


**KÜTLE (MASS)
SPEKTROMETRİSİ**


Dr. Ecz. Kayhan BOLELLİ

Aralık 2016



- 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.

2




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 ($M^{+\bullet}$) ile ifade edilir. Molekülden ayrılan tek bir elektronun kütlesi hesaba katılmayacak kadar küçüktür ve oluşan moleküler iyon, molekülün gerçek kütlesine eşittir.

$$M + e^- \longrightarrow M^{+\bullet} + 2e^-$$

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} + e^- \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} + 2e^-$$

radikal katyon

3




Madde moleküllerini bombardıman eden e^- 'lerin enerjisi artırılırsa, moleküler iyonun daha ileri parçalanmalara (fragmantasyona) 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.

$$M \xrightarrow{e^-} M^{+\bullet} \longrightarrow \begin{array}{l} M_1^{+\bullet} + M_2 \\ \downarrow \\ M_3^+ + M_4^{\bullet} \end{array} \text{ veya } \begin{array}{l} M_1^+ + M_2^{\bullet} \\ \downarrow \\ M_5^+ + M_6 \end{array}$$

moleküler iyon fragman fragman

4




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 bağlı bolluklarına göre grafiğe geçirilmesiyle **Kütle Spektrumu**'nu oluşturarak molekülün yapısını tayin etmektir.

5



Moleküler iyon piki ($M^{+\bullet}$), molekülün kütlesini verirken, farklı fonksiyonel grupların kendilerine özgü parçalanma özellikleri dikkate alınarak, çeşitli parçalanma sonucu oluşması muhtemel olan + yüklü katyon ya da radikal katyonların m/e değerleri hesaplanır ve kütle spektrumundaki piklerle uyumlu olup olmadıkları kontrol edilerek bileşiğin molekül yapısı kanıtlanmaya çalışılır.

6

Kütle Spektrometreleri

Yüklü iyonları ayırma şekillerine göre;

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

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

Kuadrupol kütle spektrometreleri

Manyetik alan yerine iyon demeti yoluna paralel yerleştirilmiş ve 0,1-0,3 m uzunluğunda dört silindirik çubuktan ibaret bir kuadrupol sistem kullanılır. Oluşan iyonlar arasında ancak belli bir m/e değerinde olanlar, sabit bir doğru akımda veya rf (radyo frekansı) geriliminde çubuklar arasından geçerek dedektöre ulaşırlar.

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

Uçuş zamanlı kütle spektrometreleri

İyonların ayrılması için değişik kütleli iyonların aynı gerilimle hızlandırıldıkları zaman, aynı sürede değişik hızlar kazanmaları özelliğinden yararlanılır. İyonlar, m/e değerlerine göre farklı sürelerde toplanarak kaydedilirler. Yüksek ayırmalı değildirler.

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

Tek odaklı kütle spektrometresi

5 kısımdan oluşur ;

- Analiz örneğinin verildiği kısım
- İyonlaştırma kaynağı ve hızlandırıcı
- Analiz tüpü
- İyon toplayıcı ve kuvvetlendirici
- Dedektör (Kaydedici)

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

Tek odaklı kütle spektrometresi

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

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^{-5} - 10^{-6} mmHg olacak şekilde ayarlandıktan sonra kızgın tungsten veya renyum filamentten oluşan 70 eV'luk enerjiye sahip e^- lar tarafından bombardımana uğratılır [**Elektron Çarpması, Electron Impact (EI) tekniği**]. Bombardıman sonucu gaz halindeki moleküllerden bir 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.

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

Elektron bombardmanı ile oluşan **pozitif** iyonlar, hızlandırıcıları geçerek son hızlarına ulaşırlar. Böylece pozitif yüklü iyonlar büyük bir hızla m/e değerlerine göre spektrometrenin analizör kısmına ulaşırlar.

3) Analiz Tüpü: İçi boşaltılmış ve yarım daire şeklinde kıvrılmış metal bir tüp olup, içindeki basınç 10^{-7} - 10^{-8} mmHg'dir. Hızlandırıcıyı geçen **pozitif** iyonları kütle farklarına göre ayırmak için kuvvetli bir manyetik alanda saptırmak gerekir. İyonlar manyetik alana girdiğinde alana dik dairesel bir yol 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 kütleye sahip iyonlar aynı yolu izleyeceğine göre, spektrumda aynı yerde kaydedilirler.

m= kütle
e= yük
H= Manyetik alan şiddeti
r= Dairesel yolun yarıçapı
V= Hızlandırıcı potansiyeli

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

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.

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 bağıllı bolluklarının grafiğe geçirilmiş halidir.

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, bağıllı bolluğu en fazla olan parçaya aittir ve **temel pik** (base peak) olarak adlandırılır. Temel pikin değeri % 100 kabul edilip diğer piklerin bağıllı bollukları buna göre saptanır.

Moleküler iyon

- Moleküler iyonun kütlesi**, molekülü oluşturan elementlerin bağıllı bolluğu en yüksek izotoplarının kütlelerine göre hesaplanmış olan **molekül kütlesine eşittir**. Moleküler iyon, iyonlaşma enerjisi en düşük olan iyonudur.
- Moleküler iyon pikinin yanı sıra izotop pikleri de görülebilir.
- Moleküler iyonun kararlılığı, molekül iyon pikinin bağıllı 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.

 K93


Bazı durumlarda moleküler iyon piki ya çok küçük, ya da hiç yoktur.

Örneğin; alkollerin moleküler iyon piki ya çok küçük, ya da hiç yoktur. Ancak molekülden bir mol su çıkmış şekline ait olan pik çok daha baskındır.

Diğer bir yöntem ise alkol türevinin **asetat esterleri** hazırlanarak molekülden asetik asit çıkmış 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.

19

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU


 K93

Bazı Elementlerin İzotop Kütleleri ve Doğadaki 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 |
| Flor | ^{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 |

20

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU


 K93

Çözümlü Soru 1:

CH_4 bileşiğinin 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?

