

SPECTRES DE MASSE FAB EN MODE POSITIF DE CATIONS HETEROCYCLIQUES DOUBLEMENT CHARGES APPARENTES AU DIBENZO[a,e]CYCLOOCTANE

Jean-Louis Aubagnac*

URA 468 - Université Montpellier II - 34095 Montpellier Cédex 5 - France

Rosa-Maria Claramunt et José-Luis Lavandera

Departamento de Química Orgánica - UNED - Ciudad Universitaria, 28040 Madrid - Espagne

José Elguero

Instituto de Química Médica - CSIC, 28006 Madrid - Espagne

Received : 02/04/1991 - Accepted : 24/04/1991

SUMMARY

FAB mass spectra in positive mode of doubly charged heterocyclic cations allow identification of such structures. Furthermore, two characteristics of these spectra (low abundance of the doubly charged cations and the reduction phenomenon) are in agreement with previous results.

INTRODUCTION

La méthode d'ionisation FAB est particulièrement adaptée à l'étude de composés polaires par spectrométrie de masse [1,2]. Ainsi, elle permet la caractérisation aisée de sels organiques [3,4]. Un composé organique du type C^+A^- (C^+ : cation - A^- : anion présente avec des abondances notable le cation C^+ dans le spectre FAB en mode positif et l'anion A^- dans le spectre FAB en mode négatif. Par exemple, les spectres du composé **1** présentent respectivement et avec des abondances notables le cation C^+ : m/z 347 et l'anion A^- : m/z 319 [5].

RESULTATS ET DISCUSSION

Quelques résultats de la littérature concernent l'identification de sels organiques comportant un cation doublement chargé (composés du type CX_2) par spectrométrie de masse à l'aide de méthodes d'ionisation par désorption et plus particulièrement à l'aide de la méthode d'ionisation FAB [6,7,8,9]. Dans un travail précédent [10], nous avons établi qu'il est possible d'identifier un sel organique présentant un anion doublement chargé (composé du type $2C^+A^{2-}$) à partir des ions adduits HA^- et CA^+ présents dans le spectre FAB en mode négatif. (Noter qu'il s'agit d'ions comportant une charge). Les composés **2** et **3** ont ainsi été identifiés à partir de leurs spectres FAB.

Les composés du type $C^{++}2X^-$ étudiés dans des travaux antérieurs de la littérature [6,7,8,9] présentent dans leurs spectres en mode positif trois ions portant une seule charge formés à partir du cation doublement chargé C^{++} par les trois processus suivants :

- perte d'un proton $C^{++} \cdot H^+$ ou d'un groupement alkyl $C^{++} \cdot R^+$.
- ion adduit avec l'anion $X^-:CX^+$, la présence d'un tel ion permettant l'identification du cation **et** de l'anion.
- réduction par fixation d'un électron $C^{++} + e^- \rightarrow C^+$.

Ces trois processus ont notamment été observés [6,7,8,9] dans les spectres FAB des composés **4**, **5**, **6**, **7** et **8**.

Nous présentons dans ce travail, l'identification à l'aide de leurs spectres FAB de cations hétérocycliques apparentés au dibenzo[a,e]cyclooctane constitués avec les cycles pyridine **9** et azoles **10**, **11**, **12**.

TABLEAU 1.

Composé	C ⁺⁺	A ⁻	Matrice	Ions observés
<u>9</u>	212	79	NBA	211:C ⁺⁺ -H ⁺ ; 364:C ⁺⁺ -H ⁺ + NBA; 106:C ⁺⁺ ; 444:CB ^{r+} + NBA; 597:CB ^{r+} + ₂ NBA
<u>9</u>	212	79	G	211:C ⁺⁺ -H ⁺ ; 212:C ⁺ ; 106:C ⁺⁺
<u>10</u>	190	79	NBA	189:C ⁺⁺ -H ⁺ ; 95:C ⁺⁺ ; 269:CB ^{r+} ; 422:CB ^{r+} + NBA; 575:CB ^{r+} + ₂ NBA
<u>11</u>	190	319	NBA	189:C ⁺⁺ -H ⁺ ; 95:C ⁺⁺ ; 509:CB(C ₆ H ₅) ₄ ⁺
<u>12</u>	191	79	NBA	190:C ⁺⁺ -H ⁺ ; 270:CB ^{r+}

C⁺⁺ : Masse moléculaire du cation; A⁻ : Masse moléculaire de l'anion; G : Glycérol;
 NBA : Alcool méτανitrobenzylique.

