

Spectrométrie de Masse

. Sabine BONNET

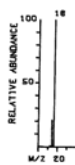
Laboratoire de Méthodologie RMN
Entrée 4A, niveau 2
2ème Cycle
e-mail: Sabine.Bouguet@rmn.uhp-nancy.fr

. ICM + 1TD

1

Spectrométrie de Masse

« Le spectre de masse permet d'obtenir la masse de la molécule et les masses de certains 'morceaux' de la molécule »



spectre de masse
de l'eau

2

Spectrométrie de Masse

1. Présentation générale
2. Instrumentation et principe de la mesure
 - a. Instrumentation
 - (i) le spectromètre de masse
 - (ii) les sources d'ions
 - (iii) les analyseurs
 - b. Exemple de l'acétone - pic moléculaire
3. Influence isotopique
 - a. Loi binomiale
 - b. Exemple de l'acétone - pics isotopiques
 - c. Applications

3

Spectrométrie de Masse

4. Fragmentations
 - a. dissociation de liaisons σ
 - b. réactions induites par un site radicalaire
 - c. Exemple de l'acétone - pics fragments
5. Réarrangements
 - a. McLafferty
 - b. comment les identifier?
6. Conclusion

4

Brève historique

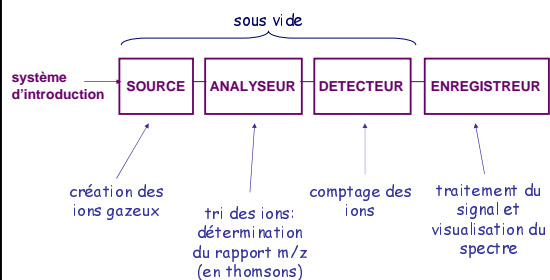
- 1930 Premier spectromètre de masse par Thomson (prix Nobel)

3 grandes périodes:

- 1930-1960 analyse élémentaire et augmentation du pouvoir de résolution
- 1960-1980 analyse de composés organiques et augmentation des gammes de masse
- 1980- analyse de macromolécules biologiques ou de synthèse grâce au FAB (1981), électrospray (1984) et MALDI (1988)

5

Le spectromètre de masse



6

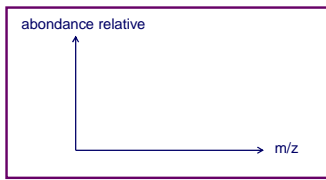
2a

Le spectre de masse

Le spectre obtenu fait figurer

- en abscisse, les masses m/z détectées,
- et en ordonnée, l'abondance relative de chacune de ces masses.

abondance relative



m/z

Ce qui n'est pas chargé n'est pas visible.

7

2a

Les sources d'ions

les « techniques anciennes »:

- impact électronique (EI)
- ionisation chimique (CI)

les « techniques modernes »:

- désorption - ionisation par bombardement particulaire
- désorption - ionisation sous l'influence d'un champ électrique

8

2a

Les sources d'ions - L'impact électronique IE

vaporisation puis ionisation par bombardement d'électrons

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

L'ion moléculaire est détecté à m/z correspondant à la molécule neutre

9

2a


L'ionisation

Le site de première ionisation est tel que:

e^-_n avant e^-_π avant e^-_σ

Effet des substituants:

- substituant attracteur d' e^- (NO_2 , CN): liaison pauvre en e^- ,
- substituant donneur d' e^- (CH_3 , OH , NH_2): liaison riche en e^- , donc site de première ionisation.



10

2a

Les analyseurs

Le rôle de la source d'un spectromètre de masse est de créer des ions puis de les éjecter en les accélérant vers l'analyseur.

Il faut alors les **séparer** en fonction de leur masse apparente, pour les recueillir et convertir le signal en courant électrique.

La sélection se fait en fonction du rapport (**masse/charge**).

Exemples: secteur magnétique, filtre quadripolaire, trappe ionique, temps de vol, cyclotron...

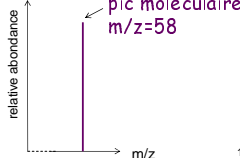
11

2b

Principe de la Spectrométrie de Masse

ex de $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$

En impact électronique, le plus petit fragment est un e^-
 → signal à $m/z=58$



12

Principe de la Spectrométrie de Masse le pic moléculaire

2b

La notation M^{+} signifie qu'il s'agit de la molécule entière (après perte d'un e^{-}), qu'elle est chargée positivement (+) et qu'elle comporte un e^{-} non apparié.

On parle alors de l'**ion moléculaire**.

