

## 富勒烯及富勒烯衍生物的质谱研究进展

任小元, 刘子阳\*, 孙学青, 车宇梁, 杨 华

(浙江大学化学系, 浙江 杭州 310027)



[作者简介]: 1997 年获北京化工大学应用化学系分析化学专业硕士学位。2002 年获浙江大学化学系理学博士学位。已在 *Journal of Chemical Physics*, *Journal of Molecular Structure* 等杂志上发表 SCI 论文 4 篇, 其它论文 3 篇。

**摘要:** 综述了近 20 年来富勒烯及其衍生物的质谱研究进展。概述了激光解吸飞行时间质谱(LD-TOFMS)、化学电离质谱(CMS)、解吸化学电离质谱(DCMS)、解吸电子轰击质谱(DEMS)、电喷雾电离质谱(ESMS)、傅立叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICRMS)等质谱技术在富勒烯及其衍生物的特征、生成机理及结构研究、富勒烯气相离子化学及反应活性研究等中发挥的重要作用。由于 C<sub>60</sub> 等富勒烯及其衍生物的难挥发性及强紫外光吸收能力, LD-TOFMS 特别适用于富勒烯及其衍生物的分析。结合其它技术, LD-TOFMS 对富勒烯的生成机理及构型构象异构提供了大量的信息。各种质谱技术与离子化技术结合, 揭示了不同富勒烯及富勒烯衍生物单分子的解离模式, 证明了富勒烯的“超芳香性”和“超烯性”等各种反应活性。

**关键词:** 富勒烯; 金属富勒烯; 综述

**中图分类号:** O 657. 63; Q 522. 6 **文献标识码:** A

**文章编号:** 1004-2997(2004)04-242-07

## Recent Developments on the Mass Spectrometric Studies of Fullerenes and Their Derivatives

REN Xiao-yuan, LIU Zi-yang\*, SUN Xue-qing, CHE Yu-liang, YANG Hua

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract** The progresses on mass spectrometry studies of fullerenes and their derivatives in the past twenty years have been reviewed. Various applications of laser desorption time-of-flight mass spectrometry (LD-TOFMS), chemical ionization mass spectrometry (CMS), desorption chemical ionization mass spectrometry (DCMS), desorption electron impact mass spectrometry (DEMS), electrospray ionization mass spectrometry (ESMS) and fourier transformation-ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICRMS) on the characterizations, formation mechanism and structures of fullerenes were summarized. Be-

收稿日期: 2004-08-23; 修回日期: 2004-11-17

作者简介: 任小元(1969~), 女(汉族), 湖南株洲人, 博士, 从事质谱学、富勒烯化学研究。E-mail: pine-ren@yahoo.com.cn

\*通讯作者: 刘子阳(1962~), 男(汉族), 教授, 博士生导师, 吉林舒兰市人, 从事有机质谱分析研究。E-mail: zyliu@zju.edu.cn



cause fullerenes are difficult to be volatilized and capable of absorbing the UV radiation, LDM S is specially suitable for fullerenes analysis. Combined with other techniques, LDM S also provided large quantity of information about the formation mechanism and conformation of fullerenes. The desorptions as well as ion/molecule reactions of fullerenes were also studied by various mass spectrometry techniques.

**Key words:** fullerene; metallofullerene; review

自 1985 年 Kroto 等<sup>[1]</sup>发现  $C_{60}$  及 1990 年 Krätschmer 等<sup>[2]</sup>用电弧法合成宏观量  $C_{60}$  以来, 富勒烯化学发展迅速, 大量的富勒烯衍生物相继被合成, 它们在超导、磁学、光学、催化、高分子、生物等领域显示出广泛的应用前景。笼内金属富勒烯由于其独特的结构和电子特征, 自 1991 年实现宏观量分离以来<sup>[3]</sup>, 一直是富勒烯领域研究的热点, 目前已分离出多种笼内包结金属富勒烯<sup>[4]</sup>。在富勒烯和金属富勒烯的表征、生成机理和结构分析以及气相离子反应行为的研究中, 质谱技术起着非常重要的作用。本文回顾了近 20 年来质谱学技术在富勒烯以及金属富勒烯研究中的应用及发展。

## 1 富勒烯及富勒烯衍生物的质谱表征

质谱作为最早的研究富勒烯的方法<sup>[1]</sup>, 是一种微量检测手段, 以至于在宏观量  $C_{60}$  制备之前, 质谱方法几乎是富勒烯表征的唯一手段。质谱作为一种定性、定量的分析检测手段, 能够灵活、快速、直接给出相对分子质量信息, 在  $C_{60}$  衍生物的研究中起到了极其重要的作用。质谱的多种电离方法如电子轰击电离 (EI)、化学电离 (CI)、快原子轰击 (FAB)、快离子轰击、场致电离、解吸化学电离、电喷雾电离、大气压化学电离和激光解吸电离等均能够用于富勒烯及其衍生物的分析, 结合质谱的质量分析如离子动能谱 (MIKES)、碰撞诱导解离谱 (CID)、中性化再电离谱 (NRM S) 等手段, 对富勒烯及金属富勒烯的结构给出了许多重要的信息。富勒烯及金属富勒烯衍生化学研究几乎使用了质谱学的各种仪器、各种技术和电离方式。以下简要介绍几种表征富勒烯及金属富勒烯的质谱方法。

