

CHEMIE IONTŮ V PLYNNÉ FÁZI: ZÁKLADNÍ POJMY

FRANTIŠEK TUREČEK

Department of Chemistry, University of Washington,
Seattle, WA, USA
turecek@uw.edu

Došlo 24.9.19, přijato 10.10.19.

Klíčová slova: protonová afinita, bazicita v plynné fázi, reakční koordináta, kinetika, přesmyk *versus* štěpení jedné vazby, kinetický posuv, energie a struktura iontů, reaktivita, tranzitní stavy

Obsah

1. Energetika ionizačních procesů
 - 1.1. Kladné ionty
 - 1.1.1. Ionizační energie
 - 1.1.2. Adiabatická ionizační energie
 - 1.1.3. Protonová afinita
 - 1.2. Záporné ionty
2. Energetika rozpadových procesů
3. Rozdělení náboje při disociaci
4. Kinetika rozpadových procesů

Procesy probíhající v hmotnostním spektrometru, dále jen MS, jsou často chemické reakce, které je možno charakterizovat stejnými veličinami jako běžné chemické reakce probíhající v roztoku nebo v plynné fázi. Zavedeme si proto některé základní veličiny k charakterizaci takových chemických procesů.

1. Energetika ionizačních procesů

1.1. Kladné ionty

1.1.1. Ionizační energie. Ionizace molekuly (M) nárzem elektronu se obvykle popisuje chemickou rovnicí (1), kde symbol ($^{\bullet}$) označuje, že se jedná o radikál-kation, čili ion s lichým počtem elektronů a otevřenou elektronovou slupkou. Jak M tak i $M^{\bullet+}$ jsou v plynné fázi.



Minimální neboli prahová energie ionizujícího elektronu postačující k ionizaci molekuly je limitována energií potřebnou k odtržení elektronu od molekuly do vzdálenosti, kde už přestává interagovat s ionizovanou molekulou,

neboli molekulárním iontem ($M^{\bullet+}$). To je vyjádřeno rovnicí (2):

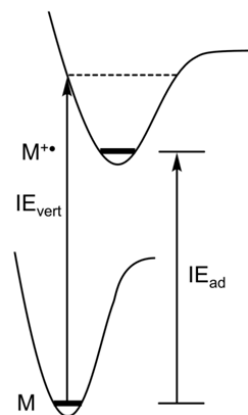


1.1.2. Adiabatická ionizační energie (IE_{ad}) je pak dána reakční entalpií reakce (2) (viz též obr. 1), kde všechny složky jsou ve standardním základním stavu odpovídajícímu termodynamické rovnováze. Adiabatická ionizační energie je definována rovnicí (3):

$$IE_{ad} = \Delta H_f(M^{\bullet+}) + KE_e(\text{term}) - \Delta H_f(M) \quad (3)$$

kde ΔH_f jsou příslušná slučovací tepla a $KE_e(\text{term})$ je termální kinetická energie elektronu včetně expanzní práce plynu, která činí $(5/2)RT = 6,194 \text{ kJ mol}^{-1}$ čili $0,0642 \text{ eV}$ při 298 K. Ionizační energie definované rovnicí (3) jsou vždy kladné a často se udávají v jednotkách elektron voltů (eV), s přepočtem $1 \text{ eV} = 96,485 \text{ kJ mol}^{-1}$. Definice podle rovnice (3) způsobuje drobnou potíž, vztahuje-li se k teplotě absolutní nuly, kdy by měl elektron mít nulovou kinetickou energii, což odporuje kvantové teorii. Základní definice energetických veličin lze nalézt v cit.¹

Pro ionizaci nárzem elektronu, která se používá v MS, je příslušnější tzv. vertikální ionizační energie, IE_{vert} , odpovídající procesu, při němž je elektron odtržen od molekuly aniž dojde k vibrační relaxaci molekulárního iontu, to znamená okamžitě. To odpovídá vertikálnímu přechodu z potenciálové plochy molekuly M na plochu radikál-kationtu $M^{\bullet+}$ (obr. 1). K tomu je třeba si představit, že ionizující elektron, např. o kinetické energii 70 eV, se pohybuje rychlostí okolo 10^8 m/s , takže doba interakce s molekulou o velikosti 10^{-9} m trvá jen 10^{-17} s . Během této krátké doby nemůže molekulární iont vibračně relaxovat, uvážme-li, že nejrychlejší vibrační pohyb má periodu



Obr. 1. Znázornění adiabatické a vertikální ionizační energie

trvající 10^{-14} s. Obecně platí, že $IE_{\text{vert}} \geq IE_{\text{ad}}$ (obr. 1), ale velikost tohoto rozdílu závisí na typu molekuly. Například u benzenu je $IE_{\text{vert}} \cong IE_{\text{ad}}$, neboť rovnovážné struktury molekuly a iontu jsou si velmi podobné. Naopak třeba u ethylaminu se IE_{vert} a IE_{ad} liší o více než 0,6 eV, protože příslušné struktury molekuly a iontu se značně liší. Adiabatické a vertikální ionizační energie pro velkou řadu organických i anorganických molekul jsou kompilovány v databázích, např. NIST (cit.²). K získání hodnot pro molekuly, které nejsou tabelovány, lze použít kvantově-chemické výpočty metodami *ab initio* zahrnujícími elektronovou korelaci nebo metodami používajícími funkcionály elektronové hustoty (density functional theory, DFT).

