

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА ПО ФРАГМЕНТНЫМ МАСС-СПЕКТРАМ МАЛДИ

**Б.Л. Мильман¹, Л.Б. Пиотровский¹, Д.Н. Николаев¹,
М.А. Думпис¹, Е.В. Литасова¹, Н.В. Луговкина²**

¹ФГБУ «Научно-исследовательский институт экспериментальной медицины»
СЗО РАМН (ИЭМ)

Россия, 197376, Санкт-Петербург, ул. акад. Павлова, д. 12

bmilman@mail.rcom.ru; bormilman@yandex.ru

²ФГБУН «Институт токсикологии» ФМБА России

Россия, 192019, Санкт-Петербург, ул. Бехтерева, д. 1

Поступила в редакцию 9 апреля 2013 г.,

В статье обсуждаются масс-спектры фуллерена C₆₀ и его шести производных, а именно метано[60]фуллеренкарбоновой кислоты, ее этилового эфира, диэтилового эфира метано[60]фуллерендикарбоновой кислоты и трех изомерных тетраэтиловых эфиров бис-метано[60]фуллерентетракарбоновой кислоты (соединения I-VII соответственно), полученные методом МАЛДИ и МАЛДИ-ЛИФТ (MALDI LIFT-TOF/TOF). Второй из методов впервые использован в масс-спектрометрии фуллеренов. Рассмотрены его перспективы в отношении характеристики и установления структуры этих соединений

Ключевые слова: масс-спектрометрия, МАЛДИ, МАЛДИ-ЛИФТ, производные фуллерена, справочные масс-спектры.

Мильман Борис Львович – доктор химических наук, заведующий лабораторией биомедицинской и фармацевтической масс-спектрометрии ИЭМ.

Область научных интересов: масс-спектрометрия, теория и принципы химической идентификации, анализ проб неизвестного состава, биохимический анализ.

Автор более 90 публикаций.

Пиотровский Левон Борисович – доктор биологических наук, заведующий лабораторией синтеза и нанотехнологий лекарственных веществ ИЭМ.

Область научных интересов: синтез лекарственных веществ, связь химическая структура - биологическая активность, биологические свойства наноструктур углерода.

Автор более 210 публикаций.

Николаев Дмитрий Николаевич – научный сотрудник лаборатории синтеза и нанотехнологий лекарственных веществ ИЭМ.

Область научных интересов: синтез лекарственных веществ, связь химическая структура - биологическая активность, биологические свойства наноструктур углерода.

Автор 12 публикаций.

Думпис Марина Анатольевна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза и нанотехнологий лекарственных веществ ИЭМ.

Область научных интересов: синтез биологически активных веществ, биологические свойства наноструктур углерода.

Автор более 140 публикаций.

Литасова Елена Викторовна – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории синтеза и нанотехнологий лекарственных веществ ИЭМ.

Область научных интересов: синтез биологически активных веществ, биологические свойства наноструктур углерода.

Автор 33 публикаций.

Луговкина Наталья Владимировна – научный сотрудник лаборатории токсикологической химии органических соединений Института токсикологии.

Область научных интересов: подготовка проб для хроматографического и масс-спектрометрического анализа.

Автор 11 публикаций.

Введение

Производные фуллерена представляют собой группу соединений, которые интересны не только теоретически, но и практически, так как постоянно находят новые применения, в частности, в биологии и медицине [1, 2]. Это определяет необходимость постоянного усовершенствования методов их анализа. Масс-спектрометрия оказалась едва ли не наиболее важным методом аналитического определения фуллереновых соединений. Их масс-спектры обычно получают с использованием матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (**МАЛДИ**) [3-7]. Тем не менее, такие спектры могут быть довольно сложными, поскольку во многих случаях содержат пики ионов аналита и матрицы, причем первые могут относиться как к молекулярным ионам или протонированным (катионированным) молекулам аналита, так и их фрагментам и ассоциатам. Поэтому идентификация пиков основных ионов в спектре – молекулярных ионов или протонированных молекул – может быть затруднена. С другой стороны, если в масс-спектре доминируют только указанные пики, этого может быть недостаточно для полноценного структурного анализа (идентификации) определяемых соединений. Характеристичные фрагментные ионы также необходимы.