激光解吸飞行时间质谱 (LDM S) 一直是分析研究富勒烯及其衍生物较常用的方法<sup>[5]</sup>。如在

激光质谱仪上发现了  $C_{60}$  等富勒烯, 由于  $C_{60}$  等富勒烯及富勒烯衍生物的难挥发性 (升华温度约 450 °C 左右), 加之富勒烯强的紫外光吸收能力, 因此, LDM S 特别适用于富勒烯及其衍生物的分析, 尤其是对于较大碳数富勒烯和内部包结金属富勒烯  $M @ C_n$  等的分析。化学电离质谱 (CM S) 也曾被用于表征富勒烯<sup>[6]</sup>, 类似的方法还有解吸化学电离质谱 (DCM S) 和解吸电子轰击质谱 (DEMS) 等<sup>[7,8]</sup>。此外, 场解吸质谱 (FDM S)、场致电离质谱 (FM S)、电子捕获质谱 (EAM S)、快原子轰击质谱 (FABM S)、快离子轰击质谱 (FBM S) 以及电喷雾电离质谱 (ESM S)、傅立叶变换离子回旋共振质谱 (FT-ICRM S)<sup>[9-11]</sup> 等也有文献报道。

采用不同电离方式对富勒烯或富勒烯衍生物进行质谱分析时, 由于样品电离效率的差别, 所产生的质谱信号差异也非常大。本实验室曾对金属富勒烯分别进行了 LDM S 和 ESM S 分析。图 1 为内包 Gd 金属富勒烯电弧放电烟袋的 DMF 高温高压提取液的 LDM S 及 ESM S 图。由图 1 可见, 在 LDM S 图中, 除内包 Gd 金属富勒烯的强质谱峰外, 还出现了强度不等的空心富勒烯如  $C_{60}$ 、 $C_{70}$  以及一些大碳数富勒烯; 而在 ESM S 图上, 仅出现金属富勒烯质谱峰, 几乎不存在  $C_{60}$ 、 $C_{70}$  及其它大碳数空心富勒烯峰的质谱峰。以上结果表明, 利用质谱峰强度来进行金属富勒烯和空心富勒烯的相对含量分析时, 可能会得到不符合实际的结论。根据 ESM S 对金属富勒烯的高度选择性分析结果可知, 存在一种条件, 可以将金属富勒烯选择性电离。利用这一原理, 有可能在金属富勒烯的宏观量分离上, 找到一种选择性氧化还原的方法 (包括电化学、化学氧化还原等), 简易地分离空心富勒烯和金属富勒烯。

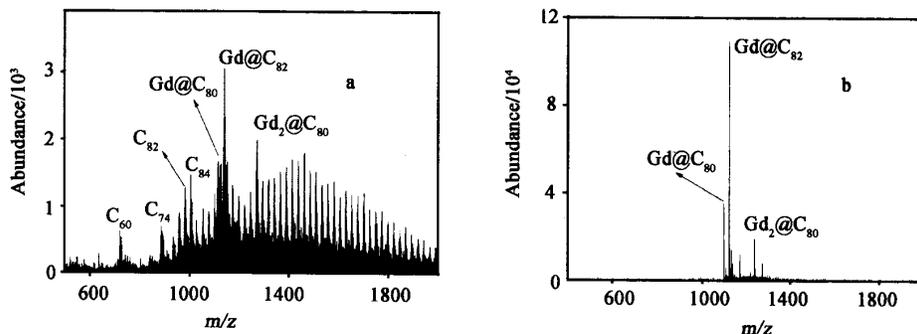


图 1 含 Gd 的金属富勒烯烟炱二甲基甲酰胺 (DMF) 高温高压提取液的质谱图

Fig 1 Mass spectra of the DMF extracted from the Gd-metallofullerenes containing soot under high-temperature and high-pressure

a—负离子 LD FTOM S (Negative ion LD FTOM S); b—负离子 ESMS (Negative ion ESMS)

## 2 富勒烯的发现、生成机理及结构的质谱研究

富勒烯能够在质谱中被首次发现绝非偶然。早在观察到富勒烯前,就已有许多有关小碳数簇合物离子的生成和检测的质谱研究报告。生成小碳数簇合物离子的最重要方法是激光蒸发石墨法。Berkowitz 和 Chupka 首先用激光蒸发石墨,在光电离-飞行时间质谱 (PI-TOFMS) 中观察到一系列碳簇离子  $C_n^+$  的存在,如图 2 所示。小碳数  $C_n^+$  ( $n < 30$ ) 的分布以奇数碳为主,间隔为 4; 而大碳数  $C_n^+$  ( $n = 4 \sim 200$ ) 则以间隔为 2 的偶数为主,这就是所谓的魔数<sup>[12]</sup>。Bloomfield 等<sup>[13]</sup>也通过光致电离及电子轰击电离质谱 (EMIS) 发现了这种碳簇离子的魔数分布规律。有趣的是,在其它元素的研究中并没有发现具有这样两种分布模式的簇合物离子的现象。利用质谱光电离能量阈值测定方法研究碳簇合物的电离势 (Ionization Potential, IP)。结果表明,大和小碳数的两种分布 ( $n > 40$  和  $n < 30$ ) 的碳簇离子属于两种不同结构类型的物种。

