

# KÜTLE ( MASS ) SPEKTROMETRİSİ

Arş. Gör. Hayati OKUR

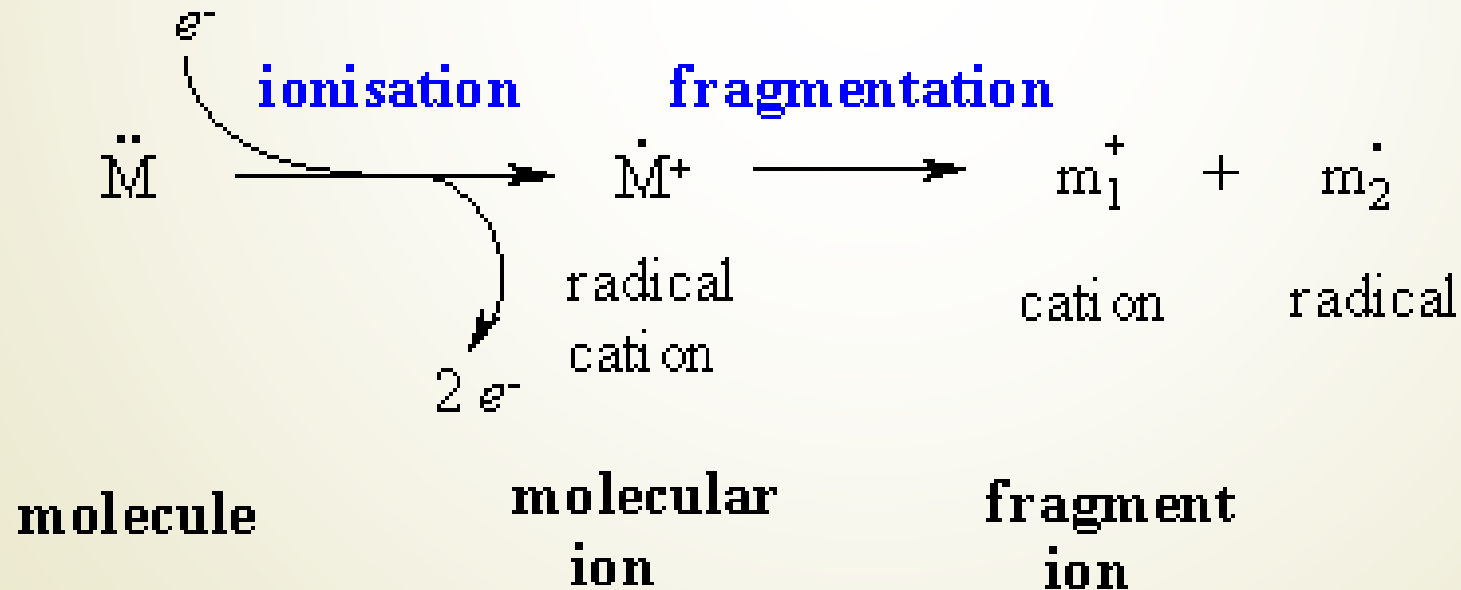
# KÜTLE ( MASS ) SPEKTROMETRİSİ

Kütle spektrometresi, analiz örneğinin buharlaştırılması, iyonlaştırılması ve oluşan iyonların kütle/yük ( $m/e$  veya  $m/z$ ) değerlerine göre ayrılarak kaydedilmesi işlemleri için geliştirilmiş bir cihazdır.

Gaz haline dönüştürülmüş bir kimyasal madde, moleküller arasındaki çarpışmaların minimum olacağı bir basınçta, sıcak bir tungsten veya renyum flamandan yayılan elektron ( $e^-$ ) demeti ile bombardıman edilir.

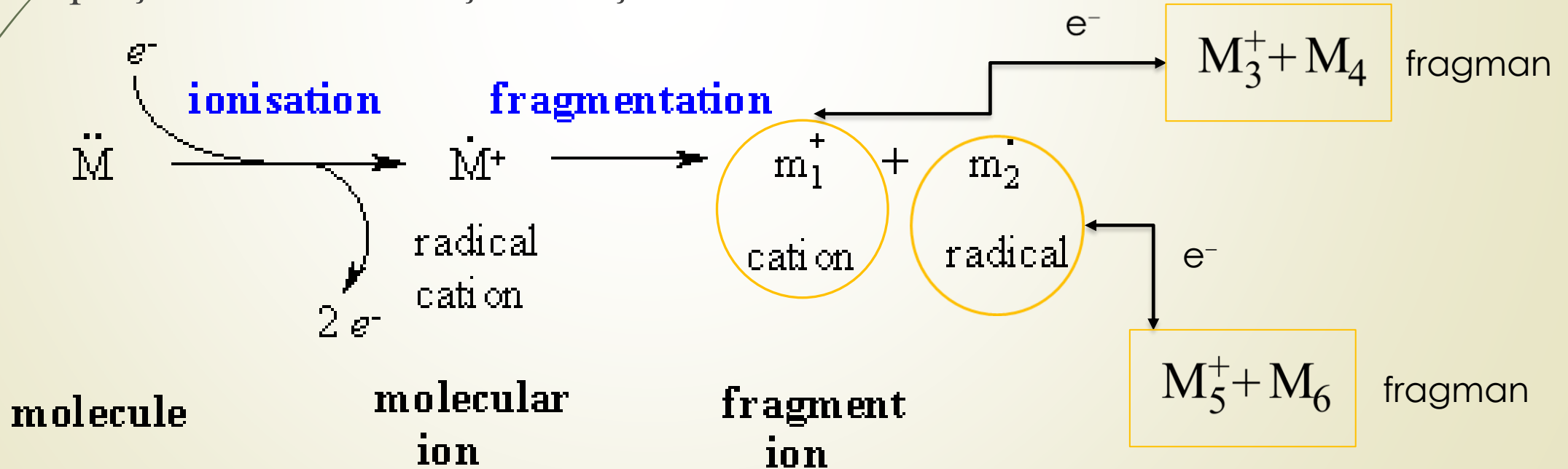
Elektronların enerjisi bileşiğin iyonizasyon potansiyeline kadar yükseltirse, molekülden  $1 e^-$  ayrılması sonucunda pozitif yüklü bir radikal katyon oluşur. Burada oluşan radikal katyona moleküler iyon denir ve ( $M^+$ ) ile ifade edilir.

Molekülden ayrılan tek bir elektronun kütlesi hesaba katılmayacak kadar küçüktür ve oluşan moleküler iyon, molekülün gerçek kütlesine eşittir.



Madde moleküllerini bombardıman eden  $e^-$ 'lerin enerjisi artırılırsa, moleküler iyonun daha ileri parçalanmalara (fragmentasyona) uğraması da söz konusudur ve oluşan küçük molekül ağırlıklı üniteler **fragman** olarak nitelenir.

İyonlaşma ve parçalanma sonucunda çeşitli **radikal katyonlar, katyonlar, nötr** veya **radikal** parçacıkların bir karışımı oluşur.



Bir bileşğin aynı şartlarda parçalanma şekli kendine özgüdür. Oluşan + yüklü iyonların (**radikal katyon veya katyonun**) yükü her zaman +1 olduğundan  $m/e$  değeri iyonun kütesine eşittir.

*Kütle spektrometrisinde amaç;*

Elektron bombardımanı ile oluşan + yüklü parçacıkların kütle/yük ( $m/e$ ) değerinin bağıl bolluklarına göre grafiğe geçirilmesiyle **Kütle Spektrumu**'nu oluşturarak molekülün yapısını tayin etmektir.

Moleküler iyon piki ( $M^+$ )

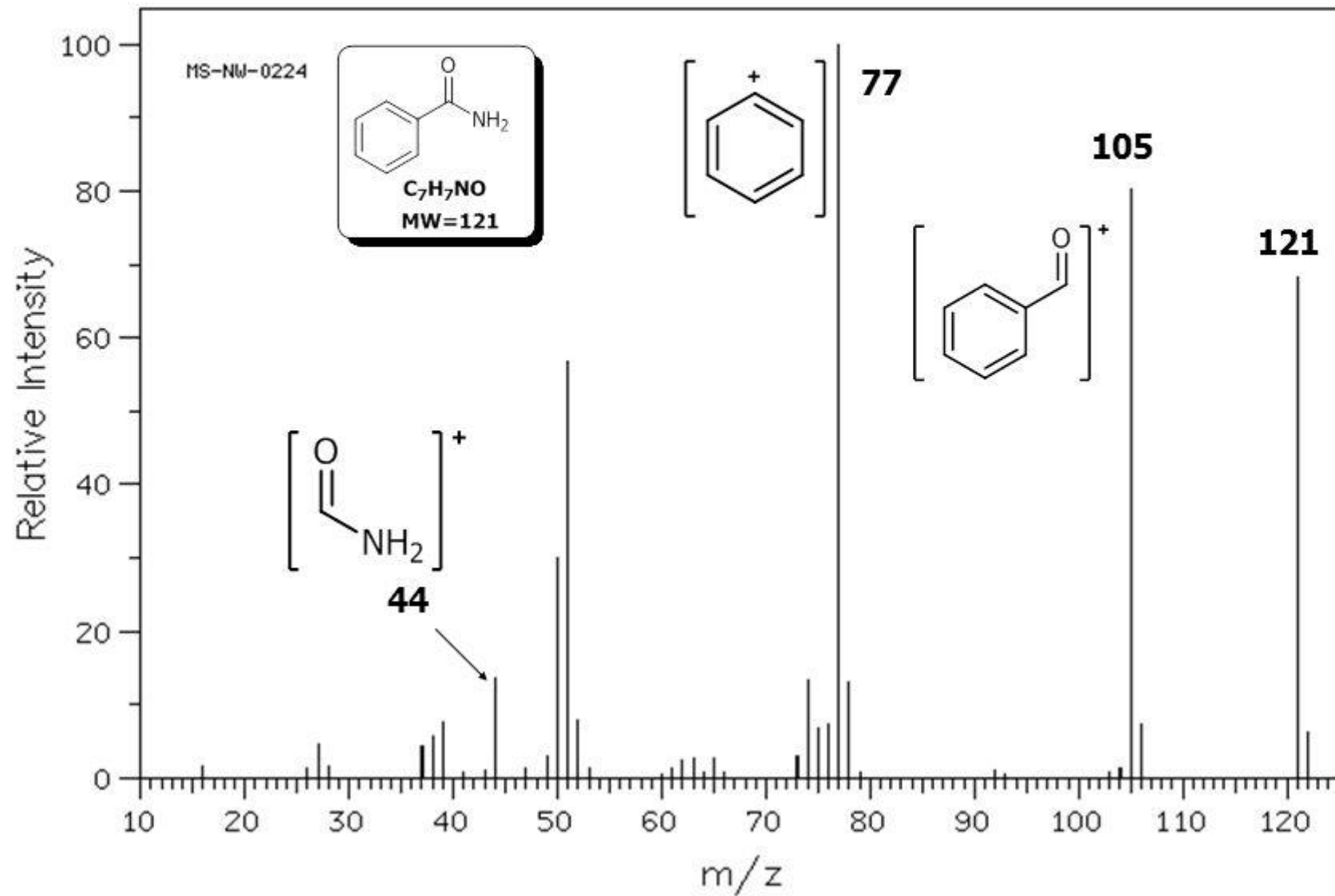
Molekölün kütlesini verirken

Moleküle bağlı farklı fonksiyonel grupların kendilerine özgü parçalanma özellikleri

- Çeşitli parçalanmalar sonucu oluşması muhtemel olan + yüklü katyon ya da radikal katyonların m/e değerleri hesaplama
- Kütle spektrumundaki piklerle uyumlu olup olmadıkları kontrol edilmesi hakkında bilgi verir.

Böylece bileşiğin molekül yapısı kanıtlanmaya çalışılır.

