

02; 02.2

Масс-спектрометрия молекулы ксилита

© А.Н. Завилопуло, О.Б. Шпеник, О.В. Пилипчинец

Институт электронной физики НАН Украины, Ужгород, Украина

E-mail: gzavil@gmail.com

Поступило в Редакцию 6 апреля 2017 г.

Описаны методика и результаты масс-спектрометрических исследований выхода положительных ионов, образованных в результате прямой и диссоциативной ионизаций молекул ксилита электронным ударом. В диапазоне массовых чисел 1–170 Da и в интервале энергий бомбардирующих электронов 5–80 eV исследовались масс-спектры молекулы ксилита при разных температурах. Впервые, исходя из энергетических зависимостей эффективных сечений образования ионов при бомбардировке электронным ударом определены энергии появления ионов-фрагментов и исследована динамика ударом, ионов-фрагментов ксилита в интервале температур испарения исходного вещества 340–400 K.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.08.45972.16817

Многоатомный спирт ксилит ($C_5H_{12}O_5$), как и этиленгликоль, глицерин, инозит и сорбит, относится к группе полиолов — углеводородных спиртов с общей формулой $R-(OH)_n$, где R — углеводородный радикал, а n — число гидроксильных групп, содержащихся в молекуле [1]. Характерной особенностью этих спиртов является то, что гидроксильные группы присоединены к насыщенным атомам углерода. Ксилит — естественный пятиуглеродный сахарозаменитель. Благодаря своим уникальным свойствам и огромному потенциалу биологического воздействия он имеет широкую область применения. Ксилит обладает почти такой же сладостью, как сахароза, при более низкой энергоёмкости (2.4 cal/g против 4.0 cal/g). Это позволяет использовать ксилит в качестве заменителя сахара в диетических продуктах питания. Отметим, что ксилит является важным промежуточным продуктом углеводного обмена в живых организмах [2]. Кроме того, в щелочной среде он обладает способностью образовывать стабильные металл-ксилитовые комплексы с некоторыми катионами, например Cu^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} [3].

Ранее нами были проведены систематические масс-спектрометрические исследования представителей полиолов: молекул глицери-

на [4] и сорбитола [5], для которых предложены схемы фрагментации, иллюстрирующие наиболее вероятные каналы образования ионов-фрагментов при электронном ударе в случае, когда энергия налетающих электронов значительно превышает потенциал ионизации молекулы. В работе [1] показано, что образование оксониевых ионов при фрагментации полиолов может быть следствием локализации заряда на атоме кислорода и протекания β -разрыва (по отношению к гетероатому) молекулярного иона.

В настоящей работе представлены результаты масс-спектрометрического исследования прямой и диссоциативной ионизации молекулы ксилита электронным ударом в припороговой области энергий. Следует заметить, что в базе данных NIST [6] отсутствуют данные об энергиях ионизации и диссоциации молекулы ксилита. Представленные в [6] масс-спектры измерены при стандартной энергии ионизации 70 eV в диапазоне масс 26–135 Da, но не указаны температура вещества и условия, при которых эти спектры получены. Поэтому сравнение данных из базы NIST со спектрами масс, полученными в данной работе, возможно только на качественном уровне. Ранее нами было показано [4], что именно температура испарения вещества из источника молекулярного пучка является важным параметром при исследовании процессов фрагментации сложных органических молекул под действием электронов. Выбранный нами наиболее информативный масс-спектрометрический метод изучения процесса диссоциативной ионизации позволяет в одинаковых экспериментальных условиях получить полный масс-спектр исследуемой молекулы, оценить относительный вклад каждого диссоциированного фрагмента и измерить энергетические зависимости сечений прямой и диссоциативной ионизации исследуемых молекул электронным ударом.