1.1.3. Protonová afinita. Energie spojená s ionizací přidáním nabitě částice k neutrální molekule se vyjadřuje tzv. afinitou. Ta je definována jako standardní entalpie zpětné reakce, při které je ionizující částice odtržena od iontu. Prakticky nejdůležitější afinitou je protonová afinita (proton affinity, PA), definovaná reakcí v plynné fázi (reakce 4):



$$PA(M) = \Delta H_f(M) + \Delta H_f(H^+) - \Delta H_f(M+H)^+ \quad (5)$$

kde ΔH_f jsou příslušná slučovací tepla. Rovnice (5) se pak může vztahovat k referenčnímu stavu při 0 K, kdy je $\Delta H_{f,0}(H^+) = 1529 \text{ kJ mol}^{-1}$ nebo při 298 K, kdy je $\Delta H_{f,298}(H^+) = 1530 \text{ kJ mol}^{-1}$ (cit.¹). Hodnoty PA se obvykle uvádějí v kJ mol^{-1} nebo v kcal mol^{-1} , přepočten je $1 \text{ kcal mol}^{-1} = 4,184 \text{ kJ mol}^{-1}$. Jsou rovněž shrnuty ve výše uvedené databázi NIST (cit.²). Definice protonové afinity podle rovnice (5) zaručuje, že všechny hodnoty PA jsou kladná čísla.

Je třeba zmínit, že reakce popsaná rovnicí (4) je v naprosté většině případů prakticky neproveditelná, neboť její produkty, $M + H^+$, by podlehly vysoce exotermní reakci přenosu elektronu za vzniku atomu H a radikál-kationtu $M^{\bullet+}$. Význam rovnice (4) je v tom, že umožňuje přiřadit každé molekule vlastní protonovou afinitu jako charakteristické vyjádření vazebné energie protonu v iontu. Na protonové afinity je ale lepší se dívat poměrně, a to následujícím způsobem. Uvažme molekuly M_1 a M_2 , které jsou charakterizovány svými hodnotami PA (rovnice 6 a 7):

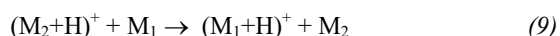
$$PA(M_1) = \Delta H_f(M_1) + \Delta H_f(H^+) - \Delta H_f(M_1+H)^+ \quad (6)$$

$$PA(M_2) = \Delta H_f(M_2) + \Delta H_f(H^+) - \Delta H_f(M_2+H)^+ \quad (7)$$

Odečtením rovnice (6) od rovnice (7) získáme (8):

$$PA(M_2) - PA(M_1) = \Delta H_f(M_2) + \Delta H_f(M_1+H)^+ - [\Delta H_f(M_1) + \Delta H_f(M_2+H)^+] \quad (8)$$

což vyjadřuje energetickou bilanci reakce (9) pro přenos protonu z iontu $(M_2+H)^+$ na molekulu M_1 .



Tato reakce proběhne spontánně pouze tehdy, bude-li exotermní ($\Delta H_{\text{rxn}} < 0$), neboli $PA(M_1) > PA(M_2)$.

Poměrné hodnoty PA tak umožňují předpovědět směr reakce přenosu protonu. Molekula M_1 s vyšší hodnotou PA

je silnější Brønstedovou zásadou než M_2 při reakci přenosu protonu v plynné fázi.

Termodynamicky přesnější vyjádření reakce (9) musí uvážit i změny entropie při přenosu protonu a je proto založeno na Gibbsově energii ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). Z Gibbsových energií vychází definice bazicity molekuly v plynné fázi (gas-phase basicity, GB) podle rovnice (10):

$$GB(M) = \Delta G(M) + \Delta G(H^+) - \Delta G(M+H)^+ \quad (10)$$

Chemická reakce přenosu protonu v plynné fázi (9) je pak popsána pomocí hodnot GB rovnicí (11):

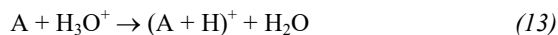
$$GB(M_2) - GB(M_1) = \Delta G(M_2) + \Delta G(M_1+H)^+ - [\Delta G(M_1) + \Delta G(M_2+H)^+] \quad (11)$$

a reakce proběhne spontánně, bude-li $GB(M_1) > GB(M_2)$. Hodnoty GB tak umožňují termodynamicky přesné vyjádření reakcí přenosu protonu včetně rovnovážné konstanty (12):

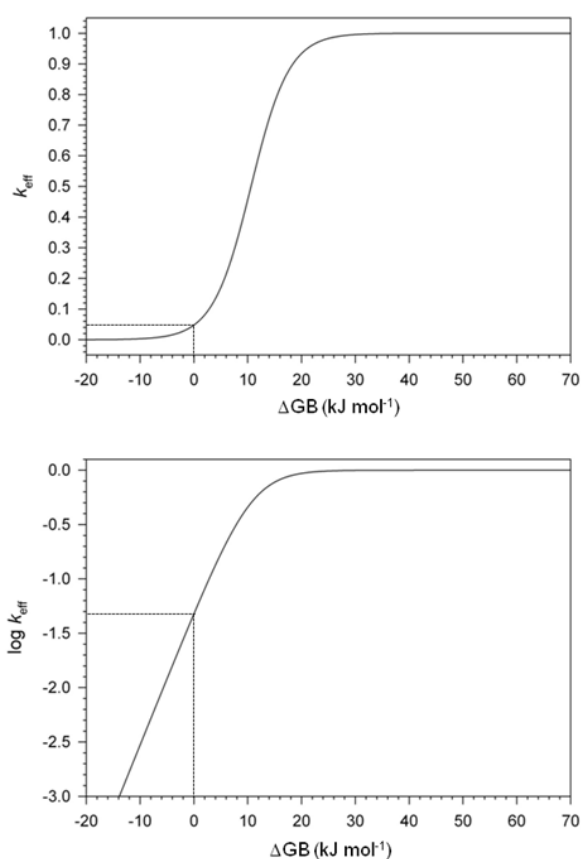
$$\ln K_{\text{eq}} = [GB(M_1) - GB(M_2)]/RT \quad (12)$$

