

Notions de spectrométrie de masse et de spectroscopie RMN ^{13}C

I Spectrométrie de masse

- 1 Principe
 - a Le spectromètre de masse
 - b Principe de fonctionnement
 - c Le spectre de masse
- 2 Application à la détermination de structure
 - a Détermination de la formule brute
 - b Notion d'amas isotopique
 - c Exemples

II Spectroscopie RMN ^{13}C

- 1 Introduction
- 2 Déplacement chimique
- 3 Couplage spin-spin
 - a Couplage
 - b Intérêt du découplage
 - c Autres techniques de double résonance
- 4 Intensité des signaux
- 5 Exemples
 - a Méthodologie
 - b Applications

Bibliographie :

- Analyse chimique*, F. Rouessac A. Rouessac, Dunod, **2000**
Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique, M. Hesse et al., Masson, **1997**
Spectrometric identification of organic compounds, R. M. Silverstein et al., Wiley, **1998**
Organic structure determination, D.J. Pasto et al., Prentice-Hall, **1969**
La RMN, D. Canet, InterEditions, **1991**
Spectrométrie de masse, E. De Hoffmann, Masson, **1994**
Traité de chimie organique, Vollardt Schore, DeBoeck Université, **1999**
L'Act. Chim., M. Bria P. Watkin, 2 24-35, **1997**

Banques de spectres :

Masse

<http://webbook.nist.gov/chemistry>

RMN

<http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html>

« Les réponses aux questions portant sur la RMN du carbone 13, technique d'analyse courante en chimie organique, ont trop souvent été partielles ou erronées. » (Rapport du concours de l'agrégation de chimie 2005 p 14)

I Spectrométrie de masse

1 Principe

a Le spectromètre de masse

- Introduction de l'échantillon :

De 0,1 à 1 mg (1 fmole suffit !) de produit est vaporisé par diminution de pression (10^{-4} à 10^{-6} Pa).

⇒ composés gazeux à T. A. : introduction directe par une vanne

⇒ composés liquides à T. A. : la pression de vapeur suffit en général, sinon on chauffe le liquide

⇒ composé solide à T.A. : évaporation sous vide dans la source par chauffage, faisceau laser, faisceau accéléré d'ions ou d'atomes

Ou couplage avec un chromatographe (LC ou GC)

- Ionisation de l'échantillon :

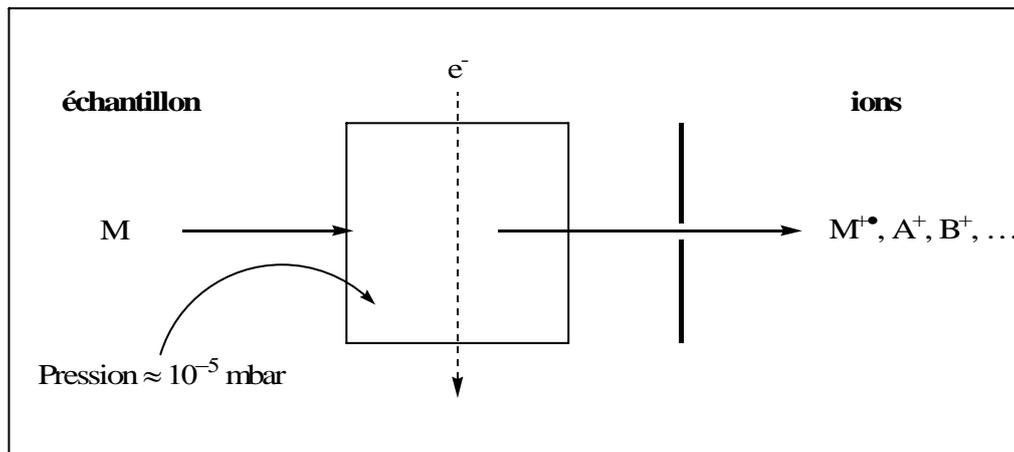
⇒ Substances thermostables ($M < 500$) : cas le plus fréquent

L'ionisation est assurée par impact électronique ou ionisation chimique.

⇒ Substances thermolabiles ($M > 500$) :

L'échantillon ne peut être vaporisé. Il peut être introduit par désorption-ionisation. Il peut aussi être introduit en solution, éventuellement après séparation par chromatographie phase liquide, puis ionisé par nébulisation-ionisation.

Impact électronique (IE) : méthode la plus utilisée

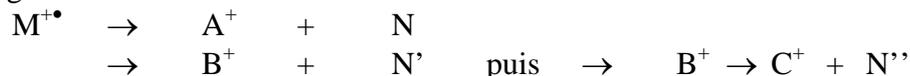


Les évènements :

a) Formation des « ions moléculaires » M^{+•} :

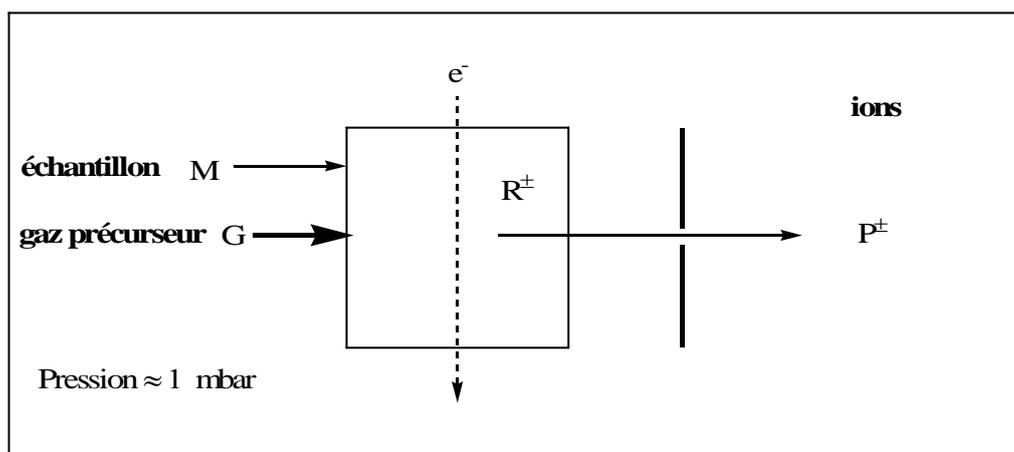


b) Fragmentation de certains d'entre eux dans la source d'ions :



les ions moléculaires M^{+•} non fragmentés et les ions fragments A⁺, B⁺, C⁺, ... sont expulsés de la source sous l'effet d'un champ électrique accélérateur V_{acc} pour être ensuite analysés et détectés.

