

Chemometryczna klasyfikacja niskorozdzielczych widm mas pochodnych organicznych żelaza

Ernest K. PUJSZO, Jacek A. SZYMURA, Jan LAMKIEWICZ - Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz; Irena SZYMURA - Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn

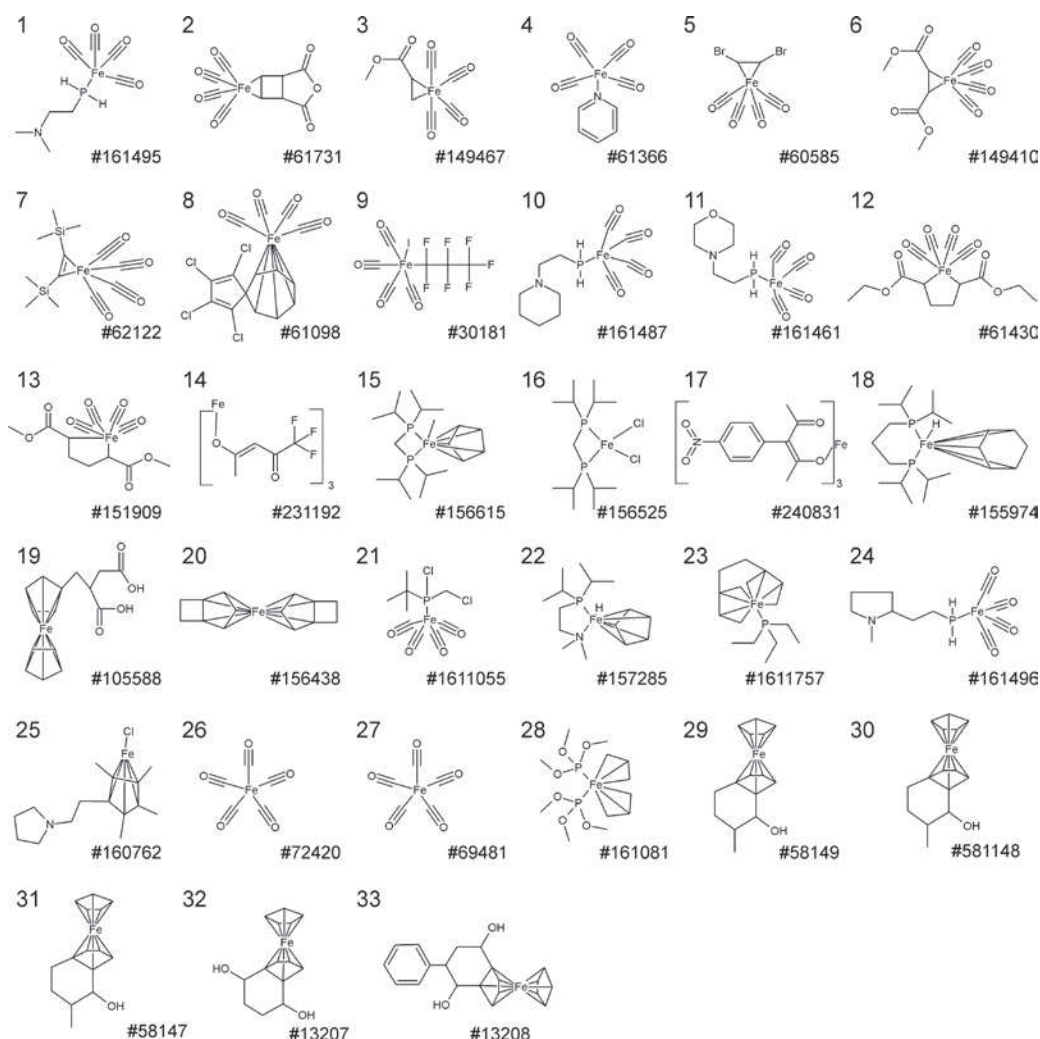
Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, **65**, 4, 267-272

