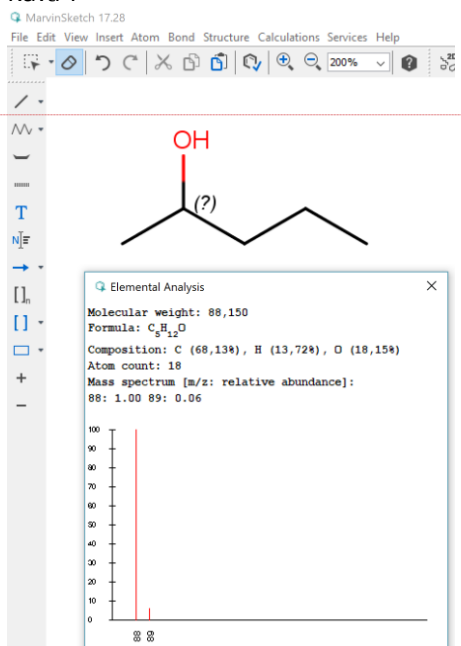


MarvinSketch 9 – MarvinSketch ja massaspektrometria

29.12.2020

Massaspektrometriaa käytetään mm. eri isotooppien määrittämisessä (tutustu massaspektrometrian perusteisiin). MarvinSketch -ohjelmassa massaspektrejä tuotetaan **Calculations** | **Elemental Analysis** -kohdassa.

Kuva 1



Kommentoimut [AM1]:

Massaspektrin saa valitsemalla kyseisen kohdan **Elemental Analysis Options** -ikkunassa.

Samassa kohtaa voidaan valita myös molekyylin massa (moolimassa) ja myös tarkka tieto molekyylin massa. Tässä on huomioitu luonnossa esiintyvien isotooppien vaikutus.

Moolimassa-tiedon saa ensimmäisestä valinnasta. Massaspektri voi antaa myös muita piikkejä kuin ko. kokonaisluvun mukaisen piikin. Siinä on kysymys alkuaineen eri isotooppien vaikutuksesta.

The 'Elemental Analysis Options' dialog box is shown. It has a 'Type' section with the following options:

- ☒ Molecular weight
- ☒ Exact molecular weight
- ☒ Formula
- ☐ Dot-disconnected formula
- ☒ Mass spectrum
- ☒ Composition
- ☒ Atom count

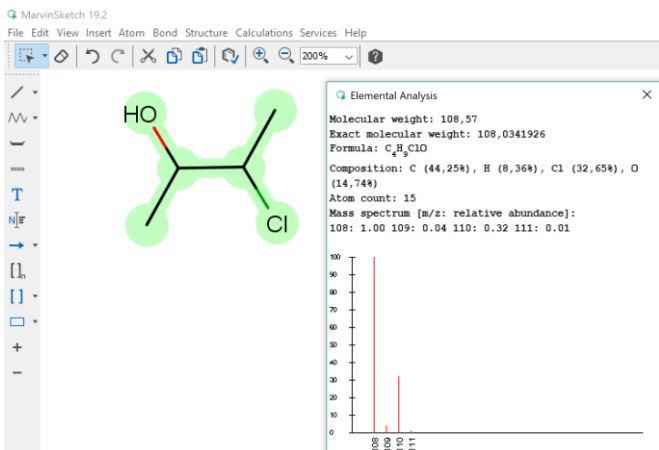
Below these are three unchecked options:

- ☐ Recognize formula in pseudo labels
- ☐ Use D / T symbols for Deuterium / Tritium
- ☐ Single fragment mode

At the bottom are three buttons: 'OK', 'Cancel', and 'Restore Defaults'.

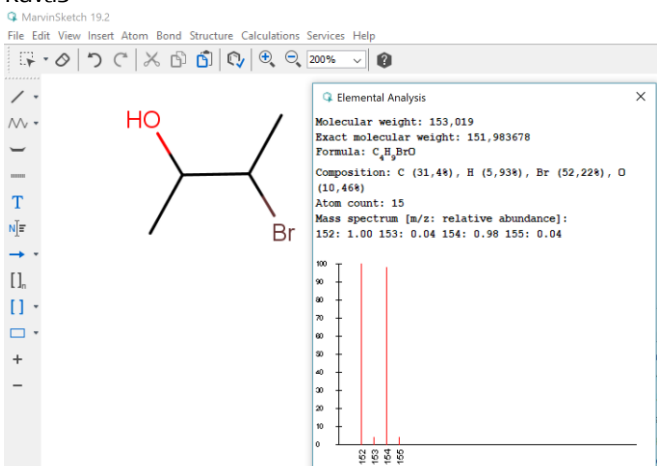
Kloorin ja Bromin yhdisteiden massaspektreissä näkyvät selkeästi isotooppien vaikutukset. Seuraavassa on listattu muutaman alkuaineen isotooppijakaumat (merkittävät).