21

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

 K93

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


CH_4 Molekül Kütleleri = $(1 \times 12,0000) + (4 \times 1,0078) = 16,0312$

CH_4 için Moleküler İyon (M^+)'un kütleleri = 16,0312

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

22

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

 K93

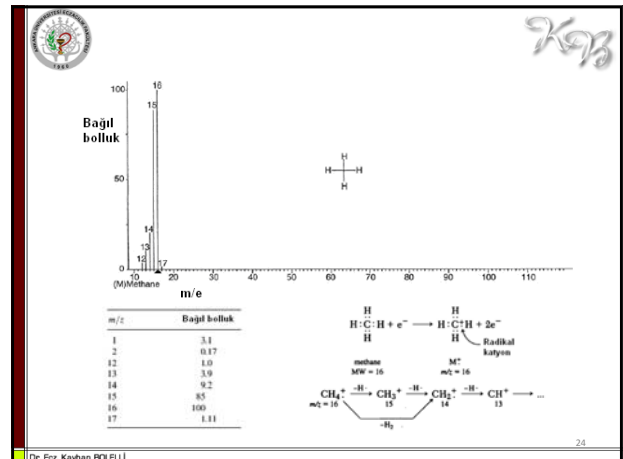
CH_4 için bağlı bolluğu düşük olan ^{13}C ve ^2H izotoplarından kaynaklanan $M+1$ piki gözlenir. Bu pikin M^+ pikine göre yüzdesi aşağıdaki gibi hesaplanır.

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

$\%M+1 = (1,08 \times 1) + (0,016 \times 4) = 1,14$

23

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU



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.

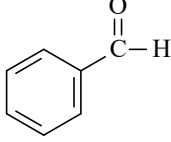
Moleküler iyonların bağıl bollukları her zaman çok yüksek olmaz. Bu durumda bağıl bolluğu çok düşük olan izotoplardan kaynaklanan M+1 ve/veya M+2 piklerinin gözlenmesi de mümkün olmaz.

Cl ve/veya Br içeren moleküllerde, atomların farklı izotoplarından kaynaklanan piklerin bağıl bollukları, moleküler iyon piki ile karşılaştırılabilecek orandadır ve kütle spektrumu değerlendirilirken dikkate alınmalıdır.

Dr. Ecz. Kayhan BÖLÜLİ

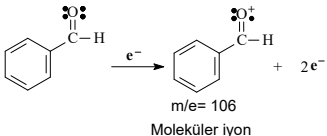
Çözümlü Soru 2:

Benzaldehit'in kütle spektrumunda moleküler iyon piki hangi m/e değerinde gözlenir? Moleküler iyonun formülü nasıl gösterilebilir?

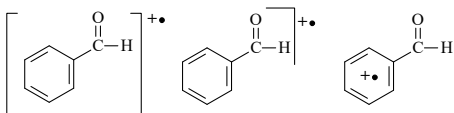


Dr. Ecz. Kayhan BÖLÜLİ

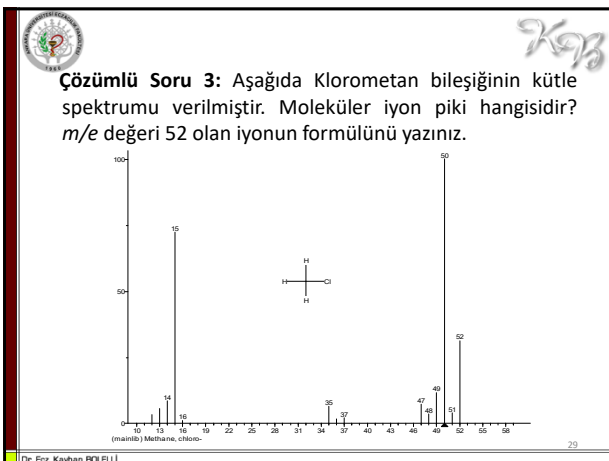
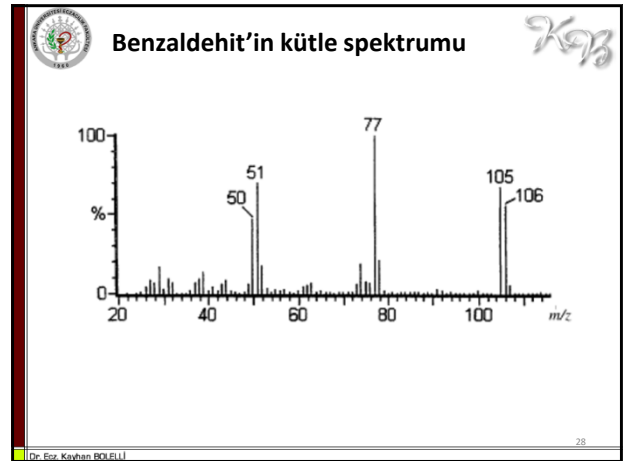
Molekülün kapalı formülü= C₇H₆O₁
Molekül Kütle= (7.12)+(6.1)+(1.16)=106
Moleküler iyon için $m/e=106$



Moleküler iyonun farklı gösterimleri



Dr. Ecz. Kayhan BÖLÜLİ



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

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

Bu durumda Moleküler iyon pikinin kütle de 50'dir.

Bir bileşikte 1 adet Cl atomu varsa moleküler iyon pikinin yanı sıra M+2 de [CH₃-³⁷Cl]⁺ iyonuna ait, bağıl bolluğu moleküler iyon pikinin 3'te 1'i kadar olan (çünkü ³⁵Cl'in bağıl bolluğu, ³⁷Cl'in yaklaşık üç katıdır) bir pik gözlenir.

Dr. Ecz. Kayhan BÖLÜLİ

793

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 sayısıdır.

Bir adet klor varsa $a=3$, $b=1$, $n=1$ ve piklerin bağıl bolluğu 3:1 oranında yani M piki üç birim ise M+2 piki bir birimdir.

İki adet klor varsa $(a+b)^2=a^2+2ab+b^2$ denklemine $(3+1)^2$ 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.

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

793

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 taktirde dedektörde ne (a) ne de (b) iyonu tesbit edilecek; bunun yerine şiddeti çok az ve yaygın bir pik yani **metastabl pik** gözlenecektir.

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

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.

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

793

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.

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

793

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 \curvearrowright olta biçimindeki ok kullanılır.

$$\text{A}-\text{B} \longrightarrow \text{A}^\bullet + \text{B}^\bullet$$

Radikal Radikal

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

793

Heterolitik Bölünme:

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

$$\text{A}-\text{B} \longrightarrow \text{A}^\oplus + \text{B}^\ominus$$

Katyon Anyon

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

793

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

$$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^\oplus \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2^\oplus + \text{H}^\bullet$$

Moleküler iyon Katyon Radikal

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

$$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2^\oplus \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2^\oplus + \text{:CH}_2$$

Katyon Katyon Karben

$$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2^\oplus \longrightarrow \text{CH}_3^\oplus + \text{CH}_2=\text{CH}_2$$

Katyon Katyon Nötral molekül

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

K93

- 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.

