

Масс-спектрометрия в органической химии

Материалы курса введения в специальность студентов 4 курса кафедры органической химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

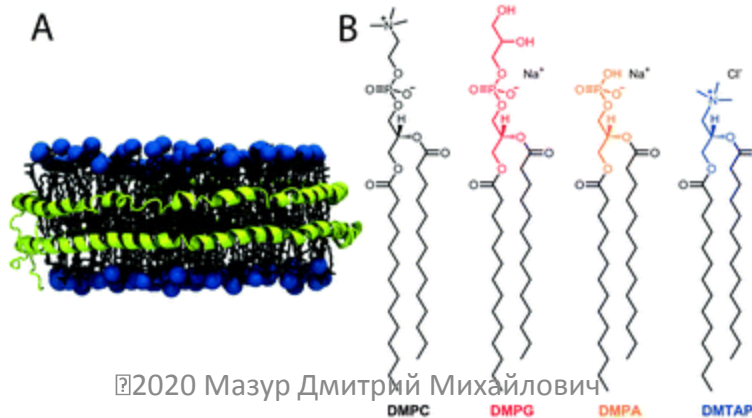
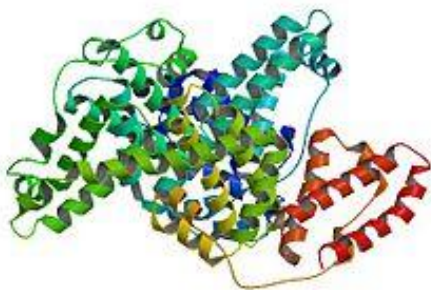
Дмитрий Михайлович Мазур



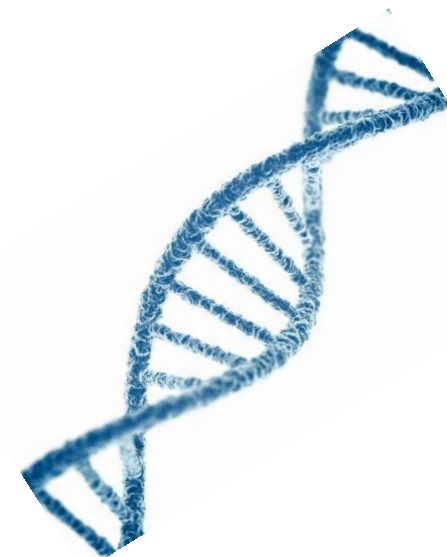
“Если вы не можете решить проблему с помощью масс-спектрометрии, возможно, ее и не надо решать”

Fred McLafferty

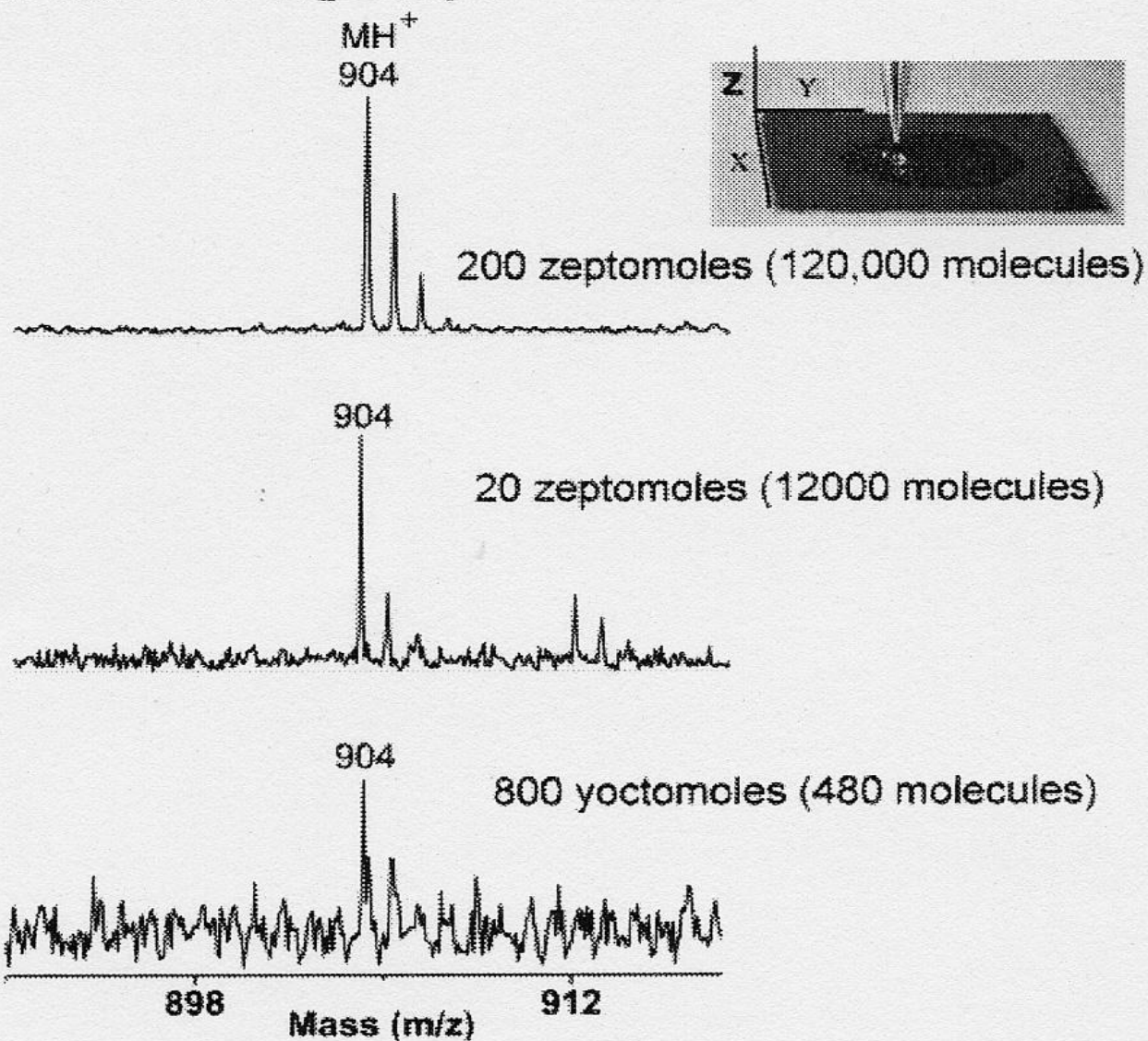
- Химические элементы **Sn, Cd, Hg, Ni...**
- Изотопы **^{235}U - ^{238}U**
- Нелетучие/летучие полярные/неполярные органические вещества
- ...
- белки, нуклеиновые кислоты, углеводы, липиды



