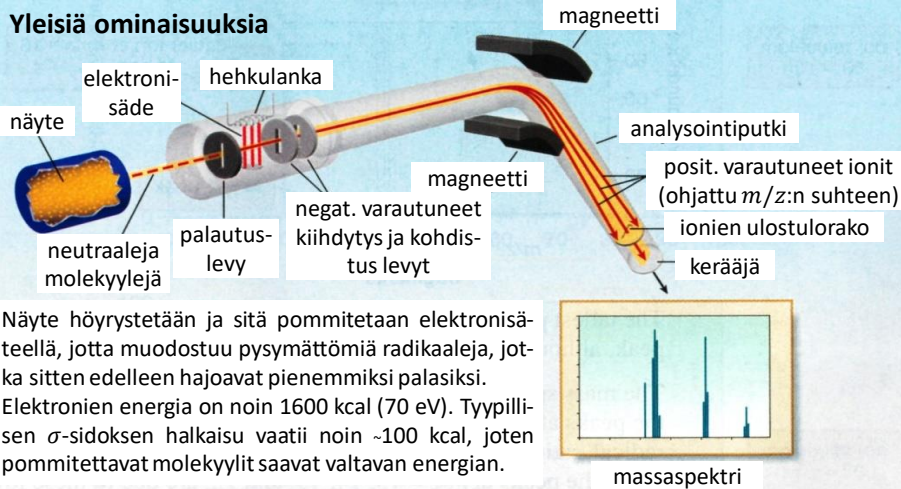


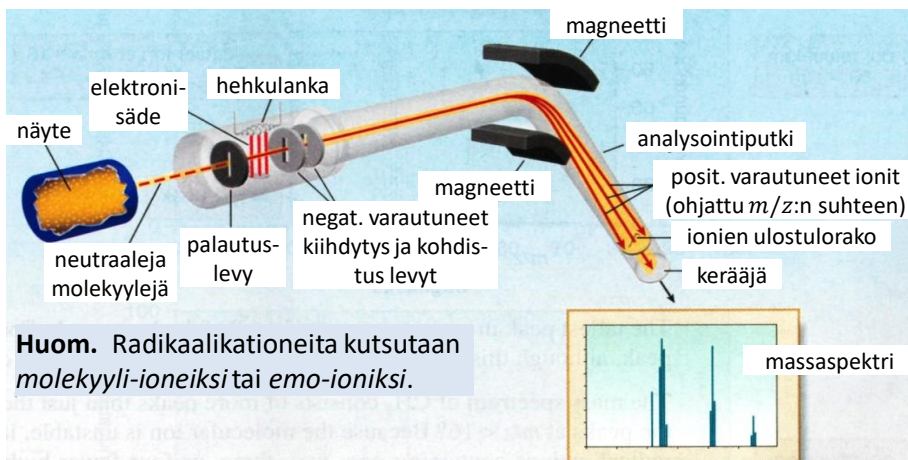
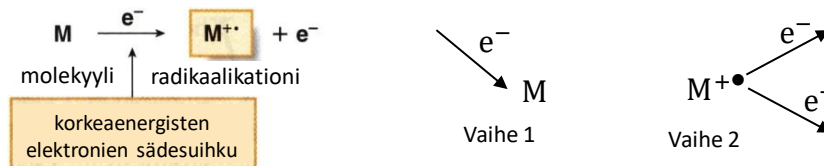
Massaspektrometria

IHMISEN JA ELINYMPÄ-
RISTÖN KEMIAA, KE2

Määritelmä Massaspektrometria on tekniikka-menetelmä, jota käytetään ¹)mittatessa orgaanisen molekyylin molekyyliainetta ja ²)määrittäessä orgaanisen molekyylin molekyylikaavaa.

