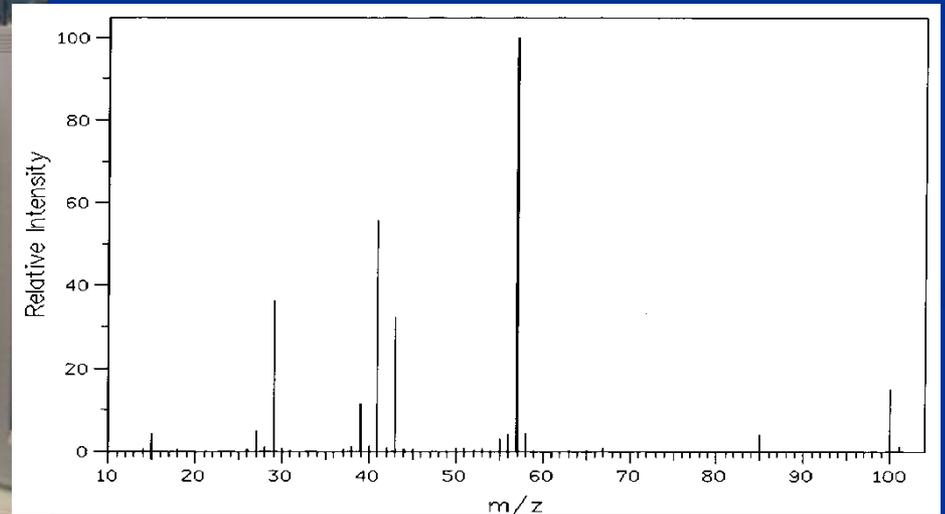


La spectrométrie de masse



Détermination de masses molaires

■ Pour un gaz : densité

- Mesure de la masse d'un volume de gaz
- Masse du même volume d'air (mêmes conditions)
- $d = m(\text{gaz})/m(\text{air}) = M/29$

■ Méthode cryométrique (fin du 18è)

- Refroidissement solvant : cristaux apparaissent à T_0
- Idem avec solution : $T < T_0$

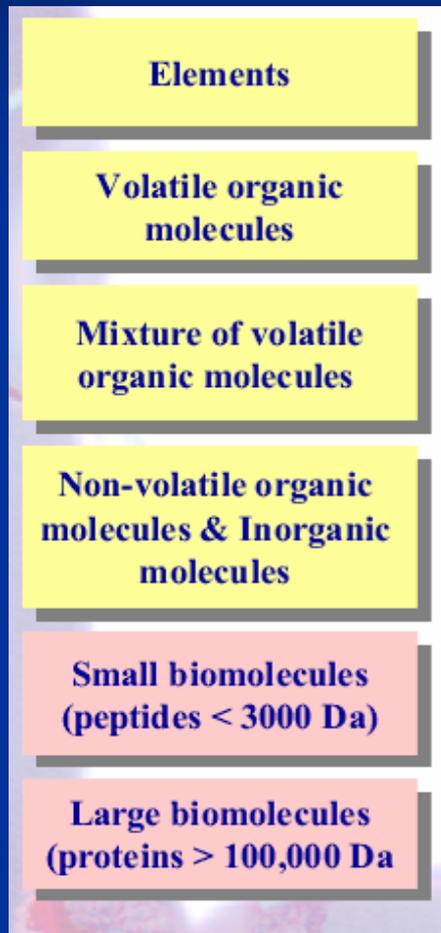
$$\Delta T = T - T_0 = \frac{K_c \times m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}} \times M_{\text{soluté}}} \quad K_c : \text{cste cryométrique du solvant}$$

■ Méthode ébulliométrique

- Ebullition du solvant avec solution pour $T > T_0$

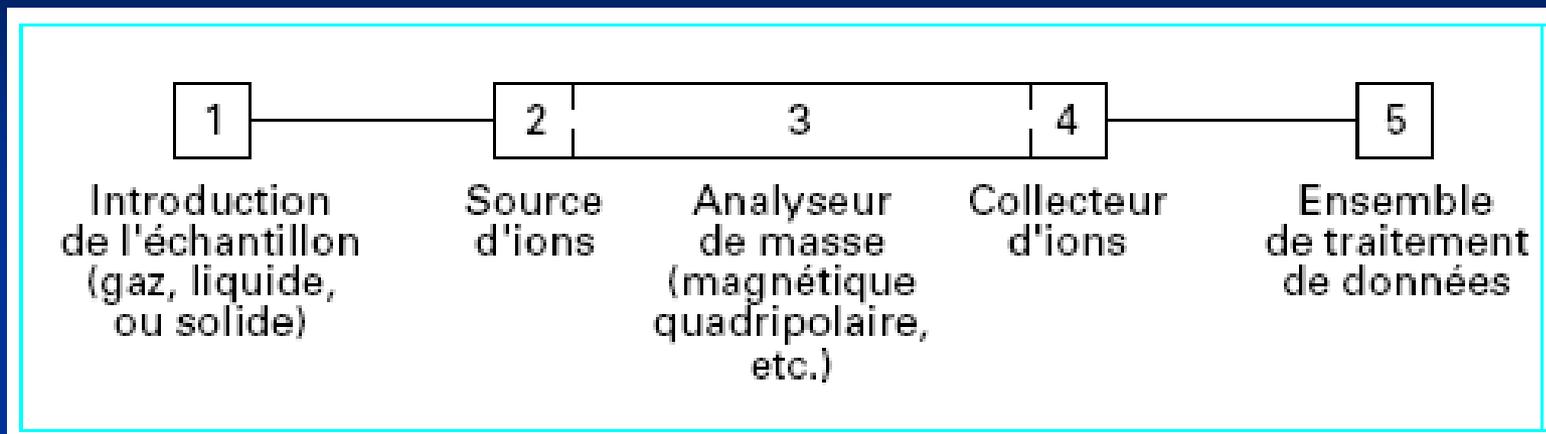
$$\Delta T = T - T_0 = \frac{K_E \times m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}} \times M_{\text{soluté}}} \quad K_E : \text{cste ébulliométrique du solvant}$$

Historique de la spectrométrie de masse



- 1910 : **J.J. THOMSON** mesure des abondances isotopiques du néon 20 et 22 (gaz). (*Prix Nobel en 1906*)
- 1938 : Premier spectre de masse d'une molécule organique : le benzène.
- 1959 : **GOLKE** réalise le premier couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse CG-SM.
- 1966 : **BECKER** : ionisation chimique.
- 1975 : première CPG-SM sur colonne capillaire
- 1981 : **BARBER** : source à bombardement d'atomes rapides FAB. Possibilité d'analyse de molécules d'intérêt biologique.
- 1985 : **HILLENKAMP** : MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization). Application au séquençage de peptides.
- 1988 : **FENN** : Electrospray (ESI) : permet les mesures de hautes masses moléculaires (peptides). *Prix Nobel de Chimie 2002*

Principe de fonctionnement



Echantillon pur
- Gaz : injection directe
- Liquide/Solide : dilution préalable

L'échantillon peut provenir d'un appareil à chromatographie

Ionisation

Séparation des différents ions produits

Détection

■ Formation des ions : l'impact électronique

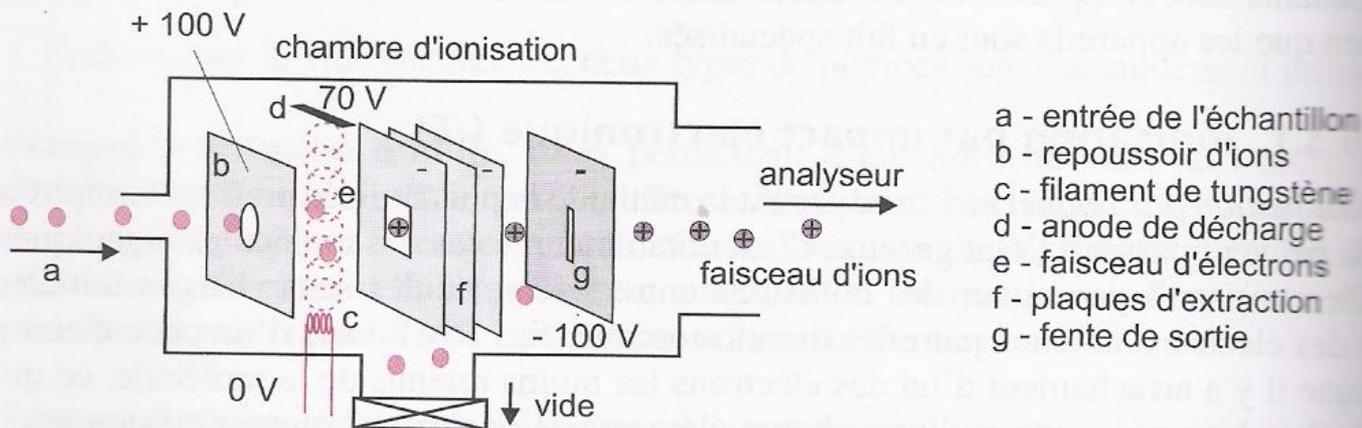
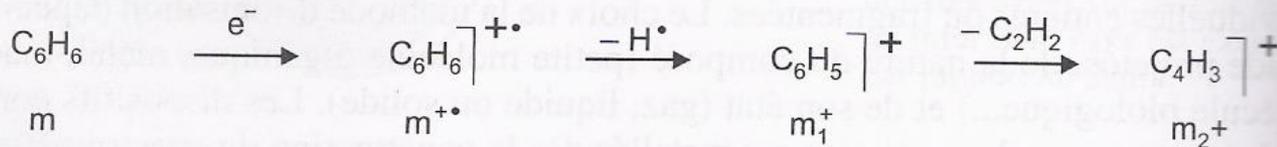
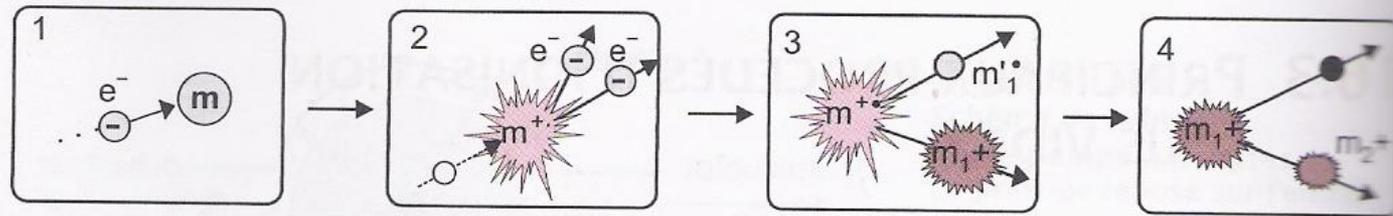
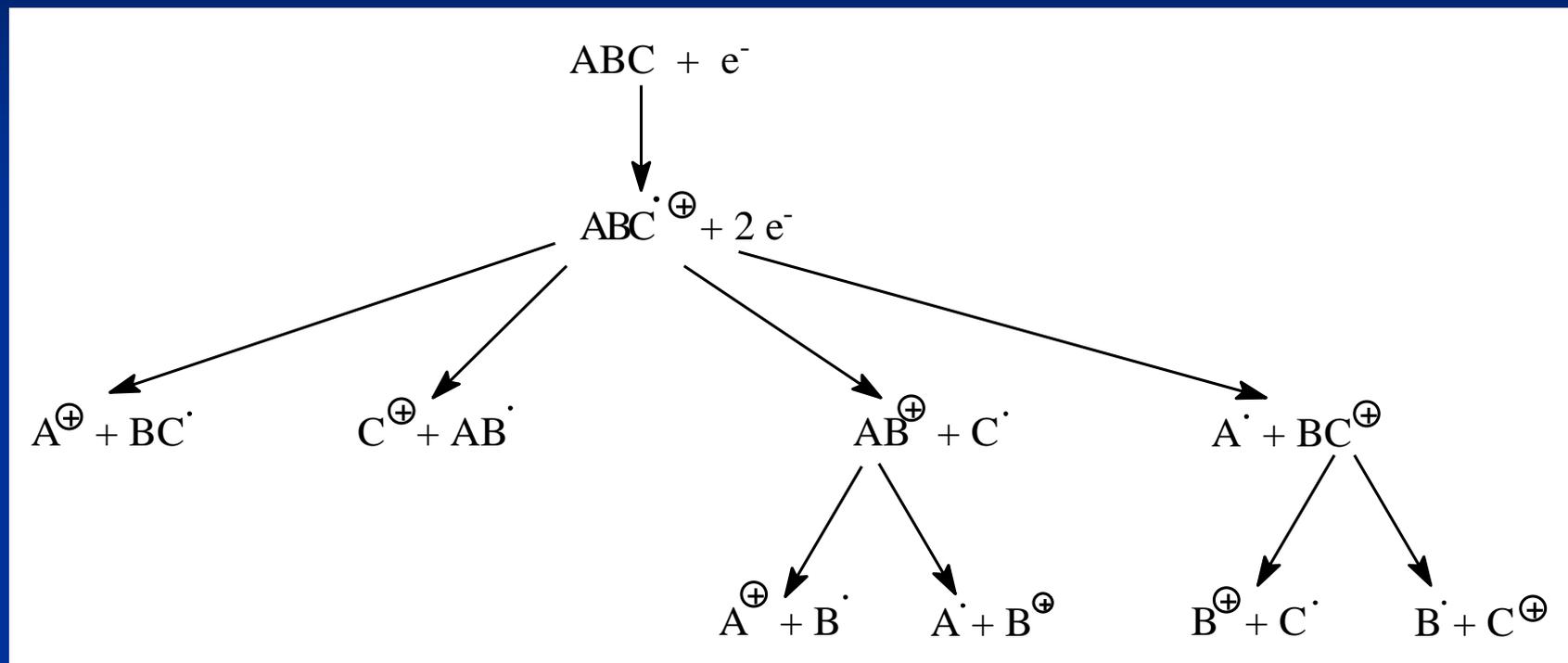


