

УДК 544.171.27

DOI: 10.31040/2222-8349-2024-0-3-9-14

**КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ
ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ И СПЕКТРОСКОПИИ
ДИССОЦИАТИВНОГО ЗАХВАТА ЭЛЕКТРОНОВ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОМЕРНОГО СОСТАВА ОБРАЗЦОВ**

© М.М. Таюпов, М.Ф. Абдуллин, А.В. Маркова, А.М. Сафронов

В связи с тем, что в экологических и биомедицинских науках наблюдается постоянно растущая потребность в обнаружении следов токсинов (ксенобиотиков) и анализе конкретных целевых веществ в сложных исследуемых образцах растет количество всевозможного оборудования, связанного с аналитической химией. В работе показана возможность применения газовой хромато-масс-спектрометрии и спектроскопии диссоциативного захвата электронов совместно с квантово-химическими расчетами методом теории функционала плотности для уточнения результатов анализа изомерного состава изучаемых образцов. Это достигается за счет того, что вещества с перекрывающимися хроматографическими пиками различают по их масс-спектрам, а изомеры с похожими или идентичными масс-спектрами различают по индексам удерживания и резонансам, возникающим на кривых эффективного выхода электронов при диссоциативном захвате электронов. Главным различием изомеров фталида от него самого послужило то, что они не образовывали отрицательных молекулярных ионов. В исследуемых образцах были выявлены молекулы примесей. Хроматографический анализ и анализ масс-спектров положительных ионов позволили предположить их состав. Сопоставив полученные данные со спектрами диссоциативного захвата электронов и расчетными термодинамическими порогами образования фрагментарных ионов, удалось более точно определить состав примеси.

Ключевые слова: спектроскопия диссоциативного захвата электронов, газовая хромато-масс-спектрометрия, аналитические методы.

Введение. Аналитические возможности метода спектроскопии диссоциативного захвата электронов (СДЗЭ) обсуждаются уже давно и наиболее подробно описаны в обзоре [1]. В частности, там обсуждается возможность определения изомерного состава изучаемых образцов. Как показывает практика, кривые эффективного выхода (КЭВ – зависимость тока отрицательных ионов I_{ii} от энергии ϵ_e налетающих электронов), тех или иных изомеров могут существенно отличаться друг от друга [2]. Их можно различать по: а) изменению интенсивности пиков (величины m/z и ϵ_{max} совпадают); б) сдвигу резонансных кривых выхода ионов (m/z совпадают, I_{ii} – могут совпадать тоже); в) появлению нового резонанса (m/z одинаковы); г) появлению новых пиков

на шкале m/z ; д) разной последовательности отщепления фрагментов (m/z совпадают) [3, 4]. Кроме того, те или иные изомеры могут образовывать долгоживущие отрицательные молекулярные ионы (ОМИ), а другие нет [5, 6]. К такого рода веществам, в частности, относится и фталид, который, в отличие от своих изомеров 2-кумаранона (2К) и бензофуран-3-(2Н)-она (32БФ), образует ОМИ. Данный процесс происходит путем раскрытия пятичленного цикла с разрывом связи С–О через переходное состояние, лежащее в области энергии 0.65 эВ [7].

Дальнейшее изучение образцов изомеров фталида показало, что на их КЭВ, в связи с тем, что исследуемые образцы обладали низкой степенью очистки ($\approx 97\%$), наблюдаются резонансы

ТАЮПОВ Мансаф Масхутович – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, e-mail: tauupovmansaf@yandex.ru

АБДУЛЛИН Марат Фаритович – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, e-mail: elmolek@anrb.ru

МАРКОВА Ангелина Вячеславовна, Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, e-mail: login.markova@yandex.ru

САФРОНОВ Алексей Михайлович, Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, e-mail: prozzy95@gmail.com

(рис. 1–2), связанные с молекулами примесей и эти примеси, по всей видимости, являются изомерными для основных молекул [8]. Квантово-химические расчеты (КХР) термодинамических порогов образования осколочных фрагментарных ионов методом DFT B3LYP 6-31+G(d) показали большое количество возможных претендентов на роль молекул примесей и однозначно их структуру определить не удалось. По этой причине, было принято решение об использовании дополнительных аналитических подходов для решения данной задачи. Выбор пал на газовую хромото-масс-спектрометрию (ГХ-МС) с ионизацией электронным ударом.

