

EXERCICES DIRIGÉS DE SPECTROMÉTRIE DE MASSE

Vincent Dalmeyda vincent.dalmeyda@libertysurf.fr

Claudine David david@cnam.fr

I. PREMIERE APPROCHE POUR L'INTERPRETATION D'UN SPECTRE DE MASSE

Cette procédure d'interprétation est adaptée aux spectres de masse que vous aurez à traiter lors de votre formation de base. Elle est aussi adaptée pour une approche des spectres de masses obtenus sur les appareils de paillasse de type quadripôle ou piège à ion (Ion Trap Detector) qui sont aujourd'hui les plus répandus dans les laboratoires d'analyse organique.

Lors de vos calculs, il faudra **différencier l'aspect mathématique** des sommes des masses des atomes et **l'aspect chimique** en respectant les valences des atomes (un carbone a toujours 4 liaisons!!).

Pour en savoir plus... les paragraphes écrits *en italique* apportent des informations non indispensables à une première approche de la spectrométrie de masse, par exemple pour une interprétation plus poussée (plus fine).

Sur tous les spectres que vous aurez à interpréter, le pic moléculaire sera : soit invisible, on vous donnera alors les éléments pour vous calculer la masse molaire de la molécule (soit sa formule brute ou développée, la teneur de chaque constituant...vous aurez à la calculer). soit visible. Dans ce cas, le pic moléculaire est généralement le plus lourd ou presque le plus lourd. Ça dépend de son abondance et donc de l'abondance des pics provenant du massif isotopique à $M+1$, $M+2$...(cf. p.2 et suivantes). Pour des masses < 1000 (cas des spectres étudiés en B3 par GC/MS), le pic molaire ne sera pas le plus lourd ni le plus abondant que lors de la présence de plusieurs halogènes dans la molécule.

Bien évidemment dans la réalité, ce n'est pas toujours aussi simple. D'une part la ligne de base peut être plus ou moins bruyante laissant apparaître des fragments gênant l'interprétation, d'autre part la structure de la molécule peut être très fragile et se fragmenter sans montrer le moindre ion correspondant à M^+ .

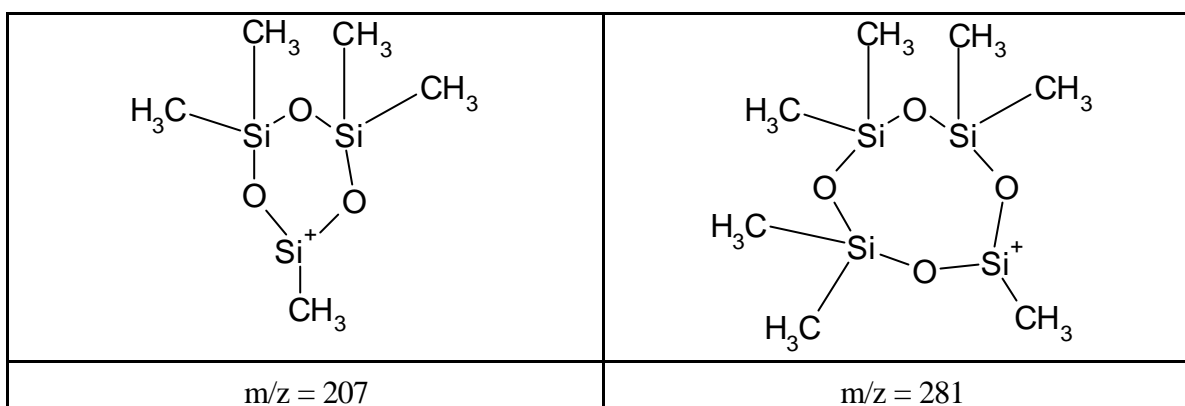
A. IDENTIFICATION DES PICS SPECIFIQUES CORRESPONDANT AU BRUIT DE FOND

Dans tous les spectres on peut voir des pics caractéristiques du fond comme par exemple les pics des gaz permanents de l'air O_2 ($m/e = 32$), N_2 ($m/e = 28$), Ar ($m/e = 40$), CO_2 ($m/e = 44$), H_2O ($m/e = 18$)...

Interprétation de spectres de masse

C'est pour cette raison qu'il est souvent intéressant de programmer l'acquisition des fragments uniquement à partir d'une certaine masse par exemple $m/e \approx 45$ dans la configuration de l'appareil.

Lors d'un couplage avec un chromatographe en phase gazeuse, la colonne est susceptible en vieillissant de libérer de la phase stationnaire (bleeding) générant des pics caractéristiques ($m/e=207$), ($m/e=147 \rightarrow$ dérivés siliés $[(CH_3)_3SiO]_n$).



Formules d'après la référence¹

B. RECHERCHE DU PIC LE PLUS INTENSE

Le **pic de base** sur lequel est normalisée l'intensité de tous les autres pics correspond à la formation du fragment le plus probable donc le plus facile à former lors de l'ionisation de la molécule.

Donc l'identification de ce pic est très importante.

Utilisez la table des ions les plus courants fournie en page 12, extraite de la référence 2.

C. IDENTIFICATION DU PIC MOLECULAIRE $M^{+\bullet}$

La notation $M^{+\bullet}$ signifie qu'il s'agit de la molécule entière (après perte d'un électron), qu'elle est chargée positivement (+) et qu'elle comporte un électron non apparié (\bullet), on parle alors de l'ion moléculaire. Dans la pratique, on omet souvent l'électron non apparié et on écrit directement M^+ .

Sur tous les spectres que vous aurez à interpréter dans ce cours, le pic moléculaire sera :

- soit invisible, on vous donnera alors les éléments pour vous calculer la masse molaire de la molécule (soit sa formule brute ou développée, la teneur de chaque constituant...vous aurez à la calculer).

¹ Dawes P.A., GC A practical approach, Ed. By P.J. Baugh, OIRL Press, Oxford, 1993

Interprétation de spectres de masse

- soit visible. Dans ce cas, le pic moléculaire est généralement le plus lourd ou presque le plus lourd. Cela dépend de son abondance et donc de l'abondance des pics provenant du massif isotopique à M+1, M+2. Pour des masses < 1000 u (cas des spectres étudiés par GC/MS), le pic molaire ne sera pas le plus lourd ni le plus abondant que lors de la présence de plusieurs halogènes dans la molécule.

Malheureusement, dans la réalité, ce n'est pas toujours le cas. Il est souvent difficile de repérer à coup sûr le pic moléculaire. Soit du bruit de fond génère des fragments parasites, soit la molécule est trop fragile et ne résiste pas à la méthode d'ionisation (se fragmente sans montrer le moindre ion correspondant à M⁺). Il faut utiliser d'autres techniques d'ionisation (diminuer l'énergie d'impact électronique, utilisation d'un gaz pour une ionisation dite chimique...) ou procéder à une analyse complémentaire (recherche de la composition élémentaire...) pour connaître la masse molaire.

D. UTILISATION DES MASSIFS ISOTOPIQUES

Les isotopes naturels génèrent des pics de masses proches à m+1 ou m+2 d'abondance caractéristique de la composition des fragments principaux. On porte à 100% l'abondance d'un pic de masse m et on normalise les pics de masses m+1 et m+2. Dans le cas du pic moléculaire, on peut obtenir de cette façon la formule brute de la molécule recherchée.

Lorsqu'on applique ces calculs à un fragment il faut être certain que les pics de masse m+1 et m+2 ne sont dus qu'aux isotopes et ne proviennent pas d'autres fragmentations. Ce type d'information est souvent approximatif. C'est pourquoi il est souvent nécessaire de changer la méthode d'ionisation pour obtenir plus de précision, par exemple l'ionisation chimique permet de mettre en évidence le fragment MH⁺.

Soit un composé qui ne contient que C, H, N, O, F, et I on notera:

x nombre d'atomes de C y nombre d'atomes de H
t nombre d'atomes de N z nombre d'atomes de O

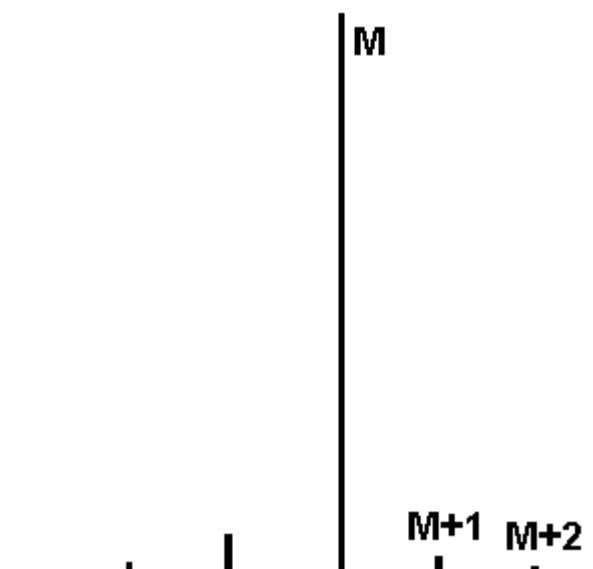
Le pic moléculaire d'un composé ayant été identifié à la masse M, on peut utiliser les abondances relatives des motifs isotopiques M+1 et M+2 pour rechercher sa formule brute.

$$100(M+1)/M = 1,1x + 0,36 t$$

Interprétation de spectres de masse

$$100(M+2)/M = 0,006x^2 + 0,2z$$

Equation 1 et Equation 2



Spectre 1 : cas d'une molécule ne contenant pas de Cl ni Br

Dans certains cas on peut utiliser ces formules pour déterminer la formule brute d'un ion fragment.

Silverstein² ou De Hoffmann³ ont publié des tables proposant des formules brutes théoriques (qui peuvent ne pas avoir d'existence réelle) correspondant aux valeurs M, M+1 et M+2 de composés ne contenant que C, H, O et N. A l'aide de simples logiciels de calcul⁴ on peut calculer les masses de M, M+1 et M+2 pour des composés contenant C, H, O, N mais aussi d'autres éléments comme les halogènes, Si, P ou S.

Cas de Cl et Br

Le chlore et le brome ont plus d'un isotope d'abondance naturelle non négligeable. La présence de ³⁵Cl et ³⁷Cl ou ⁷⁹Br et ⁸¹Br produit dans le spectre de masse des amas isotopiques caractéristiques.

² Silverstein Basler Morill, Identification spectrométrique de composés organiques, 5ème ed., DeBoeck Université, Paris Bruxelles, 1998.

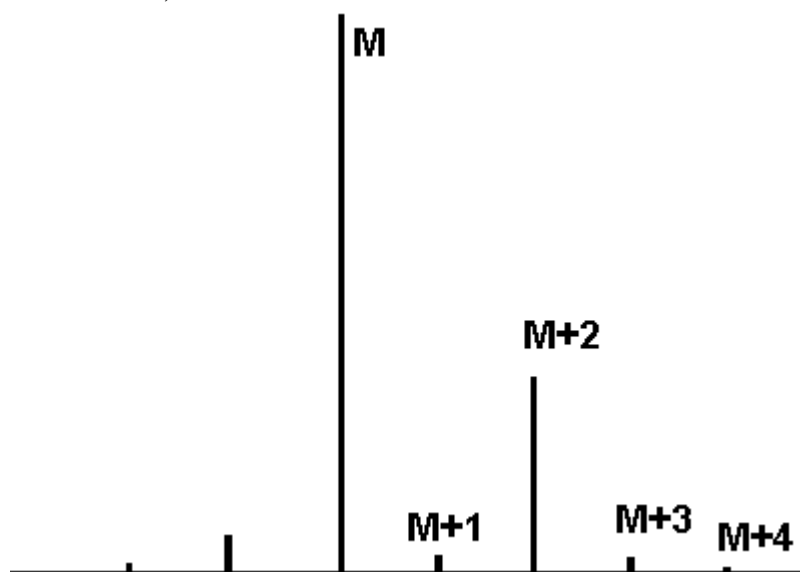
³ E. De Hoffmann, Charrette J. et Stroobant V., Spectrométrie de masse, Masson, Paris 1994, 309.

