

四硫富瓦烯化合物的 MALDI-TOF 质谱研究

熊少祥 辛 斌 王光辉

(北京质谱中心 中国科学院化学研究所 北京 100080)

有机电荷转移复合物构成了有机固体材料中的一个主要类别^[1], 而基于四硫富瓦烯 (Tetrathiofulvalene) 化合物基本组成的电荷转移复合物^[2], 显示出良好的导电性能, 在信息储存^[3]、有机超导^[4]等领域, 有望得到较佳的应用。四硫富瓦烯化合物的质谱分析虽然有采用快原子轰击 (FAB)、电子轰击 (EI) 等方法的报道, 但存在分子离子峰信号弱, 样品消耗量大, 操作繁琐等缺陷。更为严重的是, 不少四硫富瓦烯化合物因熔点高等因素的影响, 难以在通常条件下电离生成相应的离子, 无法对其进行质谱分析, 因而其结构表征部分无质谱数据的报道。

我们用 MALDI-TOF 对四硫富瓦烯化合物进行质谱分析, 发现 MALDI-TOF 对该类化合物的质谱分析特别有效。在激光照射下, 样品很容易离子化, 生成单电荷奇电子分子离子, 可以非常方便地得到灵敏度高、分辨率好、易于识别和解析的质谱图。为此类化合物的质谱分析提供和建立了一种新的高效分析方法。

1 实验部分

所用仪器为 Bruker 公司的 BIFLEX III 型基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪, 配有氮激光器, 波长 337nm, 采用延时引出 (Delayed extraction) 和反射的工作方式。加速电压 19kV, 反射器电压 20 kV, 延时引出电压 14.5 kV, 延迟时间 50 ns, 正离子分析。质谱图为 10~50 次单次扫描信号的累加结果。

四硫富瓦烯化合物为本所有机固体实验室合成、提纯后的样品。化合物具有图 1a 中的基本结构, 随两端连接原子 S、X 和取代基 R_1 、 R_2 及连接方式等的不同, 形成对称或不对称的化合物, 图 1b、1c、1d 所示为三种具体的四硫富瓦烯化合物。

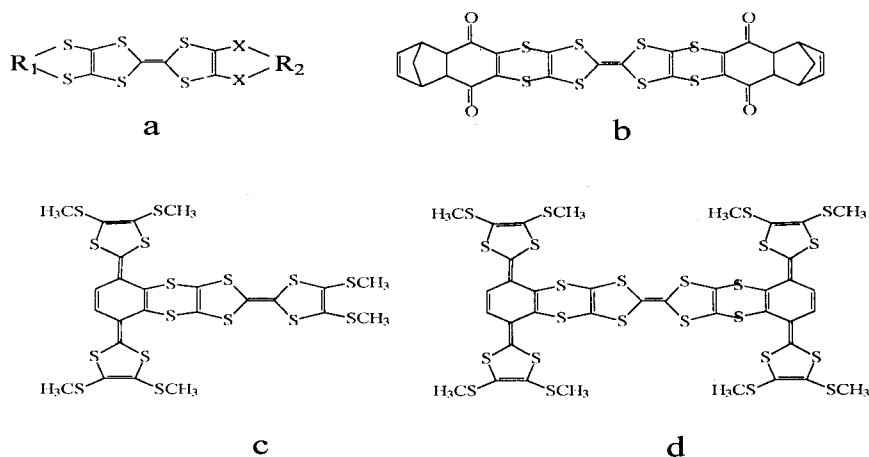


Fig. 1 Schematic diagrams of Tetrathiofulvalene (a) and three compounds (b, c, d)

选用 α -氰基肉桂酸(CCA)或二羟基苯甲酸(DHB)为基质,溶于氯仿中形成饱和溶液。一定量的固体样品溶解于基质溶液,取1 μ l样品溶液,滴加在样品靶上,待溶剂挥发,样品结晶后,送入质谱仪,进行质谱分析。

2 结果与讨论

二十余种四硫富瓦烯化合物的分析结果表明:在MALDI-TOF的质谱分析条件下,该类化合物很容易解吸电离生成单电荷的分子离子 M^+ ,其所需的激光强度较之分析其它类型化合物小。选择适当的仪器操作条件,得到同位素峰之间基线分离的质谱图,分辨率在4000~10000之间。比较样品实测同位素峰形与理论计算同位素峰形的吻合程度,可进一步验证相应质谱峰是否为目标化合物,以及是否混有合成时因还原过量而生成的杂质。选用CCA或DHB做为辅助基质,均可得到很好的质谱分析结果,且基质与化合物的混合比例要求并不严格,在一定的范围内均可。与其它方法相比,MALDI-TOF具有小得多的样品消耗量,样品检测限约为皮克数量级,这对于那些经过艰难合成才得到极少量样品的质谱分析极为有利。

参考文献

- 1 Bryan C D et al., *Nature*, 1993, 365: 821
- 2 Bryce M R. *Chem. Soc. Rev.*, 1991, 20: 355
- 3 Chappell J S et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103: 2442
- 4 Geiser U et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118: 9996

STUDY ON THE MATRIX ASSISTED LASER DESORPTION / IONIZATION TIME OF FLIGHT MASS SPECTROMETRY OF TETRATHIOFULVALENE COMPOUNDS

XIONG Shaoxiang, XIN Bin, WANG Guanghui

(Beijing Mass Spectrometry Center, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences,
Beijing 100080, China)

Matrix assisted laser desorption / ionization time of flight (MALDI-TOF) mass spectrometry was used for the mass identification of tetrathiofulvalene compounds. Under the experimental conditions of MALDI-TOF, the samples could be easily desorpted and ionized into single charge ions, the mass spectra with mono isotope resolution could be obtained. The mass analytical results of twenty-four compounds have shown that for the tetrathiofulvalene compounds MALDI-TOF is more effective, more convenient than other mass spectrometry methods.