kde R je plynová konstanta ($8,31451 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) a T je absolutní teplota. Je-li $GB(M_1) > GB(M_2)$, pak $\ln K_{\text{eq}} > 0$ a reakce (9) probíhá ve prospěch tvorby iontu $(M_1+H)^+$. Můžeme v tom případě říci, že molekula M_1 je silnější báze v plynné fázi než molekula M_2 .

Bazicity v plynné fázi mají zásadní význam při procesech chemické ionizace, ale i pro tvorbu iontů v elektrospreji. Pro ilustraci uvažme reakci chemické ionizace molekuly A přenosem protonu z hydroxoniového iontu H_3O^+ , který se významně uplatňuje při chemické ionizaci za atmosférického tlaku (APCI) podle rovnice (13):



Z rovnice (12) vyplývá, že reakce (13) bude termodynamicky výhodná, bude-li mít molekula A bazicitu větší než voda (660 kJ mol^{-1}). Přenos protonu ale musí proběhnout na časové škále typické pro daný ionizační proces, takže je omezen nejen termodynamicky, ale i kineticky. Tento kinetický aspekt se obvykle vyjadřuje pomocí tzv. efektivní srážkové rychlostní konstanty³, k_{eff} , někdy též zvané reakční účinnost (reaction efficiency, RE), což je poměr rychlostní konstanty reakce (13), k_r , a frekvence srážek reaktantů, k_{coll} . Pro účinnou ionizaci je třeba, aby $k_{\text{eff}} \cong 1$, tzn. aby skoro každá srážka vedla k přenosu protonu. Závislost efektivní srážkové rychlostní konstanty na exotermicitě přenosu protonu je znázorněna na obr. 2, kde je vynesena jak konstanta, tak i její logaritmus. Všimněme si, že reakce, která je termoneutrální ($\Delta GB = 0$) má účinnost jen asi 5 % a naopak k dosažení vysoké účinnosti je třeba, aby reakce byla exotermní o zhruba 20 kJ mol^{-1} . Z analytického hlediska to znamená, že molekuly, které mají GB větší než 680 kJ mol^{-1} budou za těchto podmínek ionizovány iontem H_3O^+ s účinností blízkou 100 %, zatímco ionizace molekul o GB v rozmezí $660\text{--}680 \text{ kJ mol}^{-1}$ bude ovlivněna jejich bazicitou a může vést k diskriminaci. Hodnoty protonových afinit a bazicit velké řady organických molekul jsou shromážděny v databázi NIST nebo se dají získat kvantově-chemickými výpočty.

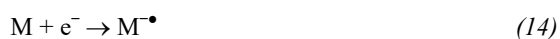


Obr. 2. Závislost účinnosti reakce přenosu protonu (k_{eff}) a $\log k_{\text{eff}}$ na reakční exotermicitě ΔGB

Afinity molekul k jiným iontům, např. iontům alkalic-
kých kovů nebo amoniu (NH_4^+), jsou definovány zcela
analogicky jako protonová afinita, tj. jako entalpie reakce
odtržení dané ionizující částice od aduktového iontu. Počet
známých afinit k iontům alkalic-
kých kovů či amoniu je ale
mnohem nižší než tomu je pro protonové afinity. Zvláště
důležitá je afinita k sodíkovému iontu, který je všudypřítomný
v polárních rozpouštědlech a při ionizaci může konkurovat
protonu u látek s nízkou protonovou afinitou, jako jsou třeba
sacharidy, kyselé peptidy, nebo různé farmaceutické látky.

1.2. Záporné ionty

Záporné ionty (anionty) je možno vytvořit několika
různými ionizačními procesy, z nichž nejdůležitější jsou
záchyt elektronu, odtržení protonu a adice záporně nabitě
částice, jako je třeba chloridový anion. Energetika záchytu
elektronu, reakce (14) je vyjádřena elektronovou afinitou,
EA, rovnice (15), která je analogická definici adiabatické
ionizační energie.



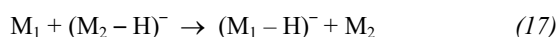
$$\text{EA} = \Delta H_f(\text{M}) + \text{KE}_c(\text{term}) - \Delta H_f(\text{M}^{\bullet-}) \quad (15)$$

Z rovnice (15) vidíme, že kladná elektronová afinita
znamená, že radikál-anion $\text{M}^{\bullet-}$ má nižší slučovací teplo
než výchozí molekula M, čili že je stabilnější. Tento vztah
je velmi důležitý, protože pouze molekuly, které mají
kladné elektronové afinity mohou existovat jako stálé ani-
onty v plynné fázi. Na jedné straně to velmi značně omezuje
počet molekul, které lze tímto způsobem ionizovat, na
druhé straně to však činí ionizaci záchytem elektronu velmi
selektivní pro některé třídy molekul, jako jsou třeba
nitrosloucheniny používané jako výbušniny, halogenované
aromáty, chinony, kovové komplexy, apod.

