

Badanie struktury wybranych grup związków organicznych i ich kompleksów z wykorzystaniem techniki pomiaru mobilności jonów sprzężonej ze spektrometrią mas

Autor: Anna Troć

Promotor: Witold Danikiewicz

Celem mojej pracy było pogłębienie wiedzy w zakresie wykorzystania spektrometrii ruchliwości jonów (IM-MS) do rozdziału oraz analizy strukturalnej wybranych grup związków organicznych takich jak flawonoidy oraz związki β -laktamowe. Związki te zostały wybrane jako związki modelowe ze względu na występującą w nich stereoizomerię oraz izomerię konstytucyjną. Spektrometria ruchliwości jonów była również wykorzystana do określenia trójwymiarowych struktur niekowalencyjnych kompleksów kwasu foliowego z cyklodekstrynami (α -CD, β -CD i γ -CD), jak również do analizy strukturalnej kaliksalenów i ich dimerycznych asocjatów.

Rozdział izomerycznych katechin został osiągnięty w wyniku ich kompleksowania z wybranymi *D*- i *L*-aminokwasami oraz jonami miedzi (II), tworząc kompleksy typu $[2M + D\text{-lub } L\text{-aminokwas} + \text{Cu}^{2+} - 3\text{H}]^-$. Spośród różnych badanych *D*- i *L*-aminokwasów tylko aminokwasy hydrofobowe, takie jak *D*-alanina, *D*-leucyna oraz *D*-prolina powodowały poprawę rozdziału epimerycznych katechin. Wartość rozdzielczości (R_{p-p}) była większa bądź równa 0,60. W przypadku enancjomerycznych katechin kompleksowanie z Cu^{2+} oraz z *D*-leucyną ($R_{p-p} = 0,44$) i *L*-proliną ($R_{p-p} = 0,40$) przyczyniło się do ich rozdziału.

Spektrometria ruchliwości jonów została również wykorzystana do badania izomerów konstytucyjnych flawonoidów takich jak apigenina, bajkaleina, chryzyna, dajdzeina, kemferol oraz luteolina. Rozdział pomiędzy poszczególnymi izomerami był obserwowany dla jonów $[\text{M}+\text{Na}]^+$ chryzyny oraz dajdzeiny ($R_{p-p} = 0,74$), jak również apigeniny oraz bajkaleiny ($R_{p-p} = 0,47$). Poprawę efektywności rozdziału jonów $[\text{M}+\text{Na}]^+$ chryzyny i dajdzeiny oraz apigeniny i bajkaleiny osiągnięto dla dwutlenku węgla jako gazu buforowego. Wartości R_{p-p} wyniosły odpowiednio 1,23 i 0,98. Znaczący wzrost rozdzielczości dla wszystkich izomerycznych związków flawonoidowych zaobserwowano w wyniku ich kompleksowania z kationami potasu, K^+ . Najlepszą rozdzielczość zaobserwowano dla jonów $[\text{M}+\text{K}]^+$ chryzyny i dajdzeiny ($R_{p-p} = 3,22$).

Spektrometria ruchliwości jonów w połączeniu z obliczeniami teoretycznymi została wykorzystana do rozdziału i strukturalnego opisu diastereoizomerycznych związków β -laktamowych. Najlepszy rozdział osiągnięto dla jonów $[\text{M}+\text{Na}]^+$ oraz $[\text{M}+\text{Li}]^+$. Inne czynniki

takie jak prędkość fali (WV), jej amplituda (WH), temperatura źródła, temperatura desolwatacji oraz zmiana gazu buforowego miały niewielki lub nie miały w ogóle wpływu na efektywność rozdziału. Teoretyczne przekroje czynne obliczone dla najniższych energetycznie struktur związków β -laktamowych wykazywały dobrą zgodność z wartościami eksperymentalnymi.

Połączenie IM-MS oraz obliczeń teoretycznych zostało wykorzystane do opisu niekowalencyjnych kompleksów kwasu foliowego z α -CD, β -CD i γ -CD. W zależności od rozmiaru wnęki cyklodekstryny zaproponowano dwa różne typy kompleksów. Kwas foliowy tworzył z α -CD kompleks ekluzyjny, podczas gdy kompleks inkluzyjny charakterystyczny był dla asocjatów kwasu foliowego z β -CD i γ -CD.

Spektrometria ruchliwości jonów razem z obliczeniami teoretycznymi została również wykorzystana do analizy strukturalnej kaliksalenów i ich dimerycznych asocjatów. W zależności od występujących oddziaływań między monomerami kaliksalenów, mogą tworzyć się dimeryczne asocjaty typu „gość-gospodarz” lub mogą one występować w postaci kapsuły. Wyniki otrzymane w trakcie badań były w dobrej zgodności z danymi otrzymanymi na podstawie rentgenowskiej analizy strukturalnej.