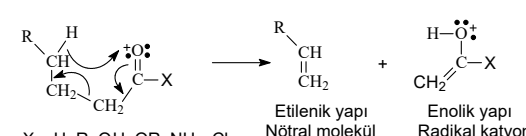
37

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

K93

McLafferty Çevrilmesi

Bu çevrilmenin olabilmesi için ikili ya da üçlü bağ ve bu bağa göre gama (γ) pozisyonundaki karbona bağlı bir H süstitüentinin bulunması gerekir.



X = H, R, OH, OR, NH₂, Cl

Etilenik yapı
Nötral moleköl

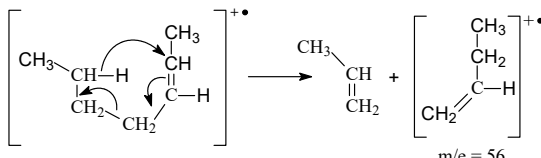
Enolik yapı
Radikal kasyon

38

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

K93

Mc Lafferty çevrilmesi, alken ve alkinlerde de gözlenebilir.



$m/e = 56$

39

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

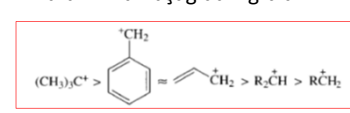
K93

ÇEŞİTLİ FONKSİYONEL GRUPLARIN PARÇALANMALARI

Kütle spektrometrisinde oluşan parçalanma ürünleri ve bağlı bollukları karbokasyon kararlılıkları göz önüne alınarak belirlenir.

Hidrokarbonlar

Hidrokarbonlardaki parçalanmalar sonucu oluşan kasyonların kararlılıkları aşağıdaki gibidir.



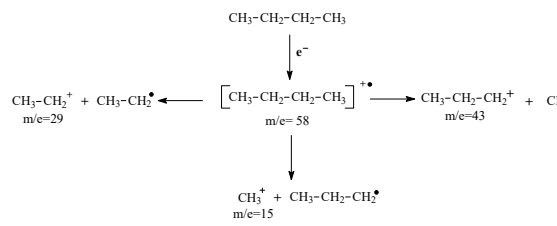
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+ > \text{C}_6\text{H}_5^+ > \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+ > \text{R}_2\text{CH}^+ > \text{RCH}_2^+$

40

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

K93

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



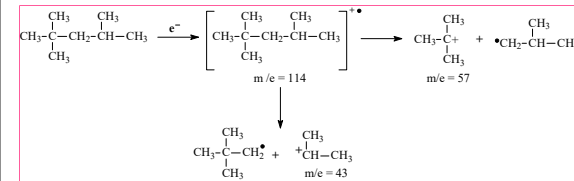
$m/e=29$ $m/e=58$ $m/e=43$ $m/e=15$

41

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

K93

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

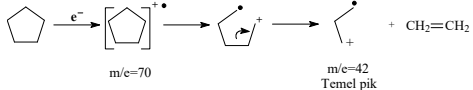


$m/e=114$ $m/e=57$ $m/e=43$

42

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

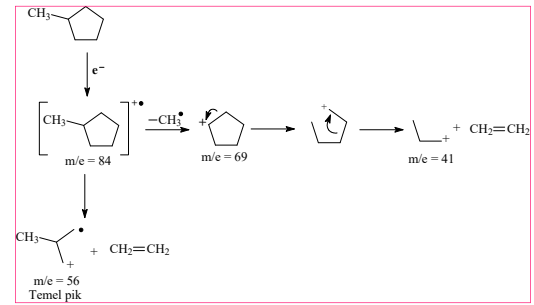
Sikloalkanlarda en önemli parçalanma ürünü, molekülden bir eten grubunun ayrılması ile kalan radikal katyondur ve temel pik bu iyonla aittir.



$m/e=70$ $m/e=42$
Temel pik

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

Metil siklopentan molekülünün kütle parçalanmaları



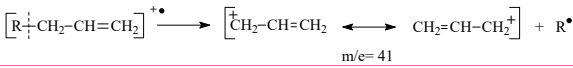
$m/e=84$ $m/e=69$ $m/e=41$
Temel pik

$m/e=56$ $m/e=56$
Temel pik

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

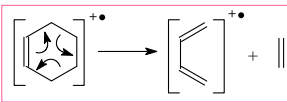
Alkenler

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



$m/e=41$

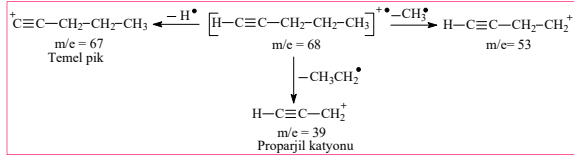
Sikloalkenlerin karakteristik parçalanması, Retro-Diels Alder reaksiyonu ile uyumlu olarak yürür.



Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

Alkinler

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



$m/e=67$ $m/e=68$ $m/e=53$
Temel pik

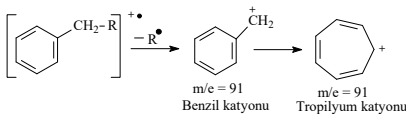
$m/e=39$
Propargil katyonu

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

Aromatik Yapılar

Alkil benzenlerde benzil kopma sonucu benzil karbokatyonu oluşur.

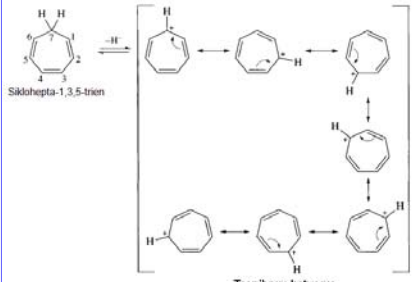
Daha sonra bu katyon çevrilme reaksiyonu ile **Tropilyum** iyonuna dönüşür. Kütle spektrumunda $m/e=91$ 'de gözlenen pik, benzil katyonuna değil, Tropilyum katyonuna ($C_7H_7^+$) aittir.



$m/e=91$ $m/e=91$
Benzil katyonu Tropilyum katyonu

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

Tropilyum katyonu, organik sentez yoluyla Siklohepta-1,3,5-trien molekülünden bir hidrür ayrılması ile oluşan aromatik bir yapıdır. Mezomer limit formülleri aşağıda gösterilmiştir.



Tropilyum katyonu

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

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

$m/e = 92$

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

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

$m/e = 105$
Metil süstitüe Tropilyum katyonu

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

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 süstitüentlerden ilk önce en büyük olanı alkil radikali olarak ayrılır.

Diğer alkil gruplarının ayrılması ile oluşan pikler de spektrumda gözlenebilir.

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

Primer alkollerde m/e değeri 31 olan **oksonyum katyonu** karakteristiktir.

