

УДК 543:631.423.6

ФОРМАЛИЗАЦИЯ В ПРЕДСТАВЛЕНИИ СТРУКТУР N-И O-СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ГРУППОВОМ МАСС-СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ ПИРОЛИЗАТОВ ГУМУСОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

НАЗАРОВА Т. В., ЛУКАШЕНКО И. М., ХМЕЛЬНИЦКИЙ Р. А.

(Кафедра физической и коллоидной химии)

Метод пиролитической масс-спектрометрии, успешно используемый при исследовании синтетических полимеров [2, 4], применим для решения некоторых структурных задач в области органического состава почвы. Полидисперсность молекулярных масс и химического состава, а также нерегулярность строения биополимеров гумусовых соединений (ГС) обуславливают увеличение объема первичных данных, получаемых с помощью пиролитической масс-спектрометрии (ПМС) гумусовых соединений, по сравнению с их объемом при пиролизе регулярных синтетических полимеров. В связи с этим анализ масс-спектральных данных пиролизатов ГС при сохранении общих принципов обработки требует создания специфической схемы качественного анализа пиролизатов ГС. Построение подобной схемы диктуется также современным развитием физико-химических методов анализа с применением ЭВМ, последнее позволяет не только сократить время поиска нужной информации в большом массиве данных, но и увеличить аналитические возможности методов.

Использование информационно-поисковых систем в области масс-спектрометрии открывает широкие возможности для решения задач следующего типа: установление корреляций между структурой и характером масс-спектров индивидуальных соединений на большом количестве данных; построение усредненных спектров тех соединений, масс-спектры которых еще отсутствуют. Накопление обширной информации о поведении индивидуальных соединений при электронном ударе, ионизации полем и т. п. служит базой для суммирования диагностических признаков, общих для групп изомеров, определенных классов соединений и т. д., что важно при определении качественного и количественного составов сложных смесей.

Необходимым условием ввода информации любого типа в память машины является перевод ее с обычного языка на информационно-поисковый. Это обычно достигается использованием принципов формализации как в способе записи спектра (свертка масс-спектра), так и в способе кодировки соединений (смеси соединений) соответствующих масс-спектров.

Одним из способов кодировки, применяемых в масс-спектрометрии, является карта массовых чисел, хорошо зарекомендовавшая себя при анализе высокомолекулярных смесей углеводородов [1]. Она представляет собой двумерную классификационную схему типов молекул углеводородов, основанием деления в ней служит различное соотношение углеродных и водородных атомов в молекуле. Карта позволяет обрабатывать масс-спектральную информацию $(m/e)_i - I_i$ для соединений C_nH_{2n+z} , где z — коэффициент водородной недостаточности, равный

2 для парафинов; для каждого нафтенового кольца и каждой двойной связи в молекуле он изменяется на 2 единицы. Карта дает возможность устанавливать распределение углеводородов каждого типа по молекулярным массам, т. е. определить величину n в формуле $C_n H_{2n+z}$. Другими словами, перемещение в каждом горизонтальном ряду слева направо соответствует возрастанию насыщенности при фиксированном числе углеродных атомов; перемещение вдоль столбца сверху вниз отвечает гомологическому ряду с фиксированной степенью ненасыщенности.

Подобная форма записи спектра проста и удобна, поэтому мы расширили возможности данной карты для записи и расшифровки информации, получаемой при пиролизе ГС, т. е. масс-спектров соединений, в состав которых, кроме С и Н, входят N и O. Известно, что эти четыре элемента доминируют в составе ГС, содержание S, P и других элементов в препаратах ГС, прошедших тщательную очистку, крайне мало — меньше 1% [3].

Обозначим множество брутто-формул по С, Н-карте $\{M_1 \dots M_i \dots M_j \dots\}$, где $C \in M_i$ и $H \in M_i$, причем по принципу составления, С, Н-карты

$$C_n H_{2n+z} \equiv M_i \quad (I)$$

Расчленим M_i на две составляющие, одной из которых будет $[CH_2]_k$. Тогда исходная (для С и Н элементов) брутто-формула примет вид

$$C_{n-k} H_{2(n-k)+z} [CH_2]_k \quad (II)$$

или

$$A_k [CH_2]_k, A_k = C_{n-k} H_{2(n-k)+z}, \quad (III)$$

где $n \geq k$.

При $z=0$ $n=k$, тогда $A_k \equiv 0$ и $M_i = [CH_2]_{k=n}$. Для $z=-2, -4, -6, \dots$ $n > k$. Смысл k — формально возможное число вводимых гетероатомов в M_i .

Расширение числа элементов множества $\{M_1 \dots M_i\}$ при неизменности A_k требует соблюдения условия изобарности групп $NH \equiv CH_2 + N$ и $O \equiv CH_2 + 2H$.