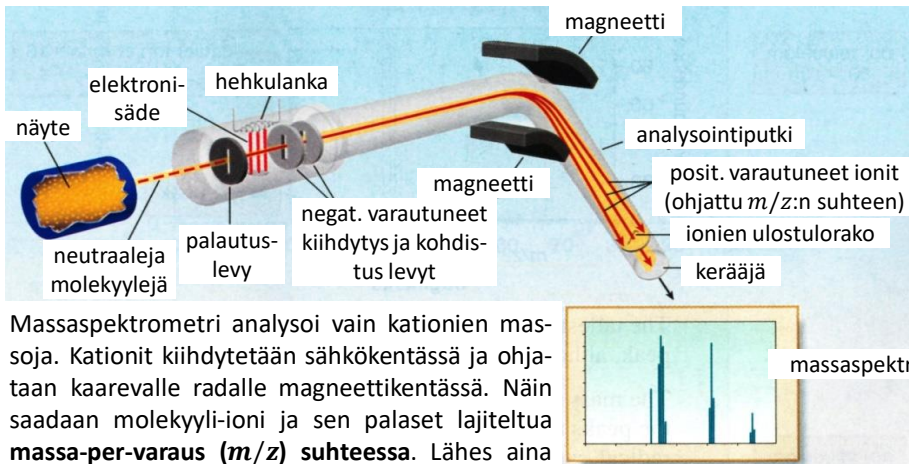


Elektronisuihku ionisoi molekyylit aiheuttaen sen, että molekyylit häätävät elektronin itseltään. Näin syntyy radikaalikationeita, merkitään $M^{+\bullet}$.

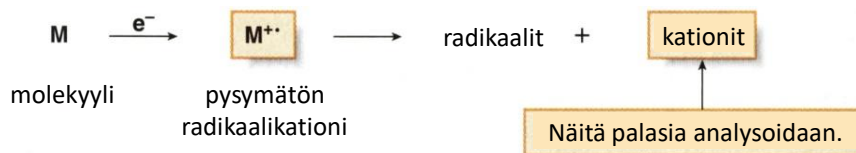


Koska yksittäisen elektronin massa (joka on siis molekyylistä lähtenyt) verrattuna radikaalikationiin on merkityksetön, niin **radikaalikationin massa edustaa molekyylin massaa, siis $m(M^{+\bullet}) \cong m(M)$.**

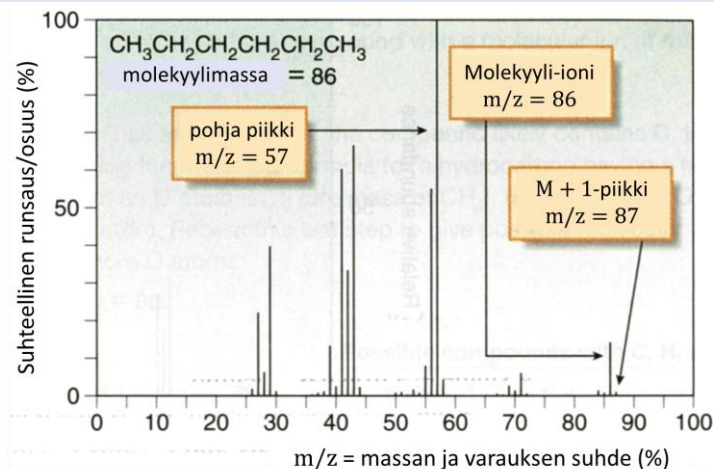
Toisaalta, radikaalikationi eli molekyyli-ioni on luonnostaan pysymätön, joten se hajoaa palasiin (radikaaleihin ja kationeihin), joilla on pienempi molekyylimassa kuin alkuperäisellä molekyyli-ionilla.



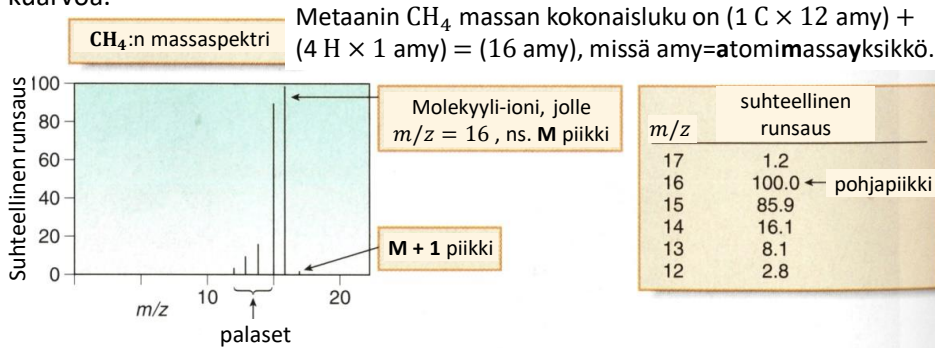
Massaspektrometri analysoi vain kationien massoja. Kationit kiihdytetään sähkökentässä ja ohjataan kaarevalle radalle magneettikentässä. Näin saadaan molekyyli-ioni ja sen palaset lajiteltua **massa-per-varaus (m/z) suhteessa**. Lähes aina $z = +1$, joten oikeastaan m/z mittaa yksittäisen ionin massaa (m).



Huom. Massaspektrometri tulostaa jokaisen em. kationin (kationin suhteellisen runsauden) määrän suhteessa sen (kationin) massaan. Kts esimerkit!



