

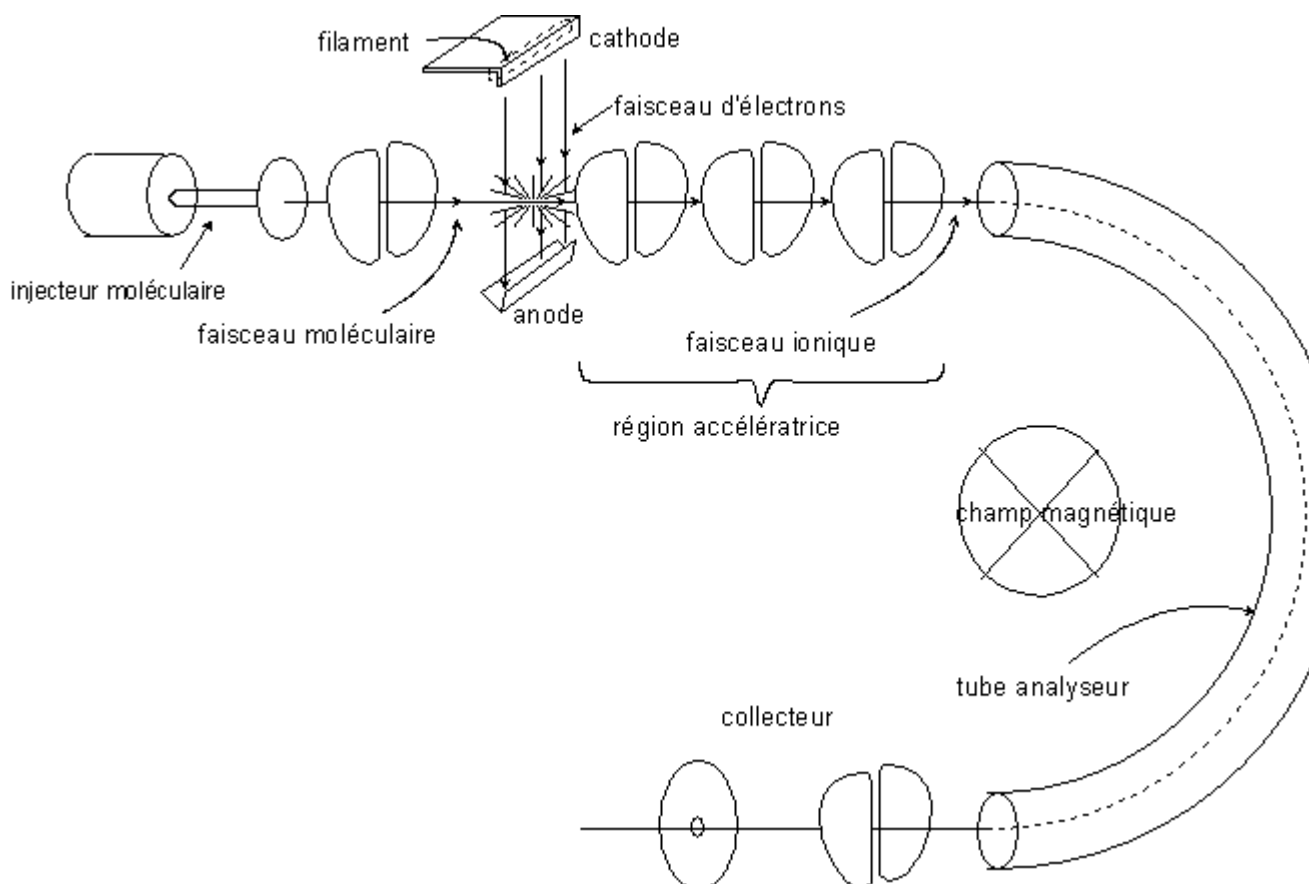
Spectrographie de masse

1. Principe de la méthode.

Le spectrographe de masse consiste à ioniser par des électrons une molécule A . Celle-ci va donc donner une entité A^+ ayant perdu un électron. A^+ va pouvoir se scinder en plusieurs groupements (chargé + ou non) plus petits, ou bien se réarranger.

On accélère alors ces particules par un champ électrique, puis elles sont déviées par un champ magnétique. On montre que la déviation est proportionnelle à m/q (ici à m/e). Un spectrographe de masse dans lequel on ne modifie aucun paramètre va pouvoir être étalonné. Il sera étalonné en masses molaires, puisque e est constant. Le nombre de molécules aura une incidence sur la plaque sensible du détecteur : plus nombreux sont les ions d'un type donné, plus intense sera la tache obtenue. Actuellement, les détecteurs informatisés permettent d'obtenir directement un spectre étalé.

