

Hjándi's

DEBRECENI EGYETEM • TERMÉSZETTUDOMÁNYI KAR
SZERVES KÉMIAI TANSZÉK

Dinya Zoltán

SZERVES
TÖMEGSPEKTROMETRIA



Debrecen, 2001

BEVEZETÉS

| | | |
|----------|---|-----|
| 1. | <i>MOLEKULÁK IONIZÁCIÓJA</i> | 4 |
| 2. | <i>TÖMEGSPEKTROMÉTEREK FELÉPÍTÉSE, MŰKÖDÉSE</i> | 11 |
| 2. 1. | Mintabevitel..... | 13 |
| 2. 2. | Elektronütközéses ionizáció (EI). EI ionforrás..... | 15 |
| 2. 2. 1. | Gyakorlati tudnivalók..... | 18 |
| 2. 3. | Analizátorok..... | 19 |
| 2. 3. 1. | Szektor analizátorok (E, B)..... | 21 |
| 2. 3. 2. | Lineáris kvadrupól analizátor (Q)..... | 27 |
| 2. 3. 3. | Kvadrupól ioncsapda analizátor (IT)..... | 32 |
| 2. 3. 4. | Repülésidő analizátor (TOF)..... | 38 |
| 2. 4. | Detektorok. Jelfeldolgozás..... | 44 |
| 3. | <i>SZERVES TÖMEGSPEKTROMETRIA ALAPJAI</i> | 51 |
| 3. 1. | Alapfogalmak..... | 51 |
| 3. 2. | Természetes izotópok megjelenése a tömegspektrumokban..... | 54 |
| 3. 2. 1. | „A+1” elemek: C, H, N..... | 56 |
| 3. 2. 2. | „A+2” elemek: O, S, Cl, Br..... | 61 |
| 3. 3. | „Gyűrűk plusz kettőskötések” szabály..... | 61 |
| 3. 4. | Tömegspektrumok értelmezésének általános szempontjai..... | 62 |
| 4. | <i>SZERVES VEGYÜLETEK IONJAINAK KÉPZŐDÉSE ÉS BOMLÁSA. TÖMEGSPEKTRUMOK PRAKTIKUS ÉRTELMEZÉSE</i> | 64 |
| 4. 1. | Az ionképződés energetikai viszonyai..... | 68 |
| 4. 2. | A fragmentációs folyamatok termokémiai értelmezése..... | 76 |
| 4. 3. | Töltés lokalizáció, delokalizáció..... | 87 |
| 4. 3. 1. | σ - hasadás..... | 91 |
| 4. 3. 2. | α - hasadás..... | 96 |
| 4. 3. 3. | Induktív hasadás (i)..... | 117 |
| 4. 3. 4. | Aromás gyűrűhöz kapcsolódó kötés hasadása..... | 129 |
| 4. 3. 5. | Gyűrűs szerkezetek fragmentációja..... | 137 |
| 4. 3. 6. | Gyökindítású átrendeződések. H – átrendeződések..... | 153 |
| 4. 4. | Negatív tötésű ionok. EI(-)..... | 188 |

