

暨南大学化学系 ESI-TOF 测定钌配合物

黄保, 朱辉

(广州禾信仪器股份有限公司, 广东 广州 510530)

摘要: 使用 ESI-TOF 正离子模式扫描钌金属有机配合物, 试验结果表明: 数据重复性良好, 操作简便, 满足检测需求

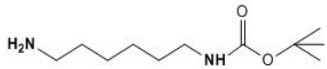
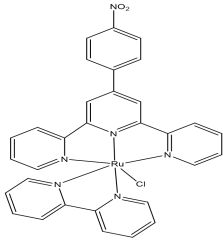
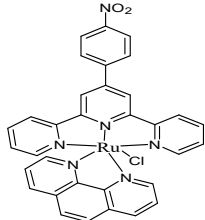
关键词: 钌配合物;质谱

钌配合物是一种新的抗癌药物, 其属于低毒性, 容易吸收并在体内很快排泄, 更重要的是钌配合物易于被肿瘤组织吸收。因此目前是临床上使用较广的抗癌药物之一, 是治疗许多肿瘤的首选药物。

合成后的钌金属有机配合物通过甲醇过柱洗脱萃取, 然后萃取物经过稀释后用 ESI-TOF 定性确认是否合成成功。

1 测试条件

1.1 样品信息

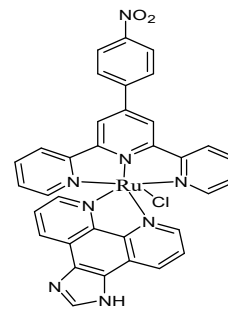
名称	化学式	分子量	结构式
Tert-butyl (6-aminohexyl) carbamate	$C_{11}H_{24}N_2O_2$	216.1838	
[Ru(II)][4'-(4-nitrophenyl)-2':6',2'-terpyridine][2,2'-bipyridine]ClO ₄	$C_{31}H_{22}ClN_6O_2$ Ru	647.0536	
[Ru(II)][4'-(4-nitrophenyl)-2':6',2'-terpyridine][1,10-phenanthroline]ClO ₄	$C_{33}H_{22}ClN_6O_2$ Ru	671.054	

[Ru(II)][4'-(4-nitrophenyl)-2':6',2'-terpyridine][1H-imidazol[4,5-f][1,10-phenanthroline]]ClO₄

C₃₄H₂₂ClN₈O₂

Ru

711.0552

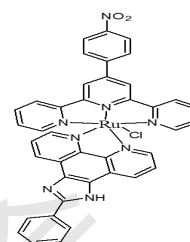


[Ru(II)][4'-(4-nitrophenyl)-2':6',2'-terpyridine][2-phenyl-1H-imidazo[4,5-f][1,10-phenanthroline]]ClO₄

C₄₀H₂₆ClN₈O₂

Ru

787.0910



1.2 样品制备方法

将以上萃取过后的液态样品取 10ul, 用甲醇稀释 100 倍, 得出待测样品。

ESI-TOF-07-P/N 样品测试情况

仪器: ESI-TOF-07-P/N; 注射泵 HARVARD Pump 11 Elite

样品流速 5ul/min;

质谱条件: ESI: 4000, 质谱口温度: 220°C, Acce: -4300, Mcp: -2400;

