

Introduction

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse qui permet l'identification de composés organiques. Soit de composés connus par comparaison du spectre de masse obtenu avec une bibliothèque de spectres. Soit de composés complètement inconnus. Pour arriver à ce résultat, on commence par transformer une très petite quantité du composé à analyser en **ions** par un moyen adapté (bombardement avec des électrons, des atomes, des photons ...), les ions résultants sont séparés selon leur rapport **masse/charge**. Le nombre d'ions de chaque unité **m/z** est enregistré sous forme de pic.

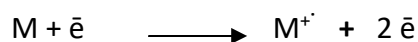
Un spectre de masse représente **l'intensité (%)** des pics en fonction de **m/z**.

I. Techniques d'ionisation

I.1. Technique d'ionisation en phase gazeuse : ce sont les techniques les plus utilisées :

I.1.1. Ionisation par impact électronique IE

Les molécules de l'échantillon en phase vapeur sont bombardées par des électrons très énergétiques (70 ev), ils éjectent un électron d'une molécule de l'échantillon en produisant **un radical cation (ion moléculaire)** :



L'énergie d'ionisation des composés organiques étant en général < 15 ev, l'excédent d'énergie reçue par la molécule (50 – 15) ev est dissipé par rupture de liaisons covalentes (E = 3 à 10 ev) : **c'est la fragmentation**.

L'étude des différents fragments obtenus nous permet l'élucidation de la structure du composé étudié. Cette technique reste la plus utilisée, son seul inconvénient est que l'impact électronique est si puissant qu'il provoque une fragmentation si importante qu'il est parfois impossible d'observer le pic moléculaire, dans ce cas, on a recours à une technique d'ionisation plus douce.

I.1.2. Ionisation chimique

C'est une technique plus douce que l'IE. Un gaz réactif (méthane, isobutane, ammoniac) est introduit dans la source et il est ionisé.

Les molécules de l'échantillon entrent en collision avec les molécules ionisées du gaz

(CH₅⁺, C₄H₉⁺....), cela conduit à une ionisation secondaire par transfert de proton en produisant

Un ion [M+1]⁺ :



Ou par addition électrophile en produisant : [M+15]⁺, [M+24]⁺, [M+43]⁺, [M+18]⁺ +.. ..

L'excédent d'énergie est en général < 5 ev, trop faible pour produire la fragmentation. Ceci implique une forte abondance d'ions moléculaires qui sont ainsi facilement détectés.

Par contre, on a moins d'informations structurales à cause de l'absence ou de la très faible fragmentation.

La spectrométrie de masse par IC est intéressante uniquement pour l'identification du pic de base donc la masse moléculaire, mais elle ne fournit pas d'informations sur la structure du fait de l'absence de fragments.

I.1.3 Techniques d'ionisation par désorption

Ces techniques sont utilisées dans le cas de composés lourds non volatils, ces derniers passent directement d'une phase condensée à la phase vapeur sous forme d'ions.

➤ Ionisation par désorption de champ FD

Un électron arraché à l'échantillon et un cation est formé dont l'énergie excédentaire est faible pour produire une fragmentation. **On observe principalement le pic de l'ion moléculaire.**

Pour les stéroïdes, c'est une bonne technique qui permet la détermination de leur masse molaire, car en IE et IC aucun pic moléculaire n'est observé pour ces composés.

➤ Ionisation par bombardement d'atomes rapides FAB

Les échantillons sont bombardés par des atomes de Xe ou Ar très énergétiques, ce qui permet de produire des ions positifs [M+1]⁺ ou négatifs [M-1]⁻ par déprotonation.

Cette technique est utilisée pour la détermination de M, le reste du spectre est moins utile à cause de la présence d'ions générés par la matrice et qui masquent certains fragments.

La FAB peut être intéressante pour les polysaccharides et les peptides, car les fragmentations se produisent au niveau des liaisons glycosidiques et peptidiques, offrant ainsi une méthode de séquençage de ces composés.

➤ Ionisation-désorption par plasma

C'est une technique très spécialisée et presque exclusivement employée avec un spectromètre à temps de vol. Les ions formés sont simplement, doublement ou triplement chargés, ils sont en général d'énergie faible pour produire une fragmentation, ils ne sont pas riches en information structurales

➤ Désorption-ionisation laser

Cette méthode est utilisée avec un spectromètre à temps de vol (TOF) ou bien à transformée de Fourier (FT). Un faisceau laser pulsé est utilisé pour l'ionisation de l'échantillon.

La technique est bien plus puissante assistée d'une matrice, l'inconvénient est l'interférence de cette matrice avec les échantillons, ce qui rend l'attribution de l'ion moléculaire d'un composé aléatoire.

I. 2. Techniques d'ionisation par évaporation

Les ions ou les composés neutres en solution sont isolés et simultanément ionisé par évaporation du solvant, en libérant les ions pour l'analyse de masse.

I.2.1. Spectrométrie de masse thermospray

L'échantillon est introduit en solution dans le spectromètre de masse, le solvant est ensuite évaporé et les ions sont analysés. Cette méthode fut une des premières à être couplée à la chromatographie liquide en phase gazeuse. Cette technique a été largement dépassée par l'électrospray.

I.2.2. Spectrométrie de masse par électrospray (ES)

L'échantillon en solution pénètre la source d'ions via un capillaire, un aérosol de gouttelettes chargées se forme, la taille de ces dernières diminue avec l'évaporation du solvant, en conséquence la concentration en ions augmente. Lorsque la répulsion électrostatique entre les ions atteint un point critique, les gouttelettes subissent une « explosion coulombique » qui libère les ions dans la phase vapeur, ils sont ensuite dirigés vers l'analyseur.

La technique est très utilisée pour les composés ayant plusieurs sites chargés comme les protéines.

II. Instrumentation

Il existe actuellement de très nombreux modèles de spectromètres de masse, et l'instrumentation ne cesse de se développer. En général, chaque instrument comporte une technique d'ionisation et une technique de séparation.

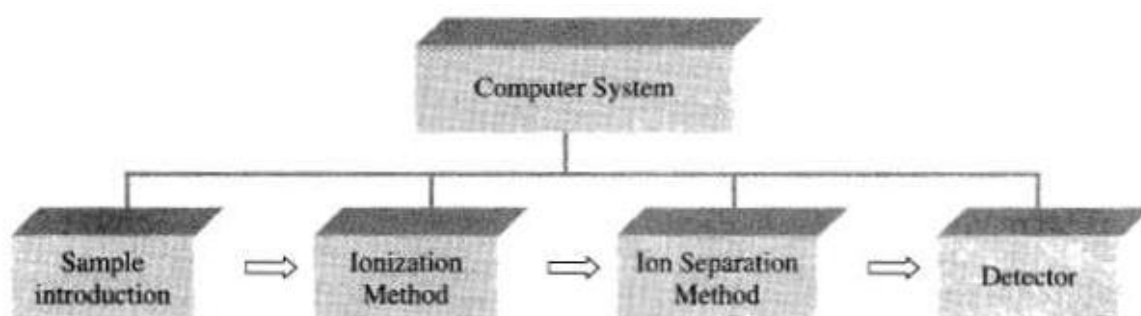


Figure I.1 Schéma d'un spectromètre de masse type.

