

FRAGMENTACE TABUNOVÝCH DERIVÁTŮ VE STANDARDNÍCH HMOTNOSTNÍCH SPEKTRĚCH ELEKTRONOVÉ IONIZACE

VLADIMÍR PODBORSKÝ^a, PETR ZAVADILÍK^a
a LUCIE ŠAFÁŘOVÁ^b

^a Vojenský výzkumný ústav, s.p., Veslařská 230, 637 00 Brno, ^b Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav chemie, Kotlářská 267/2, 611 37 Brno
podborsky@vubrno.cz

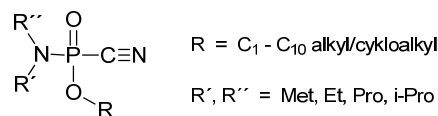
Došlo 12.7.18, přepracováno 18.9.18, přijato 14.11.18.

Klíčová slova: hmotnostní spektra, elektronová ionizace, tabunové deriváty, fragmentace, EIMS, Úmluva o chemickém odzbrojení

Úvod

Chemické laboratoře Vojenského výzkumného ústavu, s.p. Brno (dále jen VVÚ, s.p. Brno) a jeho předchůdce Vojenského technického ústavu ochrany Brno (dále jen VTÚO Brno) se podílejí od roku 1993 na tvorbě a rozšiřování Centrální analytické databáze Organizace pro zákaz chemických zbraní – Central Analytical Database of the Organization for the Prohibition of Chemical Weapons^{1,19} (dále jen Databáze OPCW). Tato databáze je určena pro potřeby inspekčních týmů, které OPCW vysílá na kontroly do deklarovaných objektů, nebo do oblastí, kde je důvodné podezření na zneužití látek sledovaných podle Seznamů Úmluvy². Pro potvrzení zjištěných skutečností nebo ve sporných případech má inspekční tým i právo odebrat vzorky chemických látek k analýze přímo na místě nebo v některé designované stacionární laboratoři (statut designované laboratoře OPCW viz³). Databáze OPCW je tak klíčovým instrumentem pro jednoznačné potvrzení výsledků kontrolních analýz, obsahuje hmotnostní, infračervená a NMR spektra a chromatografické retenční indexy⁴ látek uvedených na Seznamech Úmluvy i některých látek příbuzných.

Příprava etalonů převážně vysoce toxických látek pro pořízení analytických dat byla realizována výhradně v mikromnožství, kdy v cca 1 ml vhodného rozpouštědla spolu reagují prekurzory v takovém množství, aby vzniklo maximálně 100 mg cílového produktu. Průběh reakcí je sledován analýzou metodou GC/MS. Po skončení reakce jsou přímo z upravené reakční směsi naměřena potřebná data (hmotnostní a infračervená spektra a dále chromatografická data pro výpočet GC retenčních indexů), a aniž by byla cílová látka izolována, je ihned po skončení měření reakční směs zlikvidována.



Obr. 1. Obecné strukturální schéma látek skupiny 1.A.02 Seznamů úmluvy

Celkový přehled jednotlivých skupin látek uvedených na Seznamech 1, 2 a 3 Úmluvy včetně popisu postupů při měření a zpracování dat byl autory podán v článku⁵. Nejvíce hmotnostních spekter poskytovaných k rozšiřování Databáze OPCW patřilo látkám skupiny 1.A.02 Seznamů úmluvy (*O*-alkyl-*N,N*-dialkylamidofosforokyanidáty – obecné strukturální schéma viz obr. 1) označovaných rovněž jako „tabunové deriváty“. Poprvé byla analytická data tabunových derivátů prezentována již v roce 1998 jako příspěvek AČR do programu „Partnership for Peace“ na zasedání pracovní skupiny NAAG/Land Group 7/SIBCA (cit.⁶).

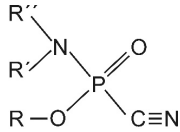
Základní analytickou technikou používanou k identifikaci vojensky významných látek včetně látek podléhajících kontrole podle Úmluvy je hmotnostní spektrometrie s elektronovou ionizací kombinovaná s plynovou chromatografií (GC/EI-MS). Proto nejvíce analytických dat poskytovaných do Databáze OPCW tvoří hmotnostní spektra naměřená na přístrojích s kvadrupólovým hmotnostním filtrem označovaná jako „standardní hmotnostní spektra“. Za čtvrtstoletí práce na mikrosyntézách látek podléhajících kontrole podle Úmluvy bylo získáno velké množství spektrálních dat, která bylo možno mimo jiné využít k potvrzení známých a vypracování dosud nestudovaných fragmentačních schémat tabunových derivátů.

Přehled studovaných látek

Podle Seznamu 1 Úmluvy jsou sledovány látky s alkyly C₁–C₁₀ (včetně cyklických) v esterové skupině a C₁–C₃ (včetně iso-) na amidickém dusíku ve struktuře tabunových derivátů. Z dat naměřených částečně v 90. letech minulého století a pak v posledních třech letech byla vybrána spektra čtyř základních homologických řad tabunových derivátů, v každé z nich pak 25 struktur s identickým *O*-alkylem v esterové skupině. Jejich přehled je v tab. I. Celkem tak bylo studováno 100 hmotnostních spekter *O*-alkyl-*N,N*-dialkylamidofosforokyanidátů (dále jen monoester-kyanidy).

V tab. I jsou ve sloupcích označených symboly prekurzorů (viz Seznam zkratk) v kombinaci s číselným označením alkylů v řádcích uvedeny všechny studované struktury v jednotlivých homologických řadách, např. ENC08 – *O*-pentyl-*N,N*-diethylamidofosforokyanidát.

Tabulka I
Přehled studovaných *O*-alkyl-*N,N*-dialkylamidofosforokyanidátů

	MNC	ENC	PNC	INC
	R' methyl	R' ethyl	R' propyl	R' i-propyl
	R'' methyl	R'' ethyl	R'' propyl	R'' i-propyl
methyl-	MNC01	ENC01	PNC01	INC01
ethyl-	MNC02	ENC02	PNC02	INC02
propyl-	MNC03	ENC03	PNC03	INC03
isopropyl-	MNC04	ENC04	PNC04	INC04
butyl-	MNC05	ENC05	PNC05	INC05
sec-butyl-	MNC06	ENC06	PNC06	INC06
isobutyl-	MNC07	ENC07	PNC07	INC07
pentyl-	MNC08	ENC08	PNC08	INC08
1-methylbutyl-	MNC09	ENC09	PNC09	INC09
2-methylbutyl-	MNC10	ENC10	PNC10	INC10
hexyl-	MNC11	ENC11	PNC11	INC11
1-methylpentyl-	MNC12	ENC12	PNC12	INC12
R 2-methylpentyl-	MNC13	ENC13	PNC13	INC13
heptyl-	MNC15	ENC15	PNC15	INC15
1-methylhexyl-	MNC16	ENC16	PNC16	INC16
oktyl-	MNC18	ENC18	PNC18	INC18
1-methylheptyl-	MNC19	ENC19	PNC19	INC19
2-ethylhexyl-	MNC20	ENC20	PNC20	INC20
nonyl-	MNC21	ENC21	PNC21	INC21
1-methyloktyl-	MNC22	ENC22	PNC22	INC22
decyl-	MNC24	ENC24	PNC24	INC24
1-methylnonyl-	MNC25	ENC25	PNC25	INC25
cyklopentyl-	MNC26	ENC26	PNC26	INC26
cyklohexyl-	MNC27	ENC27	PNC27	INC27
cykloheptyl-	MNC28	ENC28	PNC28	INC28