Эксперимент выполнен на установке с монопольным масс-спектрометром [4]. Пучок молекул ксилита формировался с помощью многоканального эффузионного источника, который позволял создавать концентрацию исследуемых молекул 10^{10} – 10^{11} см⁻³ в области взаимодействия с электронами. Калибровка шкалы масс проводилась по изотопам атомов Ag и Xe, а шкалы энергий — по начальному участку сечения ионизации молекулы N₂. Измерения осуществлялись в два этапа: на первом исследовались масс-спектры ксилита при разных энергиях ионизирующих электронов и различных температурах источника молекулярного пучка, а на втором — энергетические зависимости от-

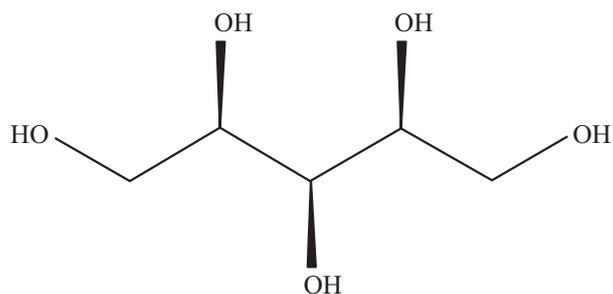


Рис. 1. Структурная формула молекулы ксилита.

носительных сечений диссоциативной и прямой ионизации в диапазоне энергий электронов 5–80 eV.

Как известно [7], при столкновении электрона с многоатомной молекулой возникает нестабильный молекулярный ион M^+ , который, как правило, затем спонтанно распадается на более простой ион и нейтральный остаток (атом, молекула). Наиболее общим направлением фрагментации сложных молекул при электронном ударе является простой разрыв связей углеводородного скелета с образованием ионов оксониевого типа, а также дегидратация молекулярного и фрагментных ионов. Наличие гидроксильной группы увеличивает вероятность диссоциативного распада молекул при ионизации электронным ударом, что обычно приводит к отсутствию в масс-спектре материнского молекулярного пика M^+ [7]. Эта характерная особенность электронной ионизации многоатомных спиртов наблюдалась нами раньше при исследовании моносахаридов: пентозы — глицерин и сорбитол [4,5], гексозы — глюкоза и аскорбиновая кислота [8,9].

Рассмотрим процесс взаимодействия электрона с молекулой ксилита. Ионизация молекулы ксилита связана с удалением n -электрона, присутствующего в атоме кислорода, поэтому в электронно-невозбужденном состоянии заряд и неспаренный электрон локализованы на атоме кислорода [7]. Такая система является нестабильной, поэтому молекулярный ион M^+ спонтанно распадается на фрагменты.

Структурная формула молекулы ксилита показана на рис. 1. В ней имеются три вершины, связанные с атомом углерода. Если предположить, что первый ион-фрагмент имеет массу $m/z = 31$ ($[\text{CH}_2\text{OH}]^+$), то

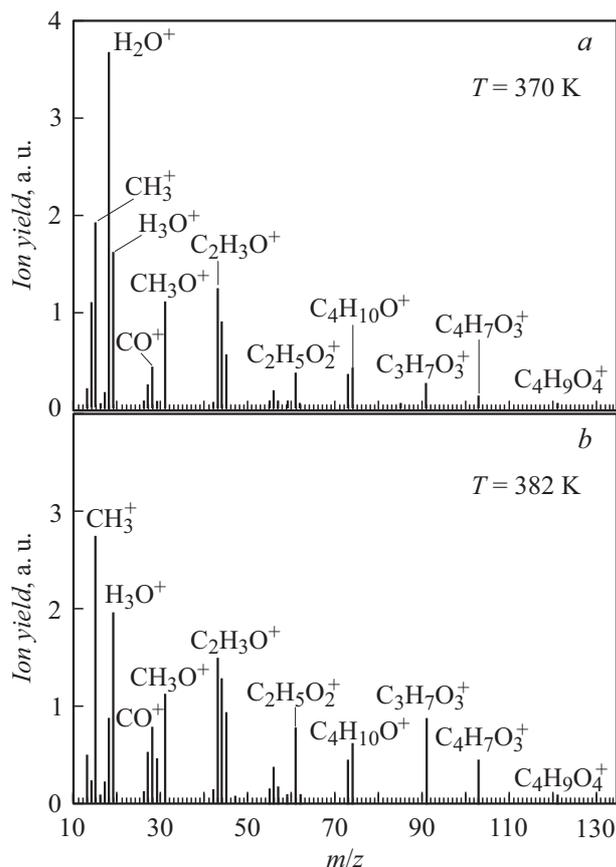


Рис. 2. Масс-спектр молекулы ксилита при различных температурах. T , К: a — 370, b — 382, c — 395.