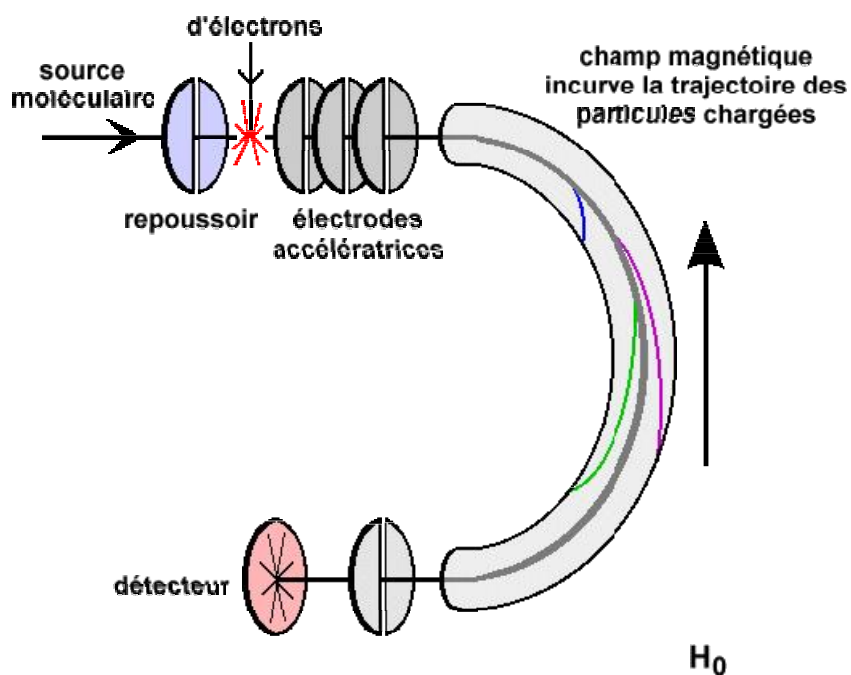
Il existe des instruments à haute résolution et d'autres à basse résolution.

II.1. Analyseurs :

L'analyseur est une partie très importante d'un spectromètre de masse, il permet de séparer les ions générés à l'étape d'ionisation par ordre de m/z .

Il existe différents types aux caractéristiques différentes.

II.1.1. Spectromètre de masse à secteur magnétique SM-SM



fente de sortie

Figure I.2 Schéma d'un analyseur à secteur magnétique simple.

Dans ce spectromètre, un champ magnétique dévie circulairement la trajectoire des ions. La séparation des ions est basée sur le rapport m/z , les ions les plus légers sont les plus déviés.

Le champ magnétique est balayé pour focaliser successivement les différents ions.

II.1.2. Spectromètre de masse quadripole

Le quadripole est composé de quatre barreaux cylindriques parallèles entre eux, placés aux sommets d'un carré. Une tension continue est appliquée aux barreaux, celle-ci peut être réglée en fonction de m/z .

Les ions sont introduits à une extrémité du tunnel formé par les barreaux, seuls les ions d'un m/z donné pourront traverser le tunnel pour atteindre le détecteur, on peut considérer le quadripole comme un filtre de masse réglable.

En pratique, le réglage est très rapide, on peut balayer l'intégralité de la gamme de masse en moins d'une seconde.

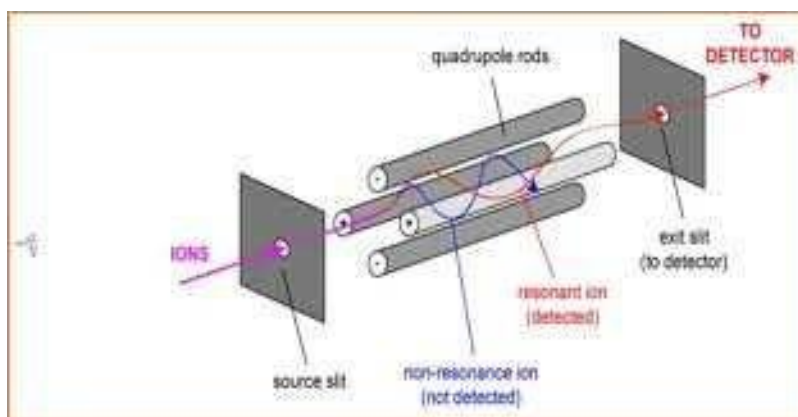


Figure I.3 Schéma d'un spectromètre de masse à quadripôle.

II.1.3. Spectromètre de masse à trappe ionique

La trappe ionique peut être considérée comme une variante du quadripôle. En plus de filtrer les ions par masse, ces derniers sont piégés ensuite éjectés successivement vers un détecteur pour produire un spectre de masse conventionnel.

II.1.4. Spectromètre de masse à temps de vol (TOF)

Les ions sont accélérés par un potentiel V , on les laisse ensuite dériver le long d'un tube jusqu'à un détecteur. Le temps de vol d'un ion est donné par : $t = (L^2 m / 2zeV)^{1/2}$, L est la longueur du tube.

A partir de t , on peut facilement remonter à m .

Cette technique est adaptée aux grosses biomolécules.

III. Interprétation d'un spectre de masse IE

III.1. Identification du pic de l'ion moléculaire M^+

L'intensité du pic moléculaire dépend de la stabilité de l'ion moléculaire, **les ions les plus stables** sont ceux des **systèmes aromatiques**. Parfois ce pic est très faible ou même inexistant, dans ce cas on a recours à l'ionisation chimique pour déterminer M .

Les composés suivants donnent en général des pics de l'ion moléculaire avec une facilité décroissante dans l'ordre :

Composés aromatiques > alcènes conjugués > composés cycliques > sulfures organiques > alcanes linéaires courts.

Cétones > amines > esters > éthers > acides carboxyliques > aldéhydes > amides > halogénures.

L'ion moléculaire est souvent indétectable pour les alcools aliphatiques, les nitrites, les nitrates et les dérivés nitrés.

III.2. Détermination d'une formule moléculaire, ion moléculaire et pics isotopiques :

La masse de l'ion moléculaire correspond à la somme des masses entières des isotopes les plus abondants.

On distingue trois catégories d'éléments :

Les éléments mono isotopiques F, P, I.....

