

Chapitre IV

Spectrométrie de masse (SM)

4. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique physique d'analyse qui permet d'identifier une molécule par mesure du rapport masse molaire/charge, mais aussi d'avoir des informations structurales par analyse des différents fragments de la molécule.

Elle est utilisée dans un grand nombre de domaines scientifiques comme la chimie organique, la biologie, la médecine, la physique, l'astrophysique...

4.1. Le principe

Son principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge (m/z).

Il existe plusieurs techniques adaptées à la taille et aux propriétés physico-chimiques des molécules, mais la technique la plus couramment utilisée est celle de l'impact électronique (EI) dont le principe est présenté dans le paragraphe suivant. Toutes impliquent l'ionisation de la molécule étudiée, puis les ions sont transférés dans un analyseur. Celui-ci permet de les différencier, afin qu'ils soient détectés et identifiés.



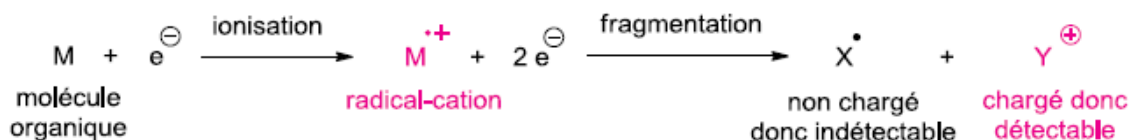
Un des avantages de cette technique d'analyse est qu'elle ne nécessite que des très petites quantités de produit (de l'ordre du microgramme).

4.2. L'impact électronique

Des molécules en phase gazeuse sont bombardées par un faisceau d'électrons de haute énergie (de l'ordre de 70 eV) émis par un filament.

Quand un électron de haute énergie rencontre la molécule M, un électron de la molécule M est arraché pour donner un radical-cation appelé ion moléculaire. On parle alors d'impact, entraînant la formation d'un radical cation. L'électron éjecté sera en général un électron qui n'est pas impliqué dans une liaison, un électron d'un doublet non liant par exemple.

Dans la majorité des cas, l'ion moléculaire se fragmente à son tour en ions plus petits et en radicaux neutres. Les fragments stables, ioniques ou neutres, ont plus tendance à se former.

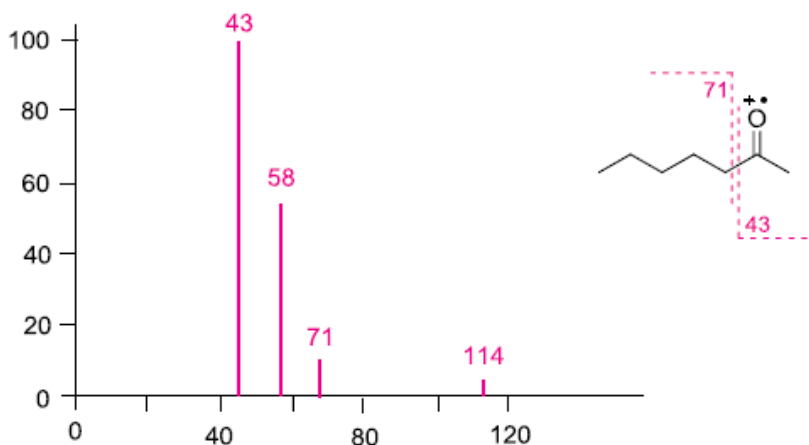


A la sortie de la chambre d'ionisation, tous ces ions sont déviés dans un champ magnétique et séparés en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Les fragments neutres ne sont pas déviés par le champ magnétique et ne sont pas détectés. Les ions sont ensuite détectés et le spectre de masse présente les abondances relatives (intensité verticale du pic) de tous les ions classés en fonction de leur valeur m/z (en général $z = 1$) sous la forme d'un histogramme.

