 仪器与试剂:

1. 仪器 薄层色谱扫描仪(瑞士CAMAG); M-80/M-003 质谱仪(日本日立); LBC-1 离心薄层层析仪(北京青云仪器厂)。

2. 试剂: 混合样(O)是以三苯基卟啉为主成分的合成产品(本所合成); 标准样四苯基卟啉(A')及四吡啶基卟啉(F')是美国Strem 化学试剂公司产品。其它试剂均为国产分析纯。

(二) 实验方法:

1. 薄层色谱板: 本实验采用三种色谱板: (1)分离制备板 硅胶 G(青岛海洋化工厂)涂在直径 240 毫米的圆盘玻璃板上, 薄层厚度 1.5 毫米。(2)分析板 普通硅胶预制板(E.Merck, 简称 M 板)。(3)选择分离条件用板 硅胶 G、硅胶 H(青岛海洋

化工厂)、氧化铝(上海分子筛厂)等三种吸附剂分别用自制涂布器在 10×10 厘米玻璃板上涂板, 薄层厚度 0.25 毫米。

2. 分离制备: 在分离制备板注射混合样(O), 以氯仿—丙酮(14:1)为展开剂, 离心展开。分离出六个红棕色圆环, 结果见图 1。

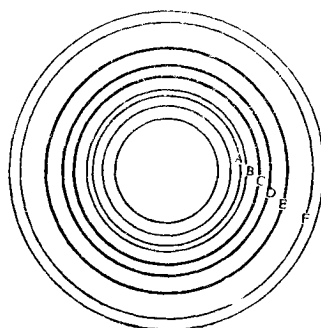


图 1 卟啉混合物的离心色谱图

展开后的薄板在空气中干燥, 然后将六个环形吸附剂分别刮下, 在索格利特抽提器内抽提, 再蒸馏去掉溶剂, 在真空烘箱 80℃ 烘干。得到 A, B, C, D, E 及 F 六个固体样。

3. 分离条件的选择:

(1) 薄层板的选择对于三种自制板和 M 板用 200nl 点样器点混合样, 以氯仿—丙酮(5:1)为展开剂, 垂直展开。分离为六个红棕色斑点。分别在 430nm 下扫描, 见图 2, 它表明硅胶板比氧化铝板好, 自制板在分离上接近 M 板。