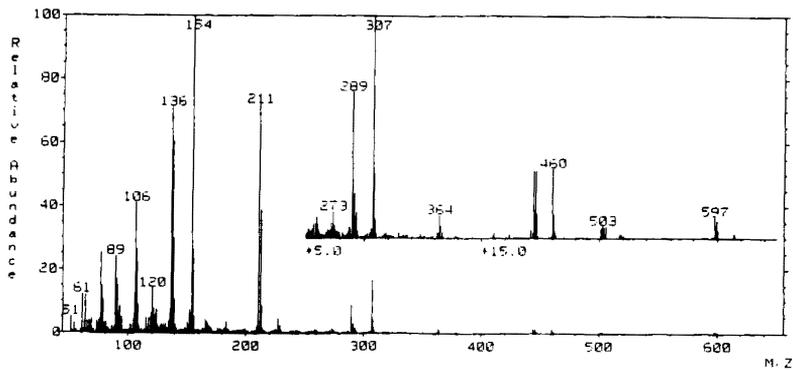


FIG. 1a.

Spectre de masse FAB du composé 9 (Matrice NBA).

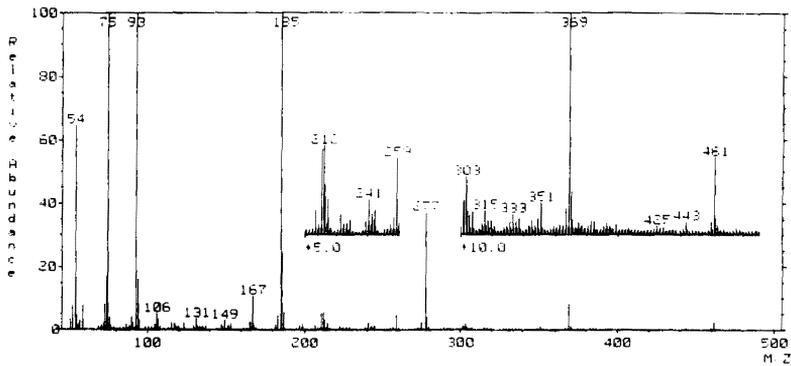


FIG. 1b.

Spectre de masse FAB du composé 9 (Matrice glycérol).

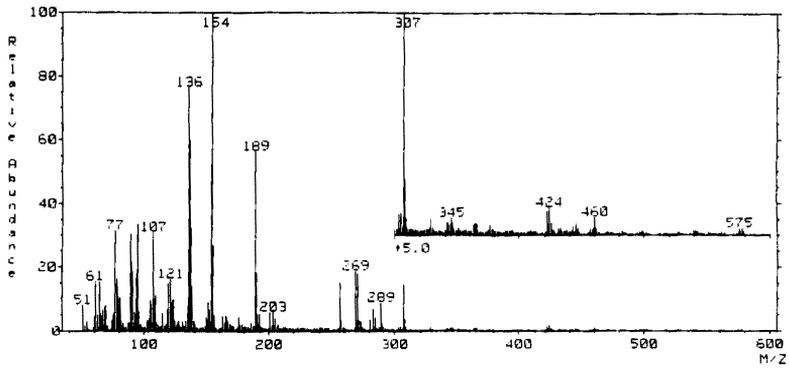


FIG. 2a.

Spectre de masse FAB du composé 10 (Matrice NBA).

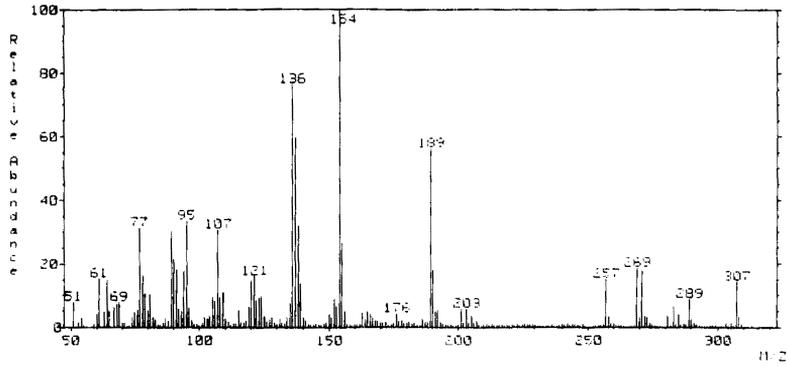


FIG. 2b.