2 测试方法

样品用甲醇稀释后直接进 ESI+ 进行分析

3 测试结果

氨基甲酸酯和钌金属有机配合物样品分析

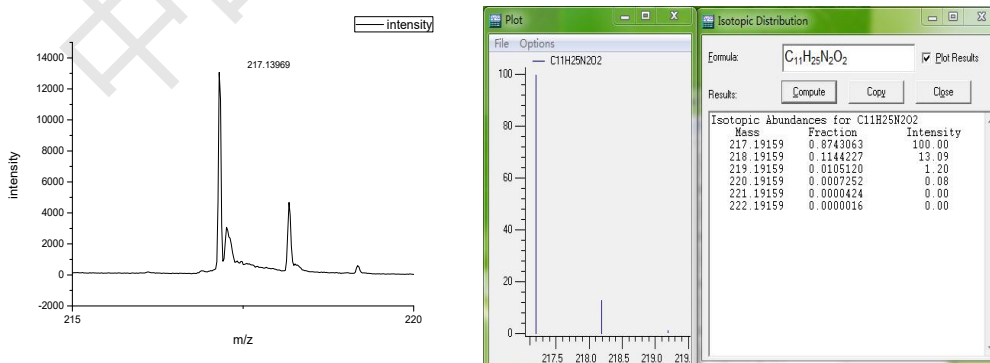


图 1 C₁₁H₂₄N₂O₂ 在 ESI-TOF 上的质谱图与理论谱图比对

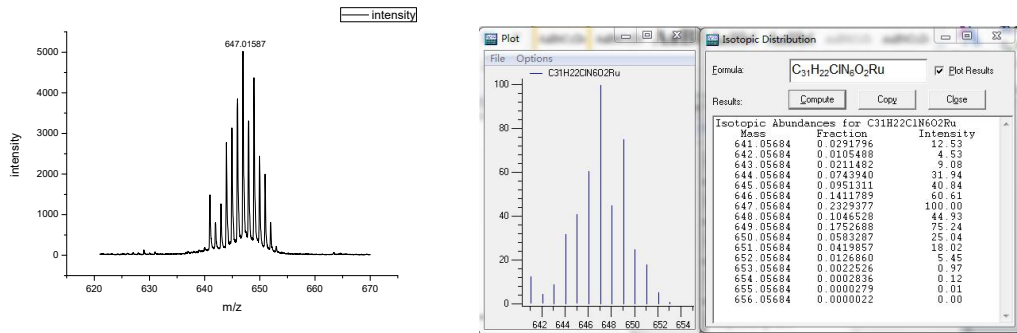


图2 C₃₁H₂₂ClN₆O₂Ru 在 ESI-TOF 上的质谱图与理论谱图比对

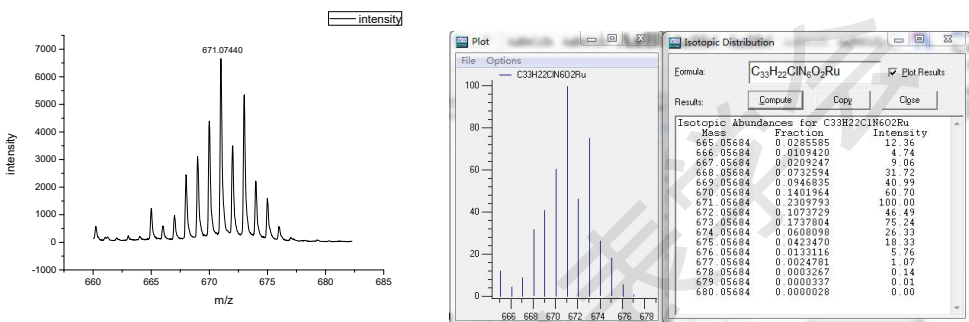


图3 C₃₃H₂₂ClN₆O₂Ru 在 ESI-TOF 上的质谱图与理论谱图比对

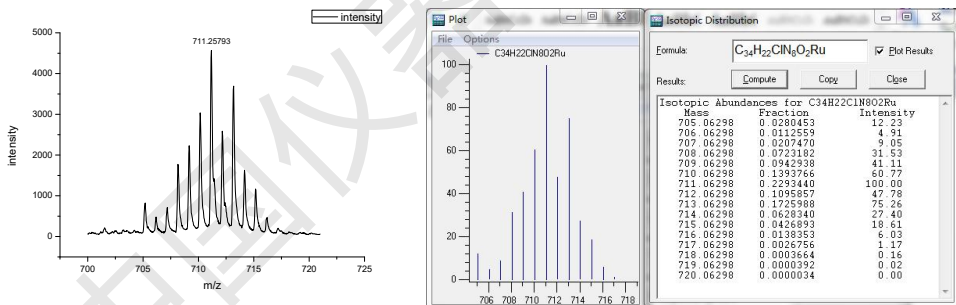


图4 C₃₄H₂₂ClN₈O₂Ru 在 ESI-TOF 上的质谱图与理论谱图比对

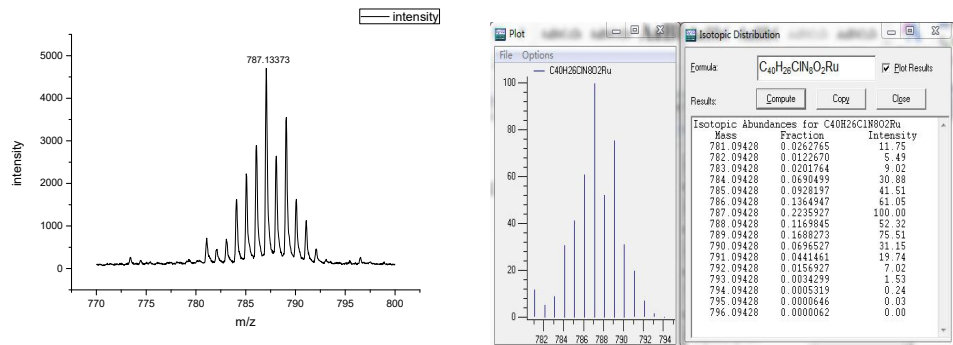


图5 C₄₀H₂₆ClN₈O₂Ru 在 ESI-TOF 上的质谱图与理论谱图比对

通过正离子模式扫描，氨基甲酸酯的目标峰[M+H]⁺为 217.13969，钆金属有机配合物合成时本身带有 1 个正电荷 M⁺，同时目标峰的同位素峰的相对丰度比与理论值也较为接近，可以判定这些药物中都含有其所需要的钆金属有机配合物