Les éléments ayant un isotope très abondant (> 98%) H, C, N, O

Les éléments possédants deux isotopes abondants S, Cl, Br

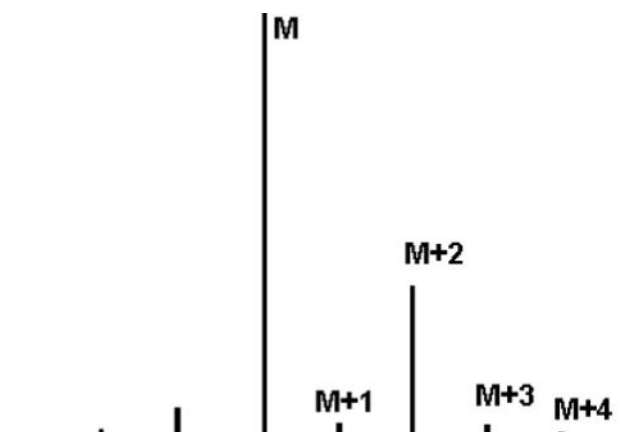
Tableau 01: Abondances relatives des isotopes des éléments courants.

| Elément | Isotope | Abondance relative | Isotope | Abondance relative | Isotope | Abondance relative |
|-----------|------------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------|--------------------|
| Carbone | ^{12}C | 100 | ^{13}C | 1,11 | | |
| Hydrogène | ^1H | 100 | ^2H | 0,016 | | |
| Azote | ^{14}N | 100 | ^{15}N | 0,38 | | |
| Oxygène | ^{16}O | 100 | ^{17}O | 0,04 | ^{18}O | 0,2 |
| Fluor | ^{19}F | 100 | | | | |
| Silicium | ^{28}Si | 100 | ^{29}Si | 5,1 | ^{30}Si | 3,35 |
| Phosphore | ^{31}P | 100 | | | | |
| Soufre | ^{32}S | 100 | ^{33}S | 0,78 | ^{34}S | 4,4 |
| Chlore | ^{35}Cl | 100 | | | ^{37}Cl | 32,5 |
| Brome | ^{79}Br | 100 | | | ^{81}Br | 98 |
| Iode | ^{127}I | 100 | | | | |

Le ^{34}S contribue de 4,4 % au pic M+2. Et le ^{30}Si contribue de 3,35% au pic M+2.

Les atomes F, P et I sont mono isotopiques, donc difficilement détectables sur un spectre de masse.

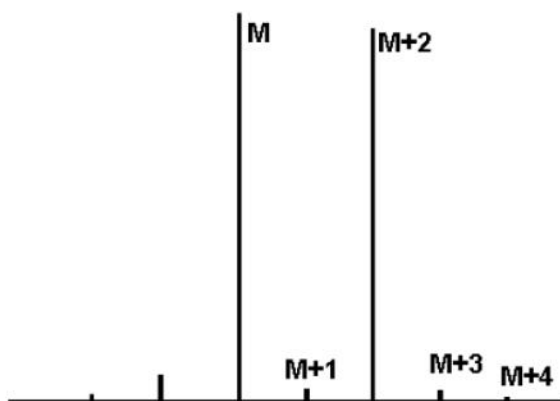
Le chlore Cl et le brome Br ont des isotopes dont l'abondance est non négligeable, leur présence est facilement détectable en spectrométrie de masse.

➤ Cas d'une molécule contenant un atome de **chlore Cl**

Le pic à **M** correspond à une molécule qui contient ^{35}Cl et celui à **M+2** à une molécule qui contient ^{37}Cl , leurs intensités relatives correspondent à 75 et 25 respectivement (**$M+2 = 1/3 M$**).

Le pic à **M+1** correspond à une molécule qui contient le ^{35}Cl et un ^{13}C (ou un ^2H). Le pic à **M+3** correspond à une molécule qui contient le ^{37}Cl et un ^{13}C (ou un ^2H).

Le pic à **M+4** correspond à une molécule qui contient le ^{37}Cl et un ^{18}O (ou deux ^{13}C ou un ^{13}C et un ^2H).

➤ Cas d'une molécule contenant un atome de **brome Br**

Le pic à **M** correspond à une molécule contenant du ^{79}Br , celui à **M+2** à une molécule contenant du ^{81}Br (**$M \cong M+2$**).

Le pic à **M+1** correspond à une molécule contenant un ^{79}Br et un ^{13}C (ou un ^2H). Le pic à **M+3** correspond à une molécule contenant un ^{81}Br et un ^{13}C (ou un ^2H).

Le pic à **M+4** correspond à une molécule contenant un ^{81}Br et un ^{18}O (ou deux ^{13}C ou un ^{13}C et un ^2H).

IV. Spectres de masse de quelques classes chimiques

IV.1. Les hydrocarbures

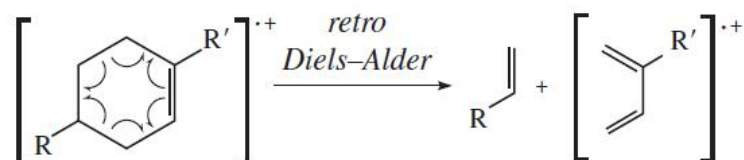
➤ Les hydrocarbures saturés

Le pic moléculaire est toujours présent, de faible intensité pour les chaînes longues, ainsi que plusieurs pics fragments séparés par **14 unités de masse (CH_2)**. La présence du pic **$\text{M}-\text{CH}_3$** indique une ramification méthyle, ce pic est inexistant pour les chaînes linéaires.

Pour les hydrocarbures ramifiés, la fragmentation se fait aux points de ramification.

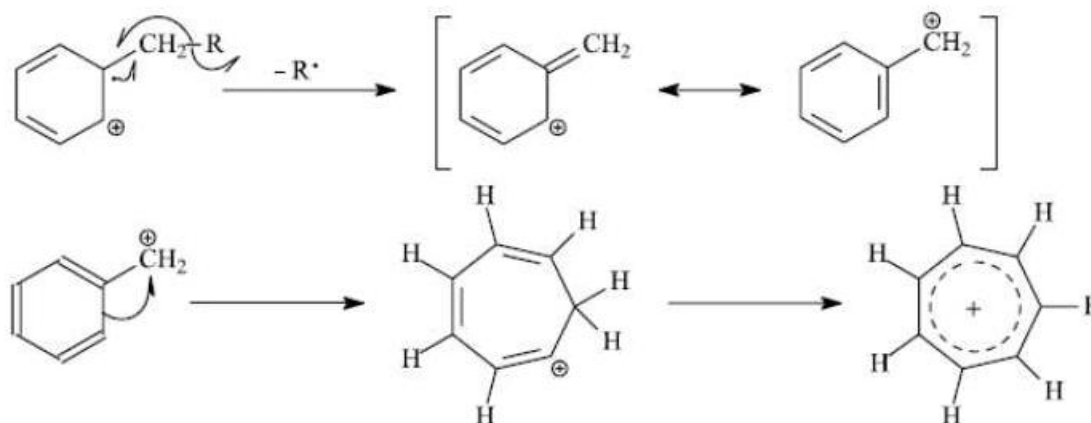
➤ Les alcènes

Le pic de l'ion moléculaire est visible. La localisation des liaisons $\text{C}=\text{C}$ est difficile à cause de la conjugaison. Les pics sont séparés de 14 unités de masse. Les cycles insaturés peuvent subir une réaction **rétro-Diels-Alder** :



➤ Les hydrocarbures aromatiques

Dans le cas des composés aromatiques substitués par une chaîne alkyle, la fragmentation se fait de sorte à obtenir un ion stabilisé par résonance.