Figure 16.8

Ionisation électronique.

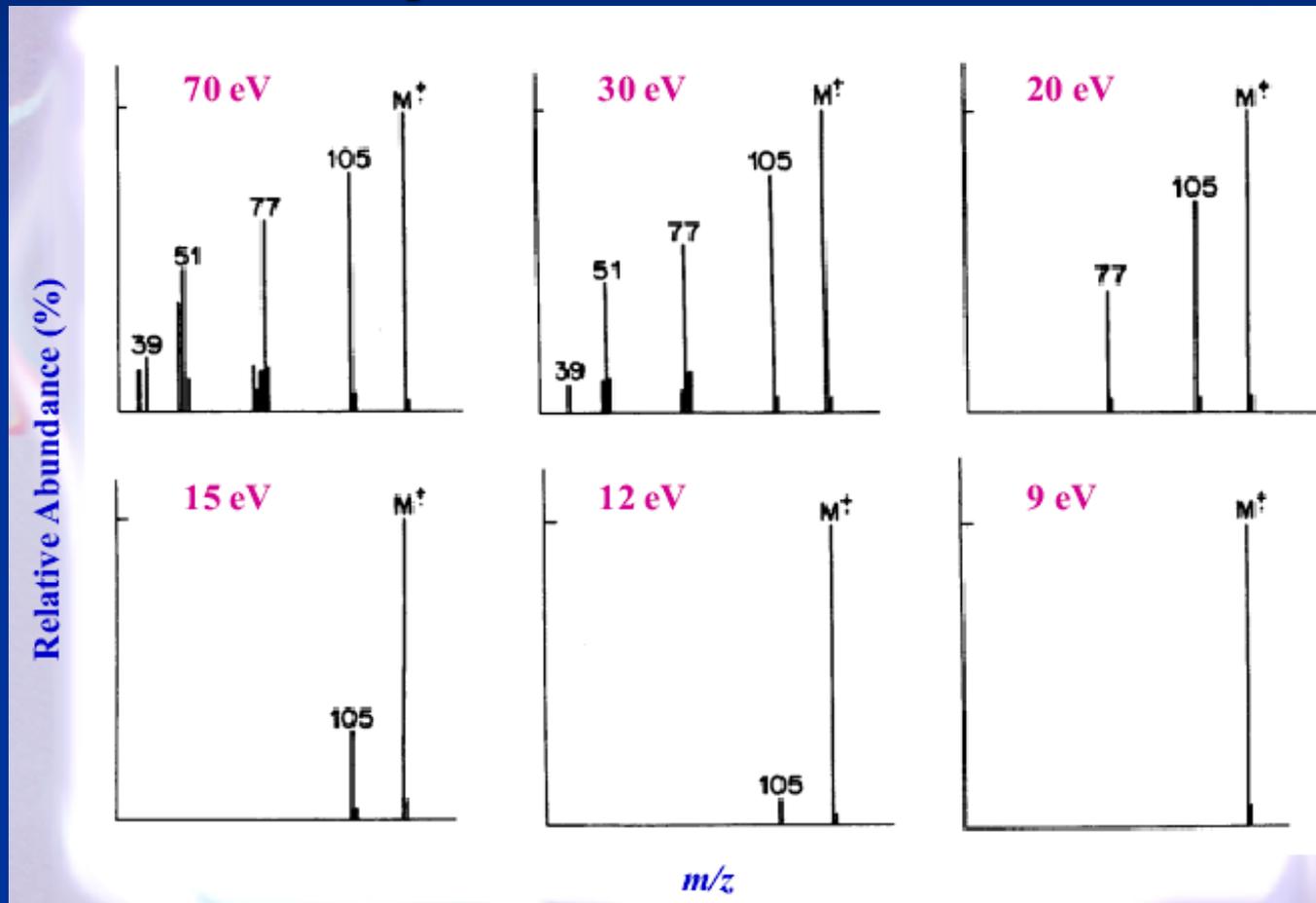
Impact d'un électron sur une molécule m , avec apparition de l'ion parent et d'ions secondaires m_1^+ et m_2^+ en filiation directe. Les fragments neutres, m'_1 et m'_2 , ne sont pas détectés. Illustration dans le cas du benzène. Schéma d'une chambre d'ionisation, encore appelée chambre de collision (ou source d'ions). En superposant un champ magnétique dirigé parallèlement aux électrons, ces derniers suivent un mouvement en spirale, qui améliore l'efficacité de ce canon à électrons.

- Cette méthode donne lieu à de multiples fragmentations



■ Influence de l'énergie des électrons

- Différentes fragmentation
- Obtention du pic moléculaire dans certains cas

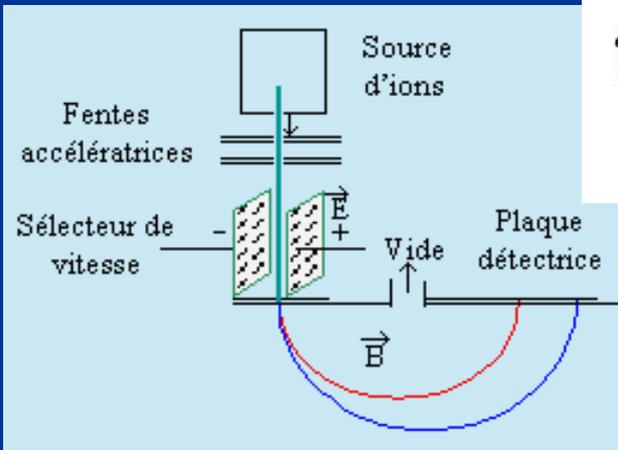
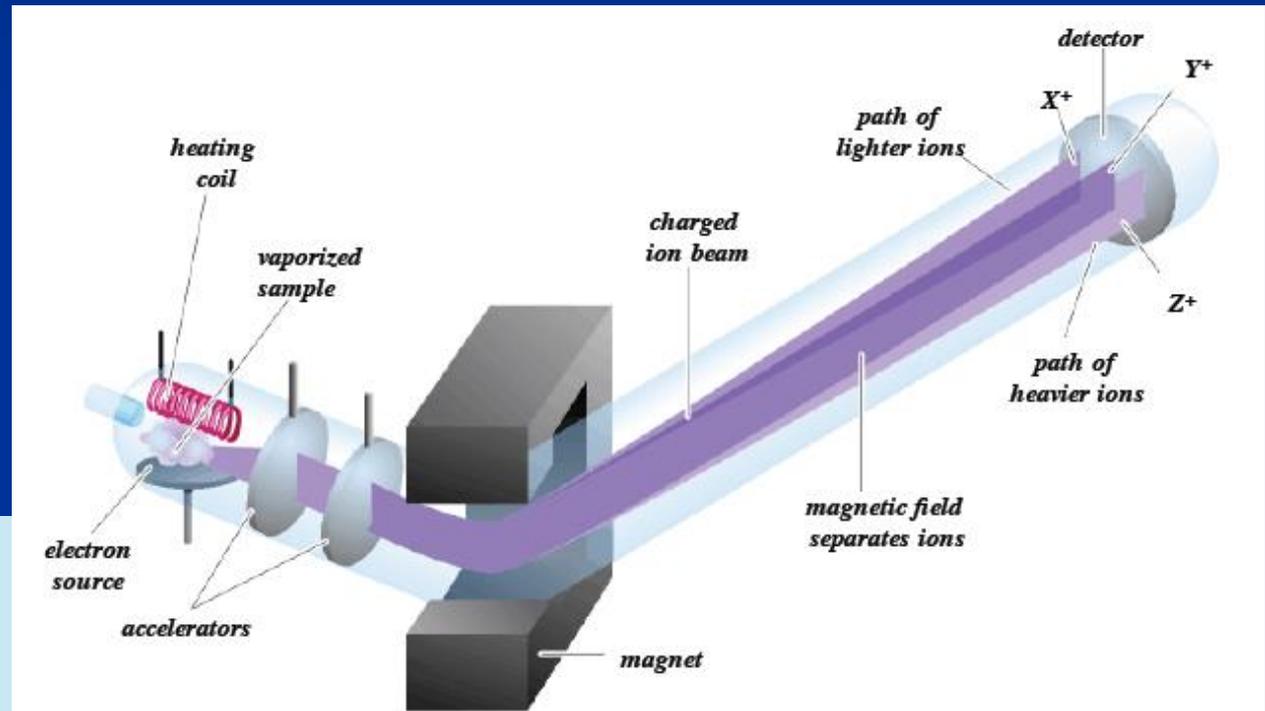


■ Séparation (analyseur)

■ Analyseurs à secteur magnétique

(Aston 1919, Dempster puis Bainbridge 1933)