Kuva 2



Kloori 35/37 →
Kloori 35 75,77%
Kloori 37 24,24%

Kuva3



Bromi 79/81 →
Bromi 79 50,5%
Bromi 81 49,5%

Hiilen tapauksessa

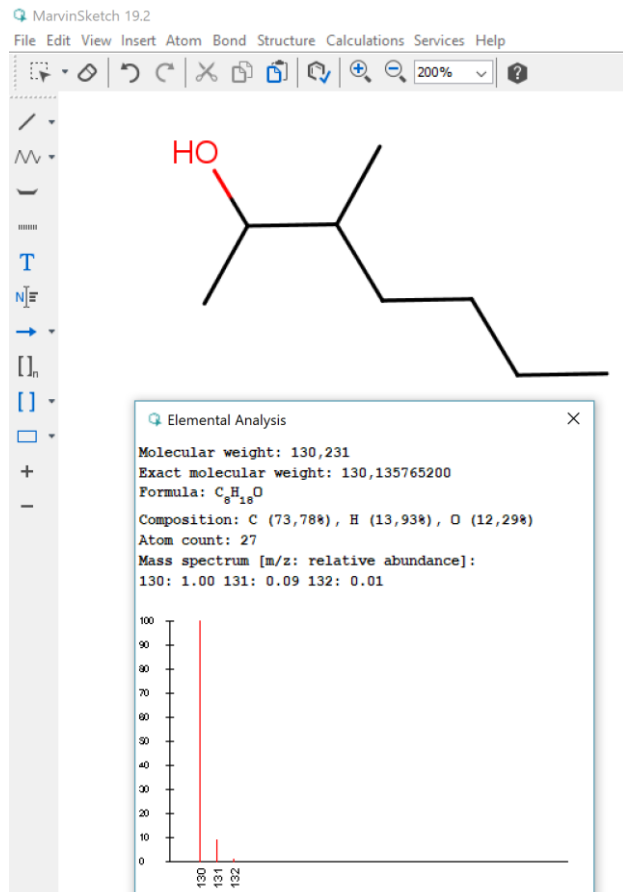
Erään pentanolin massaspektrissä näkyy moolimassaa kuvaavan spektriipiikin (130) lisäksi kaksi isotooppiipiikkiä (M+1 ja M+2). Mitä **enemmän molekyylissä on hiiliatomeja**, sitä suurempi mahdollisuus muiden isotooppien esiintymiselle on olemassa.

Hiilen isotooppien esiintyminen:

Hiili 12 98,9%

Hiili 13 1,1%.

Kuva 4



Massaspektrit todellisuudessa ovat erilaisia kuin tässä esitetyt. Niistä enemmän kirjassa ja oppikirjoissa.

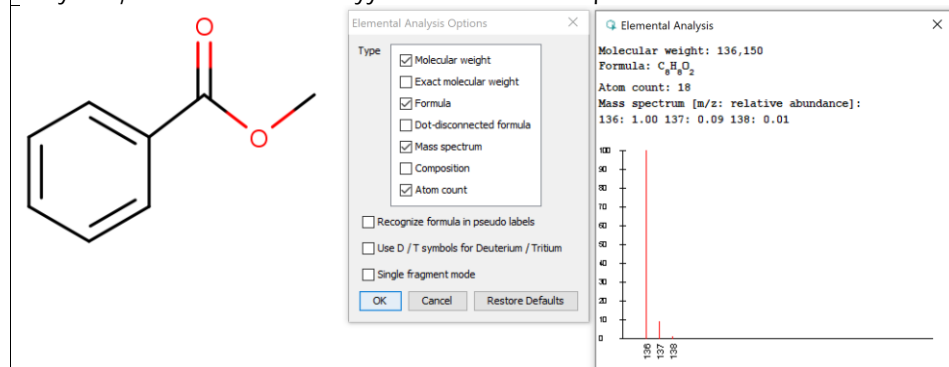
LISÄYS (28.12.2020):