## Mass Spectrum of Benzamide





# KÜTLE SPEKTROMETRELERİ

Yüklü iyonları ayırma şekillerine göre;

## 1. Manyetik alanlı spektrometreler

### ➤ Tek odaklı spektrometre:

- *Yalnızca manyetik alan içerirler.*

### ➤ Çift odaklı spektrometre:

- *Manyetik alan ve elektriksel alan içerirler.*

## 2. Kuadrupol kütle spektrometre

## 3. Uçuş zamanlı spektrometre

## 4. İyon-Siklotron Rezonansı spektrometreleri

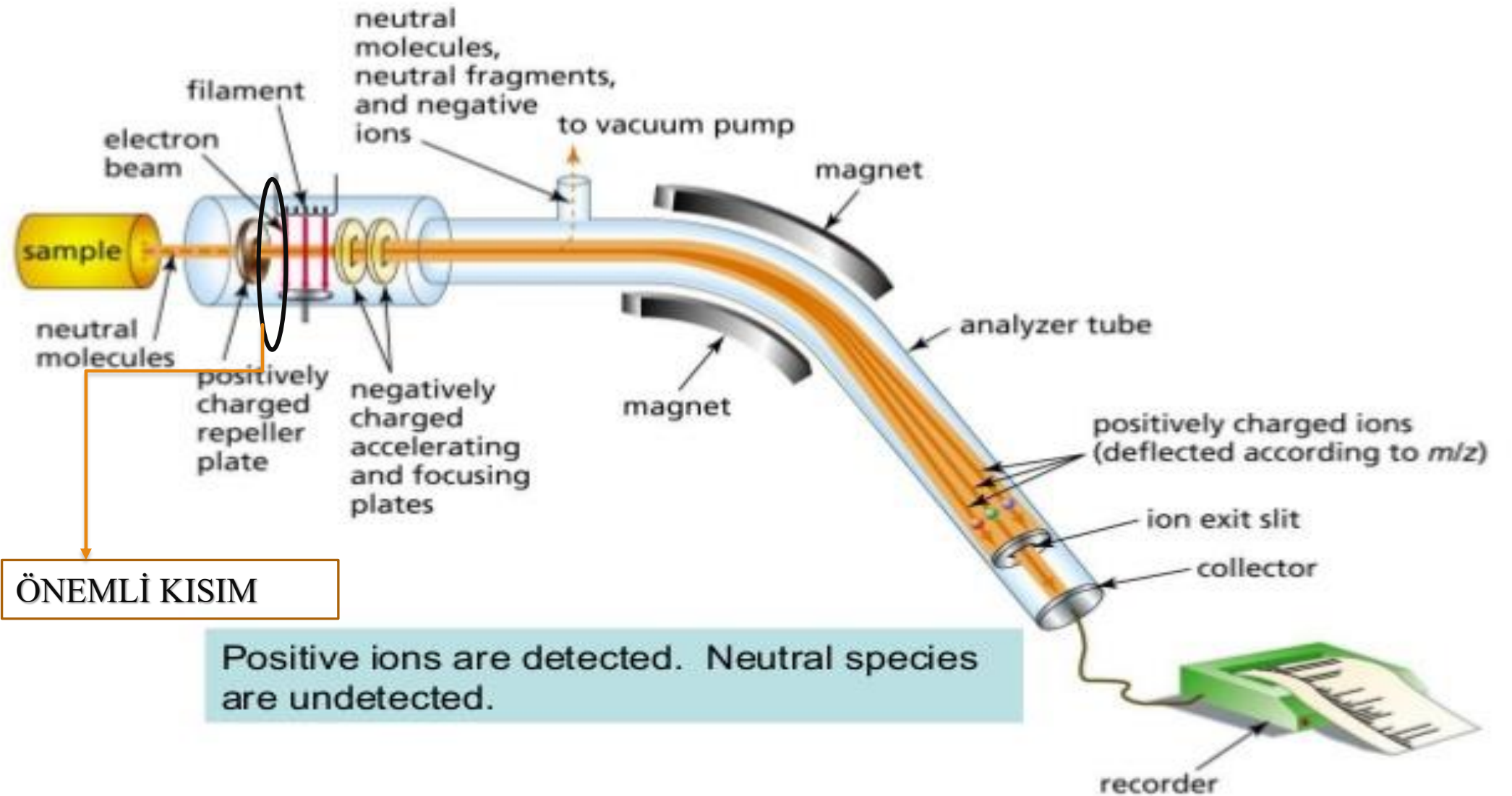




# KÜTLE SPEKTROMETRE ÇALIŞMA PRENSİBİ

- Az uçucu sıvılar ve katılar ısıtılıp uçucu hale getirilerek veya uçucu bir türevine dönüştürülerek aletin iyonlaşma bölgesine gönderilir. İyonlaşma bölgesine giren gaz numunenin basıncı yaklaşık  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  Torr olacak şekilde ayarlandıktan sonra, gaz molekülleri, enerjisi 70 eV olan elektronlar kullanılarak bombardımana tabi tutulur
- Bunun sonucu moleküllerden bir elektron çıkmasıyla pozitif iyonlar oluşur. İyonlaşma için doğrudan elektron bombardımanı (elektron çarptırma) , elektriksel alan iyonizasyonu veya kimyasal iyonizasyon yöntemlerinden yararlanılır.

# Mass Spectrometer



# İyonizasyon Metodları

## **1- ESI ( Elektrospray İonization )**

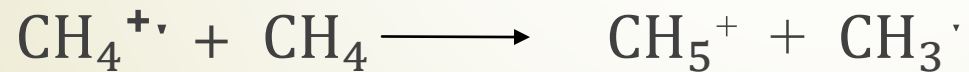
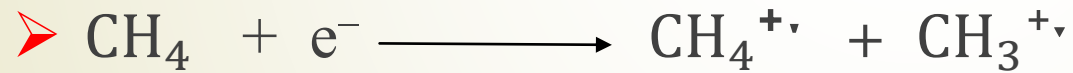
- ✓ Bu yöntem ilk defa 1984 yılında proteinler, polipeptidler ve oligonükleotitler gibi biyomoleküllerin analizi için kullanılmıştır.
- ✓ Birçok organik bileşik ve ilaç molekülleri için moleküler iyon pikini belirlemede de oldukça uygun bir yöntemdir.
- ✓ Elektrosprey iyonlaştırma, atmosfer basıncında ve oda sıcaklığında gerçekleşmektedir.


### **Bu Yöntemin Avantajı**

- Büyük ve ısı ile kolayca parçalanan maddelerin mol kütlelerinin belirlenebilmesidir.
- ❖ *Elektrosprey iyonlaştırma yöntemi özellikle sıvı kromatografi/kütle spektrometrisi (LC/MS) ile kullanılmaktadır.*

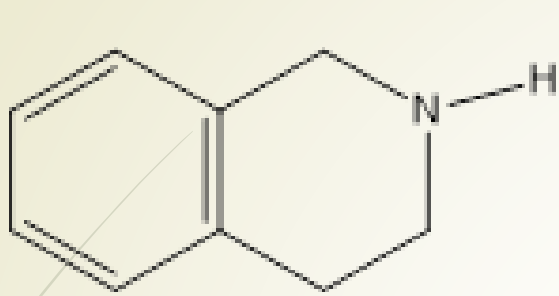
## 2. Cİ veya APCİ ( Chemical İonization )

- Madde,  $10^{-4}$  mmHg basınç altında metan, etan, propan, amonyak gibi bir gaz karşısında  $e^-$  bombardımanına tabi tutulur. Örneğin, burada maddeden önce küçük moleküllü bir gaz olan metan iyonize olur ve  $CH_4^+$ ,  $CH_3^+$  vb. yüklü parçacıklar oluşur.

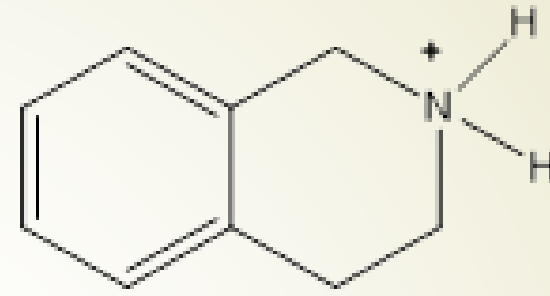


- 
- Oluşan iyonların (  $\text{CH}_5^+$  ) madde moleküllerine çarpmaları sonucunda yük transferi ile iyonlaşma meydana gelir. Yük transferinin enerjisi az olduğundan, madde moleküllerinde parçalanma olmaz ve moleküler pik spektrumda kolaylıkla gözlenir.
  - ❑ Örneğin diğer tekniklerle moleküler iyon piki vermeyen bazik karakterli, bünyesinde azot taşıyan bileşikler, CI ile kolaylıkla protonize olarak  $\text{M}^{+1}$  iyonlarını verirler.





$M = 133 \text{ g/mol}$

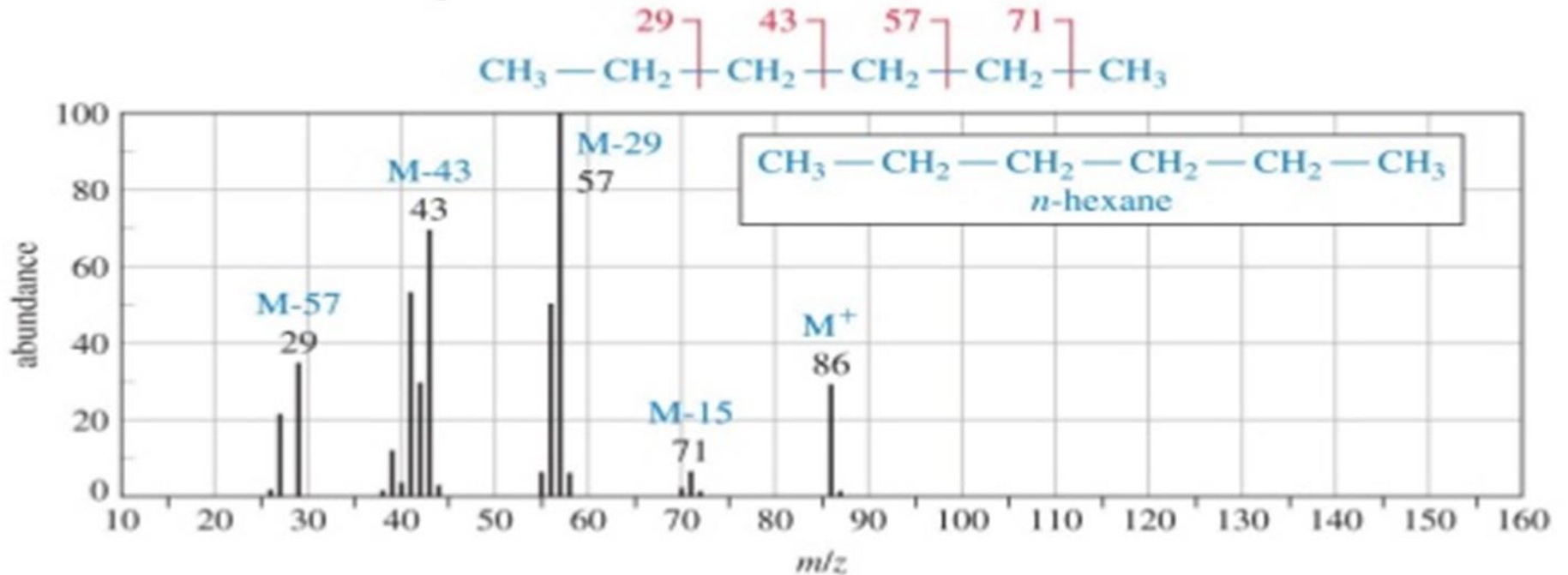


$M^{+1} = 134 \text{ g/mol}$

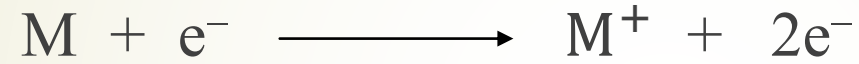
➤ Daha çok; küçük molekül ağırlığına sahip bileşiklerde başvurulan bir tekniktir.

# KÜTLE SPEKTRUMU

- Kütle spektrumu, maddenin 70 e<sup>-</sup>V'luk enerjideki elektronlarla bombardımanı sonucu oluşan + yüklü iyonlara (katyonlar ve radikal katyonlar) ait piklerin *m/e* değerlerine karşı bağıl bolluklarının grafiğe geçirilmiş halidir.



- Molekülden bir elektron çıkmasıyla oluşan iyon **moleküler iyon** (  $M^+$  ) veya **ana iyon** denir.



Moleküler İyon Piki

İyonlaşma enerjisi en düşük olan iyondur.