Ionisation chimique (IC) : procédé d'ionisation plus doux

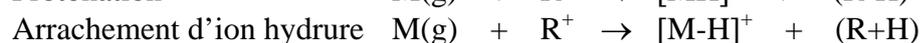
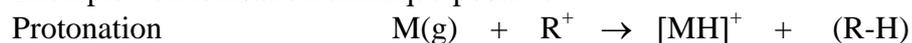


Les évènements :

- Formation des ions réactifs positifs ou négatifs, R[±], à partir d'un gaz précurseur approprié G (méthane, ammoniac, isobutane).
- Réaction avec l'échantillon

$$M(g) + R^{\pm} \rightarrow \text{produits}^{\pm}$$

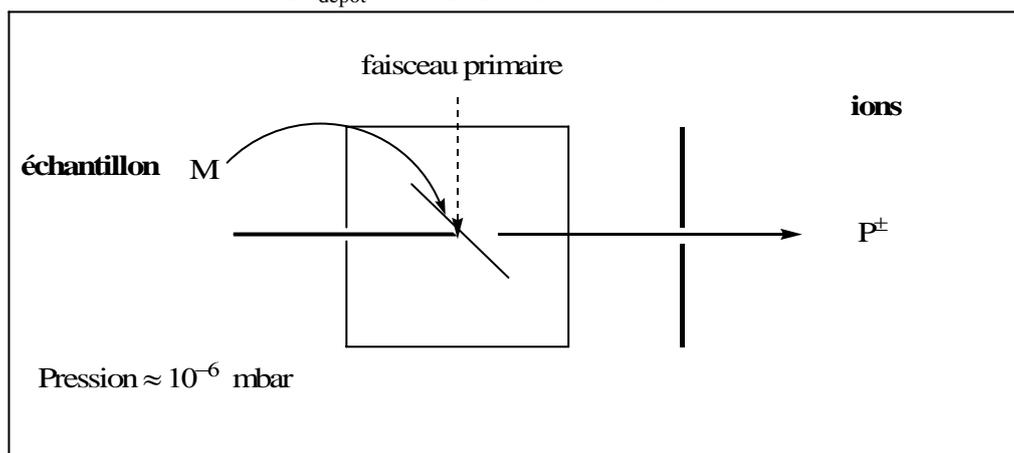
Exemple : en ionisation chimique positive :



Certains ions [MH]⁺ ou [M-H]⁺ peuvent ensuite se fragmenter.

Désorption-Ionisation

L'échantillon est déposé sur une cible à l'état condensé, pur ou en mélange avec une matrice liquide ou solide. Il est soumis au bombardement d'un faisceau de particules apportant une forte énergie en un temps extrêmement bref (< 10⁻¹⁴ s) de manière à ioniser en évitant les décompositions thermiques de la substance étudiée.



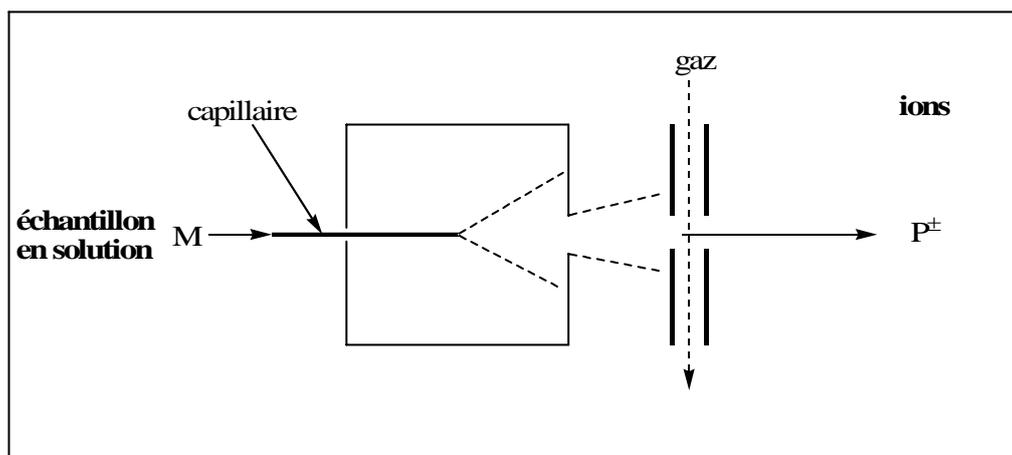
Le faisceau primaire peut être constitué de :

↳ Photons (LDMS = **l**aser **d**ésorption **m**ass spectrometry, MALDI = **m**atrix **a**ssisted **l**aser **d**esorption **i**onisation) [Prix Nobel 2002 à Koichi TANAKA (Japon)]

- ↳ D'ions d'énergie cinétique ≈ 10 keV à 100 MeV (SIMS = **secondary ion mass spectrometry**, PDMS = **plasma desorption mass spectrometry**)
- ↳ D'atomes de Xe d'énergie cinétique ≈ 10 keV (FAB = **fast atom bombardment**)

Nébulisation-Ionisation

La solution contenant l'échantillon est nébulisée à pression atmosphérique après passage dans un tube capillaire. La désolvatation des ions est favorisée par passage dans un courant de gaz et par un pompage poussé.



Les ions sont produits par des procédés spécifiques. En APCI (**atmospheric pressure chemical ionisation**) l'ionisation est assurée par une décharge électrique dans le brouillard sortant du capillaire. Les ions formés sont analogues à ceux qui résultent d'une ionisation chimique, positive ou négative, conventionnelle.

Dans la méthode ESI (**electrospray ionization**), les gouttelettes deviennent électriquement chargées sous l'influence d'une différence de potentiel de plusieurs kV appliquée entre le capillaire et l'entrée du spectromètre de masse. Les gouttelettes se transforment en gouttelettes plus petites par une suite d'explosions induites par la répulsion électrostatique. L'ionisation par électrospray produit une variété de molécules multi-protonées $[M+nH]^{n+}$ (en mode positif) ou multi-déprotonées $[M-nH]^{n-}$ (en mode négatif). Les pics observés sur le spectre de masse correspondent par conséquent à des rapports masse/charge = $(M \pm n)/n$. Deux pics successifs permettent, en principe, de déterminer la masse moléculaire de la molécule échantillon. [Prix Nobel 2002 à John B. FENN (USA)]

- Analyseur

L'analyseur effectue le tri des ions $m^{\pm ze}$ formés par la source en fonction de leur rapport m/ze . Son fonctionnement repose sur l'action d'un champ électrique ou magnétique sur les particules chargées.

Il existe 4 grands types d'analyseurs utilisant :

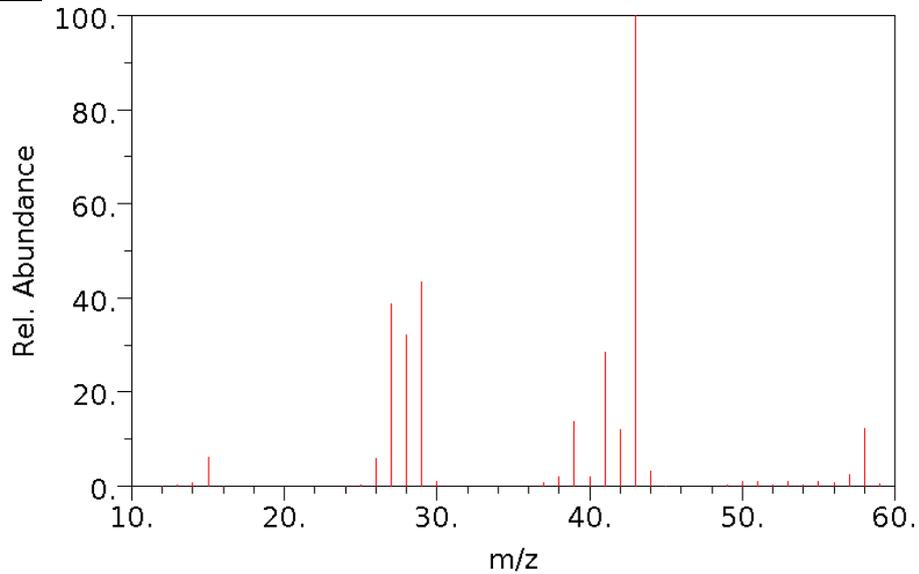
- un champ magnétique variable (spectromètre de masse à secteur magnétique)
- un champ magnétique fixe (résonance cyclotronique ionique : FTMS)
- un champ électrique fixe (spectromètre à temps de vol : TOF)
- un champ électrique variable (filtre quadripolaire ; piège à ions)

_ Détecteur

Il s'agit d'un récepteur détectant l'impact des ions et fournissant par amplification un signal électrique enregistré sous forme de pic.