(2) 展开剂的选择 其它条件不变, 使用 M 板。选用氯仿、苯和甲苯为主展开剂。以不同比例的丙酮、醋酸乙酯、甲醇及

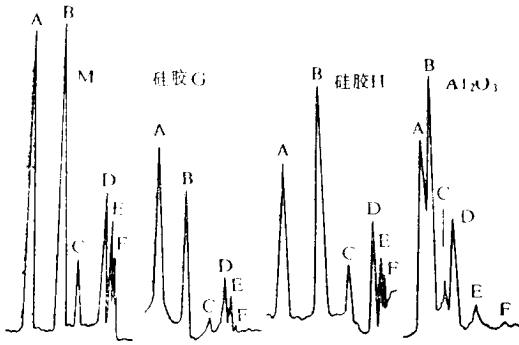


图 2 不同薄层板分离情况的比较

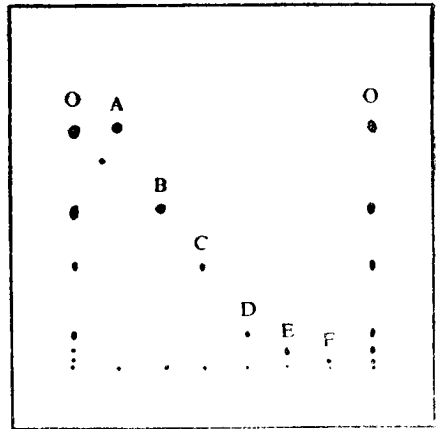


图 3 六种吡啉的薄层色谱图

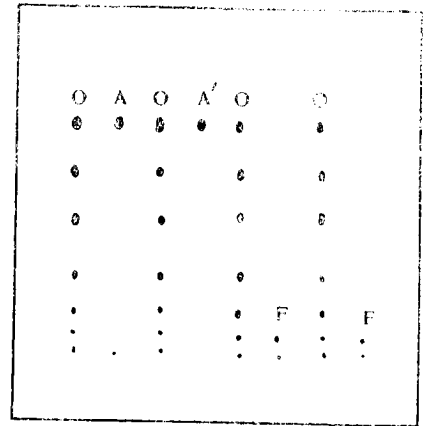


图 4 A,F样与A',F'的薄层色谱图

醋酸调节极性。得出：氯仿—丙酮(5:1)，氯仿—丙酮—醋酸(6:2:0.2)以及苯—醋酸乙酯—甲醇(8:1.5:1)三溶剂系统均能很好分离。

(3) 展开方式的选择 对垂直、水平以及垂直多次展开等方式进行对比。水平展开较垂直展开好；垂直多次较垂直一次展开好，只是后者消耗时间长。

根据以上结果确定吡啉混合物的分离，使用M板和氯仿—丙酮(5:1)二元展开系统及垂直展开。

4. 校正曲线的制作 将制备出的样品分别制成溶液，准确点样0.02, 0.05, 0.1, 0.15和0.20 微克/点于分析板上，经展开后，在扫描仪上以430nm 波长作吸收测量。记录器以峰高测出光密度、制作工作曲线。

结果和讨论

(一) 定性：

1. 用200nl 点样器，将合成的混合样O和分离制备出的六个样品点在同一块10×10厘米的M板上，展开后的色谱图如图3；两组样品分离的各点R_f值相同。同样条件下制备的A和F样与标样A'和F'对比的色谱见图4，二者的R_f值也分别相同，见表1。

2. 在薄层色谱板上测定A—F各点的吸收光谱图和最大吸收λ_{max}，结果见图5和表1。每种吡啉都有两个特征吸收。从表1所列的λ_{max}看，

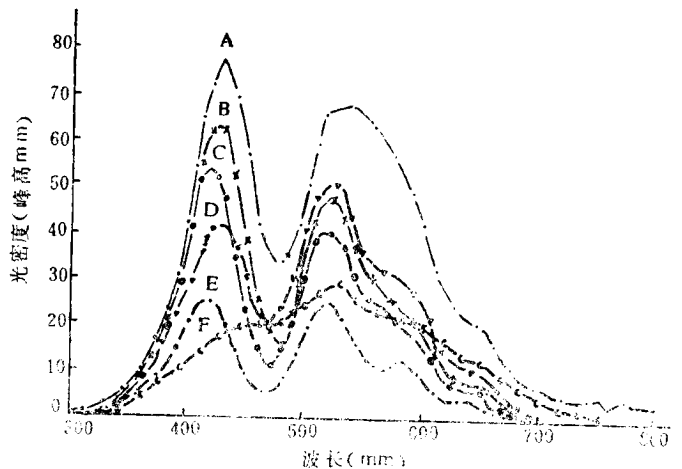


图 5 六种吡啉在硅胶G上展开后的吸收光谱图

除F外最靠近λ_{max}的波长都是430nm；在此波长下摩尔消光值从A到F递减。

3. 对六个制备样品进行质谱分析, 分别测出了它们的分子量。并对 A, F 和标样 A', F' 的质谱进行对比, 见图 6 和表 1。根据上述所测出的 R_f 值, 吸收光谱图、质谱图以及标样对比, 最后确定所分离出的六组分 A 为四苯基卟啉, B 为三苯基一吡啶基卟啉, C, D 为二苯基二吡啶基卟啉, E 为一苯基三吡啶基卟啉

表 1 各种卟啉的最大吸收 λ_{max} , R_f 值和分子量

样品 编号	最大吸收 λ_{max} (nm)		R_f 值		分子量	样品名称
	分析板	制备板	分析板	制备板		
A	430	510	0.75	0.84	614	四苯基卟啉
A'	430	510	0.75	/	614	四苯基卟啉
B	430	515	0.49	0.67	615	三苯基一吡啶基卟啉
C	420	520	0.31	0.55	/	二苯基二吡啶基卟啉
D	430	520	0.11	0.39	616	二苯基二吡啶基卟啉
E	420	520	0.05	0.28	617	一苯基三吡啶基卟啉
F	440	520	0.03	0.20	618	四吡啶基卟啉
F'	440	520	0.02	/	610	四吡啶基卟啉