Wstęp

Spektrometria mas (MS) jest techniką instrumentalną, która umożliwia identyfikację badanego związku lub ustalenie jego chemicznej struktury na podstawie widma mas. Identyfikacja związku chemicznego nie sprawia trudności, gdy jego widmo mas zarejestrowano wcześniej w popularnych bazach danych, np. NIST [1] lub Wiley [2]. W takim przypadku najbardziej efektywne okazały się metody przeszukiwania bibliotek [3, 4], polegające na komputerowym porównaniu widma badanego z widmami skatalogowanymi w dostępnych bazach. Jeżeli widmo nie występuje w bazach danych, to jego analiza wykonywana jest za pomocą metod chemometrycznych, opartych na profilach izotopowych [5, 6] (dla pochodnych metaloorganicznych) lub z użyciem klasyfikatorów widm [7, 8] (dla związków typowo organicznych, tj. zawierających pierwiastki C, H, O, N). Klasyfikatory widm są to algorytmy matematyczne, bazujące najczęściej na metodach multiwariacyjnych, takich jak analiza głównych składowych, PCA (*Principal Component Analysis*) [9, 10], która uwzględnia wszystkie wprowadzone zmienne i obrazuje ich strukturę, pozwalając jednocześnie na zredukowanie ich wymiarowości, przy zachowaniu możliwie dużej wariancji. Ope-

racja ta umożliwia [9]: wizualizację danych na wykresie, transformację danych wysoce skorelowanych w nieskorelowane, oraz oddzielenie informacji pożądaných od niepożądanych.

W zakresie interpretacji widm mas, PCA do niedawna była stosowana wyłącznie do klasyfikacji struktur związków typowo organicznych [11, 12], nie zaś metaloorganicznych. Warto zauważyć, że widma tych drugich zawierają bardzo dużo sygnałów wywołanych obecnością rozbudowanych profili izotopowych metali. Wyjątek stanowi tu profil izotopowy żelaza, wykazujący zaskakujące podobieństwo do profilu izotopowego węgla. W widmach obu pierwiastków dominuje zawsze sygnał głównego izotopu (^{12}C lub ^{56}Fe) o intensywności przekraczającej 90%. Mając na uwadze powyższe fakty, autorzy niniejszej pracy postanowili sprawdzić, czy metody klasyfikacji opracowane dotychczas i stosowane wyłącznie do widm mas związków typowo organicznych, mogą być również efektywne w przypadku widm związków metaloorganicznych. Do realizacji tego celu użyto widm pochodnych organicznych żelaza, które charakteryzowały się obecnością grup karbonylowych, bądź ich brakiem, w strukturze cząsteczek. Natomiast chemometryczne



Rys. 1. Zestawienie wzorów strukturalnych, numerów (#) z bazy NIST [1] oraz numerów porządkowych dla widm pochodnych organicznych żelaza przeanalizowanych w niniejszej pracy

narzędzia badawcze stanowiły programy komputerowe MassFeatGen [13], zawierający zdefiniowane cechy spektralne, oraz R [14], w którym wykonano obliczenia i wykresy PCA.

Widma mas i metodyka badań

Do badań użyto 33 niskorozdzielcze widma mas pochodnych organicznych żelaza, pobrane z bazy NIST 2008 [1]. 17. z nich, tworzących zestaw badawczy, posiadało w swojej strukturze co najmniej 4 podstawniki karbonylowe, zaś pozostałych 16. tworzących grupę referencyjną, nie posiadało ich wcale. Na rysunku 1 zamieszczono wzory strukturalne związków, numery ich widm z bazy NIST oraz numery porządkowe.

