

Utilisation de la spectrométrie de masse en chimie organique

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 29 avril 2020

Merci à Estelle Meyer, Nathan Wybo et Joachim Galiana pour leur précieuse aide.

Mots-clés : spectrométrie de masse, fragmentation.

Niveau : L3

Pré-requis :

- Spectroscopie RMN ^{13}C [L3]
- Spectroscopies IR et RMN ^1H , nombre d'insaturations [L1]
- Fonctions chimiques [L1]
- Isotopes [secondaire]

Bibliographie :

- Silverstein, *Spectrometric identification of organic compounds* [Niveau : ★★★]
- Rouessac, *Analyse chimique - Méthodes et techniques instrumentales modernes* [Niveau : **]
- Burrows, *Chimie³* [Niveau : *]

Plan proposé

I - Spectrométrie de masse	1
A/ Présentation de la méthode	1
B/ Détermination de la formule brute	2
C/ Fragmentation	3
II - Application à la détermination d'une structure	4
A/ Utilisation de la technique seule	4
B/ Utilisation combinée à d'autres méthodes	5

Introduction pédagogique

En L3, on introduit une nouvelle technique d'analyse en chimie organique : la spectrométrie de masse, largement utilisée en laboratoire. On peut l'utiliser seule ou combinée à d'autres techniques pour déterminer la structure d'un composé organique.

Difficultés :

- lire un spectre de masse, notamment comprendre où se situe le pic M et qu'il ne correspond pas toujours au pic de base ;
- combiner plusieurs techniques donnant des informations assez différentes pour trouver la structure d'un composé organique. Pour palier cette difficulté, on propose une méthode systématique dans ce cours.

Exemple de TD : détermination de structures de manière analogue au II -.

Introduction

En synthèse organique, il est indispensable de déterminer la structure des composés synthétisés, afin d'être sûr que la réaction s'est bien déroulée. Pour cela, on a recours à des techniques connues, essentiellement la spectroscopie RMN, mais également une autre technique, la spectrométrie de masse, qui donne accès à d'autres informations.

Objectifs – Utiliser la spectrométrie de masse pour déterminer la masse molaire ou la structure d'un composé organique.

I - Spectrométrie de masse

A/ Présentation de la méthode

La **spectrométrie de masse** consiste à analyser des échantillons qui ont été vaporisés et ionisés dans la **source**, puis séparés en fonction de leur rapport masse sur charge à l'aide d'un **analyseur** (champ magnétique sur le schéma suivant, qui peut séparer les particules chargées).

Un spectre de masse est la représentation de l'abondance relative des ions détectés en fonction du rapport masse sur charge, également appelé "masse relative".

Remarque – Les axes des abscisses et des ordonnées des spectres de masse ne possèdent pas d'unité. Toutefois, une unité de masse relative correspond à 1 g/mol.

Son allure dépend de la technique d'ionisation. En chimie organique, on rencontre souvent les techniques suivantes :

- **ionisation par impact électronique (IE)** : les molécules de l'échantillon, initialement non chargées et en phase gazeuse, entrent en collision avec des électrons accélérés (d'énergies proches de l'énergie d'ionisation des molécules). Les molécules perdent alors des électrons, pour former des radicaux cations appelés **ions moléculaires**.