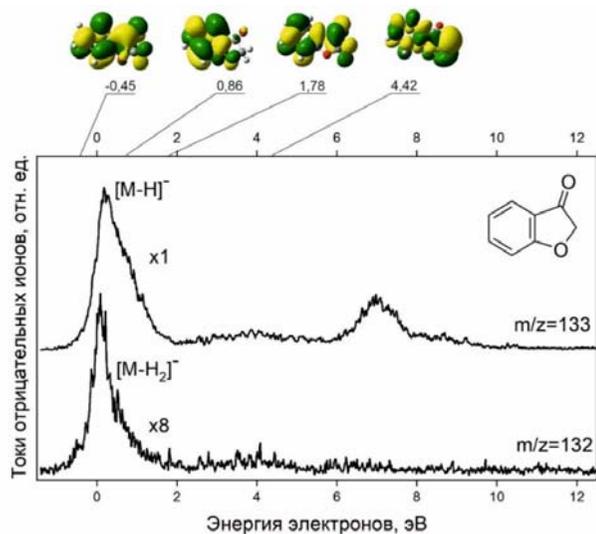


Рис. 1. Спектр ДЗЭ образца Benzofuran-3(2H)-one с обозначением расположения вакантных МО π^* -типа

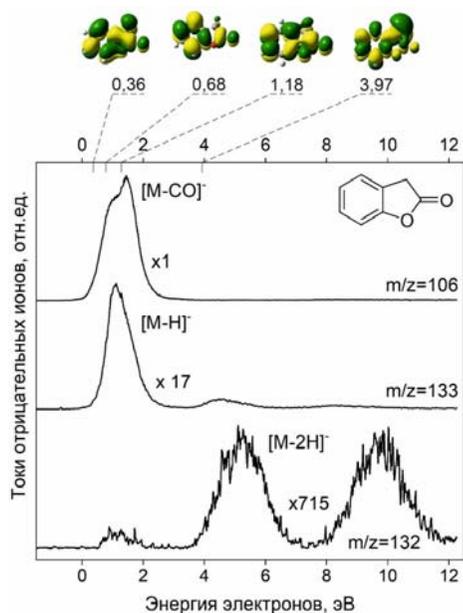


Рис. 2. Спектр ДЗЭ образца 2-cumaranone с обозначением расположения вакантных МО π^* -типа

Данный метод сочетает в себе особенности газовой хроматографии и масс-спектрометрии для идентификации различных веществ в исследуемом образце. Ранее уже предпринимались попытки совместить методы СДЗЭ и ГХ-МС [9], но из-за того, что в указанном случае был использован стандартный источник ионов комплекса ГХ-МС, каких-либо приемлемых результатов получить не удалось. К основным проблемам данного подхода можно отнести несоблюдение условия парных столкновений электрон-молекула и значительный разброс электронов по энергии [1]. В связи с этим в представленной работе было решено использовать указанные методы и их результаты отдельно друг от друга для формирования более полной картины.

Методики экспериментов и квантово-химических расчетов. В методе СДЗЭ токи образующихся отрицательных ионов I_n регистрировались масс-спектрометрически (секторное магнитное поле) в зависимости от энергии ϵ_e налетающих электронов в диапазоне энергий от 0 до 15 эВ. Полуширина распределения электронов по энергии составляла 0.4–0.5 эВ на полувысоте, ток электронов $\sim 1 \mu\text{A}$, ускоряющее напряжение – 4 эВ. Калибровку шкалы ϵ_e проводили по реперам КЭВ ионов SF_6^- . Исследованные образцы были приобретены в компании Sigma-Aldrich, продукты с номерами A18617-1G 2-cumaranone (2К, степень очистки 97%) и 124591 benzofuran-3(2H)-one (32БФ, степень очистки $\geq 97\%$). Вещества были исследованы без дополнительной очистки и испарялись в ячейку столкновений при температурах 50 и 120°C соответственно.

