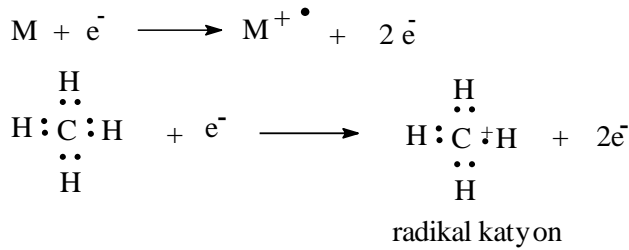


1.1 KÜTLE (MASS) SPEKTROMETRİSİ

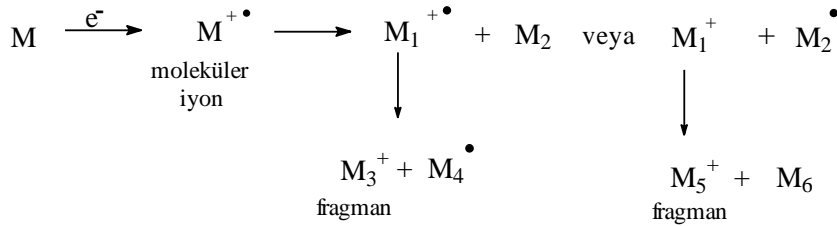
Kütle spektrometresi, analiz örneğinin buharlaştırılması, iyonlaştırılması ve oluşan iyonların kütle/yük (m/e veya m/z) değerlerine göre ayrılarak kaydedilmesi işlemleri için geliştirilmiş bir cihazdır.

Gaz haline dönüştürülmüş bir kimyasal madde, moleküller arasındaki çarpışmaların minimum olacağı bir basınçta, sıcak bir tungsten veya renyum flamanından 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 (Şema 2.5.1). Molekülden ayrılan tek bir elektronun kütlesi hesaba katılmayacak kadar küçüktür ve oluşan moleküler iyon, molekülün gerçek kütlesine eşittir.



Şema 2.5.1. Moleküler iyon (radikal katyon) oluşumu

Madde moleküllerini bombardıman eden e^- ların enerjisi artırılırsa, moleküler iyonun daha ileri parçalanmalara (fragmantasyona) uğraması da söz konusudur ve oluşan küçük molekül ağırlıklı üniteler **fragman** olarak nitelenir (Şema 2.5.2).



Şema 2.5.2. Moleküler iyonun parçalanması ve fragmanların oluşumu

İyonlaşma ve parçalanma sonucunda çeşitli radikal katyonlar, katyonlar, nötr veya radikal parçacıkların bir karışımı oluşur. Bir bileşiğin aynı şartlarda parçalanma şekli kendine özgüdür. Oluşan + yüklü iyonların (radikal katyon veya katyonun) yükü her zaman +1 olduğundan m/e değeri iyonun kütlesine eşittir. Kütle spektrometrisinde amaç; elektron bombardımanıyla 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^+), molekülün kütlesini verirken, farklı fonksiyonel grupların kendilerine özgü parçalanma özellikleri dikkate alınarak, çeşitli parçalanmalar sonucu oluşması muhtemel olan + yüklü katyon ya da radikal katyonların **m/e (m/z)** değerleri hesaplanır ve kütle spektrumundaki piklerle uyumlu olup olmadıkları kontrol edilerek bileşiğin molekül yapısı kanıtlanmaya çalışılır.

1.1.1 Kütle Spektrometresi

Yüklü iyonları ayırma şekillerine göre kütle spektrometreleri 4 çeşittir.

- Manyetik alanlı spektrometreler
- Tek odaklı spektrometre: Yalnızca manyetik alan içerirler
- Çift odaklı spektrometre: Manyetik alan ve elektriksel alan içerirler
 - Kuadrupol kütle spektrometresi
 - Uçuş zamanlı spektrometre
 - İyon-Siklotron Rezonansı spektrometreleri

Pratikte en çok kullanılan tek odaklı kütle spektrometreleridir.

Kuadrupol kütle spektrometreleri: Yüksek ayırma sahip cihazlar olup manyetik alan yerine iyon demeti yoluna paralel yerleştirilmiş ve 0.1-0.3 m uzunluğunda dört silindirik çubuktan ibaret bir kuadrupol sistem kullanılır (Şekil 2.5.1). Bu dört silindirik çubuğa hem doğru akım hem de rf gerilimi (~500 kHz) uygulanır. Ayırma borusuna küçük bir yarıktan giren iyonlar arasında ancak belli bir m/e değerinde olanlar, sabit bir doğru akımda veya rf (radyo frekansı) geriliminde çubuklar arasından geçerek dedektöre ulaşırlar. Spektrum doğru akım gerilimini veya rf gerilimini değiştirerek kaydedilir.

Şekil 2.5.1. Kuadrupol kütle spektrometresinin şematik gösterimi

Uçuş zamanlı kütle spektrometreleri: İyonların ayrılması için değişik kütleli iyonların aynı gerilimle hızlandırıldıkları zaman aynı sürede değişik hızlar kazanmaları özelliğinden yararlanılır. Büyük kütleli iyonların hızı düşük olacağından belli bir uzaklığa uçuş süreleri de uzun olacaktır (Şekil 2.5.2). Bir gerilim pulsu ile iyon kaynağından çıkan iyonlar, bir gerilim farkı ile hızlandırılır ve uçuş tüpüne yollar. Uçuş tüpü 1-2 m uzunluğunda ve manyetik alanın uygulanmadığı bir tüptür ve dedektöre bağlıdır. İyonlar, m/e değerlerine göre farklı sürelerde toplanarak kaydedilirler. İyonların uçuş süreleri arasındaki farklar $< 10^{-7}$ sn olduğundan piklerin kaydı için duyarlı ve hızlı kayıt yapabilen elektronik cihazlar kullanılır. ²⁵²Cf desorpsiyonu iyonlaştırma tekniğini kullanan cihazlar uçuş zamanlı spektrometrelerdir. Özellikle, gaz fazında yürüten hızlı kimyasal reaksiyonların çalışılmasında kullanılırlar. Bununla beraber yüksek ayırmalı değildirler.

Şekil 2.5.2. Uçuş zamanlı kütle spektrometresinde iyonların ayrılması.

İyon-Siklotron Rezonansı spektrometreleri: Bu iyon ayrılması yönteminde, iyonlar bir iyon-siklotron hücresine alınarak, düzgün bir manyetik alanda, dairesel yol izleyen iyon demetine sabit bir rf gerilimi (77-770 kHz) uygulanır. Bir iyonun siklotron hızı (Wc) manyetik alan ve m/z ye bağlı olarak değişir. Bu nedenle manyetik alan şiddeti değiştirilerek değişik kütleli iyonlar için Wc 'nin sabit tutulan rf değerini alması yani rezonansa gelmesi sağlanır. Bu durumda rf enerjisi soğurularak bir sinyal kaydedilir ve çeşitli iyonların soğurma rezonans enerjileri sinyal büyüklüğüne karşı kaydedilerek ICR spektrumu elde edilir.

Tek odaklı kütle spektrometresi

5 kısımdan oluşur:

- 1) Analiz örneğinin verildiği kısım
- 2) İyonlaştırma kaynağı ve hızlandırıcı
- 3) Analiz Tüpü
- 4) İyon toplayıcı ve kuvvetlendirici
- 5) Detektör (Kaydedici)

Şekil 2.5.3. Tek odaklı kütle spektrometresi

1) Analiz örneğinin verildiği kısım: Madde gaz, sıvı ya da katı halde verilebilir. Madde bozunmadan belli bir sıcaklık ve düşük basınçta gaz haline getirilir.

2) İyonlaştırma kaynağı ve hızlandırıcı: İyonlaşma odasına giren gaz halindeki maddenin basıncı $10^{-6} - 10^{-5}$ mmHg olacak şekilde ayarlandıktan sonra kızgın tungsten veya renyum filamentten oluşan ve 90° lik bir açı ile gelen, 70 eV'luk enerjiye sahip e^- lar tarafından bombardımana uğratılır (**elektron çarpması, Elektron Impact: EI tekniği**). Bombardıman sonucu gaz halindeki moleküllerden $1 e^-$ 'un ayrılması ile moleküler iyon meydana gelir. İyonlaştırma için 15 eV'un yeterli olmasına karşın, 70 eV kullanılmasının nedeni, iyonizasyon ile birlikte parçalanmayı da sağlamaktır. Elektron bombardımanı ile oluşan pozitif iyonlar, hızlandırıcıları geçerek son hızlarına ulaşırlar. Böylece pozitif yüklü iyonlar büyük bir hızla m/e değerlerine göre spektrometrenin analizör kısmına ulaşırlar.