仪器异常情况检测

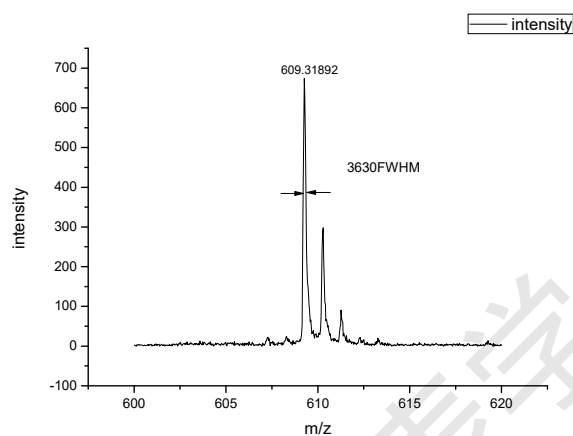


图 6 利血平在仪器正常情况下谱图 1

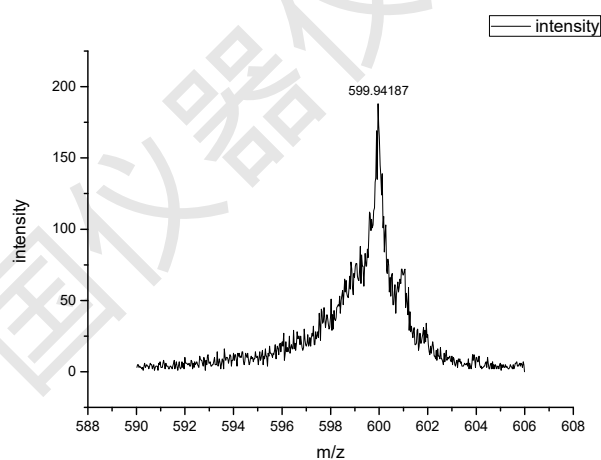


图 7 仪器晃动后利血平的目标峰前移

小结：目前仪器在正离子模式下，用利血平来调试优化，m/z609 的分辨率为 3630，但仪器晃动一下或者打开上盖板时，利血平的目标峰会发生前移，见图 7。在这种情况下重新晃动仪器时，仪器分辨率会恢复正常。