Аналогичная ситуация имеет место в масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением. В этом методе широко используется тандемное (**МС²**) сочетание масс-анализаторов, которое незаменимо для структурной характеристики аналитов при регистрации спектров фрагментных ионов, образующихся при распаде ионов-предшественников ($[M + H]^+$) в условиях столкновений с газовой мишенью [8]. Получение такого рода характеристичных масс-спектров, содержащих только (а)

пики ионов-предшественников M^{\pm} или $[M \pm H]^{\pm}$ и (б) их фрагментов, было бы также целесообразным в случае масс-спектрометрии МАЛДИ.


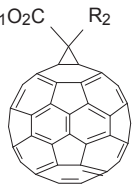
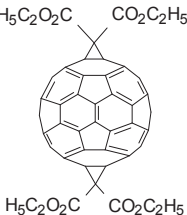
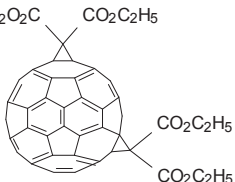
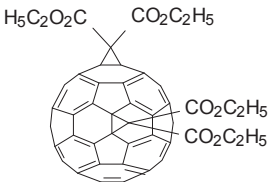
Известны два приборных варианта получения таких характеристичных МАЛДИ масс-спектров фуллеренов. Первый из них реализуется в случае самодельных или коммерческих приборов, объединяющих ионные источники МАЛДИ, ячейки активации столкновениями и различные масс-анализаторы [4, 6, 9]. Во втором случае регистрируют метастабильные ионы (post-source decay), что не очень удобно из-за длительной регистрации спектров и невысокой степени фрагментации [10]. Тем не менее, такие спектры метастабильных ионов получены для некоторых фуллереновых соединений (см. [7] и ссылки в этой статье).

Мы предлагаем использовать новый аппаратный вариант масс-спектрометрии МАЛДИ, так называемую технику ЛИФТ (LIFT) [10], как метод выбора для получения спектров фрагментных ионов фуллеренов и характеристики (идентификации) последних. Указанный способ формирования масс-спектра включает (а) выделение «семейства» иона-предшественника и его фрагментов, образовавшихся при ионизации пробы и последующей фрагментации, и (б) дополнительное ускорение указанных ионов. Эта техника была специально разработана для протеомики [10]. Насколько нам известно, до сих пор ее не применяли в масс-спектрометрии фуллеренов.

В данной статье рассмотрены и кратко обсуждаются масс-спектры МАЛДИ-ЛИФТ фуллерена C_{60} I и его шести производных, метано[60]фуллеренкарбоновой кислоты II, ее этилового эфира III, диэтилового эфира метано[60]фуллерендикарбоновой кислоты IV и трех изомерных тетраэтиловых эфиров бис-метано[60]фуллерентетракарбоновой

Таблица 1

Фуллерен C_{60} , его производные и их условное обозначение в тексте

Формула соединения			
Условное обозначение	I		II: $R_1=R_2=H$ III: $R_1=C_2H_5, R_2=H$ IV: $R_1=C_2H_5, R_2=CO_2C_2H_5$
Формула соединения			
Условное обозначение	V	VI	VII

кислоты (соединения **V-VII** соответственно, табл. 1). Они рассматриваются как модельные соединения, позволяющие оценить возможности идентификации аналитов обсуждаемой группы с использованием указанного метода.

Экспериментальная часть

Фуллерен **I** (чистота 99.7-99.8 % мас.) был получен из компании НеоТекПродакт (Санкт-Петербург). Соединения **II-VII** были синтезированы по известным методикам [11-15]. Эфиры **III-VII** были очищены методом колоночной хроматографии на силикагеле (поры 6 нм, зернение 57-250 мкм (60-250 меш), фирма Acros Organics), элюент – толуол-гексан (объемное соотношение 1 : 1). Чистоту указанных соединений контролировали с помощью тонкослойной хроматографии (**ТСХ**) на пластинках с силикагелем.

При подготовке пробы смешивали 10 мкл раствора каждого из фуллереновых соединений в толуоле (концентрация 0.02 или 0.002 % мас.) с 10 мкл 0.1 % мас. ацетонового раствора матрицы – транс-2-[3-(4-*трет*-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]малононитрила (**DCTB**, фирма Sigma-Aldrich). Не наблюдали заметного различия в результатах (см. ниже) между растворами фуллеренов различной концентрации. Далее аликвоту 0.5 мкл смешанного раствора помещали на одну из мишеней специальной пластины (марка AnchorChip, Bruker Daltonics) для ионизации МАЛДИ и последующего масс-анализа. Использованные ацетон, гексан и толуол были обычной степени чистоты.