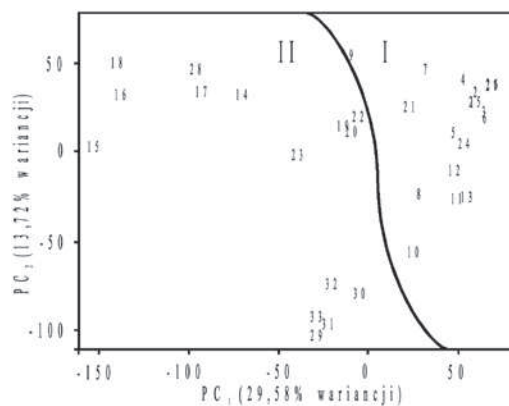
Na początku analizy chemometrycznej wszystkie wyselekcjonowane widma zostały zapisane do plików tekstowych, zawierających dane widmowe (pozycje sygnałów i ich intensywności) oraz podstawowe dane identyfikujące każde widmo (nazwa związku, wzór sumaryczny, masa molowa etc.). Następnie utworzono z nich jeden plik kompatybilny z formatem JCAMP-DX [15], który wprowadzono do programu MassFeatGen [13]. Spośród wielu cech spektralnych dostępnych w ostatnim z programów, do badań wybrano dwie: modulo (MD) oraz autokorelację (AC). W parametrach obydwu wspomnianych cech wprowadzono następnie niezbędne modyfikacje, ponieważ ich oryginalne wartości zostały ustawione dla widm związków typowo organicznych. Na potrzeby obecnych badań zmieniono wartość różnicy położenia pomiędzy dwoma sygnałami w widmie z 14. (utrata CH_2) na 28. (utrata CO). Założono, że taka zmiana pozwoli na wykrycie grupy karbonylowej (o masie 28) w strukturze cząsteczek organicznych pochodnych żelaza reprezentowanych przez badane widma. Wyniki uzyskane z MassFeatGen poddano analizie głównych składowych za pomocą programu R.

Wyniki i ich dyskusja

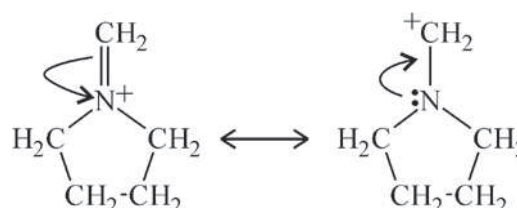
Na rysunku 2 przedstawiono rezultaty analizy głównych składowych w przestrzeniach PC_1 vs. PC_2 . Można dostrzec wyraźny podział pochodnych organicznych żelaza na te zawierające co najmniej cztery grupy karbonylowe (obszar I) oraz te, które ich nie posiadają (obszar II). Biorąc po uwagę struktury związków (rys. 1) widać, że tylko jedno widmo (nr 25) reprezentujące związek bez grup karbonylowych znalazło się w nie swojej klasie.

Zaobserwowaną nieprawidłowość można wyjaśnić na podstawie właściwości chemicznych jego cząsteczki ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{ClFeN}$). Podczas rozpadu w komorze jonizacyjnej spektrometru mas, utworzyła ona jon fragmentacyjny $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$ o masie 84 (wielokrotność liczby 28 odpowiadającej masie CO). Wysoka intensywność jego sygnału głównego $m/z=84$ spowodowała błędne zaliczenie tego związku (w niniejszej pracy) do klasy I, reprezentującej pochodne karbonylowe. Omawiany jon powstał w wyniku fragmentacji znanej w terminologii Biemann jako rozpad typu B [16]. Rozpoczyna się on od wybicia elektronu z wolnej pary elektronowej na atomie azotu jonu molekularnego pochodnej nr 25 i prowadzi ostatecznie do utworzenia jonu $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$, stabilizowanego rezonansem (rys. 3).

Należy zwrócić uwagę, że do obecnych badań wzięto także repliki widm wykonane dla tego samego związku przez różnych badaczy (np.: numery 26 i 27) oraz przez tego samego autora (np.: numery 29, 30 i 31). Na podstawie analizy rysunku 2 zauważono, że punkty reprezentujące te widma leżą zarówno w bezpośrednim sąsiedztwie (np.: 26 i 27), jak również w pewnej odległości od siebie (np.: 29 i 31 są oddalone od 30). Ta ostatnia obserwacja wynika z wyraźnych różnic intensywności odpowiadających sygnałów m/z w różnych widmach mas tego samego związku. Nie zaburzają one w sposób istotny dokonanej klasyfikacji, natomiast mogą informować o konieczności przeprowadzenia powtórnej analizy widma nr 30 pod kątem poprawności jego wykonania. Do tego celu bardzo dobrze nadają się wspomniane wcześniej metody analizy widm wykorzystujące profile izotopowe [5, 6].