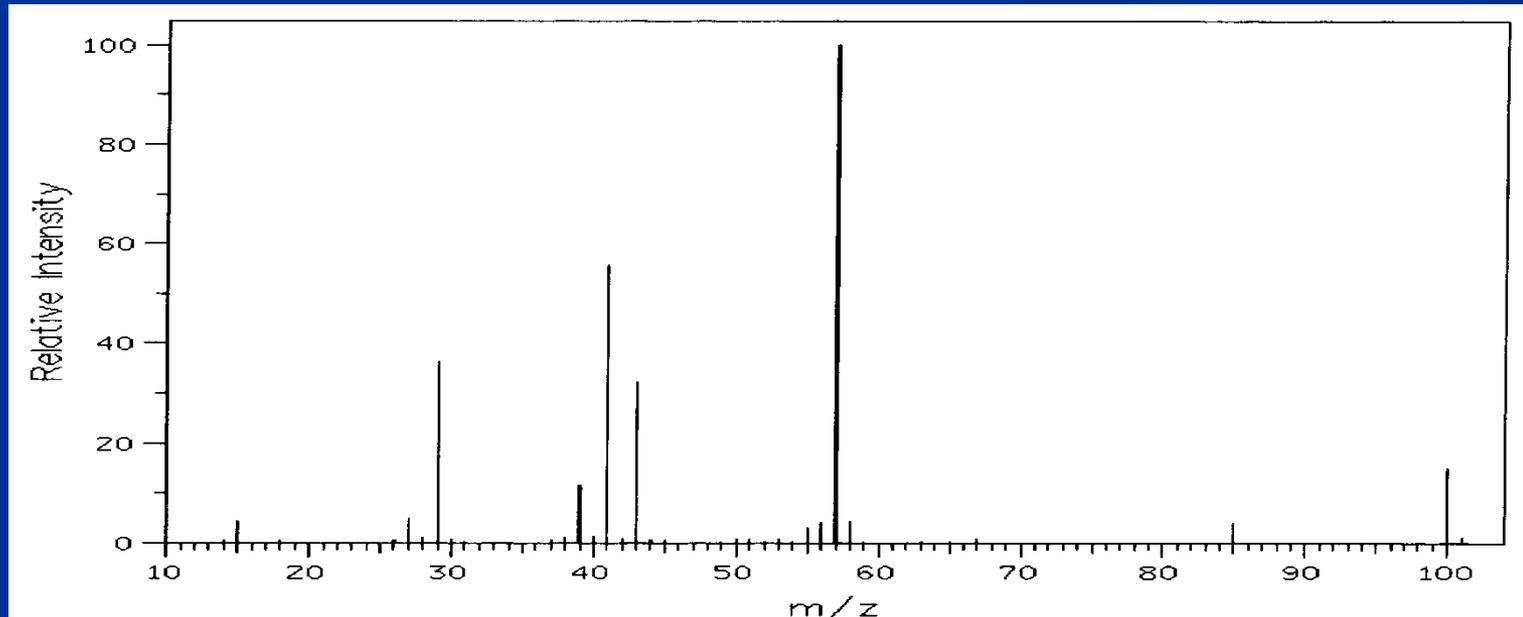
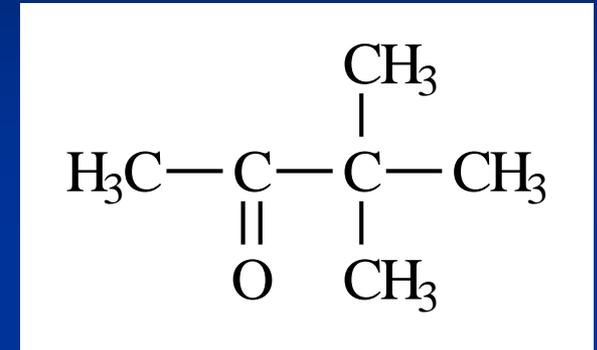
Rayon de courbure
dépend du rapport
 m/z



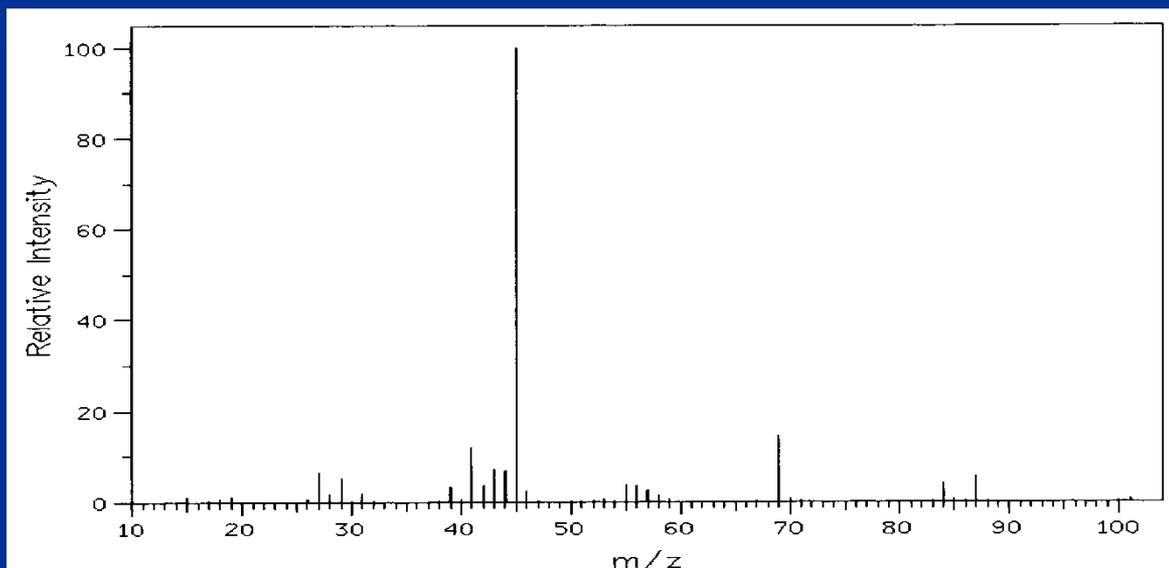
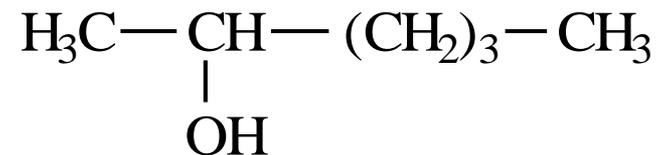
Les spectres de masse : présentation et étude

Aspect d'un spectre de masse

- Spectre de la 3,3-diméthylbutanone, de formule brute $C_6H_{12}O$ et de masse molaire $100,08882 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Notions de :
 - pic moléculaire (parent) : masse molaire
 - pic de base



- Spectre de l'hexan-2-ol, de formule brute $C_6H_{14}O$ et de masse molaire $102,10447 \text{ g.mol}^{-1}$.



- Absence de pic parent

Abondance naturelle des isotopes

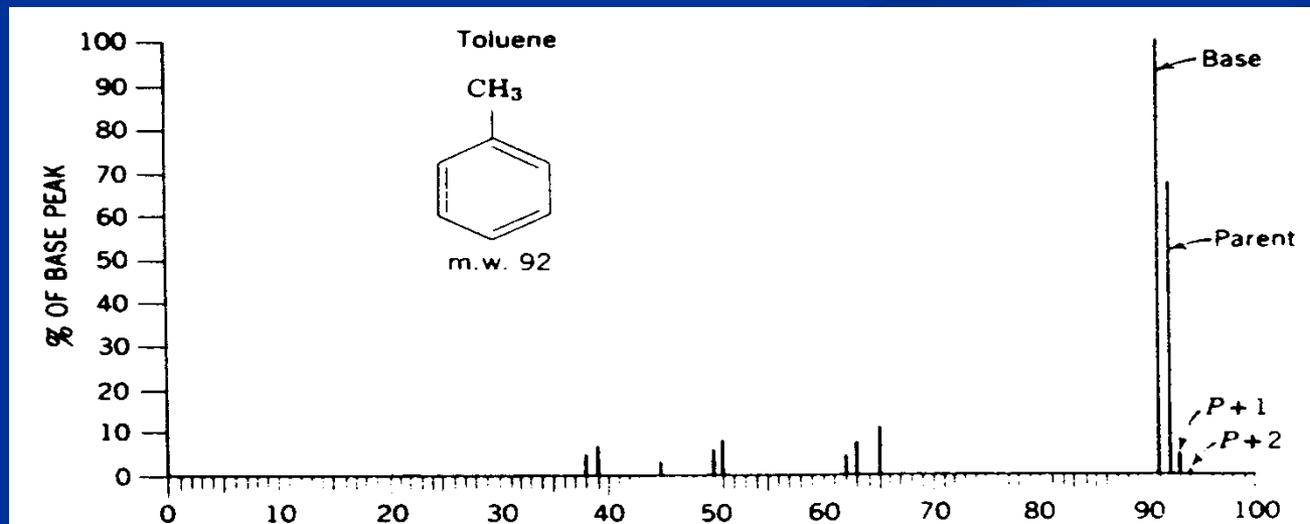
	<i>Abondance P</i> / %		<i>Abondance P+1</i> / %		<i>Abondance P + 2</i> / %
^1H	99,985	^2H	0,015		
^{12}C	98,893	^{13}C	1,107		
^{14}N	99,64	^{15}N	0,36		
^{16}O	99,759	^{17}O	0,037	^{18}O	0,204
^{32}S	95,0	^{33}S	0,76	^{34}S	4,2
^{19}F	100				
^{35}Cl	75,8			^{37}Cl	24,2
^{79}Br	50,537			^{81}Br	49,463
^{127}I	100				

- On distingue trois catégories d'éléments :
 - les éléments monoisotopiques tels que F, P, I...
 - les éléments ayant un isotope très abondant ($> 98 \%$) comme H, C, N, O ...
 - les éléments possédant deux isotopes abondants comme S, Cl, Br ...

- Conséquences sur les spectres de masse ?

Pic moléculaire et détermination de la formule brute

- Pic parent : $m/z = 92$, $m/z = 93$ et 94 .
 - $m/z = 92$: 7 ^{12}C et 8 ^1H .
 - $m/z = 93$: 6 ^{12}C , 1 ^{13}C et 8 ^1H (et 7 ^{12}C , 7 ^1H et 1 ^2H , mais en très faible proportions)
 - Hauteur : $7 \times 1,1 = 7,7 \approx 8\%$ de celle du pic moléculaire
 - $m/z = 94$: 5 ^{12}C , 2 ^{13}C et 8 ^1H .
 - Hauteur : 0,68% de celle du pic moléculaire.