Cette technique étant reproductible, on peut identifier un composé en comparant

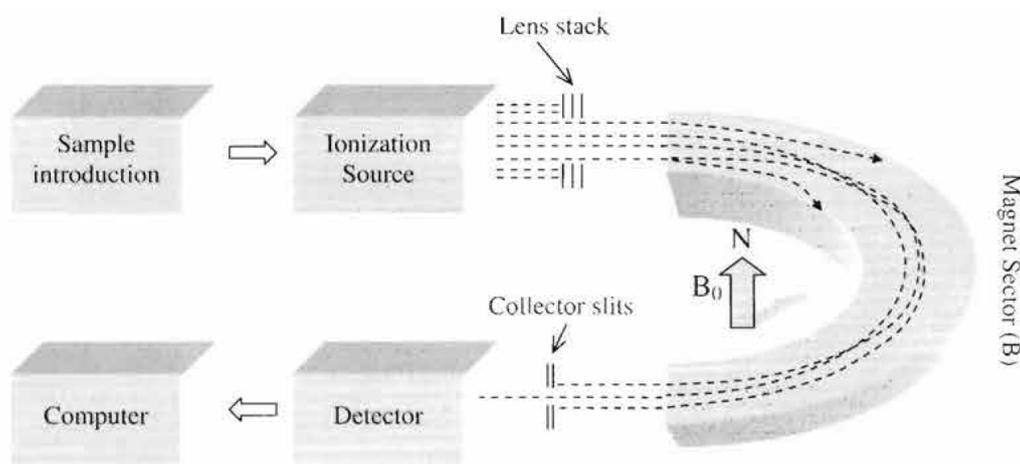


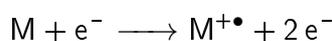
Figure 1 – Schéma d'un spectromètre de masse (Source : Silverstein (p. 9)).

son spectre à ceux d'une base de données ;

- **ionisation chimique (IC)** : les molécules de l'échantillon entrent en collision avec des ions, obtenus par bombardement d'électrons sur un gaz (méthane, ammoniac, ...) également introduit dans la source.

B/ Détermination de la formule brute

L'ionisation permet d'obtenir un ion moléculaire selon la réaction :



Or, la détection se fait en fonction du rapport masse sur charge. La masse d'un électron étant très petite devant celle d'un noyau, on peut considérer que la masse molaire de l'ion moléculaire est égale à celle de la molécule à analyser. La charge des ions détectés est souvent égale à 1. On peut donc facilement lire la masse molaire de l'échantillon sur l'axe des abscisses.

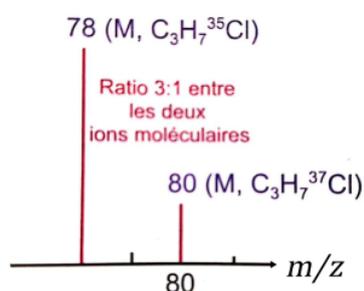


Figure 2 – Massif isotopique du 2-chloropropane (Source : Chimie³ (p. 609)).

Dans l'exemple ci-dessus, on n'observe non pas un mais deux pics associés à l'ion moléculaire. En effet, puisque l'on discrimine les molécules en fonction de leurs masses molaires, on peut observer des pics correspondant aux isotopes de la molécule, en particulier s'ils sont abondants comme le chlore. On nomme cet ensemble de pics, le **massif isotopique** et le premier de ces pics (de plus faible masse relative) le **pic M**.

Règle de l'azote une molécule organique de masse molaire relative paire possède un nombre pair d'atomes d'azote. Sinon, elle en possède un nombre impair.

Toutefois, un spectre de masse peut présenter bien plus de pics que seul celui de l'ion moléculaire, en fonction de la technique d'ionisation.

C/ Fragmentation

Les électrons qui entrent en collision avec la molécule, lors de l'ionisation par impact électronique, sont souvent très énergétiques. Ils peuvent alors casser les molécules en plusieurs **fragments**, comme décrit ci-dessous :

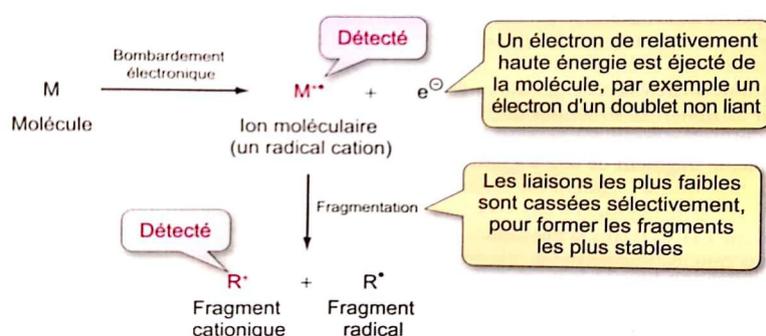


Figure 3 – Fragmentation de l'ion moléculaire (**Source** : *Chimie*³ (p. 607)).

