



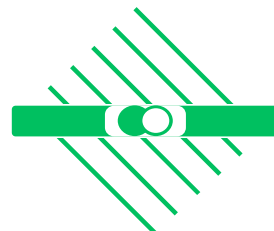
Tieftemperatur FAB-MS von monomeren und dimeren [60]Fullenderivaten

Sabine Giesa^{1,2}, Jürgen H. Gross¹, Rolf Gleiter¹ und Wolfgang Krätschmer²

¹ Organisch-Chemisches-Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg

² Max-Planck-Institut für Kernphysik, Saupfercheckweg 1, 69117 Heidelberg

E-mail: sgiesa@ix.urz.uni-heidelberg.de



Einführung

Während monomere [60]Fullenderivate wie C_{60} oder $C_{60}O_{1,3}$ problemlos mittels FAB-MS in 3-Nitrobenzylalkohol (3-NBA) als Matrix untersucht werden können, stellen [60]Fullerendimere wie z. B. C_{119} [1], C_{120} [2], $C_{120}O_{1,2}$ [3] und $C_{120}OS$ [4] Problemfälle dar. Diese Dimere zeigen extrem geringe Löslichkeit in konventionellen FAB-Matrizes, sodaß sie bisher nicht für FAB-MS zugänglich waren. So stellte bislang MALDI-TOF-MS die einzige MS-Technik für diese Verbindungen dar [1, 3, 4], allerdings mit Einschränkungen bei $C_{120}OS$ [4] und dem relativ instabilen C_{120} [2]. Erst mit Hilfe der Tieftemperatur- (low-temperature, LT) Meßtechnik [5], die selbst den Einsatz von Toluol und anderen leicht flüchtigen Lösungsmitteln als Matrix erlaubt, können FAB-Massenspektren - sogar unter Hochauflösungsbedingungen - erhalten werden. Damit kann z. B. die Summenformel $C_{120}OS$ von den möglichen Isobaren klar unterschieden werden.

Experimentelles

Die LT-FAB-Messungen wurden im negativ-Ionen Modus an einem JEOL JMS-700 Sektorfeldgerät durchgeführt. Die FAB-Gun wurde mit Xe bei 8 mA Emissionsstrom und 6 kV Beschleunigungsspannung betrieben. Die festen Fullerenproben wurden direkt auf dem Probenträger in 2-3 µl 1-Chlor-naphthalin:3-NBA im Verhältnis 10:1 gelöst und durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff abgekühlt. Die Aufnahme der Spektren erfolgte während des Auftauens der Probe, bei einer Ionenquellentemperatur von 40 °C.

Für LR-Messungen ($R = 2000$) wurden für die monomeren [60]Fullerendimere Magnetscans von ca. 12 s pro Cylus im Bereich m/z 100-1000 und für die Dimere im Bereich m/z 600-1800 verwendet.

Die hochauflösten Massenspektren ($R = 5000$) wurden durch Beschleunigungsspannungsscans erhalten. Durch Einsatz einer Dual-target-Schubstange konnte konz. Schwefelsäure, die im negativ-Ionen FAB $[(H_2SO_4)_n HSO_4]^-$ -Cluster bildet, als Referenz verwendet werden (vgl. Abb.). Die Spektren wurden durch Akkumulation von 3-7 Scans erhalten.

LR-LT-FAB-MS

1-Chlor-naphthalin (Cl-Naph) stellt für alle untersuchten Fullerendimere das beste Lösungsmittel dar. Bei der LT-FAB-MS ist der Zusatz von ca. 10% (v/v) 3-NBA, das als Elektronendonator die Ionisation der Fullerene unterstützt, erforderlich. Das Molekül des Analyten läßt sich so über mehrere Minuten beobachten.

Während des Auftauens, sichtbar am Ansteigen des TIC, dampft zunächst hauptsächlich Cl-Naph ab, sodaß mit der Meßdauer die relative Konzentration an 3-NBA steigt. Bei einer hohen relativen Konzentration an Cl-Naph erhält man z. B. den Molpeak von $C_{60}O_2$, m/z 752, bei einem Signal-zu-Rausch Verhältnis (S/N) von 35 mit 45 % relativer Intensität (A). Später (B) besteht die Matrix nahezu aus reinem 3-NBA; damit fällt für das Molekül S/N auf 8 und dessen relative Intensität auf 7 %. Analoges Verhalten wird für alle untersuchten Fullerendimere beobachtet. Die Dimere zeigen allerdings zunehmend stärkere Fragmentierung, bis hin zum völligen Verschwinden des Molpeaks gegen Ende der Messung.