Voici un schéma simplifié d'un spectrographe de masse :



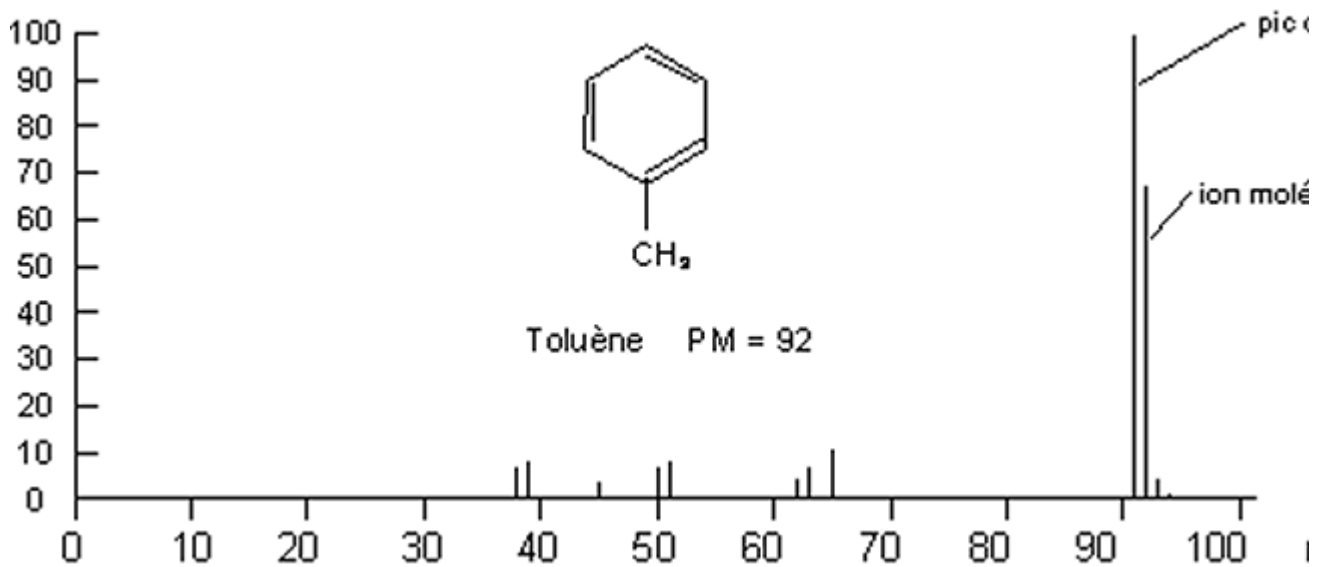
1.1. Étude mécanique.

Soit v la vitesse de la particule ionisée (de charge positive) entrant dans la zone où règne le champ magnétique. Elle est soumise à la force centrale $\vec{F} = q \vec{v} \wedge \vec{B}$, soit,

puisque pour l'ion qui effectivement sortira du tube analyseur \vec{v} est perpendiculaire à \vec{B} , $mg = F = evB$. Ce mouvement étant à accélération centrale, $\gamma = \frac{v^2}{R}$ où R est le rayon axial du tube analyseur. On obtient donc : $m \frac{v^2}{R} = e.v.B \Leftrightarrow m = \frac{e.B.R}{v}$. La masse de l'ion analysé sera donc d'autant plus petite que la vitesse d'entrée dans le tube analyseur sera grande. Ainsi, si tous les ions sont accélérés à la même vitesse, seul celui qui respecte la condition ci-dessus sera analysé. On pourra faire varier cette vitesse pour analyser un à un tous ces ions (on obtiendra un impact sur le collecteur d'autant plus intense que la quantité d'ions du même type sera plus élevée). On pourra donc établir un spectre, dit spectre de masse, donnant l'intensité de ces impacts en fonction de la masse molaire (proportionnelle à m) de ces ions.

1.2. Utilisation des spectres de masse.

Le nombre d'ions de chaque type est en fait dépendant de la stabilité relative de chacun de ces ions. Voici le spectre de masse du toluène.

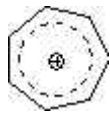


Voici un tableau récapitulatif du spectre précédent :

m/e	38	39	45	50	51	62	63	65	91	92	93	94
% du pic de base	4,4	5,3	3,9	6,3	9,1	4,1	8,6	11	100	68	4,9	0,21