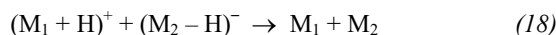
Održení protonu z molekuly v plynné fázi je charak-
terizováno Gibbsovou reakční energií zvanou kyselost
v plynné fázi (gas-phase acidity, G_{ac}), která je definována
rovnici (16)¹. Na rozdíl od záchytu elektronu, kterým se
tvoří radikál-anion, odtržení protonu vytváří anion s uza-
věřenou elektronovou slupkou a sudým počtem elektronů.

$$G_{\text{ac}}(\text{M}) = G(\text{M} - \text{H})^- + G(\text{H}^+) - G(\text{M}) \quad (16)$$

Z definice vyplývá, že čím je molekula kyslejší, tím
má nižší G_{ac} . Škála G_{ac} tedy roste s rostoucí bazicitou kon-
jugovaných aniontů $(\text{M} - \text{H})^-$. Hodnoty G_{ac} slouží k vytvá-
ření žebříčku kyselostí molekul v plynné fázi, který umož-
ňuje předvídat směr reakce přenosu protonu mezi ani-
onem a neutrální molekulou. Např. reakce (17) proběhne
spontánně, bude-li exotermní, tj. bude-li $G_{\text{ac}}(\text{M}_2)$ větší než
 $G_{\text{ac}}(\text{M}_1)$ neboli bude-li anion $(\text{M}_2 - \text{H})^-$ bazičtější než ani-
on $(\text{M}_1 - \text{H})^-$. Odvození tohoto vztahu je obdobné jako
v rovnici (8).



Reakce (17) je důležitá, neboť umožňuje výběr čini-
dla pro tvorbu aniontu zkoumané látky v chemické ioniza-
ci, kde $(\text{M}_2 - \text{H})^-$ je reaktivní anion činidla, např. OH^- , pro
které je $G_{\text{ac}}(\text{H}_2\text{O}) = 1633 \text{ kJ mol}^{-1}$, nebo F^- , kde $G_{\text{ac}}(\text{HF}) =$
 1555 kJ mol^{-1} (cit.¹). Opět platí, že reakce (17) musí být
nejméně 20 kJ mol^{-1} exotermní, aby proběhla s vysokou
účinností. Nutno zmínit, že pro molekuly s běžnými funk-
čními skupinami, např. COOH , je škála hodnot G_{ac} v roz-
mezí $1250\text{--}1500 \text{ kJ mol}^{-1}$, což znamená, že jejich konju-
gované anionty jsou mnohem bazičtější než i ty nejsilnější
neutrální báze¹. Reakce přenosu protonu typu (18) jsou
tedy téměř vždy značně exotermní.



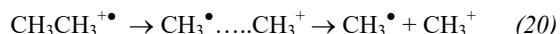
2. Energetika rozpadových procesů

Ionizace následovaná rozpady iontů dává vzniknout
hmotnostnímu spektru. Rozpady iontů v MS probíhají ve
valné většině jako monomolekulární reakce, které jsou
charakterizovány příslušnými reakčními entalpiemi a rych-
lostními konstantami. Rozeznáváme několik typů rozpadov-
ých reakcí. Přímé rozpady (19) probíhají v jednom stupni
od molekulárního nebo prekurzorového iontu k produktům
a jsou spojeny se změnou hmotnosti iontu, která se projevuje

ve spektru⁴.



Reakce (19) může probíhat jako spojitě endotermní proces, kdy potenciální energie systému roste od reaktantu k produktům. To se často znázorňuje pomocí tzv. křivek potenciální energie (obr. 3a), v nichž se vynášší potenciální energie E systému jako funkce reakční koordináty r . Tato koordináta může mít jednoduchý význam, např. jako vzdálenost dvou uhlíkových atomů štěpící se chemické vazby v radikál-kationtu ethanu, reakce (20):



V tomto případě je prahová energie rozpadu, E_{thr} , rovna reakční entalpii, kterou lze vyjádřit pomocí slučovací tepel reaktantu a produktů, rovnice (21):

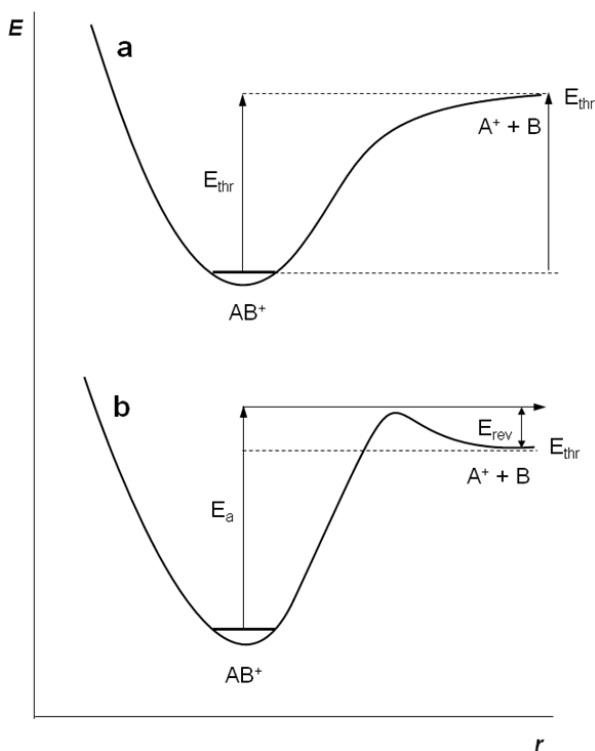
$$E_{thr} = \Delta H_f(CH_3^+) + \Delta H_f(CH_3^{\bullet}) - \Delta H_f(CH_3CH_3^{\bullet+}) \quad (21)$$