Elektron çarpması tekniği yaygın olarak kullanılmasına rağmen numunenin gaz fazda olması nedeniyle piroliz olasılığı artmaktadır. Aynı zamanda 70 eV'luk enerji pek çok organik molekülün kolayca parçalanmasına, dolayısı ile de moleküler iyon pikinin çok zayıf olmasına veya hiç görülememesine neden olmaktadır. Spektrumda moleküler iyon pikinin çok zayıf olduğu ya da hiç görünmediği durumlarda, bu pikin daha belirgin olması ya da spektrumda temel pik olarak kaydedilmesi için **kimyasal iyonizasyon (CI), hızlı atom bombardımanı (FAB) veya elektrosprey yöntemi (ES)** gibi teknikler kullanılmaktadır.

3) Analiz Tüpü: Bu, içi boşaltılmış ve yarım daire şeklinde kıvrılmış metal bir tüp olup, içindeki basınç $10^{-7} - 10^{-8}$ mmHg'dır. Hızlandırıcıyı geçen pozitif iyonları kütle farklarına göre ayırmak için (örneğin, m/z 150'yi m/z 151'den ayırmak için) bunları kuvvetli bir manyetik alanda saptırmak gerekir. İyonlar manyetik alana girdiğinde alana dik dairesel bir yollar izlerler. Sabit hızlandırıcı gerilimi (V) ve manyetik alan şiddetinde (H) bir iyonun çizeceği dairenin yarıçapı yani iyonun sapması kütle/yük (m/e, m/z) değeriyle orantılıdır. m/e Değeri küçük iyonlar ($e=1$ ise küçük kütleli iyonlar) daha küçük çaplı daire çizerler yani daha çok saparlar. Aynı kütleli iyonlar aynı yolu izleyeceğine göre spektrumda aynı yerde kaydedilirler.

m = kütle

$$e = \text{yük} \quad \frac{m}{e} = \frac{H^2 r^2}{2 V}$$

H = Manyetik alan şiddeti
r = Dairesel yolun yarıçapı
V = Hızlandırıcı potansiyeli

4) İyon toplayıcı ve kuvvetlendirici: Manyetik alanda m/e oranlarına göre ayrılan iyonlar bir ayarlayıcıdan geçerek iyon demeti halinde toplayıcıya çarparlar ve orada sayılırlar. Bu sayma işlemi için Faraday silindiri, vakum-tüp ve elektron çoğaltıcılar kullanılır.

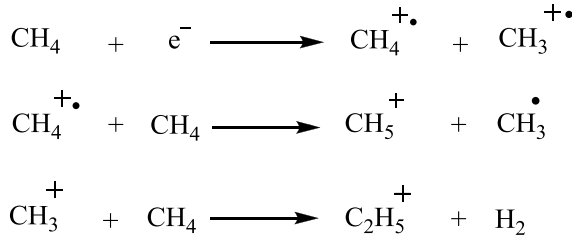
5) Dedektör (Kaydedici): Kütle spektrumu küçükten büyüğe veya büyükten küçüğe doğru taranarak kaydedilir. Piklerin yüksekliği, her m değerindeki iyonların sayısı yani bağıllı bollukları ile orantılıdır. Kütle spektroskopisinde sonuç, ya diğer spektroskopik yöntemlerdeki gibi grafik şeklinde (kütle spektrumu) ya da parçaların bağıllı bolluklarını veren bir liste halinde gösterilir.

1.1.2 İyonlaştırma Teknikleri

İyonlaştırma için çeşitli iyonizasyon kaynakları kullanılır. Buna göre kullanılan iyonizasyon yöntemleri şunlardır:

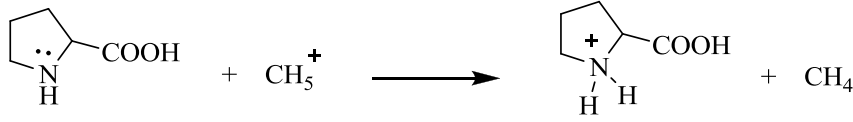
\bar{e} Bombardımanı ile (\bar{e} çarpıtma iyonizasyonu – electron impact ionization - EI)

Kimyasal iyonizasyon yöntemi (Bir başka iyonla etkileşme yolu ile – chemical ionization -CI): Madde, 10^{-4} mmHg basınç altında metan, etan, propan, amonyak gibi bir gaz karşısında \bar{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 (Şema 2.5.4).



Şema 2.5.4. Metanın elektron bombardımanı sonucu oluşan parçacıklar

Burada CH_5^+ , numune karşısında **Brönsted asidi**, C_2H_5^+ ise **Lewis asidi** gibi davranır. Oluşan iyonların madde moleküllerine çarpmaları sonucunda yük transferi ile iyonlaşma meydana gelir. Yük transferinin enerjisi az olduğundan, madde moleküllerinde parçalanma olmaz ve moleküler pik spektrumunda kolaylıkla gözlenir. Örneğin diğer tekniklerle moleküler iyon piki vermeyen bazı karakterli, bünyesinde azot taşıyan bileşikler, CI ile kolaylıkla protonize olarak M+1 iyonlarını verirler.



2-karboksipirrolidon

M+1 moleküler iyonu

Şema 2.5.5. 2-Karboksipirrolidonun kimyasal iyonizasyonu

Alan iyonizasyonu (Elektrik akımı ile – field ionization - **FI**): Gaz haline geçmiş analiz örneği 10^8 Volt/cm gibi kuvvetli bir elektriksel alan ile iyonize edilir. İyon kaynağında maddenin kalış süresi 10^{-12} sn kadardır. Bu kaynaktan oluşan moleküler iyonların iç enerjileri düşük olduğundan parçalanmaları az ve dolayısıyla bunlardan meydana gelen iyonların bağlı bolluğu da az ve buna bağlı olarak moleküler iyon pikinin şiddeti fazladır.

Bu üç yöntem ancak gaz fazdaki ya da gaz faza geçirilebilen maddeleri iyonlaştırmaya yöneliktir. Termal kararlı ve uçucu olmayan maddeler için ise aşağıda yer alan desorpsiyon yöntemleri geliştirilmiştir.

Alan desorpsiyonu (field desorption - **FD**): Eğer numune çok az uçucu veya ısıya dayanıksız ise madde molekülleri anot tarafından (+) iyonlar haline dönüştürülür ve ortamdan uzaklaştırılır. Bu yöntemle maddenin M+ ve daha fazla olmak üzere M+1 iyonları elde edilir.

Laser desorpsiyonu (LD)

Hızlı atom bombardımanı (FAB)

Sekonder iyon kütle spektrometresi (SIMS)

Kaliforniyum (^{252}Cf) plazma desorpsiyonu (PD)

Bu son dört teknik, molekül kütlesi 300-25000 olan polar bileşiklerin molekül kütesinin bulunması için 1970'in sonlarından günümüze dek geliştirilmiştir. Bu tekniklerin esasları numuneye kısa enerji pulsları verilmesine dayanır. Böylece oldukça fazla miktarda enerji örnek tarafından ötelenme kinetik enerjisi olarak alınır ve molekül içi kovalent bağlar yerine moleküller arası bağlar (örneğin hidrojen bağı) koparak numune gaz fazına geçer. Numune molekülleri, katı veya sıvı fazı 10^{-12} sn gibi çok kısa bir sürede terkettiği için ısı ile parçalanma da görülmez.

Laser desorpsiyonunda (**LD**) enerji laser ışınları ile, hızlı atom bombardımanında (**FAB**) veya sekonder iyon kütle spektrometrisinde (**SIMS**) ise birkaç keV'luk iyon veya atom demeti ile sağlanır. Numune, katı halde de bombardıman edilebileceği gibi, çoğu kez uçuculuğu düşük bir matris (gliserin) içinde çözülür ve çözelti hızlı ksenon (Xe) atomları ile bombardıman edilir. **FAB** veya **SIMS** teknikleri molekül bölünmesi hakkında bilgi vermekle birlikte, bu teknikler özellikle M+1 piki ile molekül kütesini bulunmasını kolaylaştırmak için kullanılırlar.