Тогда для подмножества $M_i^N \{M_1^N \dots M_i^N\}$, для которого $(C \wedge H \wedge N) \in M_i^N$, общий вид производной формулы С, Н, N-соединения

$$A_k [CH_2]_{k-x} [NH]_x \quad (IVa)$$

Раскрывая A_k (III), получаем

$$C_{n-k} H_{2(n-k)+z} [CH_2]_{k-x} [NH]_x,$$

откуда

$$C_{n-x} H_{2(n-x)+z} [NH]_x, \quad (IV)$$

где $n \geq x$.

Для подмножества $M_i^O \{M_1^O \dots M_i^O\}$, для которого $(C \wedge H \wedge O) \in M_i^O$, производная брутто-формула имеет вид

$$A_k [CH_2]_{k-m} [O + 2H]_m \quad (Va)$$

В этом случае возможны два варианта:

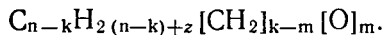
1-й вариант: степени ненасыщенности z для исходной формулы и производной С, Н, O-формулы совпадают:

$$z_C, H = z_C, H, O,$$

тогда выражение (Va) запишем

$$A_k [CH_2]_{k-m} [O]_m \quad (Vb)$$

Раскрывая A_k (III), имеем



После несложных преобразований получаем



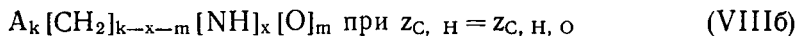
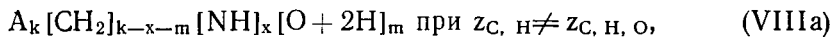
2-й вариант: $z_{C,H} \neq z_{C,H,O}$, тогда, раскрывая A_k , из формулы (Va) будем иметь



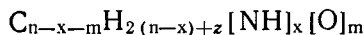
и после сокращения



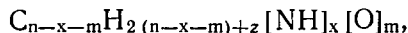
Для множества $\{M_i^{N,O}\}$, т. е. массива брутто-формул соединений, состоящих из 4 элементов (C, H, N, O), $M_i^{N,O}$ запишется в виде



или



и



положим $n-x-m \equiv t$, тогда



Таким образом, каждый тип M_i (M_i^N , M_i^O , $M_i^{N,O}$) формально представлен углеводородной частью, ненасыщенность которого определяется величиной z . Эта углеводородная часть молекулы может быть линейной, либо циклической структурой, либо частью цикла в N, O или N, O-цикле. Второй элемент формулы представлен гетероатомом ($x=0$, $m=1$, $x=1$, $m=0$) или гетероатомами ($x=0$, $m>1$; $x>1$, $m=0$; $x>1$, $m>1$), которые характеризуют либо функциональную группу, либо входят в структуру, являясь частью гетероцикла.

Использование C, N-карты для записи масс-спектров N-соединений возможно только при N^{3+} . Для исследования состава пиролизатов ГС это ограничение не имеет значения, поскольку азот, входящий в состав ГС, трехвалентен [3]. Ограничение распространяется на вариант изучения, в котором используется метод ПМС продуктов предварительного нитрования.

Раскрытие формализованных формул с учетом валентности гетероатомов и структуры конкретных рассматриваемых классов O- и N-соединений позволяет четко расположить на карте определенные классы.

Замена CH_2 -группы в исходной формуле на один атом N^{3+} , входящий в гетероциклический фрагмент молекулы $N_{цикл}$, приводит к увеличению массы производной формулы на 1 единицу, т. е. к сдвигу вправо по горизонтальной строке на одну ячейку. При замене CH_2 -группы на азот, входящий в ациклический фрагмент производной молекулы, масса увеличивается на 15 единиц, т. е. наблюдается смещение на одну строку вниз плюс сдвиг вправо на следующую ячейку относительно расположения исходной молекулы.

1		2		3		4	
O _{цикл}	N _{цикл}	O _{цикл}	N _{ацикл}	O _{ацикл}	N _{цикл}	O _{ацикл}	N _{ацикл}
+2	+1	+2	+15	+16	+1	+16	+15
+3		+17		+17		+31	