Rys. 2. Wykres PCA dla 33. widm mas pochodnych organicznych żelaza przebadanych w niniejszej pracy, gdzie: klasa I obejmuje związki zawierające co najmniej 4 grupy karbonylowe, a klasa II – związki bez grupy karbonylowej



Rys. 3. Struktury rezonansowe parzystoelektronowego jonu $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$, powstającego w procesie fragmentacji jonu molekularnego związku nr 25 (rys. 1)

Wnioski

Przeprowadzona klasyfikacja umożliwiła uzyskanie wyraźnego podziału analizowanych widm pochodnych organicznych żelaza na dwie klasy, reprezentujące: II – związki wykazujące brak w swojej strukturze grup karbonylowych, I – związki zawierające w swojej strukturze co najmniej cztery grupy karbonylowe. W konsekwencji można stwierdzić, że w obecnych badaniach wykazano istnienie korelacji widmo mas – struktura związku metaloorganicznego, dla wybranej grupy pochodnych organicznych żelaza. Wykazano ponadto, że jakość widma mas może zasadniczo wpływać na poprawność klasyfikacji przeprowadzonej za pomocą chemometrycznych metod multiwaracyjnych.

Podziękowanie

Autorzy dziękują profesorowi Kurtowi Varmuza z Wiedeńskiego Uniwersytetu Technicznego za udostępnienie programu MassFeatGen.

Literatura

1. NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library. National Institute of Standards and Technology and Advanced Chemistry Development Washington, DC, 2008.
2. Wiley Registry™ of Mass Spectral Data 9th Edition, John Wiley & Sons, Inc. 2009.
3. Stein S.E., Scott D.R.: *Optimization and testing of mass spectral library search algorithms for compound identification*. Journal of American Society for Mass Spectrometry 1994, **5**, 859-866.
4. McLafferty F.W., Stauffer D.A., Loh S.Y., Wesdemiotis C.: *Unknown identification using reference mass spectra. Quality evaluation of databases*. American Society for Mass Spectrometry 1999, **10**, 1229-1240.
5. Szymura J.A., Lamkiewicz J.: *Band composition analysis: a new procedure for deconvolution of the mass spectra of organometallic compounds*. Journal of Mass Spectrometry 2003, **38**, 817-822.
6. Meija J.: *Mathematical tools in analytical mass spectrometry*. Analytical and Bioanalytical Chemistry 2006, **385**, 486-499.
7. Varmuza K., Werther W.: *Mass spectral classifiers for supporting systematic structure elucidation*. Journal of Chemical Information and Computer Sciences 1996, **36**, 323-333.
8. Schymanski E.L., Meinert C., Meringer M., Brack W.: *The use of MS classifiers and structure generation to assist in the identification of unknowns in effect-directed analysis*. Analytica Chimica Acta 2008, **615** (No. 2), 136-147.

9. Varmuza K., Filzmoser P.: *Introduction to Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics*. Taylor & Francis – CRC Press, Boca Raton, FL, 2009.
10. Mazerski J.: *Podstawy chemometrii*. Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2000.
11. Aruga R., Mirti P., A. Casoli A., Palla G.: *Classification of ancient proteinaceous painting media by the joint use of pattern recognition and factor analysis on GC/MS data*. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 1999, **365**, 559-566.
12. Varmuza K.: *Recognition of relationships between mass spectral data and chemical structures by multivariate data analysis*. *Analytical Sciences* 2001, **17** (supplement), i467-i470.
13. Demuth W., Varmuza K.: *MassFeatGen: Software for generation of mass spectral features*. Version 107-3, Laboratory for Chemometrics, Vienna University of Technology, www.lcm.tuwien.ac.at, Vienna, Austria 2005.
14. *The R project for statistical computing, version 2.9.2. The R Foundation for Statistical Computing*. www.r-project.org.
15. Lampen P, Lambert J., Lancashire R.J., McDonald R.S., McIntyre P.S. Rutledge D.N., Fröhlich T., Davies A.N.: *An extension to the JCAMP-DX standard file format, JCAMP-DX V.5.01*. *Pure and Applied Chemistry* 1999, **71** (No. 8), 1549-1556.
16. F.W. McLafferty, F. Tureček: *Interpretation of mass spectra, 4th ed.* University Science Books, Mill Valley, CA, 1993.