Kaliforniyum (^{252}Cf) plazma desorpsiyonu (**PD**) spektrumu için örnek ince bir metal tabaka (genellikle 10^{-3} mm kalınlığında Ni tabaka) üzerine film halinde alınır. Bu yöntem

10000-20000 molekül kütleli bileşiklerin molekül kütlelerinin bulunmasında, **FAB** veya **SIMS** tekniklerinden daha iyi sonuçlar verir.

Elektrosprey İyonlaştırma (ESI): 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 parçalanabilen maddelerin mol kütlelerinin belirlenebilmesidir. Elektrosprey iyonlaştırma yöntemi özellikle sıvı kromatografi/kütle spektrometrisi (LC/MS) ile kullanılmaktadır.

1.1.3 Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometrisi (Gc/Ms)

Kütle spektrometrisi, yüksek duyarlılığı ve tarama çabukluğu ile gaz kromatografiden elde edilen çok az miktarda maddelerin yapısı hakkında bilgi edinmek için en uygun yöntemdir. Bir karışımdaki organik bileşikler gaz kromatografisi ile kolayca ayrıldıktan sonra tanımları mümkün olabilmektedir. İki tekniğin birleştirilmesi, doğal ve sentetik organik karışımdaki bileşiklerin yapı analizi için son derece uygun bir yöntem oluşturmaktadır. Gaz kromatografisi ile birkaç saniyede ayrılan nanogram miktarda bileşiklerin bile kütle spektrumları alınabilmektedir.

Gaz kromatografisi - Kütle spektrometrisinde kromatograf ve spektrometre arasında yer alan ara yüzey bir "jet ayırıcıdır". Böylece kromatografden çıkan fazla miktarda taşıyıcı gaz pompalanarak uzaklaştırılır ve EI tekniğinin kullanıldığı iyonlaşma odasındaki basıncı yükseltmesi önlenir. Kapiler kolonlu bir gaz kromatograf ve yüksek basıncın uygulandığı CI tekniği kullanılırsa bir ayırıcıya gerek kalmayabilir. Gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi sisteminde, kütle spektrometresi dedektör olarak da kullanılabilir. Spektrometrede elde edilen toplam iyon akımı, kromatografda kullanılan alev iyonlaşması veya elektron yakalama dedektörlerinin yerine geçebilir. Sistemde elde edilen bilgi bilgisayar kontrollü bir veri sistemine bağlanarak değerlendirilir.

1.1.4 Sıvı Kromatografisi - Kütle Spektrometrisi (LC/MS = HPLC/MS)

Kütle spektrometrisi, uçucu olmayan bileşenler içeren numunelerin analizi için sıvı kromatografi ile de birleştirilmiştir. Madde ya da madde karışımı uygun çözücülerde çözüldükten sonra cihaza yerleştirilir. Numunedeki her bir madde yüksek basınçlı sıvı kromatografi kısmında ayrılarak kütle spektrometresi bölümüne gelir ve her bir maddenin ayrı ayrı kütle spektrumu elde edilerek analiz gerçekleştirilir.

Hem GC-MS ve hem de HPLC-MS cihazlarında manyetik alanlı spektrometreler yerine kuadropol spektrometreler de kullanılır. Bu durumda karışımların analizi için üç kuadropol cihaz kromatografa bağlanır: Birincisi, molekül iyonlarının ayrılması için, ikincisi iyonlaşma odası olarak ve üçüncüsü ise iyonların ayrılması için kullanılır.

Pek çok modern kütle spektrometresinde bilgisayar destekli tarama kütüphaneleri vardır. Bilgisayarda yüklü spektrumlar, numunenin kütle spektrumu ile karşılaştırılarak teşhis amacıyla kullanılabilir. EI yönteminde daha fazla parçalanma nedeni ile spektrumda daha fazla pik yer alır. Farklı bileşiklerin aynı spektrumu verme olasılığı spektral pik sayısı arttıkça azalacaktır. Dolayısı ile bu tip bir karşılaştırmada EI yöntemi ile alınmış spektrumlar tercih edilmelidir. Ancak sıcaklık, basınç ve kütle spektrometresinin genel şekli gibi değişkenlere bağlı olarak spektrum piklerinin yüksekliğinin değişebileceği de unutulmamalıdır.

1.1.5 Kütle Spektrumu

Kütle spektrumu, maddenin 70 eV'luk enerjideki elektronlarla bombardımanı sonucu oluşan + yüklü iyonlara (katyonlar ve radikal katyonlar) ait piklerin m/e değerlerine karşı bağıl bolluklarının grafiğe geçirilmiş halidir (Şekil 2.5.6).

Şekil 2.5.6. n-Hekzan bileşiğinin kütle spektrumu

Molekülden 1 e ayrılmasıyla oluşan **moleküler iyon** (M^+ , ana iyon, parent ion) 10^{-6} sn parçalanmadan kalabilir ve dedektöre ulaşabilirse **moleküler iyon piki** spektrumda gözlenir. Spektrumdaki en uzun pik, bağıl bolluğu en fazla olan parçaya aittir ve **temel pik** (base peak) olarak adlandırılır. Temel pikin değeri %100 kabul edilip diğer piklerin bağıl bollukları buna göre saptanır.

Moleküler İyon

Moleküler iyon ile ilgili bazı kurallar mevcuttur.

- Moleküler iyonun kütlesi, molekülü oluşturan elementlerin bağıl bolluğu en yüksek izotoplarının kütlelerine göre hesaplanmış olan molekül kütlesine eşittir.
- Moleküler iyon, iyonlaşma enerjisi en düşük olan iyondur.
- Moleküler iyonun kararlılığı, moleküler iyon pikinin bağıl bolluğunun az ya da çok olmasını belirler. Moleküler iyonun kararsız olması ve/veya çok kolay parçalanmaya uğraması durumunda Moleküler iyon piki gözlenemez veya çok küçük olabilir.
- Azot Kuralı: Bir bileşiğin molekül kütlesi çift sayı ise çift sayıda (sıfır dahil) azot içerir, tek sayı ise tek sayıda azot içerir.
- Moleküler iyon pikinin yanı sıra izotop pikleri de görülebilir.

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 Br^{81} izotopundan oluşan M+2 piki hemen hemen moleküler iyon pikine eşittir (Tablo 2.5.1). 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 bağıl bolluğundan molekülün içerdiği klor ya da brom sayısı bulunabilir.

Bazı durumlarda moleküler iyon piki ya çok küçüktür ya da hiç yoktur. Örneğin alkollerin moleküler iyon piki ya çok küçük ya da hiç yoktur. Ancak molekülden bir mol su

çıkış şekline ait olan pik çok daha baskındır. Diğer bir yöntem ise alkol türevinin asetat esterleri hazırlanarak molekülden asetik asit çıkış haline ait piki belirgin olarak saptanır. Kısaca; alkol fonksiyonlu grubu taşıyan moleküllerde M^+-18 ve asetik asit esteri hazırlandığında ise M^+-60 'a ait m/e değerleri oldukça belirgindir.

Tablo 2.5.1. Bazı Elementlerin İzotop Kütleleri ve Doğadaki Bağlı Bollukları

Element	İzotop	Doğal Bağlı Bolluk	Atom Kütleleri
Hidrojen	^1H	100	1.0078
	^2H	0.016	2.01410
Karbon	^{12}C	100	12.0000
	^{13}C	1.08	13.0034
Azot	^{14}N	100	14.0031
	^{15}N	0.37	15.0001
Oksijen	^{16}O	100	15.9949
	^{17}O	0.04	16.9991
	^{18}O	0.20	17.9992
Fluor	^{19}F	100	18.9984
Klor	^{35}Cl	100	34.9689
	^{37}Cl	32.5	36.9659
Brom	^{79}Br	100	78.91 83
	^{81}Br	98	80.91 63

Çözümlü Soru 1. CH_4 Bileşiminin Molekül Kütleleri nasıl hesaplanır? Kütle spektrumunda Moleküler İyon piki hangi değerlerde gözlenir? Kütle spektrumunda, karbon ve hidrojen atomlarının diğer izotoplarından (^{13}C ve ^2H) kaynaklanan pikler gözlenir mi?