Remarque – Le fragment radical n'est pas détecté car il n'est pas chargé.

L'ionisation à impact électronique est si énergétique que le pic M est loin d'être le plus intense : les ions moléculaires sont quasi systématiquement fragmentés. Cette technique n'est donc pas la meilleure pour déterminer la masse molaire d'un échantillon. On privilégie alors l'ionisation chimique, considérée comme une technique "douce". Il est ainsi indispensable d'indiquer la technique d'ionisation ayant permis d'obtenir le spectre pour correctement l'analyser.

Remarque – L'ionisation chimique peut tout de même conduire à des fragments, mais beaucoup moins que l'impact électronique.

Le pic le plus intense, qui n'est donc pas nécessairement le pic M , est appelé **pic de base**. Il est normalisé à 100% d'abondance relative. En revanche, le pic de masse relative la plus élevée correspond généralement au pic M .

Pics de fragmentation classiques La fragmentation des molécules peut être prédite grâce aux groupements présents sur la molécule :

- pour les *alcane*s, ce sont essentiellement les liaisons C-C qui se rompent et non les liaisons C-H. La fragmentation se fait de sorte à produire les cations et les radicaux les plus stables, c'est-à-dire les plus substitués ;

- pour les *halogénoalcanes*, c'est principalement la liaison carbone-halogène qui est rompue, conduisant à la formation d'un carbocation et d'un radical halogène neutre. Il peut également y avoir rupture d'une liaison C-C, par transfert de réarrangement monoélectronique (voir l'exemple de la sous-partie A/);
- pour les *éthers, amines et alcools*, la liaison entre un carbone et l'hétéroatome est rompue, conduisant à la formation d'un cation porté par l'hétéroatome et un radical carboné. Pour les alcools, on peut également repérer des cations correspondant à la perte d'une molécule d'eau, c'est-à-dire de masse molaire égale à $M - 18$;
- pour les *aldéhydes, cétones et esters*, ce sont les liaisons C-H, C-C ou C-O voisines de la double liaison C=O qui sont rompues. Pour les aldéhydes, on repère souvent un pic correspondant à la perte d'un radical hydrogène, de masse molaire $M - 1$.

Remarque – Mécanismes de fragmentation dans le *Chimie*³ à partir de la page 611.

II - Application à la détermination d'une structure

A/ Utilisation de la technique seule

On cherche à déterminer le produit de la réaction entre le propane et le dibrome sous radiation UV.

On a enregistré le spectre de masse IE du produit de la réaction :

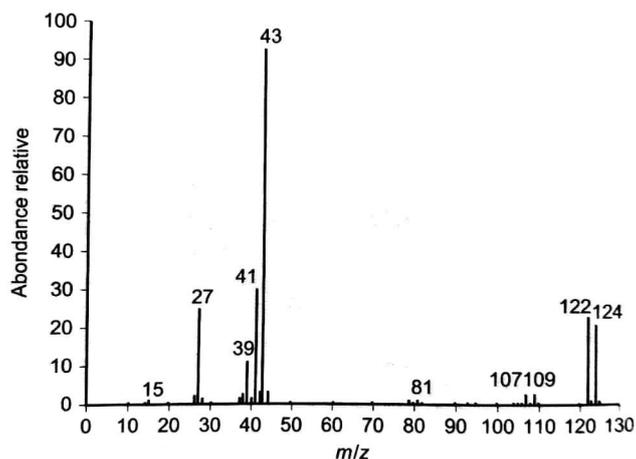


Figure 4 – Spectre de masse IE du produit de la réaction entre le propane et le dibrome sous radiation UV (**Source** : *Chimie*³ (p. 612)).

Méthode

1. *Déterminer la masse molaire de la molécule.*

Pour cela, on repère le massif isotopique sur le spectre. Ici, il correspond aux pics de masse relative 122 et 124. En effet, les abondances relatives des isotopes de

brome sont environ égales à 50% donc les abondances relatives des pics sont à peu près égales.