©2020 Мазур Дмитрий Михайлович



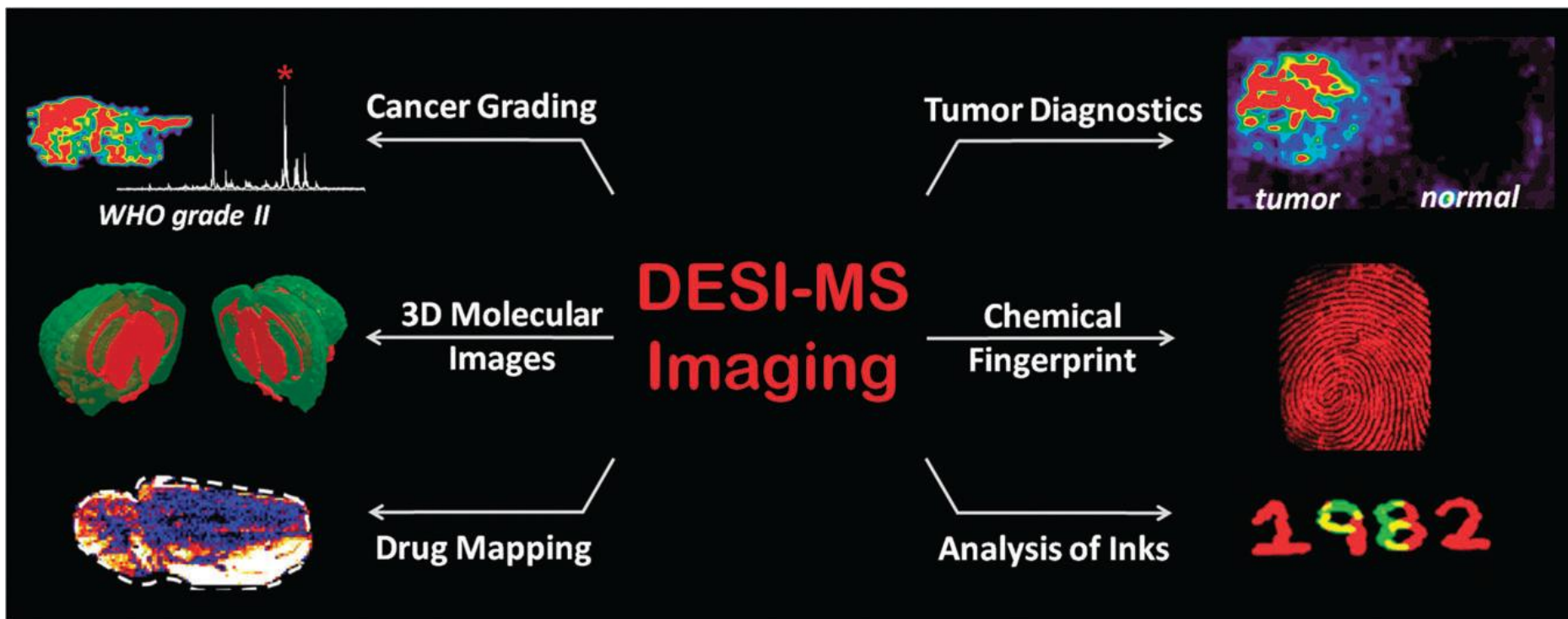
DIOS-MS on des-Arg⁹-Bradykinin



Anal. Chem. 76
(2004)
4484 - 4489

Figure 2. DIOS mass spectra obtained for 200 zmol, 20 zmol, and 800 ymol for des-Arg⁹-bradykinin using the perfluorophenyl silylated modified chip.

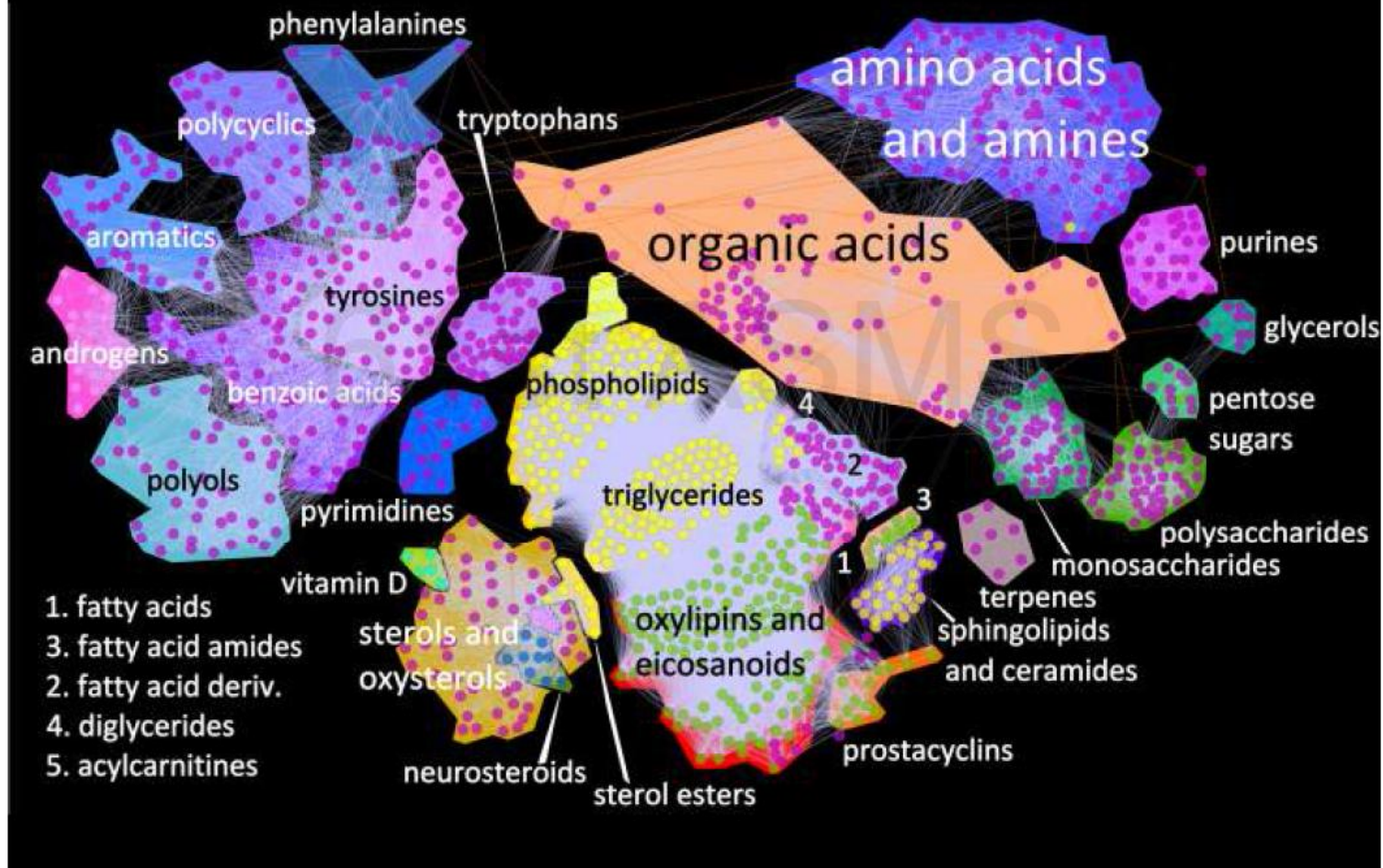
Масс-спектрометрический имиджинг



Некоторые применения DESI-MS имиджинга: диагностика заболеваний, реконструкция 3D молекулярных образов, картирование распределения соединений в тканях и органах, криминалистика.