IV.2. Composés hydroxylés

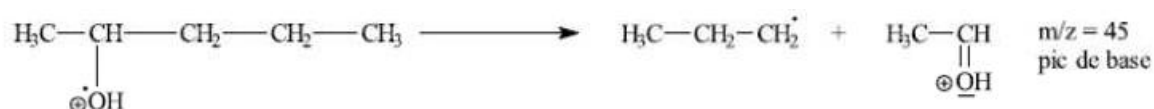
➤ Les alcools

Le pic moléculaire est en général faible, même indétectable pour un alcool tertiaire.

En général, il y a clivage de la liaison C-C voisine du groupement OH, les alcools primaires montrent **un pic à m/z 31 du à $^+\text{CH}_2\text{-OH}$** . Ce pic est un indicateur d'un **alcool primaire**.

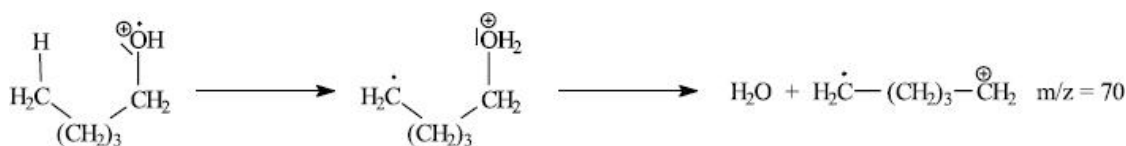


De la même manière, les alcools secondaires et tertiaires donnent respectivement des pics du à $^+\text{CHR-OH}$ (m/z 45, 59, 73 ...) et à $^+\text{CRR'-OH}$ (m/z 59, 73...).



Plus rarement la liaison C-H en α est rompue, ça donne un pic à M-1.

Un pic à M-18 est en général observé, il résulte de la **perte d'une molécule de H_2O** .



Les alcools cycliques donnent en général un pic à M-1 du à la perte du H en α .

➤ Les phénols

Le pic moléculaire est très visible, ce qui facilite l'identification des phénols.

IV.3. Les éthers

➤ Les éthers aliphatiques

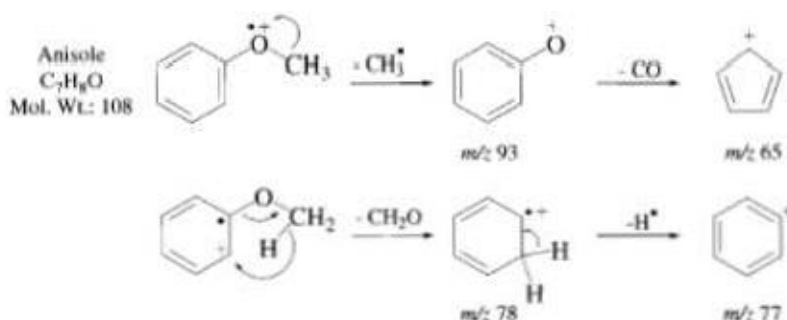
Le pic de l'ion moléculaire est visible mais petit.

Des pics plus intenses à m/z 31, 45, 59, 73....dû aux fragments RO^+ , ROCH_2^+ .

On peut avoir rupture de la liaison C-C voisine de l'oxygène ou bien celle de la liaison C-O.

➤ Les éthers aromatiques

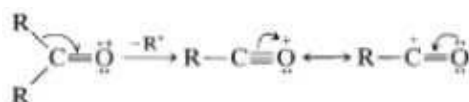
Le pic de l'ion moléculaire prédomine. Un clivage a lieu au niveau de la liaison C-O en β par rapport au cycle, et l'ion formé peut se décomposer :



IV.4. Les cétones

➤ Les cétones aliphatiques

Le pic de l'ion moléculaire est présent et assez important. Le clivage principal a lieu sur la liaison C-C adjacente à la fonction C=O, car l'ion formé est stabilisé par résonance :



Les clivages donnent naissance à des pics à **m/z 43, 57, 71....**

➤ Les cétones cycliques

Le pic de l'ion moléculaire est assez prononcé. Le clivage a également lieu sur la liaison C-C adjacente à la fonction C=O, mais l'ion formé subit d'autres clivages pour produire un fragment.

➤ Les cétones aromatiques

Le pic de l'ion moléculaire est présent. Le clivage se produit au niveau de la liaison en β par rapport au cycle produisant le fragment **ArC=O⁺**, qui correspond généralement au pic de base. Ce dernier peut perdre un **CO** et donner l'ion **Ar⁺**.

IV.5. Les aldéhydes

➤ Les aldéhydes aliphatiques

Le pic de l'ion moléculaire est en général présent. Le clivage a lieu sur les liaisons C-H et C-C adjacentes à l'atome d'oxygène, ce qui donne des pics à **M-1** et à **M-R**.

D'autres pics caractéristiques apparaissent à **M-18**, **M-43** et **M-44** résultant respectivement de la perte de **H₂O**, **CH₂=CH-O[·]** et **CH₂=CH-OH**.

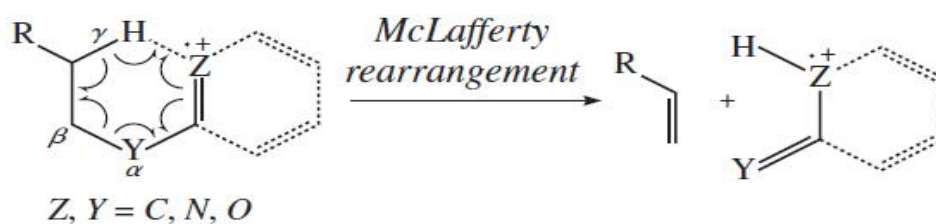
➤ **Les aldéhydes aromatiques**

Le pic de l'ion moléculaire est très intense. Le pic à **M-1** (**Ar-C≡O⁺**) est intense, parfois même plus important que celui de l'ion moléculaire. L'ion **Ar-C≡O⁺** perd un **CO** pour donner l'ion **Ar⁺** qui élimine un acétylène pour donner l'ion **C₄H₃⁺**.

IV.6. Les acides carboxyliques

➤ **Les acides aliphatiques**

Le pic de l'ion moléculaire est présent mais il est de faible intensité. Le pic le plus important résulte d'un **réarrangement de McLafferty** :



D'autres clivages ont lieu sur les liaisons voisines du **C=O** pour donner des pics à **M-OH** et à **M-CO₂H**.

Les acides à longue chaîne donnent aussi lieu à des ruptures sur les liaisons C-C de la chaîne carbonée donnant ainsi **des pics séparés par 14 unités** comme dans le cas des hydrocarbures.