Масс-спектры как положительных, так и отрицательных ионов зарегистрированы на приборе UltrafleXtreme MALDI TOF/TOF (Bruker Daltonics). «Простые» спектры МАЛДИ (MALDI-ToF) получали при воздействии УФ-лазера с частотой 1000 Гц и мощностью 10-40 %, при 300-4000 лазерных импульсах, в рефлекторном режиме, в диапазоне масс от 400 до 1200÷5000 Да. Масс-спектры МАЛДИ-ЛИФТ (**MALDI TOF/TOF**) состояли из пиков ионов-предшественников, зарегистрированных при указанных выше условиях, к которым добавляли сигналы фрагментных ионов, появившихся при 500-2500 импульсах, мощности лазера 14-35 %, в диапазоне масс от 40 Da до m/z иона-предшественника. Газ для столкновений не вводили.

Использование указанной матрицы (такие распространенные ее аналоги, как α -циано-4-оксикоричная кислота и 2,5-оксибензойная кислота, были также проверены) и пластины AnchorChip для размещения пробы, со специальными сорбционными полимерными покрытиями в центрах мишеней, было необходимо для получения масс-спектров с интенсивными пиками молекулярных ионов. Матрица DCTB была предложена и охарактеризована ранее (см. [3]). Выбор же стандартных стальных пластин вместо AnchorChip приводил к тому, что смешанный толуольно-ацетоновый раствор (см.

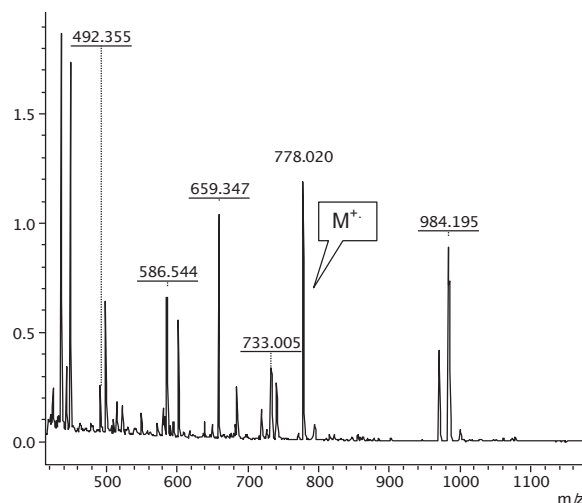
выше) при нанесении на любую точку пластины быстро растекался по значительной ее части и не обеспечивал достаточную концентрацию аналита на отдельных мишенях.

Результаты и обсуждение

Примеры масс-спектров некоторых исследованных соединений приведены на рис. 1-4; спектры всех соединений охарактеризованы в табл. 2.

«Простые» масс-спектры различались по своей сложности (присутствию линий ионов различного вида). В большинстве спектров пики молекулярных ионов были основными; присутствовало также несколько других пиков (рис. 3). Существенное исключение составляли масс-спектры кислоты **II**, особенно в случае положительных ионов, состоящие из большого числа пиков сопоставимой интенсивности (рис. 1). Еще одна характерная черта обычных масс-спектров МАЛДИ многих соединений – не очень хорошая воспроизводимость: при регистрации спектров в различных точках мишени

Интенсивность, услов. ед.



Интенсивность, услов. ед.

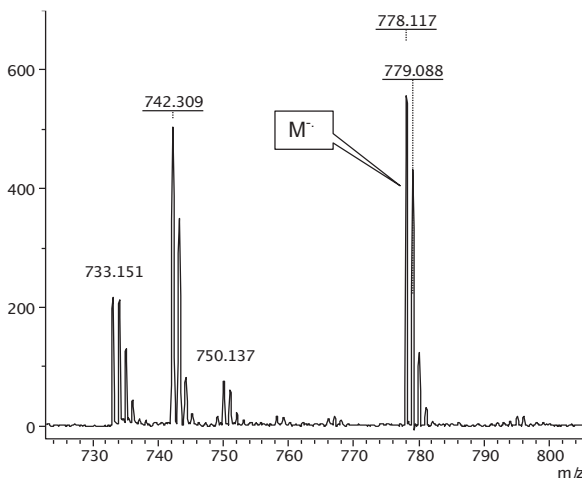


Рис. 1. Масс-спектры МАЛДИ соединения **II**, положительные (верхний спектр) и отрицательные (нижний спектр) ионы

или при использовании различных мишеней в разные дни относительные интенсивности основных пиков могли изменяться в несколько раз.

