



Outils spectroscopiques - code: UE05

Cours - Master 1 - Chimie

Prof. N. BOUZEMI

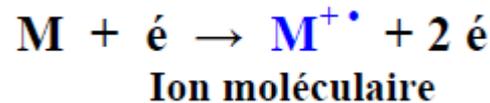
SPECTROMETRIE DE MASSE

Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse diffère de tous les autres types de spectroscopie, car elle n'est pas fondée sur les transitions entre différents états d'énergie. Le spectromètre de masse transforme les molécules en ions et les trie selon le rapport de la masse sur la charge (**m/z**). De plus, il évalue la quantité relative de chacun des ions présents. **Pas de rayonnement électromagnétique nécessaire, donc ce n'est plus une spectroscopie.**

Un petit échantillon de la substance est introduit dans une chambre à vide où il est vaporisé et bombardé avec des électrons hautement énergétiques. Ce bombardement d'électrons peut arracher un électron d'une molécule M et produire un **cation radicalaire appelé ion moléculaire M^{+•}** (parfois désigné comme ion parent).

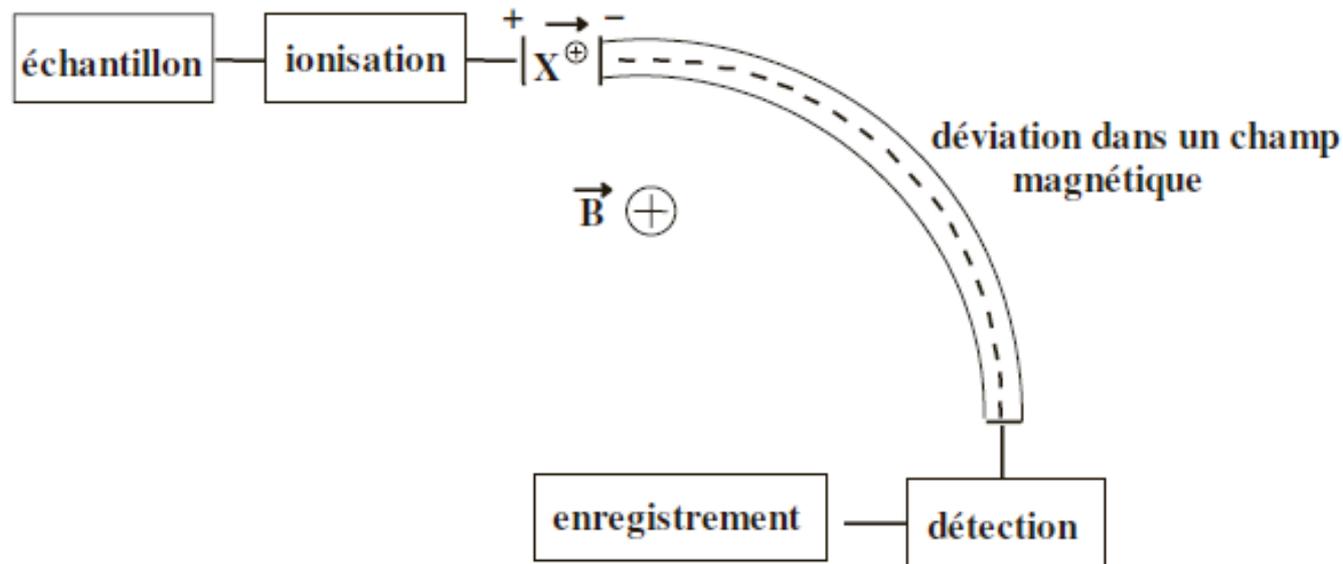
En spectrométrie de masse, l'**ion moléculaire ou ion parent est un cation radicalaire ayant la même masse que la molécule neutre, mais avec un électron en moins.**



Le méthanol, par exemple, forme un ion moléculaire de la manière suivante :



■ **Le principe** de cette méthode repose sur l'ionisation préalable de l'échantillon par **impact électronique (IE) c'est-à-dire par** bombardement d'électrons accélérés sur l'échantillon à analyser. L'énergie de l'ordre de **70 eV** étant supérieure au potentiel d'ionisation de la molécule on aura l'arrachement d'un électron et ionisation du composé :



ions, radicaux ou molécules neutres

- ② Accélération des **particules chargées** par un champ électrique
- ③ Déviation des particules chargées **positivement** par un champ magnétique:
déviation proportionnelle à masse/charge : m/z
- ④ Analyse : mesure de m/z de chaque fragment moléculaire

■ On a formation d'un radical cation qui peut lui-même se fragmenter en d'autres ions mono chargés appelés **ions fragments**.

■ Tous ces ions sont ensuite accélérés par un champ électrique (condensateur) puis déviés dans un champ magnétique. Il est connu que dans de telles conditions la particule chargée adopte un mouvement circulaire uniforme dont le rayon est proportionnel à $(m/z)^{1/2}$ où m est la masse de l'ion et z son nombre de charges.

■ La déviation est donc proportionnelle au rapport m/z et c'est la mesure de cette déviation qui permet d'accéder aux masses.

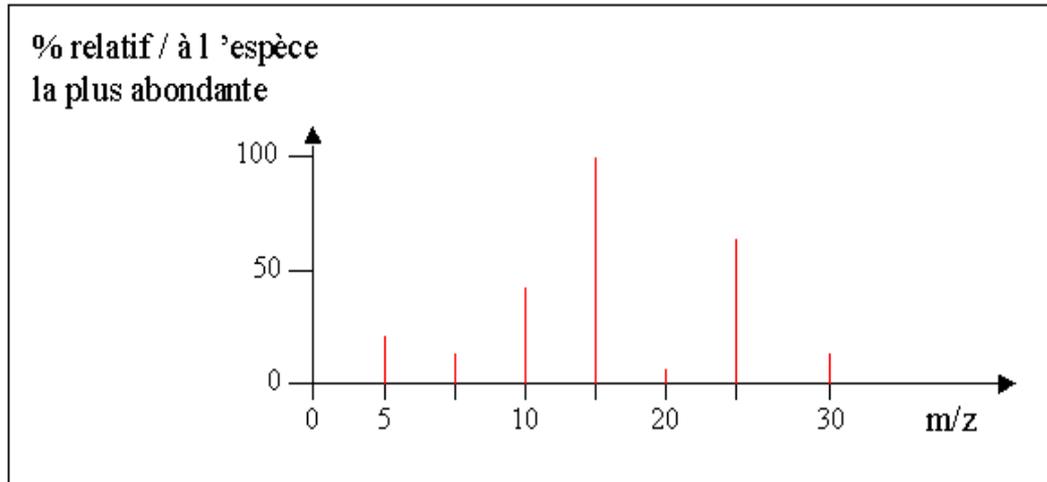
■ Détection : après séparation, les ions terminent leur course en venant frapper le capteur d'un détecteur dont le signal est proportionnel aux charges des ions reçus.

Spectre de masse.



Quelles informations obtenir d'un spectre de masse ?

Sur un spectre de masse classique on porte en abscisse les valeurs des rapports masse/charge (m/z) ($z = 1$ pour une entité mono chargée). Et en ordonnée les **abondances relatives des ions présents**.



- **abscisse** : m/z
(en impact électronique, z presque toujours égale à 1)
- **ordonnée** : intensité ↔ abondance relative des ions

**Intensité du pic le plus intense du spectre :
fixée arbitrairement à 100**

On observera en général tout d'abord **la masse M de l'ion moléculaire**. L'examen du spectre montre également des pics de moindre intensité de masse $M + 1$, $M + 2$... Ces résultats sont liés à la contribution des isotopes naturels des atomes composant la molécule à analyser présents en plus ou moins grande abondance.

Par exemple, le chlore est constitué d'un mélange des isotopes ^{35}Cl (75 %) et ^{37}Cl (25 %) ; le brome, d'un mélange 50:50 de ^{79}Br et de ^{81}Br . À un monochloroalcane correspondra donc deux signaux de l'ion parent, se distinguant par deux unités de masse et ayant un rapport d'intensité de 3:1. Les monobromoalcanes présentent aussi deux signaux à leur ion parent, différenciés par deux unités de masse, mais ayant un rapport d'intensité de 1:1. Ces signaux d'isotopes sont utiles pour renseigner sur la structure.