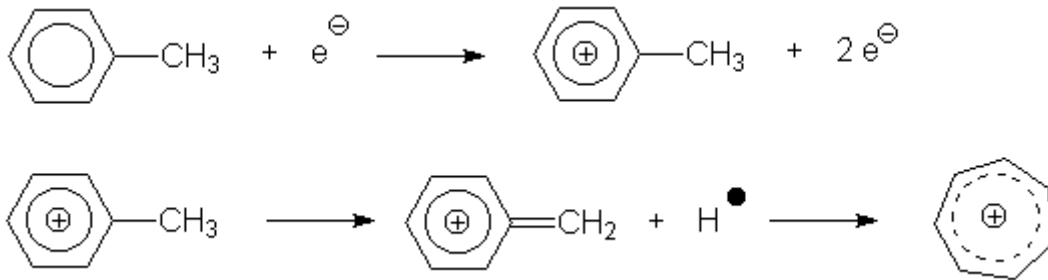
Abondance isotopique :

m/e	92 (M)	93 (M+1)	94 (M+2)
% du pic moléculaire	100	7,23	0,29



On trouve dans ce spectre un pic important : le pic de base, et on mesure les autres pics en % par rapport au pic de base. Le pic de l'ion moléculaire (ici ${}^+\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$, avec un électron p enlevé au cycle) est plus petit que le pic de base (qui est ici C_7H_7^+ ou encore formé par réarrangement). On retrouve aussi des pics de masse molaire $M+1$ et $M+2$ provenant des isotopes du carbone, de l'azote, de l'oxygène,.... Bien sûr, la probabilité de trouver deux isotopes de faible abondance dans une même molécule est très faible, aussi $M+2$ est-il très petit.

La réaction ayant lieu lors du bombardement peut s'écrire ainsi :



2. Isotopes.

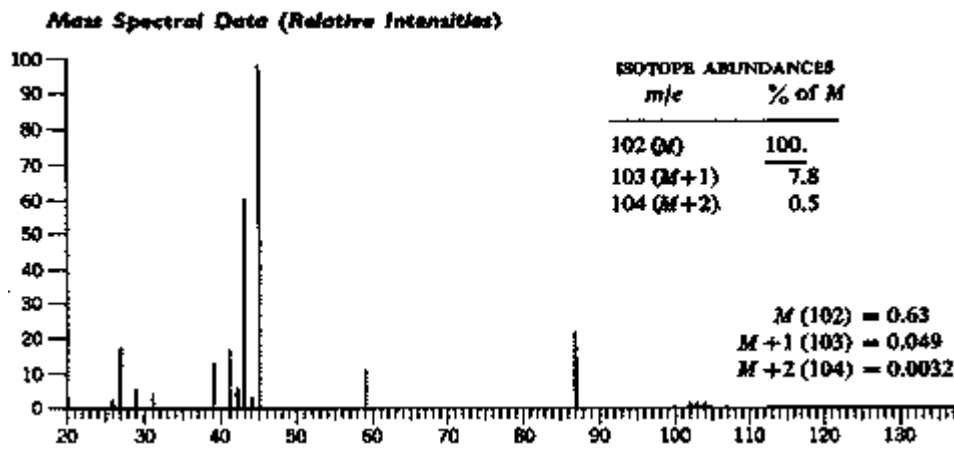
Élément	Masse atomique	Nucléide	Masse	Abondance relative par rapport au plus abondant
H	1,00797	${}^1\text{H}$	1,00783	100
		D (ou ${}^2\text{H}$)	2,01410	0,016
C	12,01115	${}^{12}\text{C}$	12,00000	100
		${}^{13}\text{C}$	13,00336	1,08
N	14,0067	${}^{14}\text{N}$	14,0031	100
		${}^{15}\text{N}$	15,0001	0,38
O	15,9994	${}^{16}\text{O}$	15,9949	100
		${}^{17}\text{O}$	16,9991	0,04
		${}^{18}\text{O}$	17,9992	0,20
F	18,9984	${}^{19}\text{F}$	18,9984	100
		${}^{28}\text{Si}$	27,9769	100

Si	28,086	^{29}Si	28,9738	5,10
		^{31}Si	30,9738	3,35
P	30,974	^{31}P	30,974	100
S	32,064	^{32}S	31,9721	100
		^{33}S	32,9715	0,78
		^{34}S	33,9679	4,40
Cl	35,453	^{35}Cl	34,9689	100
		^{37}Cl	36,9659	32,5
Br	79,909	^{79}Br	78,9183	100
		^{81}Br	80,9163	98
I	126,904	^{127}I	126,904	100

3. Détermination des formules brutes.

Le pic parent est le pic moléculaire, c'est-à-dire le pic provenant d'une molécule dans laquelle n'entrent que les isotopes de plus grande abondance. En fonction du nombre de chaque atome présent, pour plusieurs molécules possédant le même pic moléculaire, le pourcentage relatif des pics isotopiques par rapport au pic parent va varier.