В литературе [5] описаны «простые» масс-спектры МАЛДИ эфиров нескольких метано [60]-фуллерендикарбоновых кислот, близких по структуре к соединению **IV**. В некоторых матрицах наблюдали доминирование пиков положительных молекулярных ионов, но сочетание сигналов молекулярных заряженных частиц и их фрагментов, по-видимому, представляло собой более распространенную картину для ионов обоих видов [5]. Переменную спектральную картину, зависящую от заряда ионов и типа матрицы, наблюдали в случае изопропильного аналога **IV** [3]. Таким образом, полученные нами данные согласуются с литературными спектрами в том, что единообразия «простых» спектров МАЛДИ не наблюдается.

Напротив, зарегистрированные нами спектры МАЛДИ-ЛИФТ всех производных фуллерена были хорошо воспроизводимы (разброс относительных интенсивностей пиков фрагментов не превышал

0.2-0.3 их величины), однотипны и содержали пик молекулярного иона и серию фрагментных ионов, в большинстве случаев обрывающуюся на молекулярных ионах самого фуллерена C_{60} (рис. 2 и 4, табл. 2). Некоторые пики могли быть небольшими (см. табл. 2). Фрагментация самого фуллеренового каркаса, наблюдаемая только в случае **I**, соответствовала результатам предыдущих исследований [9, 16]. Более легкие фрагментные ионы не давали значительных сигналов, исключая изомерные молекулы **V-VII** (табл. 2). Сходство масс-спектров МАЛДИ и МАЛДИ-ЛИФТ, причем лишь частичное сходство, наблюдали только в случае отрицательных ионов кислоты **II** (рис. 1 и 2, нижние спектры)

Масс-спектры ЛИФТ (табл. 2) характеризуют все структурные особенности соединений **II-VI**, т.е. структуру аддендов, связанных с ядром C_{60} . Сложноэфирные группы отщепляются в виде нейтральных частиц $\cdot CO_2C_2H_5$ и $HCO_2C_2H_5$. Соответствующие реакции не обязательно являются одностадийными. Может происходить элиминиро-

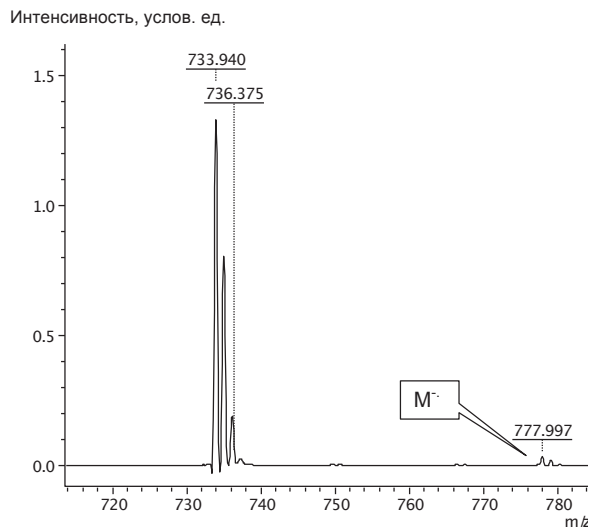
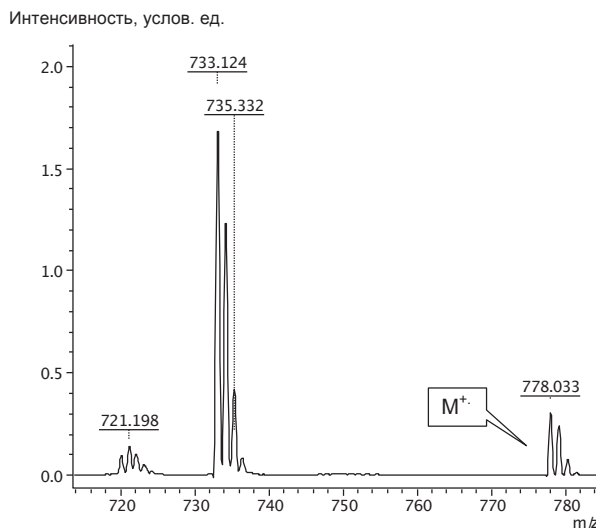