остальные осколочные ионы должны появляться с интервалами 30 Da (ион-фрагмент $[\text{CNOH}]^+$), т.е в масс-спектре интенсивными будут ионы с $m/z = 61$ ($[\text{CNOHCH}_2\text{OH}]^+$), $m/z = 91$ ($[\text{CNOHСНОНСН}_2\text{OH}]^+$), $m/z = 121$ ($[\text{CNOHСНОНСНОНСН}_2\text{OH}]^+$). Это предположение о формировании ионов-фрагментов с малыми массами подтверждается тем фактом, что, как указывалось выше, молекулярный ион $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5^+$

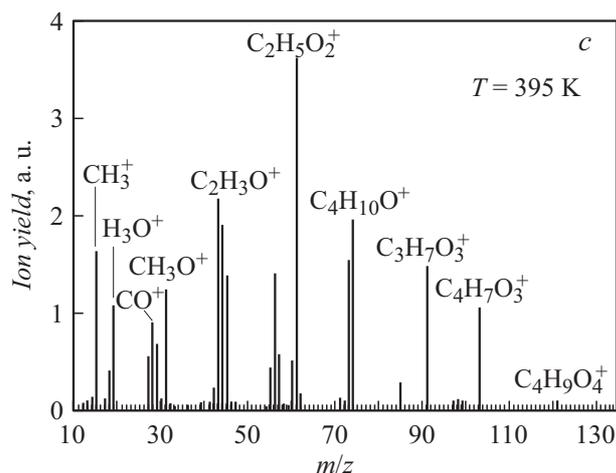


Рис. 2 (продолжение).

($m/z = 152$) отсутствует в масс-спектре, измеренном нами в интервале 1–170 Da.

На рис. 2 показаны масс-спектры молекулы ксилита в диапазоне массовых чисел 10–135 Da, измеренные при разных температурах (энергия ионизирующих электронов 70 eV). Как видно из рисунка, в соответствии со структурной формулой (рис. 1) общей характеристикой масс-спектров является наличие групп линий, среди которых выделяются масс-пики, соответствующие ионам с $m/z = 31, 43, 61, 91, 121$ и продуктам вторичной фрагментации осколочных ионов: CO^+ ($m/z = 28$) и CH_3^+ ($m/z = 15$). Наличие гидроксильных групп OH в молекуле ксилита приводит к формированию ионов молекулярной воды (H_2O^+) и гидроксония (H_3O^+) с $m/z = 18$ и 19 соответственно. Максимальная интенсивность в масс-спектре при $T = 395$ K (рис. 2, c) соответствует иону $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2^+$ ($m/z = 61$), который является комплиментарным иону CH_3O^+ ($m/z = 31$). Эти ионы образуются при простом разрыве связи C–C молекулы ксилита, при этом заряд преимущественно локализован на фрагменте с большей молекулярной массой. Малая вероятность процессов фрагментации, для которых промежуточный однозарядный молекулярный ион распадается на легкий заряженный и тяжелый

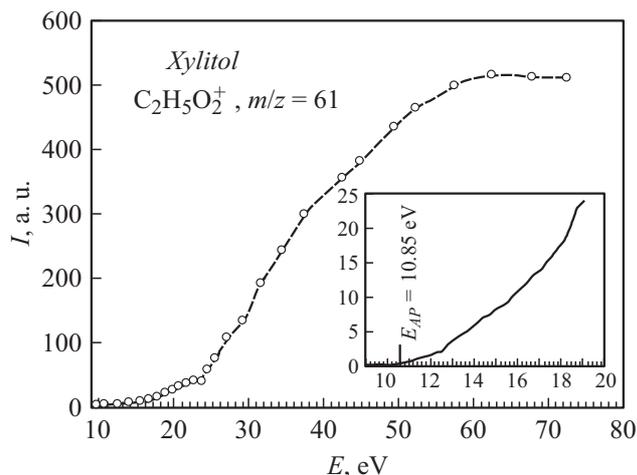


Рис. 3. Энергетическая зависимость сечения образования иона-фрагмента $C_2H_5O_2^+$ молекулы ксилита. На вставке — начальный участок кривой (шаг по энергии 0.2 eV).