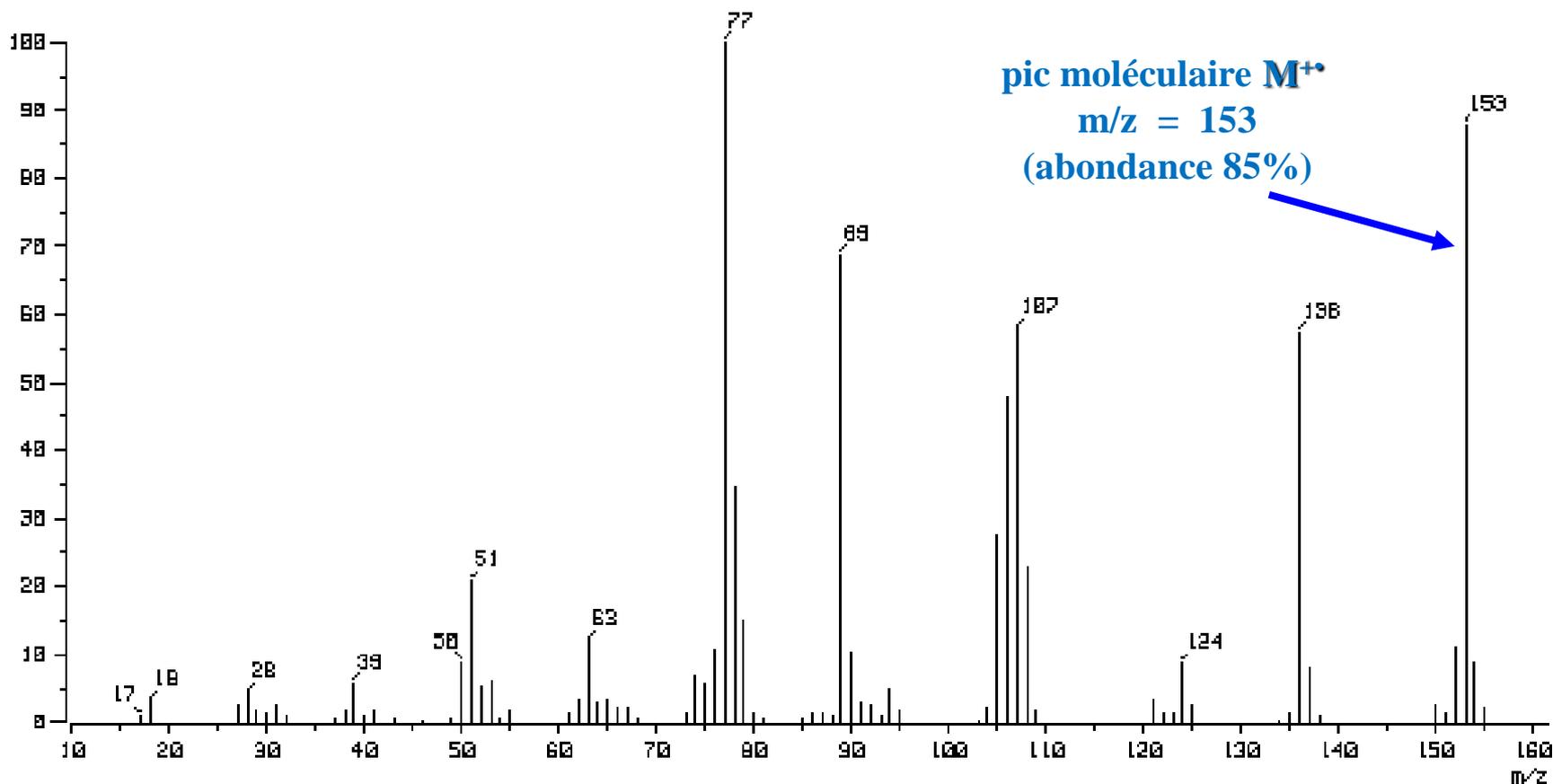
Un alcane présente un signal de M^+ à $m/z = 114$. Quelle est sa formule moléculaire ?
Quelle sera l'intensité relative des signaux 115/114 ?

Dans le spectre d'un bromoalcane, il y a deux signaux d'intensité égale pour l'ion parent à $m/z = 136$ et 138. Déduisez sa formule moléculaire.

Le pic moléculaire ou pic parent

- Le pic moléculaire ou pic apparenté est généralement **le plus lourd** ou, si présence de satellites isotopiques, presque le plus lourd.

Spectre de masse obtenu en EI de l'alcool p-nitrobenzylique (MM = 153)



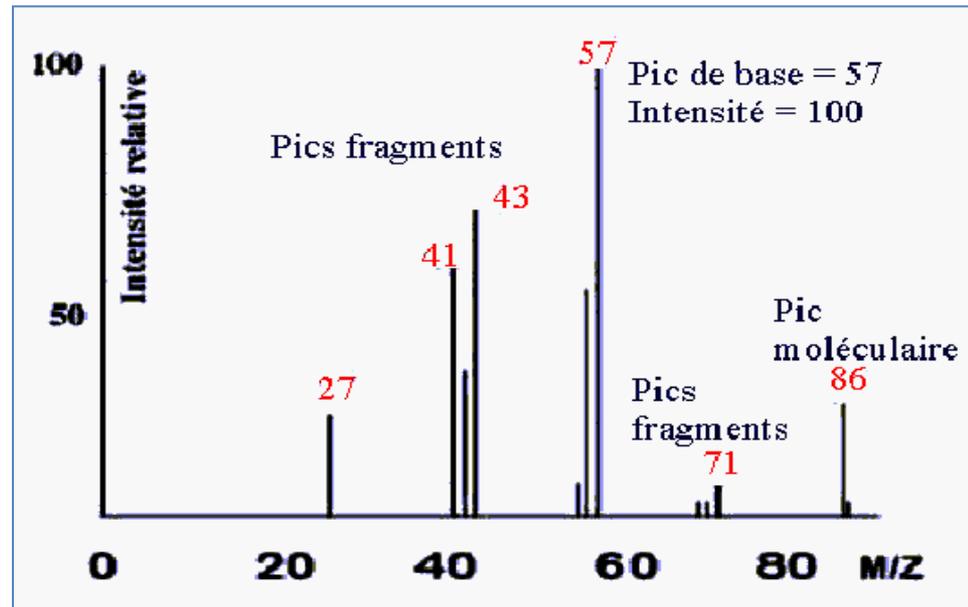
La deuxième information accessible par cette méthode est la **masse des ions fragments**. Les ions moléculaires se fragmentent et la connaissance des masses des ions résultants permet d'obtenir d'importantes informations structurales. Il arrive même que l'intensité des ions fragments soit plus importante que celle des ions moléculaires.

La fragmentation donne des pics de masse inférieure à M.

Le type de fragments, leur abondance, leur nombre, leur distribution est caractéristique de la molécule.

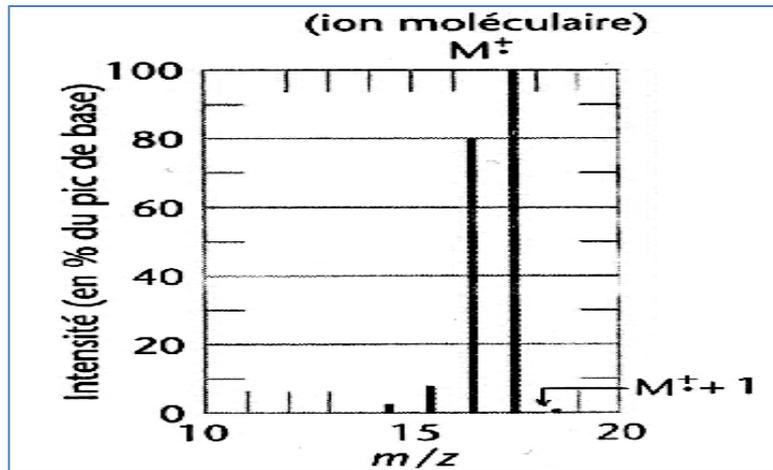
Le pic de base

Le pic de base sur lequel est normalisée l'intensité de tous les autres pics correspond à la formation du fragment le plus probable donc le plus facile à former lors de l'ionisation de la molécule.