Метабономика

Analysis at the Metabolomic Scale

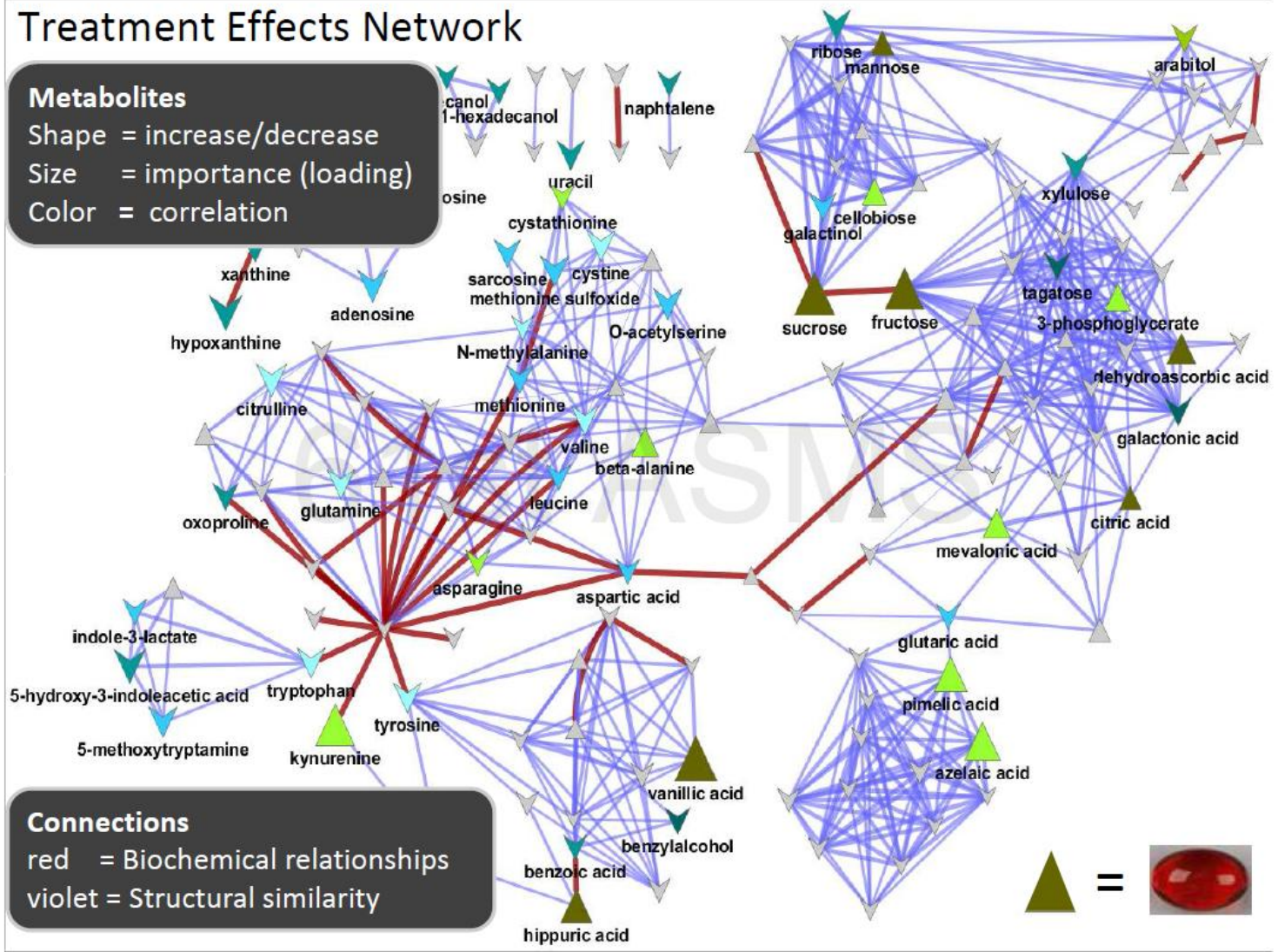


Метаболомика

Treatment Effects Network

Metabolites
Shape = increase/decrease
Size = importance (loading)
Color = correlation

Connections
red = Biochemical relationships
violet = Structural similarity



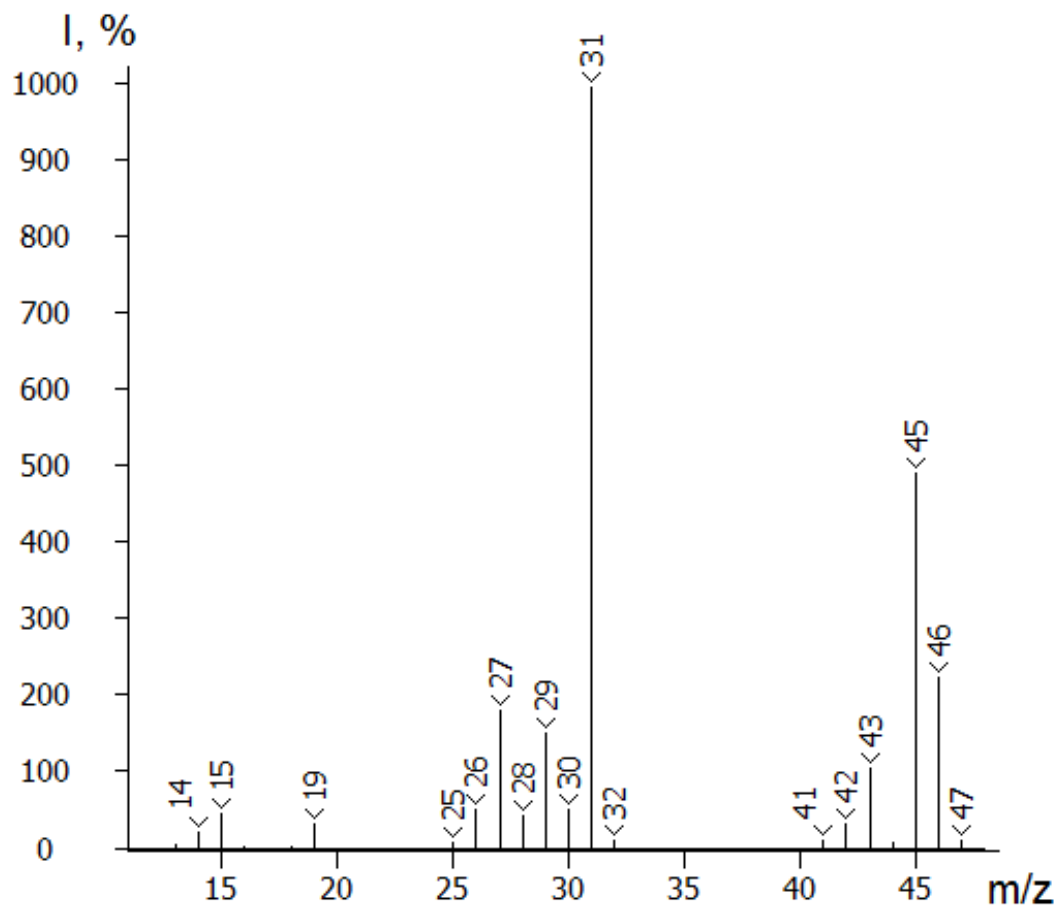


Graham Cooks carrying on environmental analysis using the Mini 11.5. Photo of Jon Dagleish

©2020 Мазур Дмитрий Михайлович

Instrument for KATRIN project

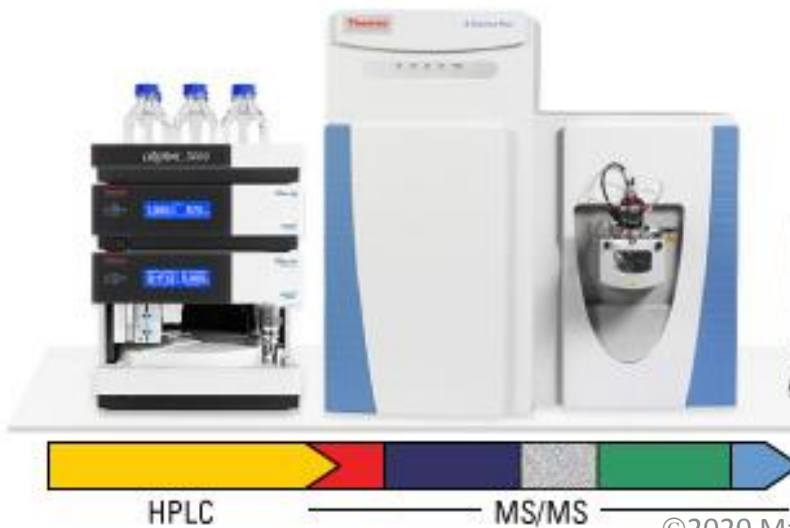
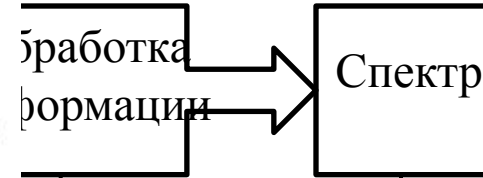
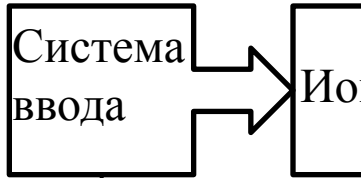