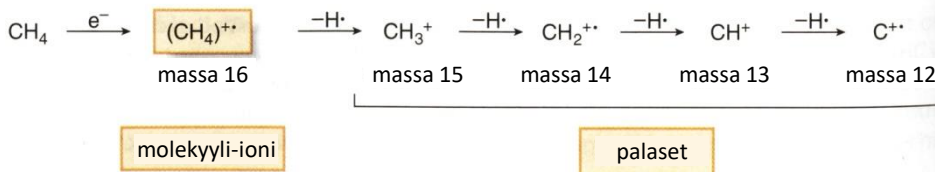
Massaspektrometri siis analysoi *yksittäisiä* molekyyliä (molekyyli-ioneja) eikä molekyyli-ryhmien painotettuja keskiarvoja massoista. Niinpä molekyyli-ionin massan laskemiseksi pitää käyttää yleisimmän isotoopin massan kokonaisluokuarvoa.



Spektrin pisintä piikkiä kutsutaan *pohjapiikiksi*. Metaanille CH₄, pohjapiikki on myös **M**-piikki, vaikka näin *ei yleensä ole/tarvitse olla* orgaanisille yhdisteille.

Kuten havaitaan, massaspekttri ei koostu vain **M**-piikistä. Mistä muut piikit, joille $m/z < 16$, tulevat? Koska molekyyli-ioni on epävakaa, se hajoaa palasiksi, eli kationeiksi ja muiksi radikaaleiksi, joilla on yksi, kaksi, kolme tai neljä vetyä vähemmän kuin metaanilla itsellään.

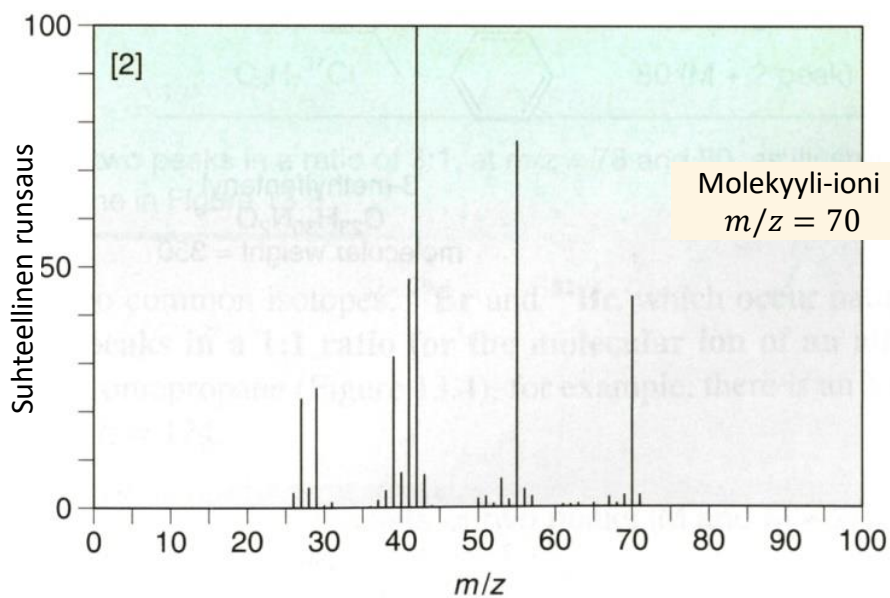
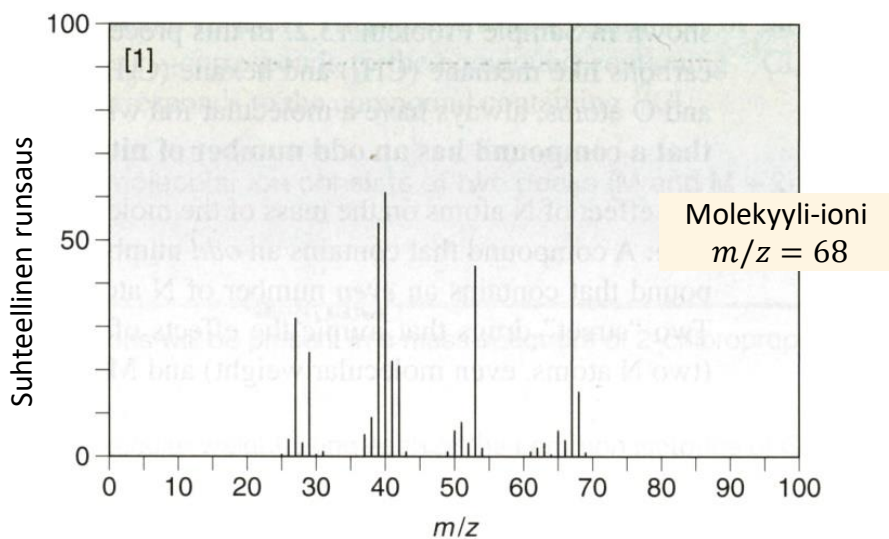
Niinpä piikit $m/z = 15, 14, 13$ ja 12 vastaavat näitä moolimassaltaan pienempiä palasia.