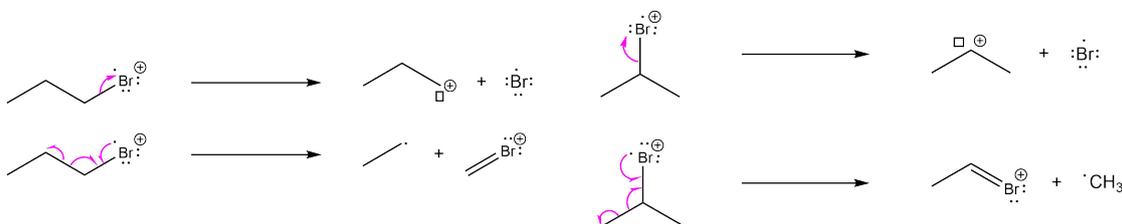
2. *En déduire la formule brute de la molécule.*

On n'observe que deux pics dans le massif isotopique. Il n'y a donc qu'un seul brome dans la molécule (s'il y en avait deux, on observerait 3 pics). Le reste des atomes de la molécule a une masse molaire totale de 43 g/mol. Cela peut correspondre à trois carbone et sept hydrogène, soit aux structures suivantes :



3. *Déterminer les fragmentations des structures possibles et leurs masses molaires.*

Pour cela, on cherche les fragmentations possibles de la molécule : On détermine



les masses molaires correspondant à chaque fragment cationique. On remarque que les deux fragmentations du haut ont la même masse molaire. Ils ne permettent donc pas de déterminer la structure de la molécule. Les deux autres fragments ont des masses molaires respectives 93 (et 81) et 107 (et 109).

4. *Comparer les masses molaires aux pics du spectre et conclure sur la structure de la molécule.*

Le spectre de la molécule présente deux pics de même intensité à 107 et 109. Le produit de la réaction est donc le 2-bromopropane.

Données (Source : Wikipédia)

Atome	Hydrogène ^1H	Carbone ^{12}C	Carbone ^{13}C	Brome ^{79}Br	Brome ^{81}Br
Abondance relative	99,9885%	98,93%	1,07%	50,69%	49,31%

B/ Utilisation combinée à d'autres méthodes complémentaires

| **Source** – Silverstein (p. 343).

On cherche à déterminer la structure d'un composé organique. Pour cela, on a à disposition les spectres suivants (visible en annexe) :

— un spectre de masse IE ;

- un spectre de masse IC ;
- un spectre IR ;
- un spectre RMN ^1H ;
- un spectre RMN ^{13}C .

Méthode

1. *Déterminer la formule brute du composé.*

Pour cela, on détermine sa masse molaire grâce au spectre de masse IC (figure 6). Le pic de masse la plus élevée sort à 71. On peut penser qu'il s'agit de la masse molaire du composé.

Puis, on regarde le spectre RMN ^{13}C (figure 9) pour déterminer le nombre de carbone sur la molécule. On en compte 4. En outre, le spectre IR (figure 7) montre la présence d'au moins oxygène, sous la forme hydroxyle (bande caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison O-H). Le reste de la molécule possède une masse molaire de 7 g/mol. Il s'agit donc de sept hydrogène. Cependant, les intégrations du spectre RMN ^1H (figure 8) indiquent un nombre d'hydrogène égal à 6. Le 7^{me} peut correspondre à un proton labile, par exemple celui du groupement hydroxyle. Dans cet exemple, il n'y a bien que 6 protons dans la molécule. Le pic du spectre de masse IC correspond en fait au pic $M + 1$;

2. *Calculer le nombre d'insaturations de la molécule.*

$$n_I = \frac{2 \times n_C - n_H + 2}{2} = 2 \quad (1)$$

3. *Déterminer les fonctions présentes sur la molécule.*

Les deux insaturations ne peuvent correspondre à une double liaison C=O, l'oxygène appartenant à un groupement hydroxyle. Elles ne peuvent pas non plus correspondre à des doubles liaisons C=C car on n'observe pas de protons éthyléniques, sortant vers 4,5-6ppm, sur le spectre RMN proton. Il peut en revanche s'agir d'une triple liaison carbone-carbone, correspondant à la bande IR à 2 117 cm^{-1} . Cela expliquerait l'aspect de la bande à 3 294 cm^{-1} , qui correspondrait à la superposition d'une bande large (élongation O-H) et d'une bande fine (élongation H-C d'un alcyne vrai) ;