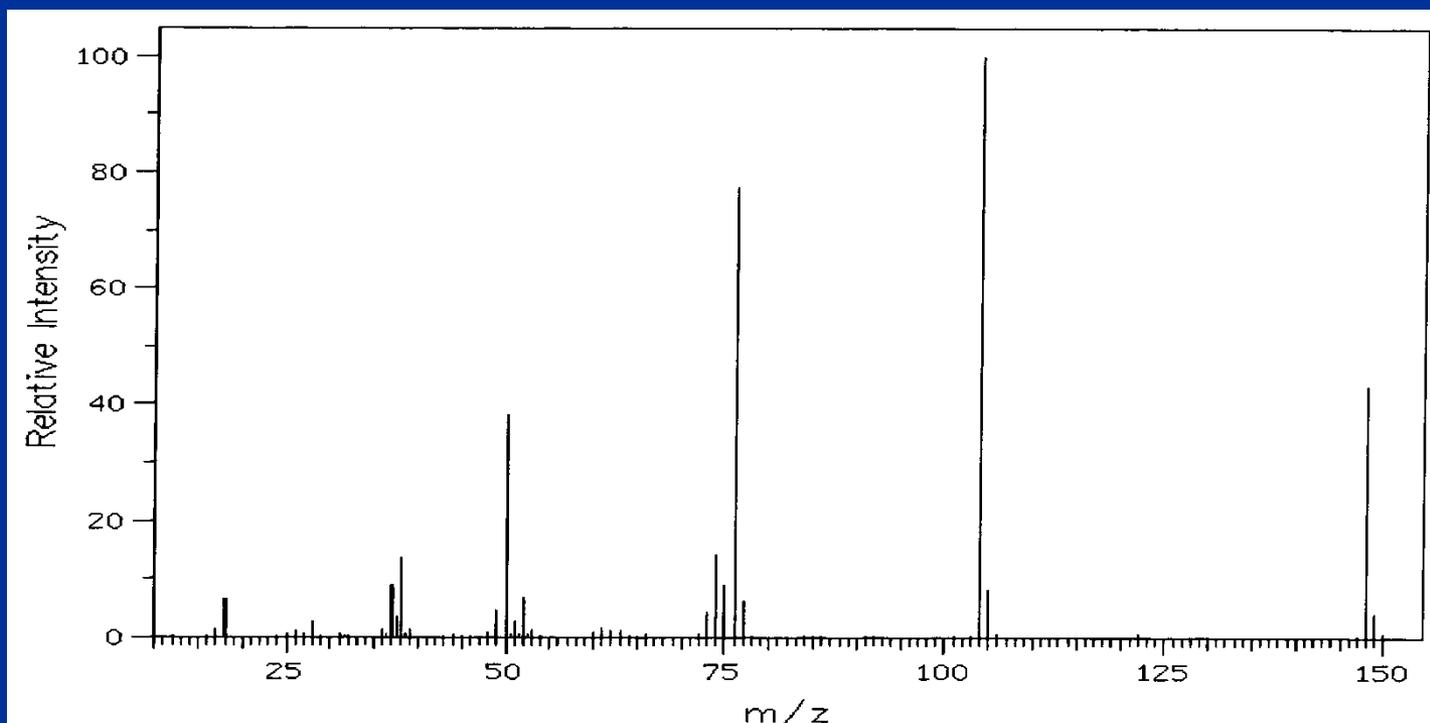
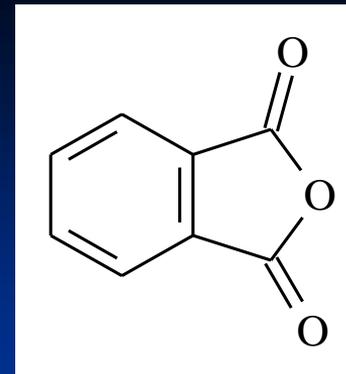
■ Spectre de masse de l'anhydride phtalique



■ Pic parent : $m/z = 148$

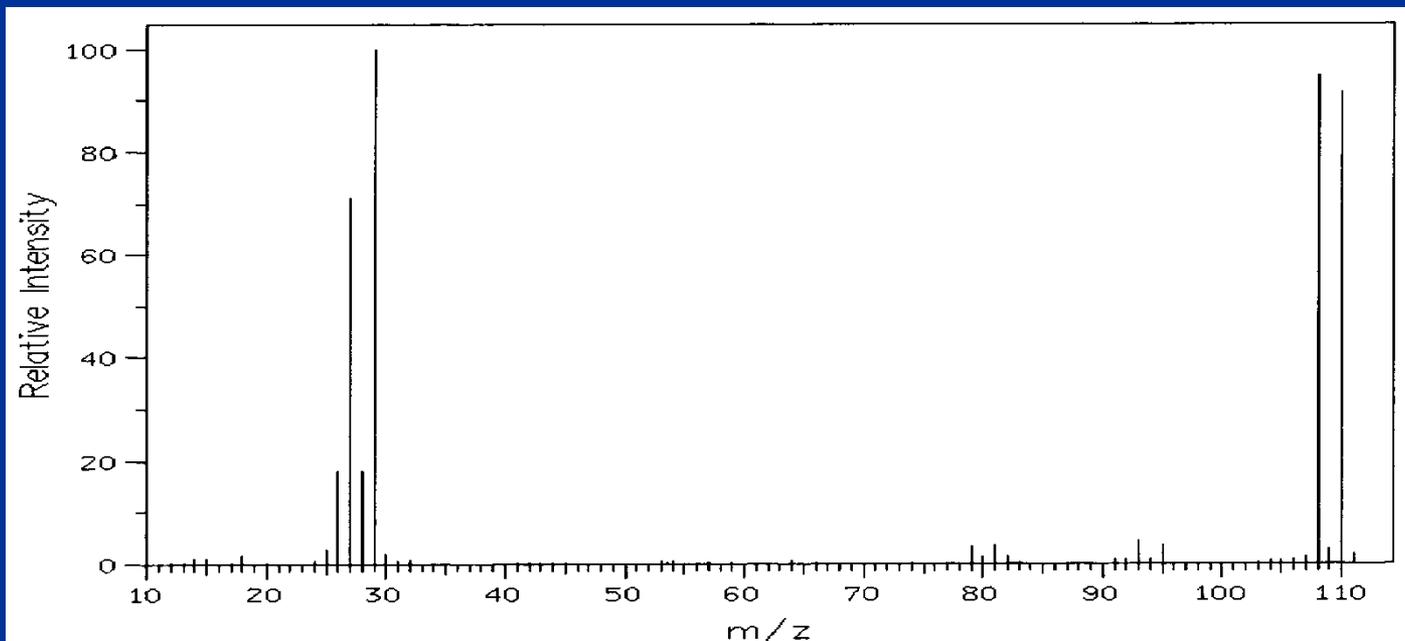
■ Pic P + 1 à $m/z = 149$: 7 ^{12}C , 1 ^{13}C , 4 ^1H et 3 ^{16}O

■ hauteur est $8 \times (1,1/100) = 8,8\%$ de celle de la hauteur du pic moléculaire.

