

大碳笼富勒烯 $D_{3d}(3)$ - C_{96} 的质谱研究

邱雅娜¹,李燕丽¹,孙丹燕¹,马海迪¹,刘子阳¹,杨华¹,俞梅兰²

(1. 中国计量大学材料科学与工程学院,杭州 310018;2. 浙江理工大学生命科学学院,杭州 310018)

摘 要: 通过基质辅助激光解吸电离质谱(MALDI-MS)、激光解吸离子化质谱(LDI-MS)和碰撞诱导解离串联质谱(CID-MS/MS)分析大碳笼富勒烯 $D_{3d}(3)$ - C_{96} 的电离特征和分子离子的碎裂、内嵌加和反应行为,并利用 MALDI 和 LDI 对大碳笼富勒烯 $D_{3d}(3)$ - C_{96} 的分析分别采用软电离和硬电离方法。结果表明:在 LDI 方法中,随着激光强度增加, $D_{3d}(3)$ - C_{96} 失去 C_2 单元的系列碎片离子中, C_{92}^+ 、 C_{88}^+ 、 C_{82}^+ 、 C_{70}^+ 等碎片离子表现出“魔数”现象;在 CID-MS/MS 方法中,不仅观察到 $D_{3d}(3)$ - C_{96}^+ 连续失去 C_2 单元形成一系列碎片离子,而且还观察到该大碳笼富勒烯离子经碰撞将氦(He)内嵌入其碳笼内,进而再断裂成相应的碎片离子。

关键词: 质谱;富勒烯; C_{96} ;碰撞诱导解离;氦

中图分类号: TS195.644

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)07-0491-07

0 引 言

富勒烯家族包括大量的成员,其结构和性能表现出非常大的多样性。已有研究表明,富勒烯的几何对称性涵盖从高度对称的 I_h - C_{60} 到最低对称性的 $C_1(30)$ - $C_{90}^{[1-3]}$ 。富勒烯的不同对称性结构可能产生奇特的物理化学性质,近年来科学家们利用密度泛函方法对一系列高对称性(I_h)的大碳笼(C_{180} 、 C_{240} 、 C_{320} 和 C_{540})进行系统的计算模拟^[4]。目前,实验上利用 X 射线单晶衍射分析鉴定出多种具有较高对称性大碳笼富勒烯,如 $D_{5h}(1)$ - C_{90} 、 $C_s(16)$ - C_{86} 、 $C_2(17)$ - C_{86} 、 $D_{3d}(3)$ - C_{96} 和 $C_2(181)$ - C_{96} 等^[5-7],也鉴定出一些没有对称性的大碳笼富勒烯,如 $C_1(30)$ - C_{90} 和 $C_1(32)$ - $C_{90}^{[3]}$ 。以上研究极大地丰富了富勒烯家族成员,为富勒烯的性能研究提供结构上的基础信息。

质谱学方法是研究富勒烯的一种重要的表征手段, C_{60} 和 C_{70} 富勒烯最早就是通过质谱学方法在质谱仪器上发现的^[8]。利用碰撞诱导解离技术,Foltin

等^[9]研究 C_{60}^+ 的气相碎裂行为,Rohmund 等^[10]分析 $Li@C_{60}^+$ 的气相碎裂行为,他们都观察到富勒烯碳笼失去系列 C_2 单元的反应过程;Dunk 等^[11]利用质谱数据对金属富勒烯的生成机理进行系统的研究;Ehich 等^[12]研究 C_{60}^+/C_{70}^+ 的电荷转移反应行为;Hettich 等^[13]研究 $M@C_{60}^+$ 与含氧化合物的气相反应行为,分析 $M@C_{60}$ 金属富勒烯的空气敏感特性。此外,研究者还利用碰撞反应和激光高温蒸发,在质谱仪中进行多种内嵌富勒烯的合成研究^[14-16]。在质谱仪器中的高能碰撞条件下,富勒烯离子 C_{60}^+ 和 C_{70}^+ 等能够将非活性的 He、Ne 和 Ar 等稀有气体嵌入碳笼之中,为内嵌富勒烯的合成提供新的途径^[17-19]。

C_{96} 作为特大空心富勒烯,满足“独立五边形规则”(Isolated pentagon rule, IPR)的异构体多达 187 个^[2],目前科学家们已对 C_{96} 进行大量的理论计算研究,获得各异构体相对的热力学稳定性和动力学稳定性^[20-21];近年来已分离出多种异构体,并进行光谱、核磁以及单晶结构表征,已成功鉴定出 2 个异构体 $D_{3d}(3)$ - C_{96} 和 $C_2(181)$ - C_{96} 的结构, $D_{3d}(3)$ - C_{96}