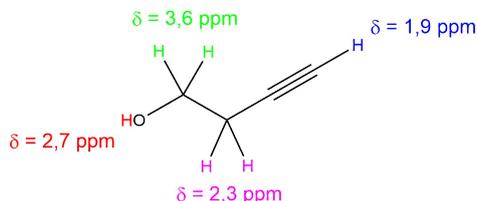
4. *Utiliser les spectres RMN pour déterminer la structure de la molécule.*

δ [ppm]	Intégration	Multiplicité	Commentaire
1,9	1	triplet	CH voisin d'un CH_2 , correspondant à l'alcyne vrai
2,3	2	dt	CH_2 voisin d'un CH et d'un autre CH_2
2,7	1	singulet	CH isolé, correspondant au groupement hydroxyle
3,6	2	triplet	CH_2 voisin d'un autre CH_2

Il y a deux CH_2 sur la molécule, mais pas de CH_3 . On en déduit que le groupement hydroxyle est terminal.

Remarque – Si les spectres RMN ne suffisent pas pour déterminer la structure de la molécule, on peut regarder le spectre de masse IE.

La structure de la molécule recherchée est donc la suivante :



Conclusion

La spectrométrie de masse permet de déterminer la masse molaire d'un composé, mais également la présence de certains groupements grâce aux fragmentations. Combinée à d'autres techniques, on peut déterminer la structure d'une molécule. Cette méthode est très puissante car elle est très sensible - elle ne nécessite pas de grandes quantités de produit -, précise dans la détermination de la masse relative et elle peut être mise en série d'une méthode de séparation (ex : GC-MS).

La spectrométrie de masse est également utilisée dans d'autres domaines de la chimie, mais également dans la vie courante : expertise d'œuvres d'art, contrôle qualité, ...

Annexe - Spectres de l'exemple de la sous-partie B/

| Source – Silverstein (p. 343).

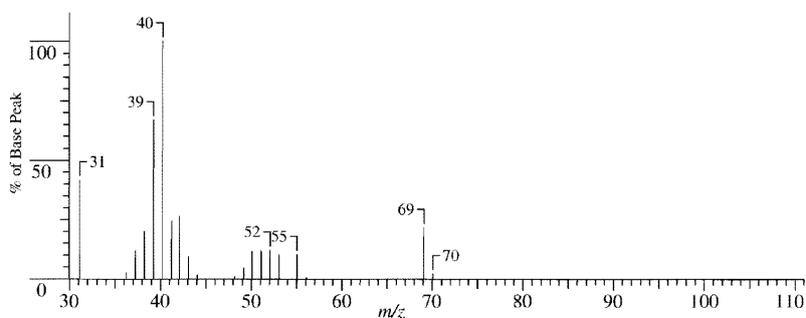


Figure 5 – Spectre de masse IE.

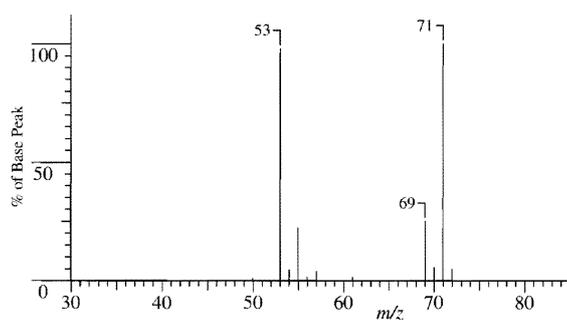


Figure 6 – Spectre de masse IC (gaz ionisant : méthane).