Jak je patrné z tab. I, většina studovaných látek patří do tří základních skupin chemických struktur podle typu alkylu v esterové skupině, a to struktury s *n*-alkylem (odvozené od primárních alkoholů), dále struktury s 1-methyl-2-alkyly (vznikající reakcí dialkylamidodichloridů se sekundárními alkoholy) a struktury s cykloalkyly, kde však je k dispozici pouze omezené množství dat. Spektra látek se stejným typem alkylů v esterové skupině v rámci každé homologické řady vykazují drobné odchylky, např. v intenzitě charakteristických hmotnostních fragmentů.

Pro zjednodušení a zkrácení textu se při popisu fragmentace tabunových derivátů nebudeme zabývat drobnými rozdíly ve spektrech jednotlivých strukturálních skupin

v rámci jedné homologické řady, ale soustředíme se na spektrální charakteristiky každé homologické řady.

Experimentální část

Příprava studovaných látek

Příprava *O*-alkyl-*N,N*-dialkylamidofosforokyanidátů je podrobně popsána v řadě prací zahraničních^{7–9} i domácích^{10,11}. Jak již bylo uvedeno, etalony studovaných látek pro účely doplňování Databáze OPCW byly připravovány v množství do 100 mg produktu v roztoku dvoustupňovou reakcí. V prvním stupni reakce reaguje příslušný *N,N*-dialkylamidofosforyldichlorid s vybraným alkoholem

v benzenu za přítomnosti vhodné báze (pyridin, triethylamin). Druhým krokem reakce je převod vzniklého monoester-chloridu na monoester-kyanid, který se provádí účinkem alkalického kyanidu většinou za zvýšené teploty reakční směsi. Po doreagování se reakční směs přefiltruje přes skelnou vatu a přidávkem rozpouštědla (benzen) a upraví se koncentrace cílových látek na úroveň řádově 100 mg ml⁻¹. Po naměření potřebných analytických dat je reakční směs s obsahem cílové látky ihned zlikvidována.

Měření standardních hmotnostních spekter studovaných látek

Měření EI-MS spekter bylo prováděno výhradně na kvadrupólových MSD Hewlett-Packard, resp. Agilent HP 5971A, 5973N, 5975 a 5977A. Měřicí chromatografické parametry i parametry MSD jsou uvedeny v tab. II.

Pro naměření kvalitních hmotnostních spekter je třeba dodržet zejména správné parametry naladění MS detektoru a splnit kritéria předepsaná pro kontrolní spektra testovacích standardů z „OPCW Test Mixture“¹².

Zpracování naměřených dat

Veškerá naměřená hmotnostní spektra byla převedena z formátu Agilent ChemStation do standardního formátu NIST (soubory s extenzí 'msp') softwarem „NIST MS-Search ver. 2.2“ a byly z nich vytvořeny uživatelské referenční databáze nejen *O*-alkyl-*N,N*-dialkylamidofosforokyanidátů, ale i *O*-alkyl-*N,N*-dialkylamidofosforochloridátů (dále jen „monoester-chloridy“) vznikajících v prvním kroku reakce a dále odpovídajících *O,O*-dialkyl-*N,N*-dialkylfosfátů (dále jen „diestery“), které jsou přítomny v reakční směsi jako vedlejší produkty. Pro potvrzení navrhovaných fragmentací tabunových derivátů byl využit program „Mass Spec Calculator Professional ver. 5.0“, který je rovněž produktem NIST.

Výsledky a diskuse

Hmotnostní spektrometrii tabunových derivátů se zabývala řada autorů^{13–16}, převážně vojenských chemiků, a to hlavně v souvislosti s likvidací starých zásob chemické munice z období 2. světové války. Většina těchto prací však je orientována především do oblasti dekontaminace, zejména v souvislosti s možným únikem bojových chemických látek ze zkorodovaných obalů ležících na dně Severního nebo Baltického moře¹⁷, hmotnostní spektrometrie je zde zmíněna jen okrajově. Fragmentační schémata jednotlivých skupin tabunových derivátů, jimž je věnována tato práce, by měla napomoci při kvalitativní analýze vzorků s potenciálním obsahem tabunů a jejich rozkladných produktů.

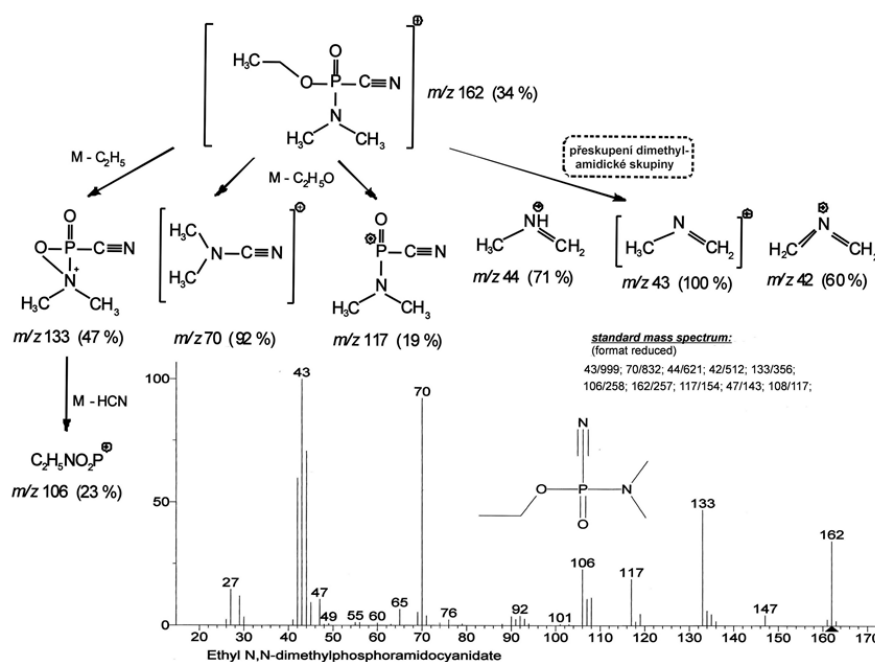
Interpretace naměřených dat

Hmotnostní spektra předkládaná k rozšiřování Databáze OPCW musí splňovat akceptační kritéria¹⁸ stanovená expertní skupinou OPCW (OPCW Validation Group), jejíž členové posuzují kvalitu předkládaných dat, která na základě jejich splnění doporučuje zařazení předložených spekter do Databáze OPCW. Přehled veškerých dat poskytnutých analytickými laboratořemi VVÚ Brno resp. VTÚO Brno ve prospěch Databáze OPCW je uveden v již zmiňovaném článku⁵, veškerá hmotnostní spektra tabunových derivátů studovaných v rámci této práce patří mezi spektra akceptovaná expertní skupinou OPCW a jsou tedy součástí Databáze OPCW (cit.¹⁹).