Jiným způsobem vyjádření energetiky rozpadu je tzv. energie vzniku (appearance energy, AE^1), která se vztahuje k výchozí neutrální molekule, rovnice (22):

$$AE = \Delta H_f(CH_3^+) + \Delta H_f(CH_3^{\bullet}) - \Delta H_f(CH_3CH_3) \quad (22)$$

Z těchto definic je zřejmé, že AE a E_{thr} se v tomto případě liší o adiabatickou ionizační energii molekuly, rovnice (23):

$$AE = E_{thr} + IE_{ad} \quad (23)$$



Obr. 3. a) Křivka potenciálové energie pro jednoduché štěpení vazby se spojitým vzrůstem potenciální energie. b) Křivka potenciálové energie pro jednoduché štěpení vazby se sedlovým bodem. Osa r značí reakční koordinátu

Jinými příklady přímého rozpadu jsou třeba tzv. štěpení alfa u radikál-kationtů aminů, alkoholů, ketonů a esterů, ztráta vody z protonovaných alkoholů, nebo tvorba iontů alkalických kovů z aduktů s organickými molekulami.

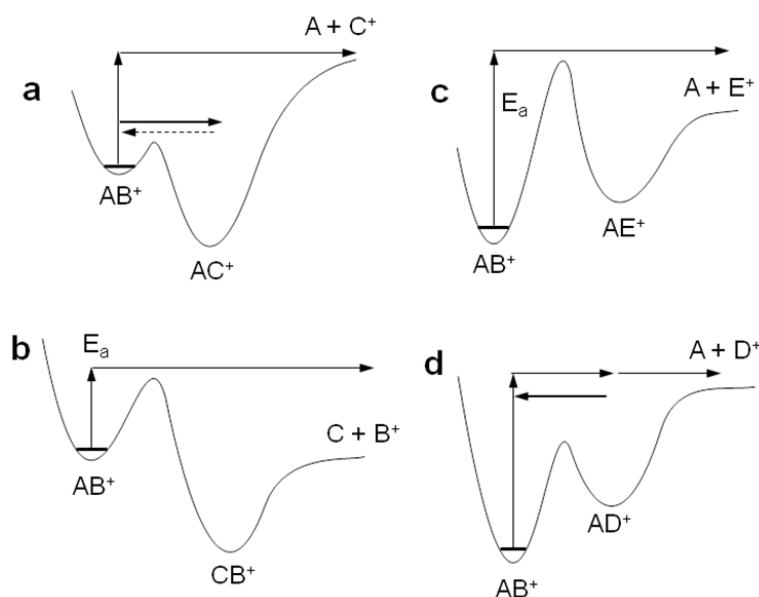
Přímý rozpad může ale také probíhat na ploše potenciální energie, která vykazuje sedlový bod definující tranzitní stav (obr. 3b). V tomto případě má příslušná reakce definovanou aktivační energii, E_a , pro niž platí $E_a = E_{thr} + E_{rev}$, kde E_{rev} je aktivační energie zpětné reakce, t.j. rekombinace fragmentů A^+ a B . Příkladem přímých rozpadů s reverzní aktivační energií jsou reakce ztráty vodíkových atomů z radikál-kationtů.

Velká část iontových rozpadů v hmotnostních spektrech probíhá jako nepřímé reakce, které zahrnují reakční meziproducty a tranzitní stavy pro jejich tvorbu a disociace. Tyto meziproducty (intermediáty) mají stejnou hmotnost a náboj jako výchozí ion a nejsou proto navzájem rozlišitelné ve spektru. K jejich rozlišení je nutno použít doplňkových metod, jako je iontová spektroskopie nebo měření iontové pohyblivosti, které odrážejí některé strukturální rysy iontů v plynné fázi. Křivky potenciální energie iontových rozpadů zahrnujících meziproducty mohou mít různé podoby, viz obr. 4. Společným rysem všech těchto reakcí je to, že mají složitě reakční koordináty, které zahrnují současnou nebo postupnou změnu více proměnných, jako jsou vazebné délky, úhly a konformace. Tyto jsou schematicky promítnuty do jediné souřadnice, která slouží jen k tomu, aby se v grafu uspořádala posloupnost reakčních kroků, sama však nemá geometrický význam⁴.

Křivka potenciálové energie na obr. 4a znázorňuje situaci, ve které je původní ion AB^+ méně stálý než jeho isomer AC^+ . Energetická bariéra pro isomerizaci AB^+ na AC^+ je přitom mnohem nižší než energie nutná k rozpadu na produkty A a C^+ . V takovém případě se velká většina rozpadajících se iontů AB^+ přesmykne na stálejší isomer AC^+ a celková kinetika disociace bude určena rychlostní konstantou rozpadu AC^+ na A a C^+ . Pokud bychom použili měření rozpadové kinetiky iontu AB^+ k určení energie rozpadu, výsledek by se vztahoval k reakcím $AB^+ \rightarrow AC^+$ nebo $AC^+ \rightarrow A + C^+$, ne však $AB^+ \rightarrow A + C^+$. Typickým představitelem takové reakce je tzv. gama přesmyk u radikál-kationtů ketonů vedoucí k enolovému isomeru a eliminaci olefinu.

