

Étude de polymères d'HCN par spectrométrie de masse à haute résolution

Jean-Yves Bonnet • Roland Thissen • Véronique Vuitton • Odile Dutuit • Maëli Frisari • Eric Quirico

Laboratoire de Planétologie de Grenoble, Université Joseph Fourier, Grenoble, France

La matière sombre observée sur de nombreux corps du système solaire, astéroïdes, comètes, planètes ou lunes, pourrait s'expliquer par la présence de matière organique complexe azotée et/ou oxygénée sur la surface ou dans l'atmosphère de ces objets. Dans le contexte cométaire, cette matière organique est soumise, après avoir été éjectée du noyau, à des processus thermiques sous l'effet du rayonnement solaire. Afin de mieux comprendre la structure chimique de cette matière organique, ainsi que son évolution lors d'épisodes de stress thermiques, des analogues de laboratoire, comme les polymères d'HCN ou bien encore les tholins, sont synthétisés et analysés par différentes méthodes. Bien qu'ayant été étudiés de manière intensive au cours des dernières décennies, leur composition et leur structure sont encore peu connues. C'est pourquoi un effort analytique important est mené au sein de notre groupe de travail. Une part importante de cet effort est constitué par l'étude des polymères d'HCN par spectrométrie de masse à haute résolution (100 000 à la masse 400) utilisant le LTQ Orbitrap-XL couplé à une source d'ionisation par électrospray (ESI). Ces polymères sont synthétisés au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), à Créteil, par polymérisation directe du HCN liquide catalysée par de l'ammoniaque. Ils ont été ensuite entièrement dissous dans du méthanol avant d'être injectés vers la source d'ions. Cette méthode de spectrométrie permet d'analyser des composés organiques très complexes dont on peut déterminer la stœchiométrie par la mesure de la masse exacte et l'ionisation «douce» de l'électrospray. Les spectres de masse ont été acquis dans la gamme de masse 50-1000 Da en mode positif. Les défauts de masse Kendrick peuvent être dérivés des données et une fois la stœchiométrie attribuée, des informations qualitatives et quantitatives peuvent être dérivées tels que les rapports H/C et N/C par exemple. La détermination de la stœchiométrie a également permis de mettre en évidence des familles de molécules. Ces familles sont formées par addition de (HCN) x à une structure de base. Par exemple la formule C₆H₉N₇ donnera (HCN)₆NH₃, molécule qui appartient à la famille (HCN) x NH₃. Toutes les molécules d'une même famille sont séparées par la masse exacte de

HCN (27,0108 uma). Jusqu'ici, 22 familles différentes ont été identifiées et retrouvées sur toute la gamme de masse, regroupant près de 500 molécules différentes, quand dans le spectre près de 1600 sont identifiées. De plus des spectres de masse en tandem (ou MS/MS) ont également été acquis sur certains ions, les plus intenses des familles dominantes (en terme d'intensité), donnant ainsi accès à leur signature de fragmentation. En complément, des analyses en spectrométrie en tandem ont été couplées à des analyses d'une vingtaine de molécules standards de type C_xH_yN_z, permettant d'élucider en partie la structure des molécules d'un mélange complexe tel que le sont les polymères de HCN. Par exemple, l'ion de masse 109 et de formule (HCN)₄ est d'un intérêt particulier car il est proposé comme intermédiaire dans le processus de polymérisation. Il a ainsi pu être mis en évidence que cet ion ne correspond pas au diaminomaleonitrile comme suggéré dans la littérature. L'étude de ces molécules standards est un progrès important vers la compréhension des signatures de fragmentation de molécules complexes en MS/MS. Celle-ci permettra une meilleure interprétation des spectres de masse, donnant ainsi une base solide aux attributions de structures moléculaires.