незаряженный фрагменты согласно [10], объясняется тем, что эти процессы имеют более высокую пороговую энергию, чем процессы с образованием тяжелого заряженного и легкого нейтрального фрагментов.

Как следует из рис. 2, масс-спектры ксилита проявляют существенные различия при изменении температуры от 370 до 395 К. Так, при температуре 370 К, которая близка к температуре плавления ксилита, максимальный пик соответствует молекулярному иону воды (рис. 2, *a*), с ростом температуры этот пик уменьшается. При $T = 382$ К максимальным становится пик, отвечающий иону-фрагменту CH_3^+ (рис. 2, *b*), а при $T = 395$ К максимальным является пик, соответствующий иону-фрагменту $C_2H_5O_2^+$ (рис. 2, *c*). С целью выяснения влияния температуры на процесс образования молекулярных ионов-фрагментов нами измерены температурные зависимости для наиболее интенсивных ионных фрагментов в более широком диапазоне $T = 340\text{--}410$ К. Эти зависимости имеют различный вид и особенности с ростом температуры. Для ионов молекулы воды температурная зависимость в начале измеряемого диапазона имеет резкий подъем, а затем слабый линейный

Энергии появления E_{AP} ионов-фрагментов и энергия ионизации E_{IE} молекулы ксилита

Ион	Масса иона, m/z	Энергия появления E_{AP} , eV
$C_2H_5O_2^+$	61	10.85 ± 0.25
$C_2H_3O^+$	43	11.76 ± 0.25
CH_3O^+	31	12.57 ± 0.25
H_2O^+	18	13.14 ± 0.25
CH_3^+	15	12.97 ± 0.25
$C_5H_{12}O_5^+$	152	$E_{IE} = 10.35 \pm 0.25$

рост. Что касается температурных зависимостей ионных фрагментов CH_3^+ , CH_3O^+ , $C_2H_3O^+$ и $C_2H_5O_2^+$, то для них наблюдается почти плавный рост в области $T = 340\text{--}370$ К, затем динамика меняется и при $T = 390$ К начинается резкий рост интенсивности этих линий. Такое поведение температурных зависимостей можно объяснить тем, что процессы образования воды и оксониевых катионов являются конкурирующими [11].

Настроив масс-спектрометр на прохождение ионов определенной массы, мы измеряли энергетические зависимости относительных сечений ионизации и диссоциативной ионизации ионов-фрагментов молекулы ксилита в интервале энергий налетающих электронов 5–80 eV с разным шагом по энергии: в припороговой области 5–20 eV шаг равен 0.2 eV, а в области 20–80 eV — 1.0 eV. При отключенных потенциалах на отклоняющих электродах масс-спектрометра измерялся полный (суммарный) ток на коллектор ионов, образованных в результате ионизации молекулы ксилита электронами. Таким образом измерена энергетическая зависимость полного относительного сечения образования положительных ионов молекулы ксилита (функция ионизации).

Энергетическая зависимость относительного сечения образования иона $C_2H_5O_2^+$ — одного из самых интенсивных в масс-спектре (рис. 2, с) — показана на рис. 3, а на вставке приведен пороговый участок кривой, по которому определяется энергия появления E_{AP} ионов. Характерным для данной энергетической зависимости является довольно резкий рост сечения у порога, а также наличие особенностей

в виде небольших изломов. Интересно заметить, что общий ход этой кривой практически совпадает с ходом энергетической зависимости полного сечения образования положительных ионов молекулы ксилита при ионизации электронным ударом.