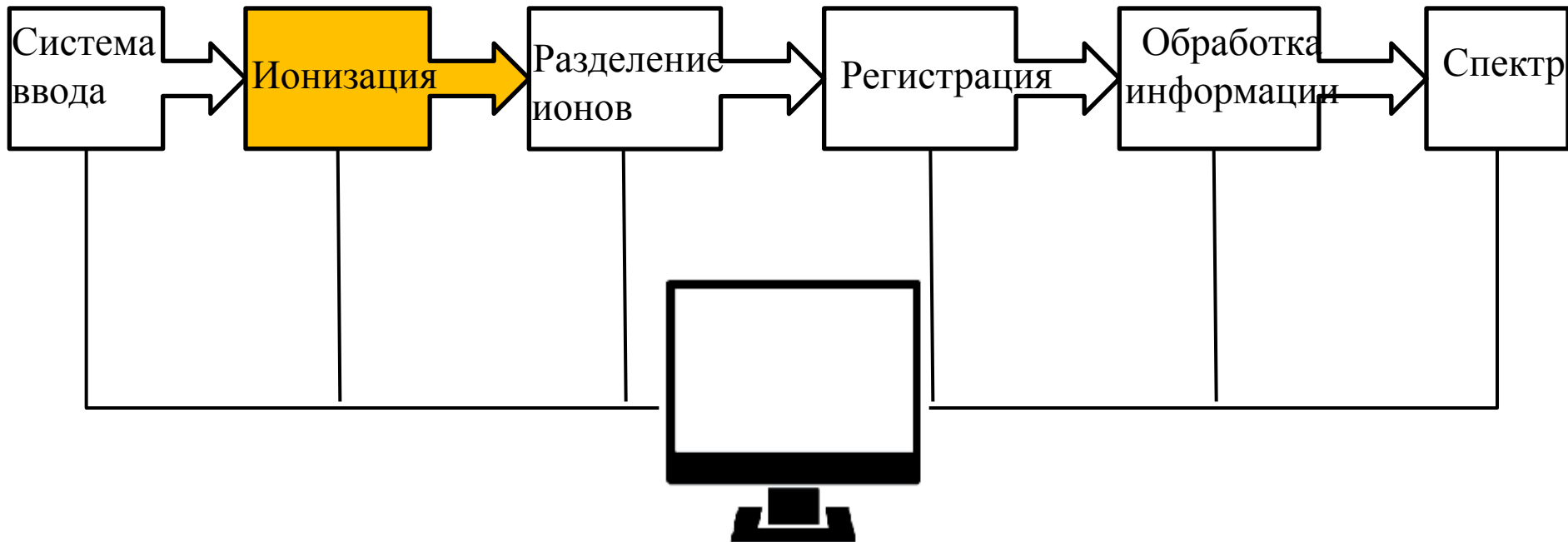


m/z	I, %	m/z	I, %
14	23	31	1000
15	47	32	12
19	33	41	11
25	10	42	35
26	52	43	107
27	181	44	9
28	45	45	493
29	153	46	226
30	53	47	11

Масс-спектр электронной ионизации соединения состава



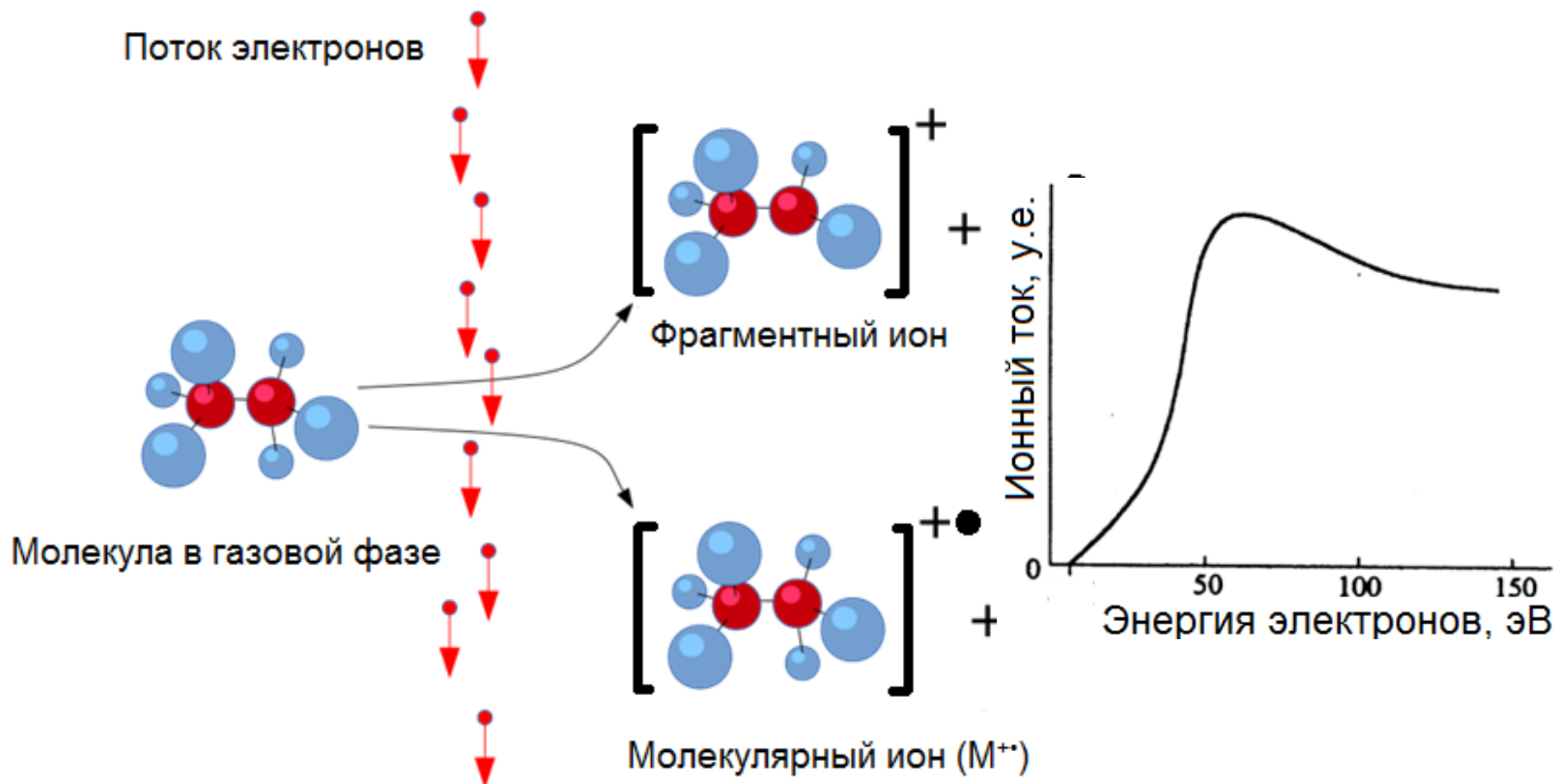




ЭИ (Электронная ионизация)	Энергичные электроны (70 эВ)	Пары	EI (ЭИ)	$M^{+\bullet}$
ХИ (Химическая ионизация)	Ионы в газовой фазе	Пары	CI (ХИАД)	$M^{+\bullet}$, $[M+H]^+$, $[M+X]^+$
Электрораспыление	Электромагнитное поле, поток инертного газа	Растворы	ESI (ЭРИ)	$[M+H]^+$, $[M+Kat]^+$ Kat=Na, K, NH ₄
Ионизация при десорбции	Энергичные частицы, фотоны	Твердые вещества	MALDI (МАЛДИ)	$M^{+\bullet}$, $[M+H]^+$