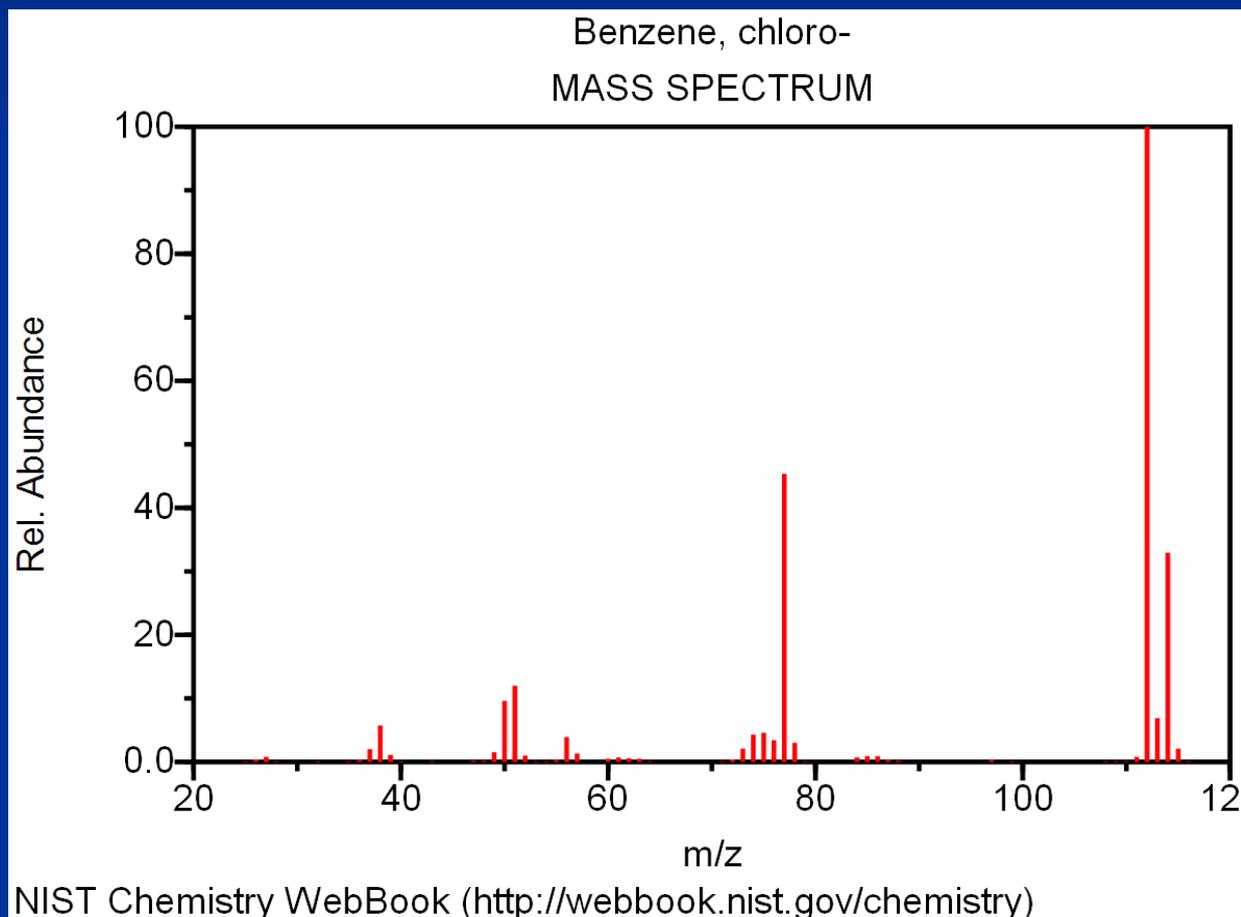


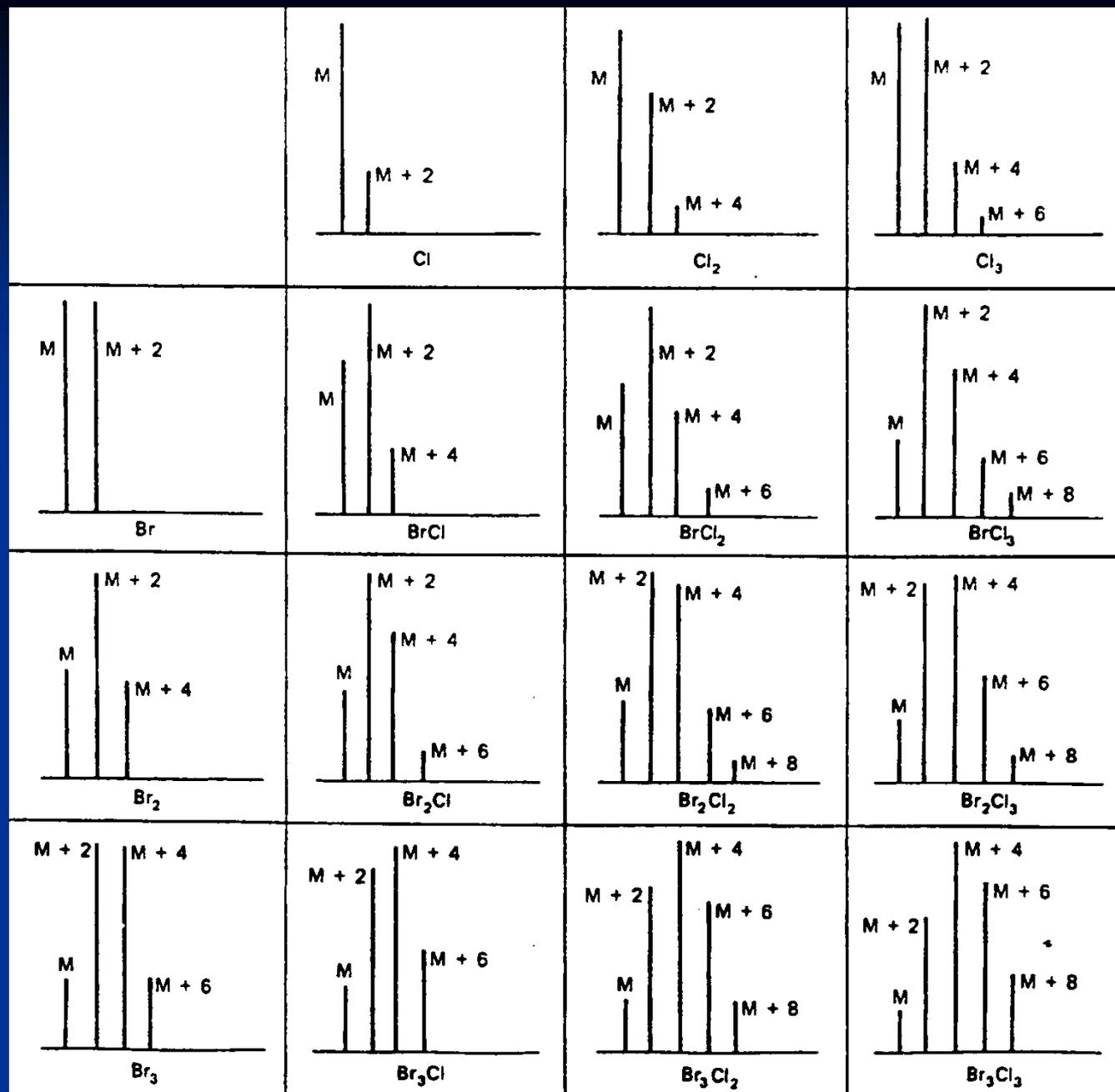
Cas particulier des composés monobromé ou monochloré

- Bromoéthane $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$, $M = 109 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Deux pics d'intensités très voisines à 108 et 110.
 - Dû à la présence des isotopes ^{79}Br et ^{81}Br en quantités quasiment égales dans le brome naturel.
 - $m/z = 108$ comporte 2 ^{12}C , 5 ^1H et 1 ^{79}Br
 - $m/z = 110$ comporte 2 ^{12}C , 5 ^1H et 1 ^{81}Br



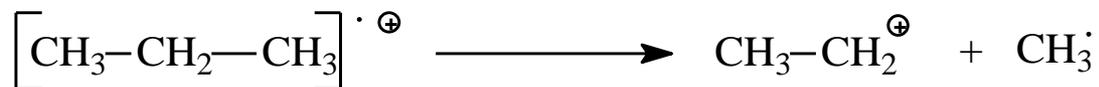
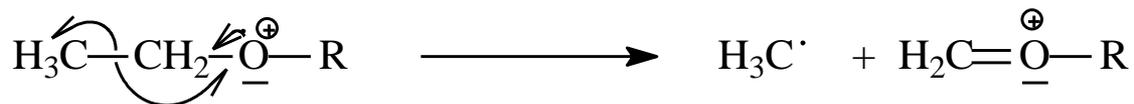
- Chlorobenzène $\text{H}_5\text{C}_5\text{-Cl}$, $M = 112,5 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Deux pics d'intensités 3:1 à 112 et 114.
 - Dû à la présence des isotopes ^{35}Cl et ^{37}Cl en quantités 75 / 25 dans le chlore naturel.
 - $m/z = 112$ comporte 6 ^{12}C , 5 ^1H et 1 ^{35}Cl
 - $m/z = 114$ comporte 6 ^{12}C , 5 ^1H et 1 ^{37}Cl



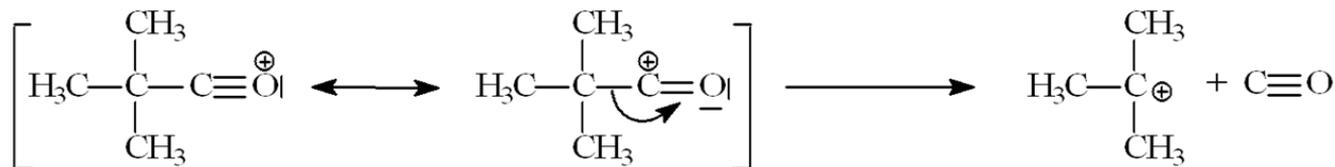
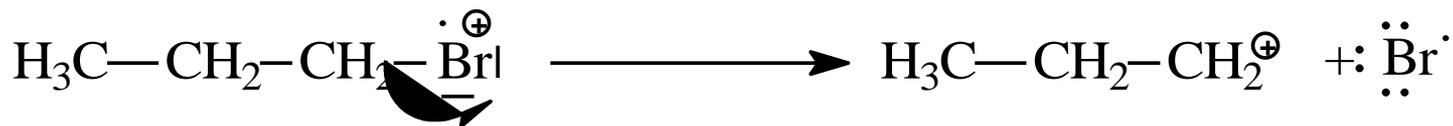


Les fragmentations

1) Clivage homolytique

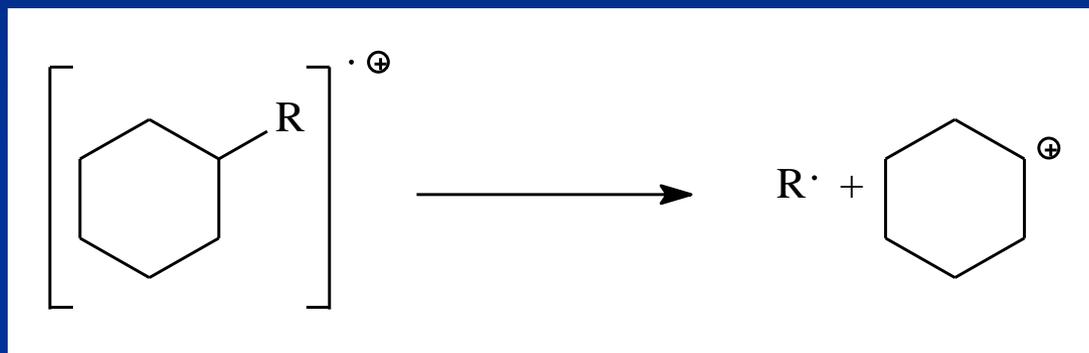


2) Clivage hétérolytique



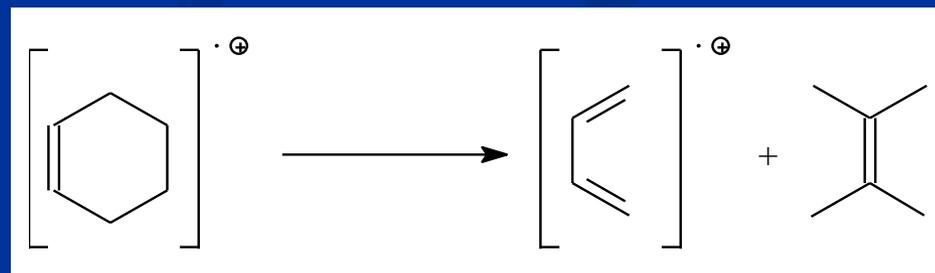
3) Clivage de cycles

■ Cycles saturés



■ Cycles insaturés

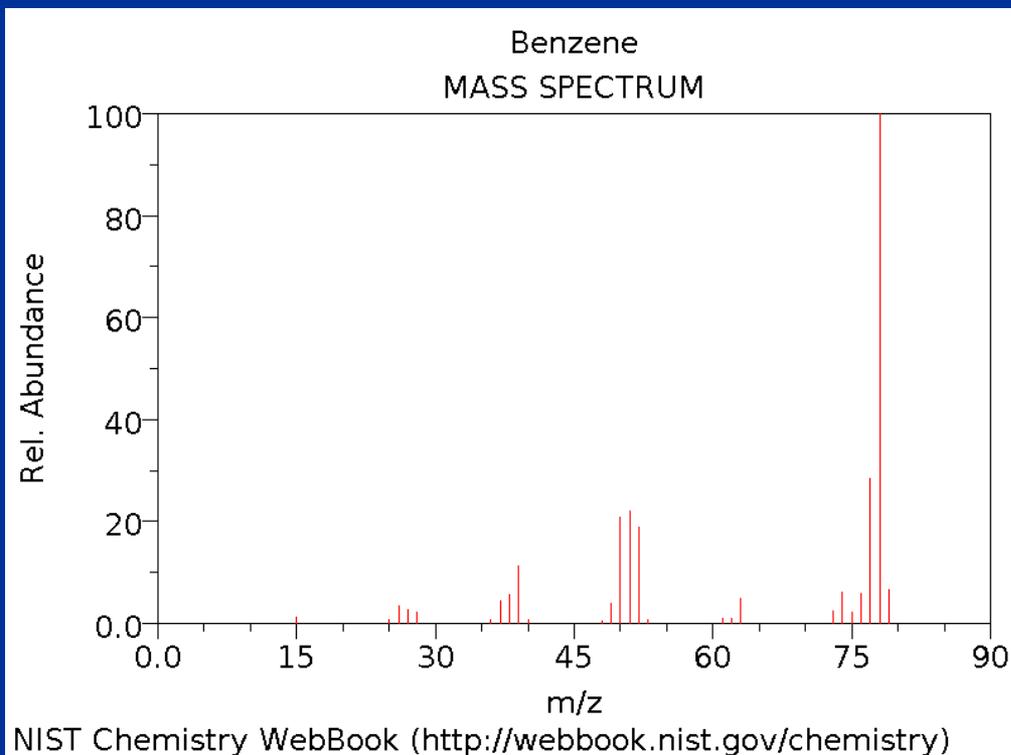
■ « rétro-Diels-Alder »