В методе ГХ-МС образцы анализировали на квадрупольном хромото-масс-спектрометре Agilent 8890/5977В. Использовалась капиллярная колонка HP-5MS 30 м, 0.25 мм. Температурный режим: нагрев от 50 до 300°C со скоростью 20°C/мин, изотерма 4 мин. Скорость потока 1 мл/мин, деление потока 1:40. Температура испарителя и переходной линии 300°C. Масс-спектры ионизации электронами (70 эВ) регистрировались в диапазоне 41–400 а.е.м. Обработка данных проводилась в программах MassHunter 10.0 и NIST MSSearch 2.0. Использовалась библиотека масс-спектров NIST 20.

Оптимизация геометрической структуры исследованных молекул проводилась без ограничения на симметрию. Отсутствие мнимых частот являлось критерием истинности найденного основного состояния. Расчет энергетиче-

ских характеристик проводился для температуры 298 К. Интерпретация положений резонансных пиков проводилась с помощью расчетов методом теории функционала электронной плотности с помощью пакета Gaussian 09. Для оценки термодинамических порогов образования фрагментарных анионов при ДЗЭ, использовался метод DFT, функционал CAM-B3LYP и базисный набор 6-311+G (d, p).

Результаты и выводы. По хроматографическим данным, полученным методом ГХ-МС, основным компонентом в исследуемых образцах 2-cumaranone (Sigma-Aldrich, A18617-1G, степень очистки 97%) является 2К (индекс сходства 87.25). В образце Benzofuran-3(2H)-one (Sigma-Aldrich, 12502, степень очистки $\geq 97\%$) основным компонентом является 32БФ (индекс сходства 94.62).

Тем не менее, хотя алгоритм программы обработки масс-спектров не определил нали-

чие примесных компонентов в плече основного пика в хроматограммах обоих образцов, анализ масс-спектров в этих плечах пиков показывает их идентичность по сравнению с масс-спектрами в основных хроматографических пиках (рис. 4–6), что указывает на присутствие в анализируемых образцах изомерных для 2К и 32БФ соединений. Так, для 2К возможной примесью может быть 5-бензофуранол (индекс сходства 82,29), а для 32БФ могут быть 3-этил фталид (индекс сходства 89,59), о-фталевый альдегид (индекс сходства 84,1) и 2-бензофуранол (индекс сходства 83,15). Для установления принадлежности пиков на КЭВ к тем или иным изомерам изучаемых веществ, были проведены КХР для молекул предполагаемых примесей с целью определения возможных термодинамических порогов образования фрагментарных ОИ $[M - H]^-$ и $[M - H_2]^-$ при ДЗЭ.