⁴ J. Deline, Molecular Fragment Calculator 1.0, logiciel gratuit (freeware) à télécharger sur : <http://www.camsci.com/others/shareware/mfcalc.html> ou <http://home.pacbell.net/jdeline/>

Interprétation de spectres de masse

^{35}Cl : 100	^{79}Br : 100
^{37}Cl : 32,5	^{81}Br : 98

Si une molécule comporte un ou plusieurs de ces atomes, le spectre présente des massifs de pics caractéristiques dont les valeurs de m/e sont séparées de 2 unités. Voir l'allure des massifs sur le polycopié du cours. Le fait que la molécule comporte un ou plusieurs de ces atomes doit changer votre manière de calculer sa masse molaire. En cours de Chimie, on apprend que la masse molaire de Cl est 35,5.



Spectre 2 : cas d'une molécule contenant 1 atome de Cl

Or pour un "massiste", le chlore a une masse de 35. En effet, le chlore naturel comporte trois atomes de ^{35}Cl pour un de ^{37}Cl . Le pic moléculaire ne sera pas le dernier ou avant dernier pic, ou avant avant dernier pic du spectre. Sur le Spectre 2, la masse molaire apparaît à une valeur de M lorsque la molécule contient le ^{35}Cl et de $M+2$ lorsque la molécule détient le ^{37}Cl .

$M+1$ correspond à la molécule qui contient le ^{35}Cl et un ^{13}C (ou un ^2H).

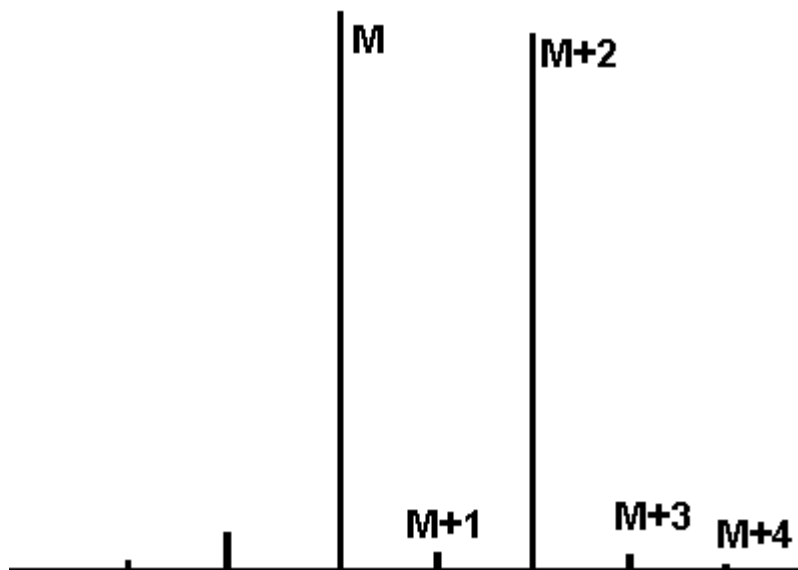
$M+3$ correspond à la molécule qui contient le ^{37}Cl et un ^{13}C (ou un ^2H).

$M+4$ correspond à la molécule qui contient le ^{37}Cl et un ^{18}O (ou deux ^{13}C ou un ^{13}C et un ^2H).

Sur la classification périodique, la masse molaire du brome est de 80. En effet, le brome comporte un atome de ^{79}Br pour 0,98 de ^{81}Br . Le pic moléculaire ne sera pas le dernier ou avant dernier pic, ou avant avant dernier pic du spectre. Sur le Spectre 3, la masse molaire apparaît à

Interprétation de spectres de masse

une valeur de M lorsque la molécule contient le ^{79}Br et de $M+2$ lorsque la molécule contient le ^{81}Br .



Spectre 3 : cas d'une molécule contenant 1 atome de Br

$M+1$ correspond à la molécule qui contient le ^{79}Br et un ^{13}C (ou un ^2H).

$M+3$ correspond à la molécule qui contient le ^{81}Br et un ^{13}C (ou un ^2H).

$M+4$ correspond à la molécule qui contient le ^{81}Br et un ^{18}O (ou deux ^{13}C ou un ^{13}C et un ^2H).

E. CALCUL DE L'INDICE D'INSATURATION I

Soit un composé qui ne contient que C, H, N, O, F, Cl, Br et I on notera:

x nombre d'atomes de C y nombre d'atomes de H

t nombre d'atomes de N z nombre d'atomes de O

u nombre d'atomes d'halogène.

On peut calculer le nombre d'insaturation de la molécule dont on connaît la formule brute.

On entend par insaturation, le nombre de double liaison ou de cycle (une triple liaison compte pour 2 insaturations).

$$I = \frac{2x + 2 - y - u + t}{2}$$

Sous une autre présentation, c'est le même indice que celui présenté en cours de spectrométrie Infrarouge.

F. REGLE DE L'AZOTE

La **masse molaire** d'une molécule organique qui contient C, H, N, O, Si, I, S, F, Cl, Br, est **toujours paire** (ion moléculaire pair) sauf si elle contient un nombre impair d'atomes d'azote.

Cette règle s'applique aussi aux ions fragments $A^{+\bullet}$, formés des isotopes les plus courants (en général les plus légers), de type pseudo - moléculaire formés par élimination de molécule neutre.

Ce qui se traduit, dans l'étude des spectres que vous rencontrerez, par le fait que la grande majorité des **fragments** sont de **masse impaire**, s'ils ne contiennent pas d'azote ou un nombre pair d'atomes d'azote.

Dit d'une autre façon, en l'absence d'azote, tout ion de masse paire aura un nombre impair d'électrons et sera un ion $A^{+\bullet}$. Tout ion de masse impaire aura réciproquement, un nombre pair d'électrons et sera un cation A^+ . Il n'y a pas d'exception⁵.

Si la molécule ne contient pas d'azote et que malgré tout son spectre de masse présente un pic fragment de masse paire, il provient d'un **réarrangement** ou de la perte d'une molécule (en général une petite molécule de type H_2O , CO , $HC\equiv CH$...)

G. APPARENCE GENERALE DU SPECTRE

Si le spectre présente un faible nombre de pics, cela peut avoir plusieurs significations en particulier :

- La molécule présente des faiblesses dans sa structure, donc le moindre apport d'énergie casse la molécule toujours au niveau des mêmes liaisons.
- La molécule possède une structure qui est capable d'emmagasiner de l'énergie avant de se casser (doubles liaisons, cycles aromatiques...). Dans ce cas, le pic moléculaire devrait être visible, voire assez intense.

Si le spectre présente à plusieurs endroits des massifs de pics espacés de 2 unités de m/e il faut penser à la possibilité de présence d'atomes de types Cl ou Br (voir page 5)

H. IDENTIFICATION DES FRAGMENTS NEUTRES (MOLECULE RADICAL NEUTRE)

Par principe, ils sont invisibles sur le spectre. Exemple, (M-18) correspond souvent à la perte d'une molécule non chargée d'eau.

⁵ E. De Hoffmann et col., Spectrométrie de masse, Masson, Paris 1994, 13.

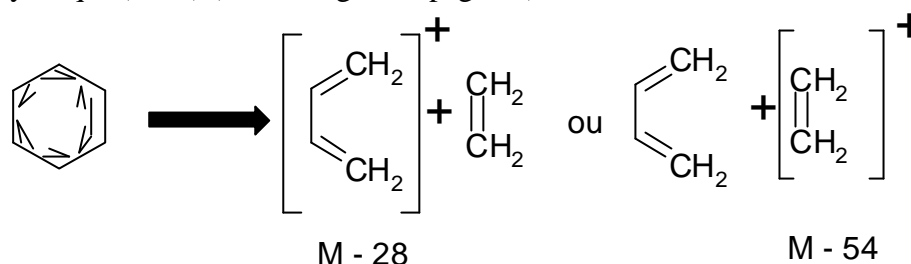
Interprétation de spectres de masse

Le fragment neutre perdu lors de la cassure qui génère le pic de base est très important à identifier, puisqu'il présente la principale fragilité de la molécule.

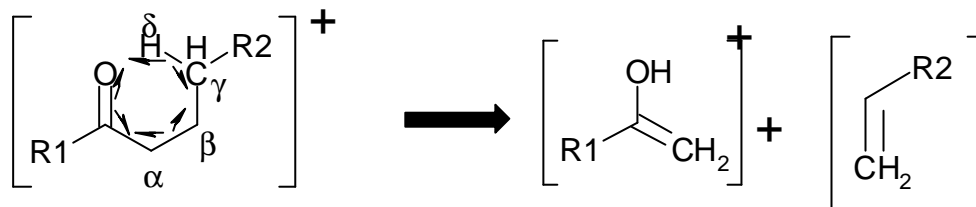
Utilisez la table des fragments neutres les plus courants fournie en page 15 extraite de la référence 2.

I. FRAGMENTATION AVEC REARRANGEMENT

- Transfert à six centres sans migration d'atome de H, type Rétro Diels-Alder expulsion d'éthylénique (RDA) (voir la Règle n°7 page 10).



- Transfert à six centres avec migration d'atome de H, type Mc Lafferty⁶ (RML). Pour que ce type de réarrangement puisse se produire, il faut un H sur l'atome (C, O, N...) en γ (gamma) d'une double liaison (groupement $>C=O$, $>C=C<...$).



Après cassure, la charge peut aussi être portée sur l'autre fragment. Suivant l'électronégativité des 2 fragments, ils peuvent être tous les 2 visibles sur le spectre avec des intensités relatives similaires ou très différentes.

J. "REGLES" DE FRAGMENTATION ²

1. Règle n°1

Au sein d'une série homologe, l'intensité du pic moléculaire décroît lorsque la masse moléculaire augmente.

⁶ McLafferty F.W., Spectrographie de masse, Ed. Française, Ediscience 1969, 125.

Interprétation de spectres de masse

2. Règle n°2

L'intensité relative du pic de l'ion moléculaire est plus forte pour les composés à chaîne linéaire que pour les composés ramifiés.

3. Règle n°3

Le clivage est favorisé au niveau d'atomes de carbone substitués par des groupes alkyles.

Le clivage est d'autant plus facile que le carbone est plus substitué.

Le substituant le plus lourd est généralement éliminé sous forme de radical (donc sous forme non chargée).

4. Règle n°4

Les doubles liaisons, les structures cycliques et surtout les noyaux aromatiques stabilisent l'ion moléculaire et donc augmentent sa probabilité d'apparition.

5. Règle n°5

Les doubles liaisons (éthyléniques) favorisent le clivage de la liaison C-C située en β par rapport à la double liaison.

6. Règle n°6

Les cycles saturés favorisent le clivage de la liaison C-C située en α du cycle. La charge + tend à rester sur le cycle, la chaîne latérale étant éliminée sous forme de radical.

7. Règle n°7

Les cycles non saturés subissent un clivage correspondant à une réaction dite rétro DIELS-ALDER. Le clivage a lieu au niveau des deux liaisons C-C situées en β par rapport à la double liaison du cycle. Il y a élimination d'un carbure éthylénique sous forme de molécule.

8. Règle n°8

Les composés aromatiques substitués par des chaînes alkyles subissent un clivage de la liaison C-C située en β par rapport au cycle. La charge + reste sur le cycle et donne le cation tropylium $C_7H_7^+$, $m/e = 91$.

Le fragment de chaîne latérale est éliminé sous forme de radical.

Interprétation de spectres de masse

9. Règle n°9

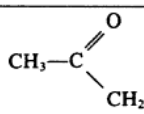

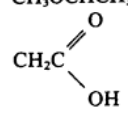
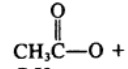


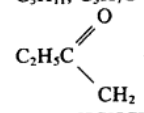


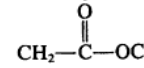
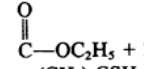
Lorsqu'il y a un hétéroatome (O, N, S) les liaisons C-C situées en α de l'hétéroatome sont facilement clivables, la charge tendant à rester sur le fragment contenant l'hétéroatome.