Molekül kütleleri hesaplanırken bağlı bolluğu en fazla olan atomların kütleleri kullanılır.

$$\text{CH}_4 \text{ Molekül Kütleleri} = (1 \times 12.0000) + (4 \times 1.0078) = 16.0312$$

$$\text{CH}_4 \text{ için Moleküler İyon (M}^+\text{)'un kütleleri} = 16.0312$$

Yüksek ayırmalı bir spektrometre ile çalışılıyorsa spektrumdaki piklerin değeri hassas olarak belirlenebilir.

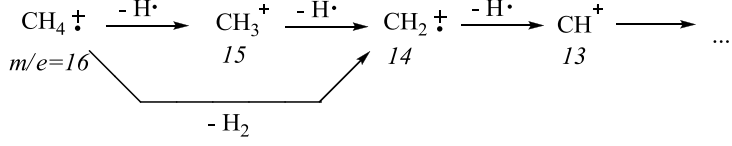
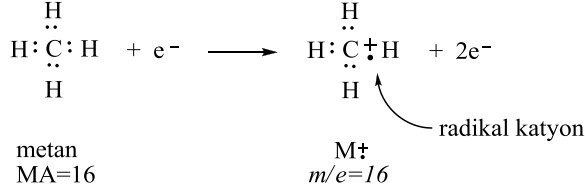
CH_4 için bağlı bolluğu düşük olan ^{13}C ve ^2H izotoplarından kaynaklanan $M+1$ piki gözlenir.

Bu pikin M^+ pikine göre yüzdesi aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\% M+1 = (^{13}\text{C}'\text{ün doğal bağlı bolluğu} \times \text{Moleküldeki C sayısı}) + (^2\text{H}'\text{nin doğal bağlı bolluğu} \times \text{Moleküldeki H sayısı})$$

$$\% M+1 = (1.08 \times 1) + (0.016 \times 4) = 1.14$$

Metan bileşiminin parçalanmaları ve kütle spektrumu aşağıdaki gibidir.



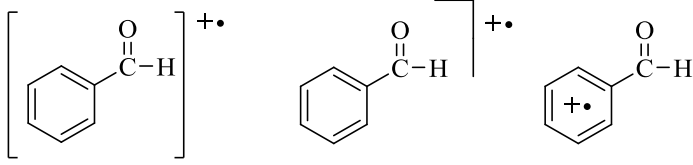
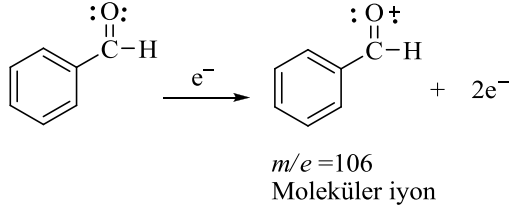
Metan bileşiminin kütle spektroskopisi sonucu, aşağıdaki gibi parçaların bağıl bolluklarını gösteren bir liste şeklinde de verilebilir.

m/z	Bağıl bolluk
1	3.1
2	0.17
12	1.0
13	3.9
14	9.2
15	85
16	100
17	1.11

Molekül yapısında C, H, N ve O içeren bileşikler için molekül kütlelerinin yanı sıra, atomlardaki bağıl bolluğu düşük olan izotoplardan kaynaklanan M+1 ve/veya M+2 piklerinin, M pikine göre % değerleri Beynon Çizelgesi olarak çeşitli kaynaklarda verilmektedir. Moleküler iyonların bağıl bollukları her zaman çok yüksek olmaz. Bu durumda bağıl bolluğu çok düşük olan izotoplardan kaynaklanan M+1 ve/veya M+2 piklerinin gözlenmesi de mümkün olmaz. Cl ve Br içeren moleküllerde, atomların farklı izotoplarından kaynaklanan piklerin bağıl bollukları, moleküler iyon piki ile karşılaştırılabilecek orandadır ve kütle spektromu değerlendirilirken dikkate alınmalıdır.

Çözümlü Soru 2. Benzaldehit'in kütle spektromunda moleküler iyon piki hangi m/e değerinde gözlenir? Moleküler iyonun formülü nasıl gösterilebilir?

Benzaldehit bileşiği için moleküler iyon oluşumu ve kütle spektromu aşağıdaki gibidir.

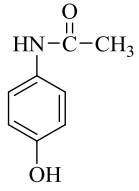


Molekülün kapalı formülü= $C_7H_6O_1$

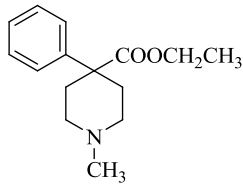
Molekül Kütle= $(7.12)+(6.1)+(1.16)=106$

Moleküler iyon için $m/e = 106$

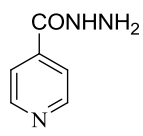
Soru 1. Aşağıda formülü verilen ilaç etken maddelerinin kütle spektrumundaki moleküler iyon piklerinin m/e değerleri kaçtır?



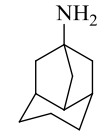
Parasetamol



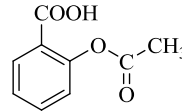
Meperidin



İzoniazid



Amantadin



Aspirin

Çözümlü Soru 3. Aşağıda Klorometan bileşiğinin kütle spektrumu verilmiştir. Moleküler iyon piki hangisidir? m/e Değeri 52 olan iyonun formülünü yazınız.

Klorometan bileşiğinin Molekül kütlesi hesaplanmasında, diğer atomlardaki gibi Cl atomu için de bağıl bolluğu yüksek olan izotopun (^{35}Cl) kütlesi kullanılır.

$$\text{CH}_3\text{Cl} = 12 + (3 \times 1) + 35 = 50$$

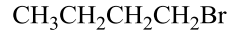
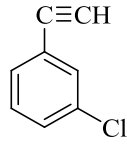
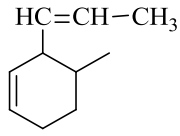
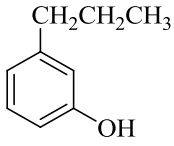
Bu durumda Moleküler iyon pikinin kütlesi de 50'dir.

Bir bileşikte 1 adet Cl atomu varsa, moleküler iyon pikinin yanı sıra M+2 piki, $[\text{CH}_3-^{37}\text{Cl}]^+$ iyonuna ait, bağıl bolluğu moleküler iyon pikinin 3'te 1'i kadar olan (çünkü ^{35}Cl 'in bağıl bolluğu, ^{37}Cl 'nin yaklaşık üç katıdır) bir pik gözlenir.

Bir bileşikte birden fazla klor atomu varsa, izotop piklerin bağıl bollukları $(a+b)^n$ formülü kullanılarak bulunabilir. "a" ve "b" izotopların bağıl bolluğu ve "n" iyondaki klor atomu sayısı olmak üzere, bir adet klor varsa $a \approx 3$, $b \approx 1$, $n=1$ ve piklerin bağıl bolluğu 3:1 oranındadır. Yani M piki üç birim ise M+2 piki bir birimdir. İki adet klor varsa $(a+b)^2 = a^2 + 2ab + b^2$ denklemine göre $(3+1)^2$ ve M, M+2 ve M+4 piklerinin bağıl bollukları oranı sırasıyla 9:6:1'dir.

Bir bileşikte bir adet brom varsa, $a=1$, $b=1$, $n=1$ olduğu için M ve M+2 piklerinin bağıl bolluk oranları sırasıyla 1:1, iki adet brom varsa M, M+2 ve M+4 pikleri oranları sırasıyla 1:2:1 olur.

Soru 2. Kütle spektrumu verilen bileşik aşağıdakilerden hangisidir?



Metastabl pik (m^*)

Eğer herhangi bir (a) iyonu spektrometrenin hızlandırma alanını parçalanmadan geçerse, bu dedektörde yine (a) iyonu olarak saptanır. Buna karşılık (a) iyonu, hızlandırmadan önce bir (b) iyonuna parçalanır ve bu (b) iyonu hızlandırma alanını parçalanmadan geçerse dedektörde (b) olarak saptanacaktır. Eğer (a) iyonu hızlandırma alanı içinde (b) iyonuna parçalanırsa, bu takdirde dedektörde ne (a) ne de (b) iyonu tesbit edilecek; bunun yerine şiddeti çok az ve yayvan bir pik yani metastabl pik gözlenecektir. Her ne kadar spektrumda metastabl pikin bulunuşu hızlandırıcı kısımda $a \rightarrow b$ parçalanmasının bir kanıtı ise de, bu pikin bulunmayışı, mutlaka (a) nın (b) ye parçalanmadığı anlamına gelmez.