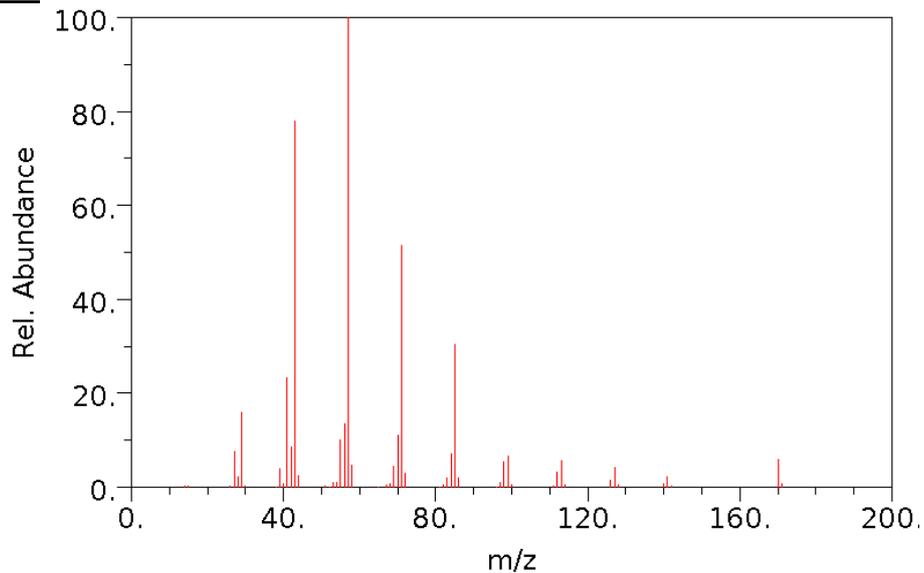
Spectres de masse et fragmentations

Spectre 1 :



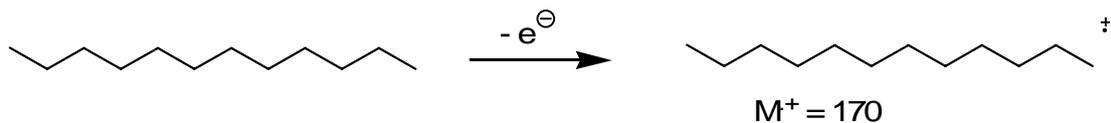
Spectre de masse du **butane** obtenu par **impact électronique (IE, 70 eV)**

Spectre 2 :

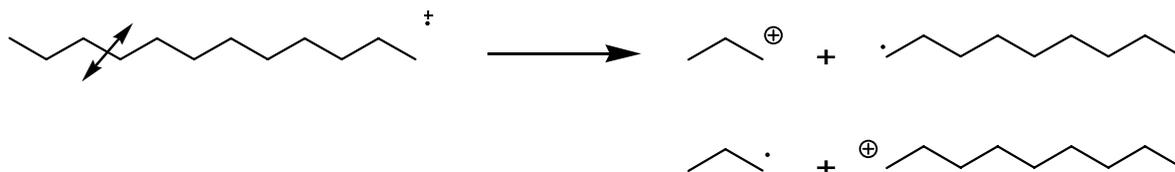


Spectre de masse du **dodécane** obtenu par **impact électronique (IE, 70 eV)**

_ Ionisation :



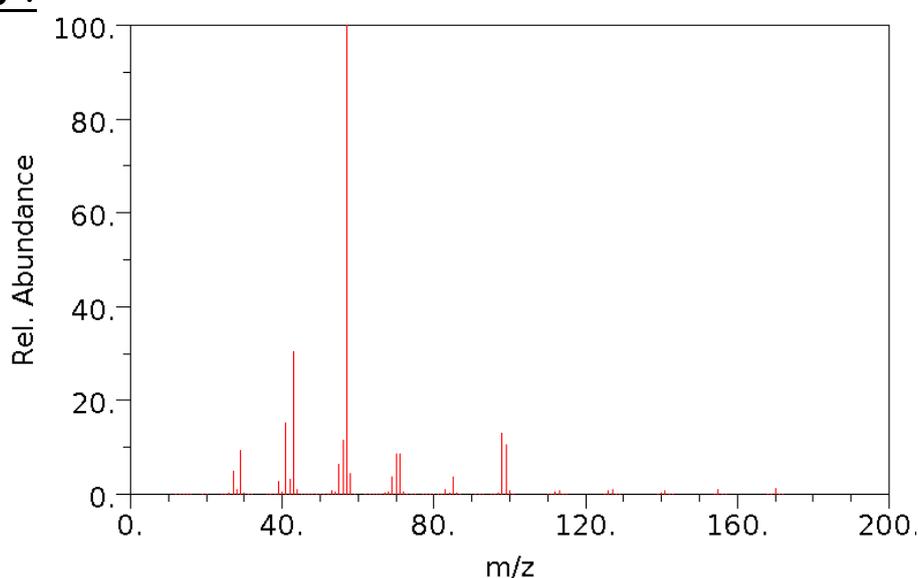
_ Fragmentation :



| Ion | CH_3^+ | CH_3CH_2^+ | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$ | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2^+$ | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2^+$ | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2^+$ |
|-----|-----------------|----------------------------|---------------------------------------|---|---|---|
| m/z | 15 | 29 | 43 | 57 | 71 | 85 |

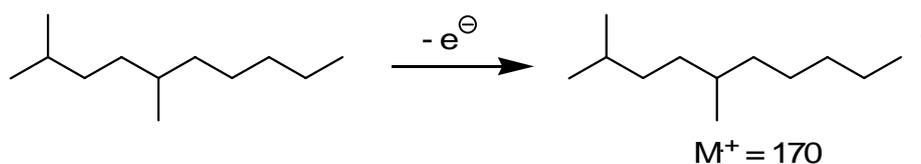
Remarque : Pour les alcanes linéaires, le pic de base est souvent dû à un carbocation linéaire simple ou issu d'une transposition.