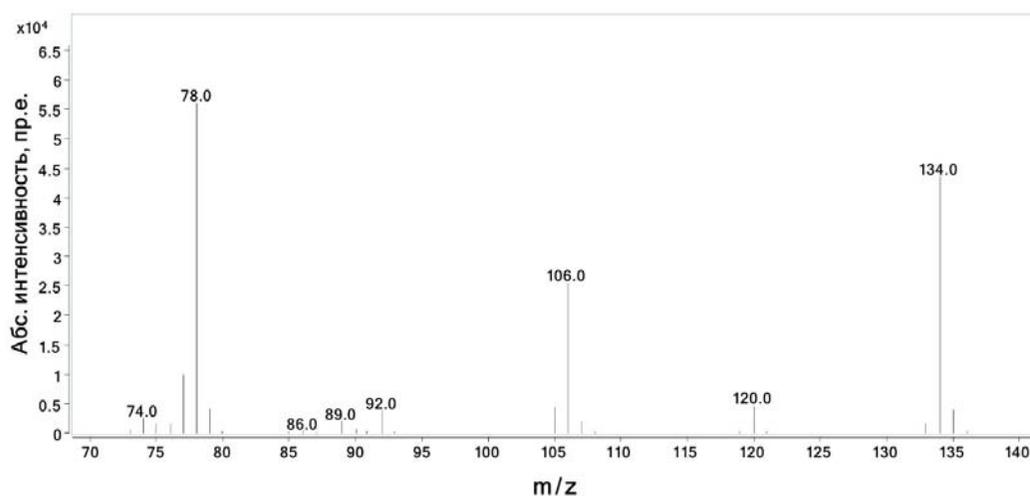


Рис. 3. Масс-спектр положительных ионов образца 2-Сумараноне в основном пике

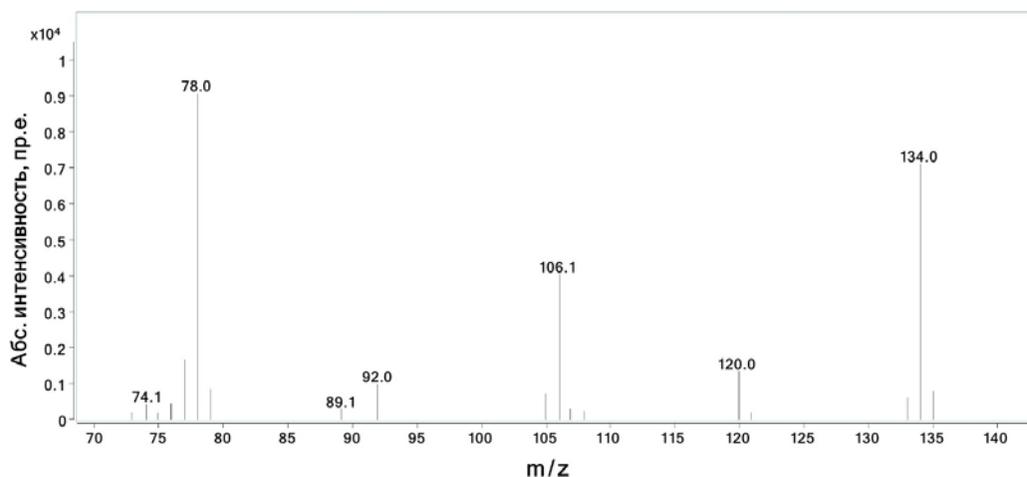


Рис. 4. Масс-спектр положительных ионов образца 2-Сумараноне в плече пика

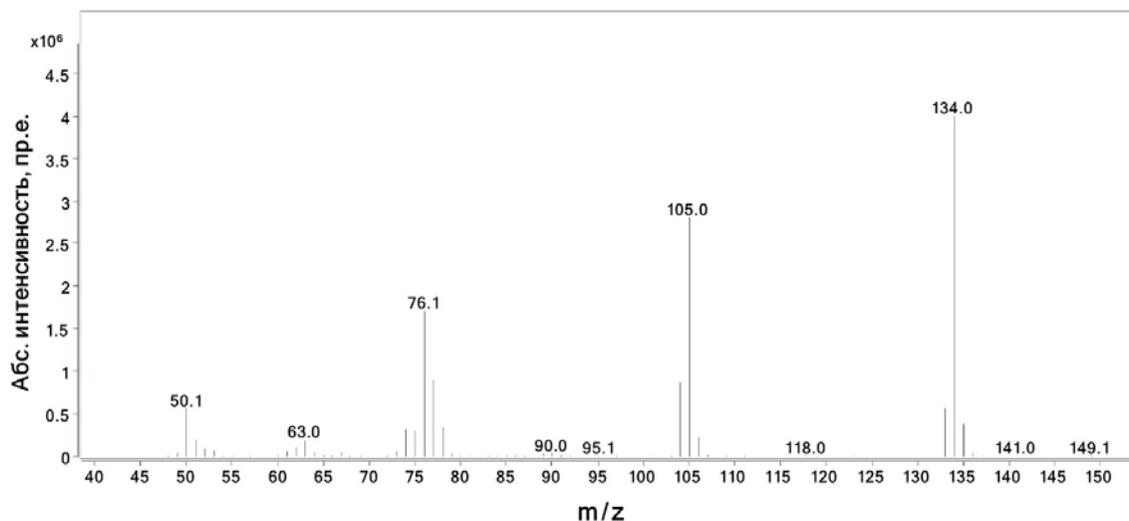


Рис. 5. Масс-спектр положительных ионов образца Benzofuran-3(2H)-one в основном пике