II. TABLE DES IONS LES PLUS COURANTS

Extrait du livre de Silverstein Basler Morill, Identification spectrométrique de composés organiques, 5^{ème} ed., DeBoeck Université, Paris Bruxelles, 1998.

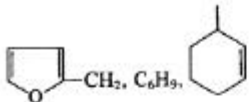

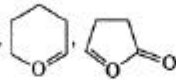
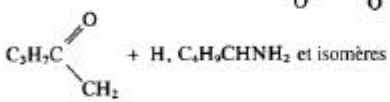
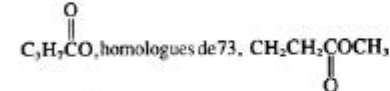
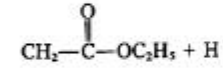
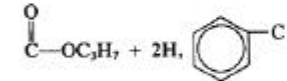
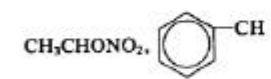
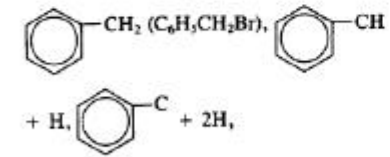
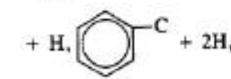
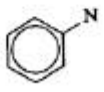
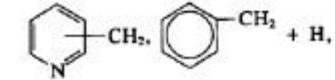
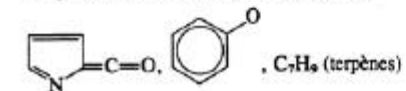
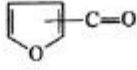
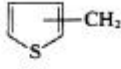
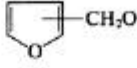

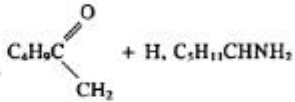
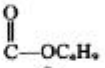
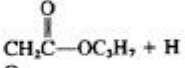
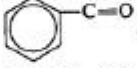
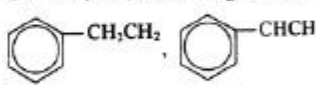

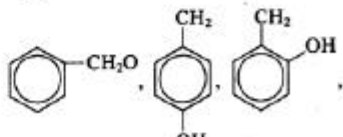
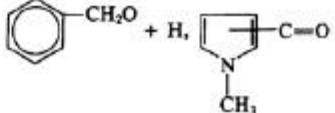
Tous les fragments repris ci-dessous portent une charge unitaire (+1). Ils sont à utiliser avec l'appendice C. Tous les membres des séries homologues et les isomères ne sont pas mentionnés. Cette liste est plus suggestive qu'exhaustive. L'appendice II de Hamming et Foster, la table A-7 du

livre d'interprétation de McLafferty ainsi que ses données de haute résolution sont recommandés comme complément. Les déductions structurales sont reprises entre parenthèses.

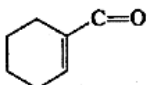
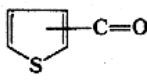
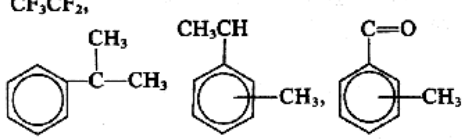
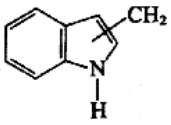
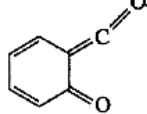
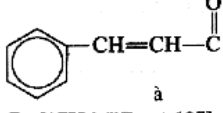
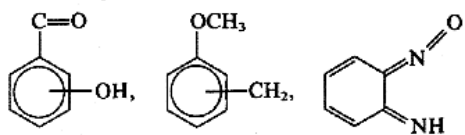
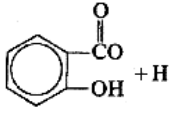
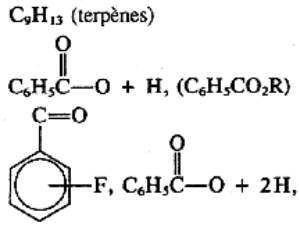
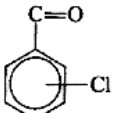
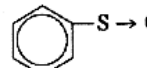
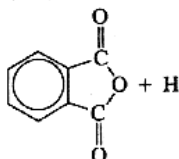
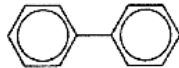
Ions m/z^a	(Structure imputée)	Ions m/z^a	(Structure imputée)
14	CH ₂	58	 + H, C ₂ H ₅ CHNH ₂ , (CH ₃) ₂ NCH ₂ ,
15	CH ₃		
16	O		
17	OH		
18	H ₂ O, NH ₄		
19	F, H ₂ O		
26	C≡N, C ₂ H ₂	59	 (CH ₃) ₂ COH, CH ₂ OC ₂ H ₅ , C(=O)-OCH ₃ (RCO ₂ CH ₃), NH ₂ C=O + H,
27	C ₂ H ₃		
28	C ₂ H ₄ , CO, N ₂ (air), CH=NH		
29	C ₂ H ₅ , CHO		
30	CH ₂ NH ₂ (RCH ₂ NH ₂), NO		
31	CH ₂ OH (RCH ₂ OH), OCH ₃		
32	O ₂ (air)		
33	SH, CH ₂ F	60	 + H, CH ₂ ONO
34	H ₂ S		
35	Cl (³⁷ Cl à 37)	61	 + 2H, CH ₂ CH ₂ SH, CH ₂ SCH ₃ ,
36	HCl (H ³⁷ Cl à 38)	65	C ₃ H ₅
39	C ₃ H ₃	66	 ≡ C ₅ H ₆ , H ₂ S ₂ (RSSR)
40	CH ₂ C=N, Ar(air)	67	C ₃ H ₇
41	C ₃ H ₅ , CH ₂ C=N + H, C ₂ H ₂ NH	68	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡N
42	C ₃ H ₆ , C ₂ H ₂ O	69	C ₃ H ₉ , CF ₃ , CH ₃ CH=CHC=O, CH ₂ =C(CH ₃)C=O
43	C ₃ H ₇ , CH ₂ C=O, CH ₃ C=OG, G = R, Ar, NH ₂ , OR, OH, C ₂ H ₅ N	70	C ₃ H ₁₀
		71	C ₃ H ₁₁ , C ₃ H ₇ C=O
44	 + H (Aldéhydes, réarrangement de McLafferty), CH ₃ CHNH ₂ , CO ₂ , NH ₂ C=O (RC=ONH ₂), (CH ₃) ₂ N	72	 + H, C ₃ H ₇ CHNH ₂ , (CH ₃) ₂ N=C=O,
45	 (CHOH, CH ₂ CH ₂ OH, CH ₂ OCH ₃ , (RCH ₂ OCH ₃),  -OH, CH ₃ CH-O + H (CH ₃ CHOHR)	73	C ₂ H ₅ NHCHCH ₃ et isomères Homologues de 59, (CH ₃) ₃ Si
46	NO ₂	74	 + H
47	CH ₂ SH (RCH ₂ SH), CH ₃ S	75	 + 2H, C ₂ H ₅ CO + 2H, CH ₂ SC ₂ H ₅ , (CH ₃) ₂ CSH, (CH ₃ O) ₂ CH, (CH ₃) ₂ SiOH
48	CH ₃ S + H	76	C ₆ H ₄ (C ₆ H ₅ X, C ₆ H ₄ XY)
49	CH ₂ Cl (CH ₂ ³⁷ Cl à 51)	77	C ₆ H ₅ , (C ₆ H ₅ X)
51	CHF ₂ , C ₄ H ₃	78	C ₆ H ₅ + H
53	C ₄ H ₄	79	C ₆ H ₅ + 2H, Br (⁸¹ Br à 81)
54	CH ₂ CH ₂ C≡N		
55	C ₄ H ₇ , CH ₂ =CHC=O		
56	C ₄ H ₈		
57	C ₄ H ₉ , C ₂ H ₅ C=O		

^a Les ions indiqués sous forme de fragment + nH (n = 1, 2, 3, ...) sont des ions qui proviennent d'un réarrangement impliquant un transfert d'hydrogène.

Interprétation de spectres de masse

- 81 $\text{CH}_3\text{SS} + \text{H}, \text{HBr} (\text{H}^{81}\text{Br} \text{ à } 82)$

- 82 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$,
 $\text{CCl}_2 (\text{C}^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl} \text{ à } 84, \text{C}^{37}\text{Cl}_2 \text{ à } 86), \text{C}_6\text{H}_{10}$
- 83 $\text{C}_6\text{H}_{11}, \text{CHCl}_3 (\text{CH}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl} \text{ à } 85,$
 $\text{CH}^{37}\text{Cl}_2 \text{ à } 87),$ 
- 85 $\text{C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_4\text{H}_9\text{C}=\text{O}$,
 $\text{CClF}_2 (\text{C}^{37}\text{ClF}_2 \text{ à } 87),$ 
- 86 $\text{C}_3\text{H}_5\text{C}=\text{O} + \text{H}, \text{C}_4\text{H}_9\text{CHNH}_2$ et isomères

- 87 $\text{C}_7\text{H}_7\text{CO},$ homologues de 73, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$,

- 88 $\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H}$

- 89 $\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5 + 2\text{H},$ 
- 90 $\text{CH}_3\text{CHONO}_2,$ 
- 91 
 $+ \text{H},$ 
- $(\text{CH}_2)_n\text{Cl} [(\text{CH}_2)_n^{37}\text{Cl}, \text{ à } 93]$ 
- 92 
 $+ \text{H},$
- 93 $\text{CH}_2\text{Br} (\text{CH}_2^{81}\text{Br} \text{ à } 95, \text{RCH}_2\text{Br}), \text{C}_7\text{H}_9,$

- 95 
- 96 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$
- 97 $\text{C}_7\text{H}_{13},$ 
- 98  $+ \text{H}$
- 99 $\text{C}_7\text{H}_{15}, \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O},$ 
- 100 $\text{C}_6\text{H}_9\text{C}=\text{O} + \text{H}, \text{C}_5\text{H}_{11}\text{CHNH}_2$

- 101 $\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_6\text{H}_5$

- 102 $\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H}$

- 103 $\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_6\text{H}_5 + 2\text{H}, \text{C}_7\text{H}_{11}\text{S}, \text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$
- 104 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHONO}_2$
- 105 
 $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}=\text{O})\text{G}, \text{G} = \text{OH}, \text{OR}, \text{OAr}, \text{halogène}, \text{NH}_2]$

- 106 
- 107 
 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br} (\text{C}_2\text{H}_4^{81}\text{Br} \text{ à } 109)$
- 108 

Interprétation de spectres de masse

109		127	I
111		128	HI
119		130	
120		131	C_3F_5 , 
121		135	$(CH_2)_4Br$ [$(CH_2)_4^{81}Br$ at 137]
122	$C_6H_5C(=O)O + H$, $(C_6H_5CO_2R)$	138	 + H
123		139	
125	 S → O	141	CH_2I (RCH_2I)
		147	$(CH_3)_2Si=O-Si(CH_3)_3$
		149	 + H
		154	

III. TABLE DES FRAGMENTS NEUTRES LES PLUS COURANTS

Extrait du livre de Silverstein Basler Morill, Identification spectrométrique de composés organiques, 5^{ème} ed., DeBoeck Université, Paris Bruxelles, 1998.

Cette liste est suggestive plutôt qu'explicative. Elle devra être utilisée en même temps que l'appendice B. La table 5-19 de Hamming et Foster ainsi que la table A-5 de

McLafferty sont recommandées comme compléments. Tous ces fragments sont perdus sous la forme d'espèces neutres.