Při studiu spekter a tvorbě fragmentačních schémat byly využity informace a pravidla pro interpretaci EI-MS spekter obsažená v monografické literatuře, např.^{20–22}. Obecně lze říci, že spektra prvních dvou členů jednotlivých homologických řad, tedy *O*-methyl- a *O*-ethyl-*N,N*-dialkylamidofosforokyanidátů, jsou podstatně jiná než spektra ostatních derivátů a zákonitosti fragmentace pro danou homologickou řadu tedy platí až od derivátů s C₃ alkyly v esterové skupině.

Tabulka II
Přehled měřicích parametrů přístrojů GC/MS

	GC Parametry	MSD parametry
injektor/teplota injektoru	EPC split-splitless / 220–250 °C	hmotnostní rozsah 20–550 a.m.u.
nástřík vzorku	1–2 µl (splitless 0,50 min)	energie elektronů 70,0 eV
kolona	HP-5MS (5 % difenyl + 95 % dimethylpolysiloxan)	emisní proud 200 mA
délka	30 m	rychlost skenování 2,78–5,87 scan s ⁻¹
vnitřní průměr	0,25 mm	napětí na fotonásobiči 1500–2500 V
tloušťka filmu	0,25 µm	teplota MSD transfer line 280 °C
nosný plyn	He 5.5 (v režimu „Constant flow“)	teplota iontového zdroje 170 °C
průtok	0,9 ml min ⁻¹	
lineární rychlost	35 cm s ⁻¹	
teplotní program	40 °C (2 min) – 10 °C min ⁻¹ – 280 °C (10 min)	



Obr. 2. Fragmentační schéma tabunu a jeho standardní hmotnostní spektrum

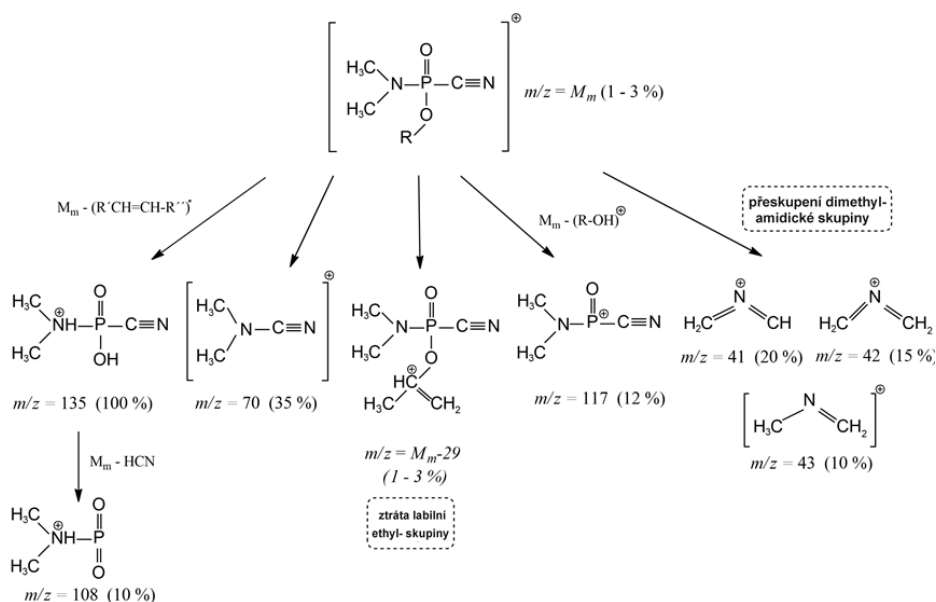
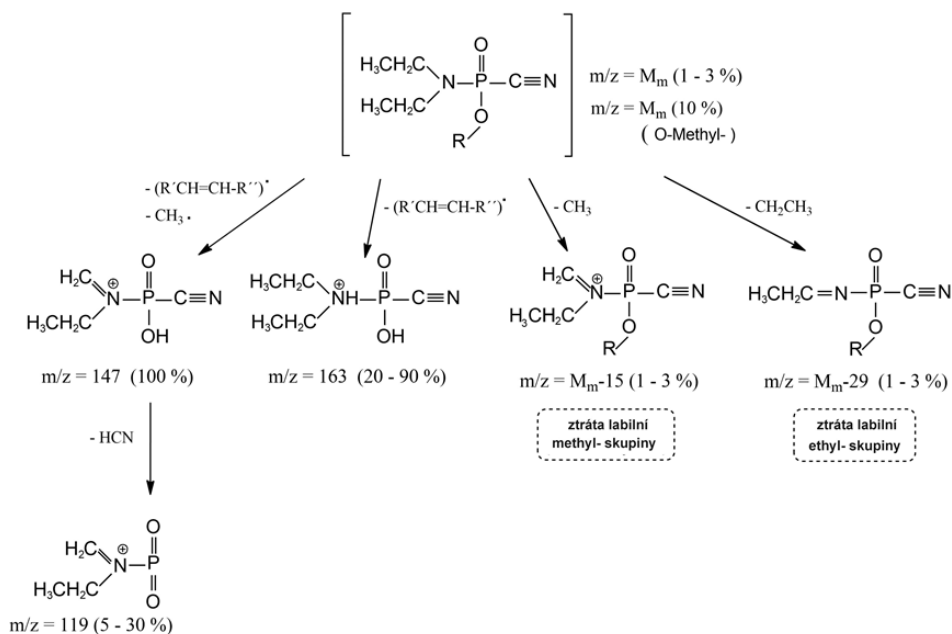
Fragmentace O-alkyl-N,N-dimethylamidofosforokyanidátů

Hmotnostní spektra *O*-alkyl-*N,N*-dimethylamidofosforokyanidátů vykazují nejvíce odlišnosti od spekter ostatních homologických řad tabunových derivátů. Nejdůležitějším zástupcem této „základní“ skupiny je *O*-ethyl-*N,N*-dimethylamidofosforokyanidát – tabun. Ve standardním hmotnostním spektru tabunu (viz obr. 1) jsou dominantní hmotnostní fragmenty m/z 42, 43 (základní pík) a 44, které vznikají odštěpením a následnými přesmyky dimethylamidické skupiny. Druhý nejintenzivnější pík m/z 70 je rovněž produktem přeskupení částí molekuly tabunu (dimethylamidická skupina, kyanidová skupina), zatímco ztráta labilní ethylskupiny má za následek vznik hmotnostního fragmentu o m/z 133. U dimethylamidoderivátů s vyšším alkylem v esterové skupině dochází k odštěpení alkenylového radikálu, čímž vzniká struktura $[C_3H_8N_2O_2P]^+$ odpovídající m/z 135 (obr. 2).