基三吡啶基卟啉以及 F 为四吡啶基卟啉。此法定性简便可靠。但由于测定结构方法的限制, 都是二苯基二吡啶基卟啉的 C, D 二样的两种异构体尚未能确定。

(二) 定量:

在制作校正曲线以前, 对有关点样、色谱和扫描的综合误差进行了测定。在一块板上点八次 $0.2\mu\text{l}$ 相同的纯样经展开、扫描, 峰高读数变化小于 $\pm 2\%$ 。五种卟啉的校正曲线见图 7。它们的线性范围在 $0.02-0.15$ 微克; 相关系数在 $0.99-0.98$ 。利用工作曲线对合成出的苯基吡啶卟啉混合物中各组分 (F 除外) 进行了定量测定。由于 F 样只溶于醋酸及丙酸, 本实验未测其工作曲线。

(三) 从化合物的极性看, 苯基吡啶卟啉混合物中苯基的极性小于吡啶基的极性。实验结果在薄层色谱上分离出各化合物的顺序自上而下含苯基的数目递减, 含吡啶基的数目递增。这个极性变化规律与硅胶薄

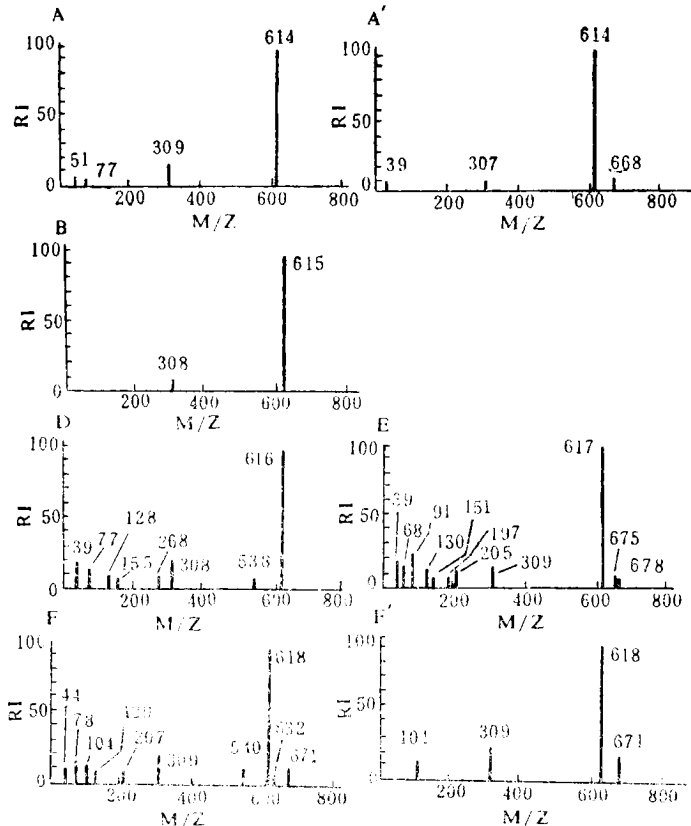


图 6 各种苯基吡啶基卟啉的质谱图

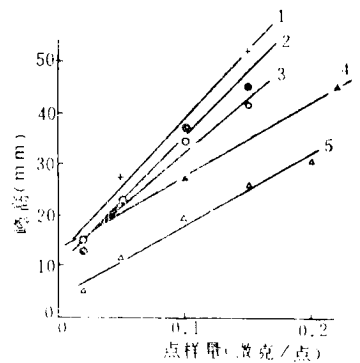


图 7 五种卟啉在 430nm 下的校正曲线
图中 1, A; 2, B; 3, D; 4, C; 5, E.

层板上, 被吸附物在板上流出极性变化规律是一致的。

致谢: 本工作中王加宁协助进行质谱分析, 特此表示感谢。

参 考 文 献

- (1) J.R. Darwent, Coord. Chem. Rev., 44, 83(1982).
- (2) S. Schwartz, M. H. Berg, I. Bossemaier and H. Dinsmori, Methods Biochem. Anal., 8, 221(1960). (下转 269 页)