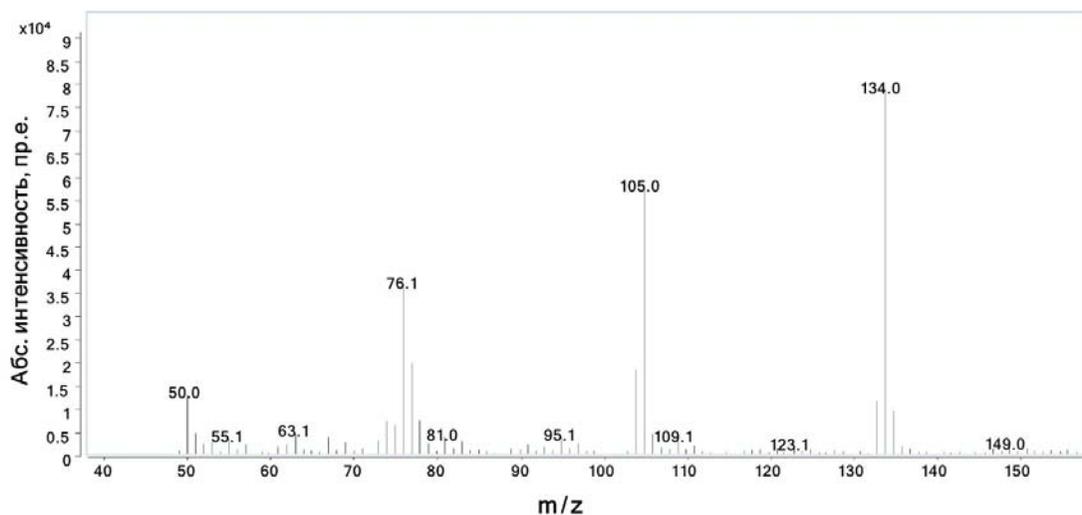


Рис. 6. Масс-спектр положительных ионов образца Benzofuran-3(2H)-one в плече пика

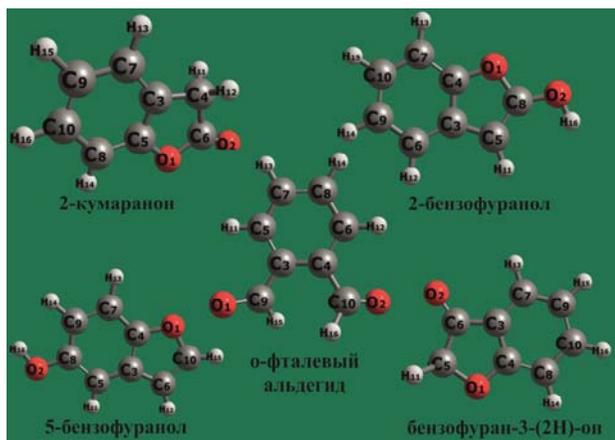


Рис. 7. Структуры исследуемых молекул

КХР для молекул 5-бензофуранола, показали, что атом Н от них может отрываться при $\epsilon = 1.42$ эВ от гидроксильной группы. Это гово-

рит о том, что данная примесь не имеет влияние на первый пик КЭВ фрагмента $[M - H]^-$ у 2К, и, следовательно на $[M - H_2]^-$. Влияние примеси на остальные пики трудно определить, т.к. процессы образования фрагментов $[M - H]^-$, $[M - H_2]^-$ и $[M - CO]^-$ описываются КХР как для молекул 2К, так и 5-бензофуранола. Кроме того, усложнение базиса с 6-31+G(d) до SAM-B3LYP/6-311+G(d, p), по сравнению с работой [8], приводит к результатам, при которых низкоэнергетические резонансы на $[M - H]^-$, $[M - H_2]^-$ могут описываться отрывом атомов H^{11} , $H^{11}H^{15}$, $H^{11}H^{13}$ от самой молекулы 2К (рис. 7).

Как показали расчеты, энергетика процесса образования фрагмента $[M - H_2]^-$ у примесного 3-этил фталида такая же высокая как и в 32БФ, поэтому идентифицировать его не удастся. Скорее всего, пики на КЭВ $[M - H]^-$ и $[M - H_2]^-$ 32БФ при энергиях 0.3–0.8 эВ, связаны с при-

сутствием в составе Benzofuran-3(2H)-one (Sigma-Aldrich, 12502) примеси 2-бензофуранола. Согласно КХР водород из ОН-группы данной примеси может отрываться уже при тепловых энергиях кТ электронов. Так же при этих энергиях он может связывать с собой и другие атомы водородов и образовывать H_2 . КХР для о-фталевого альдегида, показали, что процесс образования нейтрального фрагмента H_2 в нем тоже возможен, уже при кТ. Для этого необходим отрыв атомов водорода из положений H^{15} и H^{16} (рис. 7). Таким образом, можно утверждать, что в образце Benzofuran-3(2H)-one (Sigma-Aldrich, 12502, степень очистки $\geq 97\%$) с помощью ГХ МС, СЗДЭ и КХР было определено наличие примесных изомеров 32БФ, таких как 2-бензофуранол и о-фталевого альдегида.