- ❑ *Moleküler iyonun kütlesi, bileşiğin molekül ağırlığına eşit olduğu için bileşiğin kesin molekül ağırlığını saptama açısından önemlidir.*
- ❑ *Moleküler iyonun kararsız olması ve/veya çok kolay parçalanmaya uğraması durumunda Moleküler iyon piki gözlenemez veya çok küçük olabilir*

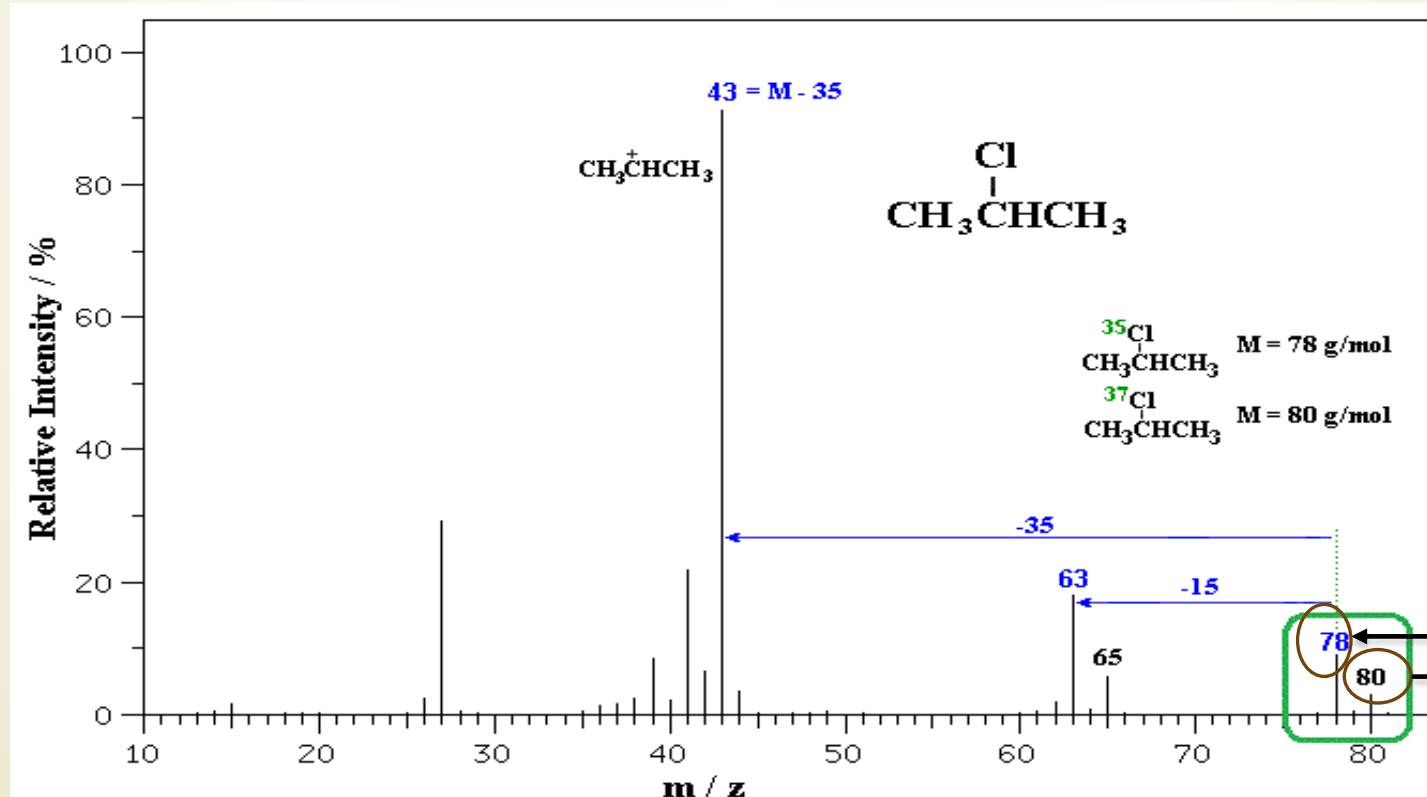
➤ Spektrumda moleküler pikin yanısıra  $M^{+1}$  ve  $M^{+2}$  pikleri görülür. Bu piklere İzotop Pikleri de denir.

✓ *Atomların izotopları bu pike neden olur. Özellikle halojenlerde sık rastlanır.*

❖ Molekülünde bir klor atomu bulunan bileşiklerde 37 Cl izotopundan dolayı, moleküler iyon pikinin 1/3'ü büyüklüğünde bir  $M^{+2}$  piki gözlenir

❖ Bir brom 79 Br atomu içeren bileşiklerde ise 81 Br izotopundan oluşan  $M^{+2}$  piki hemen hemen moleküler iyon pikine eşittir.

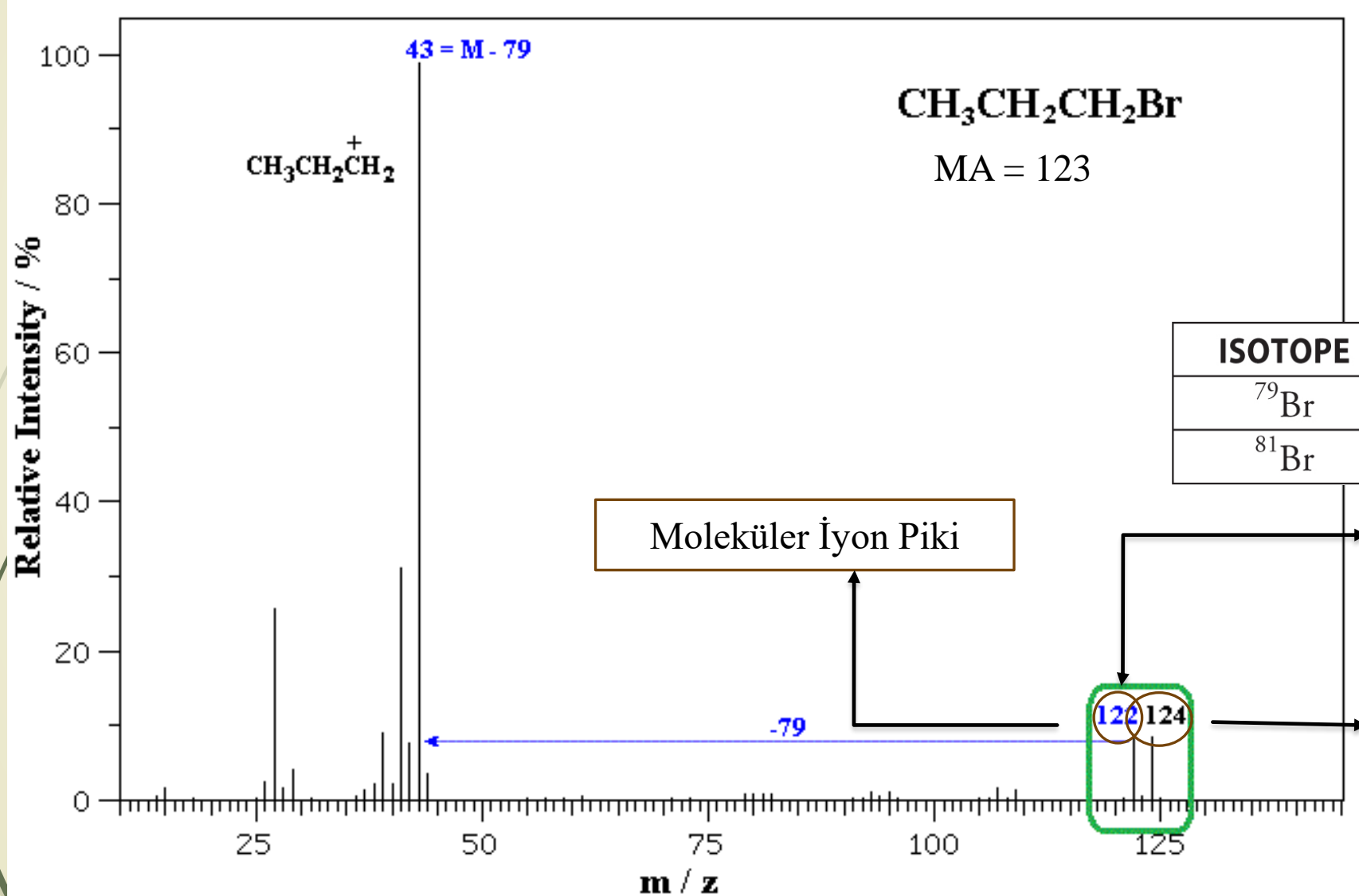
- ❖ Moleküldeki klor ya da brom sayısı arttıkça  $M^{+2}$  pikine ilave olarak  $M^{+4}$ ,  $M^{+6}$  pikleri de görülür. Moleküler iyon pikine göre  $M^{+2}$  pikinin bağlı bolluğundan molekülün içerdiği klor ya da brom sayısı bulunabilir.