在对稠环芳烃及大环化合物  $C_n$  ( $n > 18$ ) 的 LD-TOFMS 研究中,可以观察到碳数多达 600 的偶数碳为主的碳原子簇合物的存在,表明特大的富勒烯分子也可能被合成出来<sup>[14]</sup>。用激光蒸发某些大环化合物得到的 FTMS 谱图,在较弱的激光强度下,  $C_{60}$  或  $C_{70}$  成为主要的质谱峰。  $C_{60}$  和  $C_{70}$  等富勒烯在实验室的发现和分离激发着研究人员在自然界中寻找  $C_{60}$  的热情,传统的 LDMIS 质谱技术陆续证实了火山口灰岩、陨石及煤中富勒烯的存在<sup>[15]</sup>。

串联质谱技术是富勒烯及其衍生物的结构及生成机理研究的重要手段。Smalley 等<sup>[16]</sup>利用

串联质谱技术研究了  $C_{60}^+$  的光致解离行为,其结果示于图 3。  $C_{60}^+$  连续丢失中性  $C_2$  碎片或一较大偶数碳碎片,由此,他们提出了  $C_{60}$  生成过程中的五边形路线 (Pentagon Road)。稳定富勒烯结构的一个基本原则是五元环分离,其中六元环维持平面结构,五元环因为张力而弯曲<sup>[17]</sup>。厦门大学郑兰荪等<sup>[18]</sup>对含氯多环化合物的激光溅射产物进行了高效液相色谱-大气压化学电离质谱 (HPLC-APCMS) 分析,发现了  $C_{60}$  的生成,结果示于图 4。这一发现进一步证实了五边形路线。

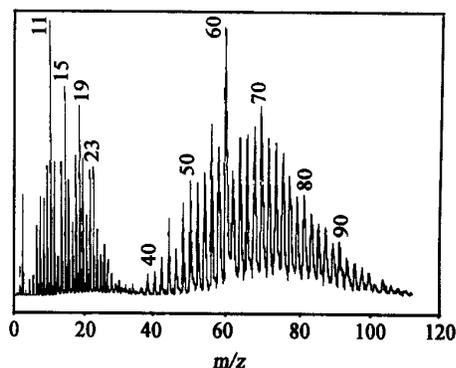


图 2 采用 PI-TOFMS 观察到的光致电离的碳簇合物  $C_n^+$  分布的质谱

Fig 2 PI-TOFMS for carbon clusters

各种质谱离子化技术如激光解吸、基质辅助激光解吸电离 (MALDI) 等与其它实验技术及理论方法结合,在富勒烯构象研究中发挥了重要作用。Bowers 等<sup>[19]</sup>用 LDMIS 作为离子源产生一系列离子,采用离子流动性离子色谱 (Ion Mobility Ion Chromatography) 方法,使目标离子在 He 气中漂移并测量离子的流动性,给出了碳簇离子  $C_n^+$  ( $n = 2 \sim 84$ ) 异构体的构型甚至是构象的信

