

Dissociation induite par collision de poly(diméthylsiloxanes) (PDMS) ionisés par electrospray. Mécanismes de fragmentation et modélisation par DFT

T. Fouquet(1,3) • S. Humbel(2) • L. Charles(1)

(1)Labo. Chimie Provence, UMR 6264, Equipe Spectrométries Appliquées à la Chimie Structurale • (2)Inst. des Sciences Moléculaires, UMR 6263, Equipe Chimie Théorique et Mécanismes, Aix-Marseille Univ. I, II, III, CNRS, Marseille, France. • (3)Advanced Materials and Structures Department, Centre de Recherche Public Henri Tudor, Esch-sur-Alzette, Luxembourg.

La spectrométrie de masse est devenue une méthode de choix pour l'étude de polymères, par sa capacité à isoler et analyser des oligomères via la formation d'adduits moléculaires intacts. Une analyse MS permettra d'obtenir les paramètres de distribution ainsi que les masses du ou des monomères constitutifs et des groupements terminaux, tandis que la spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) apportera une information microstructurale si les règles de dissociation sont établies au préalable pour la classe de polymères étudiée.

Les PolyDiMéthylSiloxanes (PDMS) ou silicones sont largement utilisés dans l'industrie de par leur grande stabilité thermique et mécanique et leur biocompatibilité, assurant un large éventail d'applications. Les quelques études traitant de la fragmentation des PDMS ont montré que les mécanismes associés étaient largement dépendant de la nature des groupements terminaux. La présente étude vise à caractériser la dissociation d'adduits ammonium de PDMS aux groupements terminaux parmi les plus répandus, notés triméthylsilyl ((CH₃)₃Si-) et hydrure (H(CH₃)₂Si-).

En comparaison des adduits alcalins [PDMS + C]⁺, les expériences de spectrométrie de masse en tandem effectuées sur les adduits ammonium formés après ionisation electrospray (ESI) des PDMS sont plus informatives, les spectres MS/MS ne se limitant pas à la seule perte de l'ion métallique C⁺. Dans le cas du PDMS terminé triméthylsilyl (noté CH₃-PDMS), les spectres MS/MS présentent toujours les trois mêmes ions, m/z 221, m/z 295 et m/z 369 dans des abondances relatives similaires quelle que soit la longueur de la chaîne polymérique de l'ion précurseur. Des mesures de masse haute résolution montrent que ces ions sont de la forme (CH₃)₃Si(DMS)_n⁺ (n variant de 2 à 4) avec une charge positive portée par un atome de silicium. Une série minoritaire constituée des ions m/z 207, m/z 281 et m/z 355 est également observée, mais des expériences MS³ indiquent qu'elle découle de dissociations secondaires depuis la série majoritaire. Enfin, des pertes d'ammoniaque et de méthane sont observées séquentiellement depuis l'ion précurseur.

Les spectres ESI-MS/MS des adduits ammonium du PDMS terminé hydrure (noté H-PDMS) sont tout à

fait différents pour les plus petits oligomères (n<15), puisqu'ils ne montrent qu'un seul ion fragment majoritaire, formé par la perte préférentielle d'un neutre multiple de 3 unités DMS (mDMS = 74 Da), selon le degré de polymérisation de l'ion précurseur. Cette perte est consécutive à l'élimination simultanée de molécules d'ammoniaque et d'hydrogène. Par exemple, une perte de 3x74 Da est majoritairement observée pour les 5-mer, 6-mer et 7-mer, tandis qu'une perte de 6x74 Da sera constatée pour les oligomères n=8 à 10, et ainsi de suite. Cependant, à mesure que le degré de polymérisation augmente (n>15), les spectres MS/MS des adduits ammonium du H-PDMS deviennent similaires à ceux observés pour le CH₃-PDMS.

Des calculs de conformations en phase gaz des différents ions précurseurs et fragments, des énergies de dissociation et des barrières d'activation ont été effectués en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) afin de valider les mécanismes de fragmentation proposés pour les deux types de PDMS étudiés.