Křivka potenciálové energie na obr. 4b znázorňuje jinou situaci, ve které je původní ion AB^+ rovněž méně stálý než jeho isomer CB^+ , ale energetická bariéra pro isomerizaci AB^+ na CB^+ (E_a) leží nad energetickým prahem pro tvorbu produktů C a B^+ . V takovém případě je rychlost určujícím krokem isomerizace AB^+ na CB^+ , který se pak rychle rozpadá na produkty, aniž by tento druhý krok ovlivňoval celkovou kinetiku rozpadu. Případné kinetické měření by se týkalo isomerizace AB^+ na CB^+ a mohlo by poskytnout hodnotu příslušné bariéry, ne však prahovou energii nutnou k rozpadu $AB^+ \rightarrow C + B^+$.

Křivka potenciálové energie na obr. 4c je podobná té na obr. 4b a znázorňuje situaci, ve které je původní ion AB^+ stálejší než jeho isomer AE^+ a je od něj oddělen vysokou bariérou. Nabyde-li ion AB^+ vnitřní energii nutnou



Obr. 4. Typy křivek potenciálové energie pro rozpady iontů s přesmyky

k překonání bariéry E_a , dojde opět k rozpadu na produkty A a E^+ bez ohledu na existenci meziprojektu AE^+ , protože zpětná isomerizace AE^+ na AB^+ je mnohem pomalejší než jeho rozpad na produkty. Kinetické měření by poskytlo výšku bariéry, nikoliv však prahovou energii nutnou k rozpadu $AB^+ \rightarrow A + E^+$.

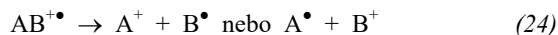
Konečně křivka potenciálové energie na obr. 4d znázorňuje situaci, kdy je původní ion AB^+ stálejší než jeho isomer AD^+ a je od něj oddělen bariérou, která je nižší než prahová energie, kterou reagující ion musí mít, aby se rozpadl na A a D^+ . V takovémto případě se může uplatnit kinetika všech tří reakcí, t.j. $AB^+ \rightarrow AD^+$, $AD^+ \rightarrow AB^+$, a $AD^+ \rightarrow A + D^+$. Výsledkem kinetického měření v tomto případě může být prahová energie nutná k rozpadu $AB^+ \rightarrow A + D^+$.

Je zřejmé, že rozpady iontů mohou probíhat komplikovanými cestami, ve kterých se kombinují prvky znázorněné ve schématech 4a–4d. Dalším dosti běžným rysem iontových rozpadů je to, že se reakční cesty mohou větvit na kompetitivní paralelní reakce a primární iontové produkty mohou podléhat následným rozpadům. Tyto okolnosti je nutno zvážit při interpretaci hmotnostních spekter, jakož i při studiu iontové termochemie a reakční kinetiky.

3. Rozdělení náboje při disociaci

Předchozí definice jsou užitečné k diskusi rozdělení náboje při rozpadech iontů. V případě jedenkrát nabitých iontů určuje rozdělení náboje to, který ion bude obsažen ve spektru, zatímco jeho neutrální protějšek nebude detegován. V případě vícekrát nabitých iontů je otázkou, zda se

náboje rozdělí mezi fragmenty symetricky či nesymetricky. Uvažme nejprve přímý rozpad radikál-kationtu $AB^{+\bullet}$ na dva komplementární fragmenty A a B. To lze realizovat tvorbou iontu A^+ a neutrálního radikálu B^\bullet nebo opačně iontu B^+ a neutrální částice A^\bullet , reakce (24).



Tyto varianty produktů se liší pouze umístěním elektronu a lze je proto považovat za dva různé elektronické stavy „supersystému“ $(A + B)^{+\bullet}$. Produkty o nižší energii pak představují základní stav tohoto supersystému a produkty o vyšší energii představují stav excitovaný. Rozdíl v energii obou stavů je dán termochemií přenosu elektronu z radikálu B^\bullet na radikál A^\bullet podle rovnice (25):

$$E(A^+ + B^\bullet) - E(A^\bullet + B^+) = IE_{ad}(B^\bullet) - IE_{ad}(A^\bullet) = \Delta IE_{ad} \quad (25)$$

Vzhledem k tomu, že přenos elektronu je velmi rychlý, lze si představit, že se systémy $(A^+ + B^\bullet)$ a $(A^\bullet + B^+)$ nacházejí ve stavu blízkém rovnováze, kterou lze vyjádřit rovnicí (26)⁵:

$$\frac{I(B^+)}{I(A^+)} = e^{-\alpha \Delta IE_{ad}} \quad (26)$$

kde $I(A^+)$ and $I(B^+)$ jsou relativní intenzity iontových fragmentů a α je koeficient o rozměru $1/E$, který se v případě úplně termické rovnováhy blíží $1/kT$. Vzhledem k malé hodnotě kT (0,0257–0,172 eV při 298–2000 K) má koeficient α velký vliv na exponent v rovnici (26), takže poměr relativních intenzit komplementárních iontových fragmentů je strmou funkcí jejich ionizačních energií. Například

při 1000 K a $\Delta E_{\text{ad}} = 0,5 \text{ eV}$ vychází $I(\text{B}^+)/I(\text{A}^+) = 0,003$, takže ve spektru lze převážně očekávat ion A^+ . Naopak, jsou-li ve spektru přítomny oba komplementární iontové fragmenty, znamená to, že jejich neutrální radikály mají velmi blízké ionizační energie a tato informace může být užitečná při interpretaci spektra. Rovnice (26) je vyjádřením tzv. pravidla podle Stevensona a Audiera, které praví, že ze dvou komplementárních iontových fragmentů bude upřednostněn ten, jehož neutrální forma má nižší ionizační energii⁴.