Cl = 35 alınırsa

Cl = 37 alınırsa



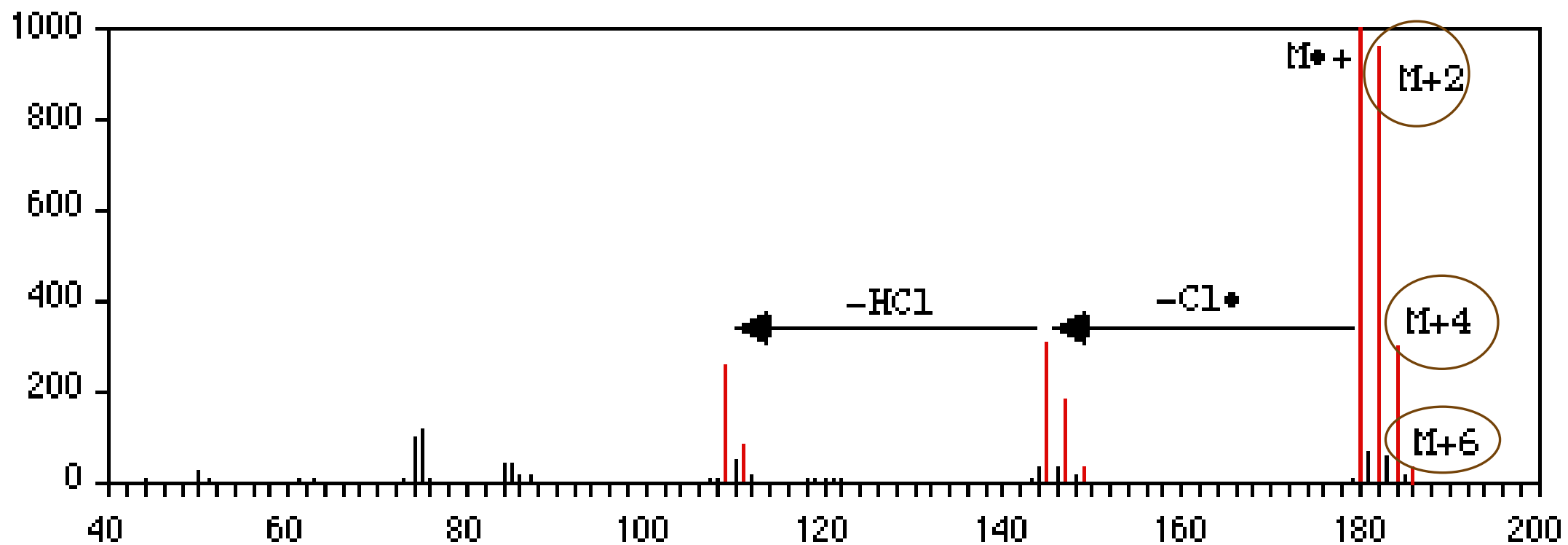


ISOTOPE	PERCENT ABUNDANCE
<sup>79</sup> Br	50.7 %
<sup>81</sup> Br	49.3 %

Br = 79 alınır

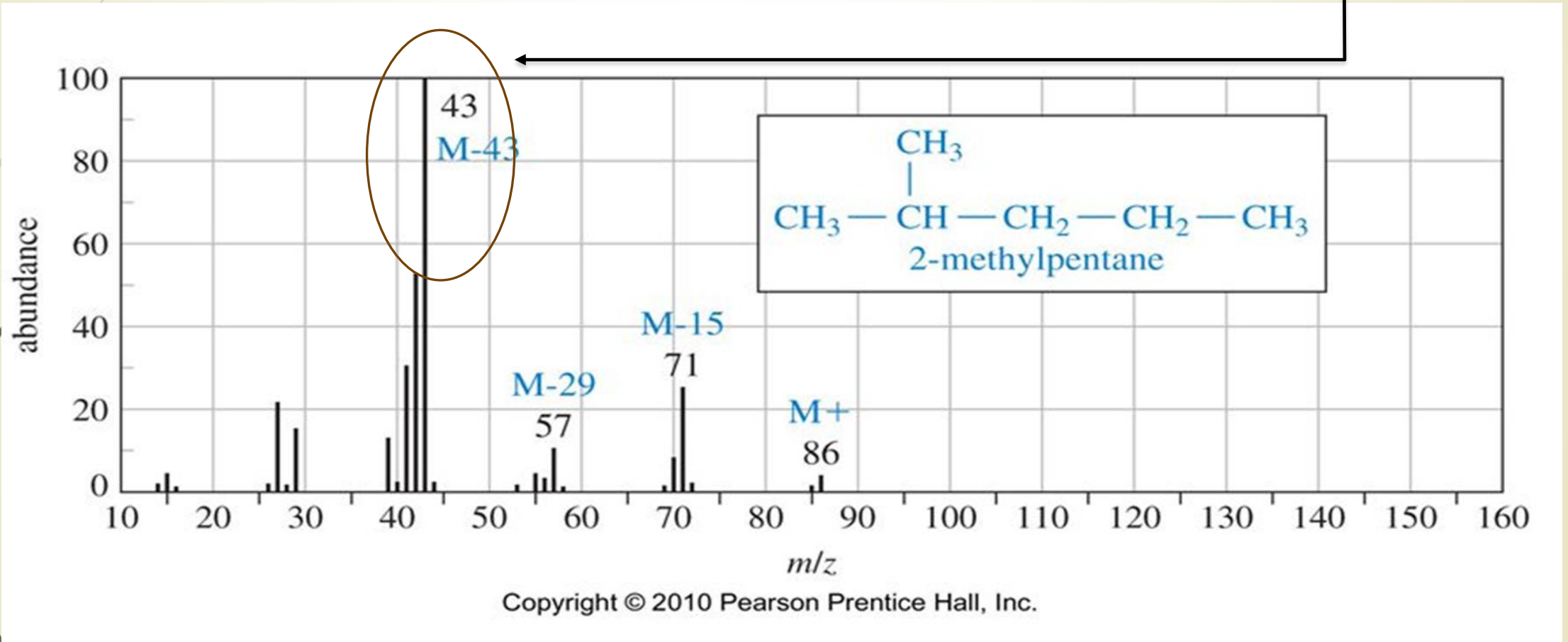
Br = 81 alınır

# tricloro benzene

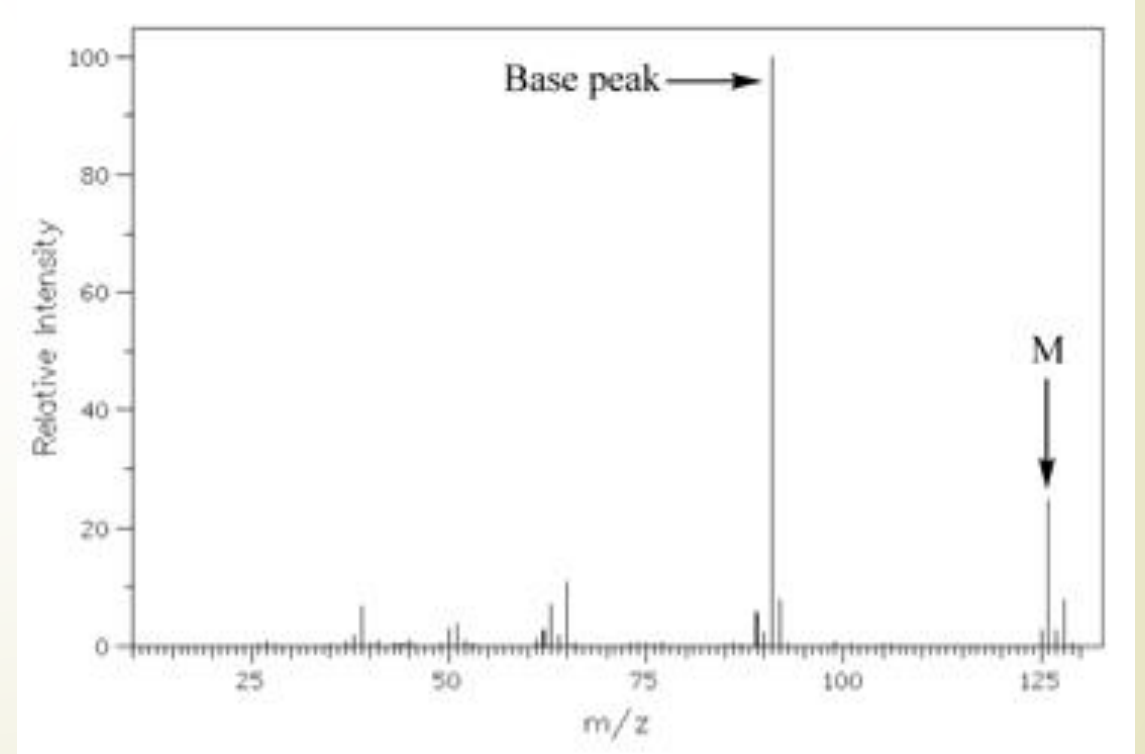


Element	Isotope	Relative abundance	Isotope	Relative abundance	Isotope	Relative abundance
Carbon	$^{12}\text{C}$	100	$^{13}\text{C}$	1.11	}	These contribute to $[\text{M}+1]^+$ ion peak
Hydrogen	$^1\text{H}$	100	$^2\text{H}$	0.016		
Nitrogen	$^{14}\text{N}$	100	$^{15}\text{N}$	0.38		
Oxygen	$^{16}\text{O}$	100	$^{17}\text{O}$	0.04	$^{18}\text{O}$	0.20
Sulphur	$^{32}\text{S}$	100	$^{33}\text{S}$	0.78	$^{34}\text{S}$	4.40
Chlorine	$^{35}\text{Cl}$	100			$^{37}\text{Cl}$	32.5
Bromine	$^{79}\text{Br}$	100			$^{81}\text{Br}$	98.0 }

- Spektrumdaki en şiddetli veya miktarı en fazla olan iyonla ait pike **Temel Pik** (base pik) denir.



- ❑ Bu pikin şiddeti %100 kabul edilerek diğer piklerin şiddetleri temel pike göre %'si hesaplanır ve kaydedilir.
- ❑ Temel pik, molekül için karakteristik olup parçalanmanın nereden olduğunu gösterir.





## Azot Kuralı

Bir bileşiğin molekül kütlesi çift sayı ise çift sayıda (sıfır dahil) azot içerir, tek sayı ise tek sayıda azot içerir.

$C_{14}H_{21}N_4$	245.1768
$C_{14}H_{29}O_3$	245.2117
$C_{14}H_{31}NO_2$	245.2356
$C_{15}H_{17}O_3$	245.1178
$C_{15}H_{19}NO_2$	245.1416
$C_{15}H_{21}N_2O$	245.1655
$C_{15}H_{23}N_3$	245.1894
$C_{16}H_9N_2O$	245.0715
$C_{16}H_{11}N_3$	245.0954
$C_{16}H_{21}O_2$	245.1542

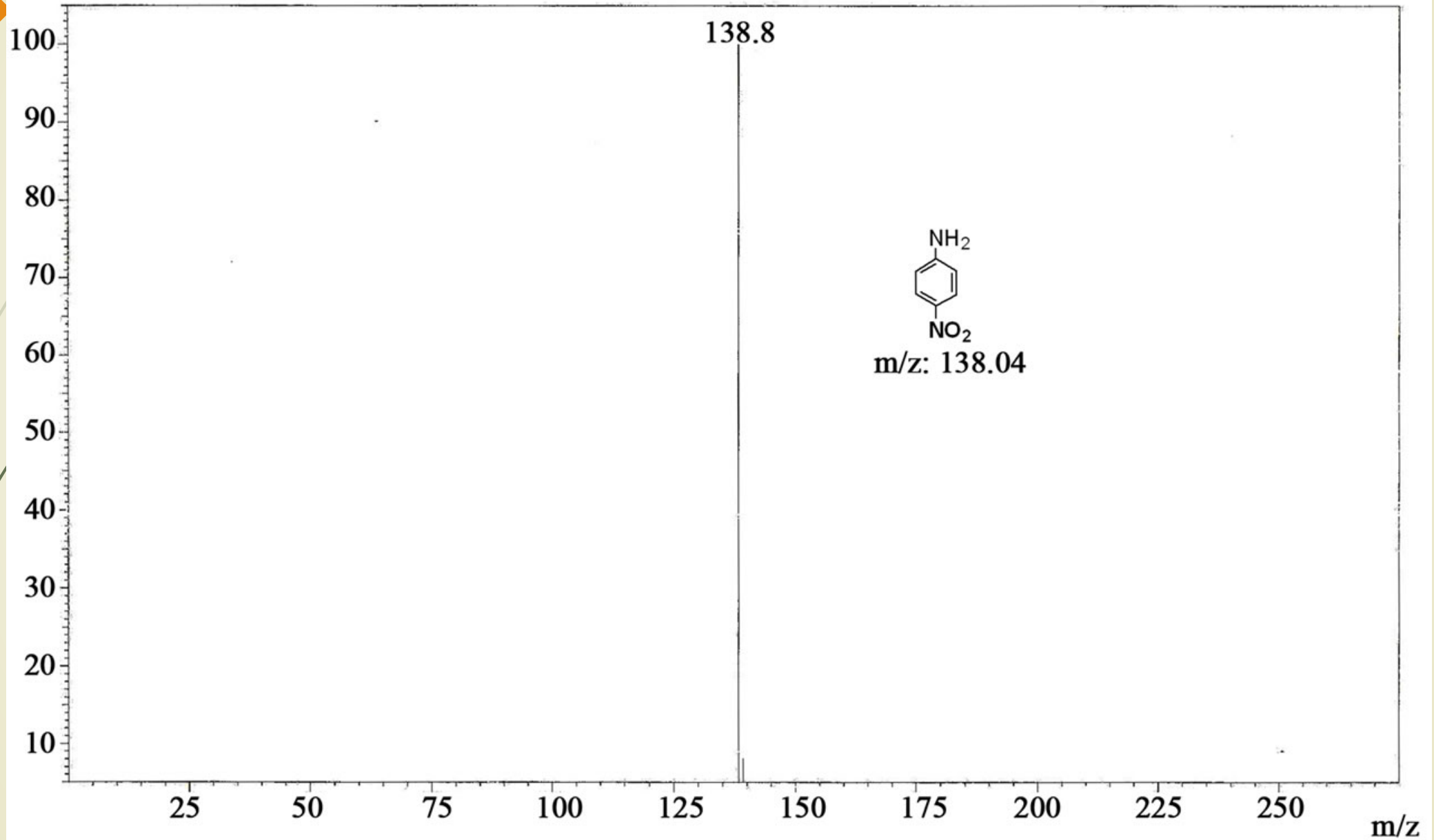
$C_{11}H_{18}N_2O_4$	242.1267
$C_{11}H_{20}N_3O_3$	242.1506
$C_{11}H_{22}N_4O_2$	242.1744
$C_{12}H_8N_3O_3$	242.0566
$C_{12}H_{10}N_4O_2$	242.0805
$C_{12}H_{20}NO_4$	242.1393
$C_{12}H_{22}N_2O_3$	242.1631
$C_{12}H_{24}N_3O_2$	242.1870
$C_{12}H_{26}N_4O$	242.2108
$C_{13}H_8NO_4$	242.0453
$C_{13}H_{10}N_2O_3$	242.0692
$C_{13}H_{12}N_3O_2$	242.0930
$C_{13}H_{14}N_4O$	242.1169
$C_{13}H_{22}O_4$	242.1518
$C_{13}H_{24}NO_3$	242.1757
$C_{13}H_{26}N_2O_2$	242.1996
$C_{13}H_{28}N_3O$	242.2234