Tento hmotnostní fragment je typický pro *O*-alkyl/cykloalkyl-*N,N*-dimethylamidofosforokyanidáty a pro deriváty s C_4 až C_{10} alkyly v esterové skupině tvoří základní pík. Molekulový ion ve spektrech *O*-methyl- a *O*-ethyl-derivátů je poměrně intenzivní (30 až 40 %), pro struktury s C_3 až C_6 alkyly bývá u této homologické řady v jednotkách procent intenzity a u struktur s vyššími alkyly (C_7 až C_{10}) v esterové skupině není přítomen vůbec. Fragmentační schéma tabunu je na obr. 2, obecné fragmentační schéma *O*-alkyl-*N,N*-dimethylamidofosforokyanidátů je na obr. 3.

Fragmentace O-alkyl-N,N-diethylamidofosforokyanidátů

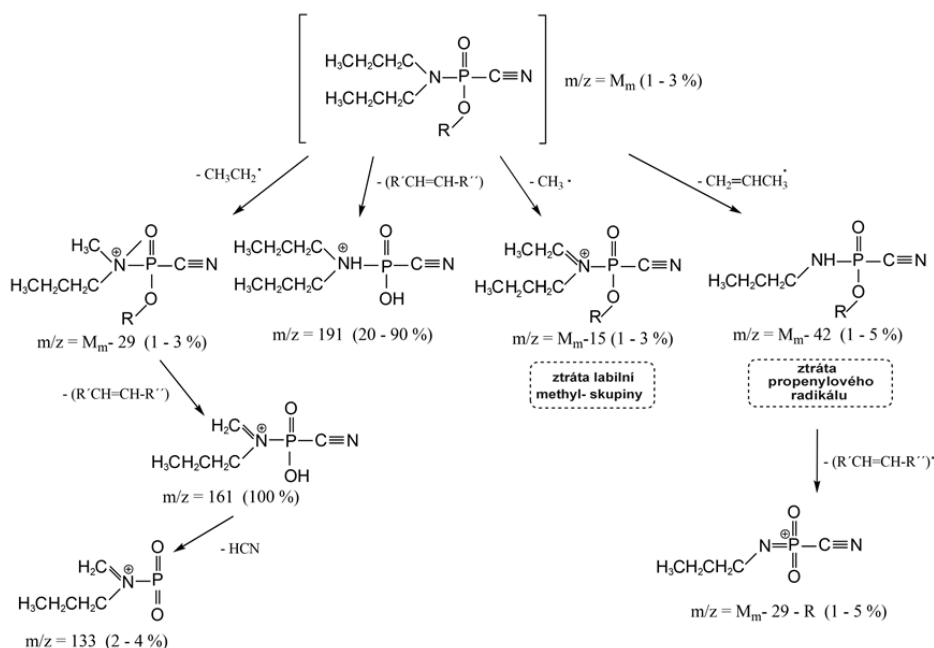
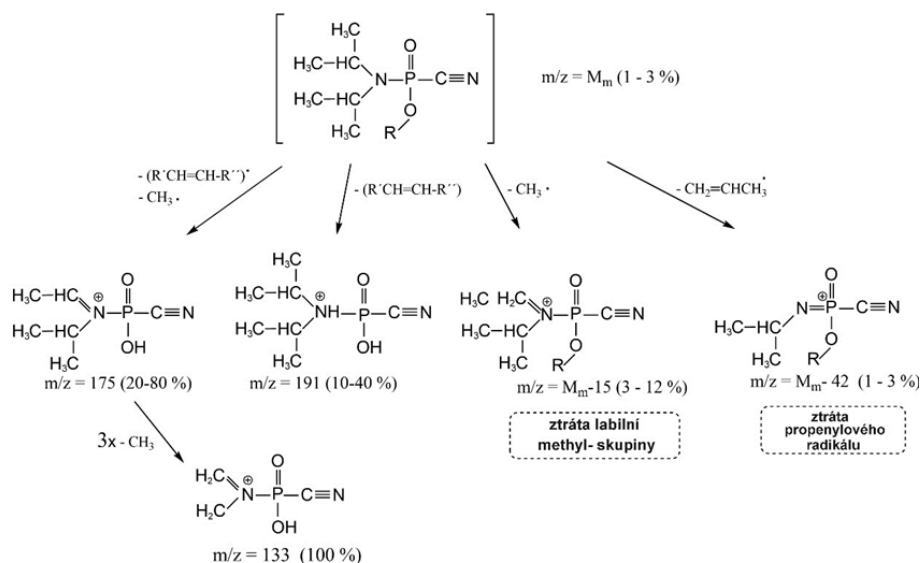
Standardní hmotnostní spektra „diethyl-tabunů“ jsou v celé škále C_3 až C_{10} *O*-alkylů navzájem velmi podobná, mimo *O*-methyl-, *O*-1-methylheptyl-, *O*-1-methyloktyl- a *O*-1-methylnonylderivát tvoří základní pík hmotnostní fragment m/z 147 odpovídající struktuře molekuly po ztrátě labilního methylu z diethylamidické skupiny a odštěpení esterového radikálu. Podobně jako u dimethylderivátů se i zde snadno odštěpuje z molekulové struktury alkenylový radikál za vzniku hmotnostního fragmentu m/z 163, který bývá zpravidla druhým nejintenzivnějším hmotnostním píkem ve spektrech „diethyl-tabunů“, a u derivátů s C_8 – C_{10} nelineárním alkylem tvoří dokonce základní pík. Poměrně velký význam pro identifikaci látek dané homologické řady mají v kombinaci s hmotami m/z 147 a m/z 163 hmotnostní fragmenty odpovídající molekulovým strukturám po ztrátě methylu resp. ethylu z diethylamidické skupiny („labile methyl/ethyl lost“) o m/z $M_m - 15$ a $M_m - 29$. Molekulový ion je na rozdíl od spekter „*N,N*-dimethyl“ derivátů přítomen od C_1 až po C_{10} alkyly/ C_5 až C_7 cykloalkyly a jeho intenzita má s rostoucím uhlíkovým řetězcem esterové skupiny klesající tendenci. Přitom u derivátů s *n*-alkyly je molekulový ion intenzivnější než u derivátů s alkyly rozvětvenými. Standardní hmotnostní spektra typická pro „diethyl-tabuny“ (*O*-pentyl-*N,N*-diethylamidofosforokyanidát, *O*-1-methylpentyl-*N,N*-diethylamidofosforokyanidát) jsou uvedena na obr. 7 v rámci srovnání spekter všech čtyř homologických řad symetrických tabunových derivátů. Obecné fragmentační schéma *O*-alkyl-*N,N*-diethylamidofosforokyanidátů je na obr. 4.