息。该项研究获得的 $C_{36}$ 五种稳定异构体的结构示意图示于图5。

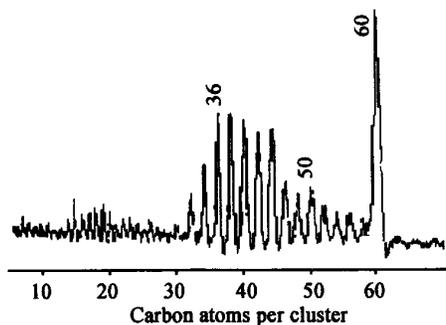


图3  $C_{60}^+$ 的光致解离TOF质谱图

Fig 3 TOFMS of  $C_{60}^+$  obtained with laser-induced fragmentation

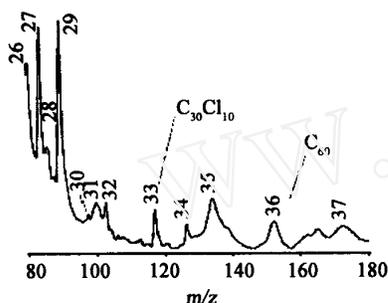


图4 激光溅射含氯多环化合物HPLC-APCMS谱图

Fig 4 HPLC-APCMS of the products of laser ablation of perchloroacene

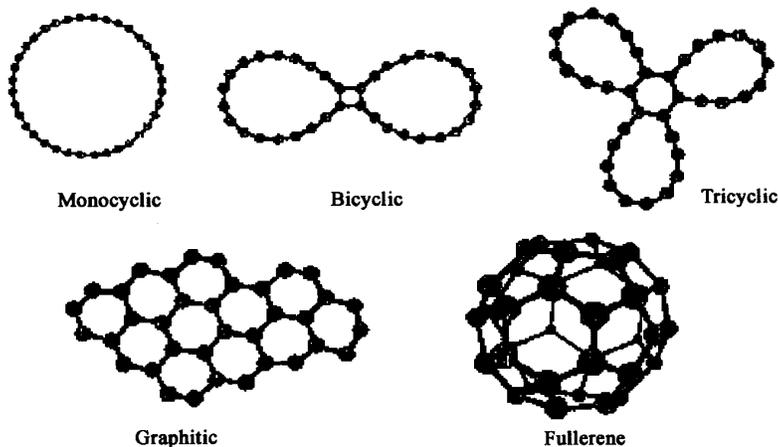


图5  $C_{36}$ 的五种稳定异构体

Fig 5 Five isomers of  $C_{36}$

第一个金属富勒烯 $La@C_{60}$ 是在TOF质谱发现的<sup>[20]</sup>, 串联质谱光致解离实验观察到, $M@C_{60}^+$ 离子碎裂过程中并不直接脱去金属原子或离子, 而是依次失去中性 $C_2$ 碎片, 直至含有金属的碎片离子小致一定程度时, 金属原子才脱离碳簇, 表明金属原子不是简单地加合在碳笼外, 而是被包含在碳笼里面, 这一结论在分离出毫克量的金属富勒烯后被证明<sup>[3]</sup>。对 $M_xC_n$  ( $M = Ca, Sc, Y, La, Ce, Gd; x = 1, 2$ )等一系列金属富勒烯进行了相似的研究<sup>[21]</sup>, 进一步证实了金属富勒烯的包含结构。

### 3 富勒烯气相离子化学及反应活性的质谱研究

$C_{60}$ 和 $C_{70}$ 在质谱中的特殊稳定性引起了质谱学家的广泛兴趣, 并由此开展了富勒烯气相离子化学这一质谱新领域的大量研究。气相离子化学研究包括富勒烯离子的气相单分子亚稳解离和碰撞诱导解离反应以及气相离子/分子反应等研究, 其中碰撞诱导解离是研究分子离子结构及稳定性的有效手段<sup>[22]</sup>。此外, 利用电磁双聚焦质谱仪的高能碰撞, 还可以将小的原子注入到富勒烯的空腔之内, 成为一种合成内包富勒烯的潜在方法。在宇宙空间的富勒烯类似物的研究中, 质谱技术也是主要的研究手段<sup>[22]</sup>。

#### 3.1 富勒烯的单分子亚稳解离、碰撞诱导解离及轻气体原子注入到富勒烯内部的反应

事实上, 自Luffer等<sup>[23]</sup>报道第一张富勒烯的EMS谱以来, 就已进行了 $C_{60}^+$ 的CD研究。

$C_{60}^{2+}$  离子的 CD 过程只生成  $C_n^{2+}$  ( $n = 58-42$ , 偶数), 这与稠环芳烃所经历的电荷分离反应不同。Young 等<sup>[24]</sup>采用双聚焦质谱研究了富勒烯离子的 CD 过程, 发现在依次失去中性  $C_2$  碎片的反应中,  $C_{60}^+$  生成  $C_{50}^+$  和  $C_{70}^+$  生成  $C_{60}^+$  的反应通道占有一定的优势, 这与相应的碎片离子具有稳定的笼形结构有关, 笼形结构的  $C_{50}$  最近已被合成出来<sup>[25]</sup>。用 Xe 等作碰撞气体时, 产生了可能大于  $C_2$  的中性碎片丢失<sup>[26]</sup>; 用  $O_2$  作碰撞气体时, 可以观察到很强的  $C_{60}^+$  电荷剥离反应, 生成  $C_{60}^{2+}$ <sup>[27]</sup>; 以空气作碰撞气体时, 离子-偶极的相互作用 (Ion-dipole Interaction) 导致在  $C_{60}^+$  碎裂为  $C_{58}^+$ 、 $C_{56}^+$ 、 $C_{54}^+$  的过程中, 碎裂反应所需的活化能比其它碰撞方式大大降低<sup>[28]</sup>。

富勒烯衍生物离子一般的解离方式是先失去外接的基团, 再进行与普通富勒烯类似的魔数中性  $C_2$  丢失。Mödera 等<sup>[29]</sup>采用 EMS 及液相二次离子串联质谱 (Liquid-Secondary Ion Mass Spectrometry, L S M S) 技术, 研究了富勒烯衍生物  $C_{60}H_{36}$  的解离, 随着 H 的丢失,  $C_{60}H_n$  在 EMS 中可带 1~4 个电荷。但  $C_{60}H_{36}$  的解离方式不同于其他的有机富勒烯衍生物, 在 H 完全丢失之前, 即开始出现中性  $C_nH_x$  碎片丢失, 这与早期对富勒烯衍生物的解离方式的研究相似。对富勒烯含氧衍生物的 MALDI TOF MS 研究也显示了同样的规律, 在氧丢失前, 碳笼就因 CO 的丢失开始缩小, 随后开始碳笼的魔数解离<sup>[30]</sup>。