Massaspektrin tulkintaan

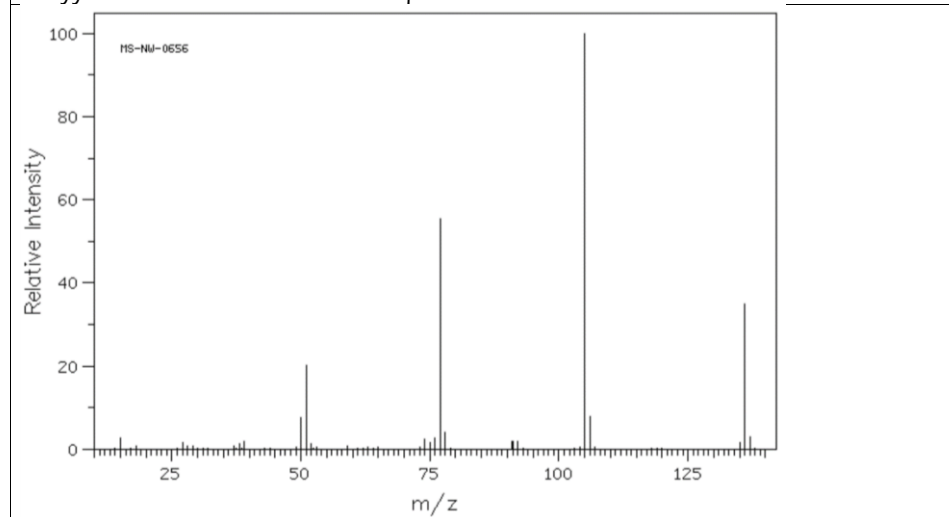
MarvinSketch tuottaa molekyylille sekä massaspektrin (supistetun) että vety-NMR- ja hiili-NMR-spektrit. Tässä kohdassa tutustutaan molempien analyysilajien spektreihin molekyylin rakenteen ja menetelmien teorian kautta.

Massaspektrometria perustuu molekyylin ionisoitumiseen ja/tai hajoamistuotteiden ionisointiin. Tästä teoriasta ja massaspektrometrin rakenteesta voi lukea enemmän oppikirjasta (esim. Orbitaali 3).

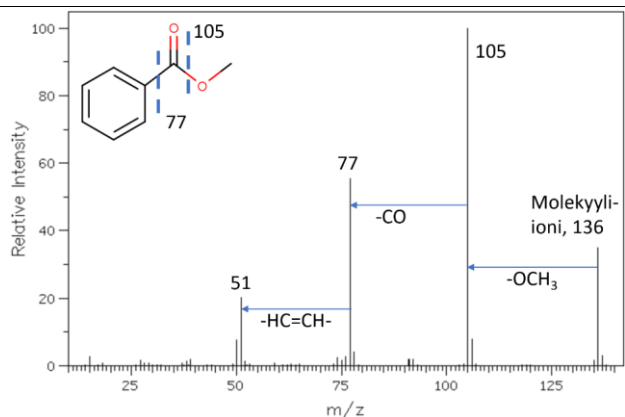
MarvinSketch tuottaa kohdassa **Calculations | Elemental Analysis** mm. molekyylin massaspektrin. Nämä massaspektrit kuvaavat ainoastaan molekyylin ns. molekyyli-ionin spektriviivaa (ei hajoamistuotteiden spektriviivoja, kuten normaalissa massaspektrissä on näkyvissä). Tässä vertailussa metyylibentsoatin massaspektrit



Metyylibentsoatin "normaali massaspektri"



Näistä spektreistä voidaan tulkita eri asioita:
 1) MarvinSketch antaa molekyylin moolimassaa kuvaavan **molekyylionin piikin** (ja tässä tapauksessa kaksi isotooppiipiikkiä).
 2) Normaali massaspekttriä voidaan analysoida pidemmälle, kuten seuraavasta kuvasta ilmenee.



Molekyylioni kuvaa molekyylin moolimassaa. Kohdan 136 piikki edustaa tätä. Piikki 137 on molekyylin isotooppiipiikki (hiili-13). Kun molekyylistä lohkeaa osio ionisaatioprosessissa, hajoaminen tapahtuu tietyssä kohdin molekyylä. Metyylibentsoaatin kohdalla hajoaminen tapahtuu esteriryhmän sisältämän karbonyyliryhmän ympärillä. Näistä "oikeista" massaspektreistä voidaan päätellä molekyylin rakenneosia varsin pitkälle.

Vertailun vuoksi vieressä on saman moolimassan (136 g/mol) omaavan p-tolueenihapon massaspekttri. Hajoamistuotteiden spektriipiikit sijoittuvat eri kohtiin, koska ne poikkeavat.

Esimerkiksi selvästi todettava karboksyylihapporyhmä löytyy spektristä. Näin olleen molekyylin on karboksyylihappo ei esim. esteri, kuten yllä oleva molekyyl.