Obr. 3. Obecné fragmentační schéma *O*-alkyl-*N,N*-dimethylamidofosforokyanidátůObr. 4. Obecné fragmentační schéma *O*-alkyl-*N,N*-diethylamidofosforokyanidátů*Fragmentace O-alkyl-N,N-dipropylamidofosforokyanidátů*

Fragmentace dipropyltabunových derivátů je velmi podobná fragmentaci „diethyl-tabunů“ pouze s tím rozdílem, že se na dipropylamidické skupině uplatňuje mechanismus tzv. McLaffertyho přesmyku – z propylu se odštěpí labilní ethylradikál a zbytek původní molekuly pak vytvoří cyklickou strukturu analogickou fragmentaci tabunu (viz obr. 2 a 5). Tato struktura odpovídá m/z M_m-29 . Násled-

ným odštěpením alkenylového radikálu esterové skupiny vzniká hmotnostní fragment m/z 161, který představuje základní pík charakteristický pro „dipropyl-tabuny“. Pokračující rozpad této struktury vede přes odštěpení neutrální kyanidové skupiny (HCN) ke vzniku hmotnostního fragmentu m/z 133.

Druhý nejintenzivnější hmotnostní pík ve spektrech dipropyl-tabunových derivátů m/z 191 je jako u dimethyl-

Obr. 5. Obecné fragmentační schéma *O*-alkyl-*N,N*-dipropylamidofosforokyanidátůObr. 6. Obecné fragmentační schéma *O*-alkyl-*N,N*-diisopropylamidofosforokyanidátů

a diethyl-homologických řad výsledkem primárního odštěpení alkenylového radikálu esterové skupiny z původní molekuly. Pro identifikaci „dipropyl-tabunů“ jsou vedle již zmíněných hmotnostních fragmentů m/z 161 a m/z 191 významné rovněž hmoty $M_m - 15$ vznikající v intenzitě do 3 % po ztrátě labilního methylu a $M_m - 42$ po odštěpení propenylového radikálu z dipropylamidické skupiny o intenzitě do 5 %. Molekulový ion je opět jako

u předešlých homologických řad v intenzitě klesající s rostoucí velikostí alkylového řetězce esterové skupiny. Standardní hmotnostní spektra typická pro „dipropyl-tabuny“ (*O*-pentyl-*N,N*-dipropylamidofosforokyanidát, *O*-1-methylpentyl-*N,N*-dipropylamidofosforokyanidát) jsou uvedena na obr. 7. Obecné fragmentační schéma *O*-alkyl-*N,N*-diethylamidofosforokyanidátů je na obr. 5.

Tabulka III
Redukovaná EI-MS spektra symetrických tabunových derivátů

<i>O-Alkyl</i>	<i>Redukovaná EI-MS spektra MNC derivátů</i>	<i>Redukovaná EI-MS spektra ENC derivátů</i>
Methyl-	42/999; 43/866; 70/758; 44/749; 79/390; 148/336; 47/303; 147/284;	161/999; 133/951; 106/179; 56/167; 42/125; 176/110; 47/106; 80/97;
Ethyl-	43/999; 70/832; 44/621; 42/512; 133/356; 106/258; 162/257; 117/154;	147/999; 119/457; 175/295; 56/118; 92/117; 29/86; 42/72; 190/66;
Propyl-	70/999; 135/609; 43/604; 133/315; 44/308; 42/307; 117/260; 107/249;	147/999; 119/251; 189/63; 56/62; 92/59; 148/52; 42/45; 29/35;
Isopropyl-	70/999; 135/844; 43/812; 134/476; 117/469; 133/395; 42/364; 44/322;	147/999; 119/216; 92/54; 148/53; 162/53; 56/47; 145/46; 189/44;
Butyl-	135/999; 70/420; 43/272; 45/212; 56/206; 108/198; 44/171; 117/162;	147/999; 119/204; 73/71; 56/64; 163/56; 29/54; 144/53; 148/51;
<i>sek</i> -Butyl-	135/999; 70/261; 117/189; 56/178; 161/166; 42/125; 133/118;	147/999; 163/319; 119/195; 56/113; 29/80; 135/67; 92/57; 189/55;
Isobutyl-	135/999; 70/314; 56/249; 43/245; 108/217; 41/171; 42/142; 44/134;	147/999; 119/193; 163/162; 56/92; 41/61; 29/57; 148/54; 57/53;
Pentyl-	135/999; 70/265; 43/140; 55/119; 108/113; 42/112; 117/95; 133/94;	147/999; 119/171; 163/153; 73/88; 41/52; 148/51; 29/50; 42/49;
1-Methylbutyl-	135/999; 70/348; 43/207; 55/177; 42/165; 117/130; 108/85; 161/84;	147/999; 163/518; 119/192; 135/119; 70/108; 55/103; 42/97; 56/83;
Hexyl-	135/999; 43/150; 70/135; 55/104; 42/96; 45/93; 56/91; 108/91;	147/999; 163/254; 119/148; 73/73; 56/53; 148/52; 43/45; 41/41;
1-Methylpentyl-	135/999; 43/184; 55/135; 42/134; 70/134; 56/119; 69/116; 44/107;	147/999; 163/847; 119/178; 135/106; 56/96; 55/66; 43/62; 41/58;
Heptyl-	135/999; 70/128; 56/77; 41/76; 108/74; 69/71; 133/64; 55/63;	147/999; 163/354; 119/123; 73/68; 56/45; 135/45; 136/39; 148/39;
1-Methylhexyl-	135/999; 70/136; 56/121; 43/95; 69/72; 108/63; 117/62; 55/59;	163/999; 147/741; 56/216; 119/179; 41/176; 55/130; 29/118; 135/107;
Oktyl-	135/999; 70/160; 43/98; 55/95; 41/93; 45/90; 108/67; 56/66;	147/999; 163/461; 119/126; 73/85; 135/49; 41/43; 55/42; 136/41;
1-Methylheptyl-	135/999; 70/152; 43/62; 117/57; 83/55; 133/52; 108/48; 136/42;	163/999; 147/727; 41/187; 55/165; 119/155; 56/151; 43/119; 70/117;
Nonyl-	135/999; 70/96; 55/81; 41/74; 43/69; 108/57; 69/51; 133/51;	147/999; 163/506; 41/165; 119/136; 43/126; 55/120; 29/104; 73/101;
1-Methyloktyl-	135/999; 70/134; 42/102; 55/74; 56/62; 97/60; 41/56; 69/56;	163/999; 147/580; 55/182; 41/167; 43/141; 56/125; 119/114; 70/104;
Decyl-	135/999; 55/130; 70/130; 43/125; 41/103; 45/100; 69/86; 56/74;	147/999; 163/599; 41/167; 119/136; 55/135; 43/131; 73/110; 29/98;
1-Methylnonyl-	135/999; 43/244; 55/244; 41/202; 56/178; 69/158; 42/127; 144/112;	163/999; 147/531; 55/203; 41/185; 56/175; 43/163; 69/117; 70/101;
<i>O-Alkyl</i>	<i>Redukovaná EI-MS spektrum PNC derivátů</i>	<i>Redukovaná EI-MS spektra INC derivátů</i>
Methyl-	133/999; 175/507; 41/128; 43/114; 106/99; 42/95; 70/75; 79/69;	147/999; 120/308; 111/127; 42/100; 79/91; 41/89; 189/88; 43/71;
Ethyl-	161/999; 119/793; 218/82; 92/80; 190/77; 162/67; 43/52; 147/51;	161/999; 133/976; 203/458; 106/165; 134/97; 162/63; 147/52; 42/36;
Propyl-	161/999; 119/551; 43/170; 41/153; 203/119; 27/74; 162/68; 92/65;	133/999; 43/173; 41/166; 106/159; 42/113; 175/105; 27/77; 86/54;
Isopropyl-	161/999; 119/322; 162/65; 203/64; 43/52; 41/44; 217/32; 92/31;	133/999; 175/632; 217/128; 106/92; 147/48; 176/48; 134/45; 43/40;
Butyl-	161/999; 119/576; 41/176; 43/167; 29/108; 27/80; 42/67; 217/67;	133/999; 175/263; 106/111; 41/69; 231/63; 43/56; 134/41; 147/39;