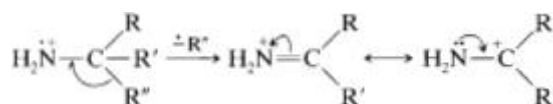
➤ **Les acides aromatiques**

Le pic de l'ion moléculaire est prédominant. D'autres pics sont principalement présents à **M-OH** et à **M-CO₂H**.

IV.7. Les amines

➤ **Les amines aliphatiques**

Le pic de l'ion moléculaire est faible et parfois indétectable. Le clivage a souvent lieu sur la liaison C-C en α ou en β de l'atome d'azote :



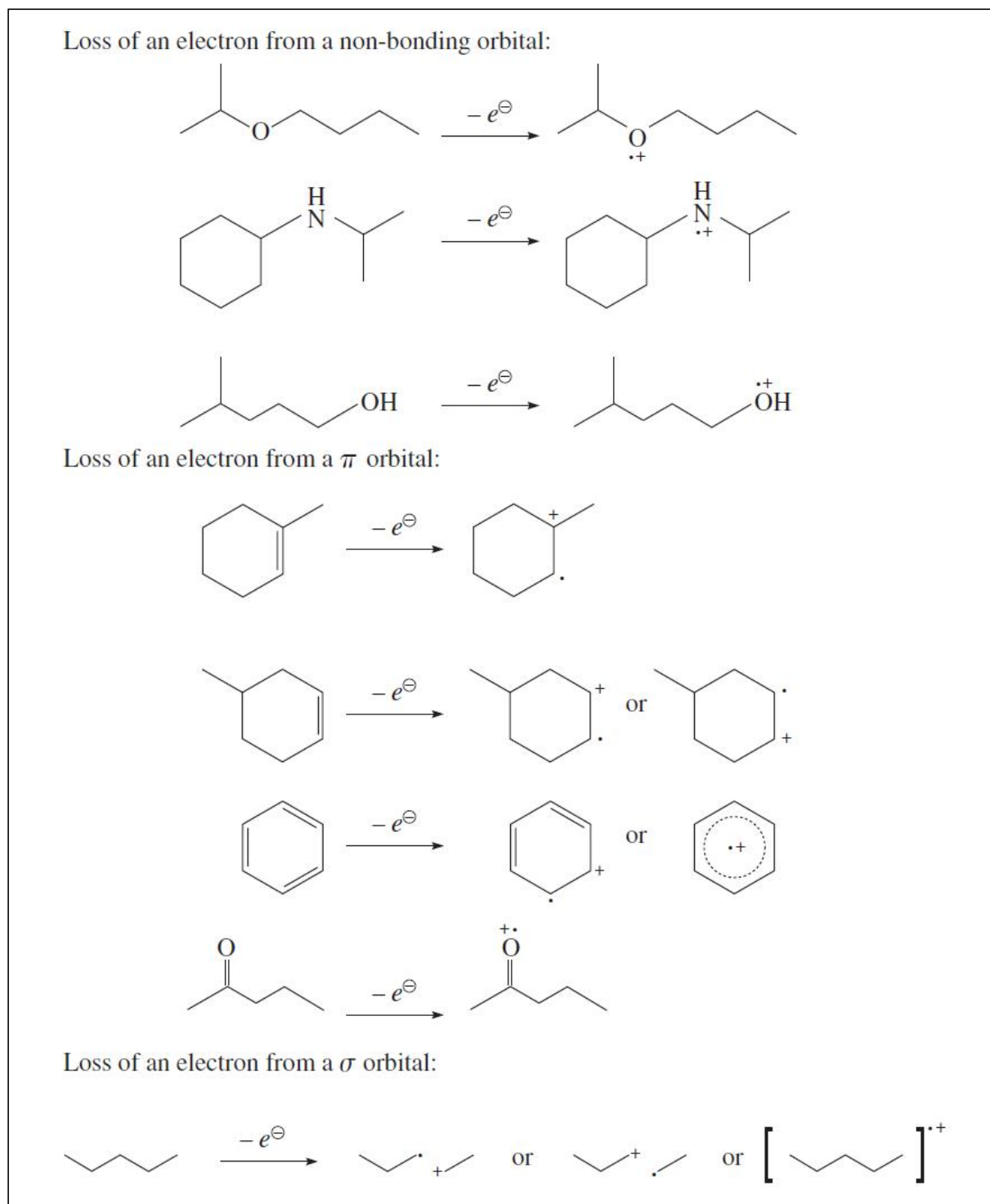
Les amines primaires à chaîne linéaire donnent plusieurs pics, résultant de la rupture des liaisons C-C, ces pics apparaissent à **m/z 30, 44, 58...**, ils sont séparés de **14 unités**.