Spectre de masse FAB du composé 10 (Matrice NBA) (Spectre partiel).

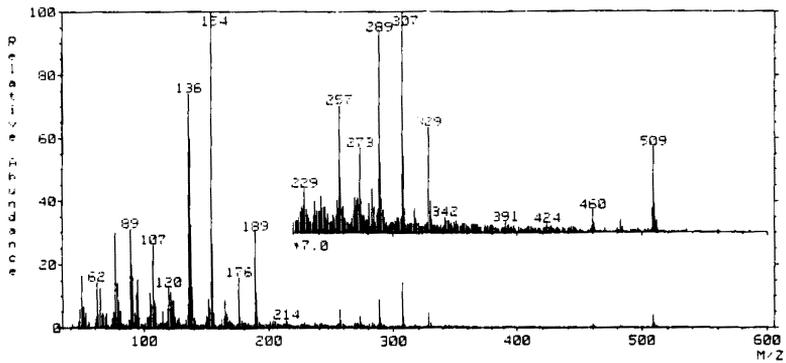


FIG. 3.

Spectre de masse FAB du composé 11 (Matrice NBA).

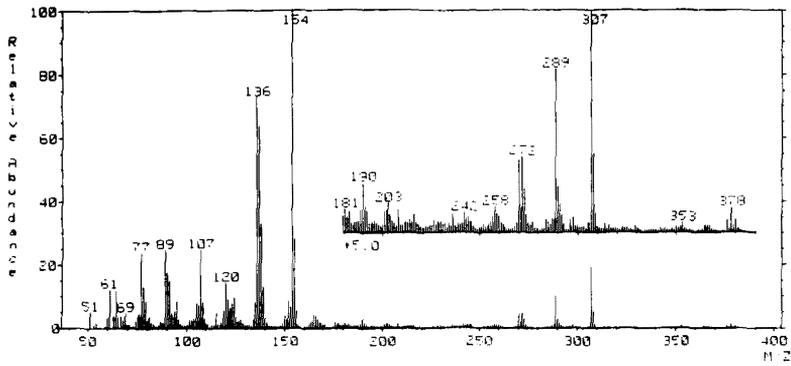


FIG. 4.

Spectre de masse FAB du composé 12 (Matrice NBA).

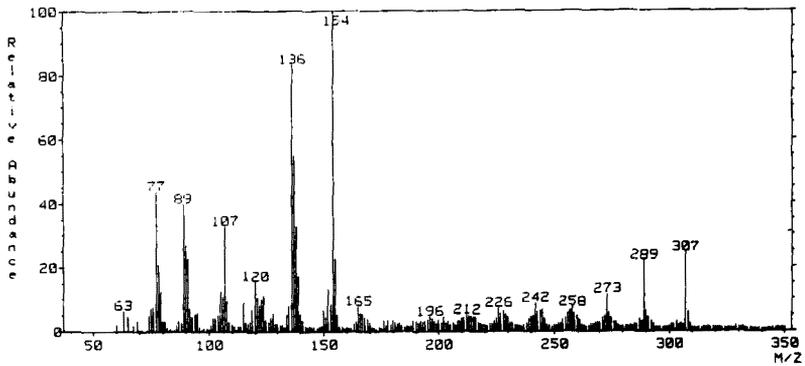


FIG. 5.

Spectre de masse FAB de l'alcool méτανitrobenzylique.

Les résultats expérimentaux ont permis de dégager les points suivants :

- il est possible d'identifier les composés étudiés du type $C^{++} 2X^{-}$ à l'aide de leurs spectres FAB.

Le cation portant une charge double est toujours caractérisé par la présence dans le spectre de l'ion $C^{++} \cdot H^{+}$:

m/z 211 Composé 9 (Figures 1a et 1b)

m/z 189 Composé 10 (Figure 2) et composé 11 (Figure 3)

m/z 190 Composé 12 (Figure 4).

Une étude est en cours pour déterminer la structure de ces ions $C^{++} \cdot H^{+}$.

- le cation doublement chargé C^{++} n'apparaît qu'avec une abondance moindre et seulement dans les spectres de trois composés : 9, 10 et 11.

m/z 106 Composé 9 (Figures 1a et 1b)

m/z 95 Composé 10 (Figure 2) et Composé 11 (Figure 3).