Ion moléculaire	Fragments perdu, structure imputée
1 H·	53 C ₄ H ₅
15 CH ₃ ·	54 CH ₂ =CH-CH=CH ₂
17 HO·	55 CH ₂ =CHCHCH ₃
18 H ₂ O	56 CH ₂ =CHCH ₂ CH ₃ , CH ₃ CH=CHCH ₃ , 2CO
19 F·	57 C ₄ H ₉ ·
20 HF	58 ·NCS, (NO + CO), CH ₃ COCH ₃
26 CH≡CH, ·C≡N	
27 CH ₂ =CH·, HC≡N	
28 CH ₂ =CH ₂ , CO, (HCN + H)	59 $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad \parallel \quad \\ \text{CH}_3\text{OC}\cdot, \text{CH}_3\text{CNH}_2, \triangle \end{array}$
29 CH ₃ CH ₂ ·, ·CHO	60 C ₃ H ₇ OH
30 NH ₂ CH ₂ ·, CH ₂ O, NO	
31 ·OCH ₃ , ·CH ₂ OH, CH ₃ NH ₂	
32 CH ₃ OH, S	61 CH ₃ CH ₂ S·, $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \triangle \\ \text{S}\cdot \end{array}$
33 HS·, (·CH ₃ and H ₂ O)	62 [H ₂ S and CH ₂ =CH ₂]
34 H ₂ S	63 ·CH ₂ CH ₂ Cl
35 Cl·	64 C ₅ H ₄ , S ₂ , SO ₂
36 HCl, 2H ₂ O	
37 H ₂ Cl (or HCl + H)	
38 C ₃ H ₂ ·, C ₂ N, F ₂	68 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$
39 C ₃ H ₃ , HC ₂ N	69 CF ₃ ·, C ₅ H ₉ ·
40 CH ₃ C≡CH	71 C ₅ H ₁₁ ·
41 CH ₂ =CHCH ₂ ·	
42 CH ₂ =CHCH ₃ , CH ₂ =C=O, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$, NCO, NCNH ₂	73 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}\cdot \end{array}$
43 C ₃ H ₇ ·, CH ₃ C·, CH ₂ =CH-O·, [CH ₃ · and CH ₂ =CH ₂], HCNO	74 C ₄ H ₉ OH
44 CH ₂ =CHOH, CO ₂ , N ₂ O, CONH ₂ , NHCH ₂ CH ₃	75 C ₆ H ₃
45 CH ₃ CHOH, CH ₃ CH ₂ O·, CO ₂ H, CH ₃ CH ₂ NH ₂	76 C ₆ H ₄ , CS ₂
46 [H ₂ O and CH ₂ =CH ₂], CH ₃ CH ₂ OH, ·NO ₂	77 C ₆ H ₅ , CS ₂ H
47 CH ₃ S·	78 C ₆ H ₆ , CS ₂ H ₂ , C ₅ H ₄ N
48 CH ₃ SH, SO, O ₃	79 Br·, C ₅ H ₅ N
49 ·CH ₂ Cl	80 HBr
51 ·CHF ₂	85 ·CClF ₂
52 C ₄ H ₄ , C ₂ N ₂	100 CF ₂ =CF ₂
	119 CF ₃ -CF ₂ ·
	122 C ₆ H ₅ COOH
	127 I·
	128 HI

IV. EXERCICES

A. COMPOSES SIMPLES

Les spectres suivants sont ceux de composés simples et purs. Ces spectres ont été obtenus en bombardement électronique (EI) sur un appareil courant utilisé en laboratoire d'analyse, dont le filtre est de type "quadripôle".

Dans tous les exercices que vous aurez à résoudre, soit vous verrez le pic moléculaire, soit on vous donnera M la masse molaire. Mais malheureusement, dans la réalité, ce n'est pas toujours le cas.

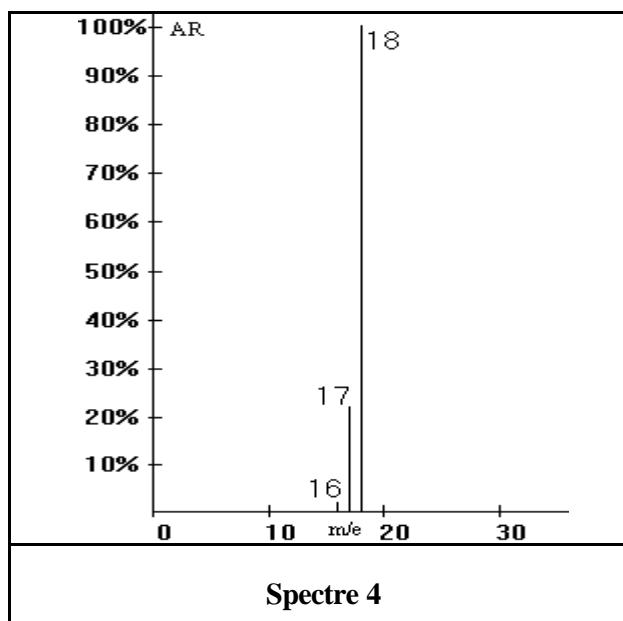
Sur tous les spectres l'**axe des abscisses** est gradué en fonction du rapport "masse sur charge". La charge peut être représentée par n, q, z ou e. Ces 4 symboles ne sont pas équivalents du point de vue technique d'acquisition, mais le sont du point de vue interprétation. L'**axe des ordonnées** est gradué en abondance relative (**AR%**) par rapport au pic de base.

Attention !! Le spectre est normalisé soit à 100%, soit à 1000⁰/₀₀.

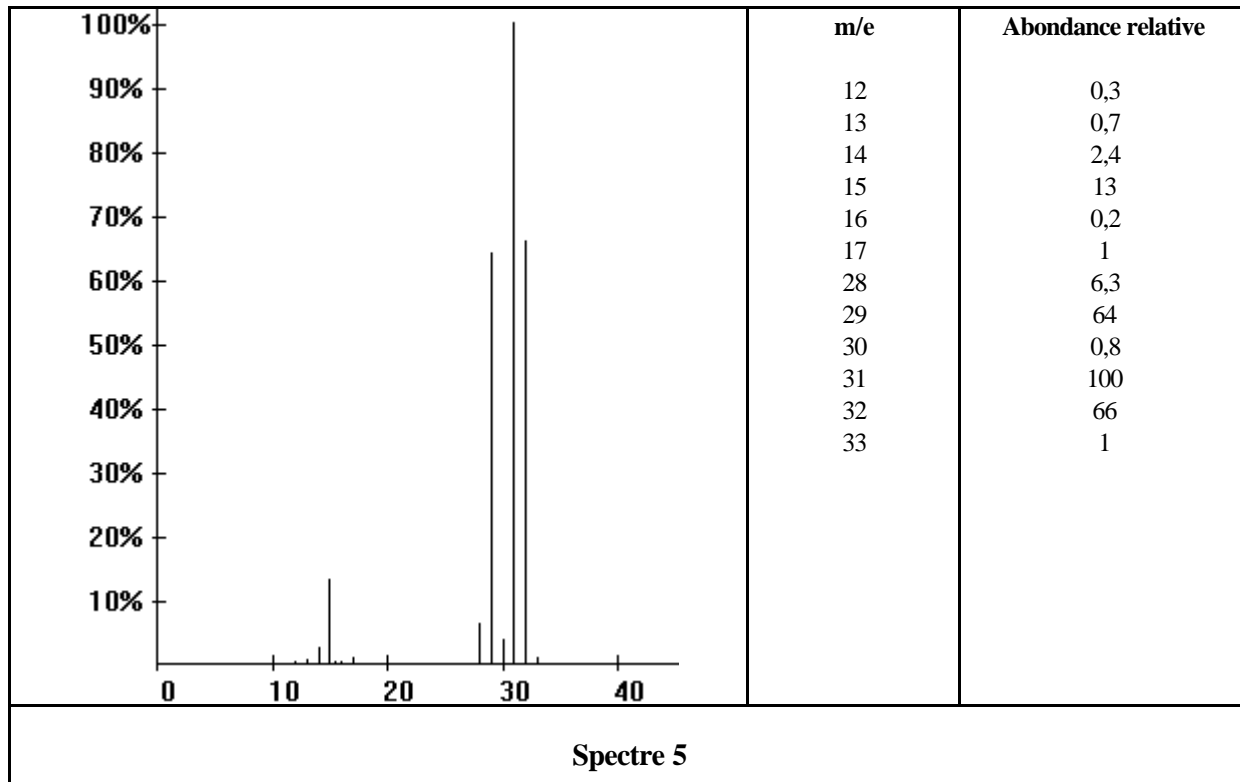
1. Pour chacun des spectres, repérez le pic de base et le pic moléculaire.
2. Cherchez à identifier le composé dont il s'agit. Pour cela, faites des essais d'addition de masse des atomes rentrant dans la composition de molécules organiques tels que C, H, O, N, tout en respectant les bases de la chimie organique (valence des atomes). Si ces atomes ne suffisent pas pour résoudre le problème, utilisez une classification périodique des éléments pour trouver les atomes manquants.