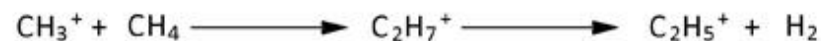
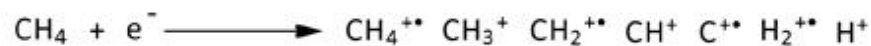
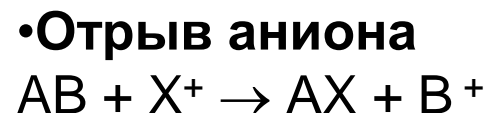
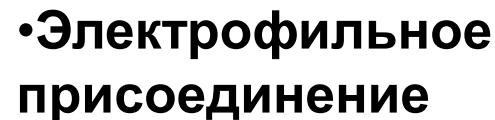
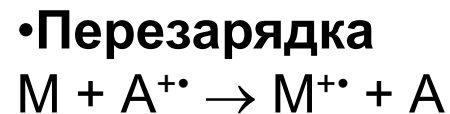
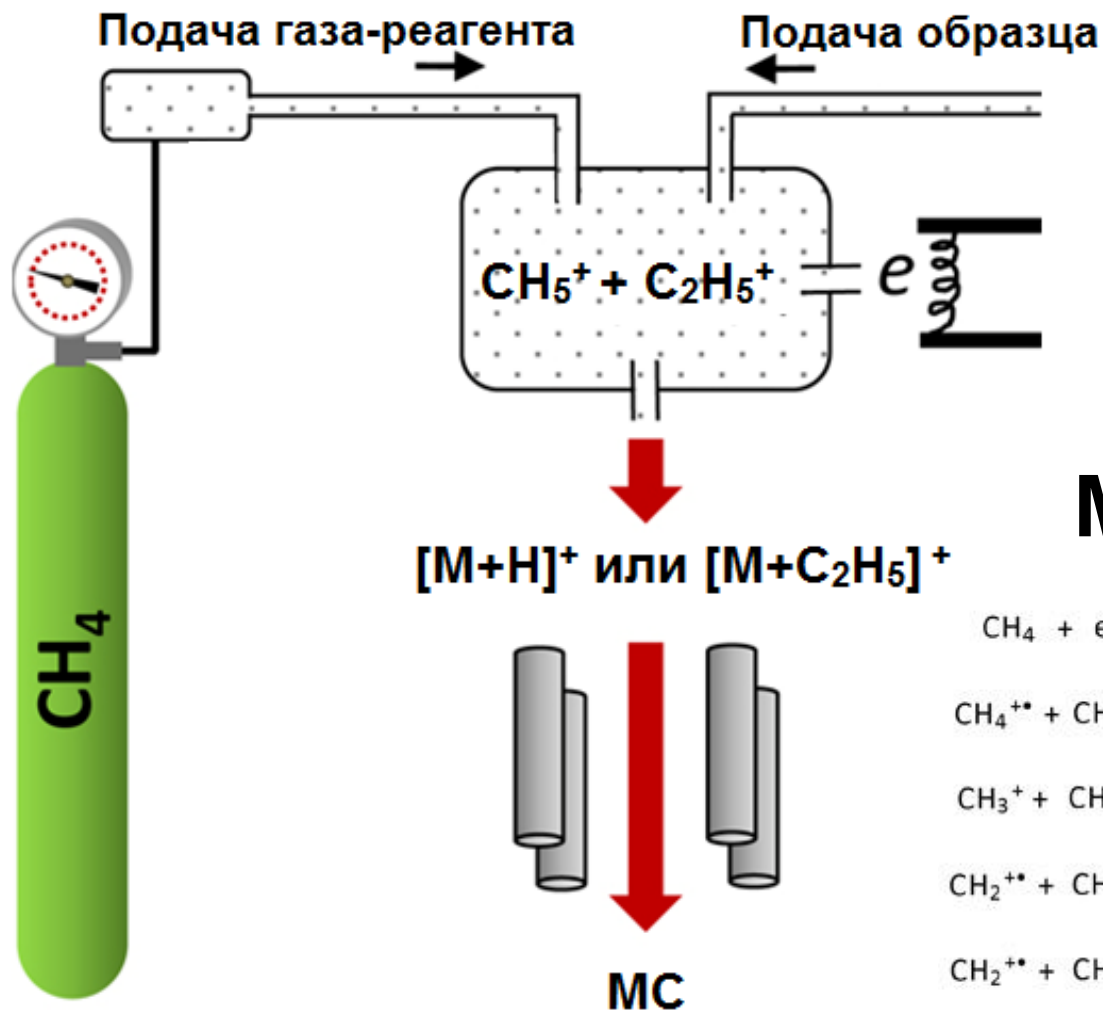
Electron Ionization (EI) Электронная ионизация (ЭИ)

$M^{+\bullet}$



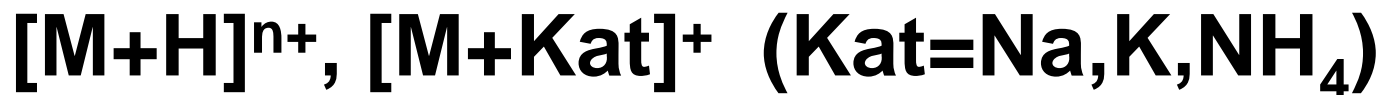
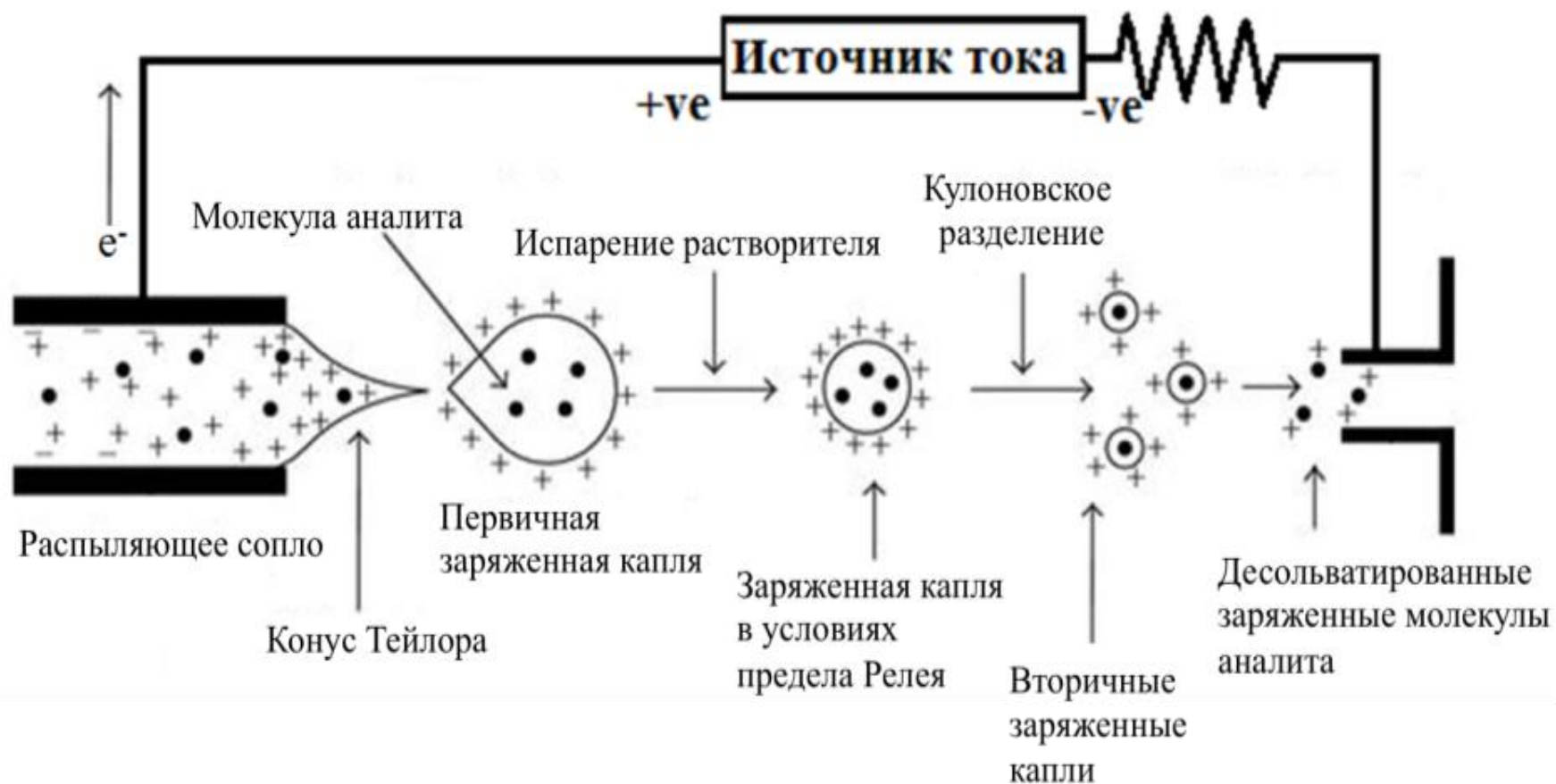
Chemical Ionization (CI)