Spectre 3 :

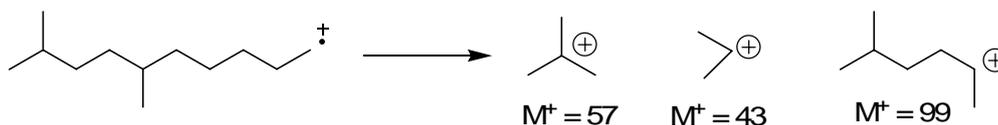


Spectre de masse du **2,5-diméthyldécane** obtenu par **impact électronique (IE, 70 eV)**

- Ionisation :

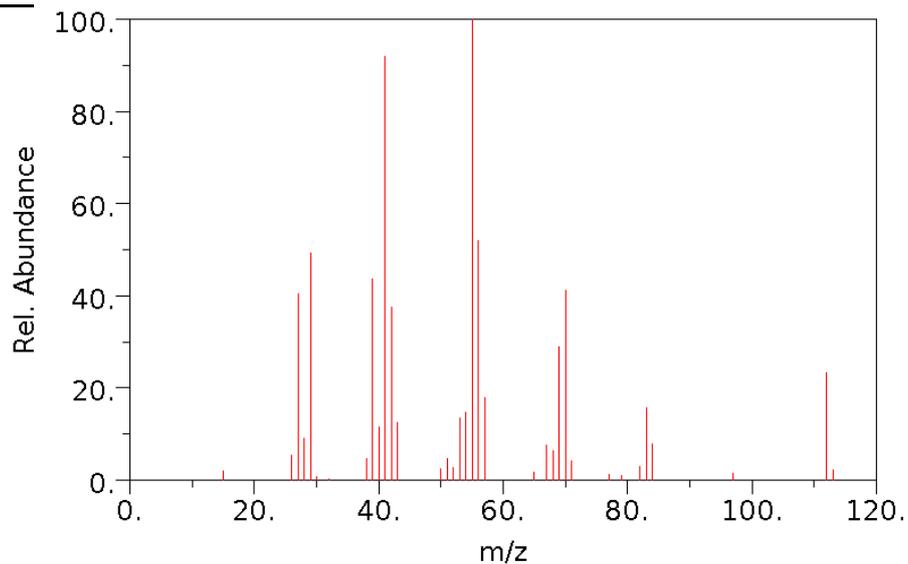


- Fragmentation :



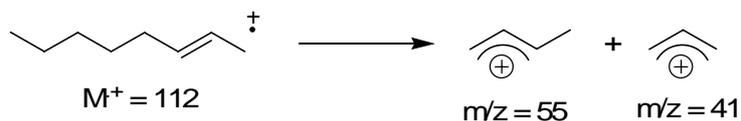
Remarque : pour les alcanes ramifiés, les carbocations les plus stables donnent les pics les plus importants.

Spectre 4 :



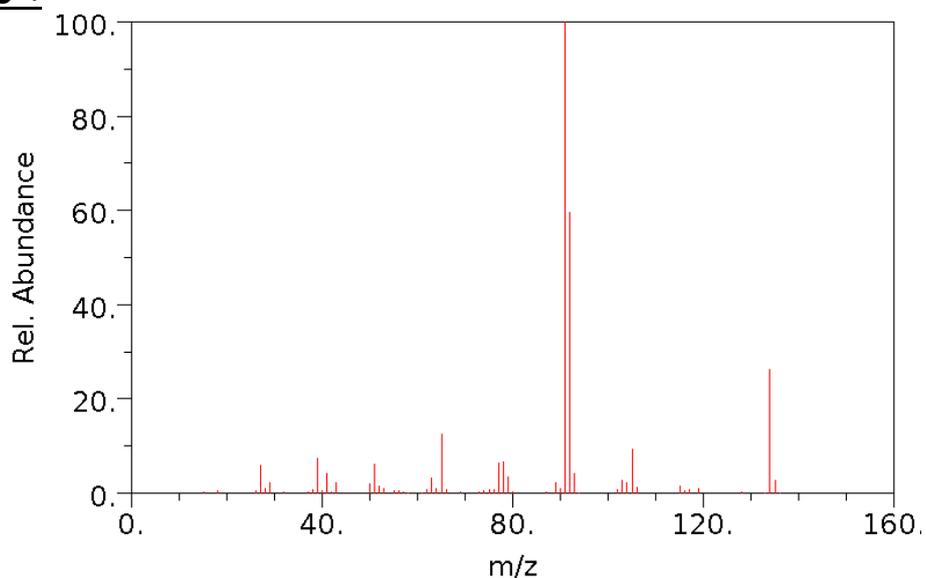
Spectre de masse de l'oct-2-ène obtenu par impact électronique (IE, 70 eV)

- Fragmentations :



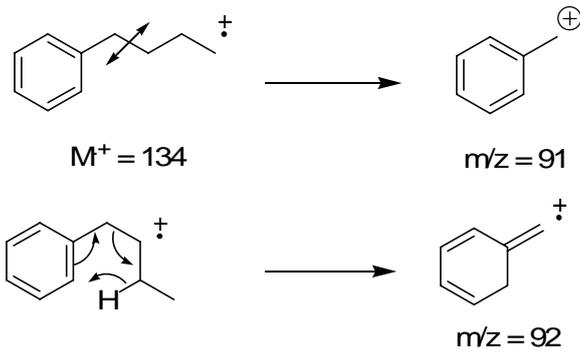
Remarque : les spectres de masses des alcènes sont assez semblables car les fragments les plus stables sont les mêmes (cation allylique,...).

Spectre 5 :



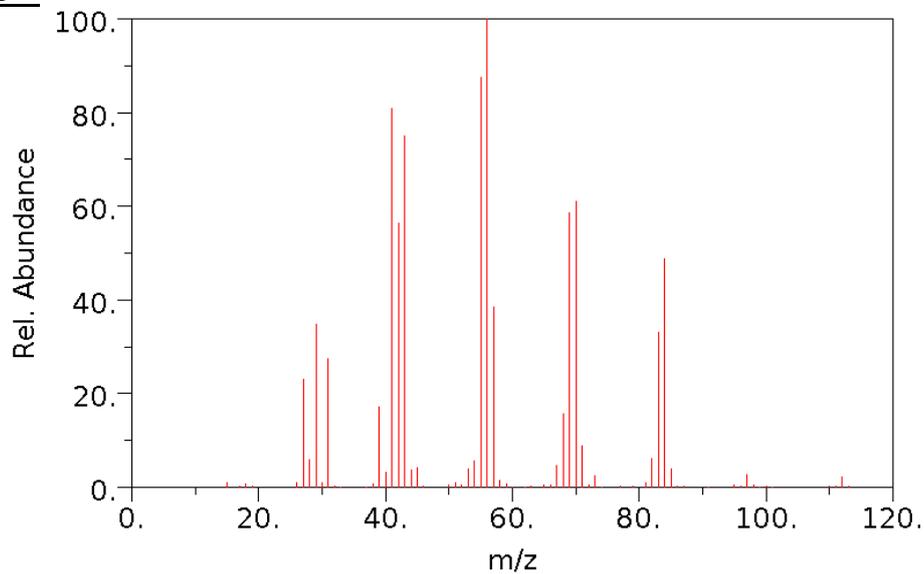
Spectre de masse du butylbenzène obtenu par impact électronique (IE, 70 eV)

_ Fragmentations :



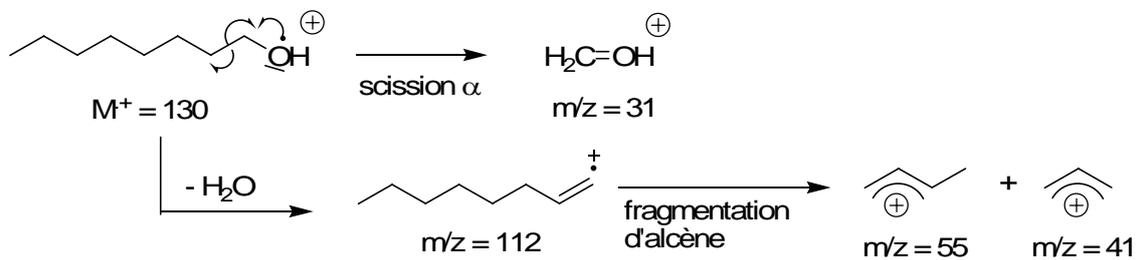
Remarque : pour les composés aromatiques, coupure fréquente en α du cycle aromatique.