4.3. Analyse d'un spectre

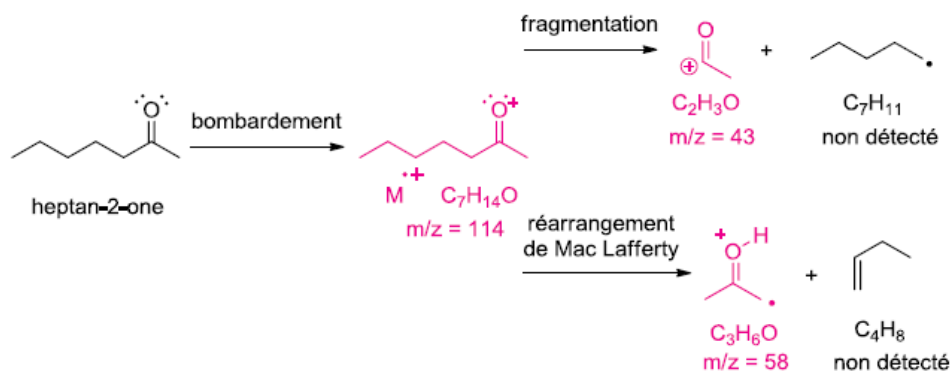
La technique de l'impact électronique conduit ainsi à un spectre assez fourni, avec de nombreux fragments, très riche en informations structurales. Ces fragments peuvent provenir, soit de simple rupture de liaisons (homolytique ou hétérolytique), soit de réarrangements plus complexes. Sur un spectre de masse classique on porte en abscisse les valeurs des rapports **masse/charge (m/z)** ($z = 1$ pour une entité monochargée). Et en ordonnée les **abondances relatives** des ions présents.

À titre d'exemple, le spectre de masse par impact électronique de la phéromone d'alarme d'abeille (molécule volatile permettant la communication entre les insectes), l'heptan-2-one est représenté ci-dessous :



- 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 (^{13}C 1,11 % ; ^2H 0,015 % ; ^{18}O 0,20 % ; ^{15}N 0,37 % ; ^{37}Cl 32,5 %). Outre la détermination de la masse moléculaire exacte, la connaissance de ces signaux peut à l'aide de tables (tables de Beynon) permettre d'accéder aux formules brutes.
- La règle de parité ou règle de l'azote** : un ion moléculaire donne un pic à une masse impaire s'il comporte un nombre impair d'éléments trivalents (N). Dans ce cas, on a par exemple une formule $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_w$ (avec $w = 1, 3, 5$...). Exemple : Ammoniac NH_3 : pic moléculaire à $m/z = 17$.
- La deuxième information accessible par cette méthode est la **masse des ions fragments**. Comme nous l'avons vu précédemment 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.
- Notons que les ions les plus abondants sont les ions les plus stables (**stabilisés par résonance "M"** ou par substitution "I").

- Le pic le plus intense, auquel on attribue une abondance de 100 % s'appelle **pic de base**. Il correspond ici au cation $C_2H_3O^+$ ($m/z = 43$) dont la fragmentation est représentée ci-dessous:



La fragmentation inverse donne un cation $C_7H_{11}O^+$ ($m/z = 71$) de très faible abondance car très peu stable. Le pic représentant l'ion moléculaire, ou radical cation ($C_7H_{14}O^+$, $m/z = 114$) présente une abondance de seulement 5 %.

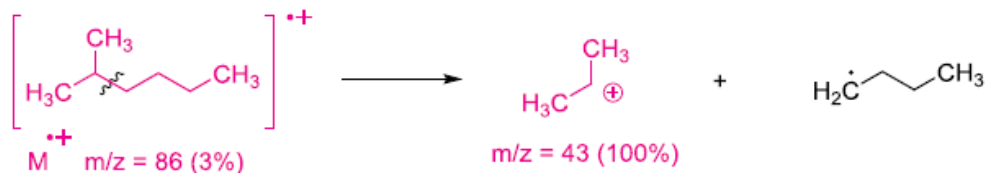
Le deuxième pic le plus intense correspond au cation $C_3H_6O^+$ ($m/z = 58$) qui ne se forme pas par une rupture simple de liaisons, mais par un réarrangement à six centres appelé réarrangement de Mac Lafferty (cf. paragraphe suivant).

4.4. Fragmentation des molécules organiques

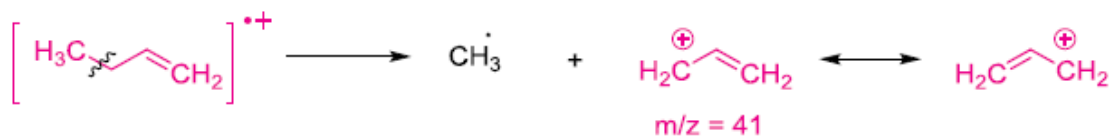
La fragmentation résulte de l'instabilité de l'ion moléculaire initialement formé. Le spectre de masse traduit toutes les possibilités de fragmentation du radical cation avec des intensités proportionnelles aux différentes probabilités.