Probe:APCI

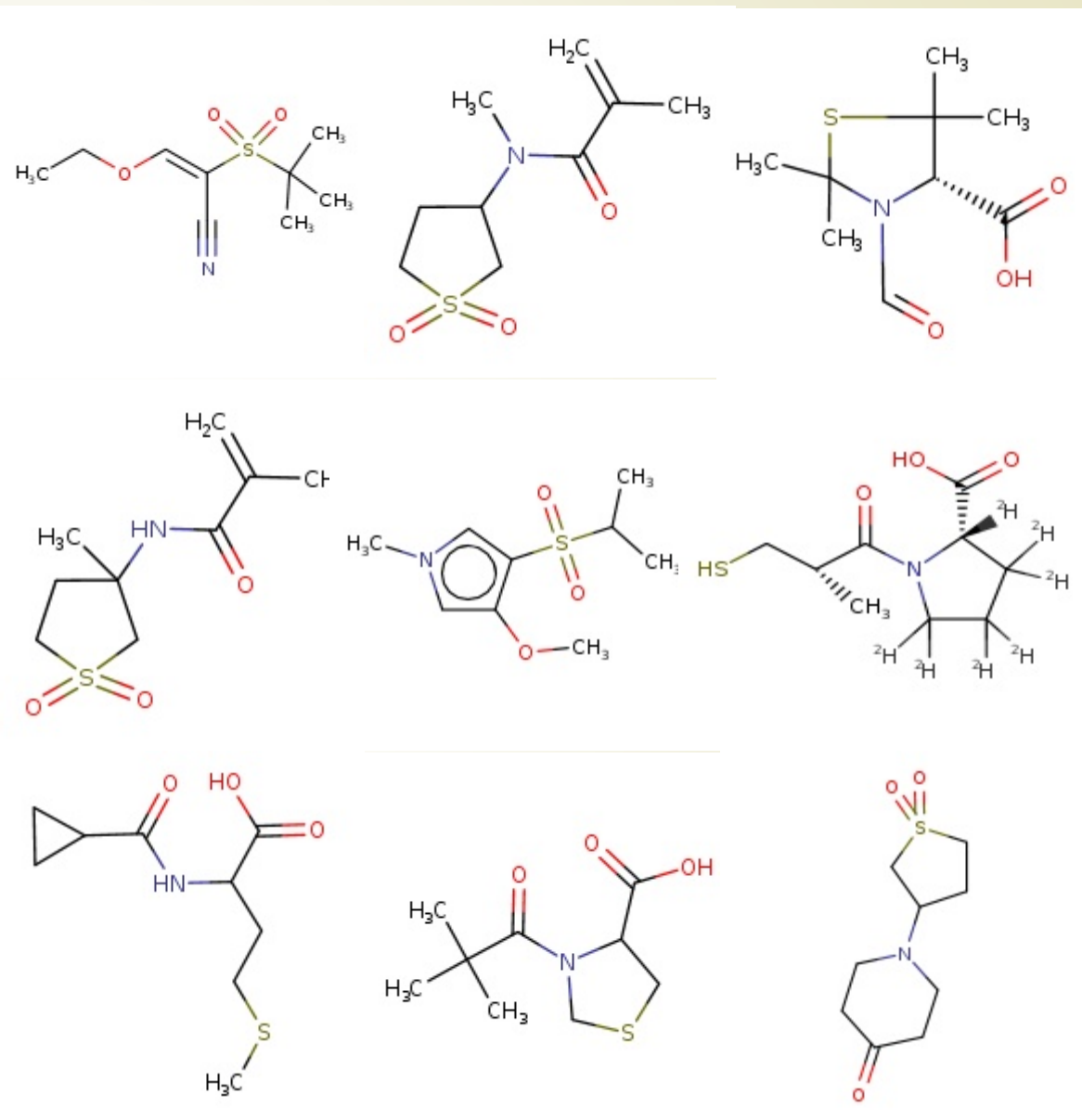
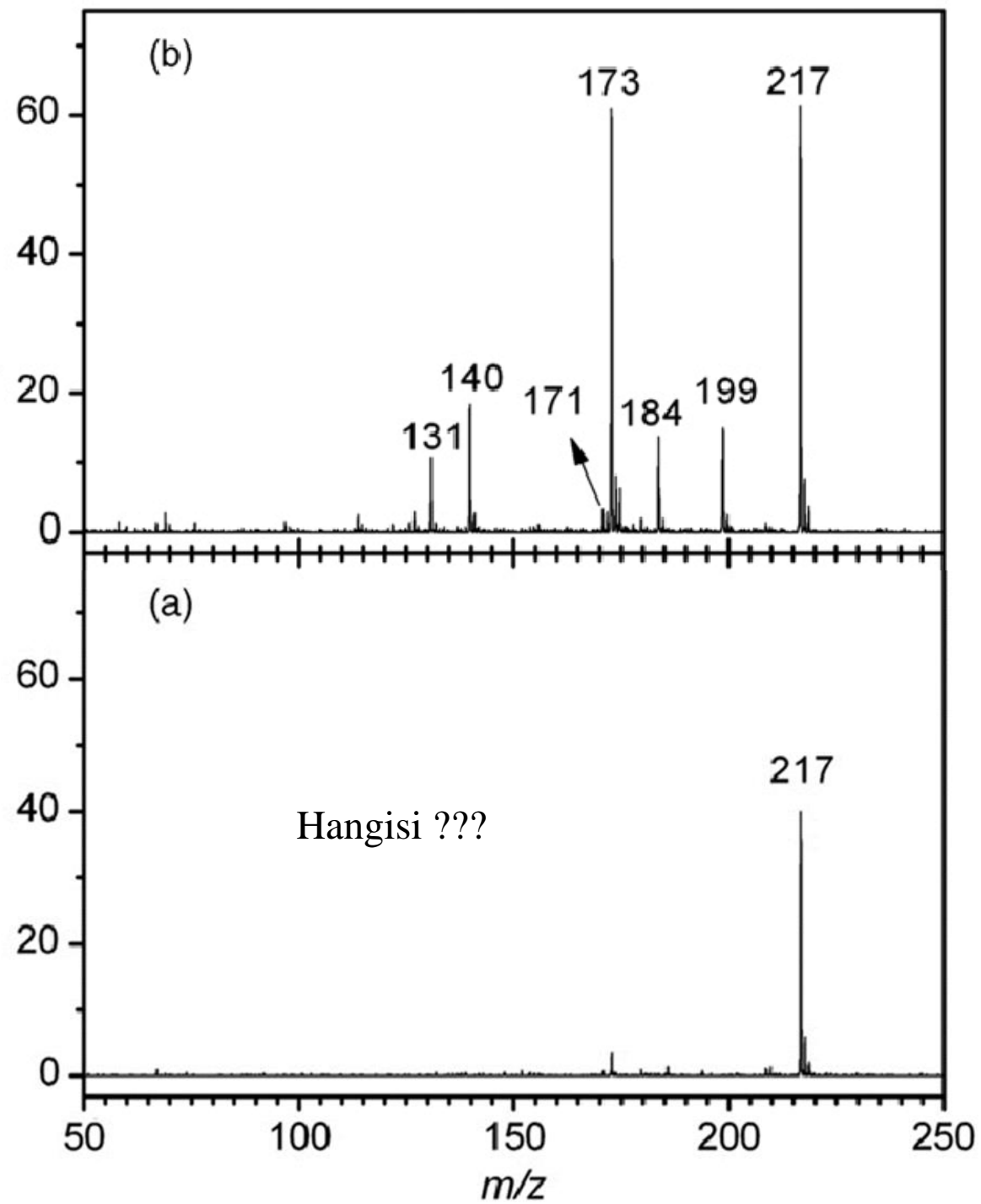
Polanty:Neg


# MS Spectrum Graph

Intensity



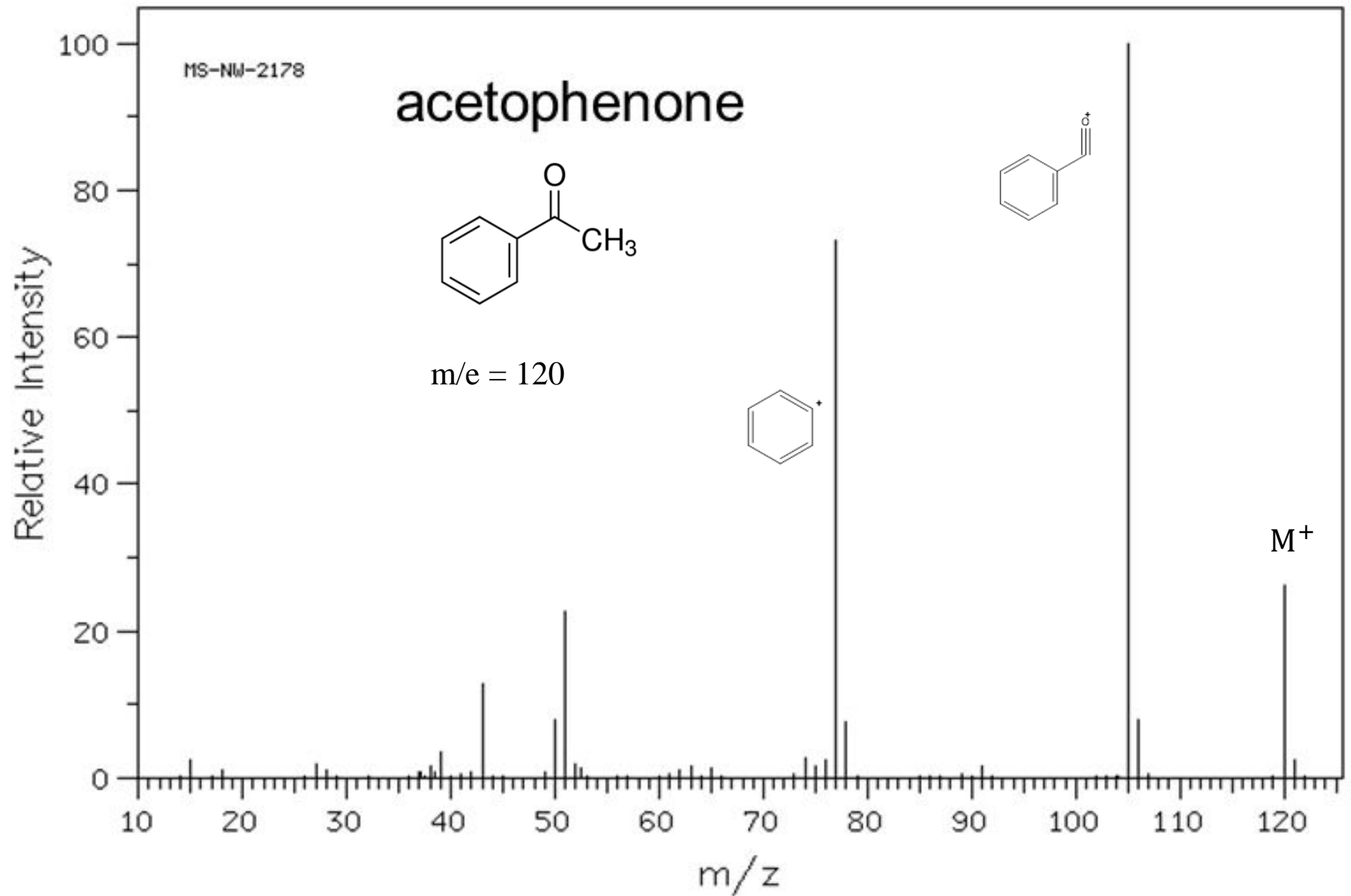
Relative ion intensity





İyonlaşma bölgesinde oluşan iyonlar hızlandırıldıktan ve kütle ayırıcısına gelmeden önce bölünmeye uğruyorsa, spektrumda **kararsız (metastabl) pikler** gözlenir. Bu pikler kesin olmayıp belli bir genişliğe sahiptir ve tam sayıda olmayan m/e değerlerinde çıkarlar.

**Örneğin;** 120 kütleli asetofenon molekülü, ayırıcıya girmeden önce metil grubunu kaybederse, 105 ve 77 kütleli iyonlar oluşur. 105 kütleli iyondan bir CO molekülü koparak fenil iyonu oluşur.