各种内包金属富勒烯的单分子解离表现出与空心富勒烯相似的方式,  $Ne@C_{60}$ 、 $Ar@C_{60}$ 、 $Kr@C_{60}$ 、 $La@C_{82}$ 、 $Tb@C_{82}$ 、 $Sc_2@C_{84}$  等内包惰性气体或金属富勒烯的串联质谱研究中<sup>[31]</sup>, 单分子解离不是先丢失内包原子, 而是进行  $C_2$  的碎裂。图 6 是不同碰撞能量下  $La@C_{60}$  的 FT-ICR MS 正离子 CD 谱图。图 6 中显示一系列偶数的  $C_{2n}^+$  峰以及温和激发条件下的一系列含金属 La 的偶数碎片。对  $C_2$  丢失所需能量的研究显示, 惰性气体对碳笼起到很大的稳定作用, 而内含两个金属原子的金属富勒烯中, 金属对碳笼的稳定作用小于内含一个金属原子的金属富勒烯。

在 TOF 质谱中激光剥离/蒸发 (Ablation/Vaporization) 有  $C_{60}$  涂层的过渡金属时, 观察到一系列  $M_n(C_{60})_m^+$ , 金属原子通过加合在富勒烯笼表面逐渐形成富勒烯与金属的簇合物, 随后  $M_n(C_{60})_m^+$  的光致解离过程证实了这一机理及

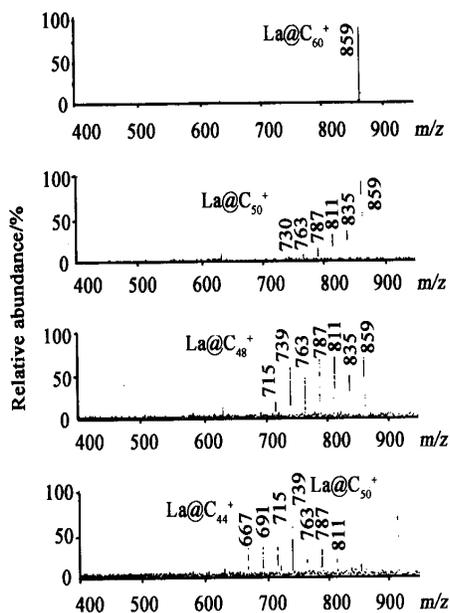


图 6 不同碰撞能量(A-D)下  $La@C_{60}$  的 FTICRMS 正离子 CD 谱图

Fig 6 Positive ion FTICRMS for the CD of  $La@C_{60}$  at different collision energies

$M_n(C_{60})_m^+$  的结构, 簇合物先丢失中性金属原子, 质谱图中  $C_{60}^+$  表现为强峰<sup>[32]</sup>。

当以 He 作为碰撞气进行  $C_{60}^+$  的 CD 研究时, Ross 等<sup>[33]</sup>在混合式质谱仪 (BeqQ) 中观察到了  $He@C_{60}^+$  的生成。随后,  $He@C_{70}^+$ 、 $He@C_{84}^+$ 、 $Ne@C_{60}^+$ 、 $Li@C_{60}$ 、 $Na@C_{60}$  和  $K@C_{60}$  等一系列笼内包合物陆续在质谱中被检测到。而  $^3He@C_{60}$  和  $^3He@C_{70}$  的实验室制备<sup>[34]</sup>使对以前仅能在质谱仪中观察到的小分子内包复合物的性质及结构研究成为可能, 该包合物在富勒烯的化学反应性质研究中发挥较好的作用。

### 3.2 富勒烯的气相离子/分子反应研究

利用 LDM S、FABMS 和 EMS 可对富勒烯和富勒烯的衍生物进行快速分析, 而化学电离质谱 (CIMS) 则可以研究富勒烯的气相化学反应性质, 由此开辟了一个以研究富勒烯的气相离子/分子反应化学的研究领域。因  $C_{60}$  的高稳定性且容易升华, 在普通的质谱离子源内就能带上 1~3 个电荷, 同时也很容易将中性  $C_{60}$  引入到质谱仪中, 这使得有很多关于富勒烯正负离子的反应性质的报道。Caldwell 等<sup>[35]</sup>研究了甲烷、异丁烷作为反应试剂时  $C_{60}$  的化学电离质谱, 观察到  $[C_{60}C_2H_5]^+$ 、 $[C_{70}C_2H_5]^+$ 、 $[C_{60}H]^+$ 、 $[C_{70}H]^+$  和

$[C_{60}C_4H_9]^+$  等气相加合离子的存在, 表明在化学电离过程中,  $C_{60}$  与气相的相应的离子发生了气相离子/分子反应。本课题组用双聚焦正几何高分辨质谱仪和三极四极串联质谱仪系统地研究了  $C_{60}$  与十余个系列几十种有机小分子离子体系的气相离子/分子反应, 观察到富勒烯的百余种气相加合离子<sup>[36, 37]</sup>。

通过这些反应, 证明了富勒烯具有“超芳香性”和“超烯性”双重反应活性。此外, 本实验室还发现  $C_{60}^-$  和  $C_{70}^-$  不易与多种酸类如水、异丁醇、三氟乙醇、三氟乙酸等反应, 却易与  $NO_2$  气体分子反应。这些研究结果对凝聚相富勒烯的化学衍生提供了参考信息。除了与多种有机小分子发生气相离子/分子反应生成气相加合衍生物离子外, FTM S 质谱研究表明, 金属离子  $M^+$  ( $M = Fe, Co, Ni, Cu, Rh, La$ ) 可与  $C_{60}$  形成外部加合物  $C_{60}M^+$ , 并且  $C_{60}M^+$  的 CD 研究表明其与内包含复合物  $M@C_{60}$  的光致解离丢失  $C_2$  中性碎片的反应是不一致的<sup>[32, 38]</sup>。