Рис. 2. Масс-спектры МАЛДИ-ЛИФТ соединения **II**, положительные (верхний спектр) и отрицательные (нижний спектр) ионы

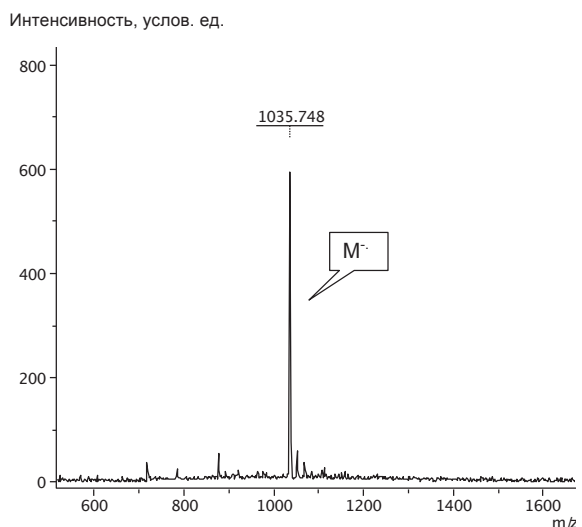
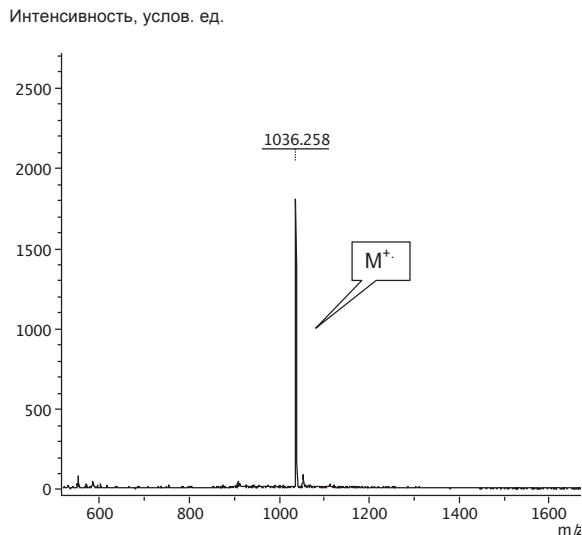


Рис. 3. Масс-спектры МАЛДИ соединения **V**, положительные (верхний спектр) и отрицательные (нижний спектр) ионы