➤ **Les amines cycliques**

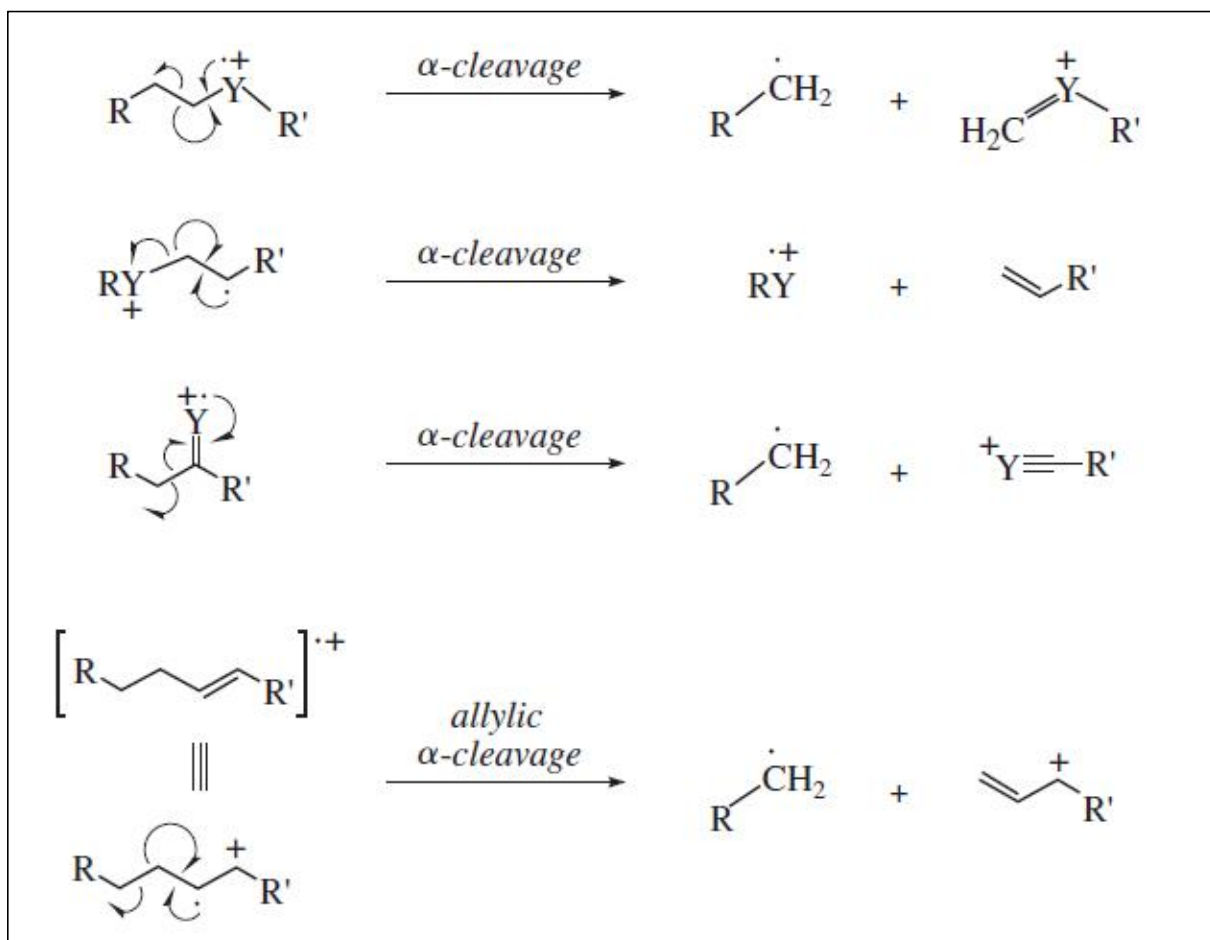
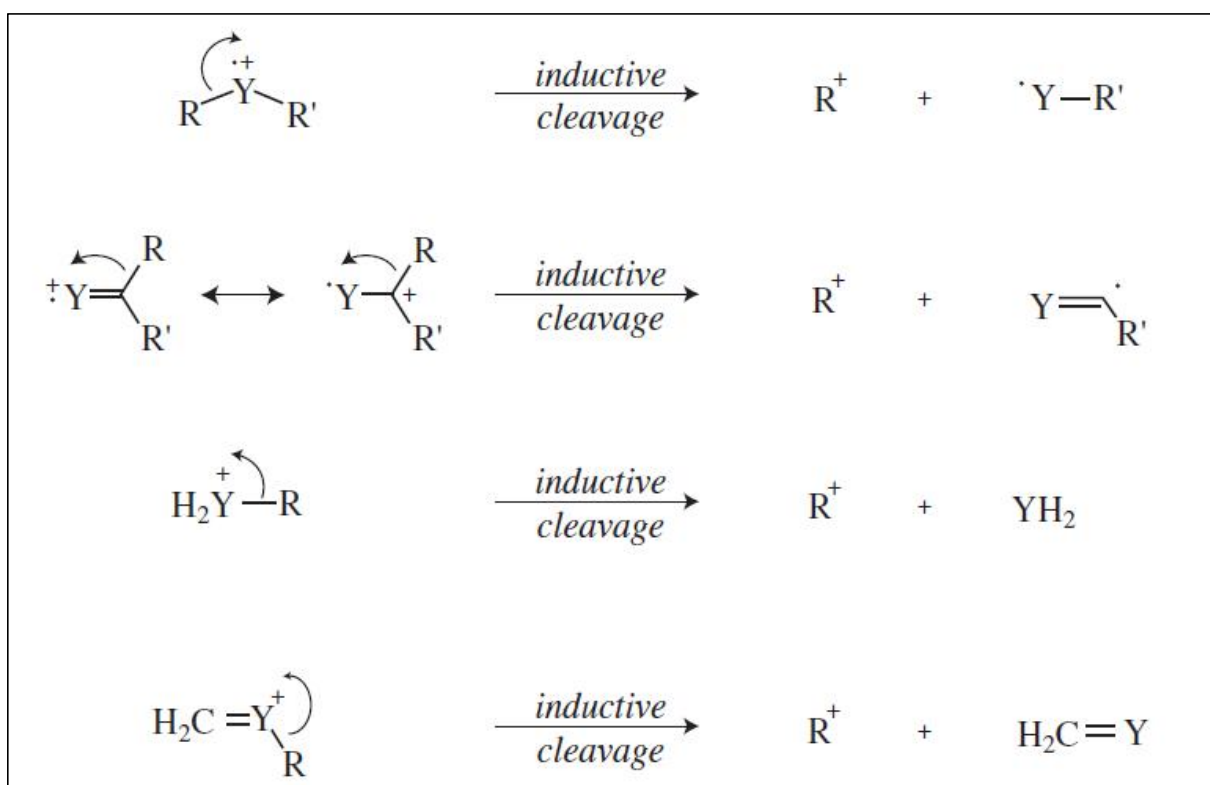
Le pic de l'ion moléculaire est en général intense. Le clivage a lieu sur les liaisons voisines de l'atome d'azote, ce qui conduit à des pics à **M-1** ou même à l'ouverture du cycle.

➤ Les amines aromatiques

Le pic de l'ion moléculaire est important. Des pics apparaissent à $M-1$ résultant de la perte d'un H sur l'azote. D'autres pics sont également observés à m/z 66 et 65, ils correspondent à la perte d'une molécule de **HCN** suivi de la perte d'un H.