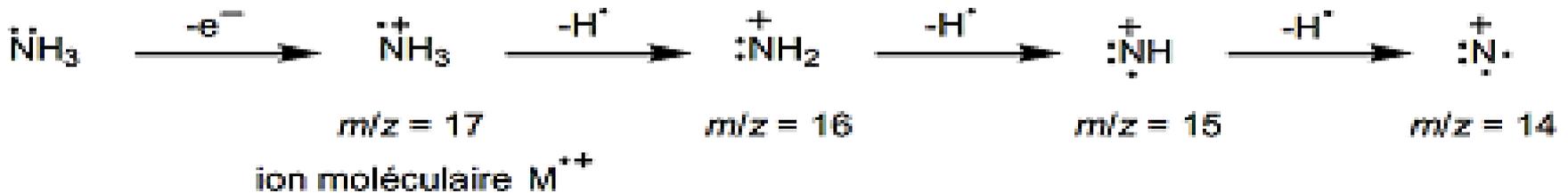


Les pics fragments

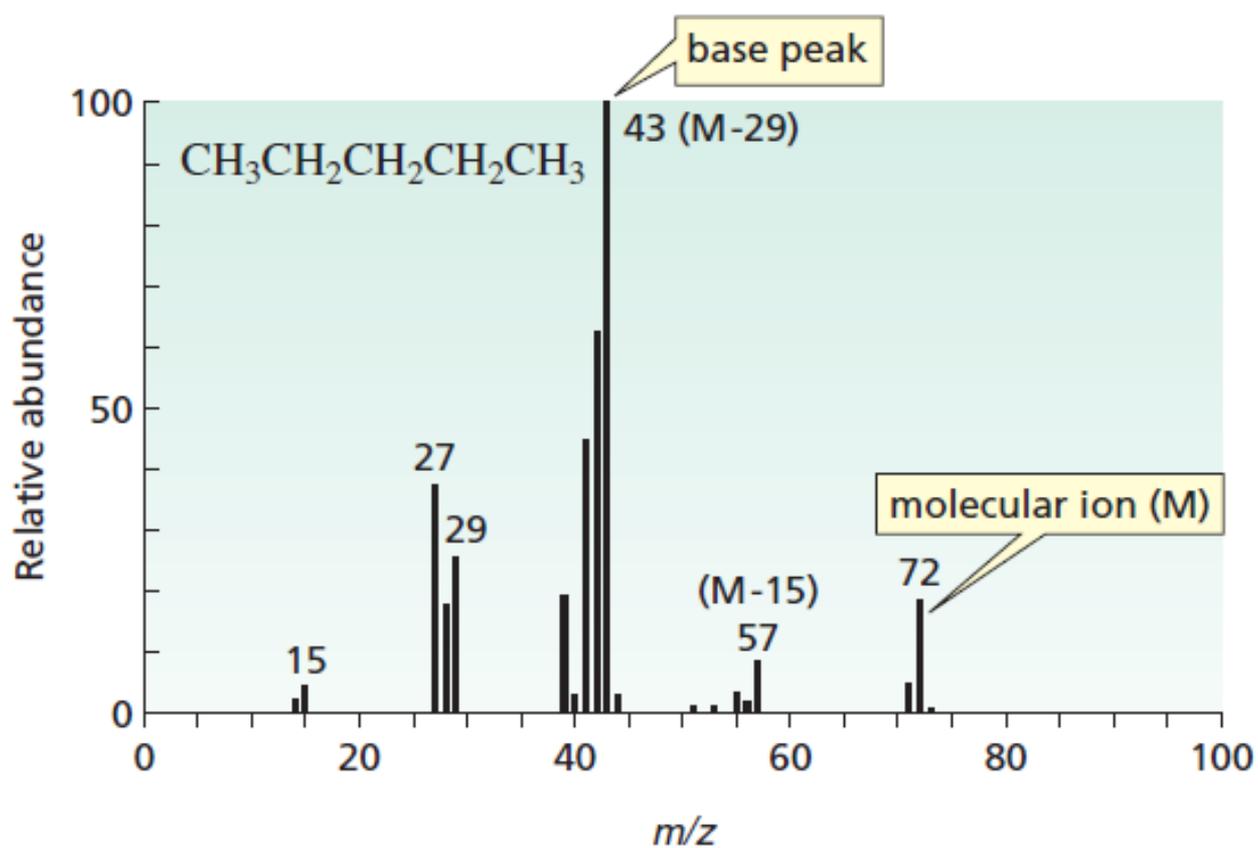
Exemple : Ammoniac



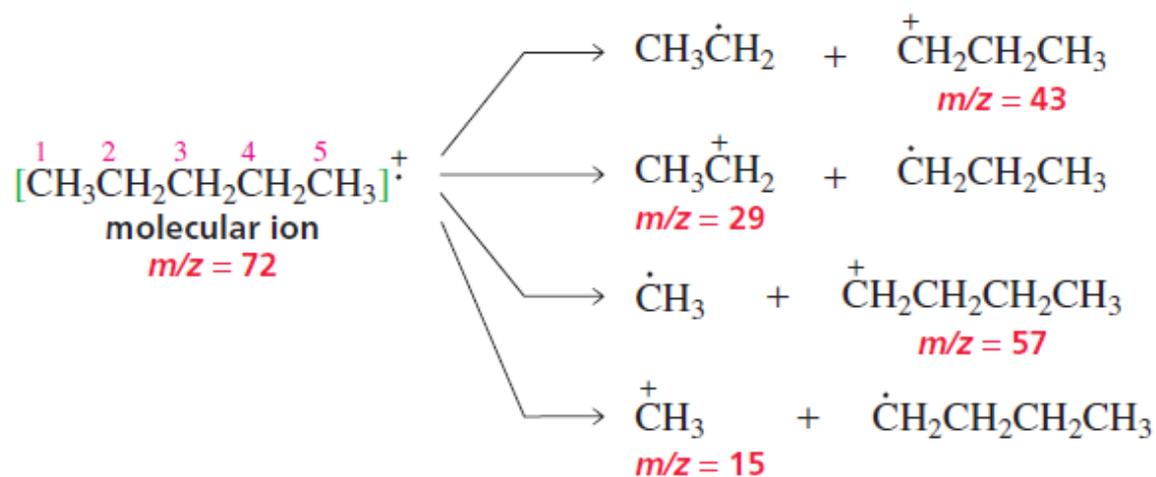
m/z	Intensité (en % du pic de base)
14	2,2
15	7,5
16	80
17	100,0 (pic de base)
18	0,4



- Pic moléculaire $m/z = 17$
- Pics $m/z = 14, 15$ et 16 : pics fragments
- Pic de base $m/z = 17$
 ⇒ ion moléculaire NH_3^+ · stable



m/z	Relative abundance
73	0.52
72	18.56
71	4.32
57	11.20
43	100.00
42	55.27
41	37.93
39	12.44
29	26.65
28	17.75
27	31.22
15	4.22
14	2.56



ANALYSE SPECTRALE

Selon deux étapes



① Exploitation de l'ion moléculaire : **masse moléculaire, parité, isotopes, masse exacte...**

② Exploitation des ions fragments : **détermination de la structure de la molécule.**

■ Masse moléculaire

➤ Masse de l'ion moléculaire = **somme des masses des isotopes les plus abondants** (^{12}C , ^1H , ^{16}O ,...) des éléments présents dans la molécule.

7	x	^{12}C	=	84
7	x	^1H	=	7
1	x	^{14}N	=	14
1	x	^{16}O	=	<u>16</u>
		M	=	121

- Benzamide $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$

Ion moléculaire M^+ $m/z = 121$

La spectrométrie de masse permet de déterminer la masse moléculaire d'une substance inconnue.

■ Parité de l'ion moléculaire

Règle de la parité

➤ Si le pic parent a une masse impaire

⇒ La molécule contient un **nombre impair d'éléments trivalents (N, P...)** : $C_xH_yO_zN_w$ ($w = 1, 3, 5...$)

➤ Exemple :

Benzamide C_7H_7NO $m/z = 121$

Nombre d'atomes d'azote : 1 (impair).

■ Amas isotopique

Élément	Isotope le plus abondant		Abondance naturelle relative des autres isotopes		
Carbone	^{12}C	100%	^{13}C	1.1%	
Hydrogène	1H	100%	2H	0.016%	
Azote	^{14}N	100%	^{15}N	0.38%	
Oxygène	^{16}O	100%	^{17}O	0.04%	^{18}O 0.20%
Fluor	^{19}F	100%			
Silicium	^{28}Si	100%	^{29}Si	5.10%	^{30}Si 3.35%
Phosphore	^{31}P	100%			
Soufre	^{32}S	100%	^{33}S	0.78%	^{34}S 4.40%
Chlore	^{35}Cl	100%			^{37}Cl 32.5%
Brome	^{79}Br	100%			^{81}Br 98.0%
Iode	^{127}I	100%			

Isotopes de faible abondance-Cas du carbone

Exemple : CH₄

☞ ¹³ C ¹ H ₄	m/z = 17	pic	M + 1
☞ ¹² C ² H ¹ H ₃	m/z = 17	pic	M + 1
☞ ¹³ C ² H ¹ H ₃	m/z = 18	pic	M + 2

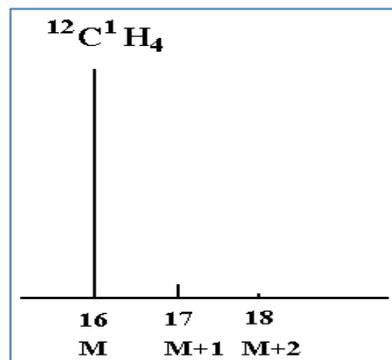
Ces différents pics = Amas isotopique

Les intensités relatives des pics de l'amas isotopique sont selon l'abondance naturelle des différents isotopes de l'élément.

Pic M+1 :

Élément	Isotope le plus abondant	Abondance naturelle relative des autres isotopes
Carbone	¹² C 100%	¹³ C 1.1%
Hydrogène	¹ H 100%	² H 0.016%

* ¹³C¹H₄ : Abondance isotopique du carbone 13 = 1,1% ⇒ intensité du pic M+1 ≈ 1,1% de celle du pic M (¹²C)



Nombre et intensités relatives des pics de l'amas isotopique

Relation $(a+b)^n$

a : abondance relative de l'isotope le plus léger.

b : abondance relative de l'isotope le plus lourd.

prise égale à l'unité

n : nombre d'atomes de l'élément considéré.

 Isotopes d'abondance considérable: Cas du chlore et du brome

➤ Si la molécule contient n halogènes, l'intensité des pics de l'amas isotopique est donnée par la relation $(a+b)^n$.

Exemple 1 : CH_3Br

^{79}Br : 100% ^{81}Br : 98%

$a=1$ $b=1$

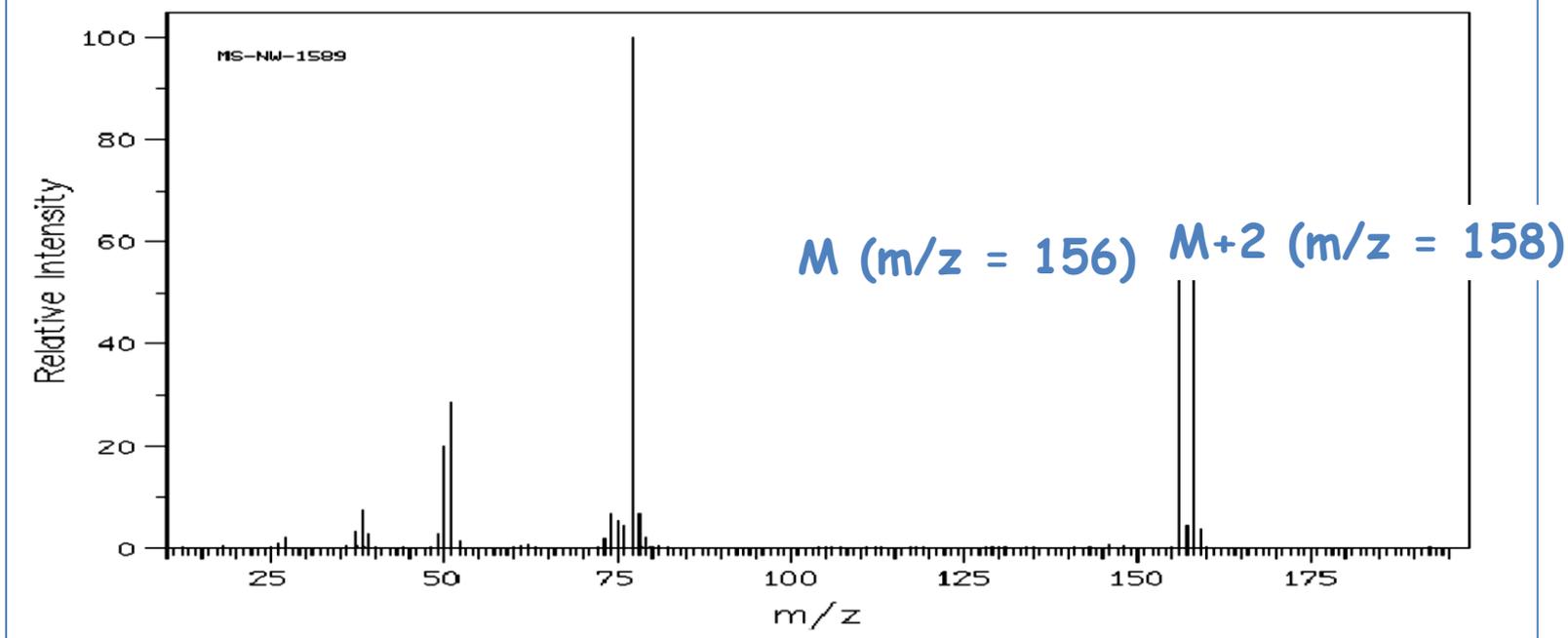
$(a+b)^1 = a + b$

$\begin{matrix} 1 & 1 \\ \text{M} & \text{M}+2 \end{matrix}$

Amas isotopique : 2 pics M et M+2 d'intensité relative 1:1

Élément	Isotope le plus abondant	Abondance naturelle relative des autres isotopes
Chlore	^{35}Cl 100%	^{37}Cl 32.5%
Brome	^{79}Br 100%	^{81}Br 98.0%

Spectre de masse du bromobenzène (impact électronique).