Таблица 2

Масс-спектры МАЛДИ-ЛИФТ, основные ионы ^a

Соединение	Мощность лазера, %	m/z (состав иона), %	
		Положительные ионы (+)	Отрицательные ионы (-)
I	+ 40 и 56 - 29 и 38	720 (M ⁺) 696 ([M-C ₂ J ⁺), 100 % 672 ([M-C ₄ J ⁺), 6 %	720 (M ⁻) ^b 696 ([M-C ₂ J ⁻), малый пик
II	+ 20 и 28 - 10 и 14	778 (M ⁺) 733 ([M-CO ₂ HJ ⁺) ^в , 100 % 720 ([M-CHCO ₂ HJ ⁺) ^г , 6 %	778 (M ⁻) 733 ([M-CO ₂ HJ ⁻) ^в , 100 %
III	+ 15 и 21 - 15 и 21	806 (M ⁺) 778 ([M-C ₂ H ₄ J ⁺), 100 % 734 ([M-C ₂ H ₄ -CO ₂ J ⁺) ^д , 40 % 733 ([M-CO ₂ C ₂ H ₅ J ⁺) ^в , 40 % 720 ([M-CHCO ₂ C ₂ H ₅ J ⁺) ^г , 5 %	806 (M ⁻) 762 ([M-CO ₂ J ⁻), 10 % 733 ([M-CO ₂ C ₂ H ₅ J ⁻) ^в , 100 % 720 ([M-CHCO ₂ C ₂ H ₅ J ⁻) ^г , 20 %
IV	+ 28 и 39 - 25 и 36	878 (M ⁺) 804 ([M-HCO ₂ C ₂ H ₅ J ⁺), 70 % 778 ([M-2C ₂ H ₄ -CO ₂ J ⁺), 5 % 764 (?), 17 % 760 ([M-HCO ₂ C ₂ H ₅ -CO ₂ J ⁺), 42 % 734 ([M-2C ₂ H ₄ -2CO ₂ J ⁺) ^д , 8 % 733 ([M-C ₂ H ₄ -CO ₂ -CO ₂ C ₂ H ₅ J ⁺) ^{в,д} , 9 % 732 ([M-2CO ₂ C ₂ H ₅ J ⁺), 12 % 720 ([M-C(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂ J ⁺) ^г , 100 %	878 (M ⁻) 834 ([M-CO ₂ J ⁻), 2 % 805 ([M-CO ₂ C ₂ H ₅ J ⁻), 30 % 765 (?), 9 % 761 ([M-CO ₂ C ₂ H ₅ -CO ₂ J ⁻) ^д , 22 % 760 ([M-HCO ₂ C ₂ H ₅ -CO ₂ J ⁻), 17 % 733 ([M-C ₂ H ₄ -CO ₂ -CO ₂ C ₂ H ₅ J ⁻) ^в , 13 % 720 ([M-C(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂ J ⁻) ^г , 100 %
V-VII	+ 20 и 28 - 20 и 28	1036 (M ⁺) 991 ([M-CO ₂ HJ ⁺), 10-21 % 962 ([M-HCO ₂ C ₂ H ₅ J ⁺), 70-72 % 935 ([M-C ₂ H ₄ -CO ₂ C ₂ H ₅ J ⁺), 4-5 % 918 ([M-CO ₂ -HCO ₂ C ₂ H ₅ J ⁺), 5 % 891 ([M-C ₂ H ₄ -CO ₂ -CO ₂ C ₂ H ₅ J ⁺), 7-9 % 888 ([M-2HCO ₂ C ₂ H ₅ J ⁺), 5 % 878 ([M-C(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂ J ⁺), 100 % 804 ([M-C(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂ -HCO ₂ C ₂ H ₅ J ⁺), 7-8 % 748 ([M-4C ₂ H ₄ -4CO ₂ J ⁺), 8-10 % 733 ([M-C(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂ -C ₂ H ₄ -CO ₂ -CO ₂ C ₂ H ₅ J ⁺) ^в , 4 % 720 ([M-2C(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂ J ⁺) ^г , 77-80 %	1036 (M ⁻) 963 ([M-CO ₂ C ₂ H ₅ J ⁻), 5-9 % 919 ([M-CO ₂ -CO ₂ C ₂ H ₅ J ⁻), 2-3 % 878 ([M-C(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂ J ⁻), 23-38 % 758 (?), 10-16% 720 ([M-2C(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂ J ⁻) ^г , 100 % 112 ([C ₆ H ₈ O ₂ J ⁻), 5-6 %

Примечания: ^a - указаны заряд ионов (+ и -) и мощность лазера при регистрации пиков ионов-предшественников и их фрагментов, соответственно. Приведены типичные значения основных интенсивностей пиков (соединения I-IV) или интервалы их изменений (соединения V-VII). В случае фуллеренов V-VII понижение мощности лазера до 15 и 21 %, соответственно, немного изменяет относительные интенсивности пиков в спектрах этих соединений (в среднем не более чем на 1/10 величины), но в одинаковой степени; следовательно, возможности различения этих соединений по масс-спектрам не улучшаются; ^b - незначительная фрагментация в этих экспериментальных условиях; ^в - C₆₀CH[±]; ^г - C₆₀[±]; ^д - с поправкой на интенсивность изотопного пика иона с массой на единицу меньше.

вание фрагментов сложноэфирных групп (CO₂ и C₂H₄) по отдельности. Присутствие геминальных карбоксиэтильных групп в эфирах **IV-VII** отражается в образовании заряженных фрагментов состава [M-C(CO₂C₂H₅)₂J[±]. Мы не обнаружили значимых различий (за пределами указанного разброса интенсивностей пиков) между масс-спектрами региоизомеров **V-VII**. Вероятно, при распаде их молекулярных ионов образуется общий интермедиат, приводящий к сходной картине фрагментации. Впрочем, проблема различения изомеров является общей для масс-спектрометрии [17].