Spectre 6 :



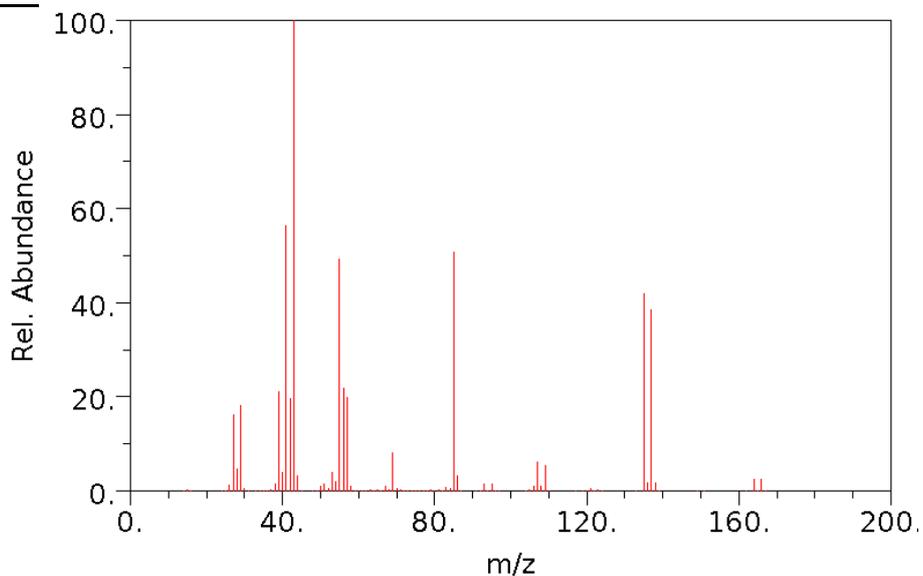
Spectre de masse de l'**octan-1-ol** obtenu par **impact électronique (IE, 70 eV)**

_ Fragmentations :



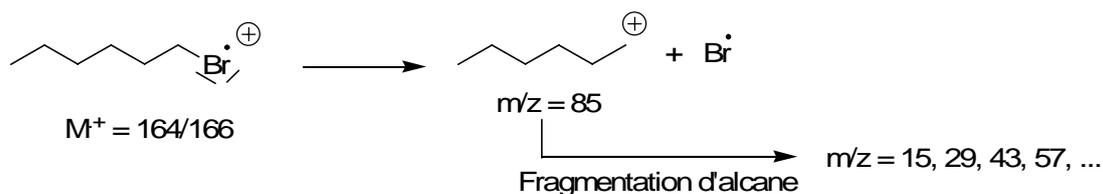
Remarque : pour les alcools, $(M-H_2O)^+$ est souvent le pic de base.

Spectre 7 :



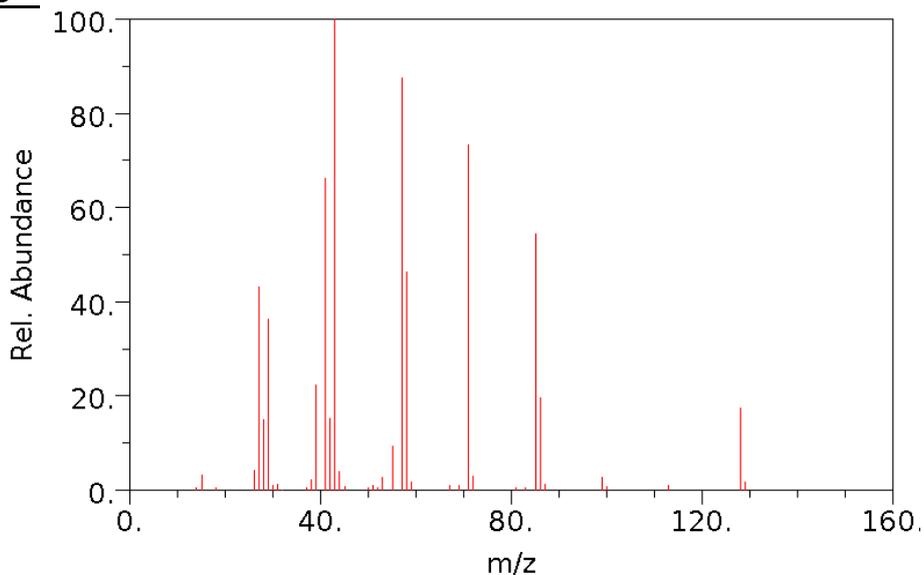
Spectre de masse du **1-bromohexane** obtenu par **impact électronique (IE, 70 eV)**

- Fragmentations :



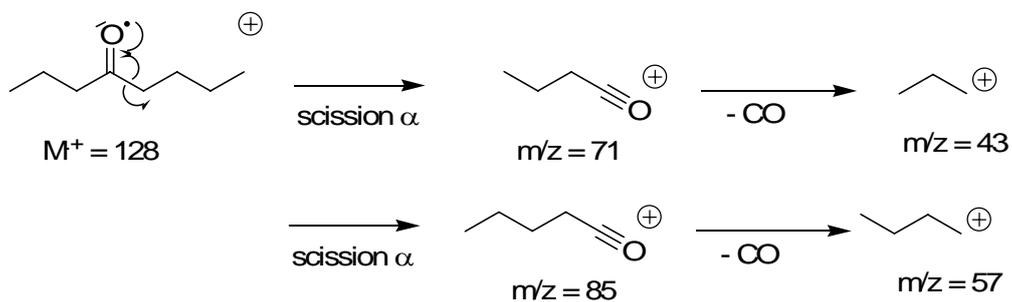
Remarque : pour les halogénoalcanes, $(M-X)^+$ est souvent le pic de base.

Spectre 8 :



Spectre de masse de l'**octan-4-one** obtenu par **impact électronique (IE, 70 eV)**

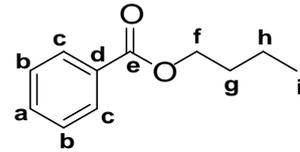
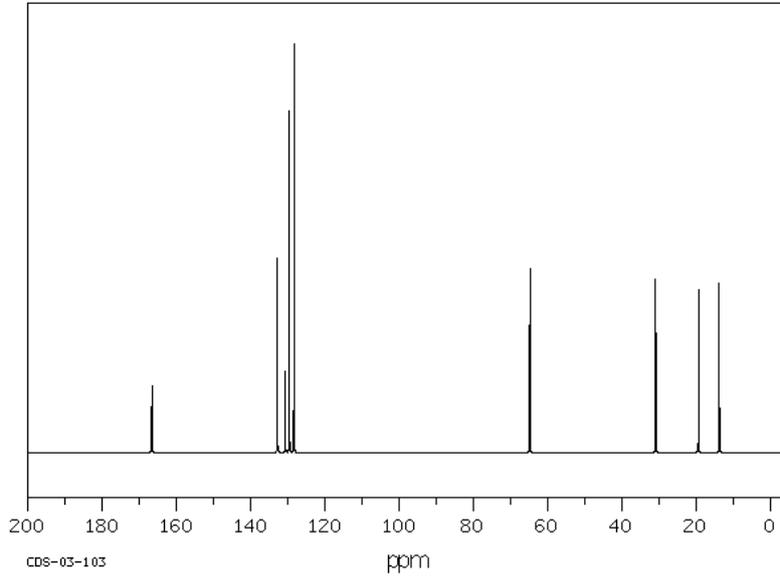
- Fragmentations :