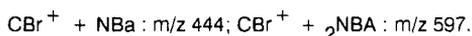
Une difficulté a surgi lors de l'identification de ces ions dans les spectres enregistrés avec la matrice NBA. En effet, des ions fragments de la matrice NBA apparaissent à m/z 106 et m/z 95 (pour illustrer notre propos, le spectre de la matrice NBA est reproduit dans la Figure 5). Par contre, la mise en évidence du cation doublement chargé C/2 est effectuée sans ambiguïté dans le spectre du composé **9** enregistré avec la matrice glycérol (Figure 1b). En effet, dans ce spectre l'ion m/z 106 ne peut être attribué à la matrice glycérol.

L'abondance moindre de l'ion C^{++} par rapport à celle de l'ion $C^{++} \cdot H^+$ est en accord avec les résultats de Williams [8].

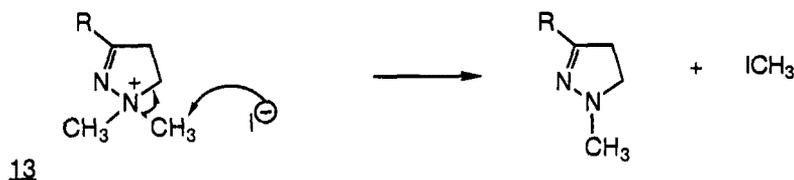
- En outre, l'anion X^- est caractérisé à partir de l'ion adduit CX^+ . Ainsi, les composés **10** et **11** ont même cation et deux anions différents. Dans les spectres, les ions adduits CX^+ suivants sont observés :

- Composé **10** CBr^+ : m/z 269 (Figure 2)
- Composé **11** $CBPh_4^+$: m/z 509 (Figure 3).

(Noter que la présence d'un atome de brome est facilement mise en évidence par l'empreinte isotopique caractéristique). Un ion CBr^+ du même type est observé dans le spectre du composé **12** : m/z 270 (Figure 4). Le cas du composé **9** est plus compliqué. L'ion adduit attendu m/z 291 ne peut être identifié sans ambiguïté car l'emploi de la matrice NBA se traduit par la présence de l'ion abondant m/z 289 : $2\text{NBA} \cdot H_2O^+$. Toutefois, l'identification de l'anion X^- est possible car ainsi que cela a été établi dans un précédent travail [11], l'emploi de la matrice NBA entraîne la présence d'ions adduits avec des molécules de cette matrice (Figure 1a).

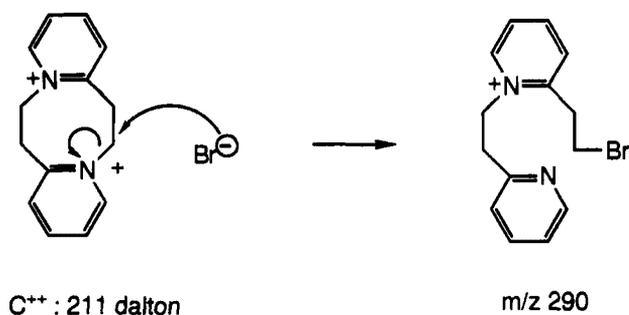


Dans un travail précédent concernant la spectrométrie de masse d'iodures de pyrazoliums-2 **13**, le mécanisme suivant avait été mis en évidence [12] (Schéma 1).



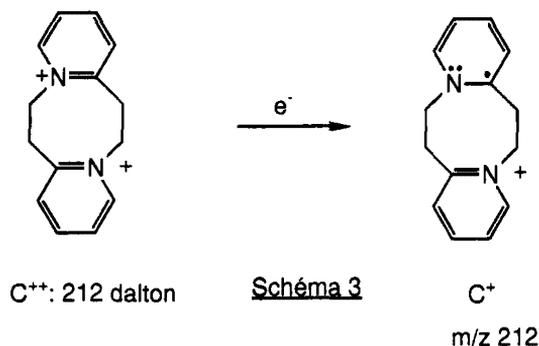
SCHEMA 1.

Un tel résultat nous permet de suggérer le mécanisme ci-dessous pour expliquer la formation de l'ion adduit CX^+ (Schéma 2) :



SCHEMA 2.

Enfin, le phénomène de réduction dont l'intervention dans les spectres FAB a souvent été décrite [8,13-18] est présent dans les spectres FAB du composé **9**. Evident lorsque la matrice utilisée est l'alcool métrinitrobenzylique, il devient prépondérant lorsqu'on a recours à la matrice glycérol. Les spectres FAB du composé **9** enregistrés avec ces deux matrices sont différents; alors qu'avec l'alcool métrinitrobenzylique, on observe l'ion m/z 211 avec une abondance notable (Figure 1a), l'emploi du glycérol se traduit par la présence dans le spectre de l'ion m/z 212 abondant (Figure 1b). Cet ion à nombre impair d'électrons est formé par réduction (Schéma 3).