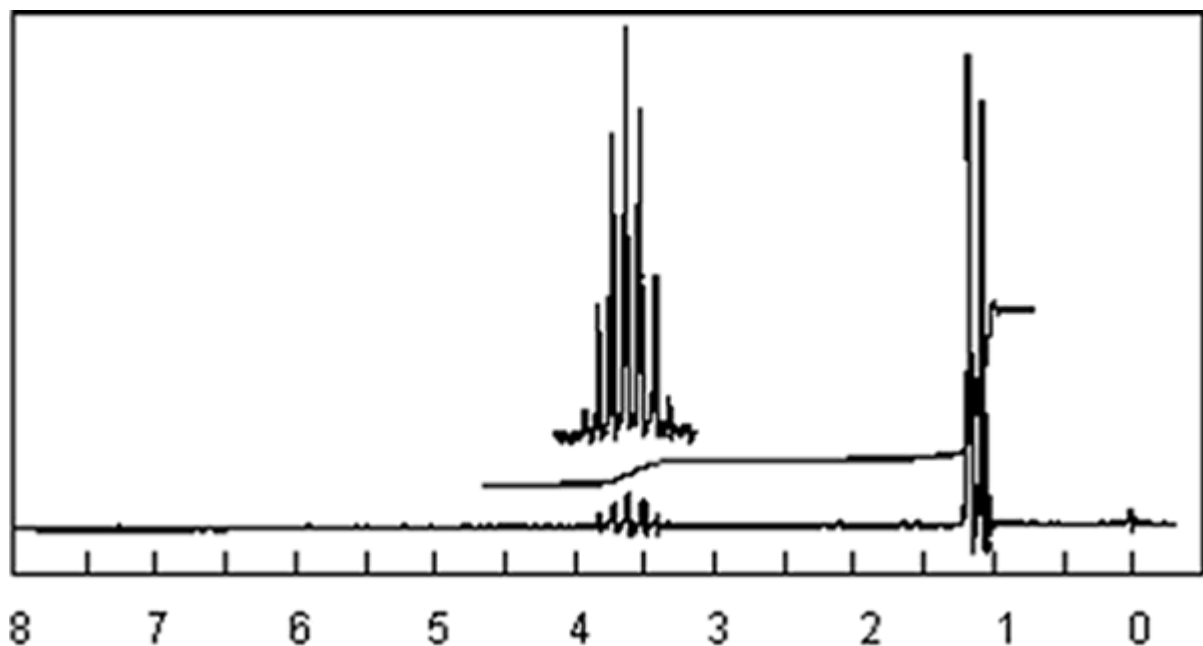
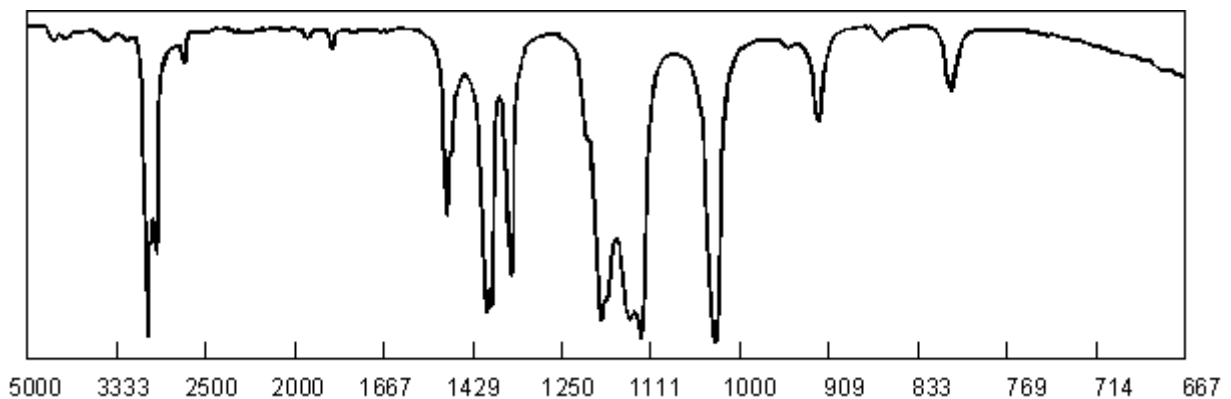
3.1. Par exemple, dans le cas de l'éther diisopropylique $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{O}$ de formule brute $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$, de pic moléculaire 102, les pics isotopiques ont un pourcentage relatif de 7,8 (103) et 0,5 (104). Il existe des tables qui donnent tous les arrangements possibles de C, H, O et N donnant un pic moléculaire de 102 avec les pourcentages relatifs de M+1 et M+2. On recherche dans la table la formule (compatible avec les autres spectres), respectant la valence des atomes, qui possède des pourcentages relatifs voisins de ceux obtenus par l'expérience.



On trouve les formules suivantes :

C_7H_2O : $M+1$: 7,64% , $M+2$: 0,45% . Le nombre d'hydrogènes est manifestement beaucoup trop faible en regard du spectre RMN par exemple.

C_8H_6 pourrait convenir, mais serait sans doute aromatique : donc incompatible avec les spectres RMN et IR :



Le nombre d'atomes d'hydrogène doit impérativement être pair, sauf lorsqu'il y a un nombre impair d'azote dans la molécule. Ainsi C_7H_4N , C_6NO , C_5N_3 , $C_5H_{12}NO$, $C_4H_{12}N_3$, etc... sont impossibles. Il ne reste donc que $C_6H_{14}O$.