Энергетические пороги появления ионов можно определить двумя основными методами: методом фотоионизации и методом ионизации электронным ударом. В основе последнего лежит определение той энергии на энергетической зависимости сечения ионизации, начиная с которой сечение отлично от нуля. Точность определения этой энергии зависит от трех основных факторов: скорости роста сечения в зависимости от энергии бомбардирующих электронов у порога; моноэнергетичности (ΔE) электронного пучка; точности калибровки шкалы энергий электронов. Следовательно, для точного нахождения порога ионизации к измеренной энергетической зависимости сечения прямой и диссоциативной ионизации необходимо применить определенную процедуру, минимизирующую влияние этих факторов. Нами для определения энергии появления (ионизации) применялась процедура подгонки методом наименьших квадратов с использованием алгоритма Levenberg–Marquardt [12]. По этой методике для всех ионов-фрагментов молекулы ксилита нами определены энергии появления (E_{AP}). Заметим, что в базе данных NIST [6], так же как и для глицерина [4], эти данные отсутствуют. Как отмечено выше, наиболее интенсивными в масс-спектре являются ионы-фрагменты с $m/z = 31, 43$ и 61 (рис. 2). Ион CH_3O^+ ($m/z = 31$) является характерным для спиртов и всегда присутствует в их масс-спектрах [7]. Образование иона-фрагмента $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ ($m/z = 43$) проходит при элиминировании молекулы воды от иона $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2^+$ ($m/z = 61$). Измеренные нами энергии появления указанных фрагментов, а также потенциал ионизации молекулы ксилита приведены в таблице. Полученные значения величин E_{AP} можно объяснить изменением геометрии и межатомных расстояний в ионизированной молекуле по сравнению с нейтральной, что приводит к существенному снижению энергии связи С–С. Формирование иона-фрагмента CH_3^+ , по-видимому, происходит в процессе вторичной диссоциации, сопровождающейся миграцией протона.

Таким образом, можно заключить, что масс-спектрометрические исследования полиолов дают исчерпывающую информацию об их уникальных свойствах, позволяют оценить степень фрагментации в процессе взаимодействия с электронами, определить параметры меж-

молекулярных связей. Впервые по пороговому участку энергетической зависимости эффективного сечения ионизации молекулы ксилита определен потенциал ионизации, а по пороговым участкам относительных сечений диссоциативной ионизации — потенциалы появления наиболее интенсивных в масс-спектре ионов-фрагментов.

Список литературы

- [1] *Chen X., Jiang Z.-H., Chen S., Qin W.* // Int. J. Biol. Sci. 2010. V. 6. N 7. P. 834–844. doi:10.7150/ijbs.6.834
- [2] *Mareczky Z., Fehér A., Fehér C., Barta Z., Réczey K.* // Period. Polytech. Chem. Eng. 2016. V. 60. N 1. P. 54–59. doi: 10.3311/PPch.8116
- [3] *Norkus E., Vaiciuniene J., Vuorinen T., Gaidamauskas E., Reklaitis J., Jääskeläinen A.S., Crans D.C.* // Carbohydr. Res. 2004. V. 339. P. 599–605. doi: 10.1016/j.carres.2003.12.003
- [4] *Завилопуло А.Н., Шпенник О.Б., Маркуш П.П., Контрош Е.Э.* // ЖТФ. 2015. Т. 85. В. 7. С. 13–19.
- [5] *Chernyshova I., Markush P., Zavilopulo A., Shpenik O.* // Eur. Phys. J. D. 2015. V. 69. N 3. P. 80–84. doi: 10.1140/epjd/e2015-50641-7
- [6] NIST Standard Reference Database; <http://www.webbook.nist.gov>
- [7] *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ, 2003. 493 с.
- [8] *Шпенник О.Б., Завилопуло А.М., Агафонова А.С., Романова Л.Г.* // Доповіді НАН України. 2008. № 5. С. 96–101.
- [9] *Завилопуло А.Н., Романова Л.Г., Шпенник О.Б., Агафонова А.С.* // ЖТФ. 2009. Т. 79. В. 4. С. 19–24.
- [10] *Афросимов В.В., Басалаев А.А., Березовская Е.А., Панов М.Н., Смирнов О.В., Тулуб А.В.* // ЖТФ. 2006. Т. 76. В. 12. С. 16–24.
- [11] *Nimlos M.R., Blanksby S.J., Qian X., Himmel M.E., Johnson D.K.* // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. N 18. P. 6145–6156. doi: 10.1021/jp060597q
- [12] *Fiegele T., Hanel G., Torres I., Lezius M., Märk T.D.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2000. V. 33. P. 4263–4283; <http://iopscience.iop.org/0953-4075/33/20/306>