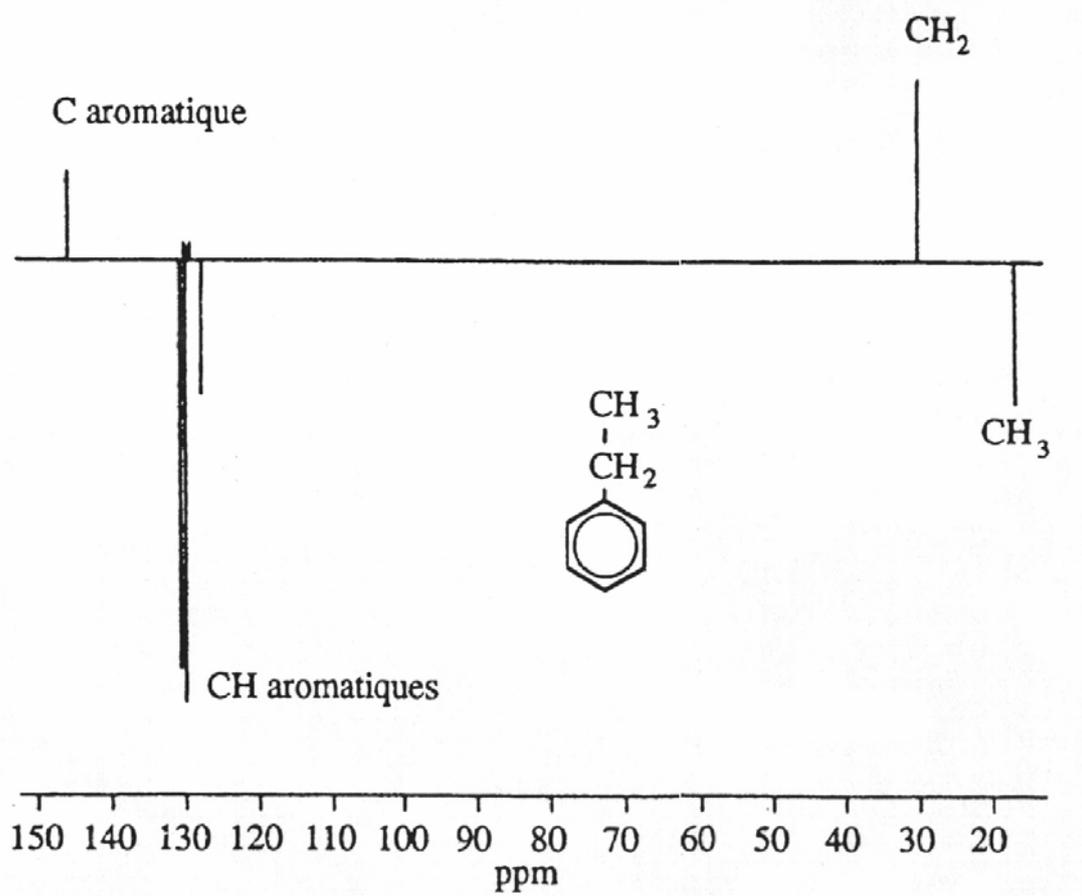
Remarque : la scission α permet de distinguer les cétones symétriques.

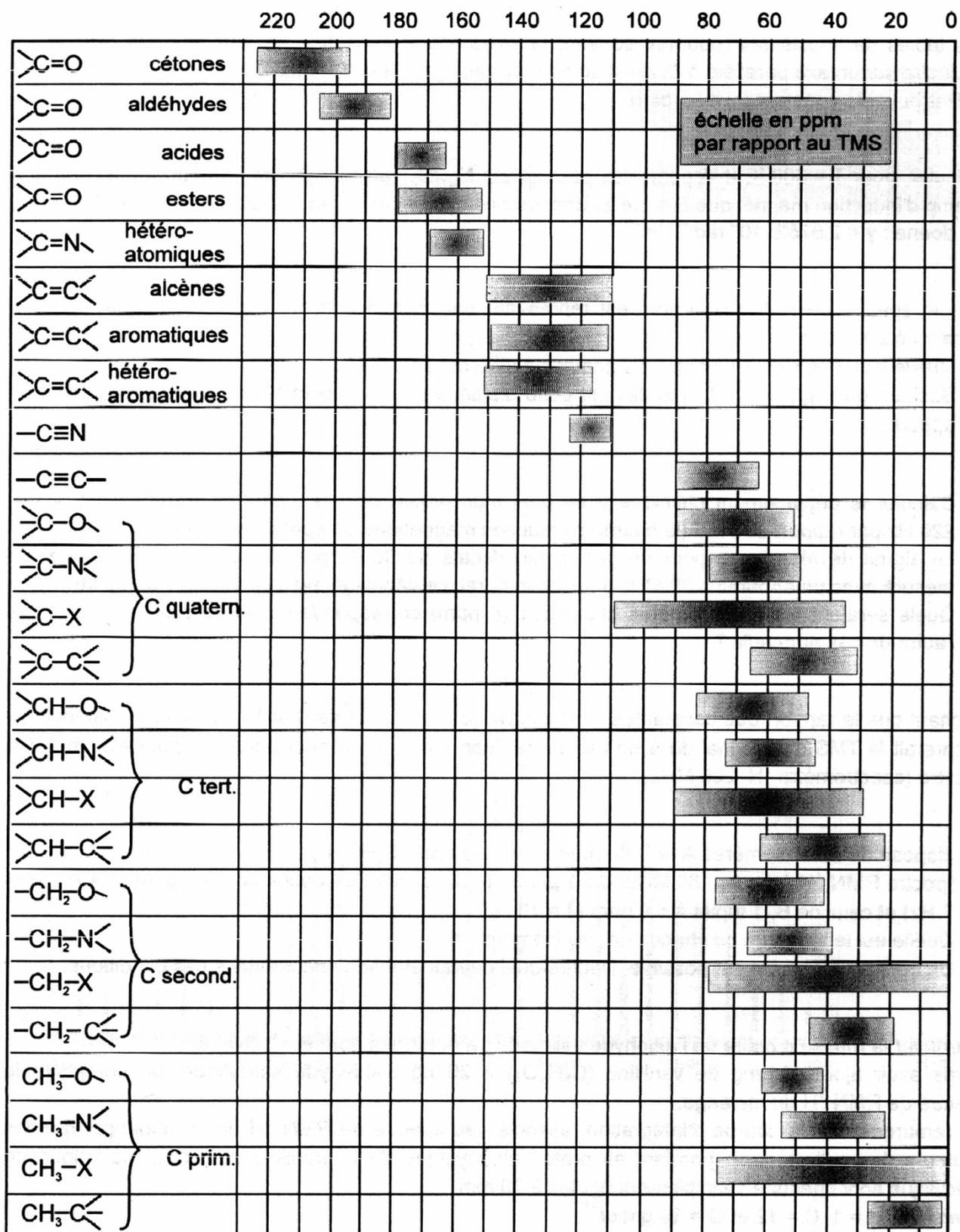
Spectres RMN ^{13}C

Spectre RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (25 MHz, CDCl_3) du benzoate de butyle