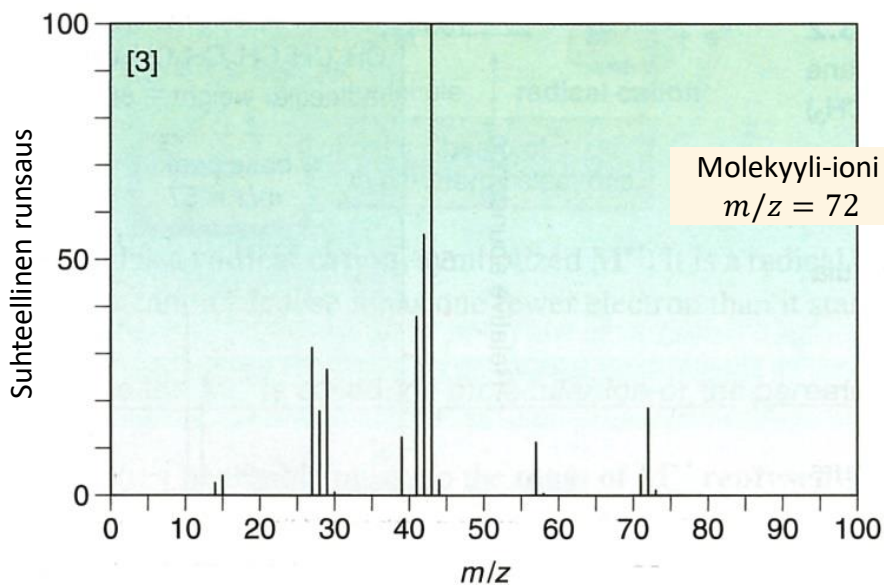


Mistä sitten tulee pieni piikki metaanin spektriin kohtaan $m/z = 17$? Vaikka suurimmalla osalla hiiliatomeja atomimassa on 12, niin 1,1%:lla hiilistä ytimestä on ylimääräinen neutroni tehden atomimassan 13. Kun tällainen hiili-13 isotooppi muodostaa vetyjen kanssa metaanin, muodostuu piikki kohtaan $m/z = 17$. Tätä kutsutaan **M+1** piikiksi.

Koska **molekyyli-ionin massa on yhtä suurta yhdisteen moolimassan kanssa**, niin massaspekttriä voidaan käyttää erottamaan yhdisteitä, joilla samankaltaisia fysikaalisia ominaisuuksia (esim. sulamis-, ja kiehumispisteet), mutta joilla on eri moolimassat, toisistaan. Katso seuraava esimerkki.

Esimerkki Pentaani, 1-penteeni ja 1-pentyyni ovat matalissa lämpötiloissa kiehuvia hiilivetyjä, joilla on erilaisia molekyyli-ioneja massaspektreissään. Yhdistä oikea spektri oikeaan hiilivetyyn.





Ratkaisu Ensimmäiseksi määritetään yhdisteen molekyylikaava ja moolimassa. Koska yhdisteen moolimassa on yhtä suurta molekyyli-ionin massan kanssa, niin seuraavaksi verrataan moolimassan lukuarvoa molekyyli-ionin m/z -arvoon. Saadaan

yhdiste	molekyyli- kaava	moolimassa = molekyyli-ionin m/z	spektri
pentaani $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	C_5H_{12}	72	[3]
1-penteeni $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	C_5H_{10}	70	[2]
1-pentyyni $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	C_5H_8	68	[1]

Lopuksi

Massaspektrometriaan liittyy monia muitakin sääntöjä yhdisteen tunnistamiseksi, esim. kun yhdiste sisältää halogeeneja.

Korkearesoluution massaspektrometrit pystyvät ottamaan huomioon massoissa desimaaleja mukaan.

Kuinka käyttää molekyyli-ionin massaa tuntemattoman yhdisteen molekyylikaavan/-vojen ehdotuksessa

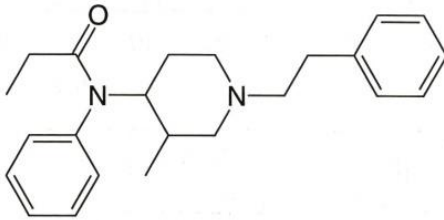
Molekyylikaavan etsimisessä pidä mielessä seuraava faktaa. Hiilivedyillä, kuten metaani CH_4 , heksaani C_6H_{14} , kuin myös yhdisteillä, joissa on vain C, H ja O atomeita, molekyyli-ionin massa on aina parillinen luku. Molekyyli-ionin pariton massa viittaa siihen, että yhdisteessä on pariton määrä typpi-atomeita.