2 pics : 156 et 158

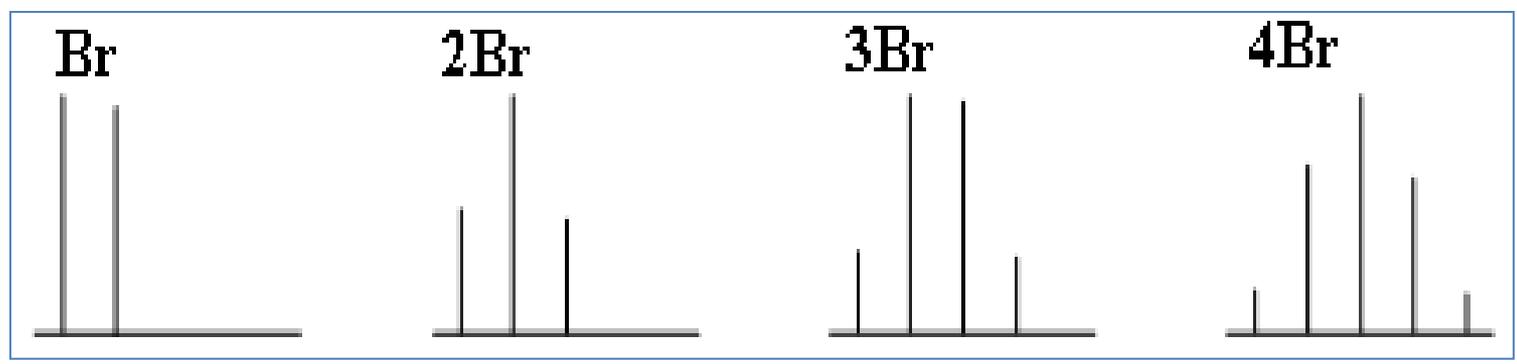
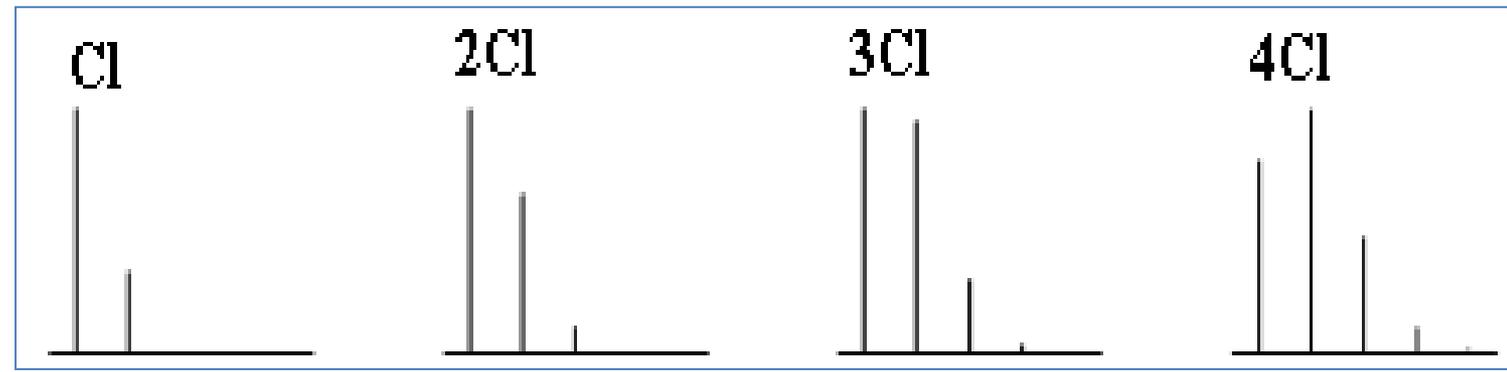
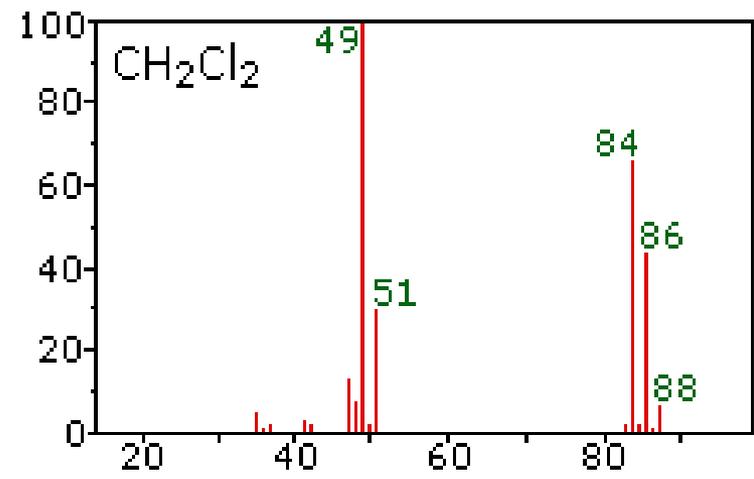
intensités presque égales car abondance naturelle relative des isotopes presque égales : ^{79}Br (100%) et ^{81}Br (98%)

➤ Exemple 2 : CH_2Cl_2
 $M = 84$

Élément	Isotope le plus abondant	Abondance naturelle relative des autres isotopes
Chlore	^{35}Cl 100%	^{37}Cl 32.5%
Brome	^{79}Br 100%	^{81}Br 98.0%

$^{35}\text{Cl} : 100\%$ $^{37}\text{Cl} : 32,5\%$
 $a = 3$ $b = 1$
 $(a+b)^2 = a^2 + 2ab + b^2$
 9 6 1
 M M+2 M+4

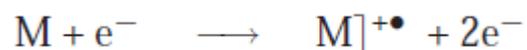
3 pics M, M+2 et M+4
 intensités relatives 9:6:1



Les fragmentations

La fragmentation par impact électronique, bien adaptée à l'étude des molécules organiques, résulte de l'instabilité de l'ion moléculaire initialement formé. La molécule M dont la masse est toujours paire (sauf s'il y a un nombre impair d'atomes d'azote), devient un radical-cation au nombre impair d'électrons, représenté par le symbole $M^{+\bullet}$.

Lorsqu'un ou plusieurs hétéroatomes sont présents, l'ionisation se porte de préférence sur un des doublets libres. À ce stade la molécule M n'est pas encore fragmentée :



Le radical-cation va généralement se fragmenter. Or dans l'appareil ce n'est pas une seule molécule M qui a été introduite mais des milliards, si bien que le spectre montrera toutes les possibilités de coupures avec un facteur d'intensité qui traduira la probabilité de chacune d'elles.

Plusieurs facteurs favorisent les processus de fragmentation de $M^{+\bullet}$.

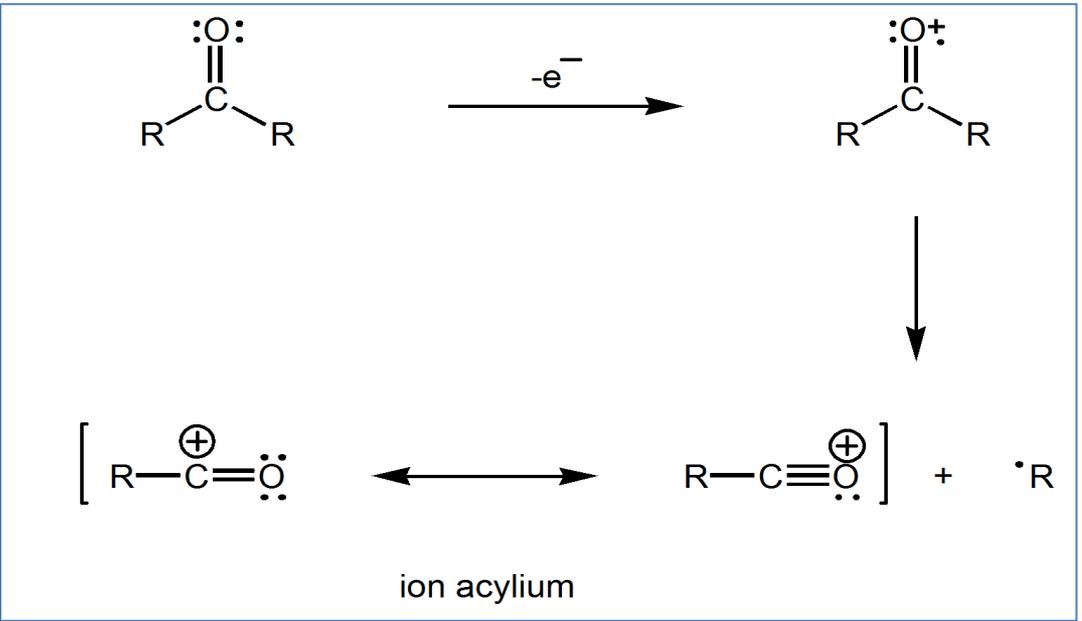
On observe deux situations de base : ou bien il se forme un cation de masse impaire (et au nombre pair d'électrons), accompagné d'un fragment neutre à l'état de radical, ou bien un nouveau radical cation fils apparaît, accompagné de la perte d'une molécule neutre.