# ÇEŞİTLİ FONKSİYONEL GRUPLARIN PARÇALANMALARI

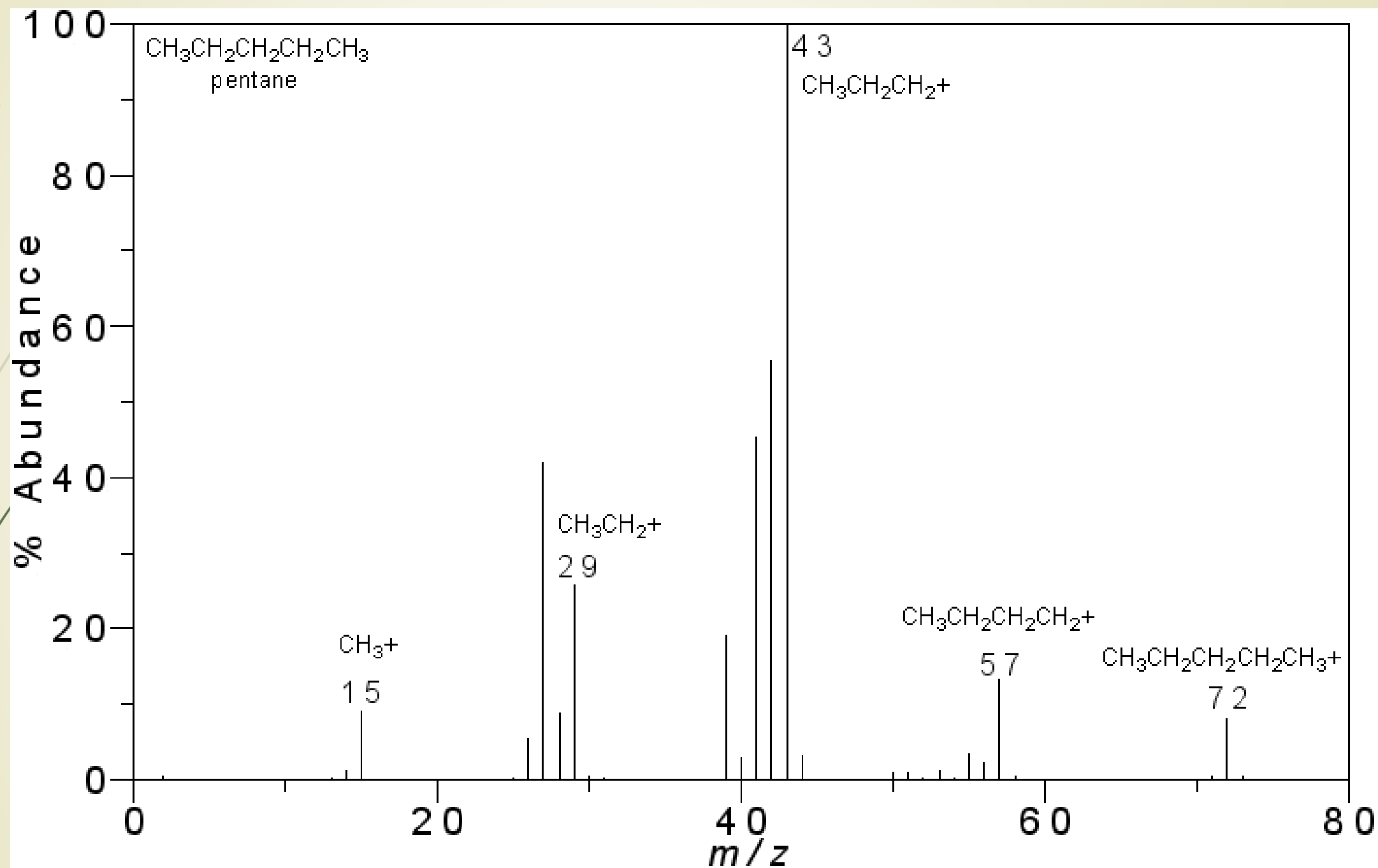
- ✓ Kütle spektrometrisinde oluşan parçalanma ürünleri ve bağıl bollukları karbokasyon kararlılıkları göz önüne alınarak belirlenir.
  - Eğer madde O, N ve S gibi bir heteroatom taşıyorsa moleküllerin birbirleriyle çarpışması sonucu moleküler iyon, nötr molekülden bir hidrojen transfer olarak  $M+1$  piki meydana gelir. Molekülde heteroatom varsa  $M+1$  piki miktarı artar.
  - Moleküler pik, bazı kurallardan da çıkarılabilir. Azot kuralına göre; molekül ağırlığı çift olan molekül hiç veya çift sayıda azot atomu, tek sayı olan molekül tek sayıda azot atomu içerir.
  - Eter, ester, amin, nitrit ve nitril grubu içeren bileşiklerde moleküler iyon piki saptanamaz.
  - Hidrojen transferiyle oluşan  $M+1$  piklerinin şiddet ve dayanıklılıkları fazla olduğu için moleküler pik saptanabilir. Ayrıca moleküler iyondaki azotların (varsa) tümü iyon üzerinde kalır.
  - Bileşik bir klor atomu içerirse  $M+2$  piki ana pikin  $1/3$ 'üne, bir brom atomu içerirse  $M+2$  piki ana pike yakın olur. Bileşik bir klor veya bir brom veya iki klor ya da iki brom içerirse  $M+2$  pikinin yanısıra  $M+4$  piki, eğer üç klor içerirse  $M+2$ ,  $M+4$ ,  $M+6$  pikleri görülür. Bu özelliklerinin yanısıra, spektrumda en belirgin pikleri neler olacağını önceden söyleyebilmek için bazı kurallar vardır.

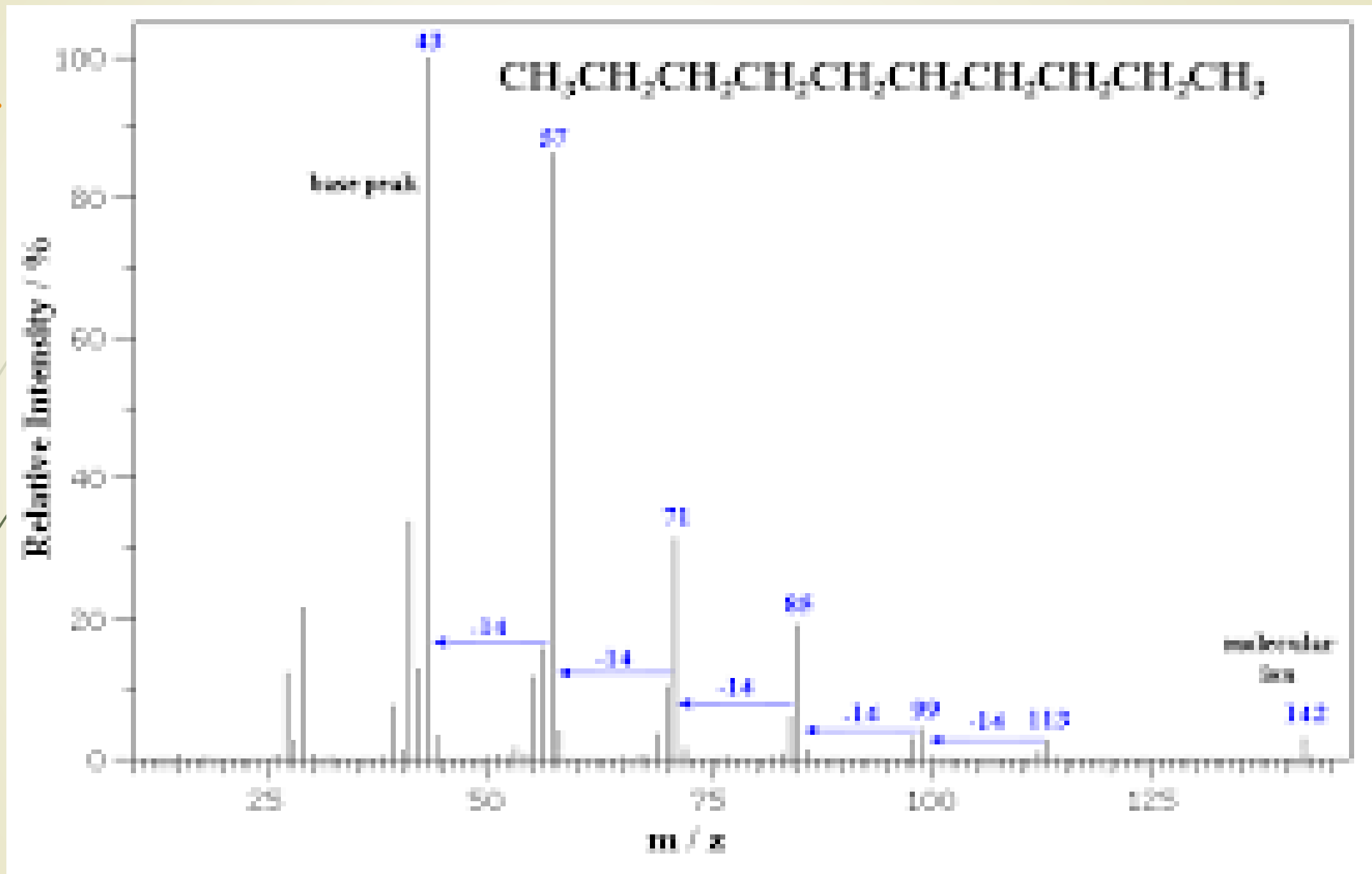
## Molekölün Parçalanması

- Parçalanma bağ kopması şeklinde ifade edilebilir ve bir bağın kopma olasılığı o bağın kuvveti ile ilgilidir.
- Organik bileşiklerin kütle spektrumları değerlendirilirken, indüktif etki, mezomerik etki, karbokasyon kararlılığı, konjugasyon gibi etkiler göz önünde tutularak moleküldeki parçalanmanın nasıl ve nereden olacağı tahmin edilebilir.
- Kütle spektrumunda, molekülde Homolitik ya da Heterolitik bölünme sonucu oluşan (+) yüklü katyon ve/veya radikal katyonların oluşturduğu pikler görülebileceği gibi bazı bileşiklerde çevrilme reaksiyonu ile oluşan katyonlara ait pikler de gözlenir.

# Hidrokarbonlar

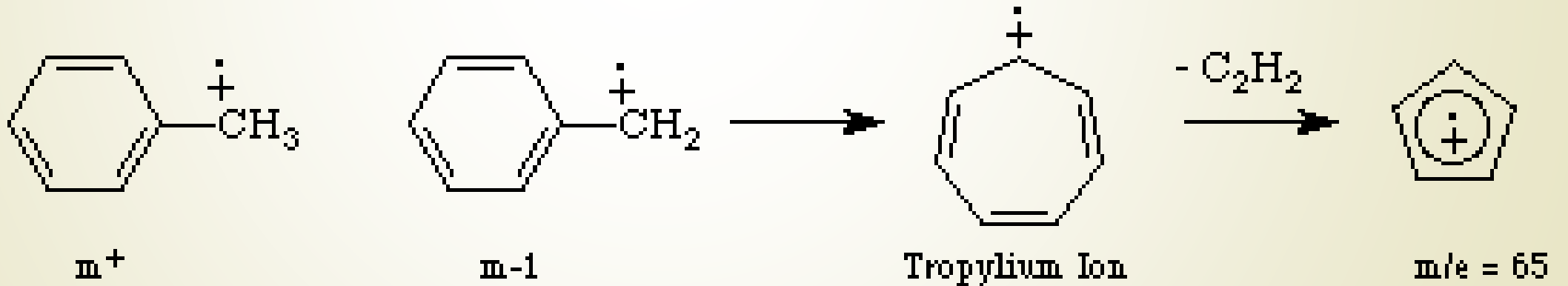
1. Düz zincirli bileşiklerin moleküler iyonun bağıl bolluğu fazla olup bu dallanma ile azalır.
2. Homolog bir seride moleküler iyon pikinin şiddeti, molekül ağırlığının artmasıyla azalır.
3. Dallanmış bir bileşikte, parçalanma en fazla dallanmış karbon üzerinden olur. Dallanma arttıkça parçalanma kolaylaşır. Bu durum, oluşan karbonyum iyonunun dayanıklılığı ile ilgilidir.
4. Çifte bağ, halkalı yapı içeren aromatik ve heterosiklik bileşiklerde, moleküler iyon kararlı olduğundan, bu iyonun bağıl bolluğu fazladır.
5. Çifte bağlar, molekülün allilik parçalanmasını ve rezonans nedeniyle sağlam allilik karbonyum piki vermesini sağlar