Tabulka III
Pokračování

<i>O-Alkyl</i>	<i>Redukovaná EI-MS spektrum PNC derivátů</i>	<i>Redukovaná EI-MS spektra INC derivátů</i>
sek-Butyl-	161/999; 119/258; 191/84; 217/74; 162/69; 41/47; 28/45; 43/36;	133/999; 175/732; 106/99; 191/76; 231/72; 41/61; 176/59; 43/52;
Isobutyl-	161/999; 119/333; 162/68; 41/61; 43/56; 217/49; 92/27; 42/23;	133/999; 175/276; 106/112; 41/97; 43/86; 42/48; 134/41; 57/39;
Pentyl-	161/999; 119/491; 43/227; 41/185; 29/90; 42/79; 27/73; 162/67;	133/999; 175/329; 106/94; 43/67; 41/57; 28/51; 245/48; 134/41;
1-Methylbutyl-	161/999; 119/269; 191/193; 43/84; 162/66; 41/62; 231/42; 70/34;	133/999; 175/749; 43/289; 41/216; 191/181; 106/139; 42/123; 245/86;
Hexyl-	161/999; 119/390; 43/136; 41/101; 162/65; 245/44; 42/38; 92/38;	133/999; 175/494; 259/85; 106/82; 43/57; 147/49; 41/46; 134/42;
1-Methylpentyl-	161/999; 119/336; 191/209; 43/124; 41/89; 162/67; 55/38; 42/37;	133/999; 175/789; 191/316; 106/127; 43/81; 107/71; 176/67; 41/64;
Heptyl-	161/999; 119/302; 43/103; 41/98; 162/64; 259/56; 191/55; 55/45;	133/999; 175/542; 106/102; 41/71; 273/71; 43/63; 191/61; 147/48;
1-Methylhexyl-	161/999; 191/372; 119/201; 43/46; 41/44; 259/41; 162/28; 149/25;	175/999; 133/847; 191/494; 106/102; 149/63; 107/60; 41/48; 43/47;
Oktyl-	161/999; 119/273; 273/103; 191/83; 162/63; 41/46; 43/42; 92/23;	133/999; 175/709; 287/113; 191/99; 106/95; 43/59; 41/58; 147/55;
1-Methylheptyl-	161/999; 191/393; 119/242; 162/68; 41/43; 273/42; 43/41; 192/34;	175/999; 133/791; 191/558; 106/98; 176/72; 149/59; 107/57; 43/53;
Nonyl-	161/999; 119/301; 191/83; 43/61; 41/56; 133/48; 120/45; 100/41;	175/999; 163/654; 191/653; 106/81; 149/63; 43/46; 147/42; 41/39;
1-Methyloktyl-	161/999; 191/457; 119/197; 162/69; 287/41; 192/39; 43/33; 41/29;	175/999; 133/661; 191/665; 106/82; 149/62; 107/54; 43/47; 41/40;
Decyl-	161/999; 119/348; 191/143; 43/98; 41/91; 120/89; 29/82; 27/74;	133/999; 175/732; 191/139; 106/96; 43/94; 41/83; 315/71; 55/61;
1-Methylnonyl-	161/999; 191/519; 119/182; 162/72; 192/45; 149/28; 41/27; 43/27;	175/999; 133/762; 191/695; 106/109; 43/101; 41/87; 176/87; 107/80;

* Vysvětlivky: V sloupcích 2–3 je uvedeno pro každý tabunový derivát 8 dvojic dat poměru hmotnosti a náboje (m/z) vs. relativní intenzita odpovídajících hmotnostních píků (%) v pořadí klesající intenzity – tzv. redukovaná hmotnostní spektra tabunových derivátů