Interprétation de spectres de masse

a) Spectre 4

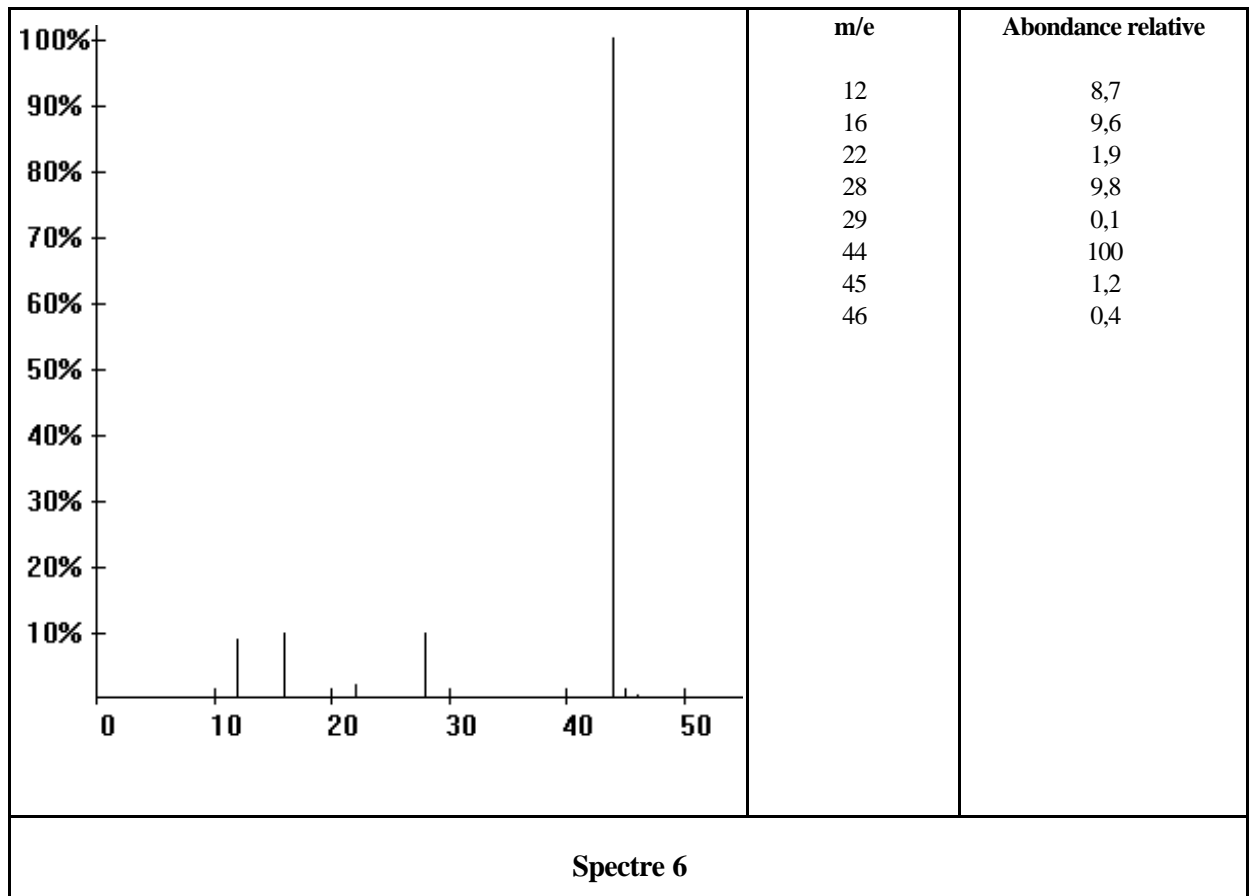


b) Spectre 5



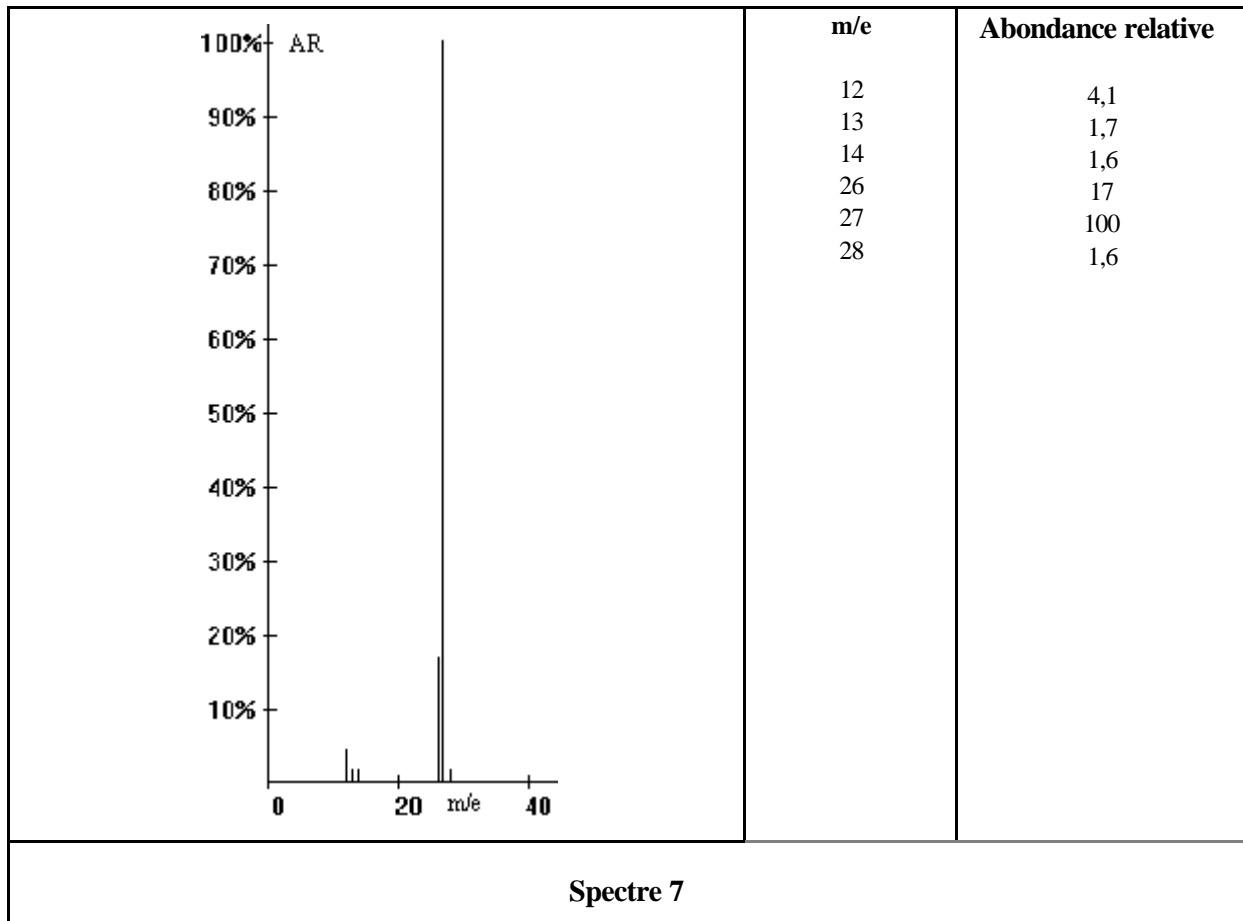
Interprétation de spectres de masse

c) Spectre 6



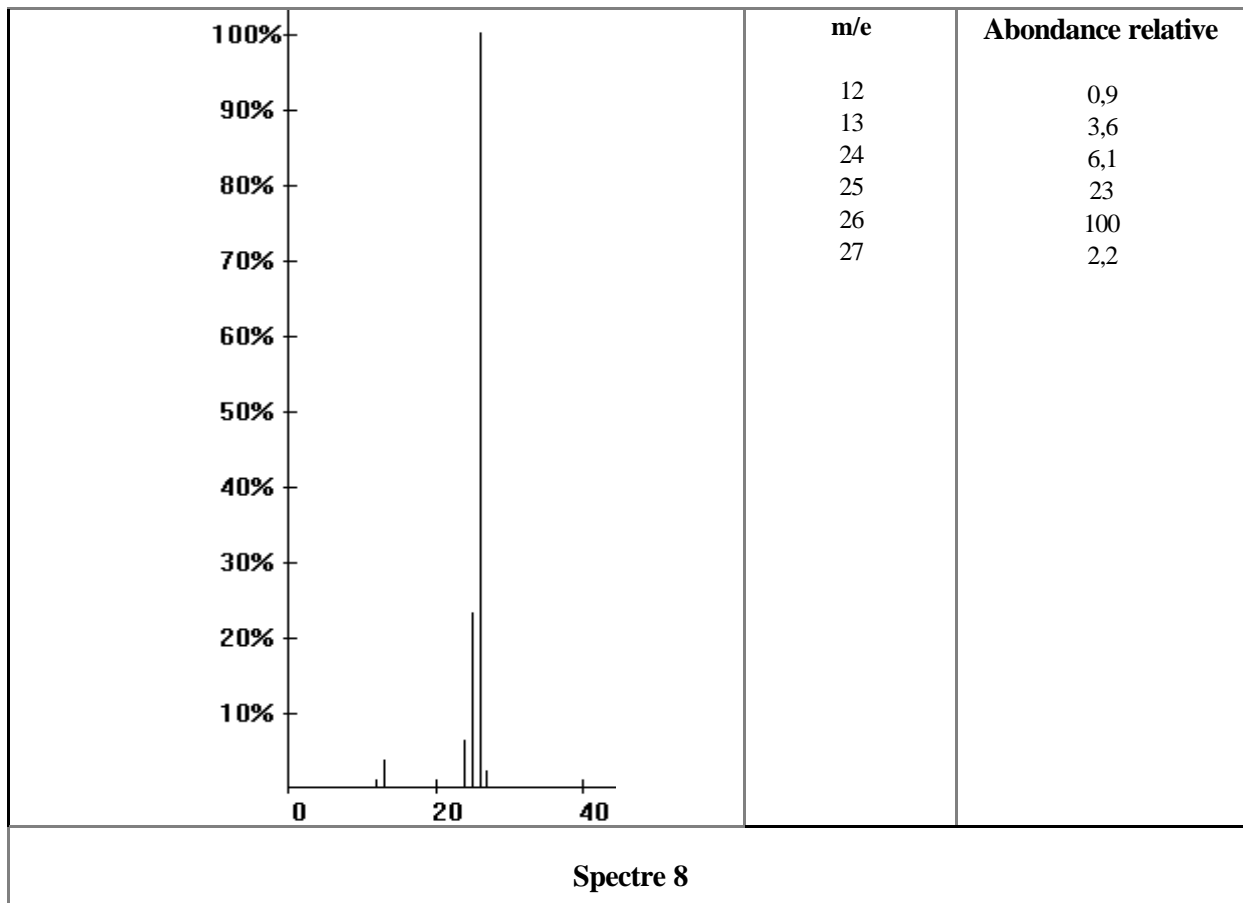
Interprétation de spectres de masse

d) Spectre 7



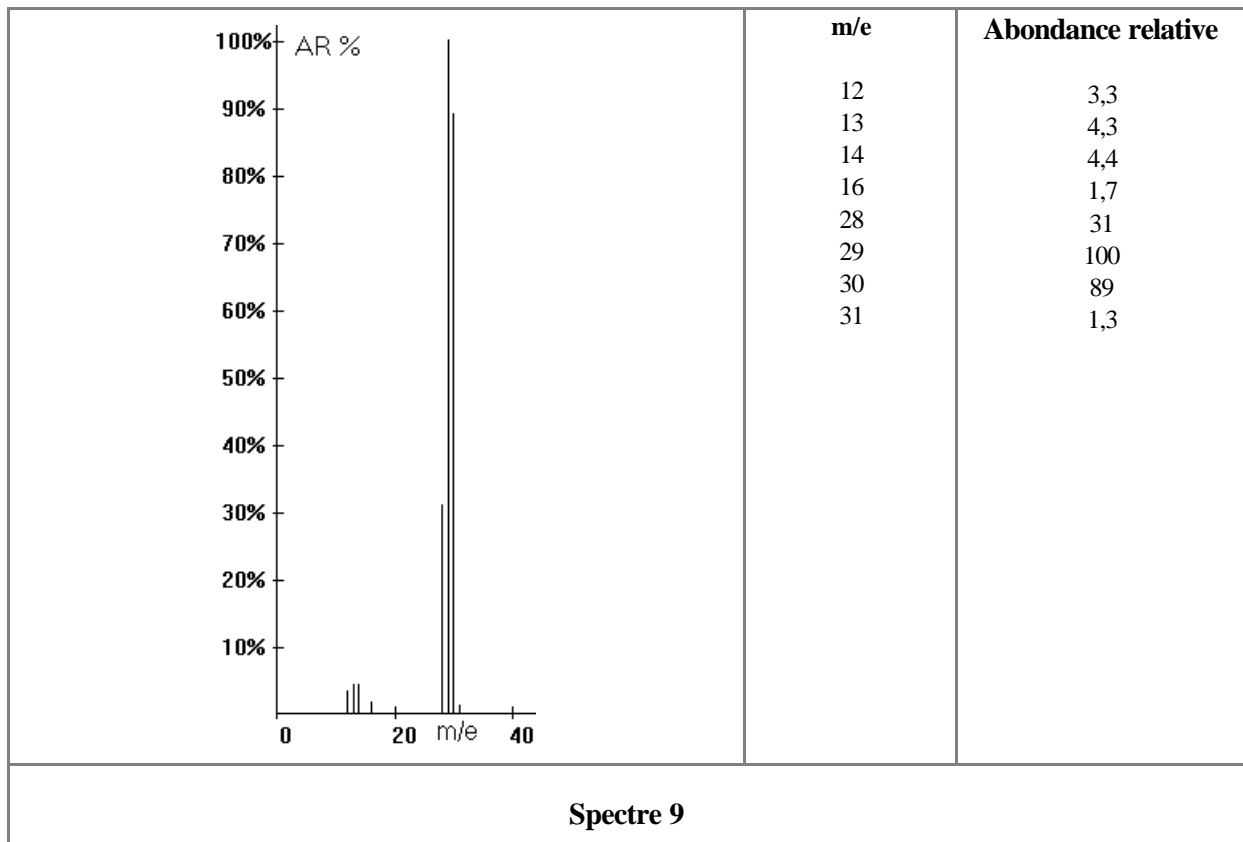
Interprétation de spectres de masse

e) Spectre 8



Interprétation de spectres de masse

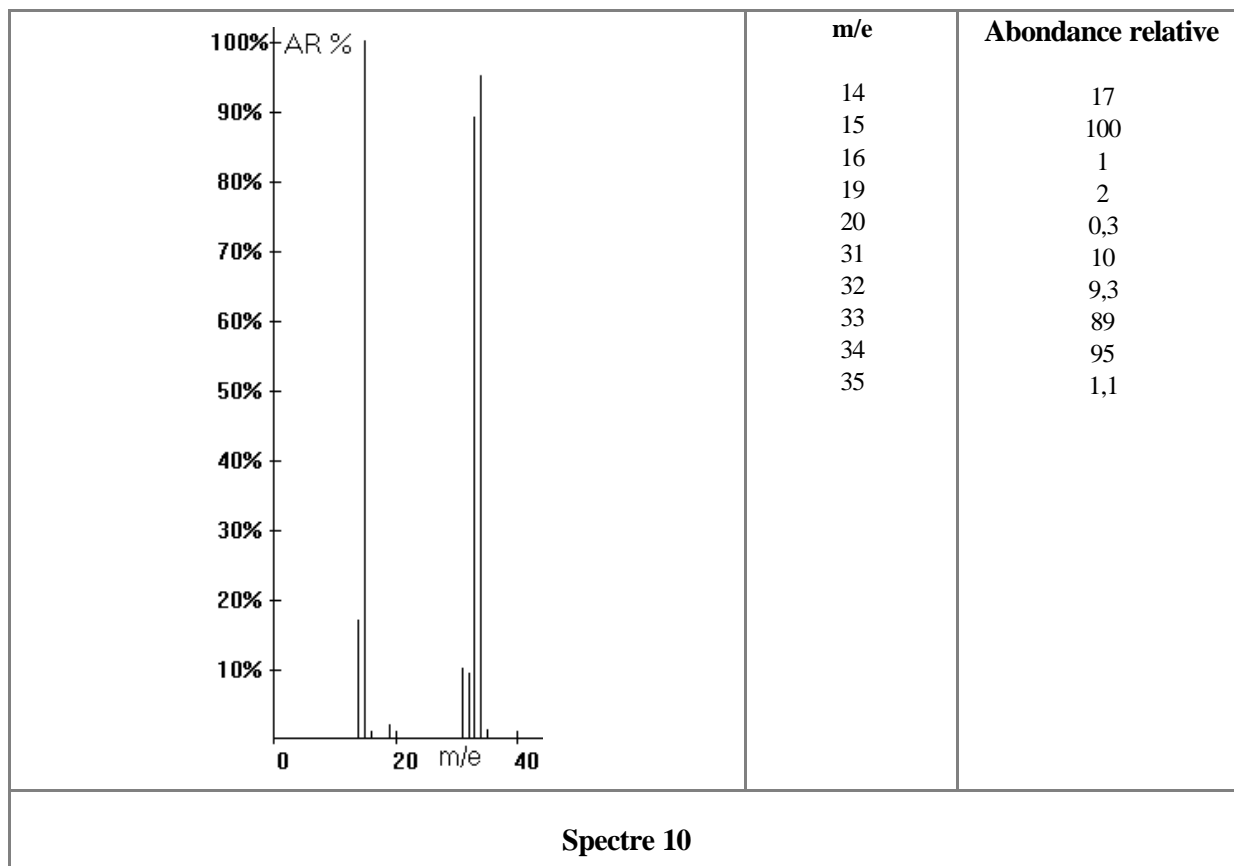
f) Spectre 9



Interprétation de spectres de masse

g) Spectre 10

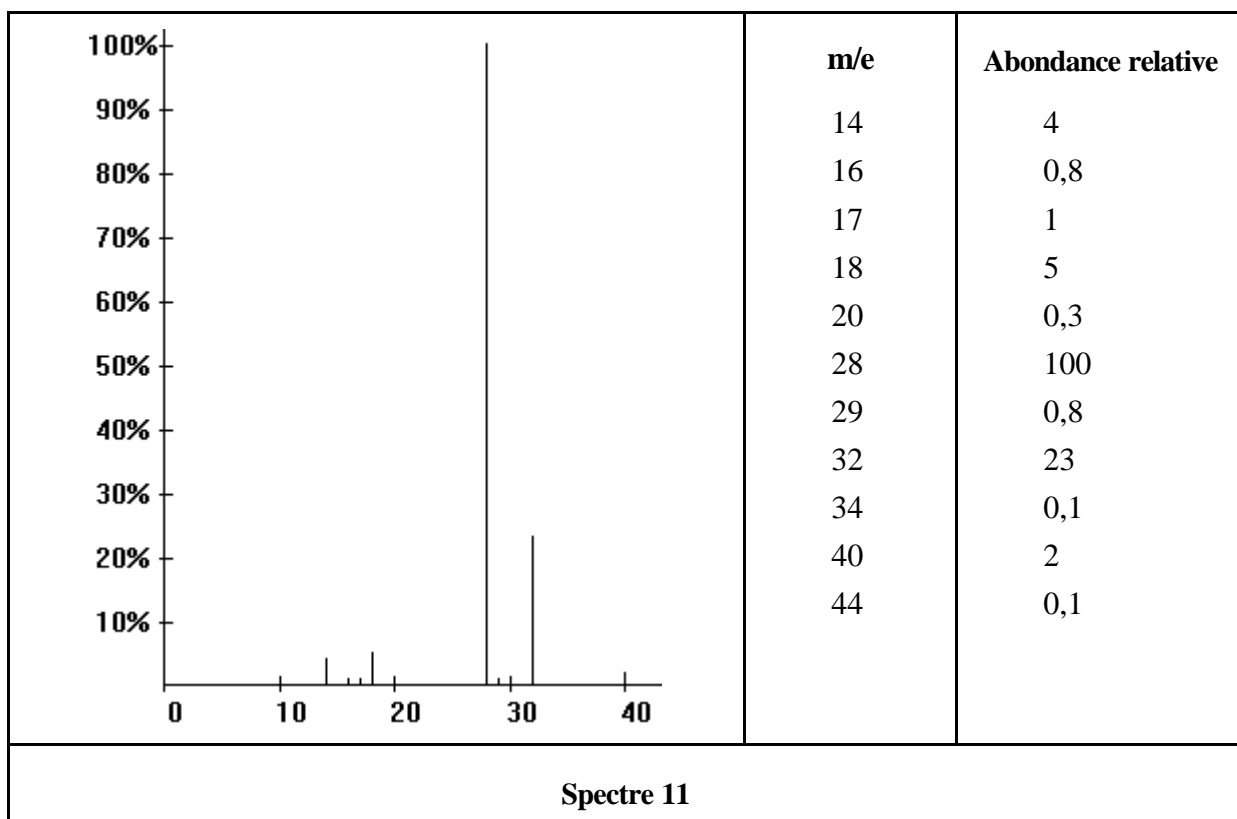
Attention ce spectre présente un fragment en $m/e = 19$



Interprétation de spectres de masse

h) Spectre 11

Ce spectre correspond à un mélange : de quels composés ?



B. ALCANES ET ALCENES

Le spectre de masse d'un n-alcane a un aspect caractéristique. Les traits principaux sont:

- pic moléculaire faible (dans la pratique, souvent invisible). Cf. Règle n°2 page 10.
- groupements alcoyles (C_nH_{2n+1})⁺ régulièrement espacés, intégrés à un massif de pics.