| | | |
|----------|--|----------------------------|
| 5. | SZERVES VEGYÜLET TÍPUSOK ÁLTALÁNOS EI(+) | TÖMEGSPEKTROMETRIAI |
| | JELLEMZŐI | 194 |
| 5. 1. | Szénhidrogének | 194 |
| 5. 1. 1. | Telített szénhidrogének: alkánok (paraffinok) | 194 |
| 5. 1. 2. | Telítetlen szénhidrogének: alkének és alkinek | 197 |
| 5. 1. 3. | Telített gyűrűs szénhidrogének: cikloalkánok | 198 |
| 5. 1. 4. | Telítetlen gyűrűs szénhidrogének | 199 |
| 5. 1. 5. | Aromás szénhidrogének | 199 |
| 5. 2. | Alkoholok és fenolok | 201 |
| 5. 2. 1. | Telített alifás alkoholok | 201 |
| 5. 2. 2. | Telítetlen alkoholok | 206 |
| 5. 2. 3. | Telített diolok, triolok | 206 |
| 5. 2. 4. | Telített gyűrűs alkoholok | 208 |
| 5. 2. 5. | Aromás alkoholok és fenolok | 209 |
| 5. 3. | Éterek, acetálok és ketálok. Ortoészterek | 215 |
| 5. 3. 1. | Alifás éterek | 215 |
| 5. 3. 2. | Aromás éterek | 220 |
| 5. 3. 3. | Gyűrűs alifás éterek | 224 |
| 5. 3. 4. | Acetálok és ketálok; ortoészterek | 232 |
| 5. 4. | Karbonil vegyületek | 237 |
| 5. 4- 1. | Aldehydekek | 250 |
| 5. 4. 2. | Ketonok | 252 |
| 5. 4. 3. | Észtterek és laktonok | 260 |
| 5. 4. 4. | Karbonsavak és karbonsavanhidridek | 271 |
| 5. 5. | Szerves kénvegyületek | 276 |
| 5. 5. 1. | Alifás tiolok (merkaptánok) | 276 |
| 5. 5. 2. | Aromás tiolok (tiofenolok) | 278 |
| 5. 5. 3. | Tioéterek (szulfidok). Tioacetálok és tioketálok. Szulfoxidok és szulfonok. Szulfonamidok. Tioamidok | 280 |
| 5. 6. | Nitrogéntartalmú szerves vegyületek | 294 |
| 5. 6. 1. | Alifás aminok | 294 |
| 5. 6. 2. | Cikloalkil aminok | 298 |
| 5. 6. 3. | Ciklikus aminok | 299 |
| 5. 6. 4. | Aromás aminok | 305 |
| 5. 6. 5. | Amidok és laktámok | 302 |
| 5. 6. 6. | N-oxidok | 321 |
| 5. 6. 7. | N-nitrozo-vegyületek | 324 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5. 6. 8. | Nitrovegyületek..... | 326 |
| 5. 6. 9. | Oximok és oximéterek..... | 328 |
| 5. 6.10. | Azometinek és azovegyületek..... | 330 |
| 5. 6.11. | Nitrilek..... | 334 |
| 5. 7. | Szerves halogéntartalmú vegyületek..... | 336 |
| 5. 8. | Heterociklusos alapvegyületek..... | 338 |
| 6. | <i>A SZERVES TÖMEGSPEKTROMETRIA EGYÉB /LÁGY/ IONIZÁCIÓS MÓDSZEREI.....</i> | 353 |
| 6. 1 | Kémiai ionizáció (CI)..... | 354 |
| 6. 1. 1. | Pozitív kémiai ionizáció [CI(+), PCI]..... | 357 |
| 6. 1. 2. | Negatív kémiai ionizáció [CI(-), NCI]..... | 361 |
| 6. 2. | Szekunderion tömegspektrometria (SIMS)..... | 364 |
| 6. 2. 1. | Plazma deszorpció (PD)..... | 365 |
| 6. 2. 2. | Folyadék szekunderion tömegspektrometria (LSIMS) Gyors atom/ion bombázás [FAB/FIB]..... | 366 |
| 6.3. | Párolgatáson alapuló ionizációs módszerek..... | 373 |
| 6. 3. 1. | Deszorpciós kémiai ionizáció (DCI)..... | 374 |
| 6. 3. 2. | Térdeszorpció (FS) és térionizáció (FI)..... | 397 |
| 6. 3. 3. | Termospray (TSP) és plazmaspray (PSP) ionizáció..... | 376 |
| 6. 3. 4. | Ionizáció légköri nyomáson: elektropray (ES), ionspray (IS) és légköri nyomású kémiai ionizáció (APCI)..... | 380 |
| 6. 4. | Mátrix-segített lézer deszorpció és ionizáció (MALDI)..... | 394 |
| 7. | <i>ELVÁLASZTÁSTECHNIKÁKKAL KOMBINÁLT TÖMEGSPEKTROMETRIAI MÓDSZEREK: GC-LC-CE-MS.....</i> | 402 |
| 7. 1. | Gázkromatográfia – tömegspektrometria (GC-MS)..... | 403 |
| 7. 2. | Folyadékkromatográfia – tömegspektrometria (LC-MS)..... | 410 |
| 7. 2. 1. | Direkt folyadék bevitel (DLI)..... | 414 |
| 7. 2. 2. | Mozgószalagos illesztés (MBI)..... | 418 |
| 7. 2. 3. | Részecskeáram illesztés (PBI)..... | 419 |
| 7. 2. 4. | Folyamatos áramlású FAB/FIB vagy dinamikus LSIMS illesztés..... | 420 |
| 7. 2. 5. | Kapillár-elektrokromatográfia-tömegspektrometria (CEC-MS)..... | 424 |
| 7. 2. 6. | Termospray és plazmaspray illesztés (TSP-PSP) | 429 |
| 7. 2. 7. | Atmoszferikus nyomású ionizációs (API) illesztések (ES/IS, APCI)..... | 432 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| 8. | <i>IONOK DISSZOCIÁCIÓJA, ÜTKÖZÉS INDUKÁLT DISSZOCIÁCIÓK (CID). TANDEM TÖMEGSPEKTROMETRIA (MS-MS)</i> | 440 |
| 8. 1. | Unimolekuláris iondisszociációk: metastabilis ionok..... | 440 |
| 8. 1. 1. | Metastabilis ionok egyszeres- és kettős fókuszálású mágneses készülékekben..... | 442 |
| 8. 1. 2. | Kapcsolt pásztázásos technikák (Linked Scanning, MIKE)..... | 450 |
| 8. 2. | Ütközés indukált disszociációk (CID) és CID tömegspektrometria. Kinetikus energia felszabadulás (KER)..... | 451 |
| 8. 2. 1. | Ütközés indukált disszociációk (CID)..... | 451 |
| 8. 2. 2. | Kinetikus energia felszabadulás (KER). Csúcsalakok vizsgálata..... | 454 |
| 8. 2. 3. | Tandem tömegspektrometria (MS-MS)..... | 458 |
| 8. 2. 4. | MIKE, CID és a tandem tömegspektrometria alkalmazási lehetőségei..... | 463 |
| 9. | <i>FELHASZNÁLT/AJÁNLOTT IRODALOM</i> | 470 |
| 10. | <i>MELLÉKLET</i> | 473 |
| 10. 1. | Alkalmazott jelölések/rövidítések..... | 474 |
| 10. 2. | Molekulaionok leggyakoribb neutrális vesztségei (M1)..... | 476 |
| 10. 3. | Gyakorta előforduló fragmens-ionok tömeg/összetétel táblázata (M2)..... | 478 |
| 10. 4. | Referencia vegyületek jellemzői..... | 482 |
| 10. 4. 1. | Perfluorokerozén (PFK), pozitív ion (M3A)..... | 482 |
| 10. 4. 2. | Perfluorokerozén (PFK), negatív ion (M3B)..... | 483 |
| 10. 4. 3. | Perfluorotributilamin (PETBA) (M3C)..... | 484 |
| 10. 4. 4. | Trisz(perfluoroalkil)-s-triazinok (M3D)..... | 485 |
| 10. 4. 5. | Céziumjodid (M3E)..... | 486 |
| 10. 4. 6. | Polietilén-glikol (PEG) (M3F)..... | 487 |
| 10. 4. 7. | Mióglobin (M3G)..... | 488 |