Il existe une formule empirique qui permet de retrouver le nombre d'atomes de carbone d'une molécule. Si cette molécule contient un nombre n d'atomes d'azote, cette formule s'écrit :

$$\% \text{ relatif en } (M + 1) = (12 \times \text{nombre d'atomes de C}) + 0,36 \times \text{nombre d'atomes de N}$$

Manifestement il n'y a ici aucun atome d'azote, on doit donc trouver :

$$N_C = 7,8 / 1,2 = 6,5, \text{ ce } \gg \text{ qui est malgré tout assez imprécis.}$$

3.2. Autre exemple :

ici : M (118) : 100

M + 1 : 7,95

M + 2 : 4,96

Lorsque M + 2 n'est pas environ dix fois plus petit que M + 1 ou que celui-ci n'est pas environ dix fois plus petit que M, il y a un autre élément que C, N, O, H. Dans le tableau des isotopes, on recherche un élément pour lequel M + 1 \gg 0 - 1 et M + 2 \gg 4 - 5. On trouve bien sûr le Soufre. **On retranche alors les abondances relatives de ^{33}S et ^{34}S à M + 1 et M + 2 :**

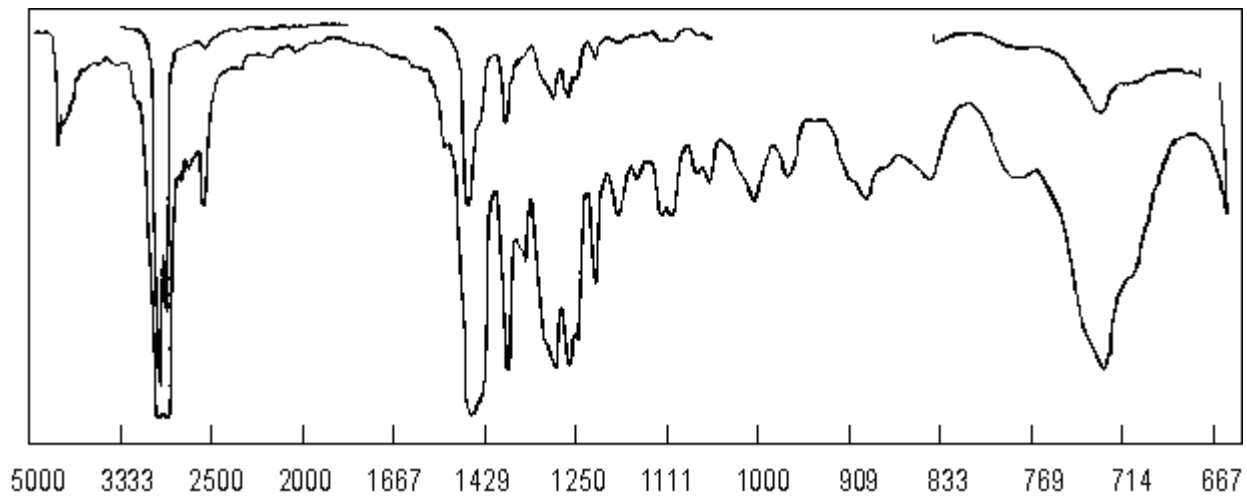
M (-S) (118 - 32=86): 100

M (-S) + 1 : 7,95 - 0,78 = 7,17

M (-S) + 2 : 4,96 - 4,40 = 0,56

M (-S) présente des pourcentages compatibles avec la seule présence de C, N, O, H. Dans la table, à M = 86 (pour un composé saturé, au vu du spectre RMN) on ne trouve comme possibles que, ainsi que $C_5H_{10}O$ et $C_4H_{10}N_2$ (M+1 trop faible),

Seul C_6H_{14} possède un M+1 compatible. La formule brute est donc $C_6H_{14}S$, donc un thiol ou un sulfure. Le petit pic à 2600 cm^{-1} en IR montre la présence de S - H :



Le spectre RMN permet de déterminer la formule développée.

3.3 Dernier exemple.

ici : M (146) : 100 Ici, aucun élément isolé ne peut être isolé.

$M + 2$: 93 Il faut alors penser à un élément double, voire

$M + 4$: 30 triple, possédant un isotope +2 important :

C'est le cas de Cl, la configuration existante indiquant la présence de 3 atomes de chlore dans la molécule. Il reste alors une masse de 41, ce qui correspond soit à CHN_2 (non), C_2HO (non), $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ (impossible, car le nombre d'H en présence d'un azote doit être pair) et enfin C_3H_5 .

Voici le tableau donnant le nombre d'halogène présent en fonction du pourcentage relatif des pics $M + 2$, $M + 4$, etc...