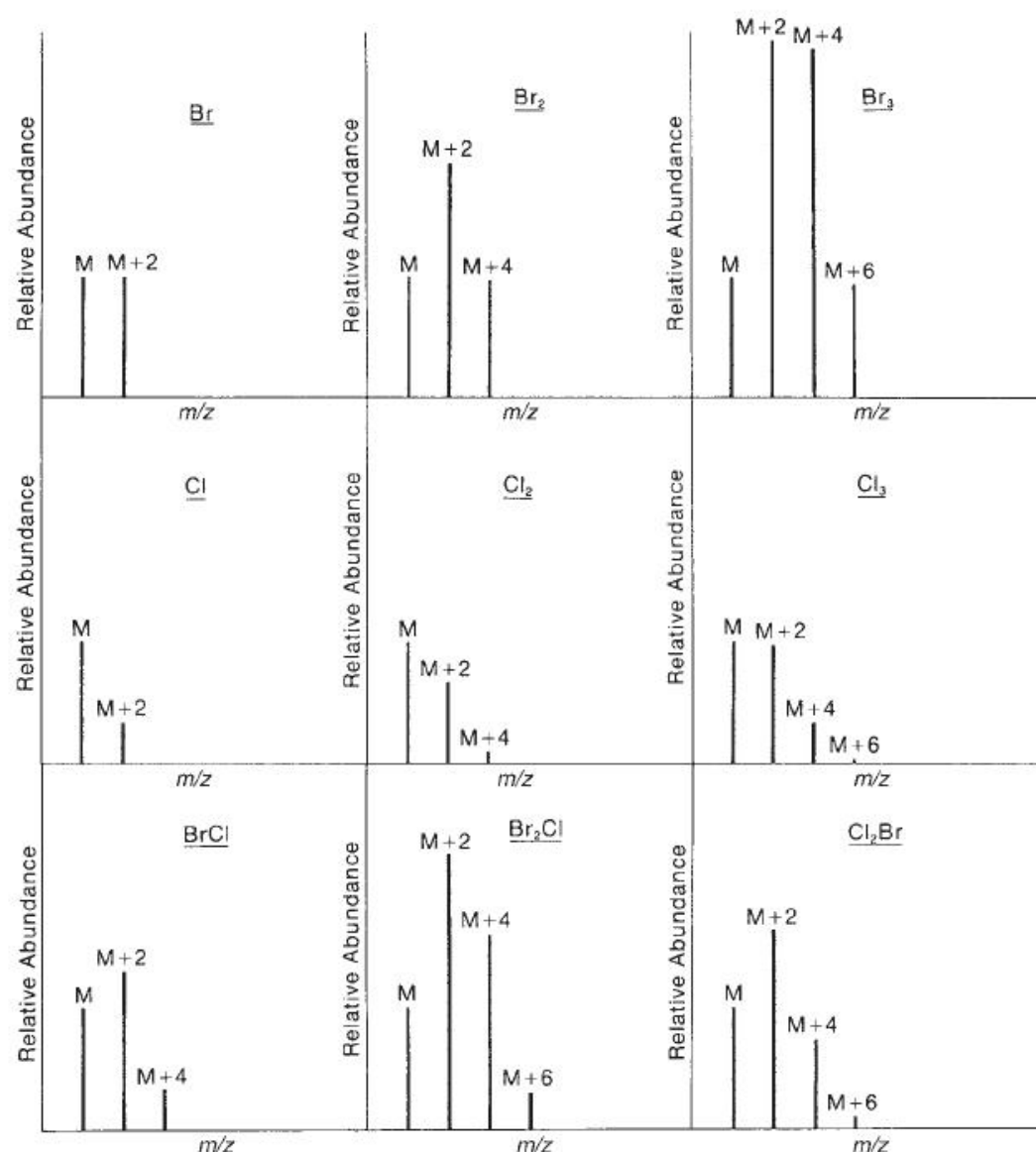


Quelques exemples des pertes d'un électron et la formation du l'ion moléculaire (radical-ion)

Représentation des fragments résultants d'un clivage en α (Y hétéroatome)

Représentation des fragments résultants d'un clivage inductif (Y hétéroatome)

| Halogen | Relative Intensities | | | |
|--------------------|----------------------|---------|---------|---------|
| | M | $M + 2$ | $M + 4$ | $M + 6$ |
| Br | 100 | 97.7 | | |
| Br ₂ | 100 | 195.0 | 95.4 | |
| Br ₃ | 100 | 293.0 | 286.0 | 93.4 |
| Cl | 100 | 32.6 | | |
| Cl ₂ | 100 | 65.3 | 10.6 | |
| Cl ₃ | 100 | 97.8 | 31.9 | 3.47 |
| BrCl | 100 | 130.0 | 31.9 | |
| Br ₂ Cl | 100 | 228.0 | 159.0 | 31.2 |
| Cl ₂ Br | 100 | 163.0 | 74.4 | 10.4 |



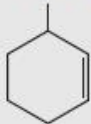
Spectres de masse attendus de différentes combinaisons des halogènes (chlore et brome)

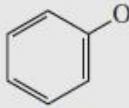
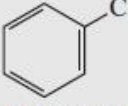
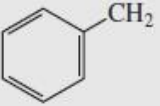
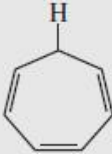
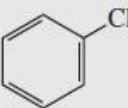
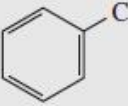
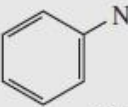
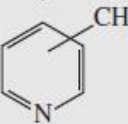
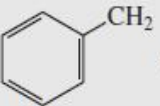
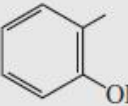
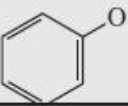




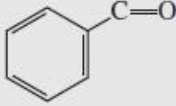
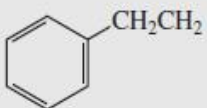
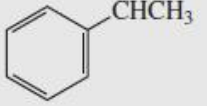
Tableaux SM

Common Fragment Ions under Mass 105^a

| <i>m/z</i> | Ions | <i>m/z</i> | Ions |
|------------|----------------------------------|------------|---|
| 14 | CH ₂ | 44 | CH ₂ CH=O + H |
| 15 | CH ₃ | | CH ₃ CHNH ₂ |
| 16 | O | | CO ₂ |
| 17 | OH | | NH ₂ C=O |
| 18 | H ₂ O | | (CH ₃) ₂ N |
| | NH ₄ | 45 | CH ₃ CHOH |
| 19 | F | | CH ₂ CH ₂ OH |
| | H ₃ O | | CH ₂ OCH ₃ |
| 26 | C≡N | | O |
| 27 | C ₂ H ₃ | | |
| 28 | C ₂ H ₄ | | C—OH |
| | CO | | CH ₃ CH—O + H |
| | N ₂ (air) | 46 | NO ₂ |
| | CH=NH | 47 | CH ₂ SH |
| 29 | C ₂ H ₅ | | CH ₃ S |
| | CHO | 48 | CH ₃ S + H |
| 30 | CH ₂ NH ₂ | 49 | CH ₂ Cl |
| | NO | 51 | CHF ₂ |
| 31 | CH ₂ OH | | C ₄ H ₃ |
| | OCH ₃ | 53 | C ₄ H ₅ |
| 32 | O ₂ (air) | 54 | CH ₂ CH ₂ C≡N |
| 33 | SH | 55 | C ₄ H ₇ |
| | CH ₂ F | | CH ₂ =CHC=O |
| 34 | H ₂ S | 56 | C ₄ H ₈ |
| 35 | Cl | 57 | C ₄ H ₉ |
| 36 | HCl | | C ₂ H ₅ C=O |
| 39 | C ₃ H ₃ | 58 | CH ₃ —C=O |
| 40 | C≡N | | |
| 41 | C ₃ H ₅ | | CH ₂ + H |
| | CH ₂ C=H + H | | C ₂ H ₅ CHNH ₂ |
| | C ₂ H ₂ NH | | (CH ₃) ₂ NHCH ₂ |
| 42 | C ₃ H ₆ | | C ₂ H ₅ NHCH ₂ |
| 43 | C ₃ H ₇ | | C ₂ H ₂ S |
| | CH ₃ C=O | | |
| | C ₂ H ₅ N | | |

^aAdapted with permission from Silverstein, R. M. and F. X. Webster, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 6th ed., John Wiley & Sons, New York, 1998.