$m/e = 31$

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

M-1, M-2, M-3

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

Moleküler iyonundan H_2O ayrılmasıyla oluşan M-18 piki de spektrum değerlendirilirken dikkate alınmalıdır.

$m/e = 100$ $m/e = 99$

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

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

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.

$m/z 94$ $m/z 94$ $m/z 66$ $m/z 65$
siklopentadien M-CO M-CHO

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

Eterler

Dialkileterlerde moleküler iyon oksijen üzerindeki serbest elektronlardan birinin kaybı ile oluşur. Moleküler iyon nötral molekülden 1 H⁺ transferi ile M+1 piki gözlenebilir.

$$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\ddot{\text{O}}\text{-CH}_3 + \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\ddot{\text{O}}\text{-CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{H}}{\underset{\text{M}+1}{\text{O}^+}}\text{-CH}_3 + \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-}\ddot{\text{O}}\text{-CH}_3$$

Oksijen atomuna komşu C-C bağı kopabilir.

$$\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\overset{+}{\text{O}}\text{-CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_2=\overset{+}{\text{O}}\text{-CH}_3 + \text{CH}_3\cdot$$

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

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

$$\text{H} \curvearrowright \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\overset{+}{\text{O}}\text{-CH}_3 \longrightarrow \text{H}-\overset{+}{\text{O}}\text{-CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$$

C-O bağının kopması ile heterolitik olarak yürüeyebilir.

$$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{+}{\text{O}}\text{-CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\ddot{\text{O}}\text{-} + \overset{+}{\text{C}}\text{H}_3$$

$$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{+}{\text{O}}\text{-CH}_3 \longrightarrow \ddot{\text{O}}\text{-CH}_3 + \text{CH}_3\text{-}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$$

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

Aldehit, Keton ve Esterler

α - bölünmesi

$$\text{HC}\equiv\overset{+}{\text{O}}\text{:} \xleftarrow{-\text{R}\cdot} \text{R}-\overset{\text{O}^+}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} \xrightarrow{-\text{H}\cdot} \text{R}-\overset{\text{O}^+}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_1 \xrightarrow{-\text{R}_1\cdot} \text{R}-\overset{\text{O}^+}{\parallel}{\text{C}}\equiv\text{O}$$

$$\text{R}_1\text{O}-\overset{+}{\text{C}}\equiv\text{O} \xleftarrow{-\text{R}\cdot} \text{R}-\overset{\text{O}^+}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}_1 \xrightarrow{-\text{R}_1\cdot} \text{R}-\overset{\text{O}^+}{\parallel}{\text{C}}\equiv\text{O}$$

$$\text{HC}\equiv\overset{+}{\text{O}}\text{:} \xleftarrow{-\dot{\text{C}}\text{H}_3} \text{CH}_3-\overset{\text{O}^+}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} \xrightarrow{-\text{H}\cdot} \text{CH}_3-\overset{\text{O}^+}{\parallel}{\text{C}}\equiv\text{O}$$

$m/e = 29$ $m/e = 44$ $m/e = 43$

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

β - Bölünmesi

$$\text{CH}_3-\overset{\text{O}^+}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow{-\text{CH}_3\cdot} \text{CH}_3-\overset{\text{O}^+}{\parallel}{\text{C}}=\text{CH}_2$$

McLafferty çevrilmesi

$$\text{R}-\overset{\text{O}^+}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{H} \longrightarrow \text{R}-\overset{\text{O}^+}{\parallel}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2 + \text{H}-\overset{\text{O}^+}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$$

$m/e = 44$

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

Karboksilik asitler

Alifatik düz zincirli karboksilli asitlerin spektrumunda McLafferty 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.

$$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{CH}_3\text{-CH}_2\cdot \longrightarrow \left[\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} \right]^{\cdot\cdot} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot + \text{HO}-\overset{\text{O}^+}{\parallel}{\text{C}}\equiv\text{O}$$

$$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} \xrightarrow{-\text{OH}\cdot} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{O}^+}{\parallel}{\text{C}}\equiv\text{O}$$

$m/e = 59$ $m/e = 88$ $m/e = 43$ $m/e = 71$

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

Amidler

$m/e = 44$ piki karakteristiktir ve rezonans kararlılığı vardır.

$$\text{R}-\overset{\text{O}^+}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 \xrightarrow{-\text{e}^-} \text{R}-\overset{\text{O}^+}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 \xrightarrow{-\text{R}\cdot} \left[\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 \longleftrightarrow \overset{\text{O}^+}{\parallel}{\text{C}}=\text{NH}_2 \right]$$

$m/e = 44$

Aminler

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

$$\text{R}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \xrightarrow{-\text{e}^-} \text{R}-\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{N}}\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_2=\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2 + \text{R}\cdot$$

$m/e = 30$

Dr. Ecz. Kayhan BOĞULU

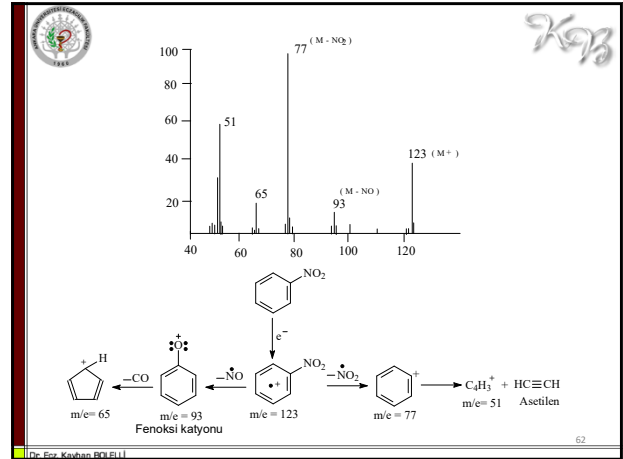
Nitro grubu ve fenil halkası

Alifatik nitro bileşiklerinde Moleküler iyon piki genellikle gözlenmez.

Alkil kationlarının verdiği pikler yanı sıra $m/e=46$ olan $^+NO_2$ ve $m/e=30$ olan ^+NO piki 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 kasyonu (M-30) elde edilir.

Dr. Ecz. Kayhan BÖLÜLÜ



İyonlaştırma teknikleri

\bar{e} bombardmanı ile (\bar{e} çarptırma 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} bombardmanına tabi tutulur. Örneğin, burada maddeden önce küçük moleküllü bir gaz olan metan iyonize olur ve CH_4^+ , CH_3^+ vb. yüklü parçacıklar oluşur.

$$CH_4 + e^- \longrightarrow CH_4^{+} + CH_3^{+} \text{ vb.}$$

$$CH_4^{+} + CH_4 \longrightarrow CH_5^{+} + CH_3^{+}$$

$$CH_3^{+} + CH_4 \longrightarrow C_2H_5^{+} + H_2$$

Dr. Ecz. Kayhan BÖLÜLÜ

Burada CH_5^+ , numune karşısında **Brønsted 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 spektrumda kolaylıkla gözlenir.