Metastabl pikin spektrumda hangi değerde görüleceği aşağıdaki formülle hesaplanır.

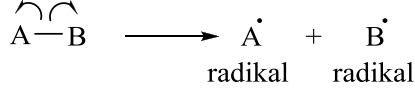
$$m^* = \frac{b^2}{a}$$


1.1.6 Molekülün Parçalanması

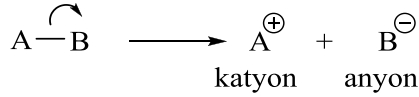
Parçalanma, bağ kopması şeklinde ifade edilebilir ve bir bağın kopma olasılığı o bağın kuvveti ile ilgilidir. Organik bileşiklerin kütle spektrumları değerlendirilirken, indüktif etki, mezomerik etki, karbokasyon kararlılığı, konjugasyon gibi etkiler göz önünde tutularak moleküldeki parçalanmanın nasıl 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.

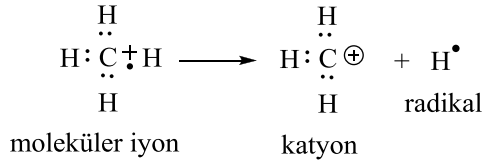
Homolitik Bölünme: Nötral bir bileşikte, iki atom arasındaki bağ elektronlarının homolitik parçalanması ile iki radikal oluşur. 1 Adet elektronun bir yerden başka bir yere hareketini göstermek için olta biçimindeki ok  kullanılır.



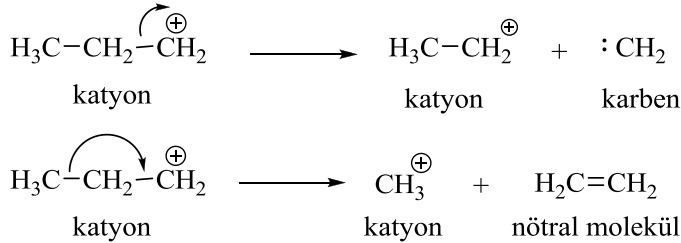
Heterolitik Bölünme: Nötral bir bileşikte, heterolitik bölünme sonucu (+) yüklü bir katyon ve (-) yüklü bir anyon oluşur. Bir çift elektronun hareketini göstermek için  biçimindeki ok kullanılır.



Moleküler iyon bir radikal katyondur, bir radikal grup ayrılması ile katyona dönüşebilir.

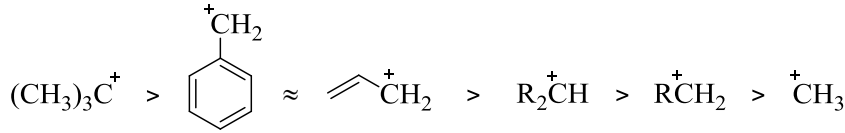


Bir katyonda heterolitik bölünmeyle nötral bir grup ayrılarak yeni bir katyon oluşabilir.

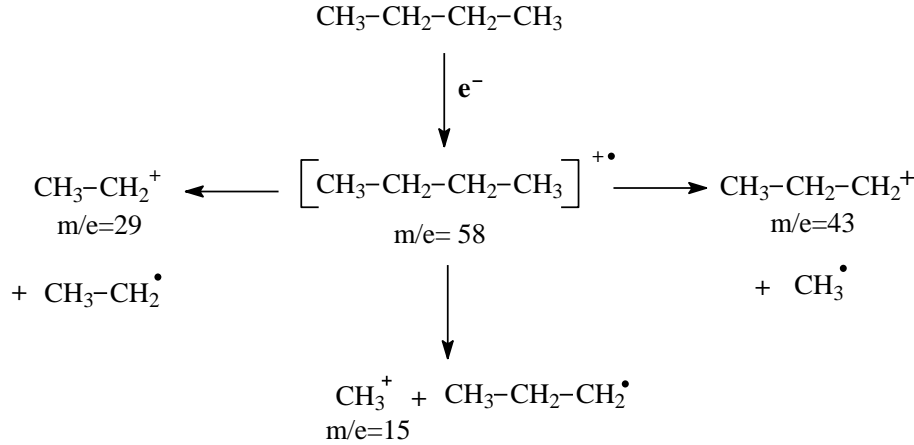


Moleküllerin kütle parçalanmaları yazılırken öncelikle hangi bölünme türünün olduğu tespit edilir. Elektron ya da elektronların hareketleri uygun ok işaretleri kullanılarak belirtilir. Oluşan parçalanma ürünleri üzerindeki yükler ve elektronlar doğru şekilde yazılmalıdır.

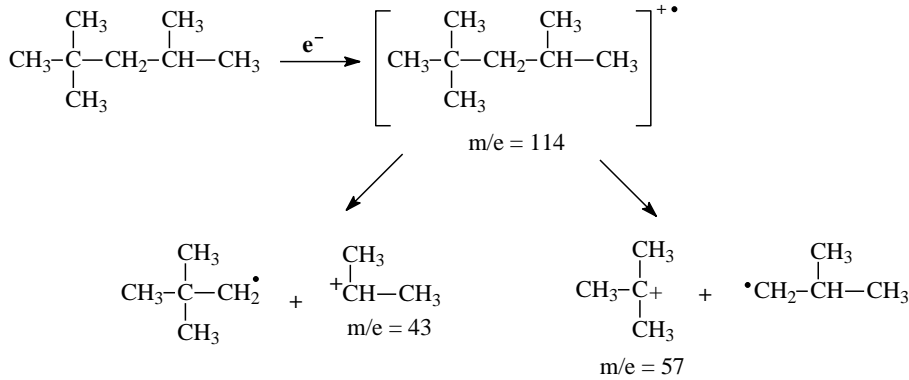
Mc Lafferty Çevrilmesi: Bu çevrilmenin olabilmesi için ikili ya da üçlü bağ ve bu bağa göre gama (γ) pozisyonundaki karbona bağlı bir H sübstitüentinin bulunması gerekir. Ester, amid, aldehit, keton, açıl klorür ve karboksilli asitlerde γ konumunda H atomu olduğu zaman bu çevrilme gözlenebilir.



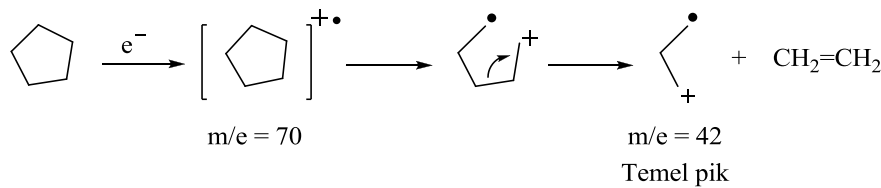
Bütan bileşiğinin önemli kütle parçalanmaları aşağıda verilmiştir. Moleküler iyon pikinin bağlı bolluğu %10 olarak gözlenmektedir. Temel pikin m/e değeri 43'dür.



2,2,4-Trimetilpentan bileşiğinde spektrumda moleküler iyon piki gözlenmez, temel pik m/e değeri 57 olan tersiyer karbokatyon pikidir. m/e=43 olan sekonder karbokatyonun bağlı bolluğu yaklaşık %20 civarındadır.

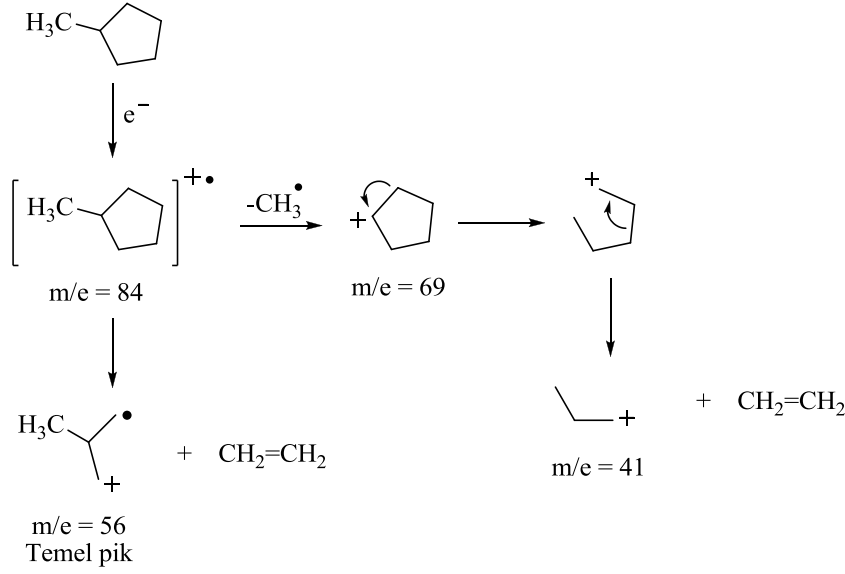


- Sikloalkanlarda en önemli parçalanma ürünü, molekülden bir eten grubunun ayrılması ile kalan radikal katyondur ve temel pik bu iyonla aittir.