收稿日期:2017-11-08 网络出版日期:2018-05-12

基金项目:国家自然科学基金项目(11274283,21405140);浙江省科技厅项目(2013C24017);浙江省自然科学基金项目(LR12B01001);浙江理工大学科研启动基金(15042089-Y);浙江省大学生科研创新活动计划资助项目(2014R409008)

作者简介:邱雅娜(1995-),女,浙江绍兴人,本科生,主要从事富勒烯合成分离及结构方面的研究。

通信作者:俞梅兰,E-mail:meilanyu@zstu.edu.cn

相对丰度较高,为主要异构体,具有较高的对称性,属于 D_{3d} 点群^[7,22]。

本文利用基质辅助激光解吸电离(Matrix assisted laser desorption ionization, MALDI)、激光解吸电离(Laser desorption ionization, LDI)以及串联质谱(Tandom mass spectrometry, MS/MS)等方法,分析 $D_{3d}(3)$ - C_{96} 的离子化、气相碎裂行为,以及 C_{96}^+ 及其碎片离子捕获稀有气体 He 生成内嵌富勒烯的行为。

1 实验

1.1 材料与主要试剂

$D_{3d}(3)$ - C_{96} 异构体纯样品系本实验室通过电弧炉放电技术合成,多步高效液相色谱分离得到,利用质谱分析检验其纯度为 99% 以上。质谱表征所使用基质为 2,5-二羟基苯甲酸(CAS:490-79-9)、3,5-二甲氧基-4-羟基肉桂酸(CAS:530-59-6)、 α -氰基-4-羟基肉桂酸(CAS:28166-41-8)等,均采购自 Sigma 公司;氯苯分析纯和二氯苯等色谱纯分析试剂购自阿拉丁公司。

1.2 主要仪器和实验条件

Bruker solarix(12T US+ultrashield plus)质谱仪(德国,布鲁克公司);Bruker ultraflex extreme 质谱仪器(德国,布鲁克公司);氮激光激发器,激发波长为 355 nm,激光的能量分别为最大激光能量的 5%、20%、40%、60%和 80%。

2 结果与讨论

2.1 $D_{3d}(3)$ - C_{96} 的结构

图 1 为由单晶衍射解析得到的 $D_{3d}(3)$ - C_{96} 结构^[7]。图 1(a)为平行于 C_3 轴方向投影,图 1(b)为垂直于 C_3 轴的投影。由图 1(a)~(b)可见, $D_{3d}(3)$ - C_{96} 具有椭圆形的纳米管式结构,具有很高的对称性,其对称元素包括 1 个通过上下两端的六边形中心连线的 C_3 轴、3 个垂直于该 C_3 轴的 3 个 C_2 轴以及 3 个包含 C_3 且平分 3 个 C_2 轴的对称面。图 1(b)表明: $D_{3d}(3)$ - C_{96} 的两个端帽的结构与 C_{60} 的半球相似,顶端为六边形。根据实验测定和理论计算,这两个六边形的距离约 10 nm,远远大于 C_{60} 结构中相对应的距离。两个端帽中间的部分具有纳米管的结构,相似于扶手椅结构,与先前鉴定的 $D_{5h}(1)$ - C_{90} 的结构类似^[3],但前者纳米管直径较大,曲率小,因此,从几何结构上更加平坦^[5]。 $D_{3d}(3)$ - C_{96} 平坦的纳米管形状,使其与非极性平面结构的色谱分离固定相键

合功能团之间有更强的 π 共轭相互的作用,与实验上观察到 $D_{3d}(3)$ - C_{96} 在固定相为硅胶键合苄基功能团的 Buckyprep 色谱柱上保留时间较长的现象相一致。