Mgr inż. Ernest K. PUJSZO ukończył studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Akademii Techniczno-Rolniczej (obecnie Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy) w Bydgoszczy (2006). Obecnie jest doktorantem Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Zainteresowania naukowe: analityka w ochronie środowiska, chemometria, komputerowo wspomagane metody interpretacji widm mas.

Dr hab. Jacek A. SZYMURA prof. UTP Bydgoszcz ukończył studia na Wydziale Mat-Fiz-Chem Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu (1972). W 1979 r. uzyskał tytuł doktora, a w 1989 r. – tytuł doktora habilitowanego na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Obecnie pełni funkcję kierownika Katedry Chemii Nieorganicznej na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy. Zainteresowania naukowe: kataliza, chemometria, spektrometria mas, wspomaganie komputerowe w chemii.

Dr inż. Jan LAMKIEWICZ ukończył studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Akademii Techniczno-Rolniczej (obecnie Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy) w Bydgoszczy (1999). W 2006 r. uzyskał tytuł doktora na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Obecnie jest adiunktem w Katedrze Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy. Zainteresowania naukowe: spektrometria mas, chemometria, komputerowo wspomagane metody interpretacji widm mas.

Dr Irena SZYMURA ukończyła studia na Wydziale Mat-Fiz-Chem Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu (1974). W 1982 r. uzyskała tytuł doktora na Wydziale Rolniczym Akademii Techniczno-Rolniczej (obecnie Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy) w Bydgoszczy. Jest adiunktem w Katedrze Chemii Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie. Zainteresowania naukowe: analityka w ochronie środowiska, fizykochemia gleby.

XIX Ogólnopolska Szkoleniowa Konferencja Naukowo-Techniczna

ANTYKOROZJA

SYSTEMY•MATERIAŁY•POWŁOKI

30 marca - 1 kwietnia 2011, Ustroń-Jaszowiec

Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego



- Zarząd Oddziału Gliwice
- Sekcja Korozji przy Zarządzie Głównym Warszawa

mają zaszczyt zaprosić na :

XIX Ogólnopolską Szkoleniową Konferencję Naukowo-Techniczną ANTYKOROZJA

SYSTEMY•MATERIAŁY•POWŁOKI

Zaproszone są wszystkie osoby zainteresowane tematyką antykorozyjną w zakresie systemów, materiałów i powłok: **naukowców, inżynierów, przedstawicieli przemysłu, oraz instytucji zajmujących się antykorozyją.**

Zgłoszenie uczestnictwa:

Zgłoszenia na załączonych kartach zgłoszenia prosimy przysyłać na adres:

Zarząd Oddziału SITPChem
44-100 Gliwice ul. Górnych Wałów 25 skr.poczt.107a,
fax 032/231-27-26,
e-mail:sitpchem.gliwice@wp.pl

Udział w konferencji umożliwi Państwu rozwiązanie własnych problemów, spotkanie fachowców z branży i nawiązanie profesjonalnych kontaktów.

Cel konferencji:

- Prezentacja osiągnięć i wymiana doświadczeń
- Szkolenie
- Kontakty producent – wykonawca – użytkownik
- Marketing

Kluczowe zagadnienia:

- Materiały, systemy i technologie w świetle wymagań UE
- Zabezpieczenie maszyn, urządzeń i środków transportu
- Ocena powłok i zabezpieczeń
 - metody badawczo - pomiarowe
- Problemy budownictwa
- Nowoczesne powłoki, materiały i technologie

Opłata konferencyjna:

1200 zł+ 23% VAT

950 zł + 23% VAT dla członków Sekcji Korozji i członków SITPChem

Opłatę należy przekazać na konto Zarządu Oddziału SITPChem
Gliwice

ING BANK ŚLĄSKI O/Gliwice
Nr 21 1050 1285 1000 0023 1534 3133

szczegóły na www.gliwice.sitpchem.org.pl