Diğer tekniklerle moleküler iyon piki vermeyen bazı karakterli, bünyesinde azot taşıyan bileşikler, CI ile kolaylıkla protonize olarak M+1 iyonlarını verirler.

2-karboxipipridin + CH_5^+ → M+1 moleküler iyon + CH_4

Dr. Ecz. Kayhan BÖLÜLÜ

Alan iyonizasyonu (Elektrik akımı ile – Field Ionization – FI)

Gaz haline geçmiş analiz örneği 10^8 Volt/cm gibi kuvvetli bir elektriksiz alan ile iyonize edilir. İyon kaynağında maddenin kalış süresi 10^{-12} sn kadardır.

Bu kaynakta oluşan moleküler iyonların iç enerjileri düşük olduğundan parçalanmaları az ve dolayısıyla bunlardan meydana gelen iyonların bağlı bolluğu da az ve moleküler iyon pikinin şiddeti fazladır.

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

Dr. Ecz. Kayhan BÖLÜLÜ

Alan desorpsiyonu (Field Desorption - FD)

Eğer numune çok az uçucu veya ısıya dayanıksız ise madde molekülleri anot tarafından (+) iyonlar haline dönüştürülür ve ortamdaki uzaklaştırılır. Bu yöntemle maddenin M^+ ve daha fazla olmak üzere M+1 iyonları elde edilir.

Laser desorpsiyonu (LD)

Hızlı atom bombardmanı (FAB)

Sekonder iyon kütle spektrometresi (SIMS)

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

Bu son dört teknik, molekül kütlesi 300-25000 olan polar bileşiklerin molekül kütlesinin bulunması için 1970'in sonlarından günümüze dek geliştirilmiştir.

Dr. Ecz. Kayhan BÖLÜLÜ

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.

ESI, atmosfer basıncında ve oda sıcaklığında gerçekleşmektedir. Bu yöntemin avantajı büyük ve ısı ile kolayca parçalanan maddelerin mol kütlelerinin belirlenebilmesidir.

ESI yöntemi özellikle sıvı kromatografi/kütle spektrometri (LC/MS)'si ile kullanılmaktadır.

Dr. Ecz. Kayhan BOLELLİ

Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometrisi (GC/MS)

Bir karışımdaki organik bileşikler gaz kromatografisi ile kolayca ayrıldıktan sonra tanınmaları mümkün olabilmektedir.

Gaz kromatografisi ile ayrılan nanogram miktarda bileşiklerin dahi kütle spektrumları alınabilmektedir.

Dr. Ecz. Kayhan BOLELLİ

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 solvanlarda çözüldükten sonra cihaza yerleştirilir. Numunedeki her bir maddenin yüksek basınçlı sıvı kromatografi kısmında ayrılarak kütle spektrometrisi bölümüne gelir ve her bir maddenin ayrı ayrı kütle spektrumu elde edilerek analiz gerçekleştirilir.

Pek çok modern kütle spektrometrede bilgisayar destekli tarama kütüphaneleri vardır. Bilgisayarda yüklü spektrumlar, numunenin kütle spektrumu ile karşılaştırılarak teşhis amacıyla kullanılabilirler.

Dr. Ecz. Kayhan BOLELLİ

Bazı Moleküllerin ve İlaç Etken Maddelerinin Kütle Spektrumları

Dr. Ecz. Kayhan BOLELLİ

Hekzan

CH3(CH2)4CH3 \xrightarrow{EI} $[CH_3(CH_2)_4CH_3]^{+}$

$[CH_3(CH_2)_4CH_3]^{+} \rightarrow [CH_3(CH_2)_3CH_2]^{+} + CH_3$

$[CH_3(CH_2)_3CH_2]^{+} \rightarrow [CH_3(CH_2)_2CH_2]^{+} + CH_2CH_3$

$[CH_3(CH_2)_2CH_2]^{+} \rightarrow [CH_3CH_2]^{+} + CH_2CH_2CH_3$

$[CH_3CH_2]^{+} \rightarrow CH_3 + CH_2$

$[CH_3]^{+} \rightarrow CH_3$

$[CH_3(CH_2)_4CH_3]^{+} \rightarrow [CH_3(CH_2)_3CH_2]^{+} + CH_3$

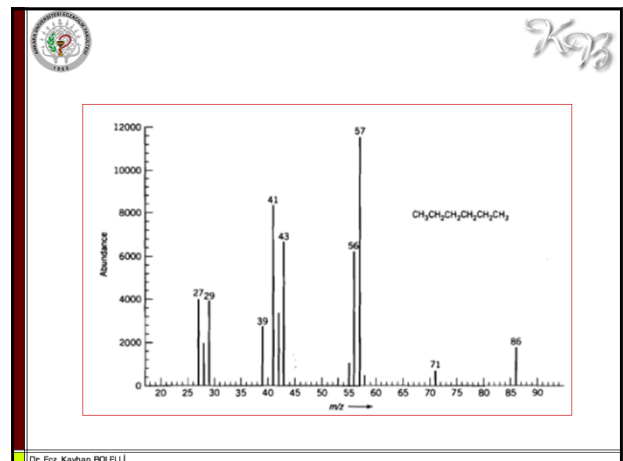
$[CH_3(CH_2)_3CH_2]^{+} \rightarrow [CH_3(CH_2)_2CH_2]^{+} + CH_2CH_3$