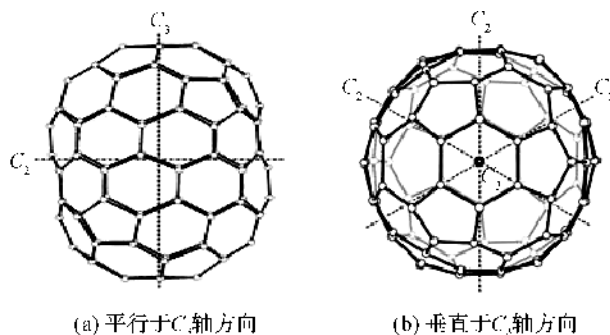


图 1 $D_{3d}(3)$ - C_{96} 结构图

2.2 $D_{3d}(3)$ - C_{96} 的 MALDI 和 LDI 质谱

基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(Matrix assisted laser desorption/ionization mass spectrometry, MALDI-TOF-MS)作为一种快速发展的软电离质谱技术,对难挥发性物质尤其是生物大分子和聚合物大分子的分析显示出强大的能力^[23-26]。富勒烯、内嵌富勒烯及其衍生物是分子量较大的有机化合物,MALDI-TOF-MS 对它们的分子量表征也是十分有效的^[27]。本实验选择 2,5-二羟基苯甲酸(DHB)、3,5-二甲氧基-4-羟基肉桂酸(SA)和 α -氰基-4-羟基肉桂酸(CHCA)三种常用的基质对 C_{96} 的主异构体 $D_{3d}(3)$ - C_{96} 进行质谱表征研究,发现三种不同的基质对 $D_{3d}(3)$ - C_{96} 的 MALDI-TOF-MS 质谱分析给出相似的结果。图 2 为 2,5-二羟基苯甲酸(DHB)作为基质所得到的 MALDI-TOF-MS 图,结果表明:在 m/z 500~1300 之间,仅有一个非常强的质谱峰,在 m/z 600 以下有少量强度很弱的质谱峰,可能是富勒烯样品在分离纯化过程中引入的少量有机杂质。从质谱峰强度计算,并结合色谱分析结果,可知富勒烯样品 $D_{3d}(3)$ - C_{96} 的纯度在 99% 以上。

同时,在图 2 还对比了 C_{96} 分子离子峰实际测得的同位素峰和理论模拟得到的 C_{96} 分子离子峰的同位素分布展开图, m/z 1152、1153、1154 和 1155 的质谱峰分别对应于 $[^{12}C_{96}]^+$ 、 $[^{12}C_{95}^{13}C_1]^+$ 、 $[^{12}C_{94}^{13}C_2]^+$ 和 $[^{12}C_{93}^{13}C_3]^+$,质谱测定的和理论模拟得到的 C_{96} 分子离子质谱峰峰型、峰位及和理论计算得到的质谱峰的分布重合,进一步印证实验结果的可靠性。此外,在图 2 中未出现 $D_{3d}(3)$ - C_{96} 在电离过程碎裂产生的碎片峰,表明对于大碳笼富勒烯的分析,MALDI 为一种软电离方法,它通过将 $D_{3d}(3)$ - C_{96} 分子与过量

基质重构形成参杂基质的共结晶物,当脉冲激光对晶体表面的连续照射快速地使样品过热,作为激光能量强吸收体的基体受到电子激发或振动激发作用的直接结果,协同过热基质与其夹带的分析物被引导到的真空中,这有助于分析物分子气相化的非破坏性转变。本文选用的三种基质均含有苯环结构,基质分子优先吸收紫外激光的能量,显示对紫外光强吸收能力,并将其能量传递给单分子分散态的富勒烯分子,并帮助其解吸附和离子化,从而营造一种软电离的过程。

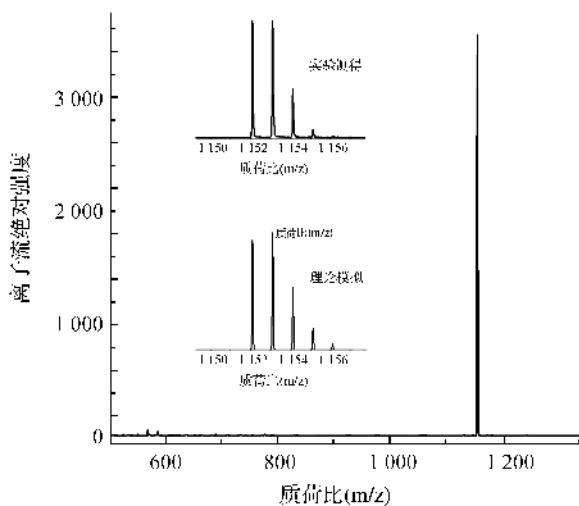
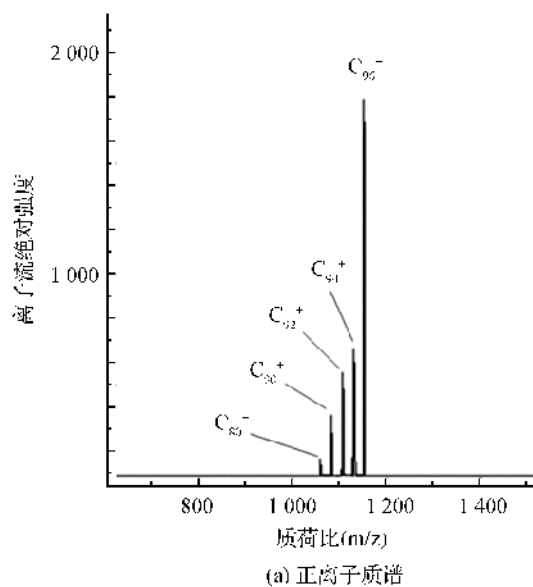