Fragmentace *O*-alkyl-*N,N*-diisopropylamidofosforokyanidátů

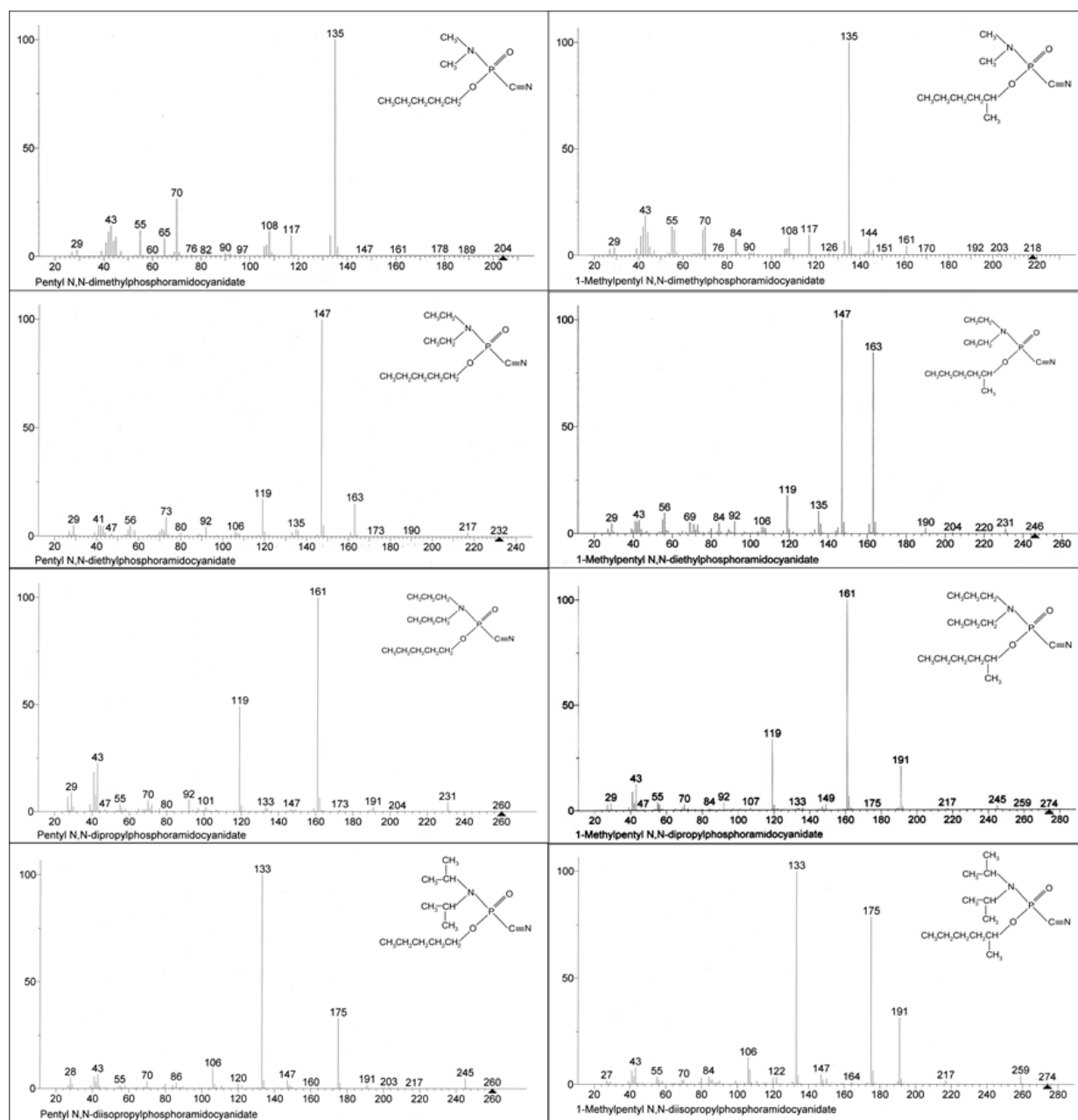
Ze všech studovaných tabunových derivátů je ve spektrech „diisopropyl-tabunů“ nejvyšší hmotnostní pík m/z M_n-15 (3–12 %) odpovídající ztrátě labilního methylu z diisopropylamidické skupiny, neboť ze sterických důvodů je rozštěpení vazby C–C mezi methylovým a primárním atomem uhlíku energeticky nejméně náročné. Ostatní methylové skupiny se odštěpují v dalším kroku (při vyšší ionizační energii elektronů) za vzniku struktury odpovídající m/z 133, tato hmota představuje základní pík pro všechny „diisopropyl-tabuny“ s výjimkou derivátů s C_7 a vyšším cykloalkylem v esterové skupině. Zde tvoří základní pík hmotnostní fragment m/z 191, který vzniká jako u všech předchozích homologických řad tabunových derivátů odštěpením alkenylového radikálu esterové skupiny. Druhý nejintenzivnější ion m/z 175 je pak produktem současného odštěpení esterové skupiny a labilního methylu z diisopropylamidické skupiny. Molekulový ion je přito-

men prakticky ve všech studovaných spektrech „diisopropyl-tabunů“ v intenzitě klesající s rostoucí velikostí alkylového řetězce esterové skupiny. Přitom u molekul obsahujících sekundární alkyly v esterové skupině je intenzita molekulového píku vyšší než u izomerních struktur s lineárním alkylem.

Standardní hmotnostní spektra typická pro „diisopropyl-tabuny“ (*O*-pentyl-*N,N*-diisopropylamidofosforokyanidát, *O*-1-methylpentyl-*N,N*-diisopropylamidofosforokyanidát) jsou uvedena na obr. 7. Obecné fragmentační schéma *O*-alkyl-*N,N*-diethylamidofosforokyanidátů je na obr. 6.

Databáze standardních referenčních spekter tabunových derivátů

Kromě studia možných rozpadových schémat tabunových derivátů je výsledkem této práce rovněž vytvoření



Obr. 7. Srovnání standardních EI-MS spekter tabunových derivátů s primárními a sekundárními alkoholy v esterové skupině

uživatelské knihovny spekter tabuných látek, v níž je obsaženo více než 500 standardních hmotnostních spekter „monoester-kyanidů“, „monoester-chloridů“ a „diesterů“.

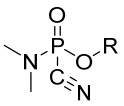
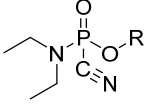
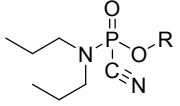
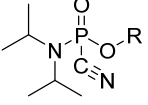
V tab. III jsou uvedena redukovaná hmotnostní spektra (8 dvojic dat poměru hmotnosti a náboje vs. relativní intenzita hmotnostních píků) převážně většiny studovaných monoester-kyanidů.

Identifikace jednotlivých skupin *O*-alkyl-*N,N*-dialkylamidofosforokyanidátů pomocí typických hmotnostních fragmentů

Vedle fragmentačních schémat jednotlivých skupin tabunových derivátů a uživatelské databáze referenčních spekter těchto látek je hlavním výstupem této práce přehled typických hmotnostních čísel/fragmentů umožňujících rychlou identifikaci složek vzorků s obsahem tabuno-

Tabulka IV

Přehled typických hmotnostních fragmentů v EIMS spektrech tabunových derivátů

	MNC <i>O</i> -alkyl- <i>N,N</i> -dimethylamidofosforokyanidáty	135 (100 %) 70 (20–100 %) 108 (10–40 %)
	ENC <i>O</i> -alkyl- <i>N,N</i> -diethylamidofosforokyanidáty	147 (100 %) 163 (10–80 %)
	PNC <i>O</i> -alkyl- <i>N,N</i> -dipropylamidofosforokyanidáty	161 (100 %) 191 (10–80 %)
	INC <i>O</i> -alkyl- <i>N,N</i> -diisopropylamidofosforokyanidáty	133 (100 %) 175 (10–90 %)

vých látek. V tab. IV je uveden přehled dvou až tří charakteristických hmot studovaných látek.