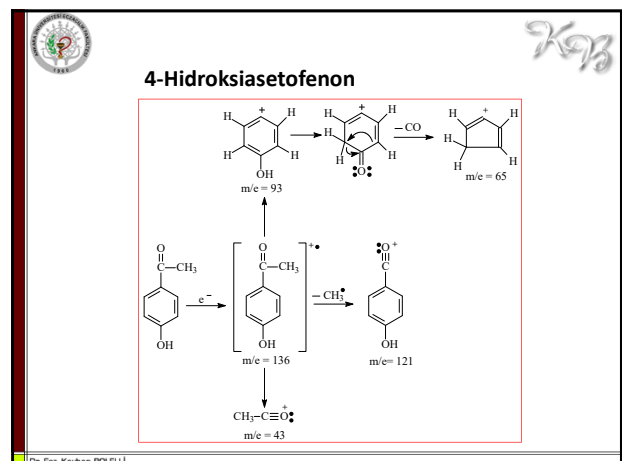
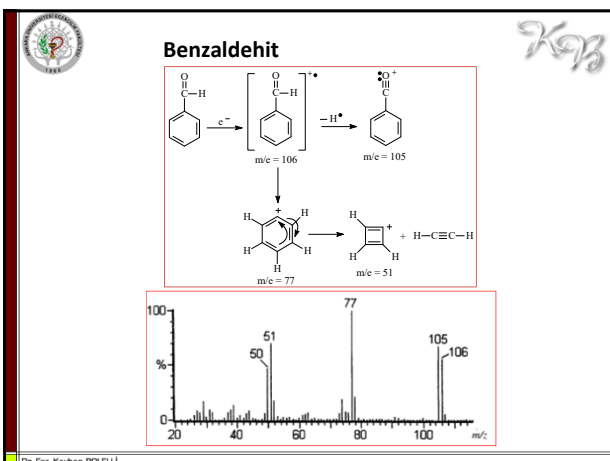
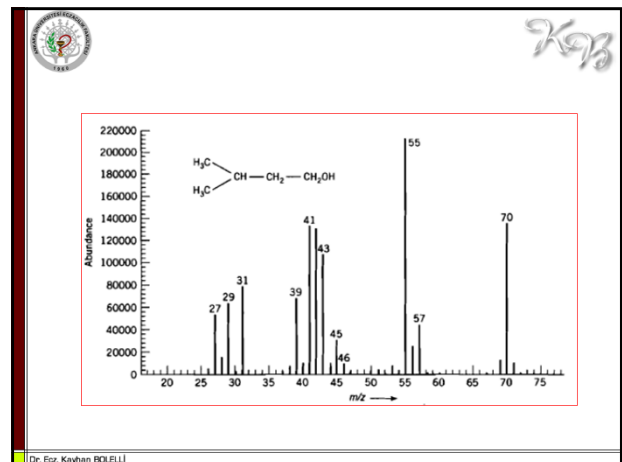
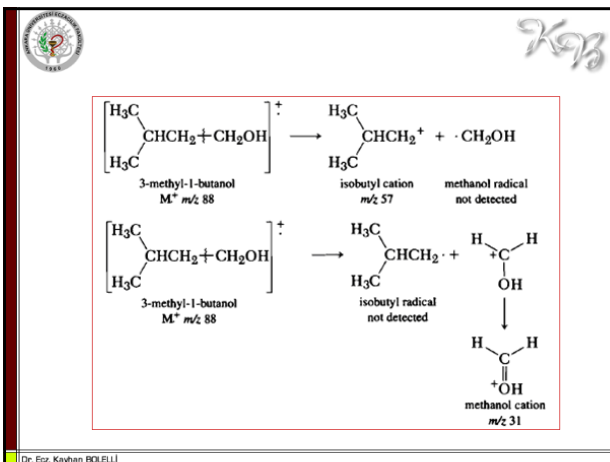
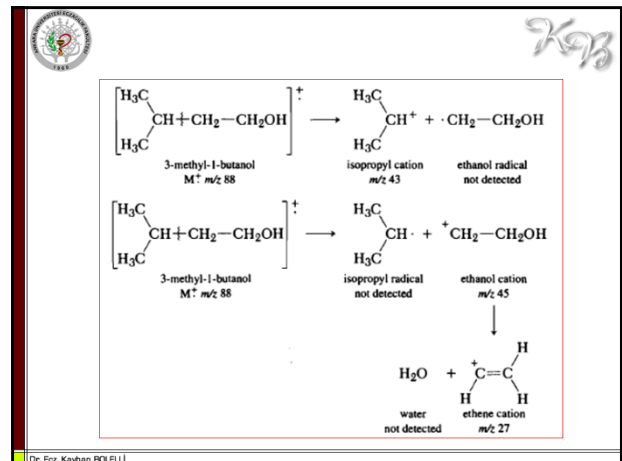
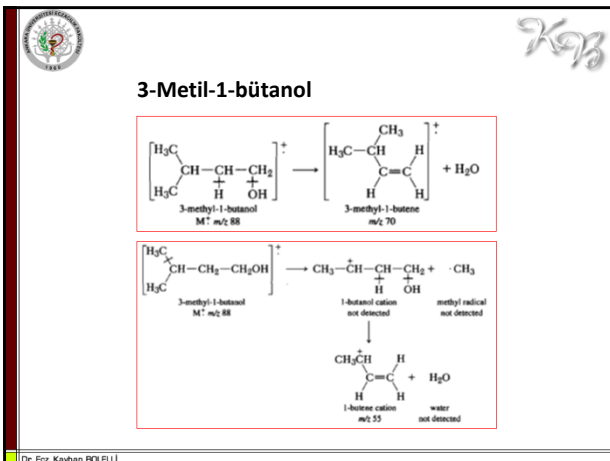
$[CH_3(CH_2)_2CH_2]^{+} \rightarrow [CH_3CH_2]^{+} + CH_2CH_2CH_3$