4) Cas des aromatiques

■ Fragmentations du benzène

- Se retrouvent dans les composés aromatiques

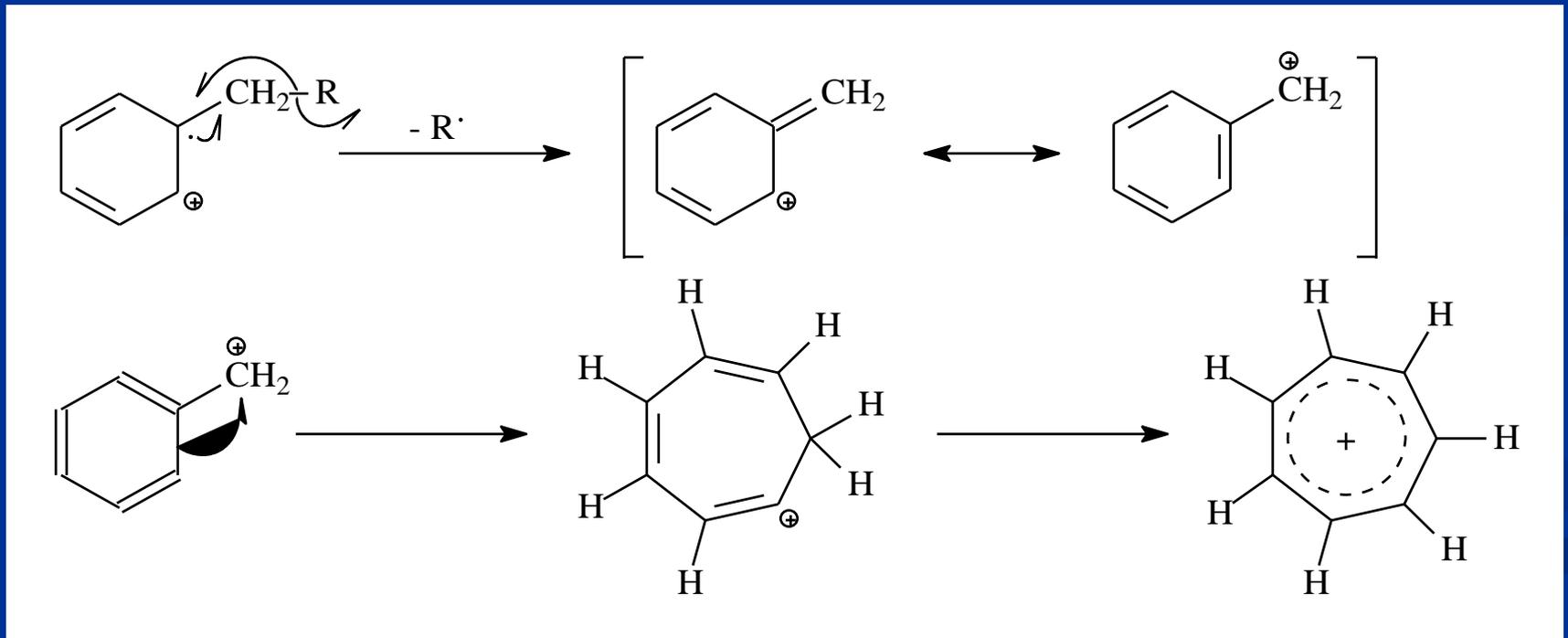


$m/z = 78$ (pic moléculaire)

77 (perte de $H\cdot$), donne 51 (perte de C_2H_2)

■ Autre cas fréquent :

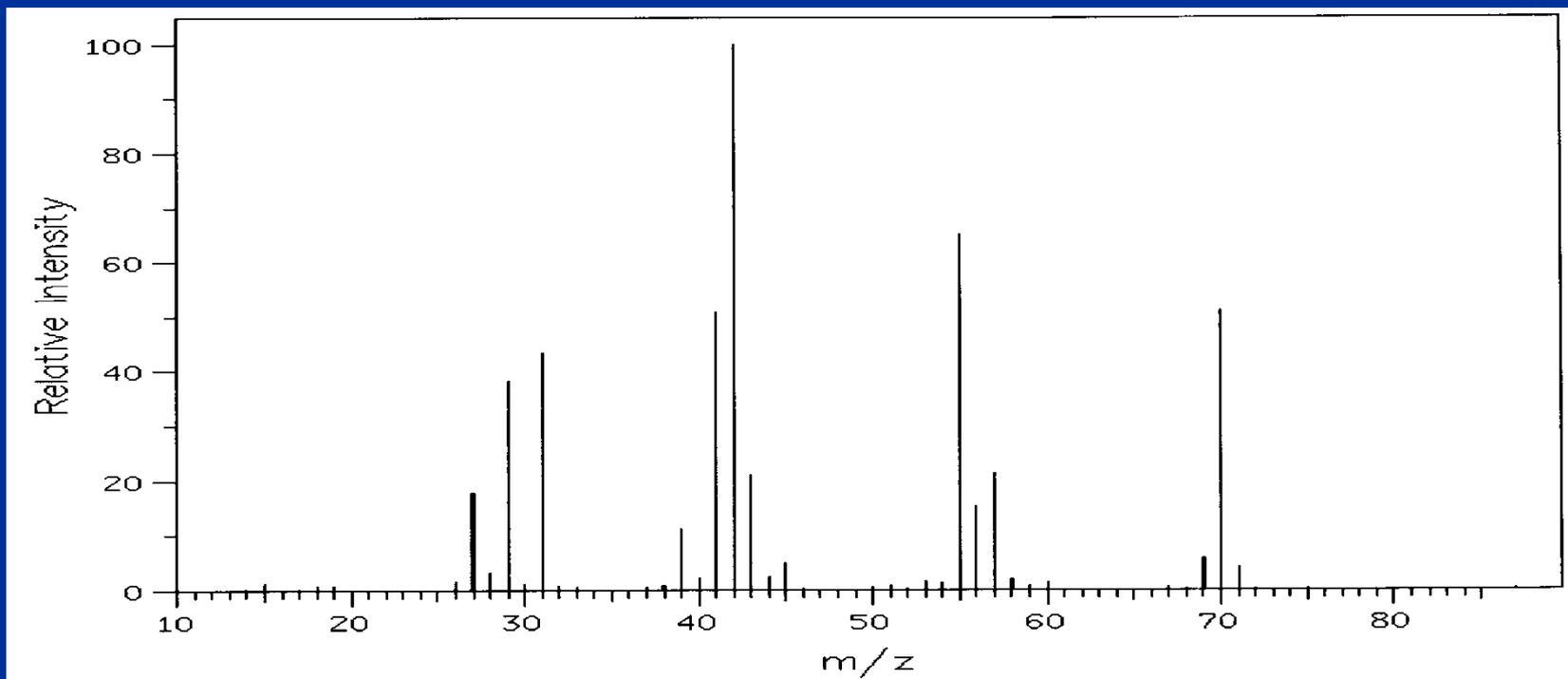
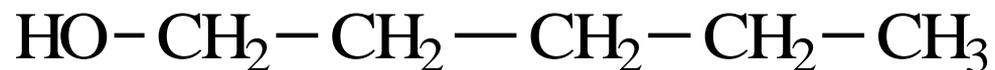
- Aromatique avec une chaîne latérale
- Coupure en β
- Formation d'un ion benzyle stabilisé par résonance réarrangé (isomérisé) en l'ion **tropylium** ($m/z = 91$)



Etude de quelques exemples

Pentan-1-ol : $C_5H_{12}O$

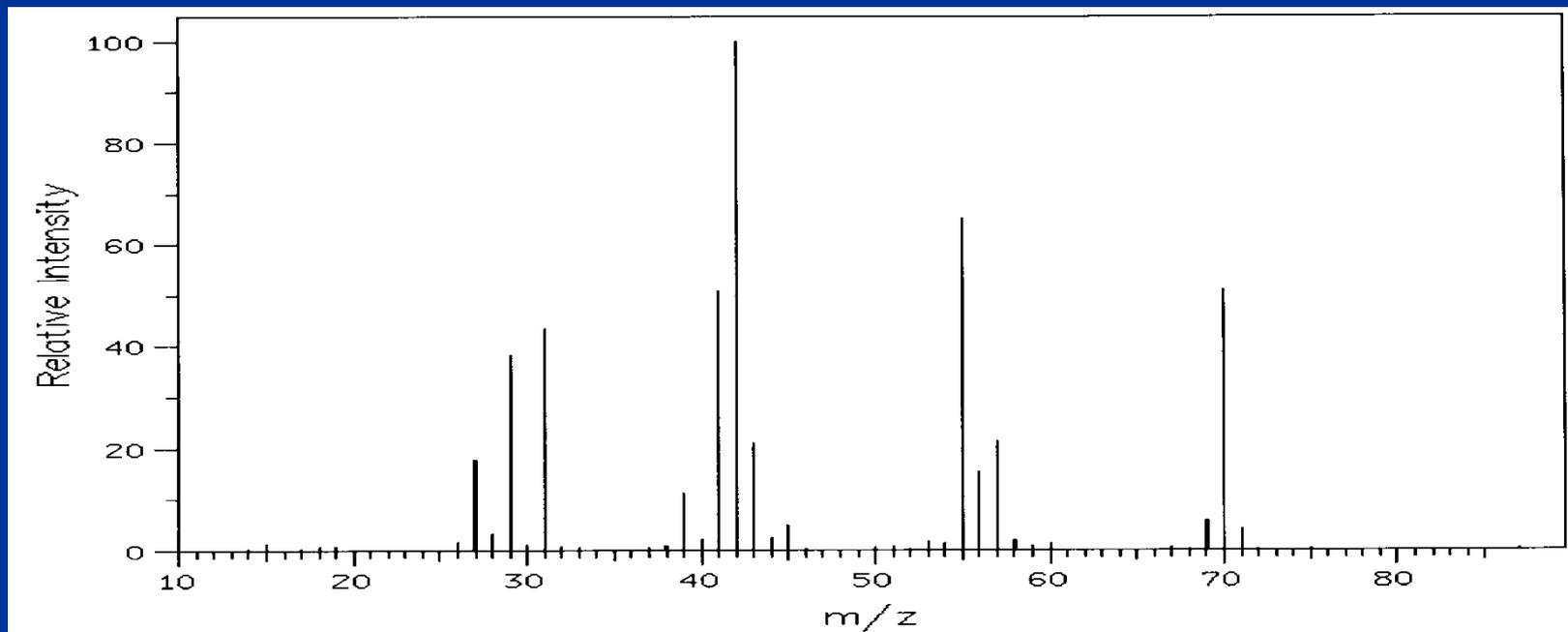
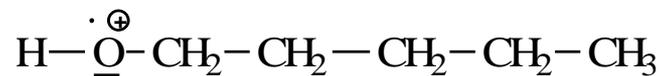
$M = 88,15 \text{ g.mol}^{-1}$