Существует достаточно отчетливое различие между спектрами МАЛДИ-ЛИФТ положительных и отрицательных ионов (см. табл. 2). Наблюдается большее разнообразие состава положительных фрагментных ионов, если учитывать интенсивные или относительно интенсивные пики. Это относится, например, к фрагментам, образующимся при отщеплении молекул этилена (см. табл. 2). В обоих случаях доминируют нечетноэлектронные ионы (ион-радикалы), особенно в случае положительных ионов: в среднем, на них приходится приблизительно 3/4 полного ионного тока. Раз-

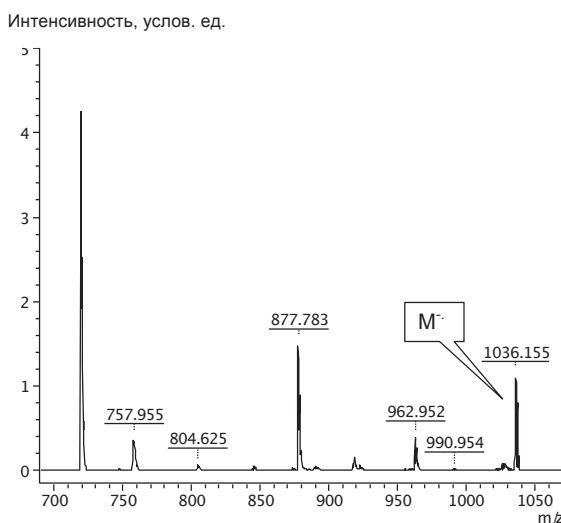
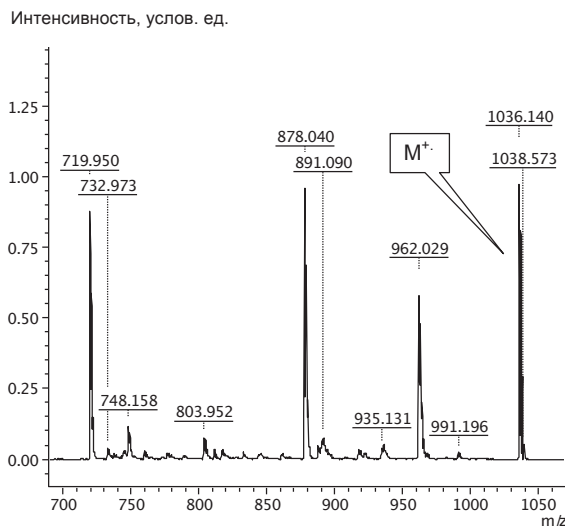


Рис. 4. Масс-спектры МАЛДИ-ЛИФТ соединения **V**, положительные (верхний спектр) и отрицательные (нижний спектр) ионы

личные характеристики спектров положительных и отрицательных ионов фуллеренов отмечены в литературе [7].

В целом, масс-спектры МАЛДИ-ЛИФТ характеризуют молекулы производных фуллерена достаточно полно. Такие спектры можно рассматривать как справочные данные, привлекаемые для цели идентификации. Справочными спектрами постоянно пополняются различные масс-спектральные библиотеки [8].

Заключение

Продемонстрировано, что масс-спектрометрия МАЛДИ-ЛИФТ, известная своей эффективностью в протеомике, обеспечивает однотипные фрагментные спектры производных фуллерена, что подходит для их характеристики и установления структуры. Ограничения этого метода заключаются в том, что (а) требуется образование молекулярных или аналогичных им ионов и (б) перспективы дифференциации изомерных структур не выглядят

отчетливыми. Рассматриваемый метод, примененный в масс-спектрометрии фуллеренов впервые, подходит для создания справочных библиотек tandemных масс-спектров в случае этих и других соединений, где обычно используемая техника, связанная с электроспреем, не подходит вследствие низкой растворимости аналитов.