Rozpady iontů se sudým počtem elektronů často probíhají s přesmykem zahrnujícím přenos protonu a vedou k tvorbě komplementárních iontových fragmentů AH^+ a BH^+ , reakce (27):



Takovéto rozpady často probíhají přes tvorbu komplexu $(\text{A}\dots\text{H}^+\dots\text{B})$, ve kterém jsou neutrální fragmenty vázány protonem, o nějž soutěží při disociaci. Analogicky k rovnici (26) lze takovou soutěž o proton vyjádřit rovnicí (28), kde $\Delta\text{GB} = \text{GB}(\text{A}) - \text{GB}(\text{B})$ je rozdíl v bazicitách neutrálních fragmentů A a B:

$$\frac{I(\text{BH}^+)}{I(\text{AH}^+)} = e^{-\alpha\Delta\text{GB}} \quad (28)$$

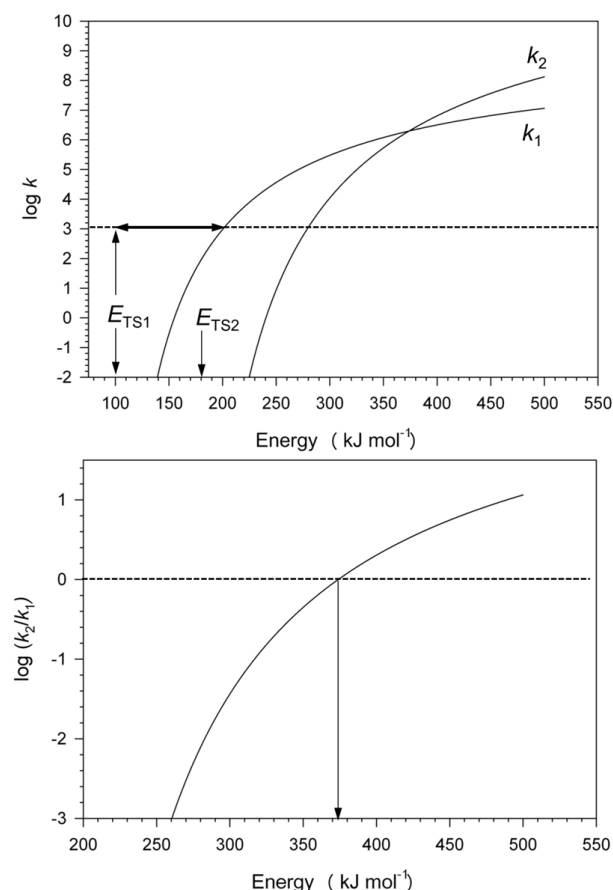
Ve spektru lze tedy přednostně očekávat iontový fragment odpovídající molekule s vyšší bazicitou v plynné fázi, tzv. pravidlo dle Fielda. Rovnice (28) v logaritmické podobě (29) může dále sloužit k odhadu relativních bazicit podle tzv. „kinetické“ metody zavedené Cooksem a spol.⁶ a dále rozšířené Ervinem a Armentroutem⁷. Ta spočívá v měření relativních intenzit iontových fragmentů z rozpadů iontově-molekulových komplexů dané molekuly X a série referenčních molekul R o známé bazicitě v plynné fázi. Nulový průsečík logaritmické přímky (29) pak odpovídá hodnotě $\text{GB}(\text{X})$ za předpokladu konstantní hodnoty parametru α pro všechny rozpady. Konstanta α bývá interpretována jako $1/RT_{\text{eff}}$, kde T_{eff} je tzv. efektivní teplota rozpadu. Tato definice je poněkud zavádějící, protože není zaručeno, že složky komplexu $(\text{A}\dots\text{H}^+\dots\text{B})$ jsou v termické rovnováze definující teplotu.

$$\ln \left[\frac{I(\text{XH}^+)}{I(\text{RH}^+)} \right] = -\alpha\Delta\text{GB} \quad (29)$$

4. Kinetika rozpadových procesů

Hmotnostní spektrum je výsledkem rozpadů iontů, které probíhají na časové škále, která se podle typu přístroje pohybuje v rozmezí mikrosekund u průletových MS až sekund u iontových pastí. Z hlediska formální kinetiky je spektrum výslednicí soustavy paralelních a následných monomolekulárních reakcí, jejichž rychlostní konstanty jsou funkcí vnitřní energie reagujícího iontu.