- **les fragments stables** (ioniques ou neutres) ont plus tendance à se former.
- **les fragmentations avec réarrangement** sont favorisées lorsqu'ils correspondent à un état transitoire à six centres. On note souvent des transferts d'hydrogène sur le cation-radical.

Ruptures en α

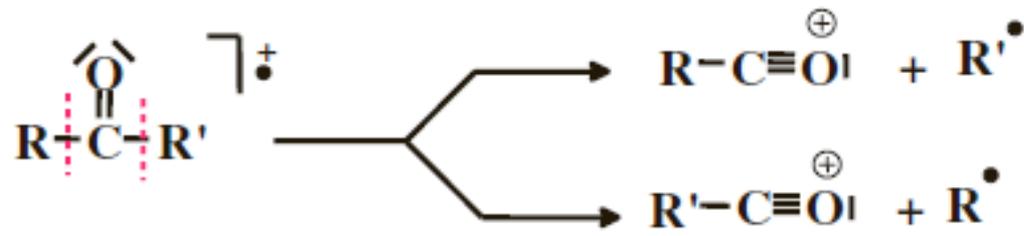
➤ Présence d'un hétéroatome N, O, S, X :

a- Liaison carbone-carbone adjacente à un groupe carbonyle



Rupture facile : Formation d'un ion **acylium stabilisé par résonance.**

Groupe carbonyle (généralement de part et d'autre du groupement C=O)



Généralement

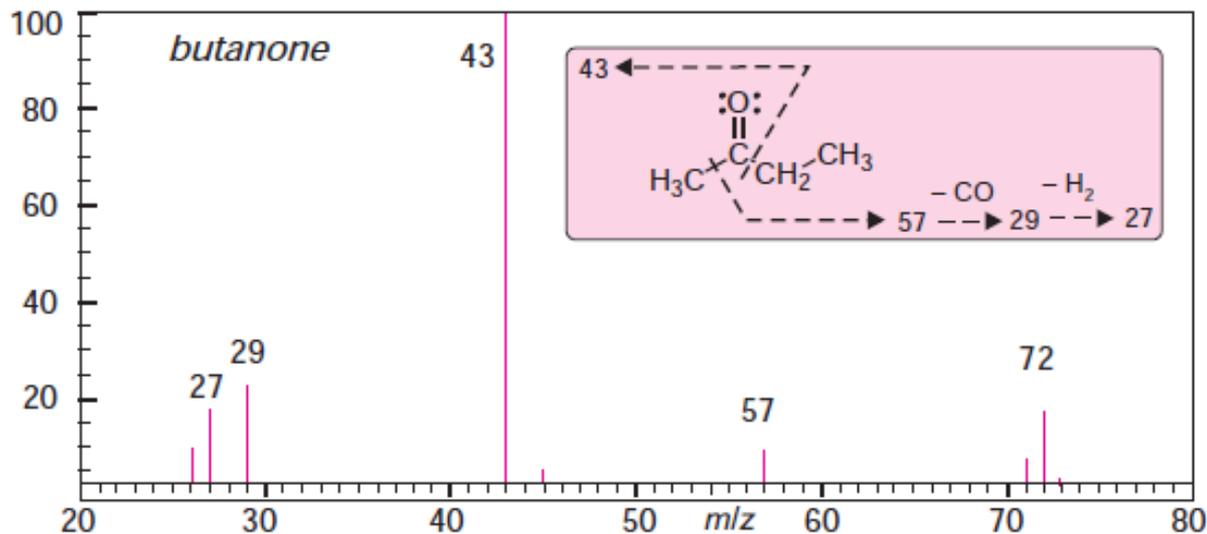
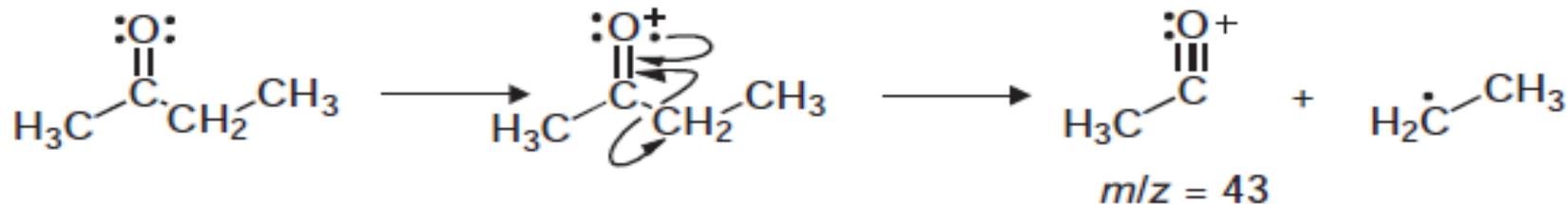
Molécule R-CO-R' (cétone, acide, ester...) :

4 ions fragments:



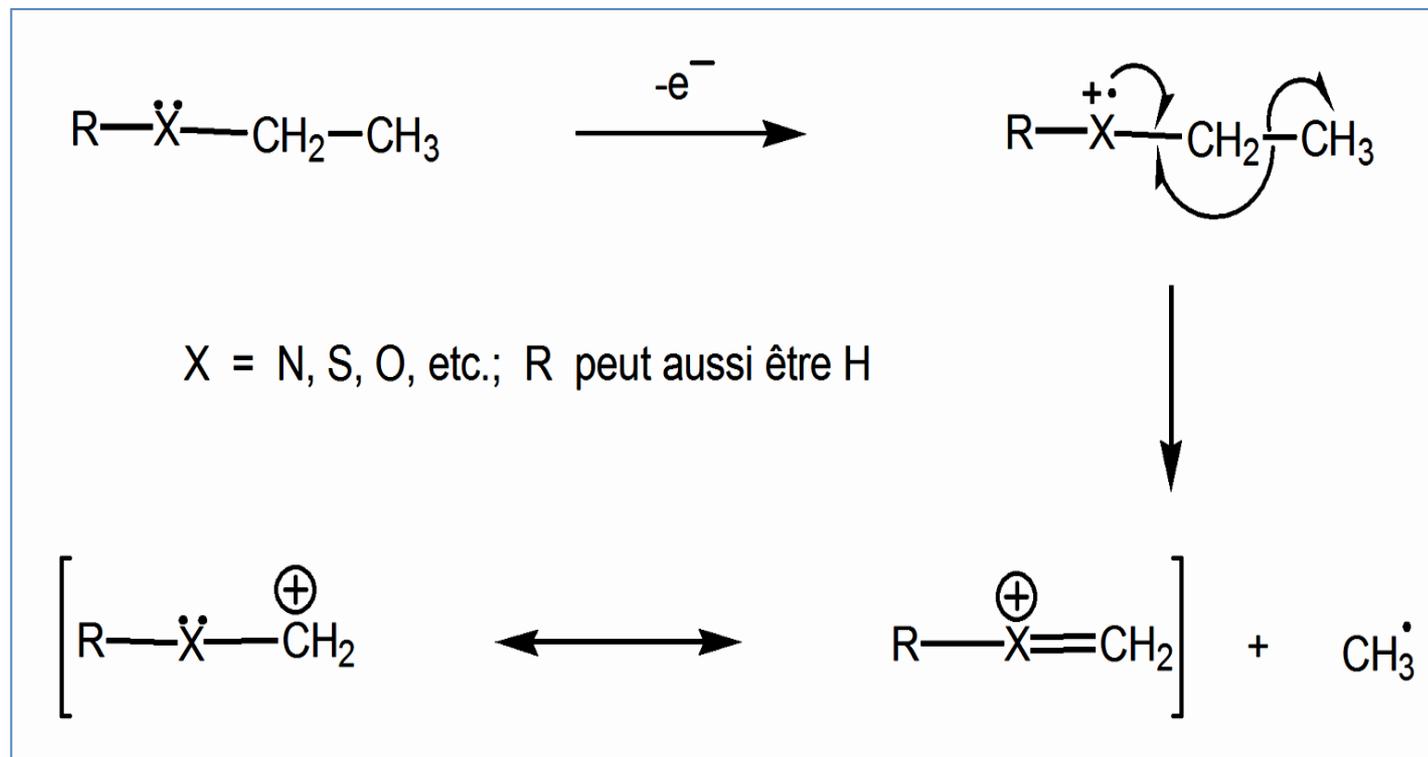
} Fragments R⁺ et R'⁺ minoritaires

fragmentation α

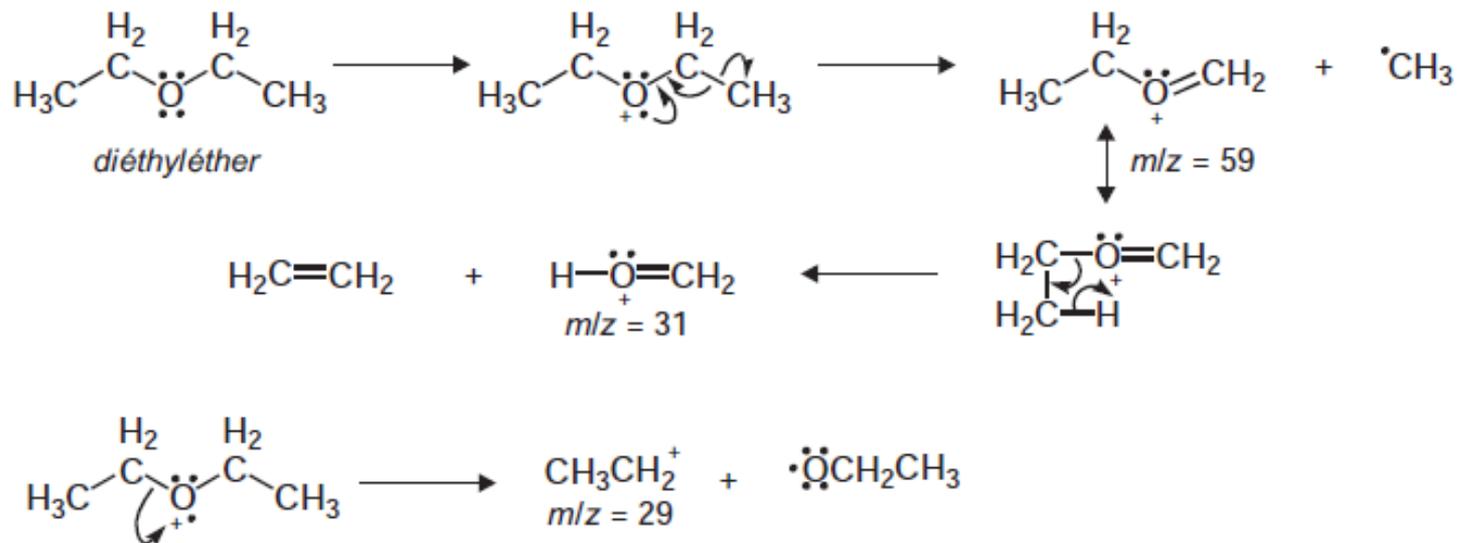


b - Liaisons carbone-carbone adjacentes à un hétéroatome

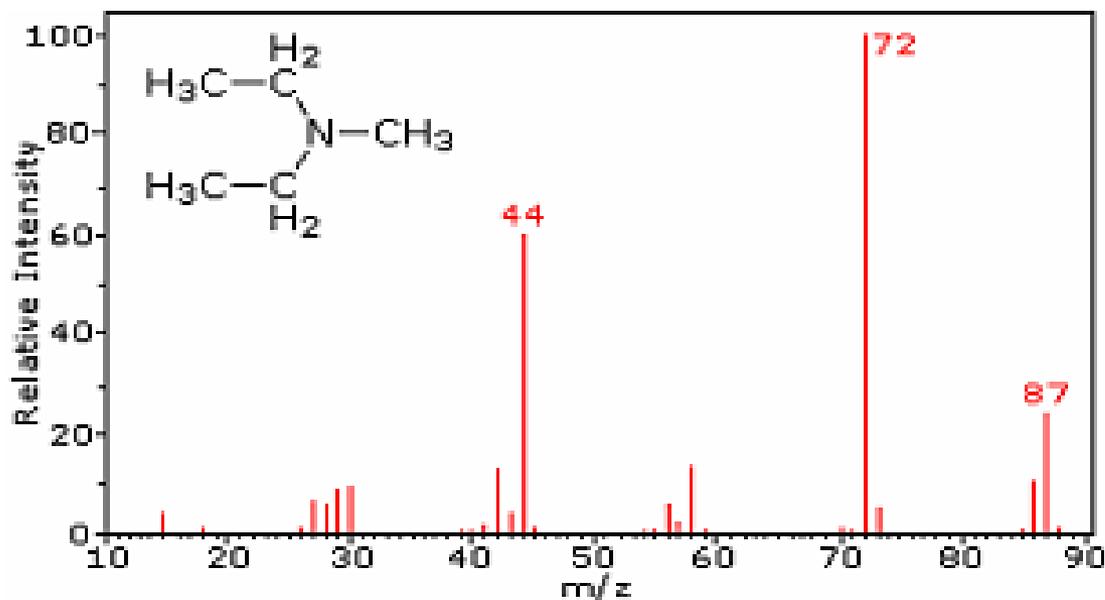
➤ **Rupture facile** : cation résultant stabilisé par résonance



■ Pour les éthers ROR', la rupture de la liaison C-C *adjacente à l'oxygène* conduit aux ions **oxoniums** stabilisés par résonance. On rencontre une situation analogue avec les amines (formation de l'ion **iminium** CH₂ = N⁺H₂ de masse 30, pour les amines primaires). En outre, par rupture de la liaison C-O, les éthers conduisent aux cations R⁺ et R'⁺



Modes de fragmentation d'un éther. L'exemple du diéthyléther.



Pic de base : m/z = 72

perte de CH₃ à partir de l'ion moléculaire

Ruptures avec réarrangement

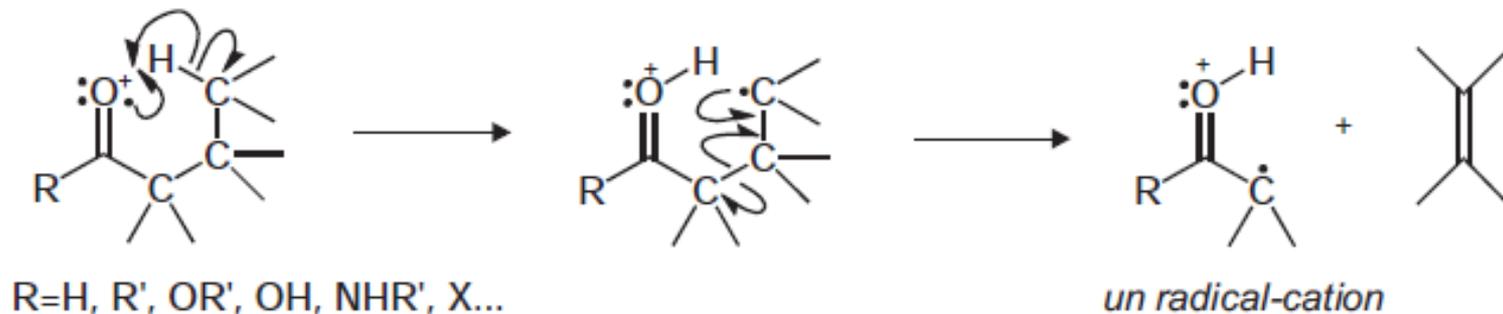
a - Réarrangement de McLafferty

À côté de ces exemples élémentaires de fragmentation, il existe bien d'autres transformations possibles dans lesquelles les ions se réarrangent, quelquefois suivant des voies très complexes. La fragmentation avec réarrangement de **Mc Lafferty** est une transformation classique qui apparaît de façon très générale pour les ions moléculaires possédant un carbonyle C=O ou une double liaison C=C.

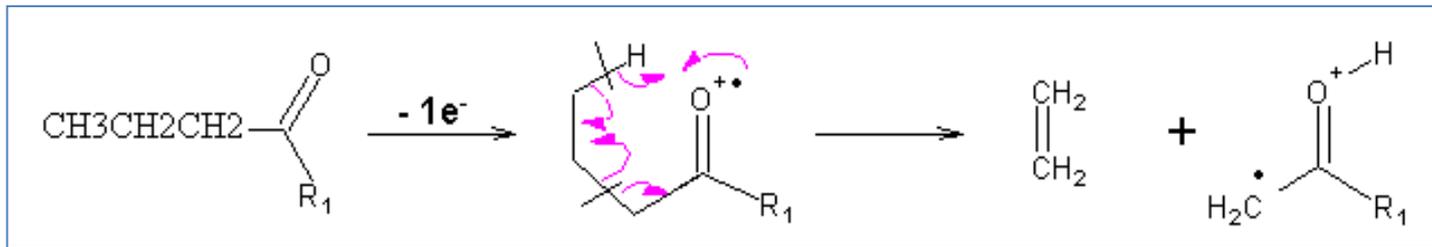
Il s'explique par un mécanisme à six centres au cours duquel il y a transfert d'un atome d'hydrogène sur le site ionisé en premier. Il est suivi de l'élimination d'une molécule neutre d'éthylénique, qui conduit à la formation d'un nouveau radical-cation, de masse paire si le composé ne possède pas d'atome d'azote.

Pour des ions comportant une liaison C=O ou C=C avec existence d'un H en γ de l'insaturation.