	% $M + 2$	% $M + 4$	% $M + 6$	% $M + 8$	% $M + 10$	% $M + 12$
Br_1	97,9					
Br_2	195	95,5				
Br_3	293	286	93,4			
Cl_1	32,6					
Cl_2	65,3	10,6				
Cl_3	97,8	31,9	3,47			
Cl_4	131	63,9	14	1,15		

Cl_5	163	106	34,7	5,66	0,37	
Cl_6	196	161	69,4	17	2,23	0,11
Br_1Cl_1	130	31,9				
Br_2Cl_1	228	159	31,2			
Cl_2Br_1	163	74,4	10,4			

4. Fragmentations.

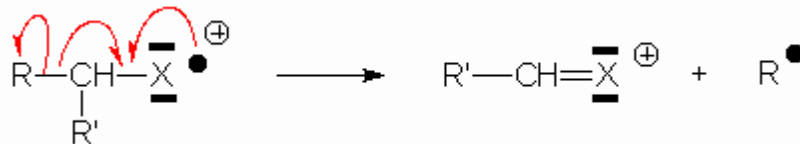
Nous voyons apparaître sur les spectres de masse des ions de masse inférieure au pic parent. Il s'agit de structures obtenues par fragmentation des ions parents.

4.1. Alcanes.

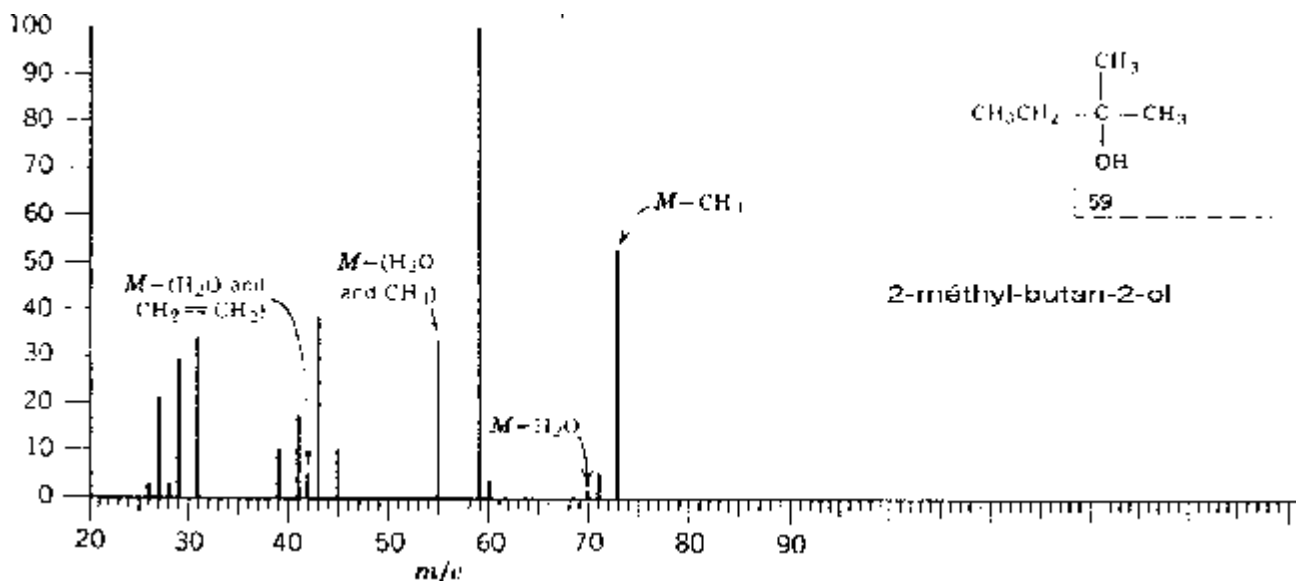
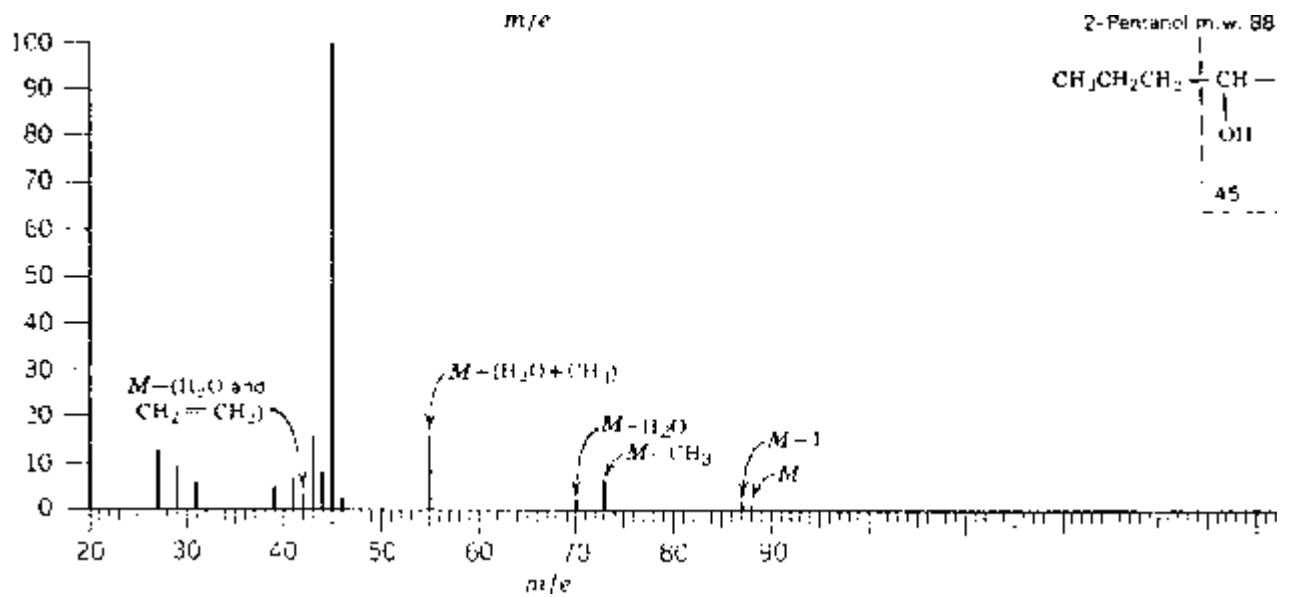
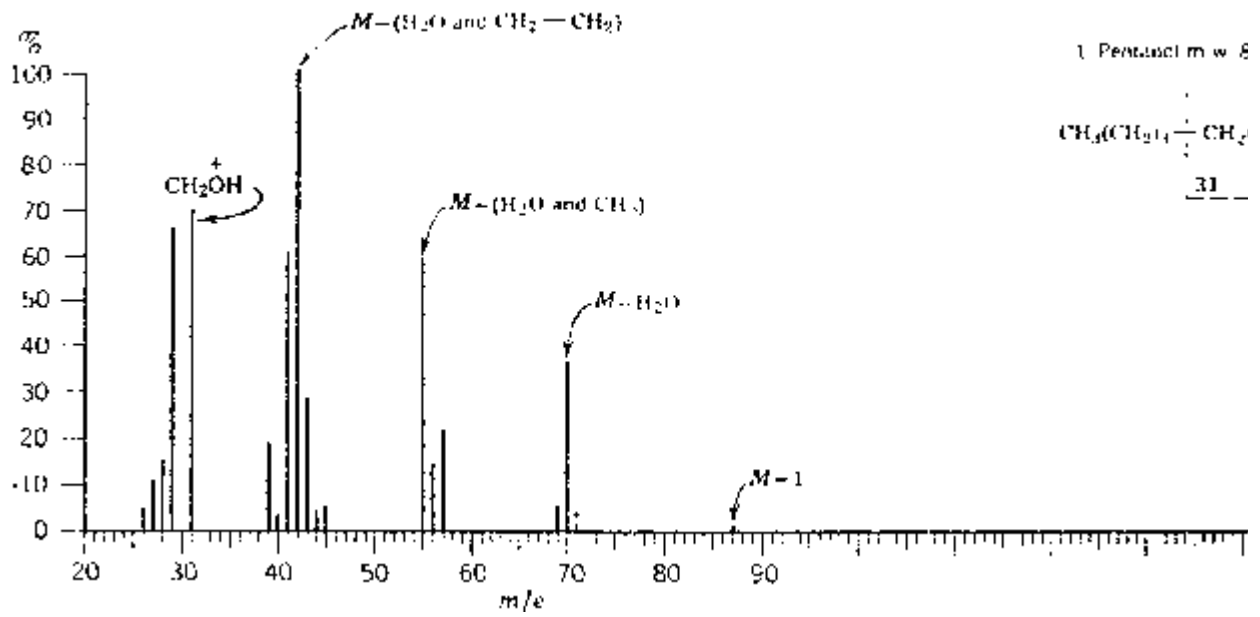
Ils sont peu intéressants. Ils donnent surtout des cations éthyl, propyl, butyl et pentyl, quel que soit l'alcane étudié.