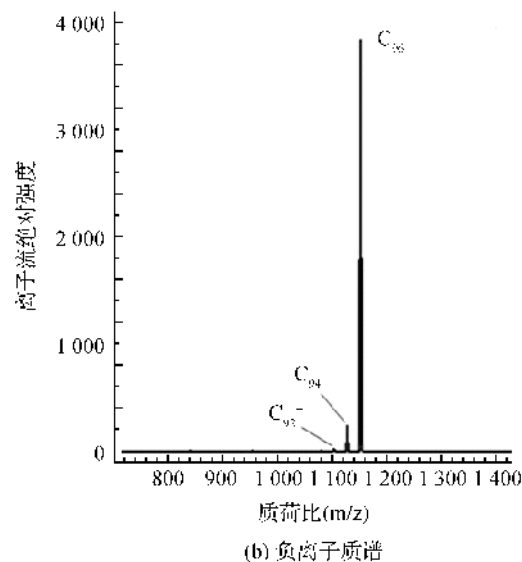
图2 $D_{3d}(3)-C_{96}$ 在MALDI模式下的正离子质谱图

富勒烯的球笼结构使其成为一种特殊的曲面共轭体系,具有吸收紫外光的能力^[28]。利用该特性,对于富勒烯或内嵌富勒烯的质谱分析,可以采用更为直接的激光解吸电离(Laser desorption ionization, LDI)方法。图3为 $D_{3d}(3)-C_{96}$ 的LDI-TOF-MS图,图3(a)为正离子模式,图3(b)为负离子模式。由图3可见,在LDI方法下,无论是正离子质谱还是负离子质谱除了 $D_{3d}(3)-C_{96}$ 富勒烯的分子离子外,还出现一系列失去 C_2 单元的碎片离子质谱峰。以上结果表明,富勒烯碳笼直接吸收激光能量解吸附并离子化过程中相对于MALDI吸收过剩的能量,促使富勒烯分子离子发生分解反应。因此,LDI方法在富勒烯的质谱分析中,相对于MALDI方法,可认为是一种硬电离的方法。对比正、负离子模式的质谱可以发现,正离子质谱中碎片峰的数目更多,离子强度更大,这表明在LDI电离过程中,激光能量相同的情况下, $D_{3d}(3)-C_{96}$ 负离子比正离子更加稳定。从实验结果和理论计算可得知, C_{60} 、 C_{70} 及其衍生物经常表现为较显著的电子接受特性,所以经常用作优异的电子受体材料,作为富勒烯家族一员的 $D_{3d}(3)-C_{96}$

也表现出相似的接受和给出电子性质,理论计算结果支持这一论断^[20]。 $D_{3d}(3)-C_{96}$ 在LDI过程中,既可以接受电子变成负离子,失去电子变成正离子,图3表明 $D_{3d}(3)-C_{96}$ 离子的强度4000,大于 $D_{3d}(3)-C_{96}^+$ 的2000,表明 $D_{3d}(3)-C_{96}$ 更易于接受电子形成负离子,与 C_{60} 和 C_{70} 等小富勒烯的表现出相似的性质。 $D_{3d}(3)-C_{96}$ 的LDI质谱,正碎片离子相对强度高于负离子强度,这是由于 $D_{3d}(3)-C_{96}$ 难于电离成正离子,在电离成正离子时需要吸收更高的能量,使分子离子内能增高,更易于发生断裂反应所致。



(a) 正离子质谱



(b) 负离子质谱

图3 $D_{3d}(3)-C_{96}$ 在LDI模式下的质谱图

不同激光能量下的 $D_{3d}(3)-C_{96}$ 在LDI正离子模式下的碎裂行为进一步得到验证^[29]。图4为不同激光能量下 $D_{3d}(3)-C_{96}$ 在LDI模式下的正离子质谱图,随着激光强度的增大,总离子流强度逐渐增大,表明电效率与激光强度有正相关性;从分子离子