- maximums d'intensité pour les massifs en C_3 et C_4 correspondant aux ions $C_3H_7^+$ ($m/e = 43$) et $C_4H_9^+$ ($m/e = 57$) puis décroissance régulière.
- Les alcanes ramifiés présentent des spectres relativement similaires à ceux des alcanes linéaires. Les coupures en spectrométrie de masse ont lieu préférentiellement au niveau du carbone substitué (cf. Règle n°3) : le groupement substitué le plus lourd forme en général le radical mais peut aussi être présent dans le spectre (forme ionique).

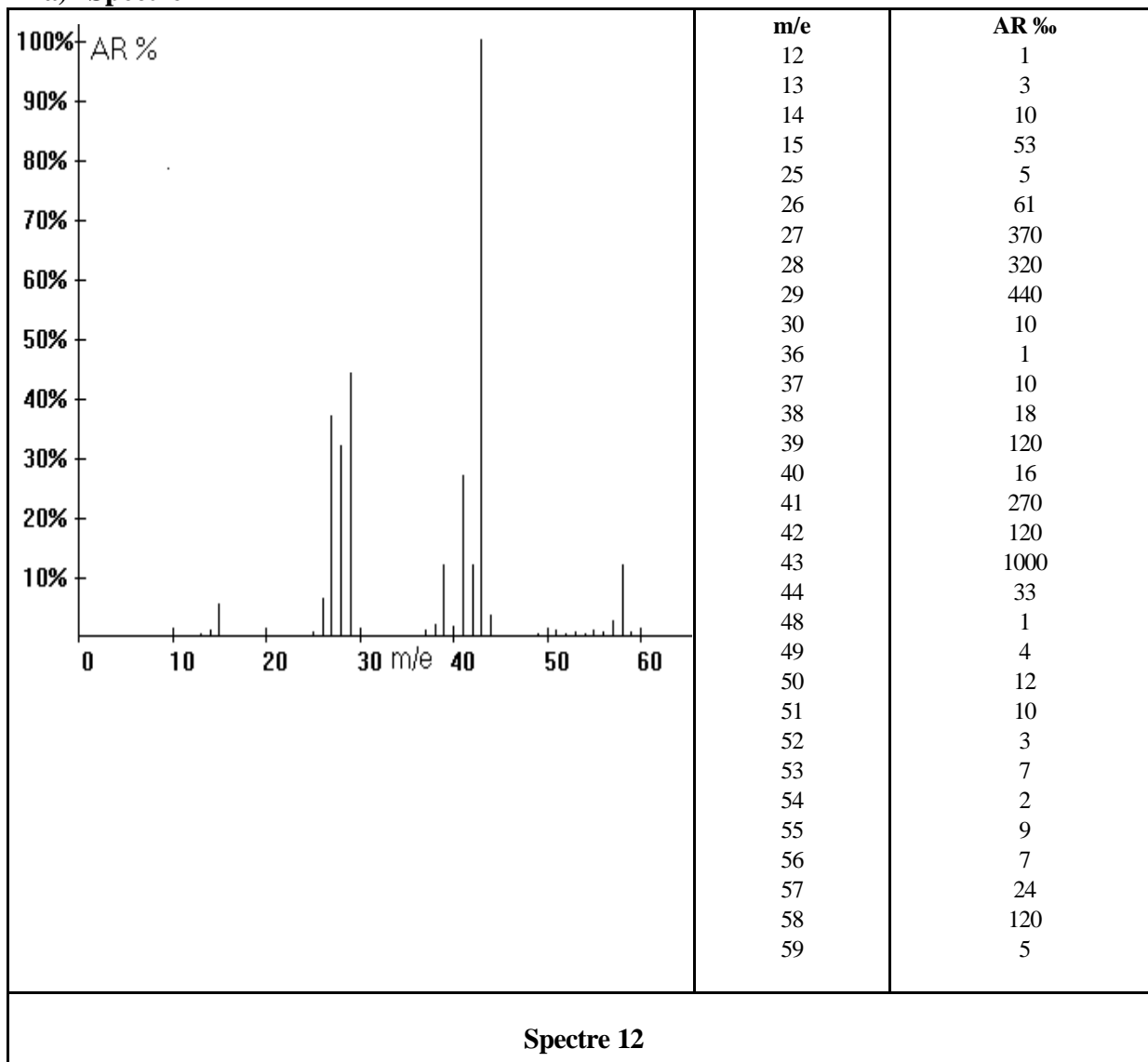
Le spectre de masse d'un n-alcène a un aspect caractéristique. Les traits principaux sont:

- pic moléculaire plus intense que celui d'un alcane.
- Pour un mono alcène, groupements alcoyles (C_nH_{2n})⁺ régulièrement espacés, intégrés à un massif de pics.
- maximums d'intensité pour les massifs en C_3 et C_4 correspondant aux ions $C_3H_5^+$ ($m/e = 41$) et $C_4H_7^+$ ($m/e = 55$) puis décroissance régulière.
- En général, une double liaison donne une certaine stabilité à la molécule. Les coupures se feront en β de la liaison C-C (cf. Règle n°4 et Règle n°5).

Interprétez tous les spectres.