关于富勒烯的气相离子/分子反应, Bohme

等<sup>[39, 40]</sup> 在选择离子漂移管 (Selected-Ion Flow Tube, SIFT) 质谱上进行了较为全面和系统的研究。他们的研究包括  $C_{60}^+$ ,  $C_{60}^{2+}$ ,  $C_{60}^{3+}$  及中性  $C_{60}$  的气相离子/分子缔合反应、离子—分子电荷 (质子) 交换反应和气相羟基剥离反应等。图 8 为他们使用的 SIFT 串联质谱示意图, 离子源产生的离子经过四极杆质量过滤器选择后进入漂移管, 再经过第二个四极杆质量过滤器将反应混合物样品中的反应物和产物离子分开, 漂移管中充入 He 气。SIFT 质谱中的电子轰击源中可使  $C_{60}$  带上 1~3 个电荷。研究表明, 单电荷  $C_{60}^+$  离子与大多数有机小分子不发生反应, 但与少数富电子的具有高亲核性的试剂分子如胺等以及含自由基的基团发生反应; 双电荷的  $C_{60}^{2+}$  离子易与有机小分子发生气相缔合反应、电荷交换、质子转移核羟基剥离反应, 甚至发生多重反应; 而三电荷的  $C_{60}^{3+}$  离子则主要发生电荷交换反应, 与稠环芳烃反应时还可以交换两个电荷。中性  $C_{60}$  与某些稠环芳烃阳离子反应有时也可以进行电荷交换或气相缔合。

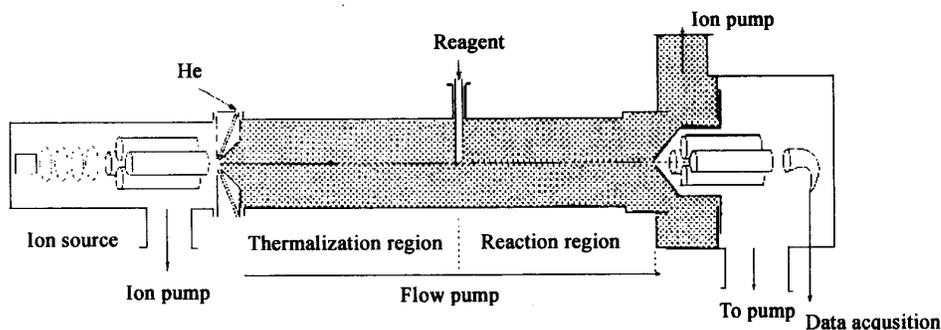


图 7 离子漂移管串联质谱

Fig 7 Schematic diagram of the selected-ion flow tube (SIFT) tandem mass spectrometer

## 4 展 望

富勒烯及富勒烯衍生物由于其独特的结构和化学、物理性质, 对化学、物理学、材料学、生物学、药理学等都产生了深远的影响。富勒烯主客体化学、有机富勒烯衍生化学、富勒烯高分子化学等在医药、能源、材料科学有着广阔的研究前景。随着研究的不断深入, 质谱技术已成为研究富勒烯化学的有力手段, 必将在富勒烯化学的迅速发展中发挥更大的作用。

## 参考文献:

[1] Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, et al.  $C_{60}$ :

Buckminsterfullerene [J]. Nature, 1985, 318: 162~163

[2] Krätschmer W, Lamb LD, Fostiropoulos K, et al. Solid  $C_{60}$ : A New Form of Carbon [J]. Nature 1990, 347: 354~358

[3] Chai Y, Guo T, Jin C, et al. Fullerenes with Metals Inside [J]. J Phys Chem, 1991, 95(20): 7564~7568

[4] Shinohara H. Endohedral Metallofullerenes [J]. Rep Prog Phys, 2000, 63: 843~92

[5] Brown T, Clippston NL, Sinjaja N, et al. Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization of Amphiphilic Fullerene Derivatives [J]. Int J Mass Spectrom, 2001, 210/211: 249~263