- Doymuş halkalarda yan zincir α-bağından kopar.

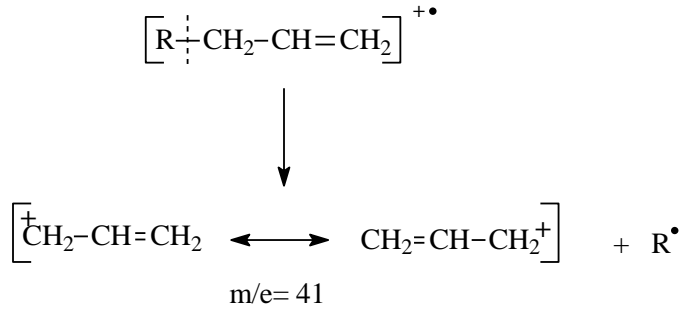
Metilsiklopentan molekülünün kütle parçalanmaları aşağıda verilmiştir.



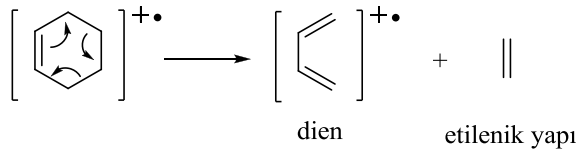
Alkenler

- Çifte bağlı bileşikler, rezonans ile stabilize olmuş allilik iyon vermek sureti ile parçalanırlar.

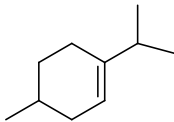
Uç alkenlerde allil katyonu $m/e=41$ oluşumu gözlenir. Bu katyon son derece karardır.



- Sikloalkenlerin karakteristik parçalanması, Retro-Diels Alder reaksiyonu ile uyumlu olarak yürür.

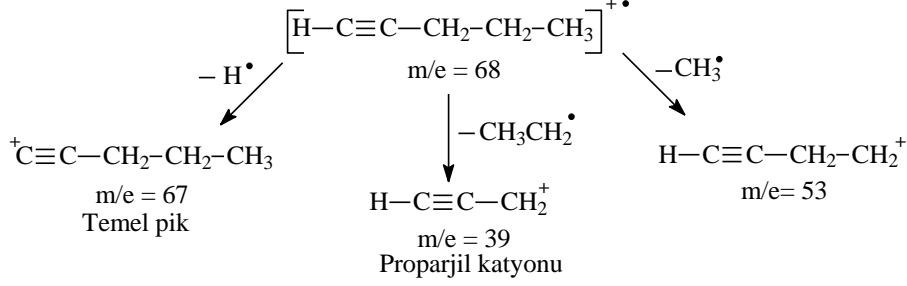


Soru 3: Aşağıda formülü verilen bileşiğin Moleküler iyon pikinin ve Retro-Diels Alder reaksiyonuna göre parçalanma ürünlerinin formülünü çiziniz. Oluşan bileşiklerin kütle spektrumunda hangi m/e değerlerinde pik vereceklerini hesaplayınız.



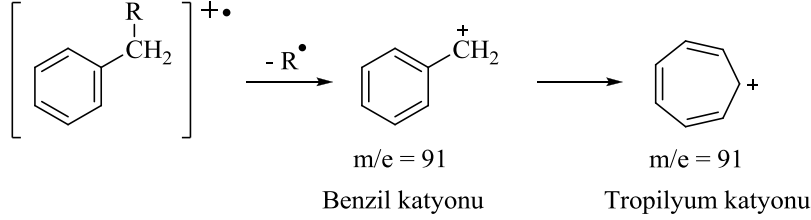
Alkinler

Uç alkinlerde terminal hidrojenin radikal olarak ayrılmasıyla M-1 piki gözlenir. Alkin'in yapısına göre proparjil katyonu oluşabilir. Bu katyon allil katyonu kadar kararlı değildir.

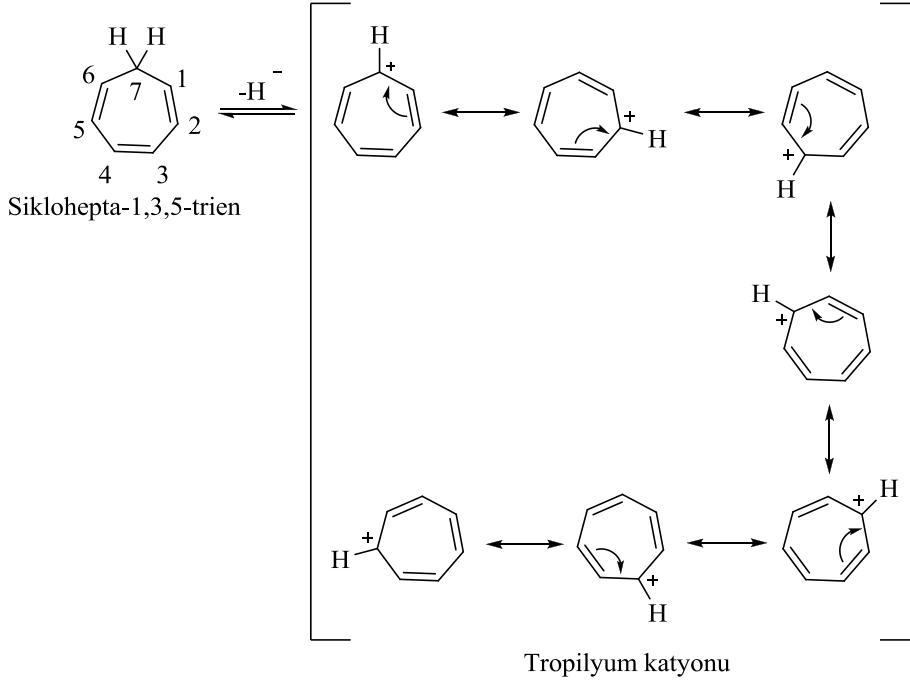


Aromatik Yapılar

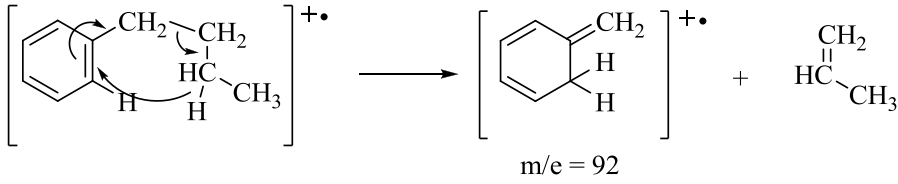
Alkil süstitüe aromatik bileşiklerde benzilik kopma sonucunda rezonans ile stabil benzil karbokatyonu oluşur. Daha sonra bu katyon çevrilme reaksiyonu ile Tropilyum iyonuna dönüşür. Kütle spektrumunda m/e= 91'de gözlenen pik, benzil katyonuna değil, tropilyum katyonuna (C₇H₇⁺) aittir. İzotopla işaretlenmiş moleküller üzerinde yapılan çalışmalar bu sonucu desteklemektedir. Tropilyum iyonunun oluşumu aşağıda verilmiştir.



Tropilyum katyonu, organik sentez yoluyla Siklohepta-1,2,3-trien molekülünden bir hidrür ayrılması ile oluşan aromatik bir yapıdır. Mezomer limit formülleri aşağıda gösterilmiştir.

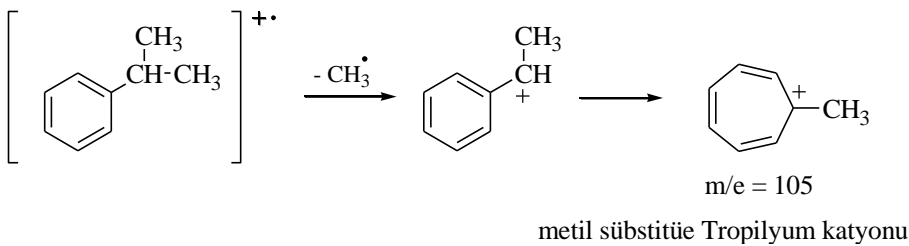


Benzene propil ve daha büyük bir alkil zincirinin bağlı bulunduğu (γ -pozisyonunda Hidrojen bulunan) türevlerin kütle spektrumunda McLafferty Çevrilmesi sonucu oluşan katyonun piki de gözlenebilir.