Interprétation de spectres de masse

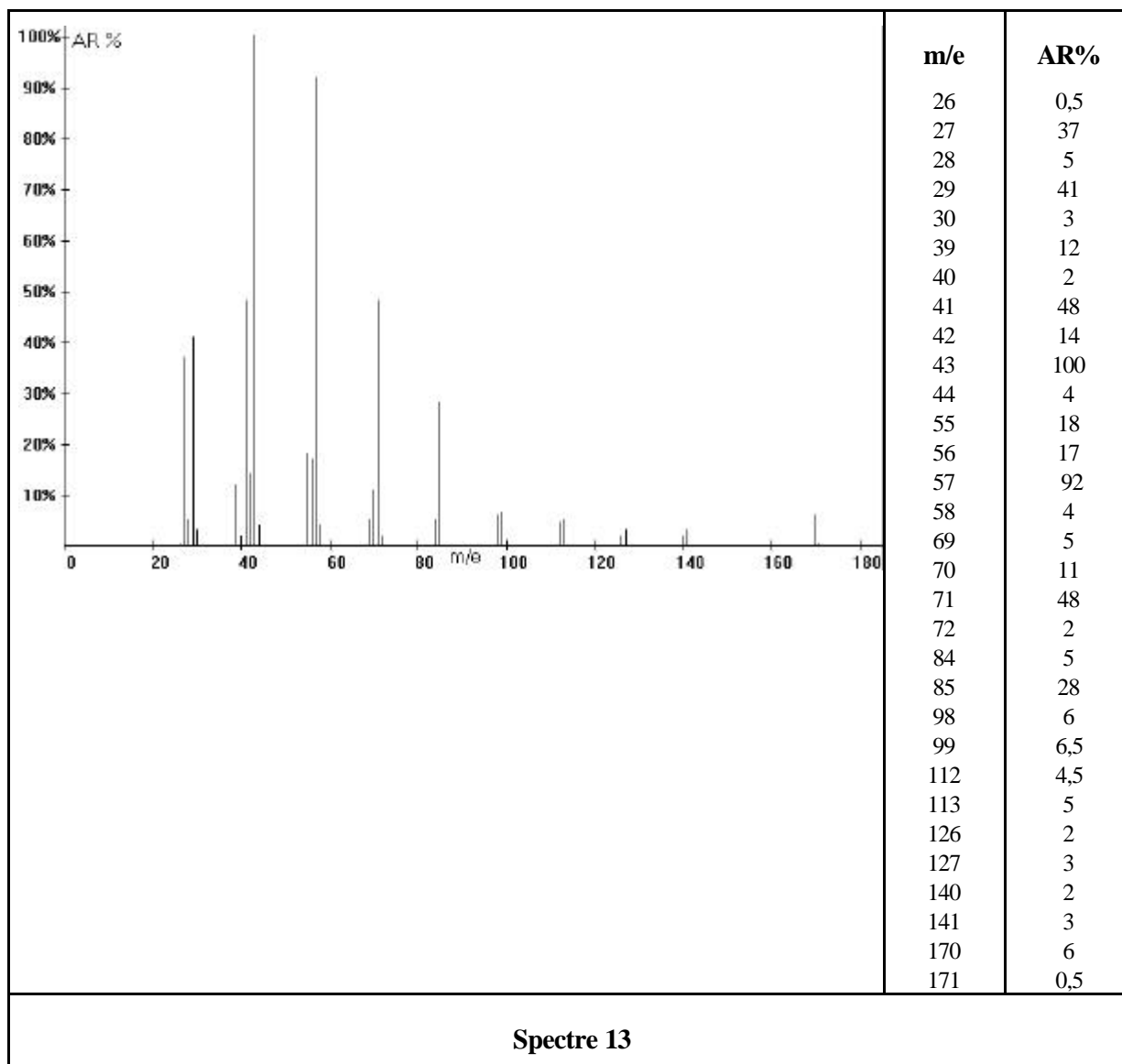
a) Spectre 12



Interprétation de spectres de masse

b) Spectre 13

Le spectre suivant est celui d'un hydrocarbure.

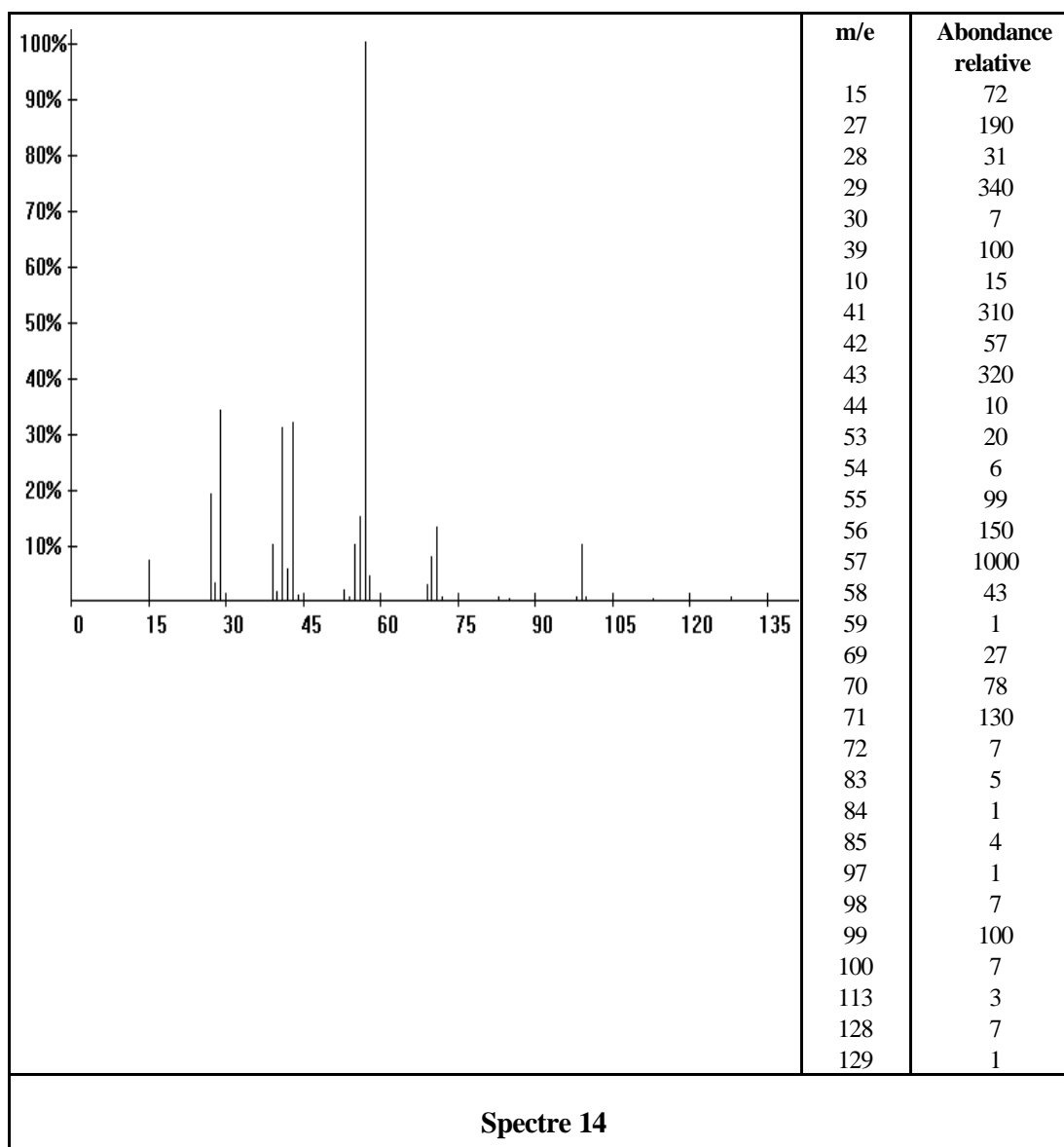


Spectre 13

Interprétation de spectres de masse

c) Spectre 14

Le spectre suivant est celui d'un alcane ramifié. Cherchez à situer la ramification en fonction de l'allure du spectre et des abondances relatives de certains pics. Remarquez les similitudes et les différences avec un alcane linéaire.



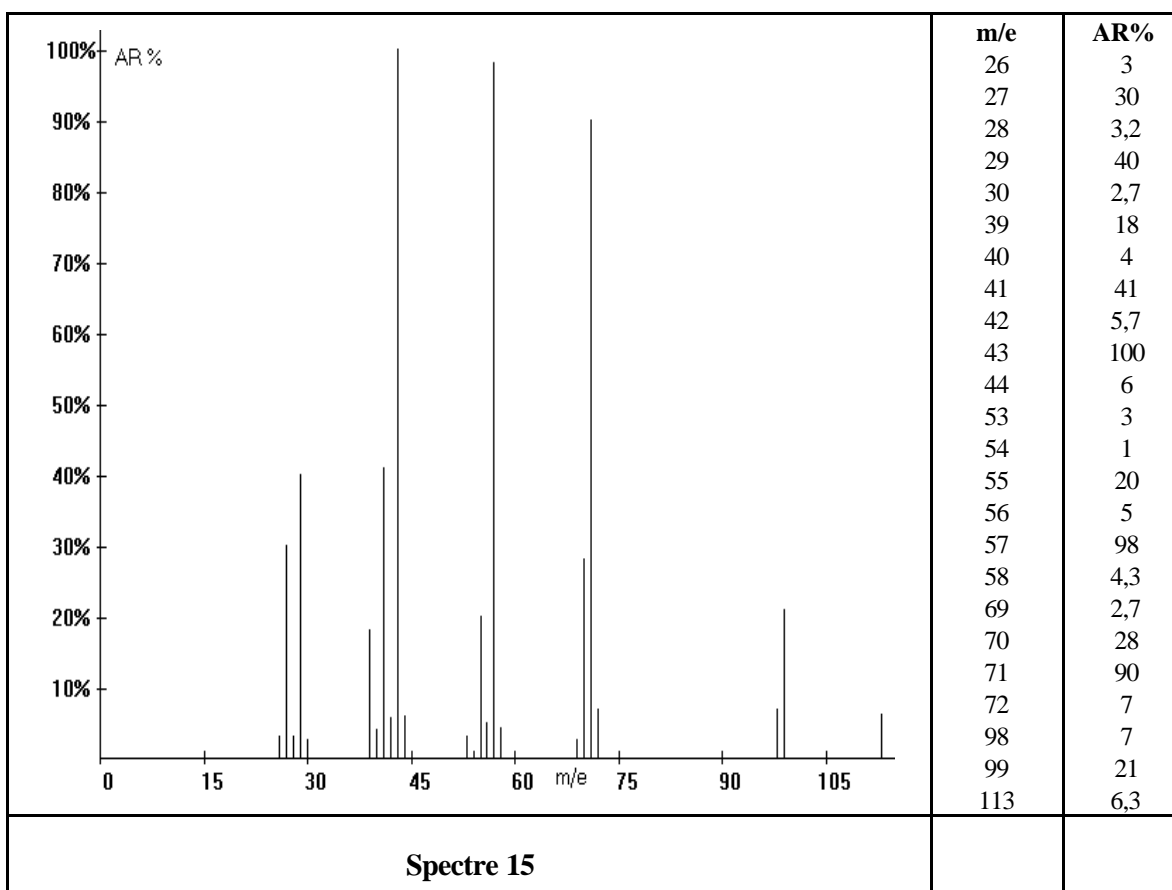
Interprétation de spectres de masse

d) Spectre 15

Le spectre suivant ne présente pas le pic moléculaire, quand on l'obtient en impact électronique à 70eV. Par contre, avec une ionisation douce à 12eV, on a entre autre les pics suivants montrant que la masse moléculaire est de 128, comme la molécule de l'exercice précédant.