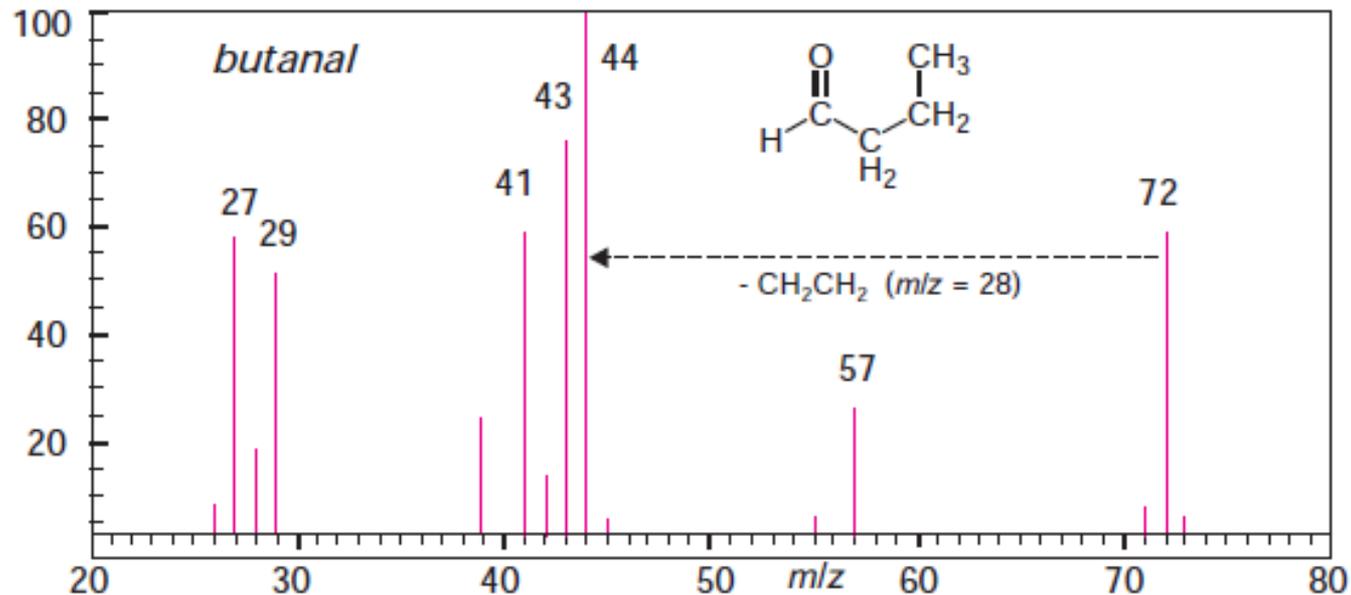
réarrangement de McLafferty



Exemple



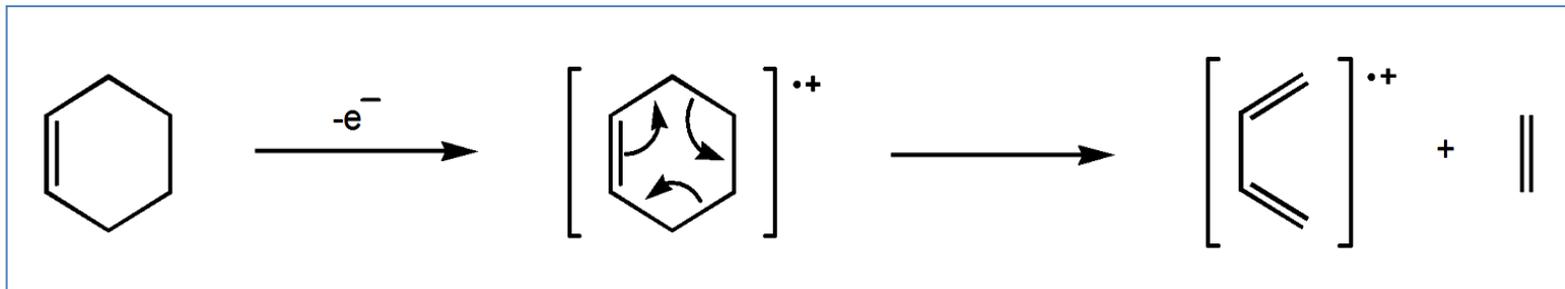
- ① Transfert de H sur le site ionisé par l'intermédiaire d'un mécanisme à six centres.
- ② Elimination d'une molécule neutre d'éthylénique.
- ③ Formation d'un nouveau cation radical.



b - Réaction rétro-Diels-Alder

Cyclohexènes

Fragmentation possible via une réaction rétro-Diels-Alder



Fragmentations de quelques classes chimiques

■ Les hydrocarbures

Spectres de masse faciles à interpréter

Alcanes linéaires:

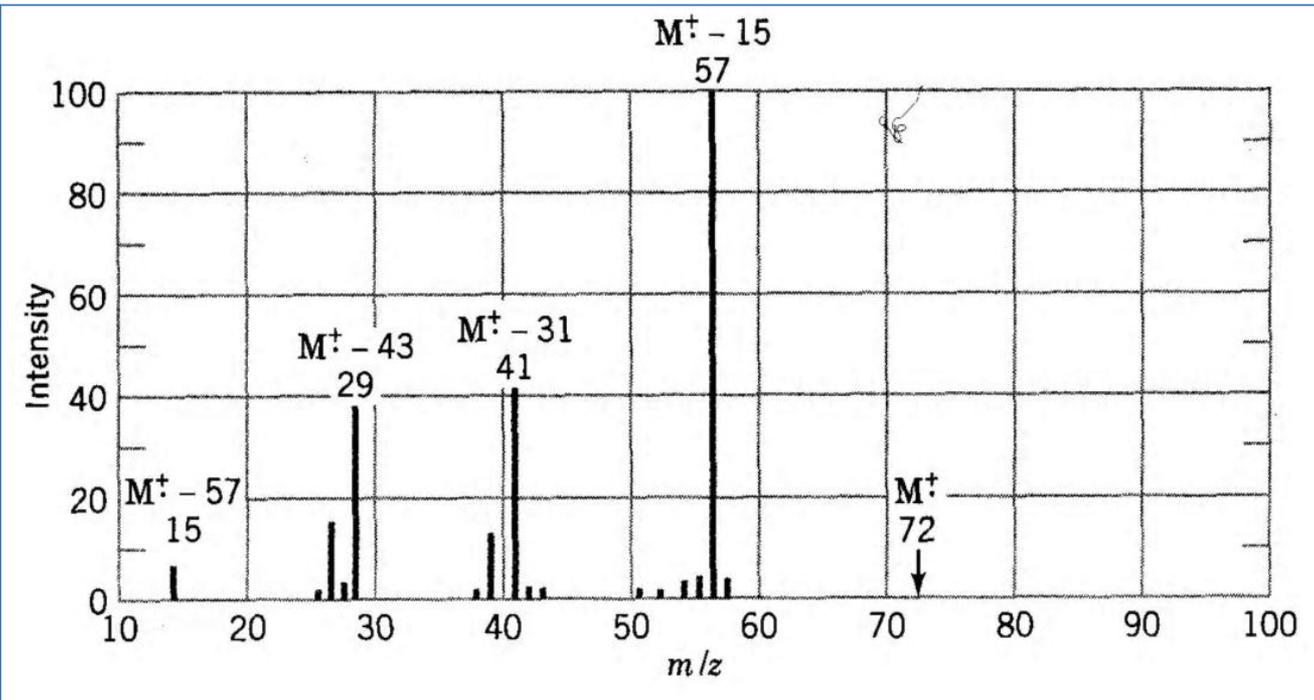
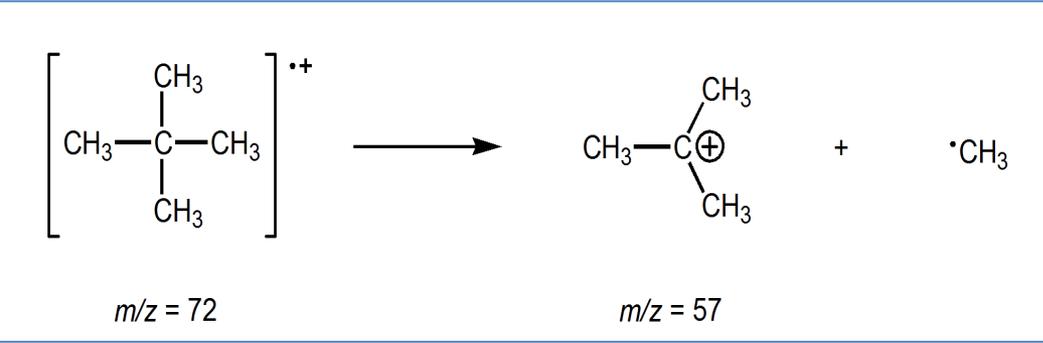
Ion R^+	CH_3^+	$CH_3-CH_2^+$	$CH_3-CH_2-CH_2^+$	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2^+$
m/z	15	29	43	57

Pics les plus intenses du spectre : Ions 43 et 57 \Rightarrow cations les plus stables

Alcanes ramifiés:

- Ramification ⇒ plus grande probabilité de clivage à l'embranchement
- Carbocation plus substitué ⇒ le plus stable

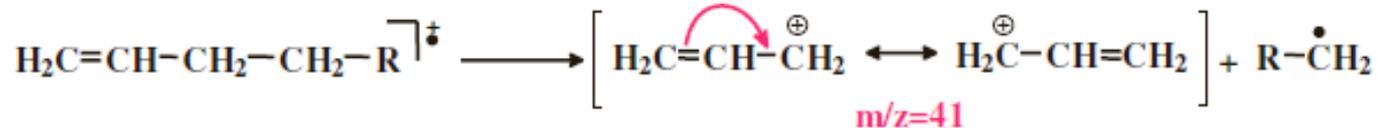
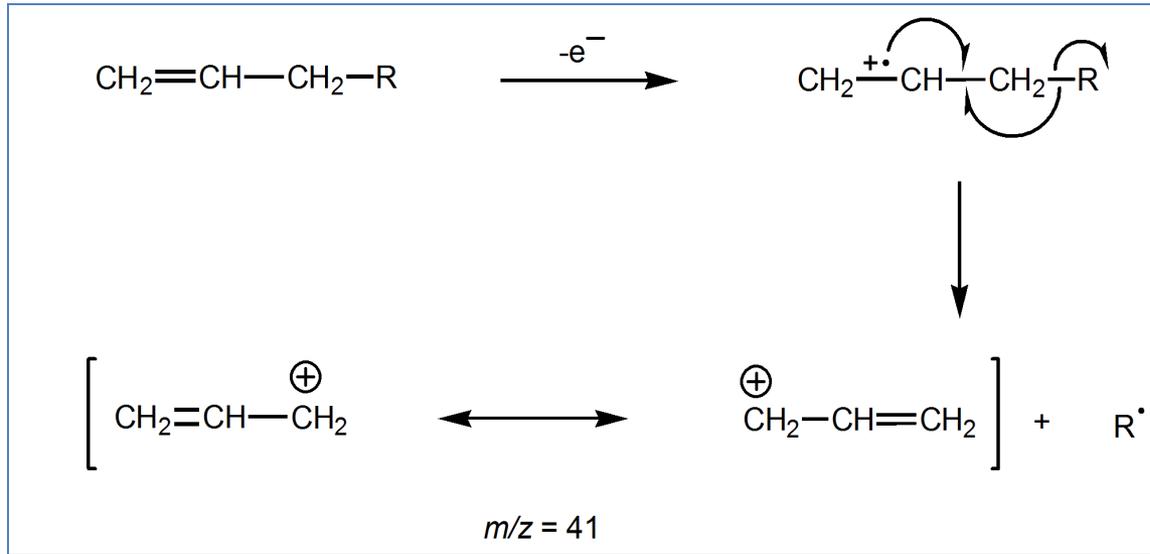
☞ Cas du néopentane