13

Influence des isotopes

3a

M	M+1	M+2	
^{12}C 0.989	^{13}C 0.011		} 1 isotope est majoritaire
^{14}N 0.9964	^{15}N 0.0036		
^{16}O 0.998	^{17}O ϵ	^{18}O 0.002	} distribution étendue
^{35}Cl 0.758		^{37}Cl 0.242	
^{79}Br 0.498		^{81}Br 0.502	

14

Influence des isotopes Loi de distribution binomiale

3a

Proportion a d'isotope A, et proportion b d'isotope B (pour m atomes):

$$(a+b)^m = a^m + \frac{m a^{m-1} b}{1!} + \frac{m(m-1) a^{m-2} b^2}{2!} + \dots + \frac{b^m}{m!}$$

Ainsi, pour C, H, O, N: $a \sim 1$ et $b \sim \epsilon$

$$(a+\epsilon)^m = 1 + m\epsilon + \frac{m(m-1)\epsilon^2}{2!} + \dots$$

→ $\frac{I(M+1)}{I(M)} = m b$ substitution d'un atome M par son isotope (M+1)

15

3a

Pour C, H, O, N (suite)

→ $\frac{I(M+2)}{I(M)} = \frac{m(m-1)b^2}{2}$ substitution de deux atomes M par leurs isotopes (M+1)

$\frac{I(M+2)}{I(M)} = m \frac{b}{a}$ substitution d'un atome M par son isotope (M+2)

16

3a

Pour Cl, Br:

→ $\frac{I(M+2)}{I(M)} = m \frac{b}{a}$ substitution d'un atome M par son isotope (M+2)

$\frac{I(M+4)}{I(M)} = \frac{m(m-1)b^2}{a^2}$ substitution de deux atomes M par leurs isotopes (M+2)

Pics isotopiques à M+2 importants dans le cas de Cl et BR

17

3a

Influence des isotopes

On peut donc avoir sur le spectre des pics ayant une masse supérieure à celle de la molécule (pic moléculaire):
les pics isotopiques

18

3b

Influence des isotopes

ex de CC(=O)C

M+1 (m/z=59) ^{13}C $\frac{I(M+1)}{I(M)} = 3 \times 0.011 = 0.033$

M+2 (m/z=60) ^{18}O $\frac{I(M+2)}{I(M)} = 1 \times 0.002 = 0.002$

2^{13}C $\frac{I(M+2)}{I(M)} = 3 \times (3-1) \times 0.011^2 / 2 = 0.0004$

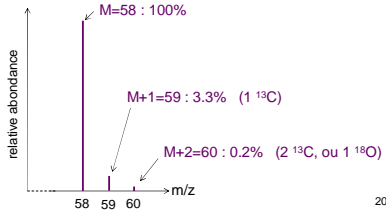
→ $\frac{I(M+2)}{I(M)} = 0.0024$

19

3b

ex de CC(=O)C

Ainsi, le spectre obtenu est:



20

3c

Influence des isotopes

Exemple d'analyse du massif isotopique

HO-CH₂-CH₂-OH M=62g.mol⁻¹
1,2-éthanediol

CH₃-CH₂-SH M=62g.mol⁻¹
éthanethiol

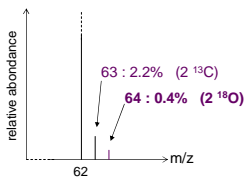
Comment distinguer les spectres de ces deux molécules?

21

3c

Influence des isotopes

Exemple d'analyse du massif isotopique

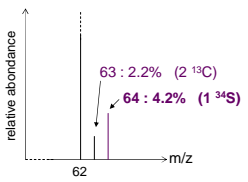


relative abundance

63 : 2.2% (2 ¹³C)
64 : 0.4% (2 ¹⁸O)

62

HO-CH₂-CH₂-OH



relative abundance

63 : 2.2% (2 ¹³C)
64 : 4.2% (1 ³⁴S)

62

CH₃-CH₂-SH

22

4

Fragmentations

Au cours de l'ionisation, une certaine quantité d'énergie est communiquée à la molécule. Selon l'importance de cette énergie, une ou plusieurs réactions de fragmentation ont lieu (processus unimoléculaire).

↓

détection de pics correspondant aux fragments de la molécule.

23

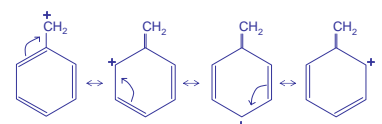
4

Fragmentations - les règles

Règle n°1
C'est l'ion dont le neutre a le plus bas potentiel d'ionisation qui se forme préférentiellement.

Règle n°2
Plus l'énergie de liaison est faible, plus la fragmentation est rapide.

Règle n°3
Stabilisation de l'ion formé.



stabilisation par résonance
φCH₂⁺ m/z=91

24

Fragmentations - les règles

4

Règle n°4
Perte des neutres (ou radicaux) les plus gros favorisée.

Ex: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

1. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{+}{\text{C}} + \cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

2. $\text{CH}_3-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2 + \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{+}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

3. $\cdot\text{CH}_3 + \text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{+}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

+ favorisé ↑

25

Fragmentations - les règles

4

Règle n°5
La perte d'une molécule neutre est favorisée sur le plan thermodynamique.