$D_{3d}(3)-C_{96}^+$ 失去系列 C_2 单元形成不同碳数的碎片离子峰,并且随着激光强度的加大,不仅碎片离子峰的相对强度依次增大,而且有更多数目的碎片离子峰出现;当激光强度为 60% 时,出现明显的 C_{60}^+ 和 C_{70}^+ 离子峰生成;当激光强度为 80% 时, C_{60}^+ 和 C_{70}^+ 离子强度超过其相近的碎片离子峰。因此 C_{60} 和 C_{70}

在由 $D_{3d}(3)-C_{96}^+$ 失去系列 C_2 单元的碎片峰中处于“魔数”位置。以上结果表明, C_{60} 和 C_{70} 两个富勒烯碳笼具有特殊的稳定性,这一结论早已经大量实验和理论计算所证实^[8]。 C_{96}^+ 也表出一定程度的“魔数”性质,与早期实验分离获得的 4 个 C_{92} 异构体情况相符^[30]。

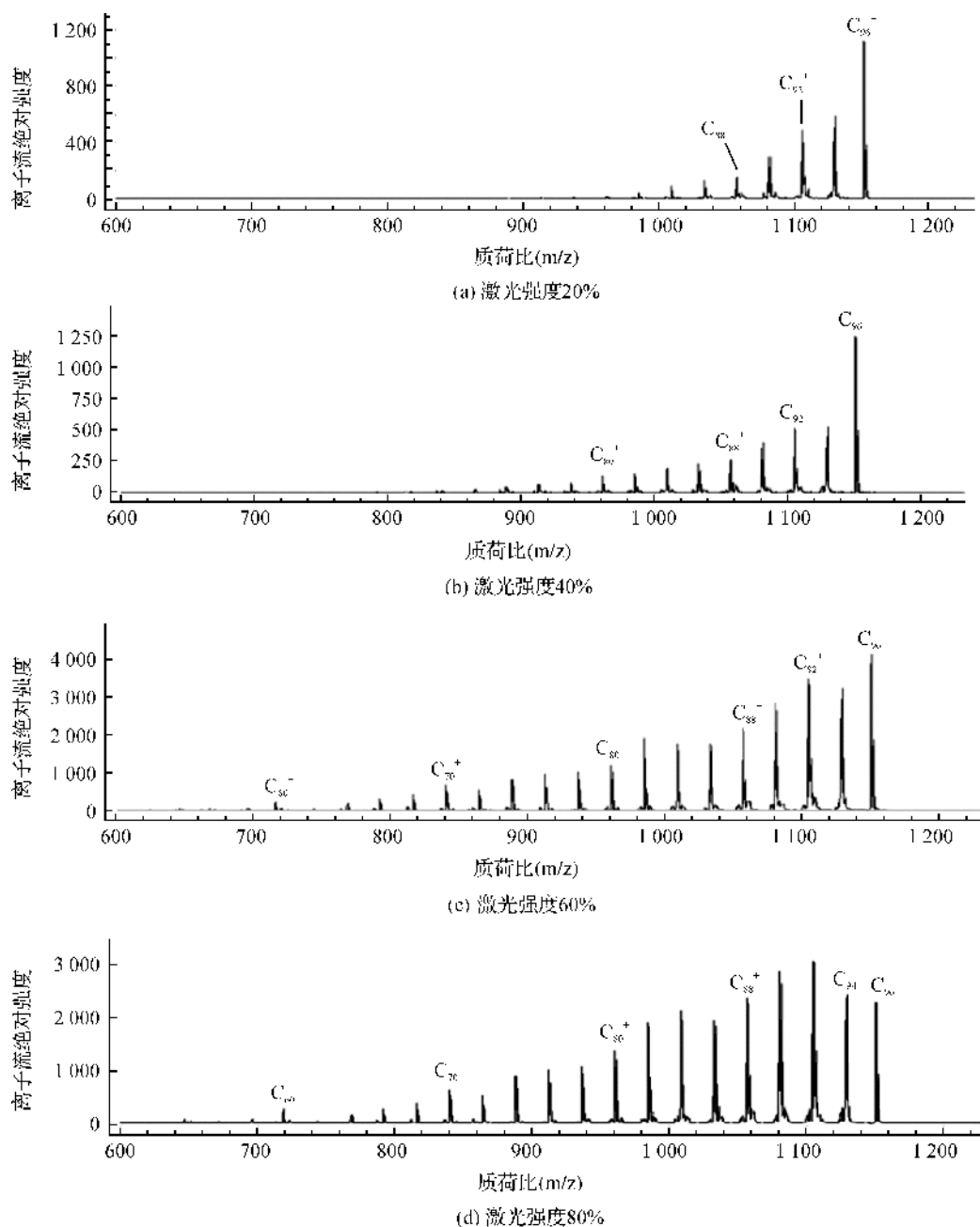


图4 $D_{3d}(3)-C_{96}$ 在 LDI 模式下正离子质谱图

2.3 $D_{3d}(3)-C_{96}$ 的碰撞诱导解离串联质谱

碰撞诱导解离(Collision-induced dissociation, CID)是一种可适用于多种质谱仪器的电离方法,该技术可给出待研究离子一系列结构上有价值的碎片离子信息^[31]。通过高速运动的待研究离子与静止