Химическая ионизация (ХИ)



Electrospray ionization (ESI)

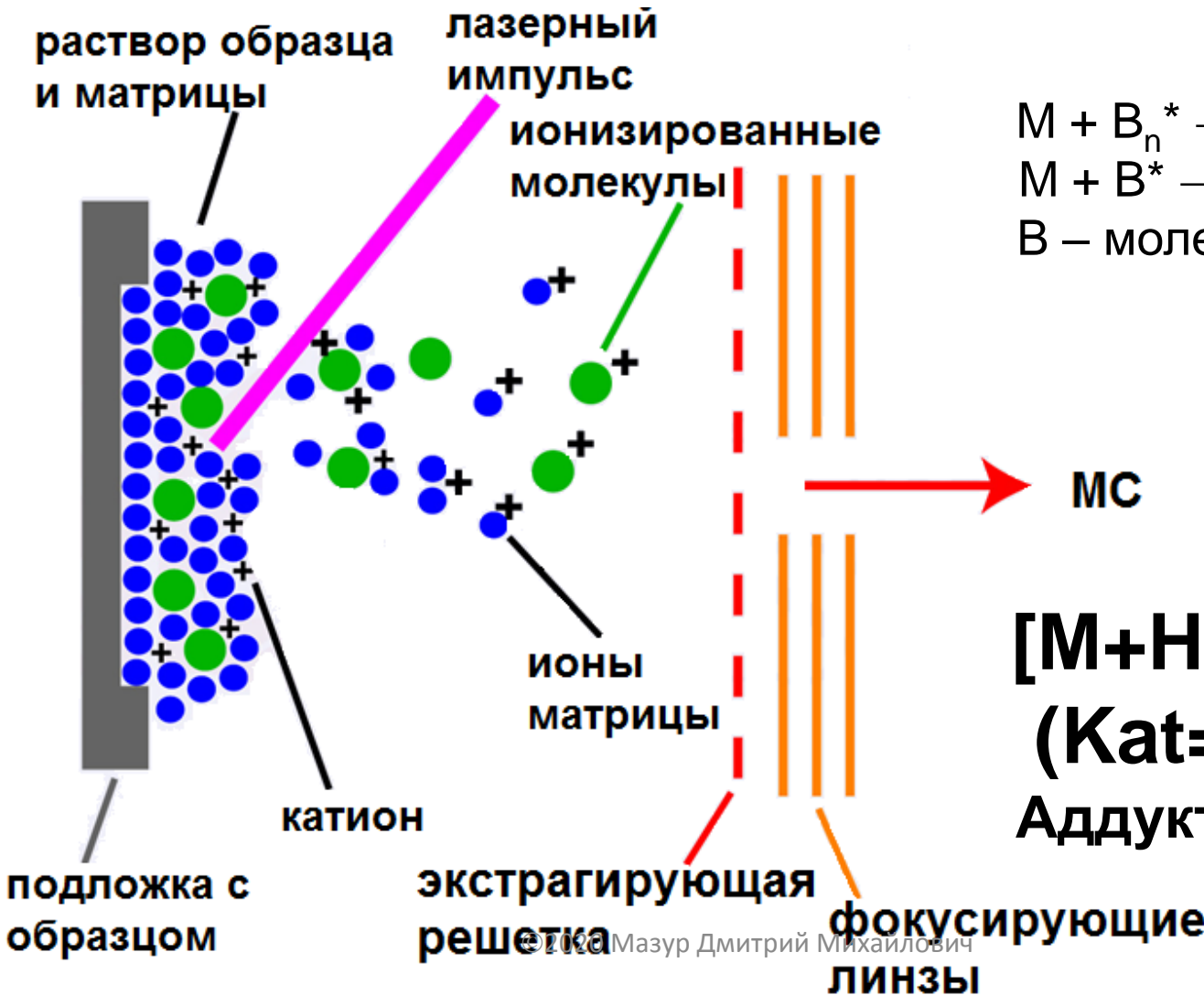
Ионизация электрораспылением (ИЭР)



+ Аддукты с растворителем, димеры

Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization (MALDI)

Матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация (МАЛДИ)