SCHEMA 3.

De plus, la comparaison dans les deux spectres (Figures 1a et 1b) des abondances relatives de l'ion doublement chargé $C^{++} / z : m/z$ 106 importante dans le spectre avec la matrice NBA est faible avec la matrice glycérol confirme bien que la réduction se produit plus fortement lorsque la matrice est le glycérol. Cette constatation (le phénomène de réduction est particulièrement notable lorsqu'on utilise le glycérol) confirme des résultats antérieurs de la littérature dans lesquels un tel résultat avait déjà été établi par comparaison des spectres FAB d'un même composé (méthionine enképhaline [17], divers colorants organiques [18],...) enregistrés dans diverses matrices.

CONCLUSION

Les spectres FAB en mode positif de composés organiques ioniques comportant des cations hétérocycliques doublement chargés : 9, 10, 11 et 12 permettent l'identification de ces composés par la présence dans ces spectres d'ions simplement chargés. En outre, les résultats obtenus concernant d'une part la faible abondance des cations doublement chargés dans les spectres et d'autre part l'importance du phénomène de réduction notamment lorsqu'on utilise la matrice glycérol sont en accord avec les résultats antérieurs de la littérature.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de masse FAB ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre de masse JEOL DX300. Le gaz utilisé est le Xénon. L'énergie du faisceau d'atomes neutres est égal à 3KeV (courant d'émission : 20mA). L'étalonnage a été effectué avec l'Ultramark 1621. Le composé étudié est dissous directement dans la matrice sur la cible. La synthèse des composés est décrite dans un autre travail [19]. En outre, les structures des composés 9 et 10 ont été déterminées par cristallographie aux rayons X [19].

BIBLIOGRAPHIE

1. M. Barber, R.S. Bordoli, R.D. Sedgwick et A.N. Tyler, Nature (London) (1981), 293, 270.
2. K.L. Rinehart, Science, (1982), 218, 254.
3. R.G. Cooks et K.L. Busch, Int. J. Mass Spectrom Ion Phys., (1983), 53, 111.
4. S.J. Pachuta et R.G. Cooks in Desorption Mass Spectrometry - Are SIMS and FAB the same? P.A. Lyon (Ed.), ACS Symposium Series 291, Chapter 1, Washington, DC, 1985.
5. J.-L. Aubagnac, G. Cerveau et C. Reye, résultats non publiés.
6. T.M. Ryan, R.J. Day et R.G. Cooks, Anal. Chem., (1980), 52, 2054.
7. G. Schmelzeisen-Redeker, F.W. Rollgen, H. Wirtz et F. Vogtle, Org. Mass Spectrom., (1985), 20, 752.
8. D.H. Williams, A.F. Findéis, S. Naylor et B.W. Gibson, J. Amer. Chem. Soc., (1987), 109, 1980.
9. K. Laali, D.L. Fishel, R.P. Lattimer et J.E. Hunt, Org. Mass Spectrom., (1988), 23, 705.
10. G. Cerveau, C. Chuit, R.J.P. Corriu, C. Reye et J.-L. Aubagnac, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc., (1989), 91, 145.
11. J.-L. Aubagnac, Rapid Commun. Mass Spectrom., (1990) 4, 114.
12. J.-L. Aubagnac, D. Bourgeon et R. Jacquier, Org. Mass Spectrom., (1975), 10, 930.
13. S.K. Sethi, C.C. Nelson et J.A. Mc Closkey, Anal. Chem., 1984, 56, 1975.
14. Y. Fujita, T. Matsuo, T. Sakurai, H. Matsuda et I. Katakuse, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc., (1985), 63, 231.
15. R.L. Cerny et M.L. Gross, Anal. Chem., (1985), 57, 1160.
16. P.J. Gale, B.L. Bentz, B.T. Chait, F.H. Field et R.J. Cotter, Anal. Chem. (1986) 58, 1070.
17. B.D. Musselman et J. Throck Watson, Biomed. Environm. Mass Spectrom., (1987), 14, 247.
18. J.N. Kyranos et P. Vouros, Biomed. Environm. Mass Spectrom., (1990), 90, 628.
19. J.L. Lavandera, Thèse, Madrid, Espagne, 1990.