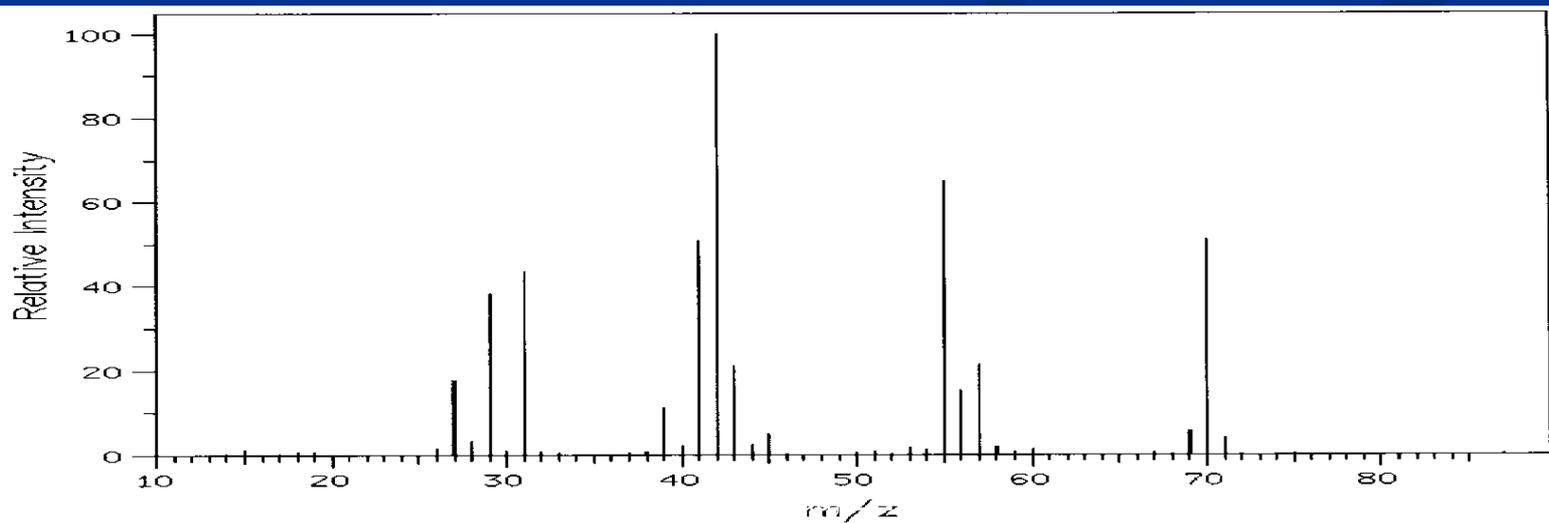
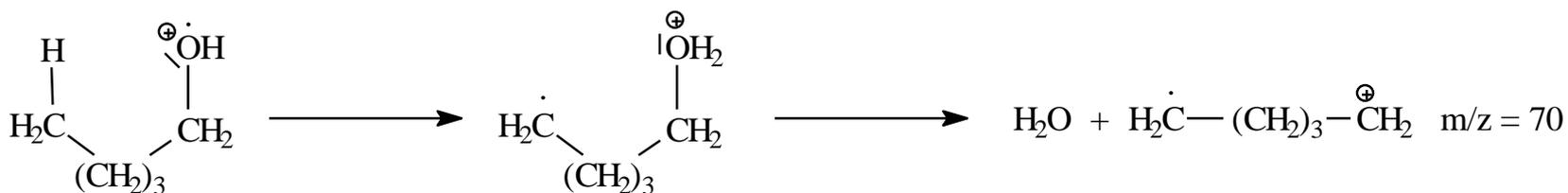
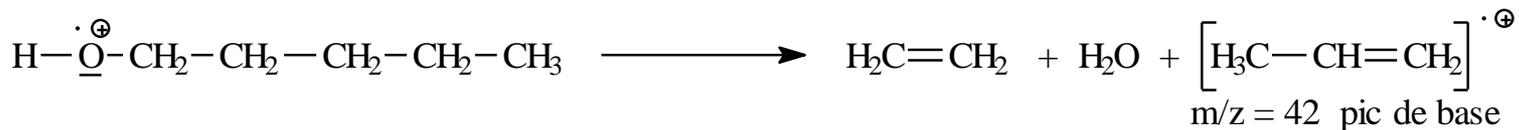
Pentan-1ol : C₅H₁₂O

M = 88,15 g.mol⁻¹

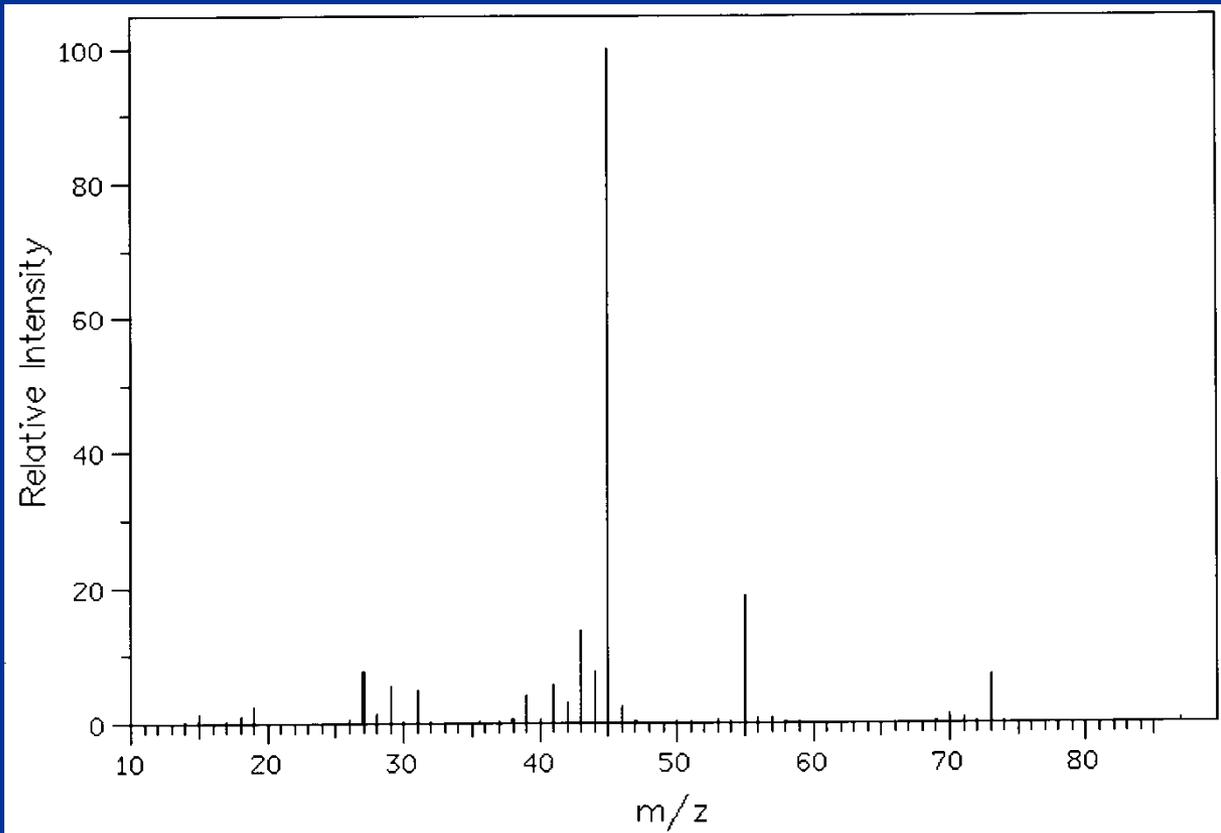
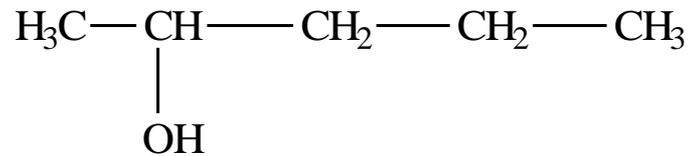
■ Ion moléculaire



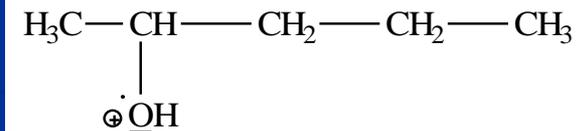
Pentan-1ol : $C_5H_{12}O$ $M = 88,15 \text{ g.mol}^{-1}$



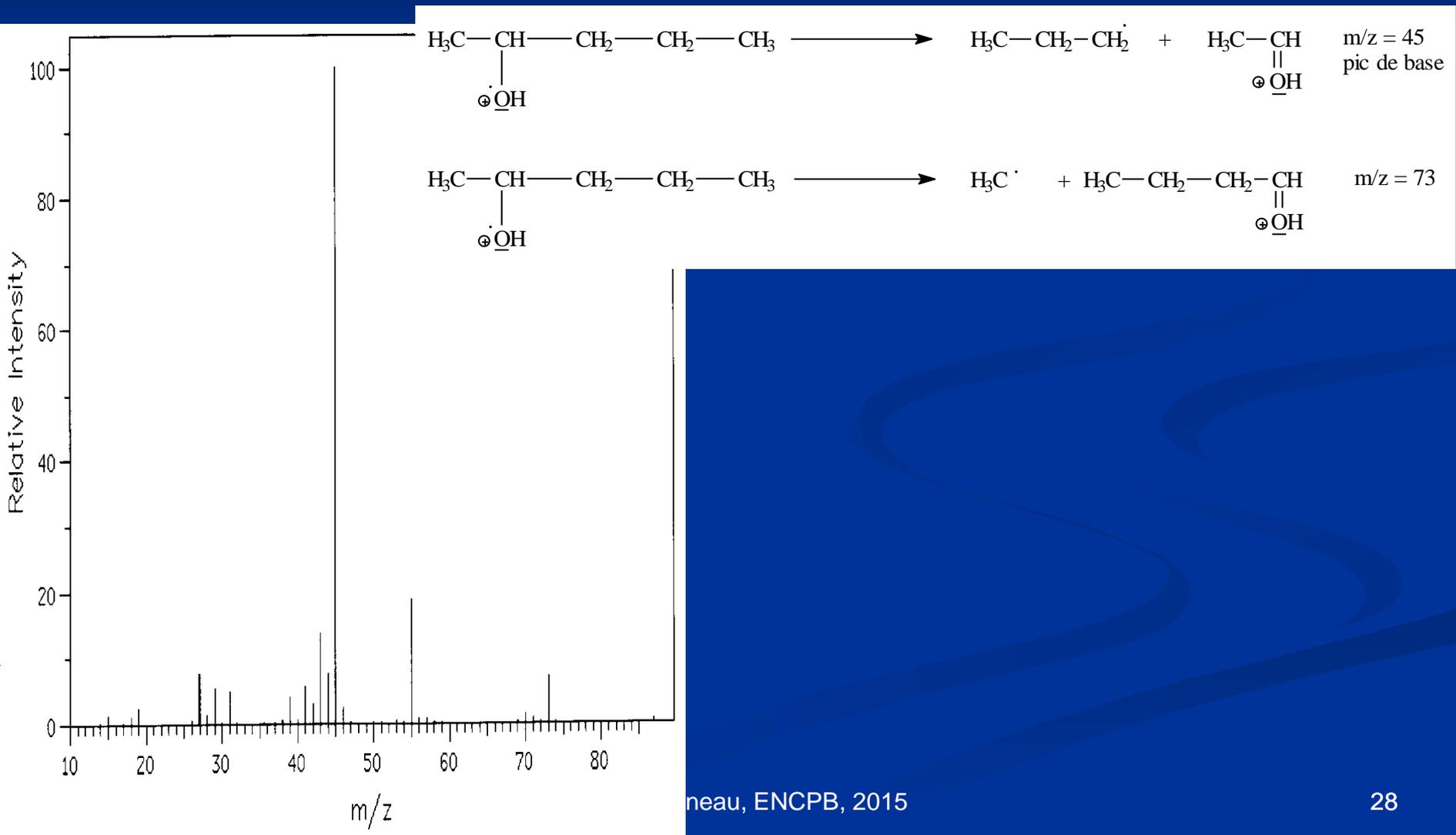
Pentan-2-ol : $C_5H_{12}O$ $M = 88,15 \text{ g.mol}^{-1}$