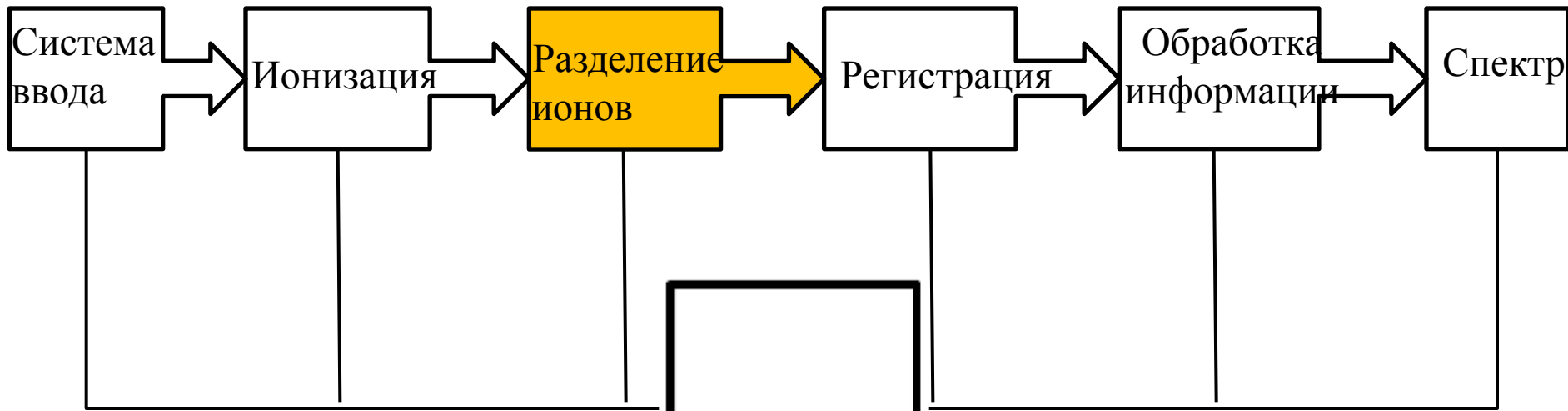
МС

$M^{+\bullet}$,

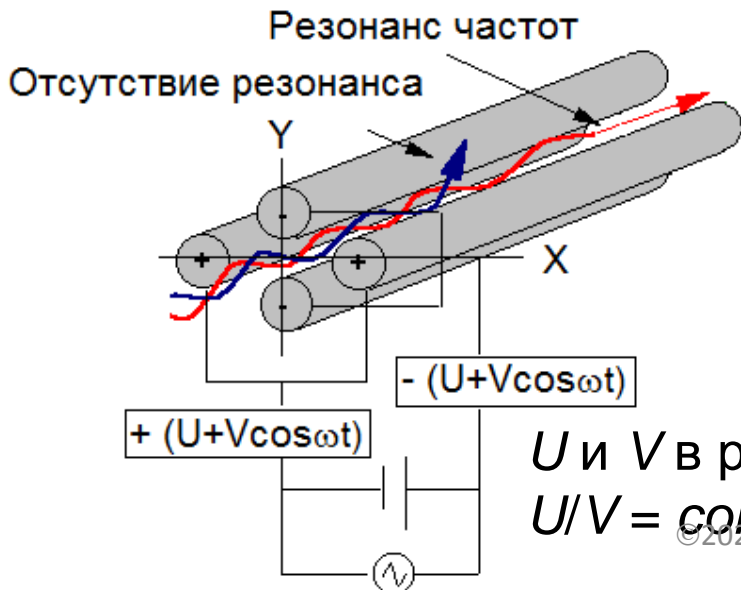
$[M+H]^+$, $[M+Kat]^+$

(Kat=Na, K, NH₄)

Аддукты с матрицей



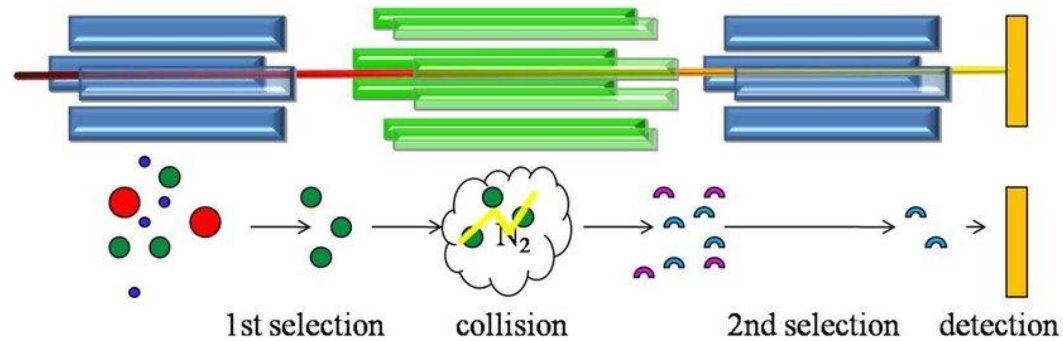
Квадрупольный масс анализатор



U и V в режиме сканирования

$$U/V = \text{const}$$

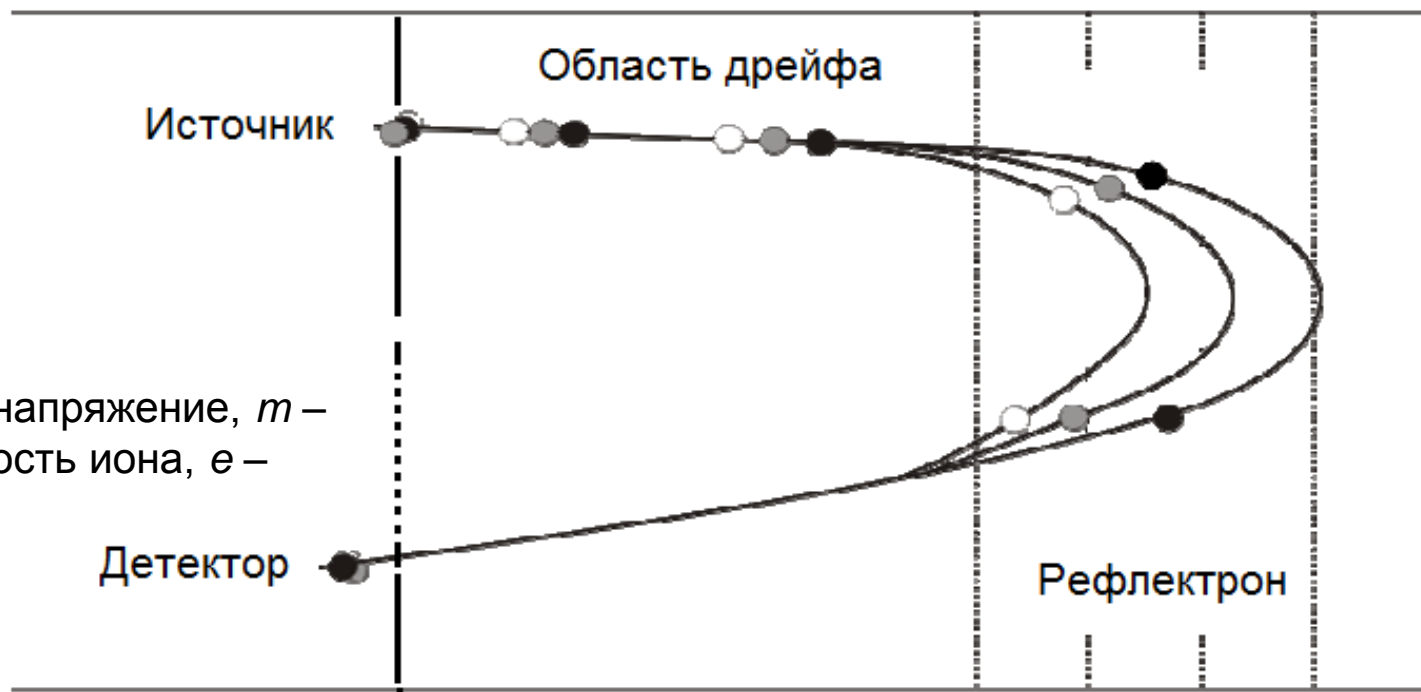
©2020 Мазур Дмитрий Михайлович



Времяпролетный масс анализатор

$$eV = 1/2 \cdot mv^2 \text{ или} \\ m/e = 2 \cdot V/v^2,$$

где V – ускоряющее напряжение, m – масса иона, v – скорость иона, e – единичный заряд.



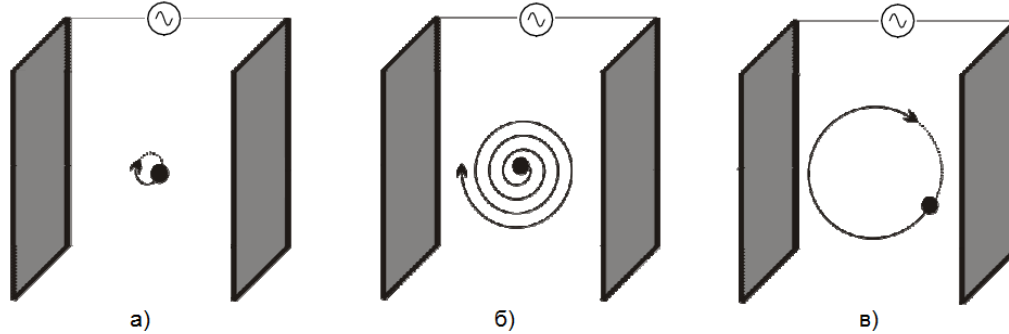
$$t = d \sqrt{\frac{m}{2zV}}$$

Ионы с одинаковым m/z

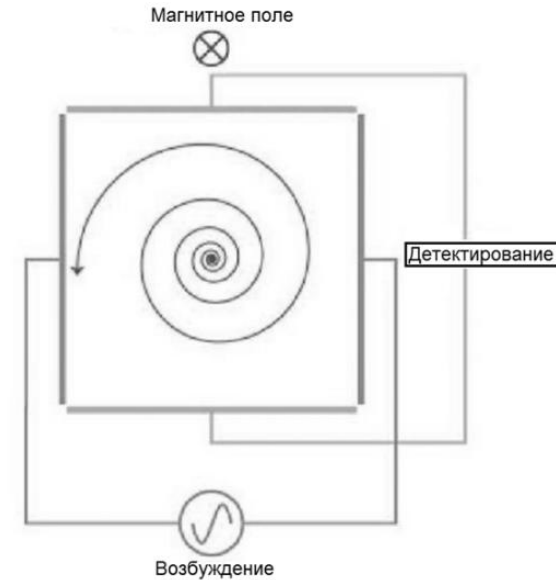
- наименьшая скорость
- средняя скорость
- наибольшая скорость