Благодарности. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ЕС по 7-ой рамочной программе (Seventh framework programme, FP7), проект RN 269138. Авторы благодарны канд. биол. наук А.С. Рождественской за помощь в проведении эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пиотровский Л.Б., Киселев О.И. Фуллерены в биологии. СПб.: Росток, 2006. 336 с.
2. Функциональные производные фуллеренов: методы синтеза и перспективы использования в органической электронике и биомедицине / П.А. Трошин и [др.]. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2010. 340 с.
3. Matrix-assisted laser desorption/ionization of amphiphilic fullerene derivatives / T. Brown et al. // Int. J. Mass Spectrom. 2001. V. 210-211. P. 249-263.
4. MALDI-Fourier transform mass spectrometric and theoretical studies of donor-acceptor and donor-bridge-acceptor fullerenes / V.E. Frankevich et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 1036-1042.
5. Analysis of three different types of fullerene derivatives by laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry with new matrices / L. Zhou et al. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2005. V. 19. P. 3523-3530.
6. LDI and ESI MS as well as low energy CID of a self-assembling nanorod-forming fullerene derivative / J. Rechthaler et al. // J. Mass Spectrom. 2011. V. 46. P. 1108-1114.
7. Markov V.Y., Borschevsky A.Y., Sidorov L.N. MALDI mass spectrometry of fullerene derivatives // Int. J. Mass Spectrom. 2012. V. 325-327. P. 100-112.
8. Milman B.L. Chemical identification and its quality assurance. Berlin: Springer, 2011. 281 p.
9. Cordero M.M., Cornish T.J., Cotter R.J. Matrix-assisted laser desorption/ionization tandem reflectron time-of-flight mass spectrometry of fullerenes // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 1996. V. 7. P. 590-597.
10. A novel MALDI LIFT-TOF/TOF mass spectrometer for proteomics / A. Holle et al. // Anal. Bioanal. Chem. 2003. V. 376. P. 952-965.
11. Bingel C. Cyclopropanierung von Fullerenen // Chem. Ber. 1993. V. 126. P. 1957-1959.
12. Hirsch A., Lamparth I., Karfunkel H.R. Fullerene chemistry in three dimensions: isolation of seven regioisomeric bisadducts and chiral trisadducts of C₆₀ and di(ethoxy-carbonyl)methylene // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994. V. 33. P. 437-438.

13. Lamparth I., Hirsch A. Water-soluble malonic acid derivatives of C₆₀ with a defined three-dimensional structure // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994. V. 14. P. 1727-1728.
14. A superior synthesis of [6,6]-methanofullerenes: The reaction of sulfonium ylides with C₆₀ / Y. Wang et al. // Tetrahedron Lett. 1995. V. 36. P. 6843-6846.
15. Tada T., Ishida Y., Saigo K. Synthesis and reactions of 2,2-[60] fullerenoalkanoyl chlorides // J. Org. Chem. 2006. V. 71. P. 1633-1639.
16. Ilchenko S., Cotter R.J. Collision energetics in a tandem time-of-flight (TOF/TOF) mass spectrometer with a curved-field reflectron // Int. J. Mass Spectrom. 2007. V. 265. P. 372-381.
17. McLafferty F.W., Turecek F. Interpretation of Mass Spectra. Sausalito: University Science Books. 1993, 371 p.

CHARACTERIZATION OF FULLERENE DERIVATIVES BY MALDI FRAGMENT MASS SPECTRA

B.L. Milman¹, L.B. Piotrovsky¹, D.N. Nikolaev¹, M.A. Dumpis¹, E.V. Litasova¹, N.V. Lugovkina²

¹*Institute of Experimental Medicine
12 akad. Pavlov str., 197376, Saint Petersburg, Russia
bmilman@mail.rcom.ru; bormilman@yandex.ru*

²*Institute of Toxicology,
1 Bekhterev str., 192019, Saint Petersburg, Russia*

MALDI and MALDI LIFT-TOF/TOF mass spectra of fullerene C₆₀ and five its derivatives, methano[60]fullerene carboxylic acid, its ethyl ester, diethyl methano[60]fullerene dicarboxylate, and two isomeric tetraethyl bis-methano[60]fullerene tetracarboxylates (compounds **I-VII**, respectively) as model analytes were recorded and discussed. The technique of MALDI LIFT used in mass spectrometry of fullerenes for the first time is proposed for their characterization, structure elucidation, and non-target screening.

Keywords: mass spectrometry, MALDI, LIFT-TOF/TOF mass spectra, fullerene derivative, reference mass spectra