Обобщая полученные данные, можно сформулировать следующий вывод – СЗДЭ позволяет определять молекулярный вес, селективно идентифицировать индивидуальные соединения без их предварительного концентрирования или разделения, различать изомеры, регистрировать свободные радикалы, электронную и пространственную структуру, обнаруживать и определять субмикрочастицы вещества, получать полные схемы фрагментации при диссоциативном захвате электронов; но, в связи с отсутствием баз данных спектров ОИ, сложностью конструкции источников ионов, методическими проблемами, связанными с особенностями настройки и стабильности работы приборов с электронным монохроматором, данный метод пока не подходит для рутинных аналитических исследований, и может использоваться для этих целей только в комплексе с другими экспериментальными (например, ГХ-МС) и расчетными методами.

Литература

1. Хатымов Р.В., Терентьев А.Г. Современное состояние и возможности метода масс-спектрометрии отрицательных ионов для решения аналитических задач // Известия Академии наук. Серия химическая. 2021. № 4. С. 605–646.
2. Пшеничнюк С.А., Асфандиаров Н.Л., Воробьев А.С., Матейчик Ш. Современное состояние и перспективы спектроскопии диссоциативного захвата электронов // Успехи физических наук. 2022. Т. 192. № 2. С. 177–204.
3. Мазунов В.А., Щукин П.В., Хатымов Р.В., Муфтахов М.В. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в режиме резонансного захвата электронов (учебный обзор) // Масс-спектрометрия. 2006. Т. 3. № 1. С. 11–32.

4. Хвостенко В.И., Мазунов В.А., Фурлей И.И., Юрьев В.П., Толстиков Г.А. Масс-спектрометрия отрицательных ионов и стереохимия органических соединений. I. Исследование конформации трео- и эритро-1-фенил-2-метиламинопропанолов // Журн. общ. Химии. 1974. Т. 44. С. 146–150.

5. Таюпов М.М. и др. Определение сродства к электрону на основе экспериментально измеренных времен жизни отрицательных молекулярных ионов производных кумарина // Математическая физика и компьютерное моделирование. 2020. Т. 23. № 3. С. 45–59.

6. Khatymov R.V., Muftakhov M.V., Shchukin P.V. Negative ions, molecular electron affinity and orbital structure of cata-condensed polycyclic aromatic hydrocarbons // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2017. Т. 31. № 20. С. 1729–1741.

7. Асфандиаров Н. Л., Пшеничнюк С.А., Рахмеев Р.Г., Лачинов А.Н., Крайкин В.А. Образование и распад отрицательных ионов производных фталида // Журнал технической физики. 2018. Т. 88. № 7. С. 1085–1090.

8. Таюпов М.М. и др. Определение примесных мод в спектрах диссоциативного захвата электронов молекулами бензофуран-3-(2H)-она и бензофуран-2-(3H)-она // Математическая физика и компьютерное моделирование. 2022. Т. 25. № 2. С. 49–59.

9. Терентьев А.Г., Хатымов Р.В., Иванова М.В. Применение масс-спектрометрии отрицательных ионов в аналитических целях на ГХ-МС комплексе // Известия Уфимского научного центра РАН. 2014. № 3. С. 86–90.