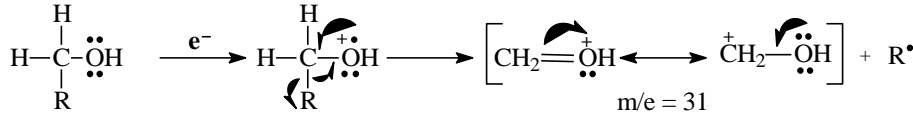
Çözümlü soru 4: Toluen, 2-metil toluen, etil benzen ve propil benzen bileşiklerinin hepsinde kütle spektrumunda temel pik Tropilyum katyonuna ait olan $m/e = 91$ iken; izopropil benzen (kümen) bileşiğinde temel pik $m/e = 105$ 'dir ve $m/e = 91$ 'deki pikin bağlı bolluğu %8'dir. $m/e = 105$ 'te gözlenen pik hangi parçalanma ürününe aittir?

İzopropil benzen bileşiğinde önce bir metil radikalinin moleküler iyonlardan ayrılmasıyla oluşan katyon, çevrilme reaksiyonu ile metil sübtitüe Tropilyum iyonuna dönüşür. Bu iyonun kararlılığı, metil yerine hidrojen bulunan Tropilyum katyonuna göre daha yüksek olduğu için temel pik olarak gözlenmiştir.

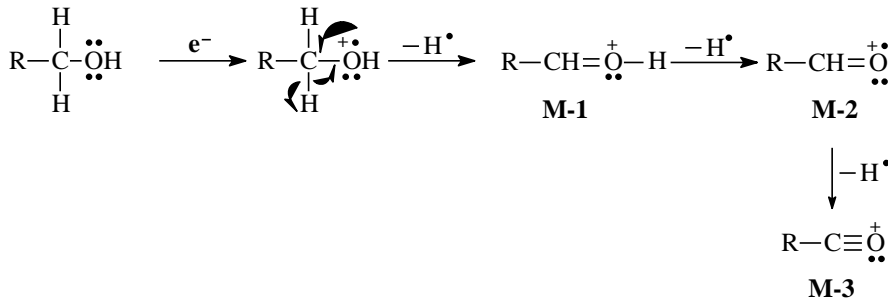


Alkoller

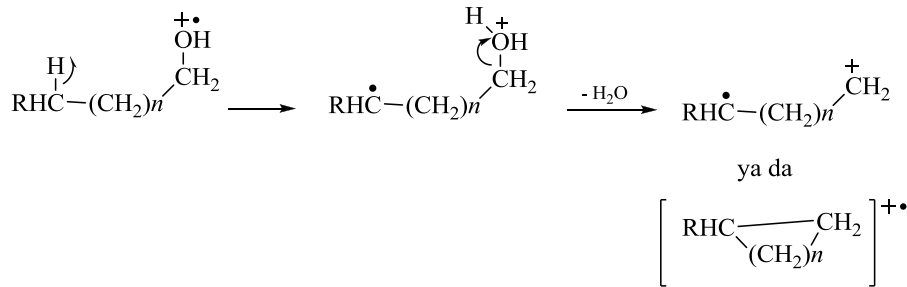
Primer ve sekonder alkollerin kütle spektrumlarında moleküler iyon piklerinin oldukça küçük olduğu gözlenir. Tersiyer alkollerde ise moleküler iyon piki genellikle gözlenemez. Alkollerin parçalanmasında hidroksil grubunun bağlı olduğu karbon atomundaki sübstitüentlerden öncelikle en büyük olanı alkil radikali olarak ayrılır. Ayrılan alkil grubunun büyüklüğü arttıkça radikal kararlılığının da artması ile bu durum açıklanabilir. Diğer alkil gruplarının ayrılması ile oluşan pikler de spektrumda gözlenebilir. Primer alkollerde m/e değeri 31 olan oksonyum katyonu karakteristiktir.



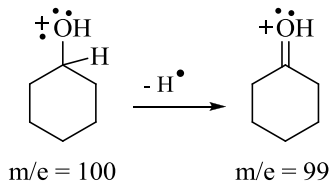
M-1, M-2 ve nadir olarak da M-3 pikleri gözlenebilir.



Moleküler iyondan H₂O ayrılmasıyla oluşan M-18 piki de spektrum değerlendirilirken dikkate alınmalıdır.

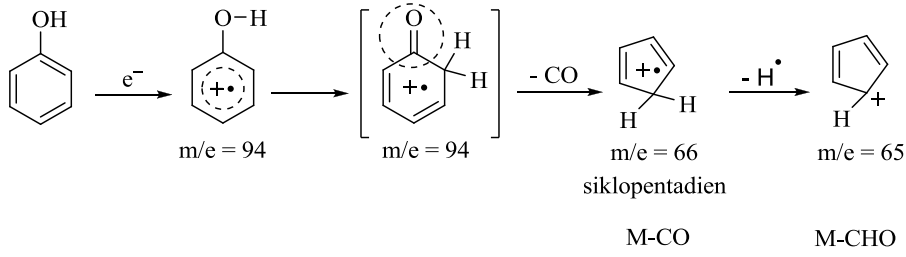


Halkalı yapılarda da moleküler iyondaki hidroksil grubunun bağlı olduğu karbondaki hidrojenlerden ayrılarak M-1 iyonu oluşumu görülebilir. Su ayrılmasıyla M-18 piki de oluşabilir.



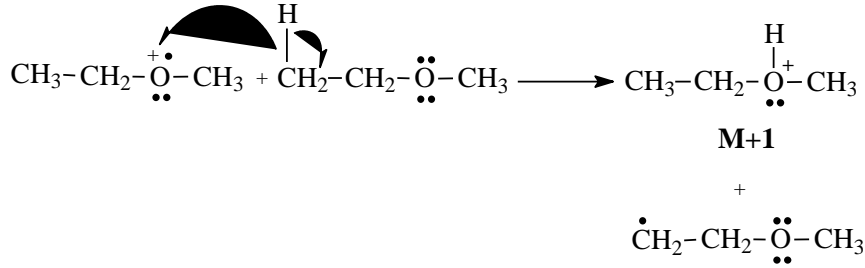
Fenoller

Moleküler iyon piki stabilitesi nedeni ile spektrumda belirgin bir pik olarak gözlenir. Bunun yanı sıra M-CO ve M-CHO pikleri de bariz olarak görülür. Fenolün kütle parçalanmaları aşağıda verilmiştir.

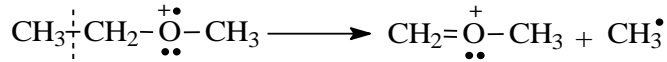


Eterler

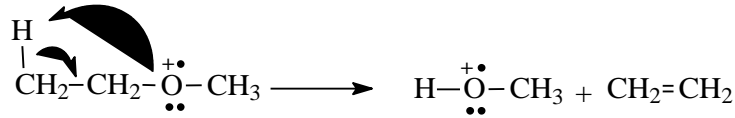
Dialkileterlerde moleküler iyon oksijen üzerindeki serbest elektronlardan birinin kaybı ile oluşur. Moleküler iyonla nötral molekülden H transferi ile M+1 piki gözlenebilir. Etil metil eter bileşiğinin kütle parçalanmaları aşağıda verilmiştir.



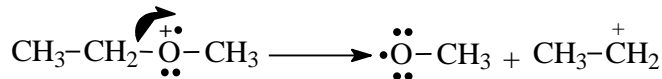
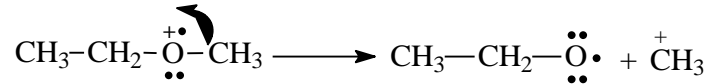
Oksijen atomuna komşu C-C bağı kopabilir. (α - bölünmesi)



Alkil zinciri iki veya daha fazla C içeriyorsa, C-O bağının bölünmesi ve H kayması ile oksanyum iyonunun oluşması şeklinde olabilir.