[6] Stephen W McElvany, John H Callahan. Chemi-

- cal Ionization of Fullerenes [J]. *J Phys Chem*, 1991, 95(16): 6 186~ 6 191.
- [7] Ding J, Yang S. Efficient *N, N*-Dimethylformamide Extraction of Endohedral Metallofullerenes for HPLC Purification [J]. *Chem Mater*, 1996, 8: 2 824~ 2 827.
- [8] Liu B, Liu Z, Xu W, et al. High Efficient Extraction of  $M@C_{2n}$  ( $M = La, Ce$ ) by a High Pressure and High Temperature Method [J]. *Tetrahedron*, 1998, 54: 11 123~ 11 128.
- [9] Takayama M. Gas-phase Fast-atom Bombardment Mass Spectrometry [J]. *Int J of Mass Spectrom Ion Proc*, 1996, 152 (1): 1~ 20.
- [10] Khairallah G, Peel JB. Identification of Dianions of  $C_{84}$  and  $C_{90}$  by Electrospray Mass Spectrometry [J]. *Chem Phys Lett*, 1998, 296, 545~ 548.
- [11] Cooper HJ, Hendrickson CL, Marshall AG, et al. Direct Detection and Quantitation of  $He@C_{60}$  by Ultra-high-resolution Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry [J]. *J Am Soc Mass Spectr*, 2002, 13: 1 349~ 1 355.
- [12] Berkowitz J, Chupka WA. Mass Spectrometric Study of Vapor Ejected From Graphite and Other Solids by Focused Laser Beams [J]. *J Chem Phys*, 1964, 40(9): 2 735~ 2 736.
- [13] Bloomfield LA, Geusic ME, Freeman RR, et al. Negative and Positive Cluster Ions of Carbon and Silicon [J]. *Chem Phys Lett*, 1985, 121: 33~ 37.
- [14] Rubin Y, Kahr M, Knobler CB, et al. The Higher Oxides of Carbon  $C_{60}O_{2n}$  ( $n = 3-5$ ): Synthesis, Characterization, and X-ray Crystal Structure Formation of Cyclo[n]carbon Ions  $C_n^+$  ( $n = 18, 24$ ),  $C_n^-$  ( $n = 18, 24, 30$ ), and Higher Carbon Ions Including  $C_{60}^+$  in Laser Desorption Fourier Transform Mass Spectrometric Experiments [J]. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 495~ 500.
- [15] Brozolo FR, Bunch TE, Fleming RH, et al. Fullerenes in an Impact Crater on the LDEF Spacecraft [J]. *Nature*, 1994, 369: 37~ 40.
- [16] O'Brien SC, Heath JR, Curl RF, et al. Photo-physics of Buckminsterfullerene and Other Carbon Cluster Ions [J]. *J Chem Phys*, 1988, 88 (1): 220~ 230.
- [17] Smalley RE. Self-assembly of the Fullerenes [J]. *Acc Chem Res*, 1992, 25(3): 98~ 105.
- [18] Xie SY, Huang RB, Ding J, et al. Formation of Buckminsterfullerene and Its Perchlorinated Fragments by Laser Ablation of Perchloroacetylene [J]. *J Phys Chem A*, 2000, 104 (31): 7 161~ 7 164.
- [19] Helden G, Hsu MT, Gotts N, et al. Carbon Cluster Cations With up to 84 Atoms: Structures, Formation, Mechanism, and Reactivity [J]. *J Phys Chem*, 1993, 97(31): 8 182~ 8 192.
- [20] Heath JR, O'Brien SC, Zhang Q, et al. Lanthanum Complexes of Spheroidal Carbon Shells [J]. *J Am Chem Soc*, 1985, 107(25): 7 779~ 7 780.
- [21] Suzuki S, Kojima Y, Shiromaru H, et al. Photoionization/Fragmentation of Endohedral Fullerenes [J]. *Z Phys D*, 1997, 40: 410~ 413.
- [22] Campbell EEB, Rohmund F. Fullerene Reactions [J]. *Rep Prog Phys*, 2000, 63: 1 061~ 1 109.
- [23] Luffer DR, Schram KH. Electron Impact Mass Spectrometry of Fullerene [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 1990, 4: 552~ 555.
- [24] Young AB, Cousins LM, Harrison AG. Collision Induced Dissociation of Fullerene [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 1991, 5: 226~ 228.
- [25] Xie SY, Gao F, Lu X, et al. Capturing the Labile Fullerene [50] as  $C_{50}C_{10}$  [J]. *Science*, 2004, 304, 699~ 699.
- [26] Caldwell KA, Giblin DE, Gross ML. High-energy Collisions of Fullerene Radical Cations With Target Gases: Capture of the Target Gas and Charge Stripping of  $C_{60}^+ \text{bul}^+$ ,  $C_{70}^+ \text{bul}^+$ , and  $C_{84}^+ \text{bul}^+$  [J]. *J Am Chem. Soc*, 1992, 114 (10): 3 743~ 3 756.
- [27] Doyle RJ, Ross MM. Dissociations of Singly and Multiply Charged Fullerene Ions [J]. *J Phys Chem*, 1991, 95(13): 4 954~ 4 956.
- [28] Nishimura T, Aikawa R. Collision Energy-dependent Fragmentation of the Fullerene Ions  $C_{60}^+$  and  $C_{70}^+$  Using Air as Target Gas [J]. *J Mass Spectrom*, 1999, 34: 175~ 183.
- [29] Møder A, Nüchter M, Ondruschka B, et al. Unimolecular Ion Dissociation and Laser-induced Coalescence of Hydrogenated Fullerenes [J]. *Int J Mass Spectrom*, 2000, 195/196, 599~ 607.
- [30] Penn SG, Costa DA, Balch AL, et al. Analysis of  $C_{60}O_x$  and  $C_{120}O_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) Using Matrix Assisted Laser Desorption-ionization Fourier Transform Mass Spectrometry [J]. *Int J Mass Spectrom Ion Process*, 1997, 169/170: 371~ 386.
- [31] Lorents DC, Yu DH, Brink C, et al. Collisional Fragmentation of Endohedral Fullerenes [J]. *Chem Phys Lett*, 1995, 236, 141~ 149.