Typpiatomien vaikutusta molekyyli-ionin massaun massaspektrissä kutsutaan **typpisäännöksi**:

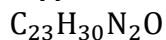
- Yhdisteen, jossa on pariton määrä N-atomeita, molekyyli-ionin massa on pariton luku.
- Yhdisteen, jossa on parillinen määrä N-atomeita (sisältäen nolla-kpl), molekyyli-ionin massa on parillinen luku.

Esimerkki Tämän typpisäännön havainnollistamiseksi katsotaan kahta ns. ”katu”huumetta, jotka muuten matkivat heroiinin vaikutuksia.

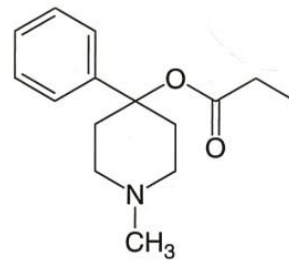
- **3-metyylifentanyyli** (kaksi N atomia → parillinen molekyyli-ionin massa)
- **MPPP** (yksi N atomi → pariton molekyyli-ionin massa)



3-metyylifentanyyli

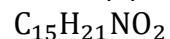


Molekyyli massa = 350



MPPP

(1-metyyli-4-fenyyli-4-propionoksi-piperidiini)



Molekyyli massa = 247

Harjoitteluesimerkki Ehdota mahdollisia molekyylikaavoja yhdisteelle, jonka molekyyli-ionin $m/z = 86$.

Ratkaisu Koska molekyyli-ionin massa on parillinen luku, yhdiste mitä todennäköisemmin sisältää C, H ja mahdollisesti O -atomeita.

Aloitetaan määrittämällä puhtaiden hiilivetyjen (siis ei happea mukana) molekyylikaavat, joiden molekyyli-ionin massa on 86. Tämän jälkeen, koska O -atomin massa on sama kuin metaanin CH_4 , korvataan yksi metaaniryhmä hapella. Tätä toistaen saadaan O -atomien määrää lisättyä yhdisteeseen. Näin saadaan yhdisteitä, joissa on happea mukana.

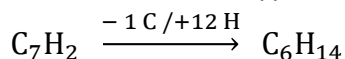
Siis, molekyyli-ionille, jolla $m/z = 86$ saadaan:

Mahdolliset hiilivety-yhdisteet

Jaa luku 86 12:sta (yhden C-atomien massa). Näin saat hiilen maksimimäärän.

$$\frac{86}{12} \approx 7 \rightarrow \text{C}_7\text{H}_2$$

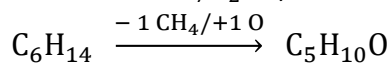
Ei järkevä \rightarrow korvaa yksi hiili 12:sta vedyllä toiseen mahdolliseen molekyylikaavaan.



OK, on järkevä.

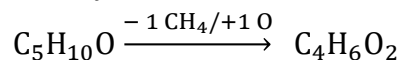
Mahdolliset C, H, O-yhdisteet

Sijoita 1 O yhden CH_4 tilalle (tätä ei siis voi tehdä C_7H_2 :lle).



OK, on järkevä.

Toista sijoitus/korvaaminen.



OK, on järkevä.

Avain käsitteet MS

- **Massaspektrometri** mittaa yhdisteen moolimassan.
- **Molekyyli-ionin** massa (**M**) = yhdisteen **moolimassa**. Ja lukuunottamatta M+1 ja M+2 piikkejä, molekyyli-ionilla on suurin massa.
- Massaspektrissä pohjapiikki on korkein.
- Yhdiste, jolla on pariton määrä typpi-atomeja antaa molekyyli-ionin, jonka massa on pariton luku. Yhdiste, jolla on parillinen määrä typpi-atomeja antaa molekyyli-ionin, jonka massa on parillinen luku.
- Orgaaniset monoklooriyhdisteet antavat kaksipiikkisen molekyyli-ionin (M ja M+2) piikit suhteessa 3:1.
- Orgaaniset monobromiyhdisteet antavat kaksipiikkisen molekyyli-ionin (M ja M+2) piikit suhteessa 1:1.
- Korkean resoluution massaspekttri antaa yhdisteen molekyylikaavan.