气体经过弹性或非弹性碰撞,将动能转化为被研究离子的内能,进一步发生离子碎裂反应生成相应的碎片离子^[32],或者待研究离子与静止气体发生缔合反应,生成气相离子-分子反应的加合物^[33]。 $D_{3d}(3)-C_{96}$ 在正离子模式下 CID-MS/MS 的质谱行为的结果如

图 5 所示。从图 5 中可得 $D_{3d}(3)-C_{96}^+$ 作为母离子, 通过与 He 的碰撞, 产生一系列失去 C_2 单元的质谱峰, 并且随着失去 C_2 单元数目的增大, 对应碎片离子峰强度依次减弱。这一现象与 C_{60} 和 C_{70} 等小碳笼富勒烯的 CID-MS/MS 的结果有同样的特征^[9,12]。相对于后者, $D_{3d}(3)-C_{96}^+$ 的碎片离子峰强度略大, 表明大碳笼富勒烯更容易发生碎裂反应。可能是在碰撞过程中有更多的动能转换为内能的效率, 以及大碳笼中多种不同结合强度的碳碳键中的弱键更容易断裂这两个因素共同作用而导致。从图 5 中还可得出, 碎片离子包括母离子 $D_{3d}(3)-C_{96}^+$ 分子离子峰紧邻位置出现系列峰。谱图上对应于 $[^{12}C_{2n-4}C_4]^+$ ($n=43\sim48$) 及其高 m/z 紧邻的峰强度明显高于按 C_{2n}^+ 离子的碳同位素计算的强度, 其强度偏高的质谱峰是由于部分 C_{2n}^+ 母离子及碎片离子结构中碳笼内部嵌入 He 原子生成 $[He@C_{2n}]^+$ 所致。即在 CID-MS/MS 模式碰撞中, 不仅发生母离子丢失系列 C_2 单元的碎裂反应, 同时也发生母离子将 He 原子内嵌加和的反应, 并且该内嵌加和离子进一步发生失去 C_2 单元的碎裂反应^[33-34], 目前尚无文献报道在质谱研究中观察到大碳笼与惰性气体原子 He 的内嵌加和反应。

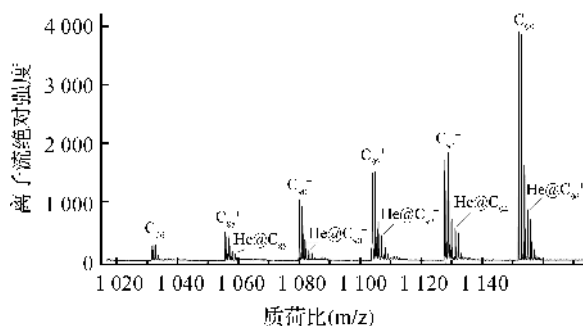


图 5 $D_{3d}(3)-C_{96}$ 在 LDI 正离子模式下 MS/MS 图

3 结 论

本文利用不同质谱电离方法对大碳笼富勒烯的质谱气相电离特征和分子离子的碎裂行为进行研究, 结果显示: 对大碳笼富勒烯 $D_{3d}(3)-C_{96}$ 而言, MALDI-MS 是一种软电离方法, 而 LDI-MS 相对属于硬电离, 其结果可归纳为:

a) 在 MALDI-MS 质谱数据采集中选择合适的基质可以促进电荷转移而有利于样品分子的电离, 该方法通常会使 $[M+X]^+$ 型的阳离子转化成完整的准分子离子。

b) 硬电离 LDI-MS 研究中, 随着激光强度增大,

在激光解析过程中累积在大碳笼富勒烯 $D_{3d}(3)-C_{96}$ 分子中的内部能量比较高, 足以直接电离而失去系列 C_2 单元的碎片离子出现, 表现为大碳笼富勒烯 $D_{3d}(3)-C_{96}$ 分子发生大量的碎裂, 观察到一系列碳簇离子 C_n^+ 的存在, 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^+ ($n=4-200$) 之间则表现为间隔为 2 的偶数为主, 碎片离子表现出“魔数”现象。

c) 利用 CID-MS/MS 研究 $D_{3d}(3)-C_{96}^+$ 与 He 气的碰撞诱导解离过程, 不仅观察到 $D_{3d}(3)-C_{96}^+$ 发生一系列失去 C_2 单元的反应, 而且首次观察到该大碳笼富勒烯母离子经碰撞将 He 内嵌入其笼内的内嵌加和反应, 进而再断裂成相应的碎片离子。