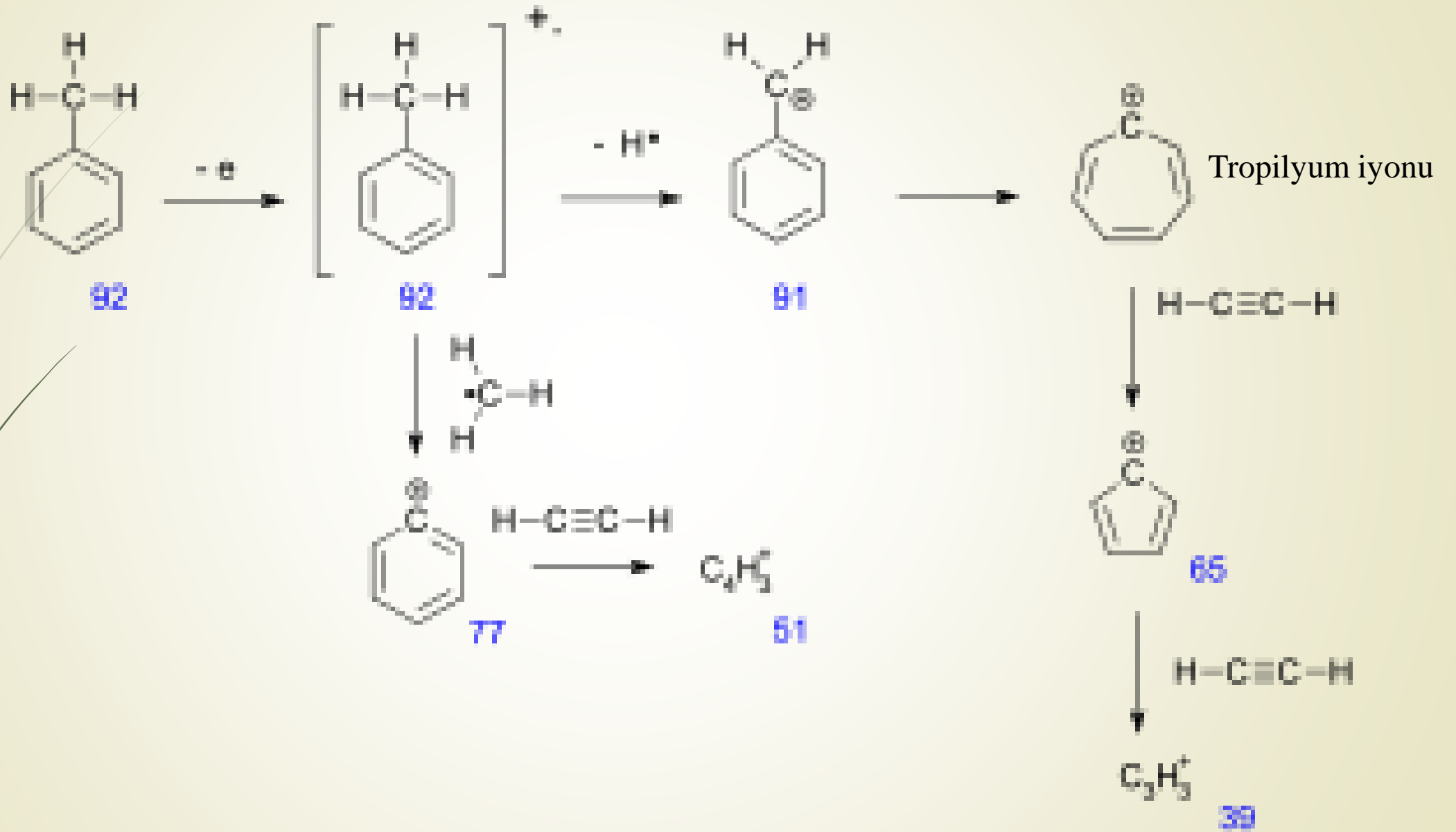


# Aromatik Yapılar

- Alkil benzenlerde benzilik kopma sonucu benzil karbokatyonu oluşur.
- Daha sonra bu katyon çevrilme reaksiyonu ile Tropilyum iyonuna dönüşür.
- Kütle spektrumunda  $m/e = 91$ 'de gözlenen pik, benzil katyonuna değil, Tropilyum katyonuna ( $C_7H_7^+$ ) aittir.