Схематическая карта брутто-формул С, Н, О-соединений

I	II	III	IV	V	VI	VII
		$C_nH_{2n-22}O$	$C_nH_{2n-20}O$	$C_nH_{2n-18}O$	$C_nH_{2n-16}O$	$C_nH_{2n-14}O$
					$C_nH_{2n-18}O_2$	$C_nH_{2n-16}O_2$
$C_nH_{2n-12}O$	$C_nH_{2n-10}O$	$C_nH_{2n-8}O$	$C_nH_{2n-6}O$	$C_nH_{2n-4}O$	$C_nH_{2n-2}O$	$C_nH_{2n}O$
	$C_nH_{2n-12}O_2$	$C_nH_{2n-10}O_2$	$C_nH_{2n-8}O_2$	$C_nH_{2n-6}O_2$	$C_nH_{2n-4}O_2$	$C_nH_{2n-2}O_2$
$C_nH_{2n+2}O$		$C_nH_{2n-12}O_3$		$C_nH_{2n-8}O_3$	$C_nH_{2n-6}O_3$	$C_nH_{2n-4}O_3$
$C_nH_{2n}O_2$	$C_nH_{2n+2}O_2$			$C_nH_{2n-10}O_4$	$C_nH_{2n-8}O_4$	$C_nH_{2n-6}O_4$
$C_nH_{2n-2}O_3$	$C_nH_{2n}O_3$	$C_nH_{2n+2}O_3$			$C_nH_{2n-10}O_5$	$C_nH_{2n-8}O_5$
$C_nH_{2n-4}O_4$	$C_nH_{2n-2}O_4$	$C_nH_{2n}O_4$	$C_nH_{2n+2}O_4$		$C_nH_{2n-12}O_6$	$C_nH_{2n-10}O_6$
$C_nH_{2n-6}O_5$						$C_nH_{2n-12}O_7$
$C_nH_{2n-8}O_6$	$C_nH_{2n-6}O_6$					$C_nH_{2n-14}O_8$
$C_nH_{2n-10}O_7$	$C_nH_{2n-8}O_7$					
$C_nH_{2n-12}O_8$	$C_nH_{2n-10}O_8$					
$C_nH_{2n-14}O_9$	$C_nH_{2n-12}O_9$					
$C_nH_{2n-16}O_{10}$	$C_nH_{2n-14}O_{10}$					
	$C_nH_{2n-16}O_{11}$					
	$C_nH_{2n-18}O_{12}$					

I		II		III		IV		V		VI		VII		N
-11	-10	-9	-8	-7	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	Z
														n
17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	2
31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	3
45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	4
59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	5
73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	6
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	7
101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	8
115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	9
129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	10
143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	11
157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	12
171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	13
185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	14
199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	15
213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	16
227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	17
241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	18
255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	19
269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	20
283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	21
297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	22
311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	23
325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	24
339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	25
353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	26
367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	27
381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	28
395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	29
409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	30
423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	31
437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	32

Карта массовых чисел характеристических ионов C, H, N- и C, H, O-соединений.

шрифтом выделены ряды $C_nH_{2n+2}[O]_m$ при $z=+2$ и ряд $C_nH_{2n+z}[O]_1$, где $z=0, -2, -4, -6, -8, -10, -12$).

В табл. 2 представлена карта массовых чисел для C, H, N-соединений. Увеличение x в ряду $A_k[NH]x$, где $A_k = \text{const}$, приводит к размещению данного ряда внутри столбца (вертикальное расположение). Увеличение ненасыщенности A_k -части молекулы при $x = \text{const}$ обеспечивает диагональное размещение рядов $A_k[NH]x = \text{const}$ (справа налево).

Задачу в общем виде (анализ C, H, N, O-соединений) можно решить с помощью суперпозиционной C, H, N, O-карты, получаемой путем наложения двух карт массовых чисел для C, H, N-и C, H, O-соединений.

На рисунке изображена C, H, N, O-карта с характеристическими

ионами О-соединений (штриховка влево) и N-соединений (штриховка вправо); двойной штриховкой обозначены взаимно налагающиеся области.

Незначительное количество взаимоперекрываемых областей аналитических пиков показывает, что указанная выше карта может быть использована для первичной оценки количества N-соединений и О-соединений. При этом для определения первых логично использовать области массовых чисел, свободных от наложения О-соединений, чему способствует и термическое фракционирование гумусовых соединений в ходе пиролиза.

Заключение

Формализация в представлении структур С, Н, N, О-соединений с использованием модифицированной карты массовых чисел позволяет применить масс-спектральные характеристики для создания специфической схемы качественного анализа сложных гетероатомных смесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бродский Е. С. Качественный масс-спектрометрический анализ типов соединений в нефтяных фракциях. «Нефтехимия», 1977, 17, № 3, с. 473—480. — 2. Лукашенко И. М., Хмельницкий Р. А., Калинин Г. А., Бродский Е. С., Ковалева Н. М., Батизат В. Н. Применение ПМС для исследования жидких

эпоксидных смол. «ВМС», 1976, т. 18, № 5, с. 1133—1140. — 3. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв, МГУ, 1974. — 4. Хмельницкий Р. А., Калинин Г. А., Лукашенко И. М. Использование метода ПМС при исследовании состава и строения эпоксидных смол. «Изв. ТСХА». 1977, вып. 4, с. 197—200.

Статья поступила 11 октября 1977 г.

SUMMARY

It has been shown that formalization in presentation of C, H, N-, C, H, O- and C, H, N, O-compounds structures by using the modified card of mass numbers allows to apply mass-spectral characteristics to create a specific scheme of qualitative analysis of complex heteroatomic mixtures.