4.2. Dérivés de type R — CR'R" — X, où X est OH, NH₂, Cl ou Br.

il y a rupture de la liaison en a du -OH :

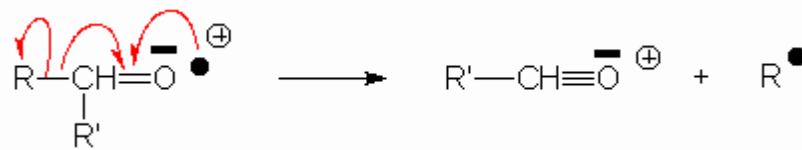


Puis la fragmentation de R^{\bullet} ramène aux résultats obtenus pour les alcanes : par exemple, dans le cas du pentan-1-ol, on retrouve $C_2H_5^+$ (29), $C_3H_7^+$ (43), $C_4H_9^+$ (57). Dans le cas des alcools II et III, on obtient, après une première fragmentation, $RCH = \overset{\ominus}{O}H^{\oplus}$ et $R'RC = \overset{\ominus}{O}H^{\oplus}$. Voici l'exemple des pentan-2-ol et 2-méthyl butan-2-ol :



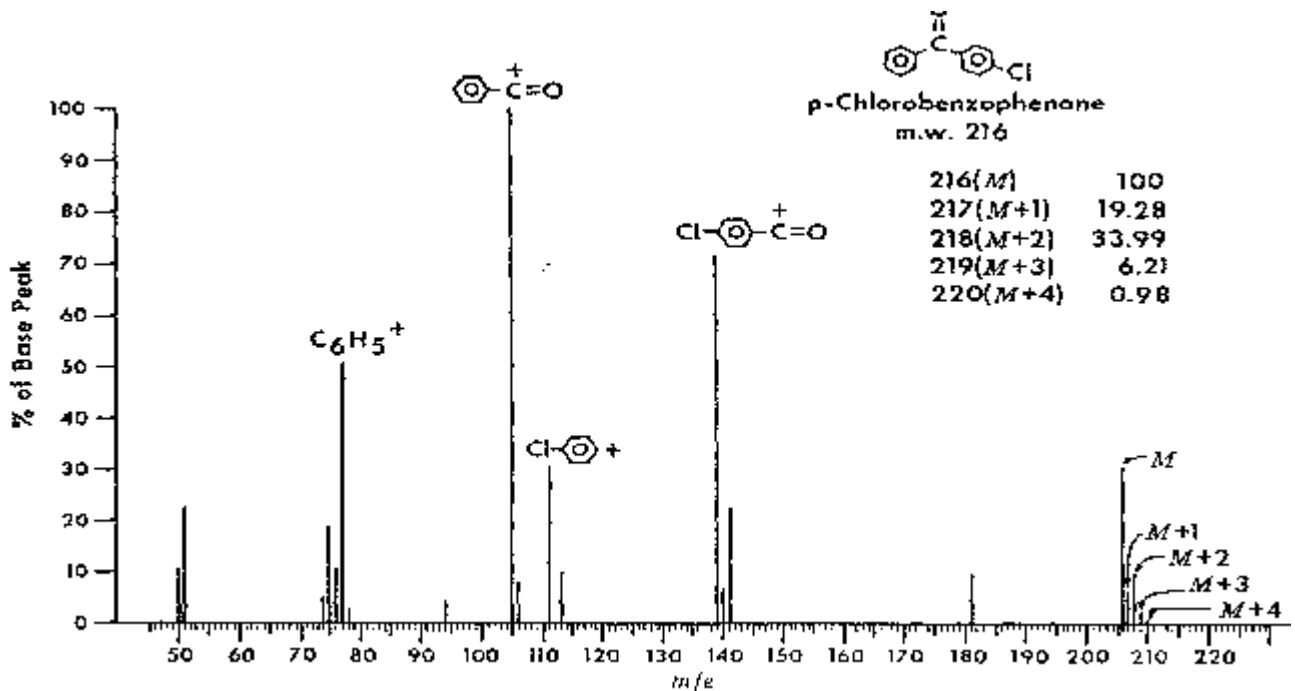
4.3. Dérivés carbonylés.

Il y a également rupture en α de la fonction carbonyle



On obtient des pics à 43 ($\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{O}^{\oplus}$), 57, 71 ...

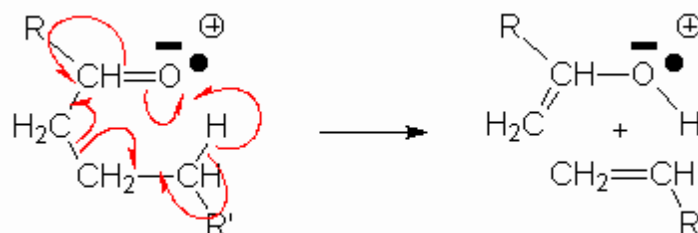
Exemple de la p-chlorobenzophénone :



De même les aldéhydes peuvent-ils perdre H, et le spectre de masse présentera un pic $M - 1$. Ils présenteront aussi le pic 29 : $\text{H} - \text{C} \equiv \text{O}^{\oplus}$.

4.4. Réarrangement de Mac Lafferty.

Il se rencontre pour les dérivés carbonylés (ou les esters) chaîne aliphatique de plus de 3 carbones



Ainsi, l'octanoate de méthyle donnera-t-il un pic de base à 74 :