Les points suivants permettent d'appréhender plus facilement les fragmentations favorisées :

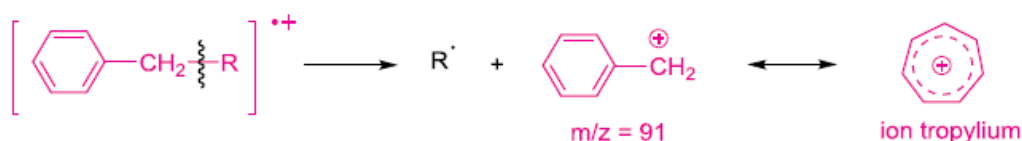
- Au sein d'une série homologue, l'intensité du pic moléculaire décroît lorsque la masse moléculaire augmente.
- L'intensité relative du pic de l'ion moléculaire est plus grande pour les composés à chaîne carbonée linéaire et diminue avec les ramifications.
- Les ruptures se font préférentiellement au niveau des atomes de carbone substitués par des groupes alkyles, afin d'engendrer un carbocation stabilisé. Pour cette raison, les cycles saturés ont tendance à perdre leurs substituants.



- Les doubles liaisons, les cycles et les hétéroatomes stabilisent l'ion moléculaire et augmentent ainsi son abondance.
- Les doubles liaisons favorisent les ruptures allyliques en générant un carbocation allylique stabilisé par mésomérie.



- Dans les structures de type benzyle ($\text{Ar-CH}_2\text{-R}$), la coupure se fait en position β par rapport au cycle en générant un carbocation benzylique stabilisé par mésomérie sous forme d'un ion tropylium.



- Les ruptures se font facilement en α d'un hétéroatome, laissant la charge du côté de l'hétéroatome formant ainsi un ion stabilisé.

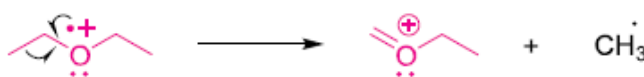
Cas des halogénoalcane :



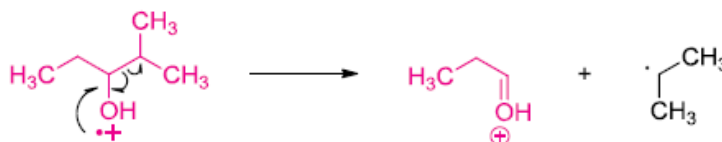
Le chlore et le brome ayant chacun deux isotopes d'abondance naturelle non négligeable, la présence de ^{35}Cl et ^{37}Cl (respectivement 3:1) ou de ^{79}Br et ^{81}Br (respectivement 1:1) dans une molécule, produit dans le spectre de masse des pics isotopiques caractéristiques pour les fragments halogénés (2 pics moléculaires ou plus cf Annexe 2).

- Si un composé contient à la fois n atomes de Cl et m atomes de Br, la relation donnant les intensités des pics est le produit de deux binômes : $\mathbf{I} = (\mathbf{a+b})^n(\mathbf{c+d})^m$ / a, c : abondances relatives de l'isotope le plus léger ; b, d : abondances relatives de l'isotope le plus lourd. Et la multiplicité des signaux $\mathbf{m} = \mathbf{N_x} + 1$.

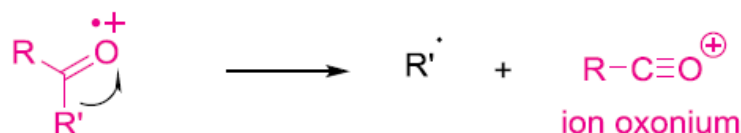
Cas des éther-oxydes :



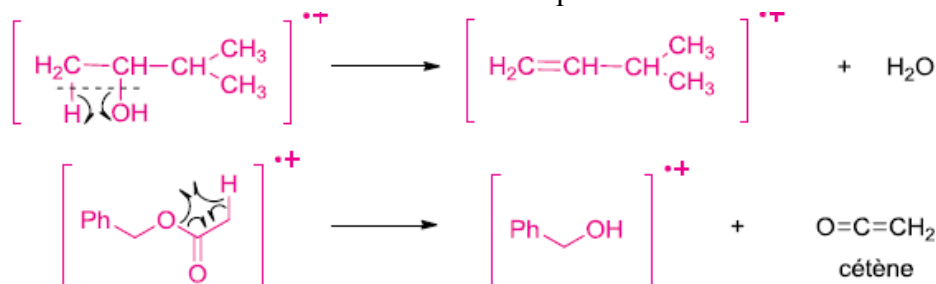
Cas des alcools :



- Les ruptures d'un dérivé carbonylé se font préférentiellement avec formation d'un ion oxonium stabilisé.



- Les ruptures conduisant à la formation de molécules neutres (H_2O , CO , cétène, C_2H_4 , NH_3 , HCN ...) sont favorisées et résultent souvent de transpositions.



- Un mécanisme de fragmentation souvent rencontré est un réarrangement à six centres appelé réarrangement de **Mac Lafferty** qui permet le départ d'une molécule neutre (par exemple un alcène) et qui implique la position γ :