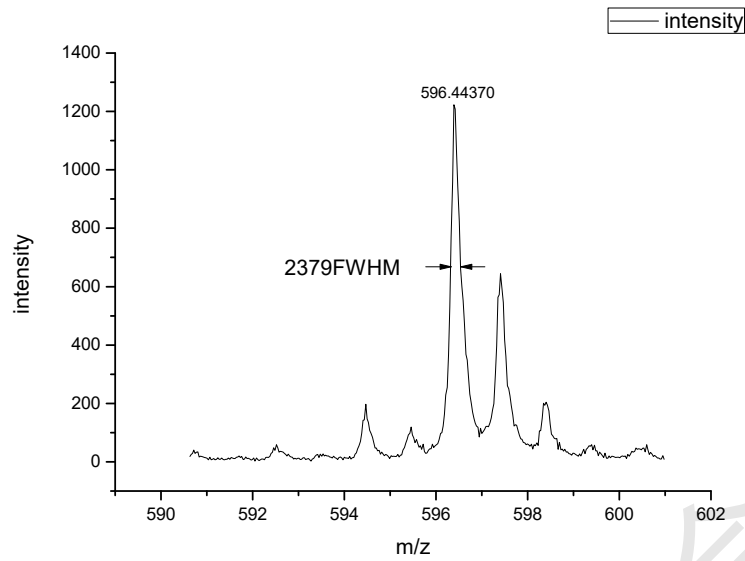


图 8 利血平正常情况下目标峰的谱图 2

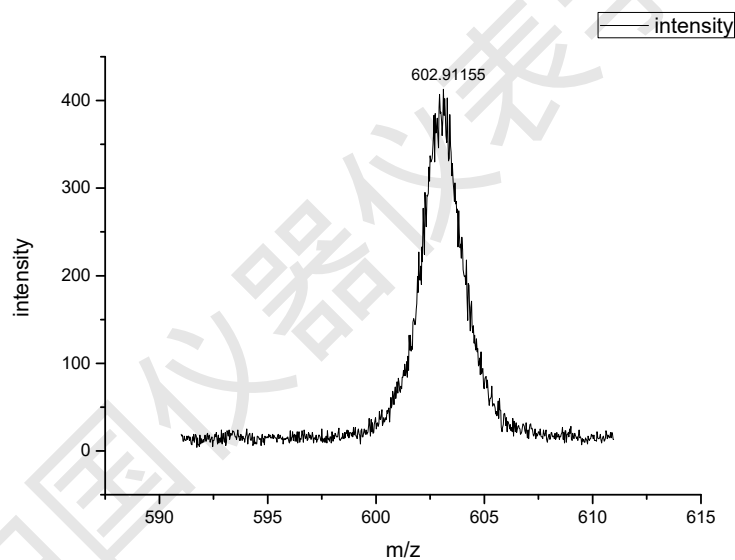


图 9 在图 8 情况下仪器晃动后目标峰往后移

小结：仪器有时候重新启动质量分析器后，利血平的目标峰就会往前移，通过调试优化后其分辨率最好也是 2400，仪器晃动后或打开上盖板时该目标峰则会出现后移的情况，见图 9。在这种情况下重新晃动仪器时，目标峰重新变回图 8。

4 测试结论

通过氨基甲酸酯和钕金属有机配合物的质谱分析，这些化合物中有明显的目标离子峰，其目标峰同位素峰的丰度比与理论丰度比也较为接近，可以判定此目标物为合成后萃取出来

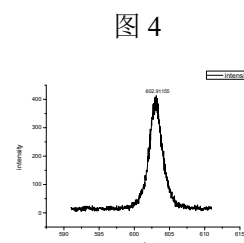
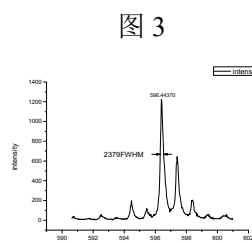
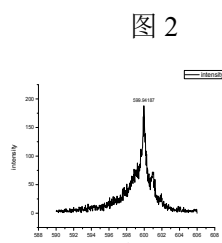
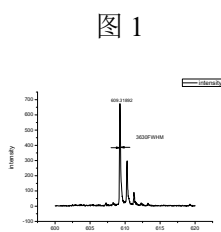
的目标物。目前 API-TOF5000 的分辨率基本满足化学系的测试要求。

仪器目标峰经常会出现偏移的情况，而有时候会出现图 8 这种偏移情况，导致仪器不能使用。曾经通过切换成负离子模式优化正常后，再切回正离子模式调试就恢复正常。也试过通过多次拍打后恢复成正常情况。

实验简结

测试样品	浓度	来源	测试方法	结果
氨基甲酸酯	由甲醇萃 取后的合 成化合物	由暨大 化学系	ESI+	检出，目标峰[M+H] ⁺ 为 m/z217
五个钕金属有机 配合物	稀释 100 倍，进样 测试	提供	ESI+	都能检出，目标离子为 M ⁺ ,m/z 分别为 647,671,711,787

仪器	问题	目前解决方法	希望解决方法
ESI-TOF-07	<p>1) 正常目标峰，如图 1，经常会因为打开仪器上盖板或仪器晃动导致目标峰出现向左偏移，如图 2。</p> <p>2) 有时重新启动质量分析器后，质量轴已发生向左偏移，调谐优化后为图 3，晃动后向右偏移，如图 4。</p>	<p>1) 通过晃动恢复正常状态。</p> <p>2) 曾通过切换成负离子模式优化正常后，再切回正离子模式调试就能恢复正常。也试过通过多次拍打后恢复成正常情况。</p>	<p>更换一台质量轴较稳定的短腔体仪器</p>



5 问题

5.1 样品未测出要分析原因，接下来怎么解决：

目前根据提供合成的钕金属有机配合物，在 API-TOF 仪器状态正常情况下是可以检测

出来的。样品未测出可能是因为样品在合成过程并没有合成成功或者合成的效率较低，导致未检出。

5.2 仪器问题和软件问题等

1) 仪器问题：主要是目标峰在使用过程中容易出现偏移，从而影响他们的工作，需要更换一台质量轴稳定性好的短腔体仪器。

2) 软件问题：因为该电脑安装新版本软件存在打不开的问题，因此目前这台仪器使用的软件依然是 ApiMsII-printer 版本的软件，该软件已经出现几次不知什么原因导致丢失 MSAlgorithmLib.dll 文件而导致打不开软件的问题。

中国仪器仪表学会