参考文献:

- [1] Beavers C M, Zuo T M, Duchamp J C, et al. $Tb_3N@C_{84}$: An improbable, egg-shaped endohedral fullerene that violates the isolated pentagon rule[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(35): 11352-11353.
- [2] Kratachmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, et al. Solid C_{60} , A new form of carbon[J]. Nature, 1990, 347(6291): 354-358.
- [3] Yang H, Mercado B Q, Jin H. Fullerenes without symmetry: Crystallographic characterization of $C_1(30)-C_{90}$ and $C_1(32)-C_{90}$ [J]. Chemical Communications, 2010, 47(7): 2068-2070.
- [4] Calaminici P, Geudtner G, Kosteröster A M. First-Principle calculations of large fullerenes[J]. Journal of Chemical Theory & Computation, 2009, 5(1): 29-32.
- [5] Hua Y, Beavers C M, Zhimin W, et al. Isolation of a small carbon nanotube: the surprising appearance of $D_{5h}(1)-C_{90}$ [J]. Angewandte Chemie, 2010, 49(5): 886-890.
- [6] Wang Z, Yang H, Jiang A, et al. Structural similarities in $C_s(16)-C_{86}$ and $C_2(17)-C_{86}$ [J]. Chemical Communications, 2010, 46(29): 5262-5264.
- [7] Yang H, Jin H, Chen Y, et al. Isolation of four isomers of C_{96} and crystallographic characterization of nanotubular $D_{3d}(3)-C_{96}$ and the somewhat flat-sided sphere $C_2(181)-C_{96}$ [J]. Chemistry, 2012, 18(10): 2792-2796.
- [8] Kroto H W, Allaf A W, Balm S P. C_{60} : buckminsterfullerene [J]. Nature, 1985, 318(6042): 162-163.
- [9] Foltin M, Echt O, Scheier P, et al. Dissociation of singly and multiply charged fullerenes: Emission of C_4 , or sequential emission of C_2 [J]. Journal of Chemical Physics, 1997, 107(16): 6246-6256.
- [10] Rohmund F, Bulgakov A V, Hedén M. Photoionisation