Závěr

Hlavním cílem prací popisovaných v článku bylo usnadnění identifikace tzv. „tabunových derivátů“ v neznámých vzorcích pomocí typických hmotnostních fragmentů a odpovídajících fragmentací a dále potvrzení již známých a vypracování nových fragmentačních schémat těchto látek. V článku jsou shrnuty výsledky více než dvacetileté práce na měření a vyhodnocování hmotnostních spekter elektronické ionizace *O*-alkyl-*N,N*-dialkylamidofosforokyanidátů. Tyto látky, patřící do skupiny I.A.02 seznamu Úmluvy chemického odzbrojení, byly připravovány v mikromnožství postupem popsaným v teoretické části článku. Z velkého množství takto získaných dat bylo vybráno 100 standardních hmotnostních spekter tvořících čtyři homologické řady tabunových derivátů a na základě porovnávání spekter v jednotlivých řadách a s využitím obecných zásad vzniku hmotnostních spekter elektronové ionizace byla vypracována fragmentační schémata jednotlivých řad tabunových derivátů a sestaven přehled typických hmotnostních fragmentů pro každou z homologických řad *O*-alkyl-*N,N*-dialkylamidofosforokyanidátů.

Seznam zkratk

OPCW	Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons
VTÚO	Vojenský technický ústav ochrany
MNC	<i>N,N</i> -dimethylamidofosforyl dichlorid

ENC	<i>N,N</i> -diethylamidofosforyldichlorid
PNC	<i>N,N</i> -dipropylamidofosforyldichlorid
INC	<i>N,N</i> -diisopropylamidofosforyldichlorid
MENC	<i>N</i> -ethyl- <i>N</i> -methylamidofosforyldichlorid
MPNC	<i>N</i> -methyl- <i>N</i> -propylamidofosforyldichlorid
MINC	<i>N</i> -isopropyl- <i>N</i> -methylamidofosforyldichlorid
M _m	molekulový ion
EI-MS	hmotnostní spektra elektronové ionizace

LITERATURA

1. Vyhláška 208/2008 Sb. ze dne 5. června 2008, *Úmluva o zákazu vývoje, výroby, hromadění zásob a použití chemických zbraní a o jejich zničení*, https://www.sujb.cz/fileadmin/sujb/docs/zakaz-zbrani/Umluva_CW.pdf. Staženo 10.9.2018.
2. Vyhláška 208/2008 Sb. ze dne 5. června 2008, Přílohy č. 2, 3 a 4, *Úmluva o zákazu vývoje, výroby, hromadění zásob a použití chemických zbraní a o jejich zničení, Seznam 1 Vysoce nebezpečné látky, Seznam 2 Nebezpečné látky, Seznam 3 Méně nebezpečné látky*, https://www.sujb.cz/fileadmin/sujb/docs/legislativa/vyhlasiky/V_208_08.pdf. Staženo 10.9.2018.
3. Note by Director-General, *Status of Laboratories Designated for the Analysis of Authentic Samples*, Organisation for Prohibition of Chemical Weapons, Verification Division, S1123/2013, The Hague, The Netherlands (12 August 2013). <https://www.opcw.org/documents/2013/s1123dg>. Staženo 10.9.2018.
4. Stein V., Podborský V., Vácová M.: Souhrnná zpráva z projektu Technické pomoci AČR, *Systém odběru*

- vzorků a identifikace otravných látek AČR - část II, VTÚO Brno 1997.
- Podborský V., Talandová V., Fabiánová Z.: Chem. Listy 111, 494 (2017).
 - Podborský V., Vácová M.: 3rd Meeting of the NAAG/Land Group 7/SIBCA Sub-Group, Analytical Data of Some O-Alkyl-N,N-dialkylphosphoramidocyanidates, NATO Headquarters, Brussels, Belgium, 5 – 8 May 1998.
 - Ledgard J.: *The Preparatory Manual of Chemical Warfare Agents*, 3. vyd. Independently Published, Amsterdam 2017.
 - Ledgard J.: *A Laboratory History of Chemical Warfare Agents*, Independently Published, New York 2006.
 - Hoening S. L.: *Compendium of Chemical Warfare Agents*, Springer Science & Business, London 2006.
 - Liška F.: *Studie TOX*, VŠCHT Praha, Praha 2002.
 - Opluštil F., Podborský V.: *Zabezpečení Armády ČR a civilních organizací toxickými látkami*, studie. VTÚO Brno, Brno 1999.
 - OPCW: *Standard Operating Procedure for Qualitative Analysis of Liquid Samples Prepared by On-Site Methods – ver. 3*, SOP-LAB-EQP-005 (1999).
 - D'Agostino P. A., Hansen A. S., Lockwood P. A., Provost L. R.: J. Chromatogr. 347, 257 (1985).
 - D'Agostino P. A., Provost L. R., Looye K. M.: J. Chromatogr. 465, 271 (1989).
 - D'Agostino P. A., Provost L. R.: J. Chromatogr. 598, 89 (1992).
 - Gillis R. G., Occoclowitz J. L.: *The Mass Spectrometry of Phosphorus Compounds*, (Halman M., ed.), str. 295. Interscience, New York 1972.
 - Szarejko A., Namiesnik J.: J. Chem. Ecol. 25, 13 (2009).
 - Procedures for the Evaluation of Data to be Included in OPCW Central Analytical Database*, Technical Secretariat, Verification Division S/799/2009 (13 November 2009), the Hague, The Netherlands.
 - OPCW Central Analytical Database OCAD ver. 18 (February 2018), DVD form, Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons, Johan de Wittlaan 32, 2517 JR, The Hague, The Netherlands.
 - McLafferty F. W., Turecek F.: *Interpretation of Mass Spectra*, 4. vyd. University Science Books, Mill Valley, California 1993.
 - Gross J. H.: *Mass Spectrometry a Textbook*. Springer, Amsterdam 2017.
 - Recommended Operating Procedures for Analysis in the Verification of Chemical Disarmament*, (Vanninen P. ed.), The Ministry for Foreign Affairs of Finland and University of Helsinki, 2017.

V. Podborský^a, P. Zavadilík^a, and L. Šafářová^b
^aMilitary Research Institute, State Enterprise, Brno,
^bMasaryk University, Faculty of Science, Department of Chemistry, Brno): **Fragmentation of Tabun's Derivatives in Standard EI-MS Spectra**

The objective of the article is to facilitate the qualitative analysis of *O*-alkyl-*N,N*-dialkylphosphoramidocyanidates (tabun derivatives) in unknown samples using GC/MS. The method is based upon their typical mass fragments and corresponding fragmentations. The article summarizes the results of more than 20-years of research of measurements and evaluating of electron ionization mass spectra of *O*-alkyl-*N,N*-dialkylphosphoramidocyanidates. Out of the large amount of data obtained this way, 100 standard mass spectra forming four homological sets of tabun derivatives were selected. Based on the comparison in separate sets and using the general rules of the formation of the electron ionization mass spectra, the fragmentation schemes of separate sets of tabun derivatives were developed. In addition to that, the overview of the typical mass fragmentations for each of the four homological sets of *O*-alkyl-*N,N*-dialkylphosphoramidocyanidates is presented.

Keywords: mass spectra, electron ionization, tabun derivatives, fragmentation, electron ionization mass spectrometry, chemical weapons convention