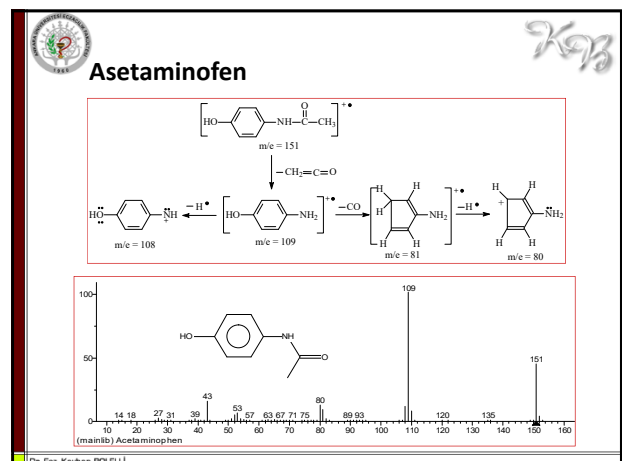
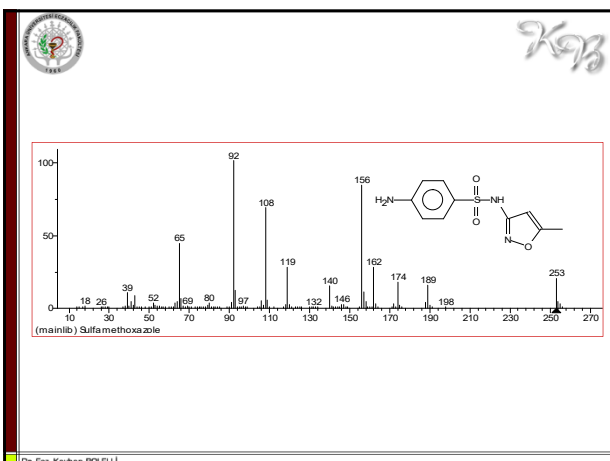
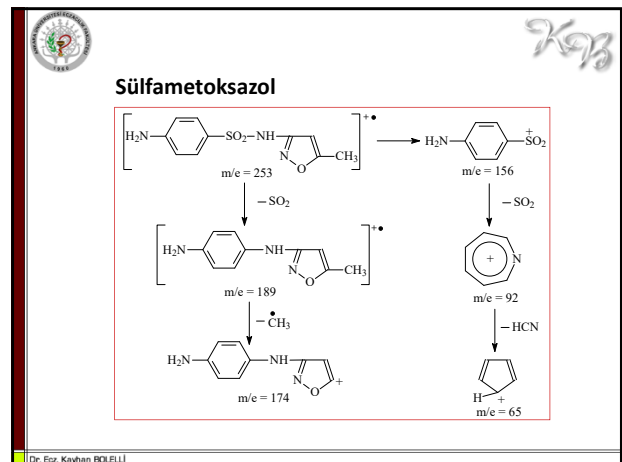
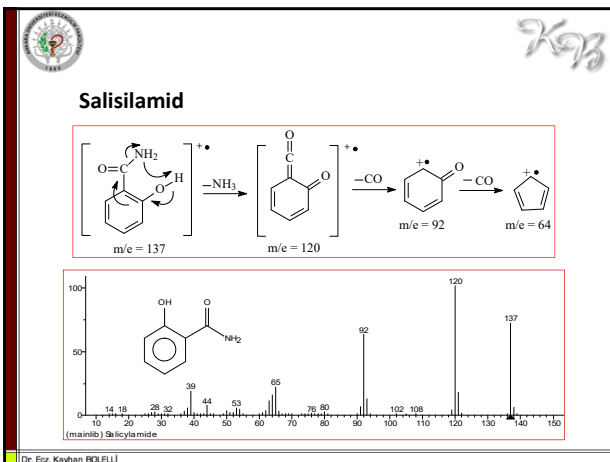
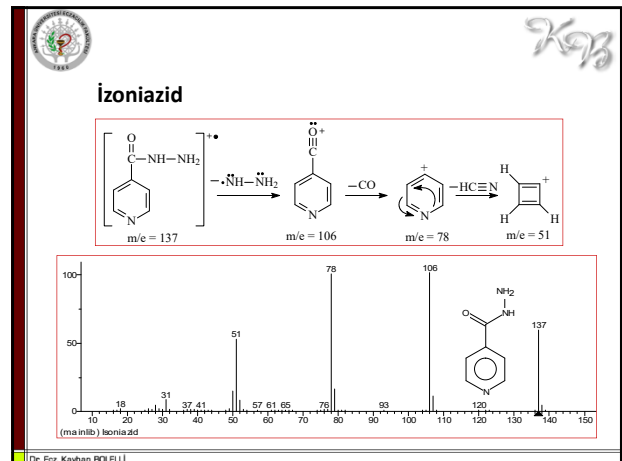
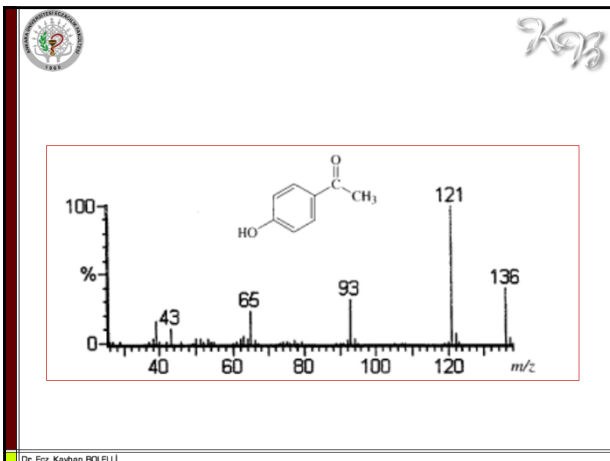
$[CH_3CH_2]^{+} \rightarrow CH_3 + CH_2$

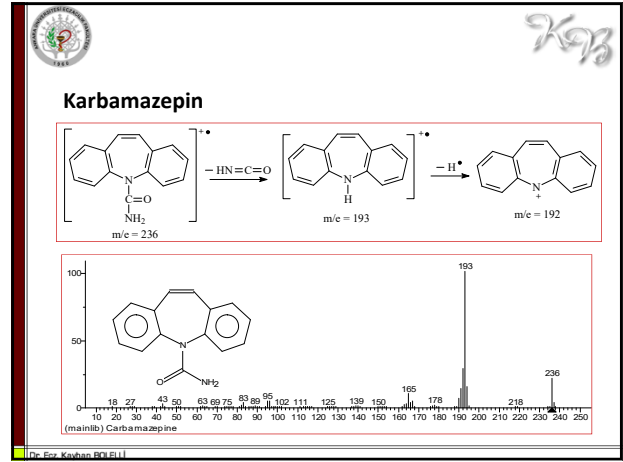
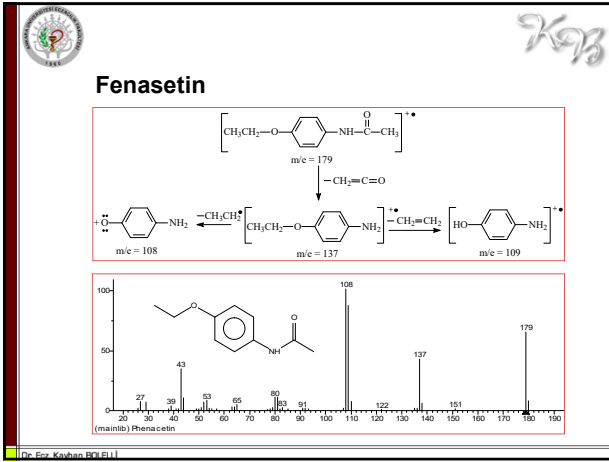
$[CH_3]^{+} \rightarrow CH_3$

Dr. Ecz. Kayhan BOLELLİ









ANKARA ÜNİVERSİTESİ/ ECZACILIK FAKÜLTESİ
1960

Elementel Analiz

Dr. Ecz. Kayhan BOLELLİ

Dr. Ecz. Kayhan BOLELLİ

ELEMENTEL ANALİZ

1772-1777 Lavoisier

Lavoisier çeşitli bileşiklerin yanma ürünlerini incelemiş ve yanmış bir maddede hangi elementlerin olduğunu ortaya çıkarabilmiştir. Örneğin, metanın yanması ile karbondioksit ve su oluşmaktadır ve dolayısı ile metan, karbon ve hidrojen oluşmaktadır.