где t – время достижения ионом детектора, d – длина области дрейфа, z – заряд иона, V – ускоряющее напряжение, m – масса иона.

Масс-спектрометрия ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье

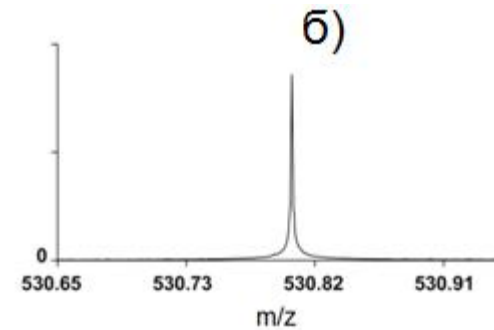
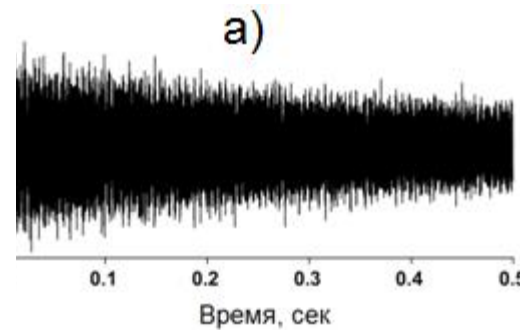
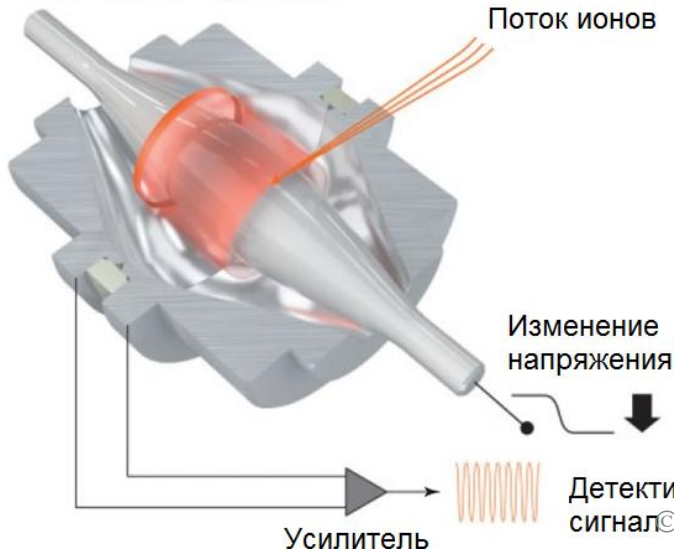


- а** – циклотронное движение ионов до возбуждения;
- б** – возбуждение ионов радиочастотным импульсом;
- в** – циклотронное движение ионов после возбуждения

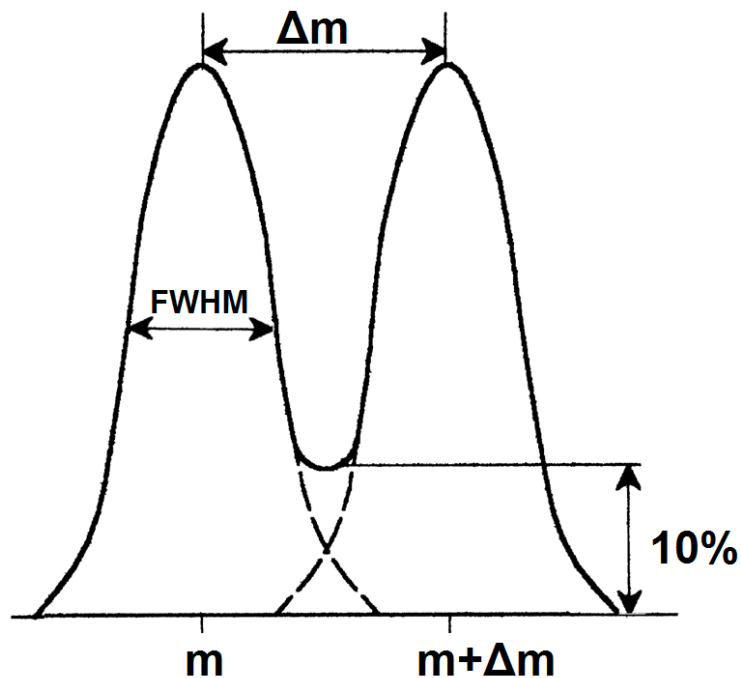


Орбитальная ловушка (Orbitrap – Орбитрэп)

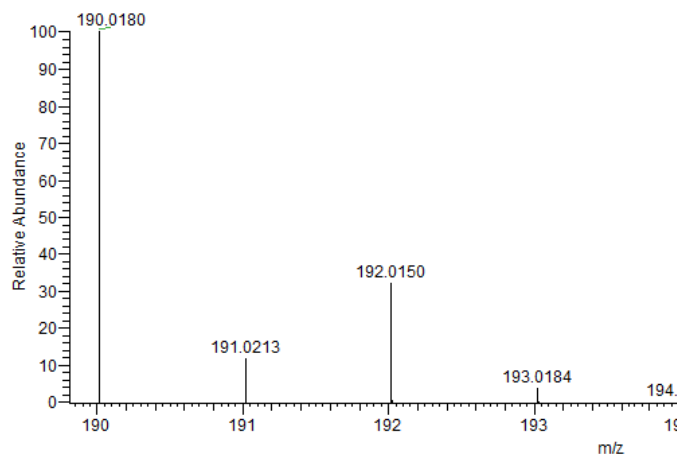
Анализатор Орбитрэп



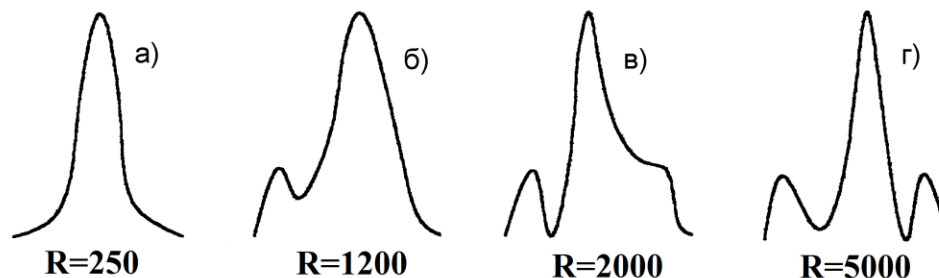
Масс-спектрометрия высокого разрешения



$m/z = 190.01799$
 $C_{11}H_7ClO$



Разрешение $R = m/\Delta m$



Зависимость формы пика фоновых ионов с целочисленной массой 28 Дальтон от разрешающей способности масс-спектрометра