Spectre J-MOD de l'éthylbenzène





échelle en ppm par rapport au TMS

Déplacements chimiques de ^{13}C des principaux éléments de structure

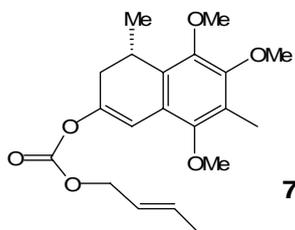
Exercices

(d'après les épreuves écrites de l'agrégation)

Exercice 1 : (d'après 2003-C)

Synthèse de la colombiasine A

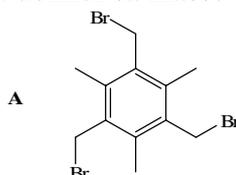
Composé **7** : on donne MS $(M + H)^+ = 363$



Exercice 2 : (d'après 2002-A)

Le spectre par ionisation chimique du composé **A** présente quatre pics à $m/z = 396, 398, 400$ et 402 d'intensité relative $1 : 3 : 3 : 1$

Interpréter le spectre de masse de **A** et donner sa masse molaire.

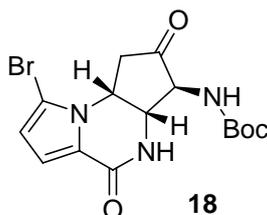


Exercice 3 : (d'après 2005-C)

Première partie

Le composé **18** dont le spectre de masse présente deux pics moléculaires $(MH)^+$ d'égales intensités à 384 et 386 , est obtenu avec un rendement de 78% .

II.3.c Expliquer pourquoi le spectre de masse du composé **18** présente deux pics moléculaires d'égales intensités.

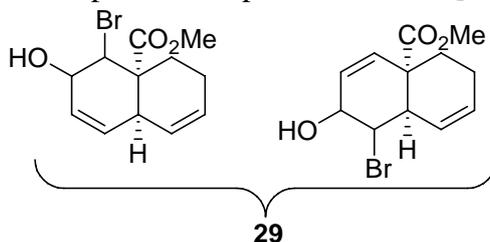


Exercice 4 : (d'après 2005-C)

Deuxième partie

Les spectres de masse de ces deux régioisomères font tous deux apparaître deux pics moléculaires d'égales intensités à 287 et 289 $(MH)^+$.

V.2.a Pourquoi observe-t-on deux pics sur le spectre de masse [des régioisomères **29**]?

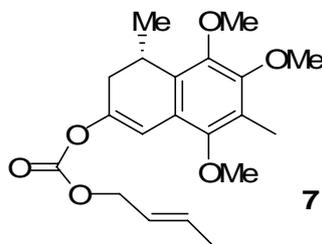


Exercice 5 : (d'après 2003-C)

Deuxième partie : synthèse de la colombiasine et des hamigéranes

I.1.f **7** possède 5 types de carbone de nature différente, classer les déplacements chimiques observés selon ces 5 types.

^{13}C RMN : 152,9 ; 150,9 ; 150,8 ; 148,4 ; 146,2 ; 132,8 ; 130,1 ; 124,2 ; 123,3 ; 120,9 ; 108,1 ; 69,0 ; 61,3 ; 60,7 ; 60,0 ; 32,7 ; 27,6 ; 20,6 ; 17,8 ; 9,1.



Exercice 6 : (d'après 1999-A)

Phénomènes de couplage

Pourquoi n'observe-t-on généralement pas les couplages entre les noyaux de ^{13}C ? Expliquer comment on doit opérer pour ne pas observer les couplages ^{13}C - ^1H .

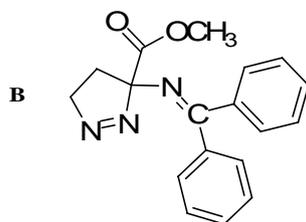
Applications

Justifier le nombre et l'intensité des pics du signal correspondant au solvant CDCl_3 .

Exercice 7 : (d'après 2000-C)

Le composé **B** présente les caractéristiques RMN suivantes :

RMN ^{13}C (CDCl_3), δ (ppm/TMS) : 170,7 ; 168,6 ; 8 signaux de 139,4 à 127,9 ; 111,5 ; 78,2 ; 52,4 ; 30,6. Il est à noter que les signaux à 170,7 ; 168,6 ; 139,4 ; 136,9 et 111,5 sont bien moins intenses que les autres.



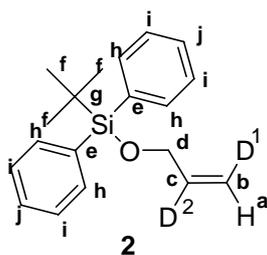
Attribuer, en justifiant succinctement, les signaux du spectre de RMN ^{13}C . Expliquer brièvement pourquoi certains signaux sont moins intenses.

Exercice 8 : (d'après 2004-A)

Première partie

I.2.d Attribuer les signaux RMN ; justifier les couplages observés en RMN ^{13}C .

RMN ^{13}C : 136,6 (t, $J = 24,2$ Hz) ; 135,5 ; 135,3 ; 133,7 ; 127,6 ; 113,5 (t, $J = 23,4$ Hz) ; 64,5 ; 26,8 ; 19,3.



Exercice 9 : (d'après 2005-C)

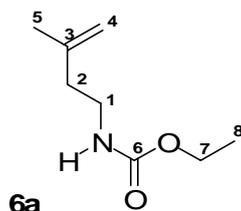
Première partie

I.4.c Attribuer les déplacements en RMN du carbone 13 pour le composé **6a** ; quelles indications apportent le spectre non découplé du proton ?

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz, δ ppm) :

| | | | | | | | | |
|---------------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| | 14,9 | 22,4 | 38,8 | 40,0 | 61,5 | 112,2 | 144,0 | 158,9 |
| Non découplée | q | q | t | t | t | t | s | s |

s = singulet ; t = triplet ; q = quadruplet



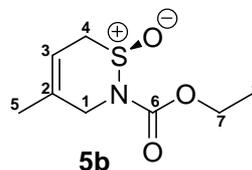
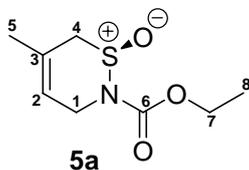
Exercice 10: (d'après 2005-C)

Première partie

I.4.e Attribuer les déplacements en RMN du carbone 13 pour les adduits **5a** et **5b**.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz, δ ppm) :

| Isomère | | | | | | | | |
|-------------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| majoritaire | 14,1 | 24,2 | 39,0 | 52,5 | 63,2 | 118,6 | 122,0 | 153,9 |
| minoritaire | 14,1 | 21,2 | 42,0 | 49,0 | 60,2 | 108,2 | 132,7 | 153,9 |



Corrections

Exercice 3

Les deux pics moléculaires d'égales intensités sur le spectre de masse sont dus aux deux isotopes du brome (^{79}Br et ^{81}Br) qui sont présents dans la nature en quantités quasi égales (alors que pour les autres types d'atomes présents, C, H, N et O, un seul isotope est largement majoritaire, respectivement ^{12}C , ^1H , ^{14}N et ^{16}O).