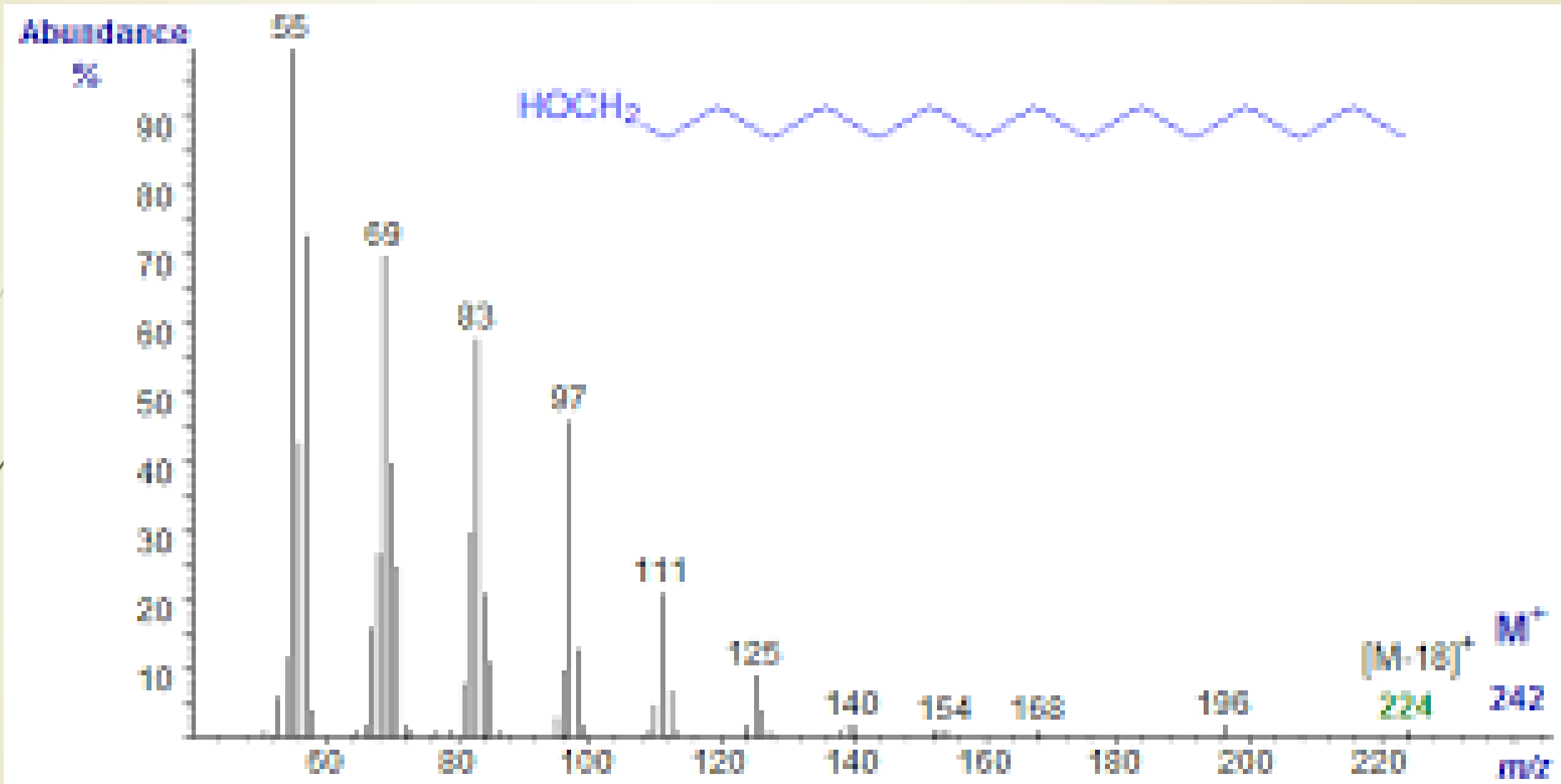


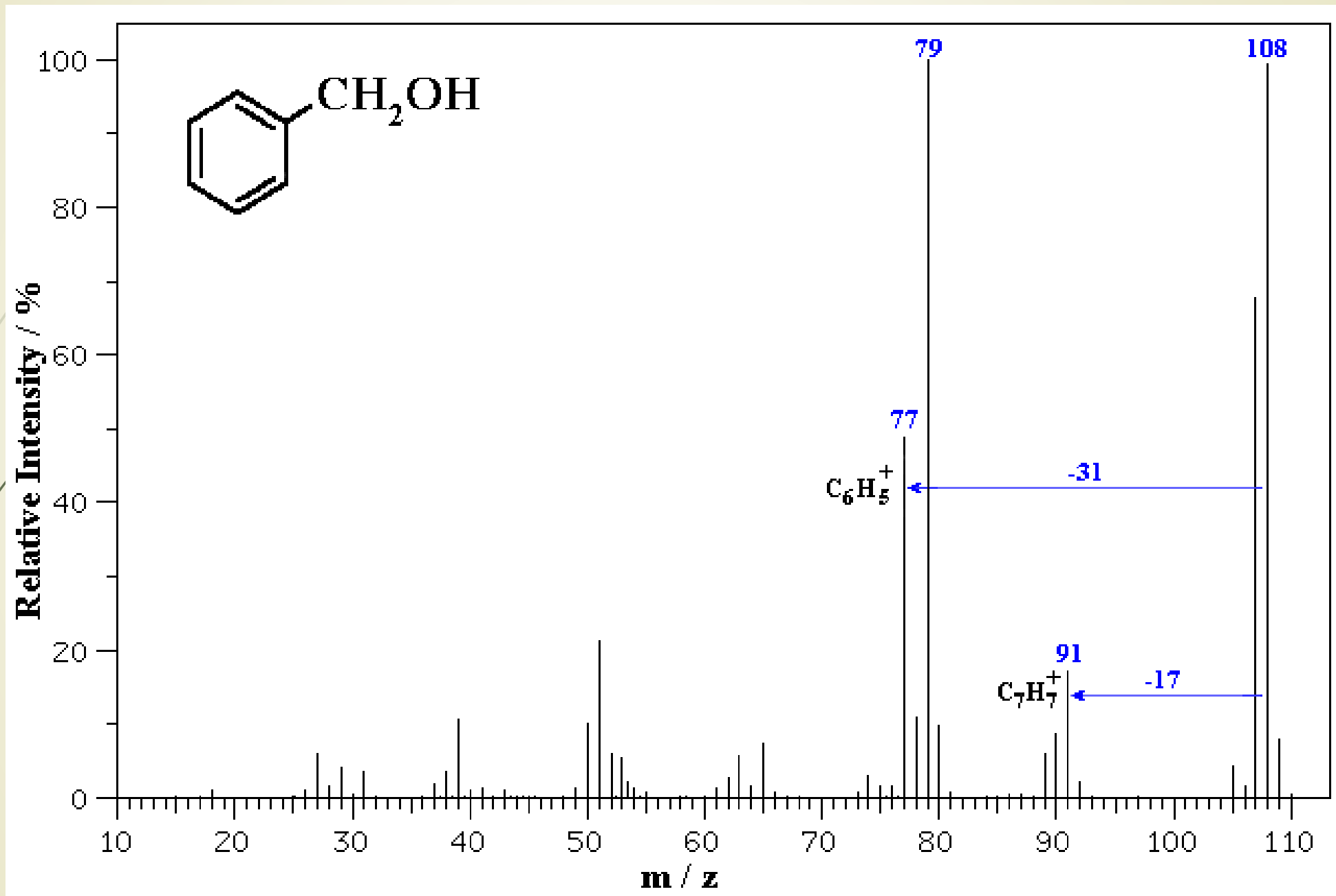
# Alkoller

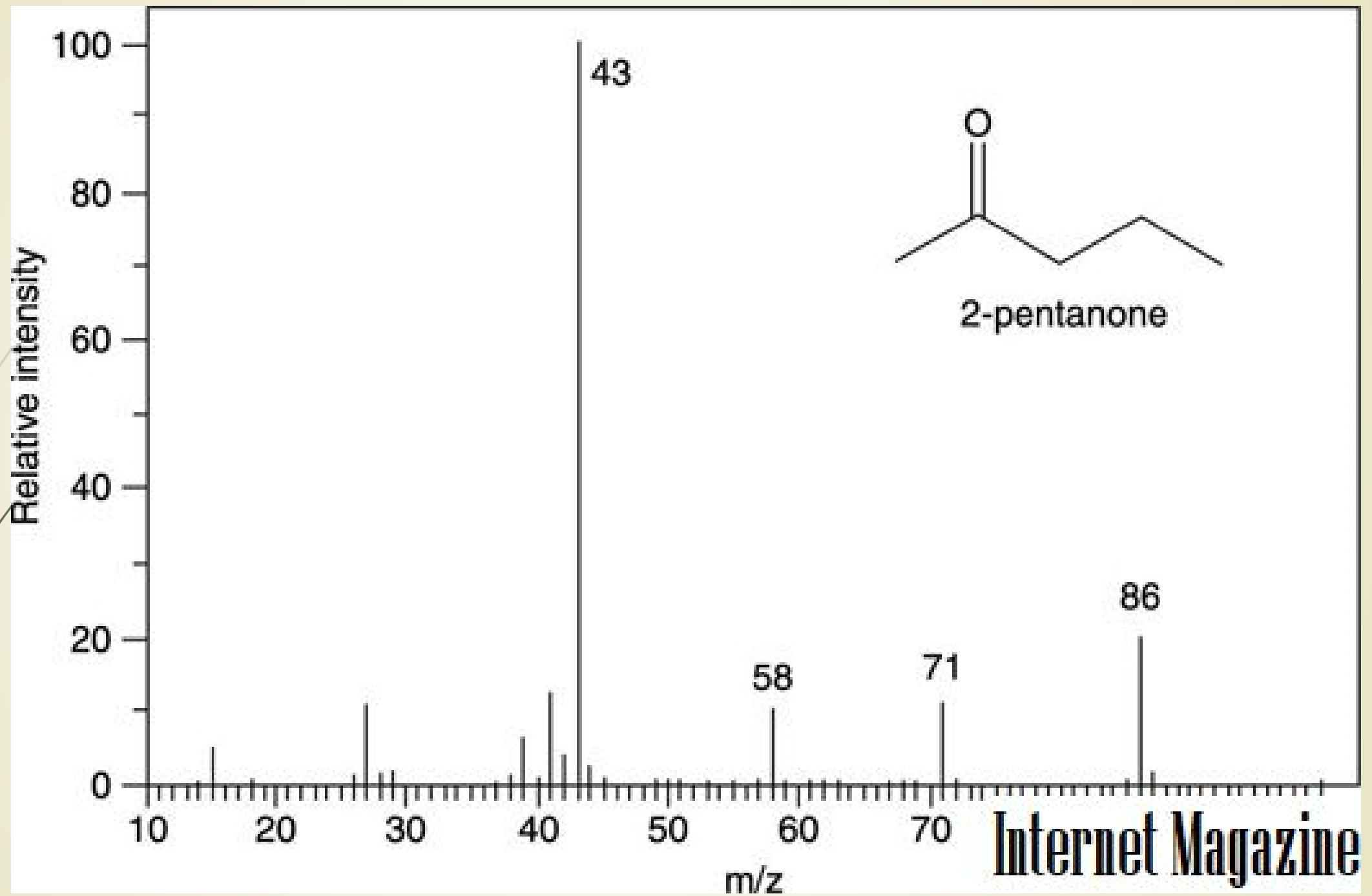
- Primer ve sekonder alkollerin kütle spektrumlarında moleküler iyon piklerinin oldukça küçük olduğu gözlenir. Tersiyer alkollerde ise moleküler iyon piki genellikle gözlenemez.
- Alkollerin parçalanmasında hidroksil grubunun bağlı olduğu karbon atomundaki sübstitüentlerden ilk önce en büyük olanı alkil radikali olarak ayrılır.
- Diğer alkil gruplarının ayrılması ile oluşan pikler de spektrumda gözlenebilir.

## Uygulama Alanları

1. Yapı aydınlatılmasında,
2. Moleküler ağırlığın saptanmasında,
3. İzotop araştırmalarında,
4. Kantitatif amaçlarla kullanılır.

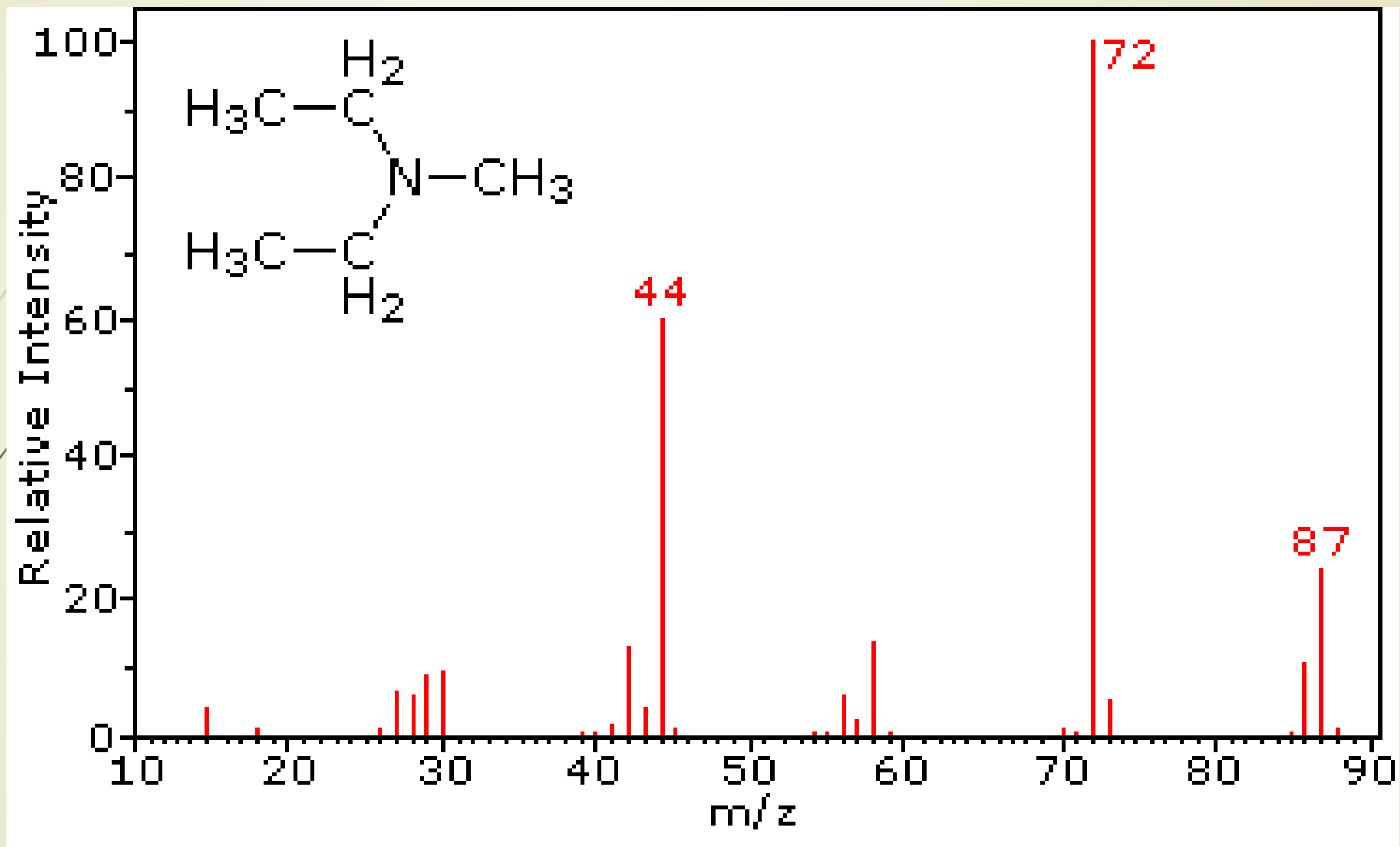


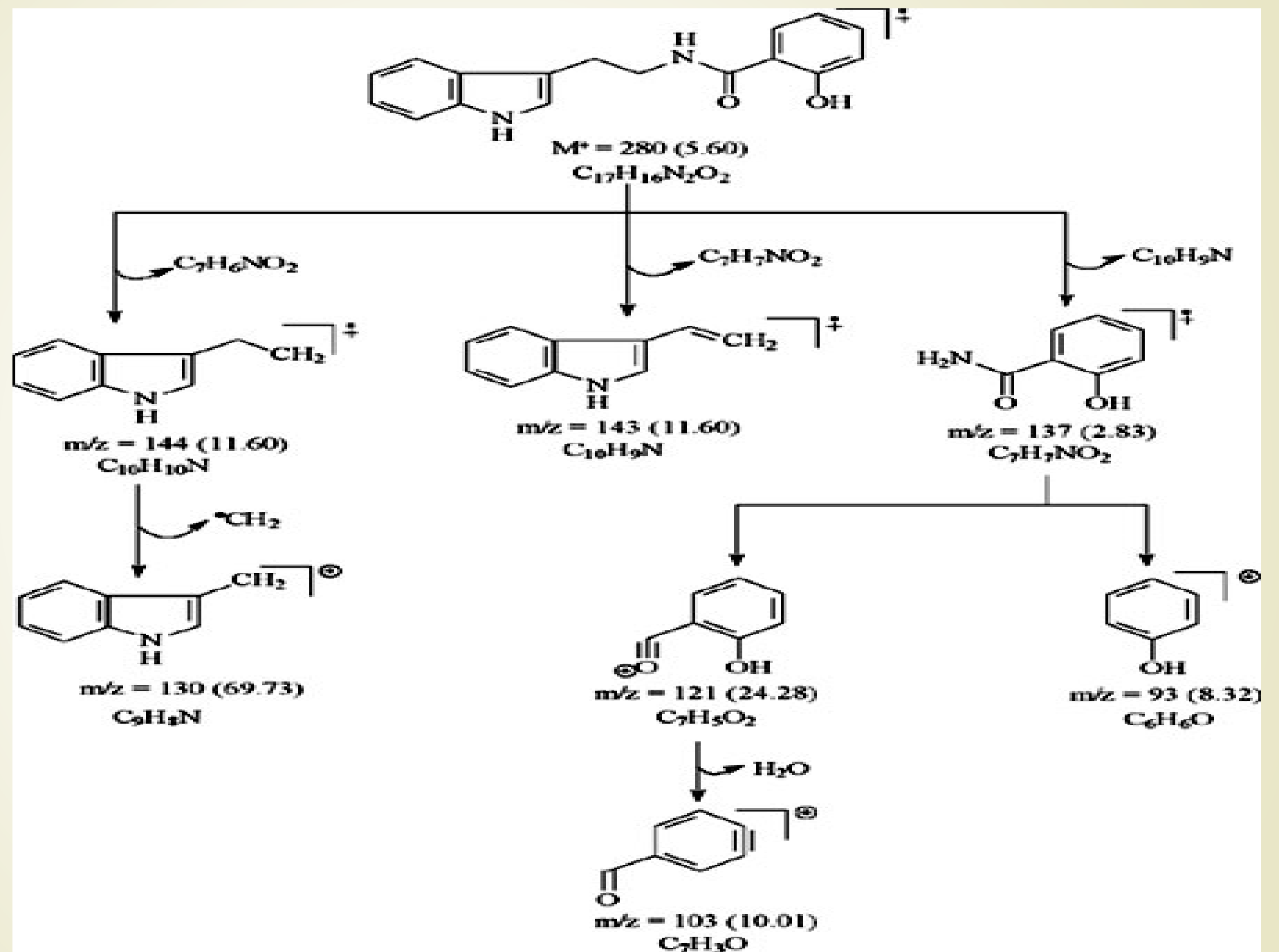




Internet Magazine







# KAYNAKLAR

1. <https://acikders.ankara.edu.tr>
2. Hacettepe Ünv. Farmasötik Kimya Ders Yayınları
3. Spectrometric Identification Of Organic Compounds – Wiley Yayınları
4. Ankara Ünv. Eczacılık Fakültesi – Kütle ( Mass) Spektrometrisi