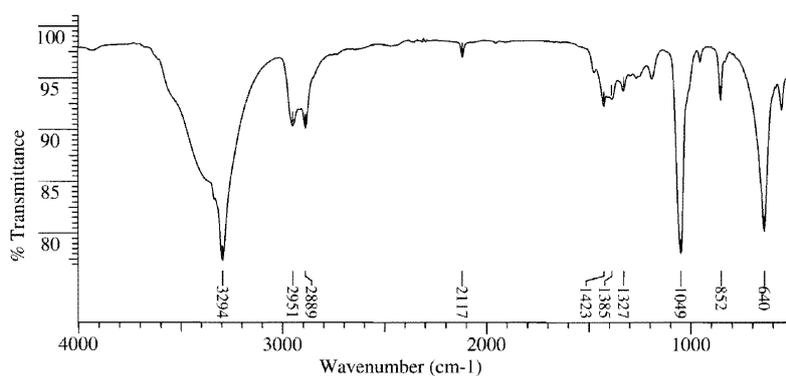


Figure 7 – Spectre IR.

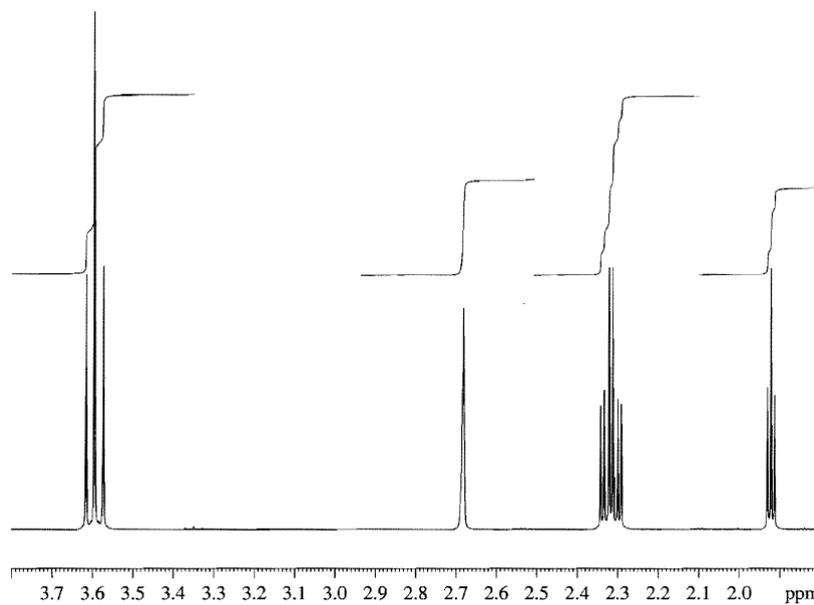


Figure 8 – Spectre RMN ¹H (fréquence de l'appareil : 600 MHz).

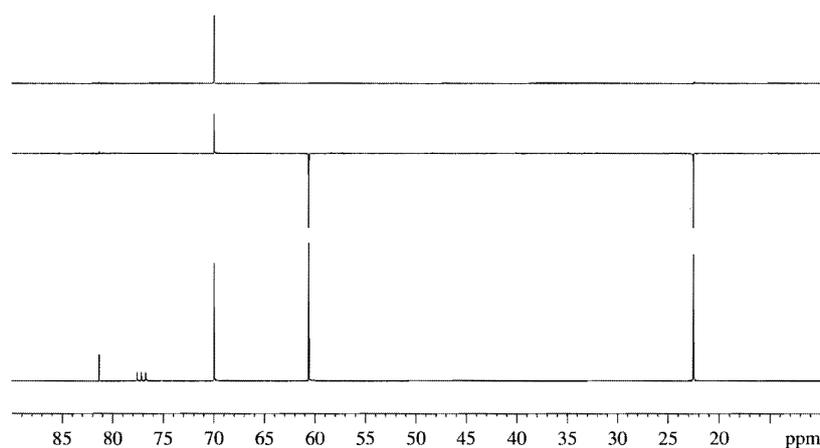


Figure 9 – Spectre RMN ¹³C (fréquence de l'appareil : 150,9 MHz).