Un pic est dû à $(^{12}\text{C}_{15} \ ^1\text{H}_{18} \ ^{79}\text{Br} \ ^{14}\text{N}_3 \ ^{16}\text{O}_4 + \ ^1\text{H})^+$ de masse molaire 384 g.mol^{-1} , l'autre à $(^{12}\text{C}_{15} \ ^1\text{H}_{18} \ ^{81}\text{Br} \ ^{14}\text{N}_3 \ ^{16}\text{O}_4 + \ ^1\text{H})^+$ de masse molaire 386 g.mol^{-1} .

Exercice 4

Les deux pics moléculaires d'égales intensités sur le spectre de masse sont dus aux deux isotopes du brome (^{79}Br et ^{81}Br) qui sont présents dans la nature en quantités quasi égales (alors que pour les autres types d'atomes présents, C, H, O, un seul isotope est largement majoritaire, respectivement ^{12}C , ^1H , et ^{16}O).

Un pic est dû à $(^{12}\text{C}_{12} \ ^1\text{H}_{15} \ ^{79}\text{Br} \ ^{16}\text{O}_3 + \ ^1\text{H})^+$ de masse molaire 287 g.mol^{-1} , l'autre à $(^{12}\text{C}_{12} \ ^1\text{H}_{15} \ ^{81}\text{Br} \ ^{16}\text{O}_3 + \ ^1\text{H})^+$ de masse molaire 289 g.mol^{-1} .

Exercice 5

Classement des différents types de carbones de 7

| Hybridation | Classe | Déplacements chimiques |
|-------------|-------------|---|
| sp^3 | Primaire | 9,1 ; 17,8 ; 20,6 60,0 ; 60,7 ; 61,3 (CH_3O) |
| | Secondaire | 27,6 ; 32,7 |
| | Tertiaire | 69,0 |
| sp^2 | Tertiaire | 108,1 ; 130,1 ; 132,8 |
| | Quaternaire | 120,9 ; 123,3 ; 124,2 ; 146,2 ; 148,4 ; 150,8 ; 150,9 ; 152,9 |

Exercice 8

RMN ^{13}C :

| δ (ppm) | Multiplicité | J (Hz) | Attribution | Justification |
|----------------------------------|--------------|----------|-------------------------|---|
| 136,6 | t | 24,2 | C^c | C (sp^2) en β de O couplé avec D^2 |
| 135,5 ; 135,3 ; 133,7 ; 127,6 | - | - | $\text{C}^{e, h, i, j}$ | C aromatiques |
| 113,5 | t | 23,4 | C^b | C (sp^2) couplé avec D^1 |
| 64,5 | - | - | C^d | O et C=C en α |
| 26,8 | - | - | C^f | C primaire |
| 19,3 | - | - | C^g | C quaternaire, Si en α |

Justification des couplages en RMN ^{13}C :

Les atomes de ^{13}C sont coupés avec les atomes de deutérium, ces derniers possèdent un nombre de spin nucléaire $I = 1$, il apparaît donc un triplet.

Remarque : cela n'a rien d'évident et pose le problème des noyaux ayant un nombre de spin nucléaire $I > 1/2$. Ces noyaux possèdent une distribution de charges électroniques nucléaires non sphérique, ce qui confère au noyau un moment quadripolaire électronique intrinsèque capable d'interagir avec tout gradient de champ électrique. Ce gradient de champ électrique ayant essentiellement pour origine la distribution des charges électriques, l'interaction

« moment quadripolaire - gradient de champ électrique » a bien lieu, sauf si l'environnement électrique du noyau considéré est de symétrie sphérique. Il se trouve que cette interaction est à l'origine d'un mécanisme de relaxation (parfois appelé relaxation quadripolaire) qui est généralement assez puissant pour provoquer des transitions entre états de spin du noyau quadripolaire à une fréquence beaucoup plus importante que le couplage J. Cela conduit donc à un découplage.

Bilan : pour la plupart des noyaux de spin $I > 0$ le moment quadripolaire électrique est important ($\# 10^{-1} \cdot 10^{28} \text{ m}^2$) on ne voit alors pas les couplages avec les autres noyaux de spin non nuls (à par celles qui possèdent une symétrie sphérique (ex : NH_4^+) pour lesquelles le gradient de champ électrique est nul). Une exception notable, et qui nous intéresse ici, est le deutérium qui possède un moment quadripolaire électrique très faible ($\# 10^{-3} \cdot 10^{28} \text{ m}^2$), il n'y a donc pas de relaxation quadripolaire donc on voit les couplages avec ces noyaux.

Exercice 9

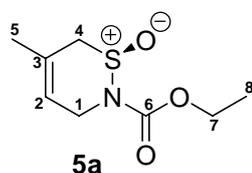
| δ (ppm) | Multiplicité | Type de carbone | Attribution | Justification |
|----------------|--------------|--|--------------|--|
| 158,9 | s | C^{IV} (CH_0) | C^6 | $\text{C}(\text{sp}^2)$, $\text{C}^{\text{IV}}=\text{O}$ |
| 144,0 | s | C^{IV} (CH_0) | C^3 | $\text{C}(\text{sp}^2)$, C^{IV} |
| 112,2 | t | C^{II} (CH_2) | C^4 | $\text{C}(\text{sp}^2)$, C^{II} |
| 61,5 | t | C^{II} (CH_2) | C^7 | $\text{C}(\text{sp}^3)$, O en α |
| 40,0 | t | C^{II} (CH_2) | C^1 | $\text{C}(\text{sp}^3)$, N en α |
| 38,8 | t | C^{II} (CH_2) | C^2 | $\text{C}(\text{sp}^3)$, $\text{C}(\text{sp}^2)$ en α et N en β |
| 22,4 | q | C^{I} (CH_3) | C^5 | $\text{C}(\text{sp}^2)$ en α |
| 14,9 | q | C^{I} (CH_3) | C^8 | $\text{C}(\text{sp}^3)$ en α |

Le spectre non découplé du proton nous indique le nombre de protons qui sont directement liés à chaque carbone.

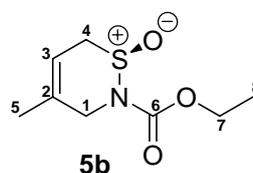
Exercice 10

I.4.e RMN ^{13}C de 5a et 5b

En utilisant la numérotation ci-dessous et par comparaison avec l'attribution des déplacements chimiques de 6a (cf exercice 9), on déduit :



| δ (ppm) de 5a | Attribution |
|----------------------|--------------|
| 153,9 | C^6 |
| 122,0 | C^3 |
| 118,6 | C^2 |
| 63,2 | C^7 |
| 52,5 | C^1 |
| 39,0 | C^4 |
| 24,2 | C^5 |
| 14,1 | C^8 |



| δ (ppm) de 5b | Attribution |
|----------------------|--------------|
| 153,9 | C^6 |
| 132,7 | C^2 |
| 108,2 | C^3 |
| 60,2 | C^7 |
| 49,0 | C^1 |
| 42,0 | C^4 |
| 21,2 | C^5 |
| 14,1 | C^8 |