$$\text{metan} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

Dr. Ecz. Kayhan BOLELLİ

1831 yılında Justus von Liebig, Lavoisier'in metodunu geliştirmiş böylece ilk kez organik bileşiklerin kesin ampirik formüllerinin tanımlanabilmesi mümkün olmuştur. Numuneden bir miktar tartılır ve kırmızı-sıcak bakır oksit varlığında yakılır.

$$\text{C}_{10}\text{H}_{14} + 27 \text{CuO} \xrightarrow{900^\circ\text{C}} 10 \text{CO}_2 + 7 \text{H}_2\text{O} + 27 \text{Cu}$$

$$\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 6 \text{CuO} \xrightarrow{900^\circ\text{C}} 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{Cu}$$

$$2 \text{Cu} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{CuO}$$

Dr. Ecz. Kayhan BOLELLİ

Yakma sonucu oluşan H_2O ve CO_2 miktarları belirlenir ve numunedeki hidrojen ve karbon yüzdeleri hesaplanır.


$$\text{Numunedeki H miktarı} = \text{H}_2\text{O un ağırlığı} \times \frac{2.016}{18.016}$$

$$\text{Numunedeki C miktarı} = \text{CO}_2 \text{ in ağırlığı} \times \frac{12.01}{44.01}$$

$$\text{Numunedeki \% H} = \frac{\text{numunedeki H miktarı}}{\text{numunenin ağırlığı}} \times 100$$

$$\text{Numunedeki \% C} = \frac{\text{numunedeki C miktarı}}{\text{numunenin ağırlığı}} \times 100$$

Dr. Ecz. Kayhan BOLELLİ

 *KQB*

Örnek: C, H ve O'dan oluştuğu bilinen 0,550 g numune elementel analiz yöntemi ile CuO varlığında oksijen gazı ile yakılmış ve bu işlem sonucunda 0,660 g H₂O ve 1,037 g CO₂ elde edilmiştir. Numunenin karbon ve hidrojen miktarları hesaplanır.


18,016 g H₂O da 2,016 g H varsa
0,660 g H₂O da x g H vardır.

X = 0,074 g H vardır.

44,01 g CO₂ de 12,01 g C varsa
1,037 g CO₂ de x g C vardır.

X = 0,283 g C vardır.

Dr. Ecz. Kayhan BÖLÜLİ 91

 *KQB*

Numunedeki H ve C %'leri hesaplanır.


0,55 g numunedeki 0,074 g H varsa
100'de x H vardır.

X = 13,44 Yani numune için % H = 13,44

0,55 g numunedeki 0,283 g C varsa
100'de x C vardır.

X = 51,47 Yani numune için % C = 51,47

Dr. Ecz. Kayhan BÖLÜLİ 92

 *KQB*

Karbon ve hidrojen yüzdelerinin toplamı sadece % 64,91 olduğu için numunenin % 35,09 oksijen içerdiği varsayılır. Daha sonra, atomların oranını bulabilmek için her bir elementin yüzde miktarı atom ağırlığına bölünür.


$$C = \frac{\% 51,47}{12,01} = 4,29$$

$$H = \frac{\% 13,44}{1,008} = 13,33$$

$$O = \frac{\% 35,09}{16,00} = 2,19$$


Numunedeki elementlerin atomik oranları C = 4,29, H = 13,33 ve O = 2,19 dur. Bu değerler içerisinde en küçük olan 2,19'a tüm değerler bölünecek olursa C = 1,95, H = 6,1 ve O = 1 olacaktır. Bu oranlar da yuvarlandığı zaman C₂H₆O ampirik formülü elde edilir.

Dr. Ecz. Kayhan BÖLÜLİ 93

 *KQB*

Bu analiz sadece atomik oranları verdiği unutulmamalıdır. Moleküler formülü belirleyebilmek için molekül ağırlığının bilinmesi de gereklidir (Yapısını bilmediğimiz ancak saflığından emin olduğumuz numunenin molekül ağırlığı **kütle spektrometresi** ile tayin edilebilir). Bu örnekte valans kuralları nedeni ile C₂H₆O formülünün katları düşünülemez. Çünkü karbon 4 valansa sahip olduğu için n sayıdaki karbon 2n+2 den fazla hidrojen taşıyamaz. C₄H₁₂O₂ gibi bir formül mümkün değildir. Bu madde etil alkol olabilir (CH₃CH₂OH).

Dr. Ecz. Kayhan BÖLÜLİ 94

 *KQB*

Örnek: Elementel analiz cihazı ile yapılan tayin sonucu elde edilen % C, H, O ve N miktarları aşağıda yer almaktadır. Bu bileşiğin molekül ağırlığı 414 olarak tayin edildiğine göre bileşiğin ampirik ve kapalı formülünü hesaplayınız.

C = 69,56; H = 4,35; O = 19,33; N = 6,76

Yanıt:

$$C = 69,56 / 12 = 5,79 / 0,48 = 12$$


$$H = 4,35 / 1 = 4,35 / 0,48 = 9$$

$$O = 19,33 / 16 = 1,208 / 0,48 = 2,5$$

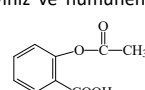
$$N = 6,76 / 14 = 0,48 / 0,48 = 1$$

C₁₂H₉O_{2,5}N Ampirik formül
C₂₄H₁₈O₅N₂ Gerçek formül

Dr. Ecz. Kayhan BÖLÜLİ 95

 *KQB*

Örnek: Bir aspirin numunesi için yapılan analiz sonucunda % C : 60,02 % H : 4,51 % O : 35,72 olarak bulunmuştur. Aspirin için bu atomların yüzdesini hesaplayıp, analiz sonuçları ile uygunluğunu kıyaslayınız ve numunenin saflığı hakkında yorum yapınız.



| | | | | | |
|---------------|--------------|---------------|-------------|--------------|-----------|
| 180 | 9 x 12 = 108 | 180 | 4 x 16 = 64 | 180 | 1 x 8 = 8 |
| 100 | X | 100 | X | 100 | X |
| X = % 60,00 C | | X = % 35,55 O | | X = % 4,44 H | |

Analiz sonuçları ile teorik hesaplamalar arasındaki fark % 0,4'lük sınırı aşmadığı için numune saftır.

Dr. Ecz. Kayhan BÖLÜLİ 96