(下转第 238 页)

### 3 讨论

A tisine 型和 Hetisine 型二萜生物碱在骨架上的主要区别是 C-20 和 C-14 的连接与否, Hetisine 型二萜生物碱的 C-20 和 C-14 是以 C—C 键相连, 而 A tisine 型二萜生物碱的 C-20 和 C-14 没有连接, 推测该 C—C 键的存在增加了化合物裂解的稳定性。

在研究了两种类型, 9 个已知绣线菊二萜生物碱的二级裂解后, 发现两种类型化合物裂解时在撞击能量上的差别有规律。进一步对更多种绣线菊二萜生物碱, 及其混合物组分的分析检测, 认为撞击能量的差别可用于分辨两种类型的生物碱。但有以下两点值得注意:

(1) 由于在不同的仪器上, 优化得到的质谱条件可能不同, 所以撞击能量的绝对数值可能与本研究报道的不同, 但是两种类型的生物碱在二级裂解的撞击能量存在较大的差异, 可以通过测定相应的标准品来确定;

(2) 在测定工作中, 所用于测定的二萜生物碱的数量有限, 而天然产物的结构类型多样, 有可能存在一些结构特异而含量极低的化合物不

遵循本研究所报道的规律。本研究的意义和创新点在于用简便、快捷的方式来鉴别粉花绣线菊不同变种中二萜生物碱的骨架类型, 而在粉花绣线菊不同变种中的主要生物碱均已经过结构鉴定, 并且符合所发现的规律。

多级串联质谱已经广泛的应用在生物学、化学和药物学的研究中, 但利用串联质谱在二级裂解时的撞击能量的差别区分不同骨架二萜生物碱的类型来研究相关化学分类及相关类群的进化问题, 在国内尚未见报道。

### 参考文献

- [1] 吴征镒主编 云南种子植物名录(上册) [M] 昆明: 云南人民出版社, 1984 542~ 543
- [2] 郝小江, 聂磊, 孙航, 等 粉花绣线菊复合群的化学分类研究 [J] 云南植物研究, 1997, 19(3): 297~ 303
- [3] Hao Xiaojiang, Shen Yuenao, Li Ling, et al The Chemistry and Biochemistry of Spiraea japonica Complex [J] Current Medicinal Chemistry, 2003, 10 (1): 1 241~ 1 253

### (上接第 248 页)

- [32] Grieves GA, Buchanan JW, Reddic JE, et al Photodissociation of Exohedral Transition Metal-C<sub>60</sub> Complexes [J] Int J Mass Spectrom, 2001, 204: 223~ 232
- [33] Ross MM, Callahan JH. Formation and Characterization of Carbon Molecule-helium (C<sub>60</sub>He<sup>+</sup>) [J] J Phys Chem, 1991, 95(15): 5 720~ 5 723
- [34] Saunders M, Jimenez-Vázquez HA, Cross RJ, et al Probing the Interior of Fullerenes by <sup>3</sup>He NMR Spectroscopy of Endohedral <sup>3</sup>He@C<sub>60</sub> and <sup>3</sup>He@C<sub>70</sub> [J] Nature, 1994, 367: 256~ 258
- [35] Caldwell KA, Giblin DE, Gross ML. High-energy Collisions of Fullerene Radical Cations With Target Gases: Capture of the Target Gas and Charge Stripping of C<sub>60</sub> bul<sup>+</sup>, C<sub>70</sub> bul<sup>+</sup>, and C<sub>84</sub> bul<sup>+</sup> [J] J Am Chem Soc, 1992, 114 (10): 3 743~ 3 756
- [36] Ren XY, Liu ZY, Zhu TQ, et al Gas-phase Ion-molecule Reactions of Neutral C<sub>60</sub> With the Plasmas of Trimethylsilyl Ethers and *ab initio* Study on the Structures [J] J Mol Struct (Theochem), 2003, 664, 665: 247~ 254
- [37] Ma L, Liu Z, Wang W, et al Gas-phase Ion-molecule Reactions of Neutral C<sub>60</sub> With the Plasmas of Alkylmethyl Ethers and Primary Alcohols [J] J Phys Chem A, 1999, 103(43): 8 634 ~ 8 639
- [38] Kan SZ, Byun YG, Freiser BS. Formation of Metallacyclic Fullerene C<sub>60</sub> Derivatives via Gas-phase Ion-molecule Reactions [J] J Am Chem Soc, 1995, 117(3): 1 177~ 1 178
- [39] Sun J, Bohme DK. Gas-phase Reactions of Fullerene Cations C<sub>60</sub>(x<sup>+</sup>) (x = 1-3) With Pyrrolidine and Piperidine: Sequential Reactions With C<sub>60</sub>(+ ) [J] Int J Mass Spectrom, 2000, 195: 401~ 409
- [40] Petrie S, Bohme DK. Laboratory Studies of Ion/Molecule Reactions of Fullerenes: Chemical Derivatization of Fullerenes Within Dense Interstellar Clouds and Circumstellar Shells [J] Astrophysical Journal, 2000, 540 (2): 869~ 885