Ex: H_2O , NO , CO , CO_2 , CH_3OH , C_2H_2 ...
(identification par l'analyse des différences de masse)

Règle n°6
La formation de liaisons nouvelles est favorisée sur le plan thermodynamique (réarrangements).

26

Fragmentations

4

Clivage homolytique (α) noté \curvearrowright

$\overset{\curvearrowright}{\text{A}-\text{B}}$ rétention de charge

Clivage hétérolytique (i) noté \curvearrowleft

$\overset{\curvearrowleft}{\text{A}-\text{B}}$ migration de charge

B étant plus électronégatif que A

27

Fragmentations Le cas des alcanes

4a

les pics sont séparés par $\Delta m=14$: perte de CH_2 , toutes les liaisons sont équivalentes

pour les alcanes ramifiés, le pic fragment ayant la plus grande intensité correspond à la chaîne la plus longue (cf règle 4).

28

Fragmentations Réaction induite par un site radicalaire

4b

1) Perte d'un e^- d'un hétéroatome

cas d'une cétone:

même mécanisme pour les alcools, éthers, amines

29

Fragmentations Réaction induite par un site radicalaire

4b

2) Perte d'un $e^- \pi$

cas d'un alcène:

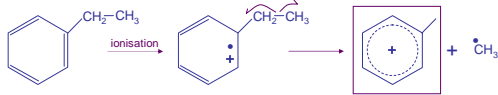
30

Fragmentations

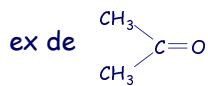
Réaction induite par un site radicalaire

4b

cas d'un aromatique ramifié:

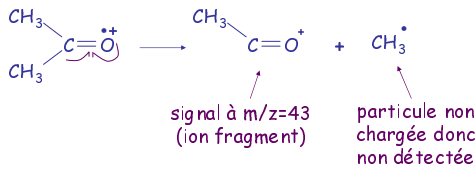


31

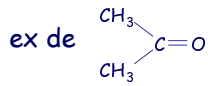


4c

Clivage α , induit par le site radicalaire:

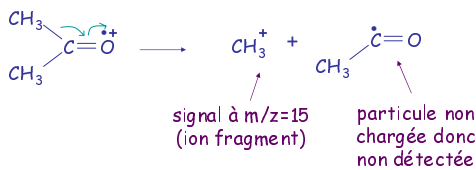


32

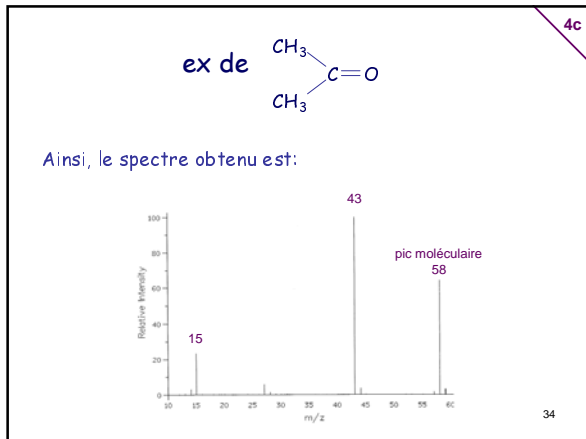


4c

Clivage i , induit par le site radicalaire:



33



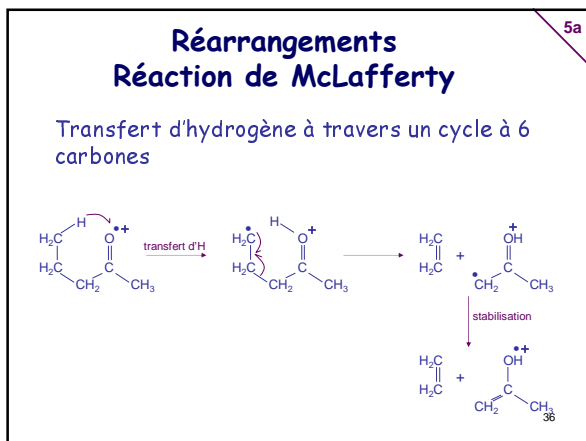
5

Réarrangements

Les réarrangements pouvant se produire sont fort nombreux, et souvent compliquent l'interprétation des spectres.

Certains cependant sont fréquents, très spécifiques et bien compris:

35



5a

Réarrangements Réaction de McLafferty

Pour avoir ce type de réarrangement, il faut:

ou

37

5b

Fragmentations et réarrangements

La masse molaire d'une molécule organique qui contient C, H, N, O, Si, I, S, F, Cl, Br est toujours paire (ion moléculaire paire) sauf si elle contient un nombre impair d'atomes d'azote.

38

6

Spectrométrie de Masse Conclusion

Spectre de masse = carte d'identité d'un composé ou molécule.

Plusieurs types de pics sur la molécule:

- pic moléculaire
- pics isotopiques
- pics fragments

39