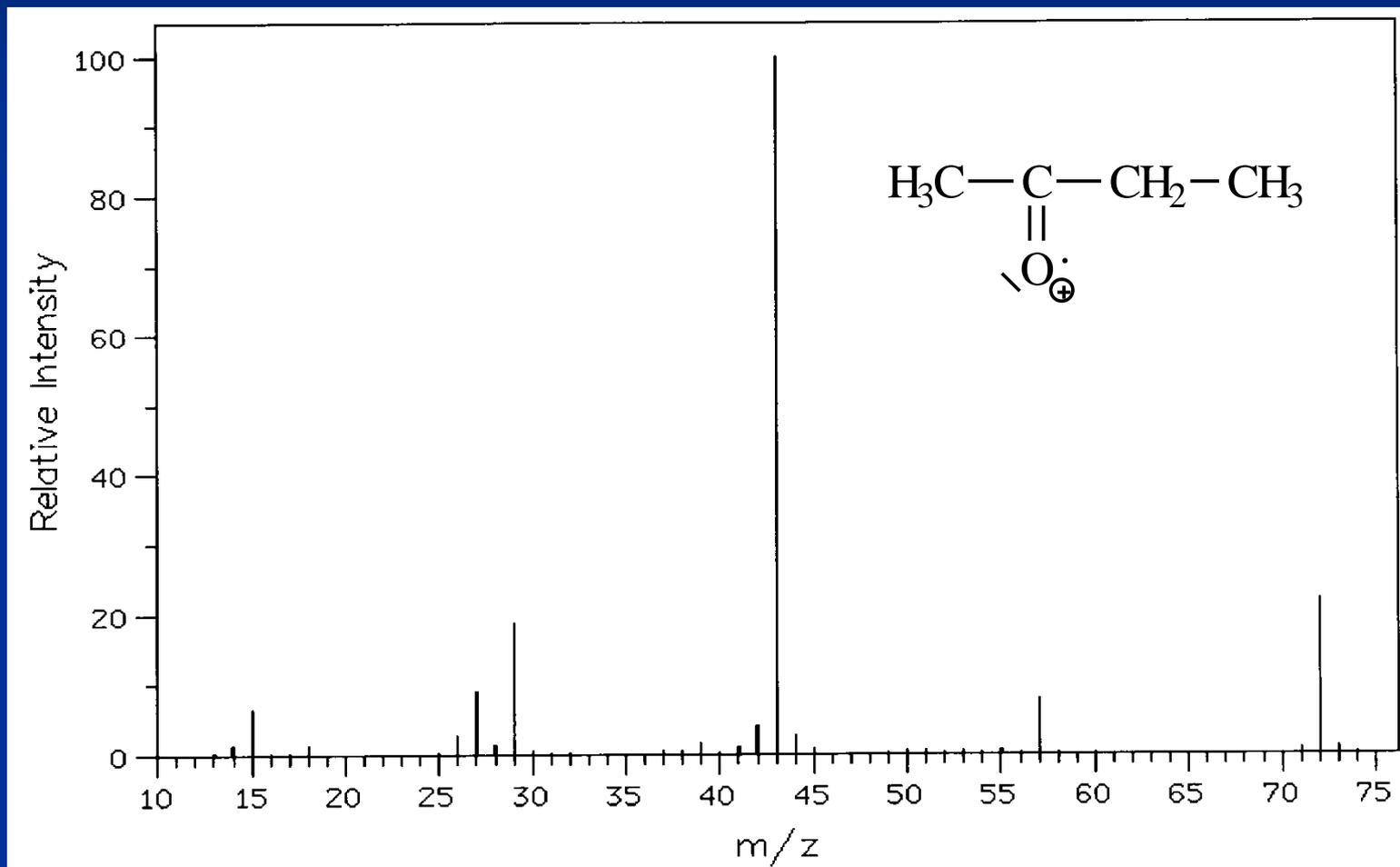
L'ion moléculaire



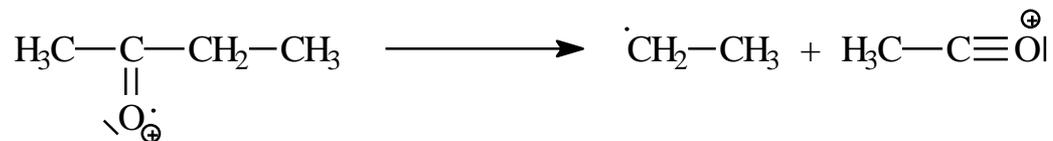
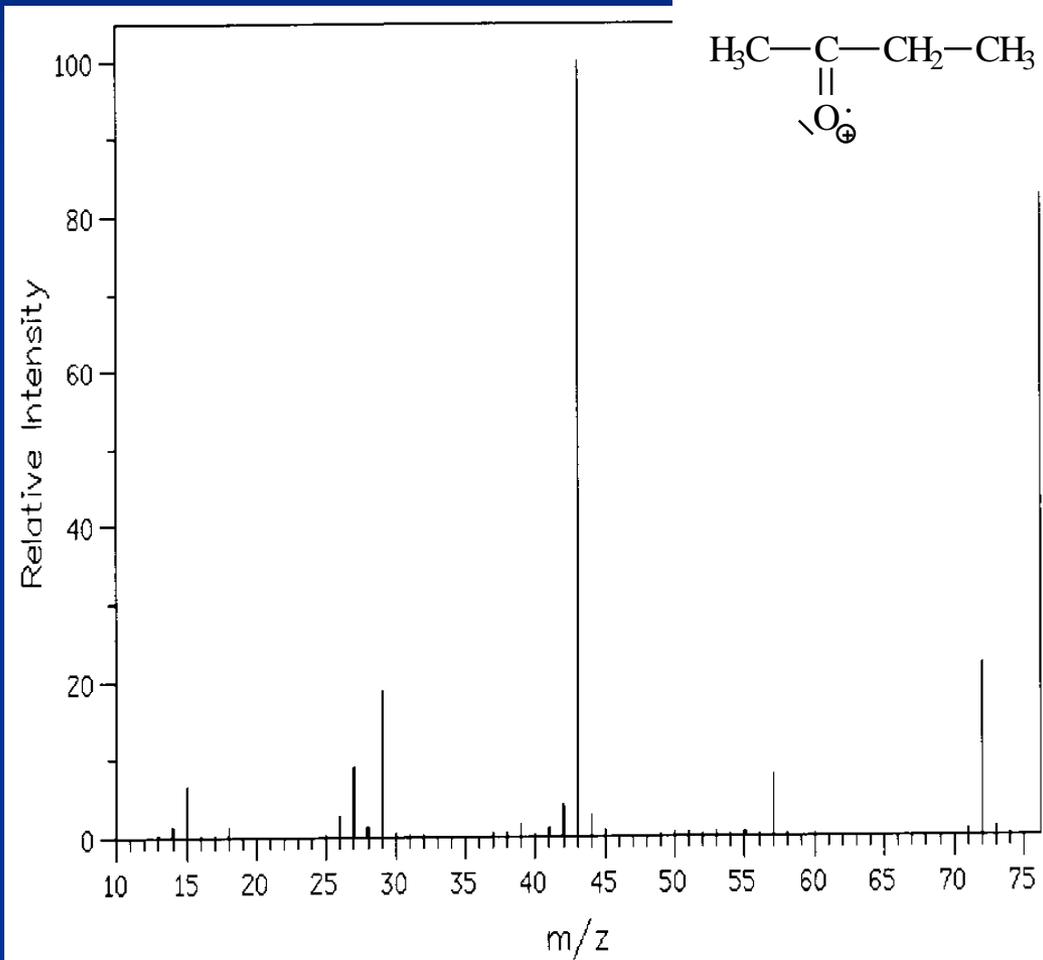
Pentan-2-ol : $C_5H_{12}O$ $M = 88,15 \text{ g.mol}^{-1}$



Butanone : C_4H_8O $M = 72,11 \text{ g.mol}^{-1}$

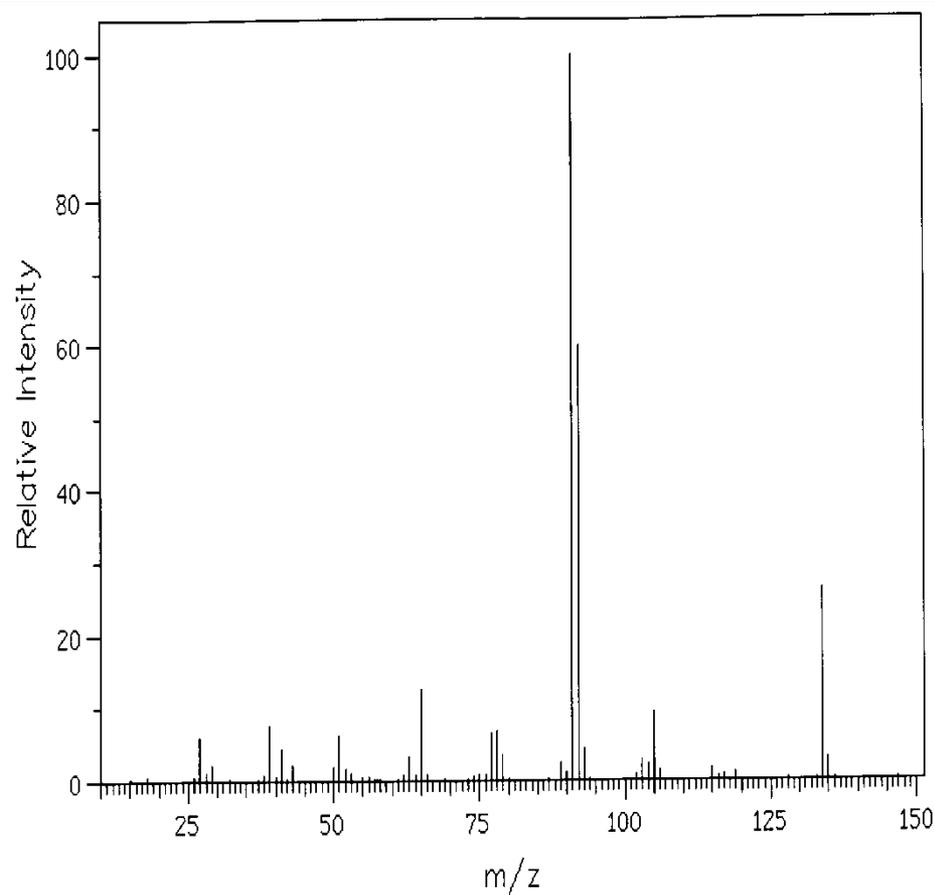
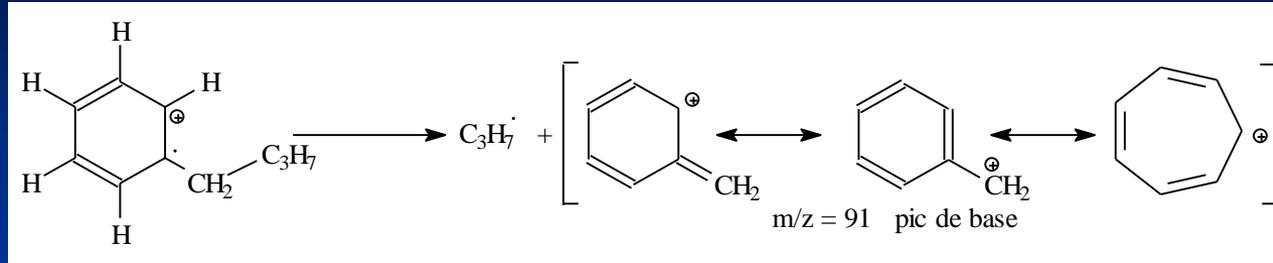
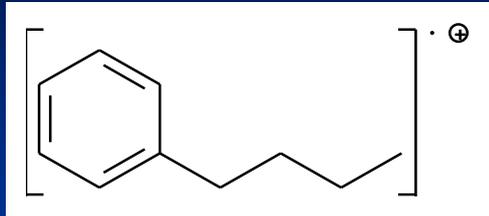


Butanone : C_4H_8O $M = 72,11 \text{ g.mol}^{-1}$



$m/z = 43$ pic de base

Butylbenzène : $C_{10}H_{14}$ $M = 134,22 \text{ g.mol}^{-1}$



- Composition élémentaire + masse molaire
 - Détermination de la formule brute
- Bonus :
 - Les fragmentations donnent des informations sur la structure de la molécule étudiée