



Doctoral Thesis

Kompatibilitätstests von Massenspektren und Strukturen organischer Verbindungen

Author(s):

Seebass, Bernhard

Publication Date:

2000

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004062848> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 13660

Kompatibilitätstests von Massenspektren und Strukturen organischer Verbindungen

Abhandlung
zur Erlangung des Titels
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
Bernhard Seebass
Dipl. Chem. ETH
geboren am 25. September 1969
von Bischofszell (TG)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. E. Pretsch, Referent
Prof. Dr. R. Schwarzenbach, Korreferent

Zürich 2000

1 Zusammenfassung

Es wurde eine Anzahl Methoden implementiert, die es ermöglichen, sowohl die Kompatibilität eines EI-Massenspektrums zu der Struktur einer organischen Verbindung als auch die Qualität des Spektrums zu überprüfen. Im ersten Teil wurden die nachfolgenden, bereits bekannten Kriterien anhand von drei Datenbanken untersucht und optimiert:

- Signale oberhalb der Molekülmasse
- chemisch nicht sinnvolle Massendifferenzen zur Molekülmasse
- Anzahl Signale im Massenspektrum
- Signale im untersten Massenbereich
- Masse des schwersten nachgewiesenen Ions

Abgesehen von der Masse des schwersten nachgewiesenen Ions sind alle diese Kriterien geeignet, falsch zugeordnete Massenspektren zu erkennen. In den Datenbanken wurden damit 1–2% eindeutig fehlerhafte Einträge gefunden. Ausserdem wurde bis zu ein Viertel der zur Verfügung stehenden Massenspektren als qualitativ nicht einwandfrei klassifiziert.

Weiter wurde eine Methode implementiert, die überprüft, ob sämtliche Signale eines Massenspektrums anhand einer vorgeschlagenen Summenformel erklärbar sind. Berücksichtigt man die Isotopensignale, so befindet das Programm 6–38% der Datenbankeinträge als fehlerhaft. Andernfalls werden 1–4% ungenügende Spektren gefunden. Ausserdem wurde geprüft, ob diese Methode erlaubt, falsche Summenformeln einer gegebenen Molmasse zu eliminieren. Es zeigte sich, dass dies bei den untersuchten Beispielen im Mittel für etwa 50% der erzeugten Summenformeln möglich war. Beim Kreuzvergleich von Datenbank-Spektren für Substanzen gleicher Molmasse konnten etwa 10–20% der falschen Konstitutionen eliminiert werden.

Schliesslich wurde eine Methode implementiert, bei der anhand eines Strukturvorschlags unter Berücksichtigung von Umlagerungen, Bindungsbrüchen und Neutralabspaltungen mögliche Fragmente erzeugt werden und anschliessend getestet wird, ob die Signale im Massenspektrum aufgrund dieser Fragmente erklärbar sind. Mit dieser Methode konnten beim oben erwähnten Kreuzvergleich zusätzliche 1–6% der falschen Konstitutionen eliminiert werden. Zudem wurden für gegebene Summenformeln alle Konstitutionen erzeugt. Von diesen konnten im Mittel allerdings weniger als 1% eliminiert werden, wenn die Parameter so gewählt wurden, dass keine korrekten Vorschläge verloren gingen.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Methoden eignen sich insbesondere zur Qualitätskontrolle von Massenspektren sowie zur automatischen Überprüfung von Strukturvorschlägen, z. B. bei der Synthesekontrolle. Im Bereich der automatisierten Strukturaufklärung sind sie vor Allem zur Einschränkung von automatisch generierten Summenformeln geeignet.

2 Summary

A number of methods have been implemented that allow to test the compatibility of EI mass spectra against the structures of organic compounds as well as the quality of these spectra. Firstly, using three databases, the following already known criteria were examined and optimized:

- signals above the molecular mass
- illogical mass differences to the molecular mass
- number of signals in the mass spectrum
- signals in the lowest mass region of the spectrum
- mass of the heaviest ion observed

Apart from the mass of the heaviest ion recorded, all these criteria have proven useful in detecting wrongly matched mass spectra. About 1–2% of the entries in the three databases have been found to be clearly wrong. Furthermore, up to a quarter of all the available mass spectra have been classified as questionable.

Secondly, a method has been designed that examines whether all signals in a mass spectrum can be explained using a given molecular formula. Taking into account the isotope signals, 6–38% of the entries have been found to be erroneous; otherwise, they amount to 1–4%. Additionally, it was tested if wrong molecular formulas generated for a given molecular mass can be eliminated by this method. The results for the examples chosen showed that, on the average, this was possible for approximately 50% of the formulas. When comparing database entries for substances of identical molecular mass with each other, about 10–20% of the wrong structures could be eliminated.

Finally, a method has been implemented that, starting with a proposed structure, simulates rearrangements, breaking of bonds, and neutral losses and tests whether the signals in the mass spectrum can be explained by the fragments thus generated. For the above mentioned comparison among database entries, an additional 1–6% of the wrong structures were found. Furthermore, all constitutions for given molecular formulas were generated. However, less than 1% of them could be eliminated when the parameters were set to such values that no correct constitutions were lost.

The methods described in this work are especially useful in the quality control of mass spectra and for the automatic examination of suggested structures, e.g., in organic synthesis. In the field of automated structure elucidation, they can be used primarily to reduce the number of automatically generated molecular formulas.