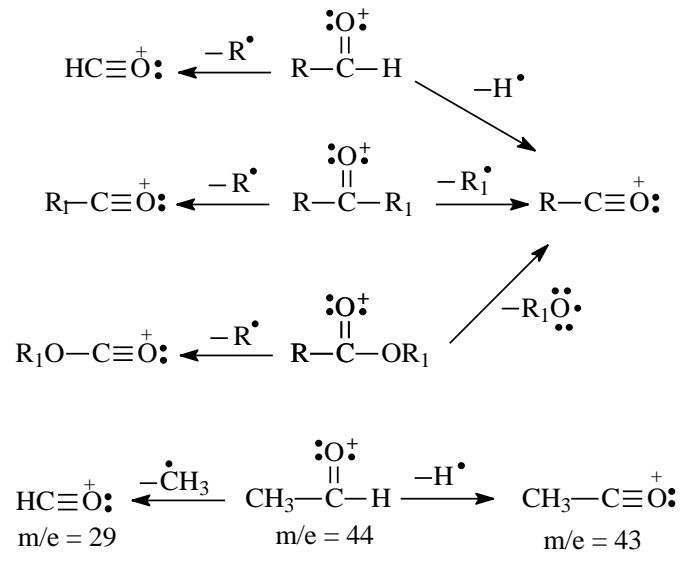
C-O bağının kopması ile heterolitik olarak yürüyebilir.



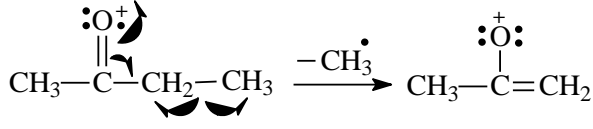
Aldehit, Keton ve Esterler

Alifatik aldehit, keton ve esterlerde parçalanma α - ve β - bölünmesi ile olur. Ayrıca McLafferty Çevrilmesi sonucu oluşan kationun piki de gözlenebilir.

α- bölünmesi

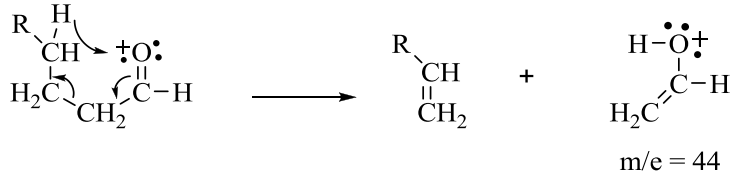


β- Bölünmesi



Mc Lafferty çevrilmesi

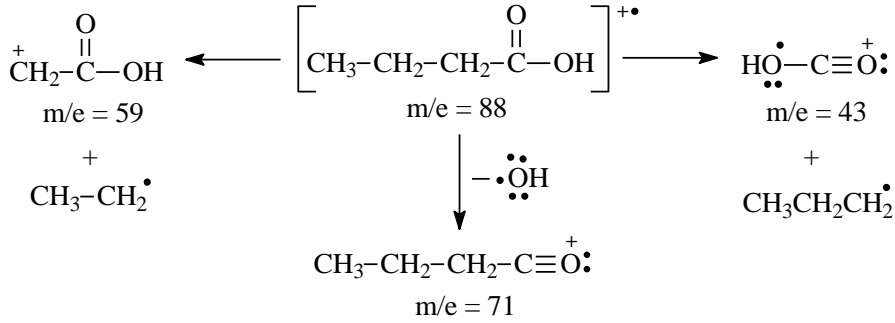
Bu çevrilme esnasında γ -pozisyonundaki hidrojen karbonil oksijenine kayar ve sonuçta bir enol ve etilenik yapı oluşur.



Karboksilik asitler

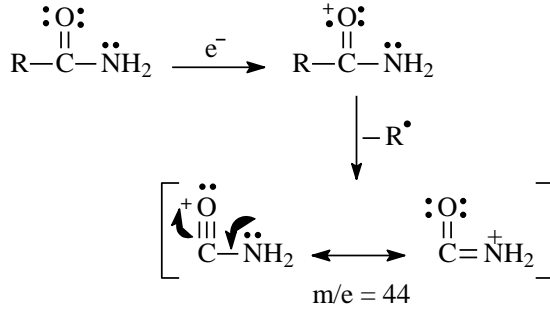
Düz zincirli karboksilli asitlerde moleküler iyon piki küçük olmakla beraber spektrumda gözlenebilir. Alifatik düz zincirli karboksilli asitlerin spektrumunda Mc Lafferty çevrilmesi ile oluşan m/e 60 piki son derece karakteristiktir.

Molekülden hidroksil ayrılması ile oluşan $M-17$ ve karboksil grubunun ayrılması ile oluşan $M-45$ pikleri karakteristiktir.



Amidler

Düz zincirli alifatik amidlerde moleküler iyon piki genellikle görülebilir. Amid molekülündeki açıl ve azota bağlı alkil gruplarının büyüklükleri, parçalanmayı etkiler. Formamid, asetamid, propionamid ve isobütiramid gibi düz zincir üzerindeki karbon sayısı dörtten az olan primer amidlerde α - bölünmesi ile meydana gelen $m/e=44$ piki karakteristiktir ve rezonans kararlılığı vardır.

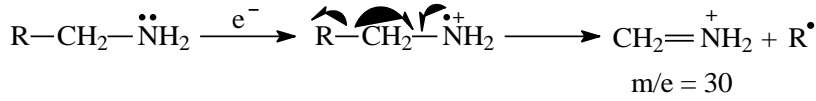


Ayrıca yapı uygun ise McLafferty çevrilmesi, dolayısı ile de ilgili iyon pikleri görülebilir.

Aminler

Alifatik aminlerde Moleküler iyon, N üzerindeki serbest elektronlardan birinin uzaklaşması ile oluşur. Azota komşu C-C bağının kopması kolay olduğundan, meydana gelen iyonun bağıl bolluğu yüksektir. Aminin α -C'unda dallanma varsa, önce en büyük alkil ayrılacak şekilde kopma olur.

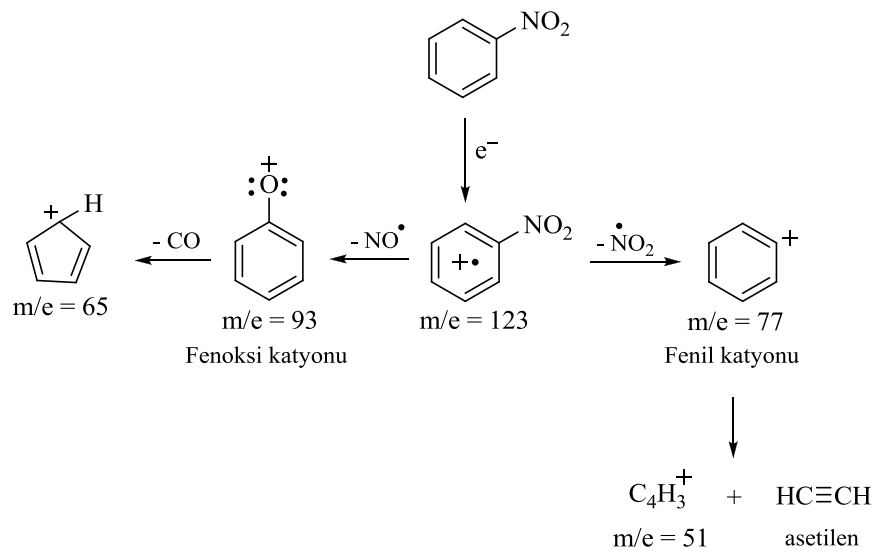
M-1 Piki gözlenebilir. $m/e = 30$ piki primer aminlerde karakteristiktir.



Nitro grubu ve fenil halkası

Alifatik nitro bileşiklerinde Moleküler iyon piki genellikle gözlenmez. Alkil katyonlarının verdiği piklerin yanı sıra $m/e = 46$ olan $^+\text{NO}_2$ ve $m/e = 30$ olan ^+NO pik nitro türevi bileşikler için karakteristiktir.

Aromatik nitro bileşiklerinde moleküler iyon piki büyüktür. Nitrobenzende, molekülden nitro radikalinin ayrılması ile meydana gelen M-46 iyonu temel piki oluşturur. Ayrıca molekülden nötral NO atılmasıyla fenoksi katyonu (M-30) elde edilir. Nitrobenzenin kütle parçalanmaları ve kütle spektrumu aşağıda verilmiştir.



Bağlı bolluk