| <i>m/z</i> | Ions | <i>m/z</i> | Ions |
|------------|---|------------|---|
| 59 | $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ $\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{OCH}_3 \\ \text{NH}_2\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} + \text{H}$ $\text{CH}_3\text{OCHCH}_3$ $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{OH}$ | 74 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{OCH}_3 + \text{H} \end{array}$ |
| 60 | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array} + \text{H}$ CH_2ONO | 75 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 + 2\text{H} \end{array}$ $\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$ $(\text{CH}_3)_2\text{CSH}$ $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}$ |
| 61 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{OCH}_3 + 2\text{H} \end{array}$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ CH_2SCH_3 | 77 | C_6H_5 |
| 65 | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Cyclopentadiene} \end{array}$ (or C_5H_5) | 78 | $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}$ |
| 66 | $\begin{array}{c} \text{H} \text{ H} \\ \diagup \ \diagdown \\ \text{Cyclopentadiene}^+ \end{array}$ (or C_5H_6) | 79 | $\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{H}$ |
| 67 | C_5H_7 | | Br |
| 68 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ | 80 | $\text{CH}_3\text{SS} + \text{H}$ |
| 69 | C_5H_9 CF_3 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}=\text{O}$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{O}$ | 81 | C_6H_9  |
| 70 | C_5H_{10} | 82 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ CCl_2 |
| 71 | C_5H_{11} $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}=\text{O}$ | 83 | C_6H_{10} C_6H_{11} CHCl_2 |
| 72 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{C}-\text{CH}_2 \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{CHNH}_2 \\ (\text{CH}_3)\text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{NHCHCH}_3 \text{ and isomers} \end{array}$ | 85 | C_6H_{13} $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}=\text{O}$ CClF_2 |
| 73 | Homologs of 59 | 86 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{C}-\text{CH}_2 + \text{H} \end{array}$ $\text{C}_4\text{H}_9\text{CHNH}_2$ and isomers |
| | | 87 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{CO} \end{array}$ Homologs of 73 $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ |
| | | 88 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H} \end{array}$ |

| <i>m/z</i> | Ions | <i>m/z</i> | Ions |
|------------|--|------------|--|
| 89 | $\text{C}-\text{OC}_3\text{H}_7 + 2\text{H}$ | 94 |  + H |
| 90 |  $\text{CH}_3\text{CHONO}_2$ | 96 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ |
| 91 |  or   + H  + 2H $(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ | 97 | C_7H_{13} |
| 92 |    + H | 99 | C_7H_{15} $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ |
| 93 | CH_2Br  C_7H_9  | 100 |  + H $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}-\text{CH}_2 + \text{H}$ $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CHNH}_2$ |
| | | 101 |  + H |
| | | 102 |  + H $\text{CH}_2\text{C}-\text{OC}_3\text{H}_7 + \text{H}$ |
| | | 103 |  + 2H $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S}$ $\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ |
| | | 104 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHONO}_2$ |
| | | 105 |    |

Application:

1. Rappelez le concept de spectrométrie de masse ?
2. Citez les différentes techniques d'ionisation par spectrométrie de masse ?
3. Résumez ces techniques d'ionisation (dans un tableau)?

Réponses:

1. Le concept de la spectrométrie de masse SM est relativement simple : un composé est ionisé, les ions sont séparés selon leur rapport masse/charge (m/z : technique de séparation d'ions) et le nombre d'ions de chaque « unité : m/z » est enregistré sous forme d'un spectre (par exemple les spectres SM en impact électronique (IE) est sous forme d'un spectre d'ions positifs ayant été séparés selon leur rapport m/z)

2. Différentes techniques d'ionisation par SM

| | | | |
|---|--|---|---|
| <p>En phase gazeuse Plus populaire et ancienne ↓ Molécules organiques non ionisées ($M < 1000$)</p> | Ionisation par impact électronique (IE) | | Plus répandue Bombardement par des ES très énergétiques \Rightarrow rupture de liaisons (fragmentation) \Rightarrow ions m/z |
| | Ionisation chimique (IC) | | Ionisation par des gaz réactifs (CH_5^+ , C_4H_9^+ ...) \Rightarrow ionisation secondaire (P élevé) par transfert de charge \Rightarrow un ion $[\text{M}+1]^+ \Rightarrow [\text{M}+15]^+$, $[\text{M}+24]^+$... et parfois $[\text{M}-1]^+$ |
| | <p>Ionisation par désorption (molécules passent directement d'une phase condensée à la phase vapeur sous forme d'ions) ↓ Composés lourds (tétraterpènes), non volatils ou ioniques</p> | Ionisation par désorption de champ (FD) | Ion moléculaire intense M^+ (pas de fragmentation) |
| | | Ionisation par bombardement d'atomes rapides (FAB) (Xénon, Argon : très réactifs) | Ion positifs par captation de cations $[\text{M}+1]^+$ ou $[\text{M}+23, \text{Na}]^+$ et ions négatifs $[\text{M}-1]^-$ (grosses molécules non volatils \Rightarrow masse moléculaire) ↓ Plusieurs fragmentations |
| | | Désorption-ionisation par plasma (analyseur à temps de vol : MS-TOF) | Très spécialisée \Rightarrow fragmentation riche en informations structurales |
| | | Désorption-ionisation par laser (MALDI : Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation) | Ions chargés : très utile pour les mélanges |
| <p>Par évaporation ↓ Molécules neutres ou en solution</p> | SM Thermospray | | La solution est introduite par un tube capillaire chauffé ↓ <i>évaporation</i> Ions analysés (flux importants et tampons) |
| | SM Electrospray | | Ions générés à pression atmosphérique (API) \Rightarrow composés présentant plusieurs sites chargés (polysaccharides, protéines...) ↓ Spectre englobe une série de pics à des masses croissantes |

3. Résumé des techniques d'ionisation par SM

| Technique d'ionisation | Ions formés | Sensibilité | Avantages | Inconvénients |
|-------------------------------------|--|--------------------|---|--|
| Impact électronique (IE) | M^+ | ng - pg | Possibilité de recherche dans des bases de données Informations structurales | M^+ parfois absent |
| Ionisation chimique (IC) | $M+1$, $M+18$, ... | ng - pg | M^+ généralement présent | Peu d'informations structurales |
| Désorption de champ (FD) | M^+ | μg - ng | Composés non volatils | Equipement spécialisé |
| Bombardement d'atomes rapides (FAB) | $M+1$ $M+\text{cation}$ $M+\text{Matrice}$ | μg - ng | Composés non volatils Informations sur le séquençage | Interférence avec la matrice. Difficulté d'interprétation. |
| Désorption plasma | M^+ | μg - ng | Composés non volatils | Interférence avec la matrice |
| Désorption laser (LD/MALDI) | $M+1$ $M+\text{Matrice}$ | μg - ng | Composés non volatils Technique pulsée | Interférence avec la matrice |
| Thermospray | M^+ | μg - ng | Composés non volatils | dépassée |
| Electrospray (ES) | M^+ M^{++} $M^{+++}...$ | ng - pg | Composés non volatils Phase aqueuse forme des ions polychargés... | Classe des composés limités. Peu d'informations structurales. |