References

1. Hatymov R.V., Terent'ev A.G. Sovremennoe sostojanie i vozmozhnosti metoda mass-spektrometrii otricatel'nyh ionov dlja reshenija analiticheskikh zadach // Izvestija Akademii nauk. Serija himicheskaja, 2021, no. 4, pp. 605–646.
2. Pshenichnjuk S.A., Asfandiarov N.L., Vorob'ev A.S., Matejchik Sh. Sovremennoe sostojanie i perspektivy spektroskopii dissociativnogo zahvata jelektronov // Uspehi fizicheskikh nauk, 2022, vol. 192, no. 2, pp. 177–204.
3. Mazunov V.A., Shchukin P.V., Hatymov R.V., Muftakhov M.V. Mass-spektrometrija otricatel'nyh ionov v rezhime rezonansnogo zahvata jelektronov (uchebnyj obzor) // Mass-spektrometrija, 2006, vol. 3, no. 1, pp. 11–32.
4. Hvostenko V.I., Mazunov V.A., Furlej I.I., Jur'ev V.P., Tolstikov G.A. Mass-spektrometrija otricatel'nyh ionov i stereohimija organicheskikh soedinenij. I. Issledovanie konformacii treo- i jeritro-1-fenil-2-metilaminopropanolov // Zhurn. obshh. Himii, 1974, vol. 44, pp. 146–150.
5. Tajupov M.M. i dr. Opredelenie srodstva k jelektronu na osnove jeksperimental'no izmerennyh

vremen zhizni otricateľnyh molekuljarnyh ionov proizvodnyh kumarina // *Matematicheskaja fizika i komp'juternoe modelirovanie*, 2020, vol. 23, no. 3, pp. 45–59.

6. Khatymov R.V., Muftakhov M.V., Shchukin P.V. Negative ions, molecular electron affinity and orbital structure of cata-condensed polycyclic aromatic hydrocarbons // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2017, vol. 31, no. 20, pp. 1729–1741.

7. Asfandiarov N. L., Pshenichnjuk S.A., Rahmev R.G., Lachinov A.N., Krajkin V.A. Obrazovanie i

raspad otricateľnyh ionov proizvodnyh ftalida // *Zhurnal tehničeskoj fiziki*, 2018, vol. 88, no. 7, pp. 1085–1090.

8. Tajupov M.M. i dr. Opredelenie primesnyh mod v spektrah dissociativnogo zahvata jelektronov molekulami benzofuran-3-(2N)-ona i benzofuran-2-(3N)-ona // *Matematicheskaja fizika i komp'juternoe modelirovanie*, 2022, vol. 25, no. 2, pp. 49–59.

9. Terent'ev A.G., Hatymov R.V., Ivanova M.V. Primenenie mass-spektrometrii otricateľnyh ionov v analiticheskikh celjah na GH-MS komplekse // *Izvestija Ufimskogo nauchnogo centra RAN*, 2014, no. 3, pp. 86–90.



COMPREHENSIVE USE OF GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY AND DISSOCIATIVE ELECTRON ATTACHMENT SPECTROSCOPY METHODS TO DETERMINE THE ISOMERIC COMPOSITION OF SAMPLES

© M.M. Tayupov¹, M.F. Abdullin², A.V. Markova¹, A.M. Safronov¹

¹ Institute of Molecule and Crystal Physics – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences,
151, prospect Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

² Ufa Institute of Chemistry – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences,
69, prospect Oktyabrya, 450054, Ufa, Russian Federation

Due to the fact that in environmental and biomedical sciences there is an ever-growing need to detect traces of toxins (xenobiotics) and analyze specific target substances in complex test samples, various types of equipment related to analytical chemistry are growing and multiplying. The paper shows the possibility of using gas chromatography-mass spectrometry and spectroscopy of dissociative electron attachment in conjunction with quantum mechanical calculations using the density functional theory method to refine the results of the analysis of the isomeric composition of the studied samples. This is achieved due to the fact that substances with overlapping chromatographic peaks are distinguished by their mass spectra, and isomers with similar or identical mass spectra are distinguished by retention indices and resonances arising on the curves of effective electron yield during dissociative electron attachment. The main difference between the isomers of phthalide and itself was that they did not form negative molecular ions. Impurity molecules were detected in the studied samples. Chromatographic analysis and analysis of the mass spectra of positive ions suggested candidates for this role. By comparing the data obtained with the spectra of dissociative electron capture and calculated thermodynamic thresholds for the formation of fragmentary ions, it was possible to more accurately determine the composition of the impurity.

Keywords: dissociative electron attachment spectroscopy, gas chromatography-mass spectrometry, analytical methods.