Za podmínek vysokého vakua a v nepřítomnosti srážek je vnitřní energie iontů zachována po dobu potřebnou k rozpadu. Jen u velmi pomalých rozpadů sledovaných na dlouhé časové škále několika sekund se projevuje ochlazování nebo oteplování iontů emisí či absorpcí infračerveného záření z okolních stěn vakuového systému, které fungují jako tmavé těleso. U mnohem běžnějších rychlých rozpadů mají rychlostní konstanty funkční tvar naznačený na obr. 5, kde jsou vyneseny v logaritmické podobě rychlostní konstanty k_1 a k_2 pro paralelní (konkurenční) rozpady. Rozpad mající rychlostní konstantu k_1 je charakterizován aktivační energií $E_{\text{TS1}} = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ a frekvenčním faktorem 10^9 s^{-1} . Rozpad mající rychlostní konstantu k_2 je charakterizován vyšší aktivační energií $E_{\text{TS2}} = 180 \text{ kJ mol}^{-1}$ a větším frekvenčním faktorem 10^{12} s^{-1} . Všimněme si několika vlastností vyplývajících z obr. 5. K tomu, aby rozpady nastaly ve více než 10 % na časové škále 100 mikrosekund, odpovídající zhruba časové škále kvadrupólového MS, musí být příslušné rychlostní konstanty větší než 10^3 s^{-1} , což je na obr. 5 znázorněno přerušovanou čarou. Rychlost-



Obr. 5. Horní panel: Závislost rychlostních konstant rozpadů na vnitřní energii iontu. Horizontální šipka naznačuje kinetický posuv reakce 1 k dosažení rychlostní konstanty $k_1 = 10^3 \text{ s}^{-1}$. Spodní panel: Závislost relativních rychlostních konstant na vnitřní energii iontu

ní konstanta k_1 dosahuje této velikosti při vnitřní energii iontů větší než 200 kJ mol^{-1} , t.j. 100 kJ mol^{-1} nad energií přechodového stavu. Ionty, které mají vnitřní energii mezi 100 a 200 kJ mol^{-1} , jsou sice rovněž nestálé, ale nestačí se rozpadnout na časové škále měření a jsou detegovány bez rozpadu s nezměněnou hodnotou poměru m/z . Rozdíl mezi energií nutnou k rozpadu a prahovou energií přechodového stavu se nazývá kinetický posun (kinetic shift)⁸. Kinetický posun záleží na časové škále MS a také na strmosti příslušné křivky log k .

Druhým rysem vyplývajícím z obr. 5 je různý průběh křivek k_1 a k_2 v závislosti na vnitřní energii reaktantů. Křivka k_1 udává rychlejší rozpad pro ionty s vnitřní energií nižší než 373 kJ mol^{-1} , kdy příslušný rozpad dominuje. Při vyšších vnitřních energiích naopak dominuje rozpad s rychlostní konstantou k_2 , která má pozdější nástup, ale strmější nárůst. Rozpady mající nízké aktivační energie a malé frekvenční faktory, jako ten reprezentovaný křivkou k_1 , jsou typické pro reakce zahrnující molekulární přesmyky spojené se štěpením více vazeb. Těmto se někdy říká reakce s těsným přechodovým stavem. Rozpady mající vyšší aktivační energie a velké frekvenční faktory, jako ten reprezentovaný křivkou k_2 , jsou naopak typické pro reakce probíhající prostým štěpením jedné vazby nebo kruhu neboli reakce s volným přechodovým stavem.

Grafy v obr. 5 jsou vhodné ke kvalitativnímu vysvětlení fragmentací v MS za různých podmínek ionizace nebo aktivace iontů. Tak např. ionizace nárazem elektronu produkuje molekulární ionty se širokou škálou vnitřních energií, což umožňuje konkurenční průběh fragmentací typu k_1 i k_2 . V souhlase s tím jsou v MS pozorovány jak přímé rozpady, tak i přesmyky. Naproti tomu při pomalé postupné excitaci iontů nízkoenenergetickými srážkami, jako tomu je třeba v iontových pastích, dochází přednostně k rozpadům spojeným s přesmyky, jako jsou eliminace vody, amoniaku a štěpení glykosidových nebo amidových vazeb.

LITERATURA

1. Lias S. G., Bartmess J. E., Liebman J. F., Holmes J. L., Levin R. D., Mallard W. G.: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Suppl. No. 1, 17, 5 (1988).
2. <https://webbook.nist.gov/chemistry>, staženo 8.7. 2019.
3. Harrison A. G.: *Chemical Ionization Mass Spectrometry*, 2. vyd. CRC Press, Boca Raton 1992.
4. McLafferty F. W., Tureček F.: *Interpretation of Mass Spectra*, 4. vyd. University Science Books, Mill Valley 1993.
5. Tureček F., Drinkwater D. E., McLafferty F. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 112, 5892 (1990).
6. Cooks R. G., Wong P. S. H.: *Acc. Chem. Res.* 31, 379 (1998).
7. Ervin K. M., Armentrout P. B.: *J. Mass Spectrom.* 39, 1004 (2004).
8. Lifshitz C.: *Mass Spectrom Rev.* 1, 309 (1982).

F. Tureček (*Department of Chemistry, University of Washington, Seattle, WA, USA*): **The Basics of Gas-Phase Ion Chemistry**

This article deals with the fundamental definitions used in mass spectrometry and gas-phase ion chemistry. Positive ions are characterized by ionization energy, proton affinity and gas-phase basicity. Negative ions are characterized by electron affinity and gas-phase acidity. Also discussed are the fragmentation energetics and types of potential energy diagrams. Kinetic aspects of ion dissociations are discussed with respect to charge distribution in even-electron and odd-electron ions, and parameters controlling rate constants, such as activation energy and frequency factors.

Keywords: proton affinity, gas-phase basicity, reaction coordinate, kinetics, rearrangements vs. simple bond cleavage, kinetic shift, ion structure and energy, reactivity, transition states