- and photofragmentation of $\text{Li}@\text{C}_{60}$ [J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 323(1): 173-179.
- [11] Dunk P W, Muletgas M, Nakanishi Y, et al. Bottom-up formation of endohedral mono-metallofullerenes is directed by charge transfer [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(5844): 1-8.
- [12] Ehlich R, Sprang H, WESTERBURG M, et al. Fragmentation, charge transfer and chemical reactions in $\text{C}_{60}^+/\text{C}_{70}^+-\text{SF}_6$ collisions [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1998, 108(22): 9390-9397.
- [13] Hettich R, Lahamer A, Zhou L, et al. Investigation of the fragmentation and oxygen reactivity of endohedral metallofullerenes $\text{M}@\text{C}_{60}$ 1 [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 1999, 182/183: 335-348.
- [14] Kong X L, Bao X D. Formation of endohedral metallofullerene (EMF) ions of $\text{M}_n\text{C}_{2m}^+$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Y}, n \leq 6, 50 \leq 2m \leq 194$) in the laser ablation process with graphene as precursor [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2017, 31(10): 865-872.
- [15] Minezaki H, Ishihara S, Uchida T, et al. Synthesis of endohedral iron-fullerenes by ion implantation [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2014, 85(2): 27-528.
- [16] Bao X, Kong X. Generation of $\text{M}@\text{C}_{2n}^+$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, 2n=80-220$) by laser ablation of graphene [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2015, 29(19): 1774-1778.
- [17] Giblin D E, Gross M L, Saunders M, et al. Incorporation of helium into endohedral complexes of C_{60} and C_{70} containing noble-gas atoms; A tandem mass spectrometry study [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119(119): 9883-9890.
- [18] Ilchenko S, Cotter R J. Collision energetics in a tandem Time-of-Flight (TOF/TOF) mass spectrometer with a Curved-Field reflectron [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2007, 265(2): 372-381.
- [19] Thompson R I, Welling M, Schuessler H A, et al. Gas phase trapped ion studies of collisionally formed MgC_{60}^+ complexes [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2002, 116(23): 10201-10211.
- [20] Zhao X, Slanina Z, Goto H. Theoretical studies on the relative stabilities of C_{96} IPR Fullerenes [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108(20): 4479-4484.
- [21] Slanina Z, Zhao X, Uhlik F. Computing enthalpy-entropy interplay for isomeric fullerenes [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2010, 99(5): 640-653.
- [22] Li P. Theoretical studies on structures stabilities NMR spectra and designing methods of dihedral fullerenes of C_3 series [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2014, 30(6): 1032-1043.
- [23] 缪维芳. 基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱在生物大分子研究中的应用 [J]. *科技展望*, 2015, 25(26): 150-151.
- [24] 杨倩, 王丹, 常丽丽, 等. 生物质谱技术研究进展及其在蛋白质组学中的应用 [J]. *中国农学通报*, 2015, 31(1): 239-246.
- [25] 宋少云, 周丽华, 张楚英, 等. 3-氨基喹啉在基质辅助激光解吸电离-飞行时间质谱测定聚合物中的应用研究 [J]. *分析科学学报*, 2013, 29(6): 781-784.
- [26] 王晓青, 陈栓虎. 基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱在聚合物表征中的应用 [J]. *质谱学报*, 2008, 29(1): 51-59.
- [27] Markov V Y, Borschevsky A Y, Sidoroy I L N. MALDI mass spectrometry of fullerene derivatives [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2012, 325-327(4): 100-112.
- [28] Fumelli C, Marconi A, Salvio S, et al. Carboxyfullerenes protect human keratinocytes from ultraviolet-B-induced apoptosis [J]. *Journal of Investigative Dermatology*, 2000, 115(5): 835-841.
- [29] Yang H, Mercado B Q, Jin H X, et al. Fullerenes without symmetry: Crystallographic characterization of $\text{C}_1(30)-\text{C}_{90}$ and $\text{C}_1(32)-\text{C}_{90}$ [J]. *Chemical Communication*, 2011, 47(7): 2068-2070.
- [30] Tandabany C D, Jerzy L. Fundamental Structural, Electronic, and Chemical Properties of Carbon Nanostructures: Graphene, Fullerenes, Carbon Nanotubes, and Their Derivatives [M]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012: 793-867.
- [31] 潘元海, 金军, 蒋可. 源内碰撞诱导解离质谱技术在农药残留分析中的应用 [J]. *分析试验室*, 2000, 19(6): 77-80.
- [32] 唐紫超, 石磊, 黄荣彬, 等. 碳氮二元簇离子的激光产生与碰撞诱导解离研究 [J]. *化学学报*, 1997, 55(12): 1191-1197.
- [33] Weiske T, Bohme D K, Hrusak J, et al. Endohedral cluster compounds: inclusion of helium within C_{60} and C_{70} through collision experiments. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1991, 30(7): 884-886.
- [34] Kong X L, Bao X D. Generation of $\text{M}@\text{C}-2n(+)$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, 2n=50-230$) by laser ablation of graphene [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2014, 372(1): 1-7.

A mass spectra study of higher fullerene $D_{3d}(3)$ - C_{96}

QIU Yana¹, LI Yanli¹, SUN Danyan¹, MA Haidi¹, LIU Ziyang¹, YANG Hua¹, YU Meilan²

(1. College of Material Science and Engineering, China Jiliang University;

2. College of Life Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Matrix assisted laser desorption/ionization mass spectrometry (MALDI-MS), Laser desorption/ionization mass spectrometry (LDI-MS) and Collision-induced dissociation tandem mass spectrometry (CID-MS/MS) methods were successively adopted to study ionization feature, molecular ion fragmentation and encasing addition of the higher fullerene $D_{3d}(3)$ - C_{96} . Besides, soft and hard ionization method was used in analysis of higher fullerene $D_{3d}(3)$ - C_{96} by MALDI and LDI. The results show that in LDI method, with the increase of laser intensity, some special fragment ions such as C_{92}^+ , C_{88}^+ , C_{82}^+ and C_{70}^+ among a series of fragment ions of $D_{3d}(3)$ - C_{96} losing C_2 present “magic number” effect. In CID-MS/MS method, we not just observed $D_{3d}(3)$ - C_{96}^+ continuously lost C_2 and formed a series of fragment ions, but also observed the higher fullerene ion encased Helium in the carbon cage through collision and then split into the relative fragment ions.

Key words: mass spectra; fullerene; C_{96} ; collision-induced dissociation; helium

(责任编辑:唐志荣)