Pic parent absent sur le spectre
Ion moléculaire se fragmente rapidement
→ **carbocation tertiaire stable**

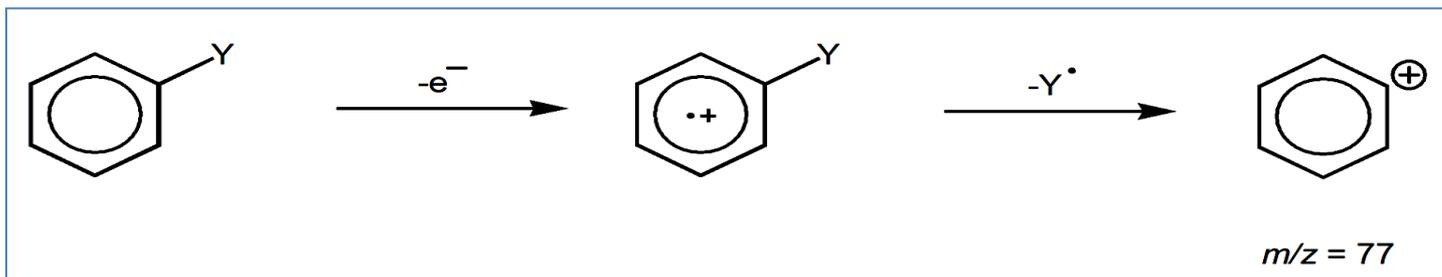
Les alcènes:

➤ Doubles liaisons (coupures de type allylique favorisées)

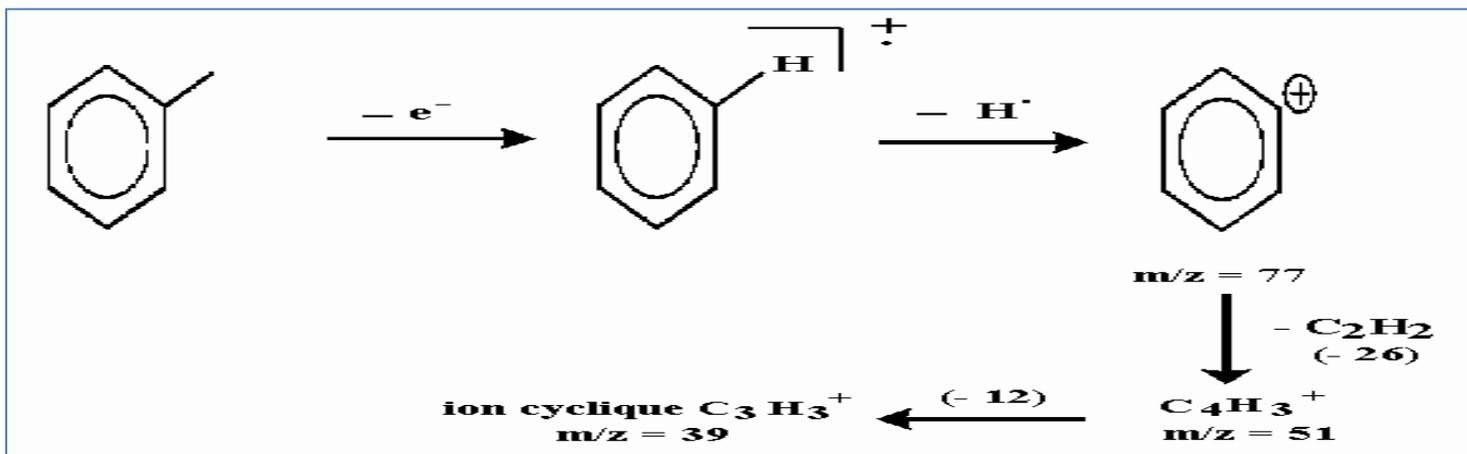


Les composés benzéniques:

➤ Cycle aromatique à chaîne latérale (la rupture s'effectue préférentiellement sur la liaison située en α - β du cycle pour fournir un benzyle et sans doute un cation **tropylium**).



cation phényle à $m/z = 77$



Fragmentations du benzène

$m/z = 77 : [\text{M}-\text{H}]^+$

$m/z = 51 : \text{C}_4\text{H}_3^+ [77 - 26 \text{ (acétylène)}]$

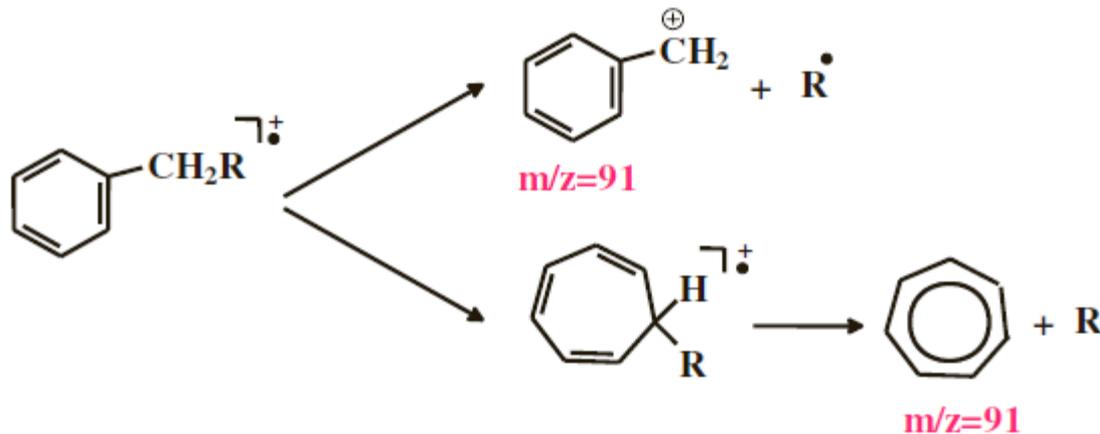
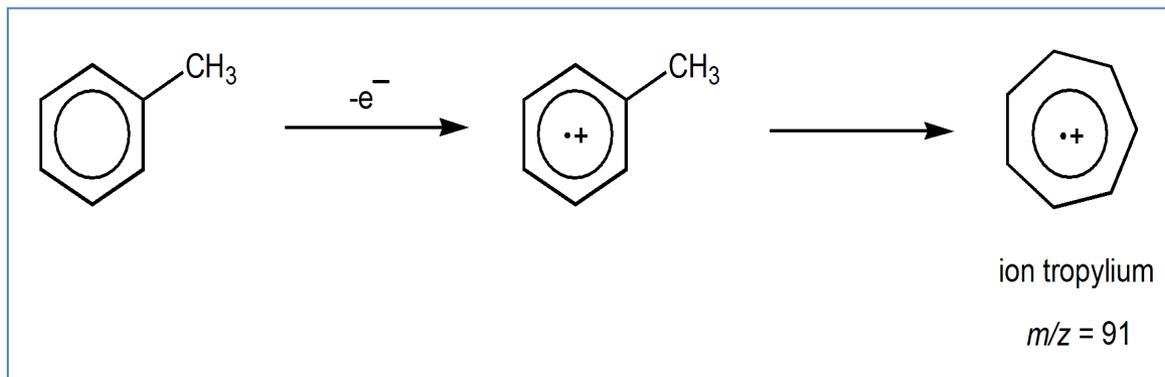
$m/z = 39 : \text{ion cyclique } \text{C}_3\text{H}_3^+ [51-12]$

■ Fragmentation prépondérante :

Rupture en β du cycle aromatique "rupture benzylique"

□ Perte d'un hydrogène ou d'un groupe R

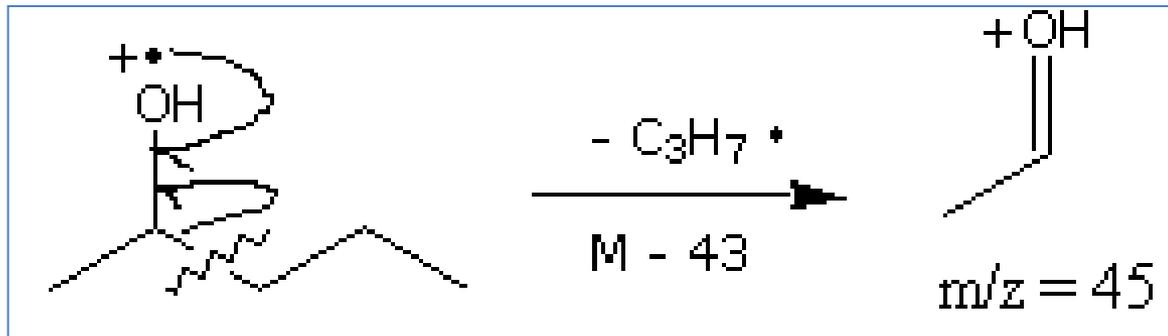
⇒ cation tropylium $C_7H_7^+$ à $m/z = 91$



■ Les alcools

➤ Pic parent souvent faible

➤ Fragmentation la plus importante : perte d'un groupe alkyle, préférentiellement le plus volumineux



➤ Souvent, pic important à $M-18$ ↔ **perte d'une molécule d'eau**