M:128	100	%
M+1: 129	10,01	%
M+2: 130	0,47	%

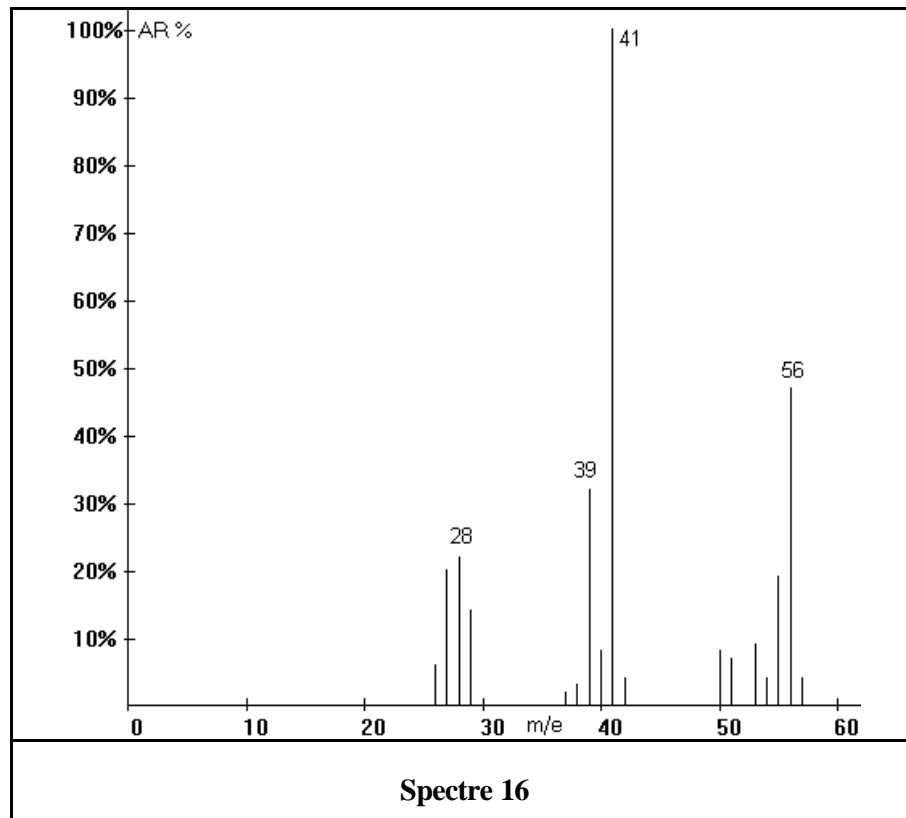
- Utilisez la table en page 31, pour déterminer la formule brute.
- Comparez le spectre suivant avec le Spectre 14.



Interprétation de spectres de masse

e) Spectre 16

Le spectre suivant est celui d'un alcène. Comparez ce spectre avec le Spectre 12.

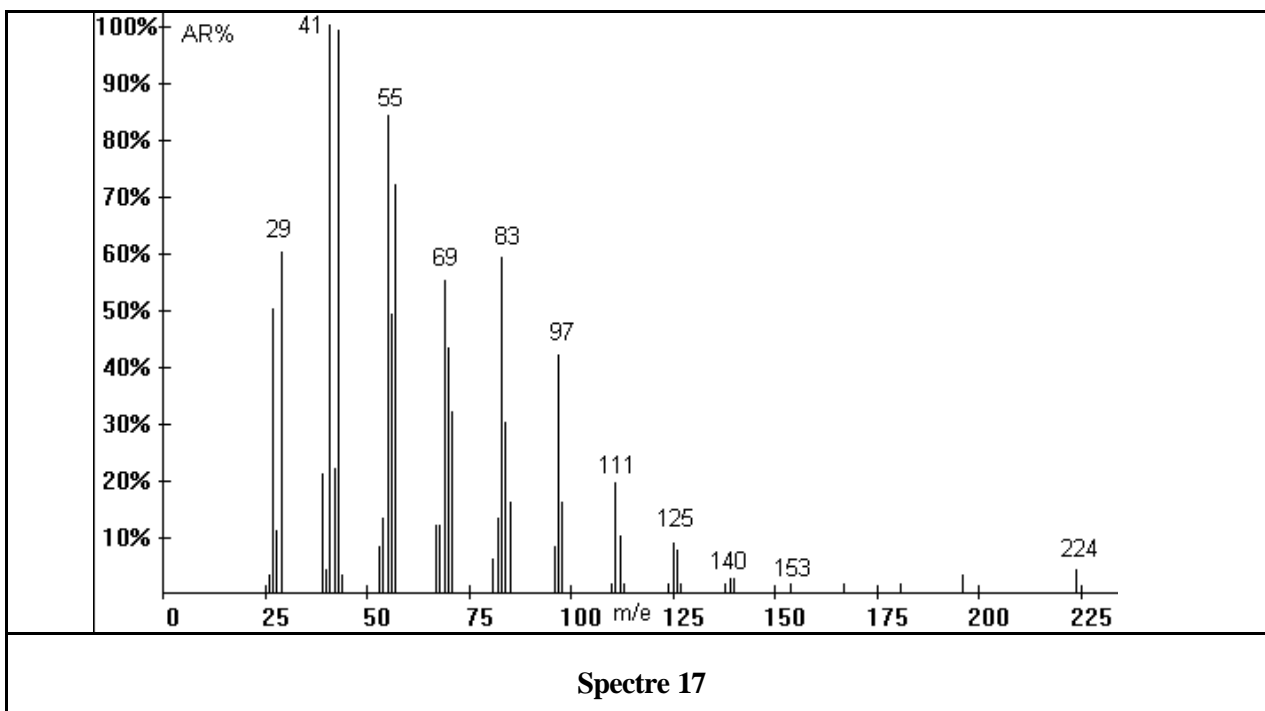


Interprétation de spectres de masse

f) Spectre 17

Le spectre suivant est celui d'un hydrocarbure insaturé.

Est-il linéaire ou ramifié ?



Interprétation de spectres de masse

Table des abondances isotopiques, extraite du livre Spectrometric Identification of organic compounds, 4ème Ed, Silverstein, Basler, Morill, John WILLEY & Sons, New York, 1981.

128

Formule brute	M+1	M+2	M exacte
C3N2O4	4,16	0,87	127,9858
C3H2N3O3	4,54	0,68	128,0096
C3H4N4O2	4,91	0,50	128,0335
C4H2NO4	4,89	0,90	127,9983
C4H4N2O3	5,27	0,72	128,0222
C4H6N3O2	5,64	0,53	128,0460
C4H8N4O	6,02	0,36	128,0699
C5H4O4	5,62	0,93	128,0109
C5H6NO3	6,00	0,75	128,0348
C5H8N2O2	6,37	0,57	128,0586
C5H10N3O	6,75	0,40	128,0825
C5H12N4	7,12	0,22	128,1003
C6N4	8,01	0,28	128,0124
C6H8O3	6,73	0,79	128,0473
C6H10NO2	7,10	0,62	128,0712
C6H12N2O	7,48	0,44	128,0950
C6H14N3	7,85	0,27	128,1189
C7N2O	8,37	0,51	128,0011
C7H2N3	8,74	0,34	128,0249
C7H12O2	7,83	0,67	128,0837
C7H14NO	8,21	0,50	128,1076
C7H16N2	8,58	0,33	128,1315
C8O2	8,72	0,73	127,9898
C8H2NO	9,10	0,57	128,0136
C8H4N2	9,47	0,40	128,0375
C8H16O	8,94	0,55	128,1202
C8H18N	9,31	0,39	128,1440
C9H4O	9,83	0,63	128,0262
C9H6N	10,20	0,47	128,0501
C9H2O	10,05	0,45	128,1566

Interprétation de spectres de masse

C10H8	10,93	0,54	128,0626
-------	-------	------	----------

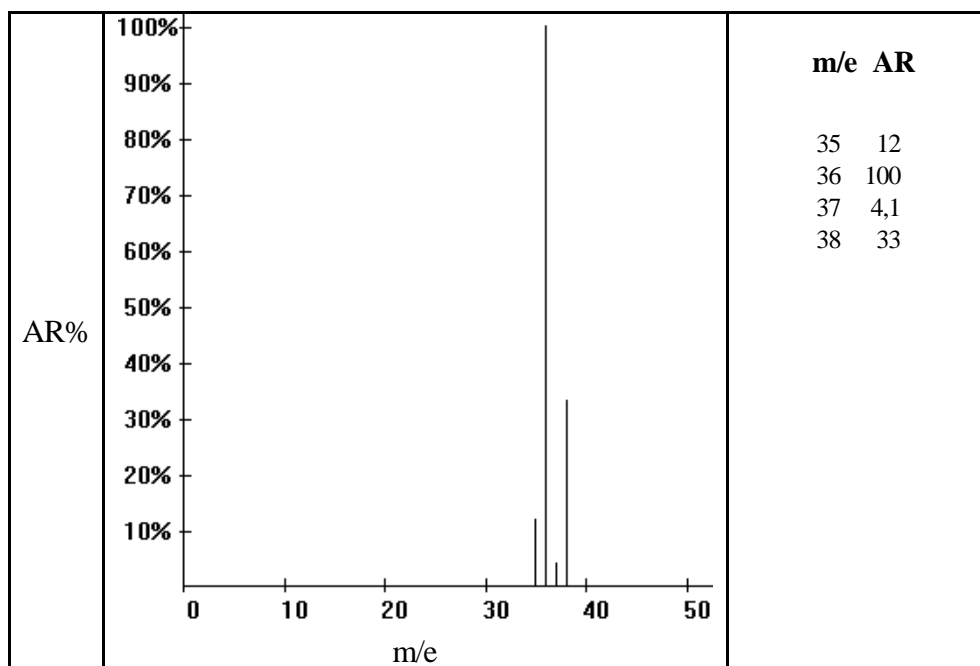
C. AMAS ISOTOPIQUES, CAS DU CHLORE ET DU BROME

Le chlore et le brome ont plus d'un isotope d'abondance naturelle non négligeable. La présence de ^{35}Cl et ^{37}Cl ou ^{79}Br et ^{81}Br produit dans le spectre de masse des amas isotopiques caractéristiques.

^{35}Cl : 100	^{79}Br : 100
^{37}Cl : 32,5	^{81}Br : 98

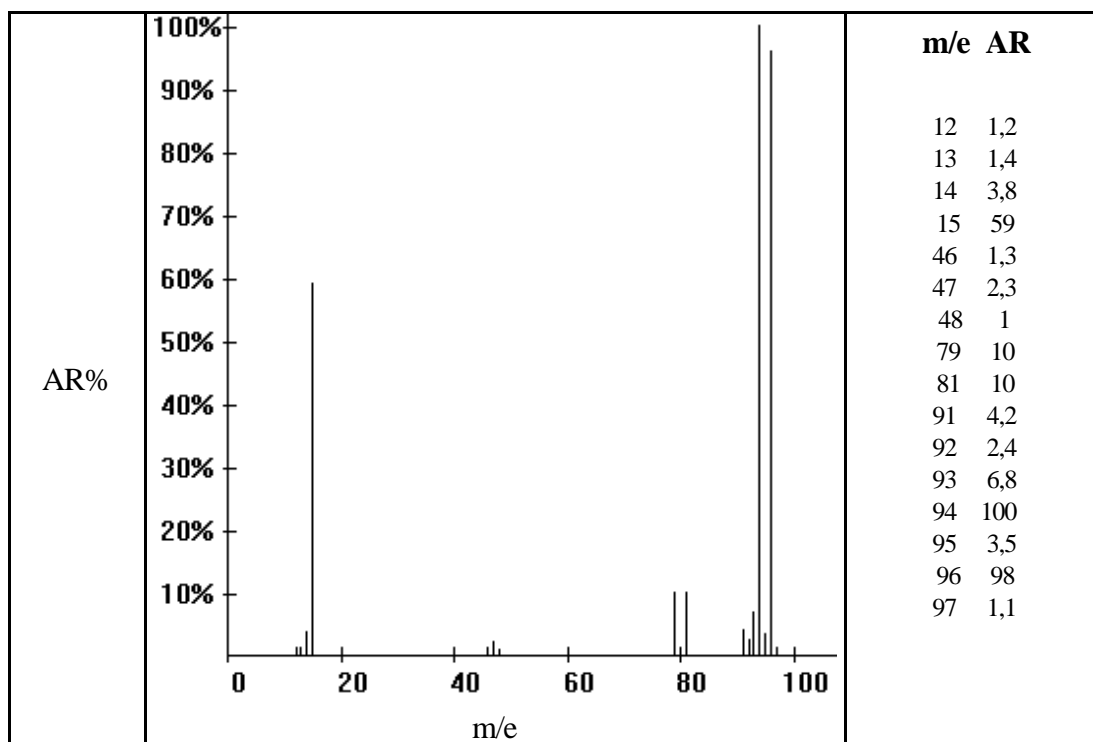
Les spectres de cette série sont ceux de composés halogénés ne comportant ni azote ni oxygène. Pour chaque spectre, repérer l'amas isotopique caractéristique et proposer une formule développée.

a) Spectre 18



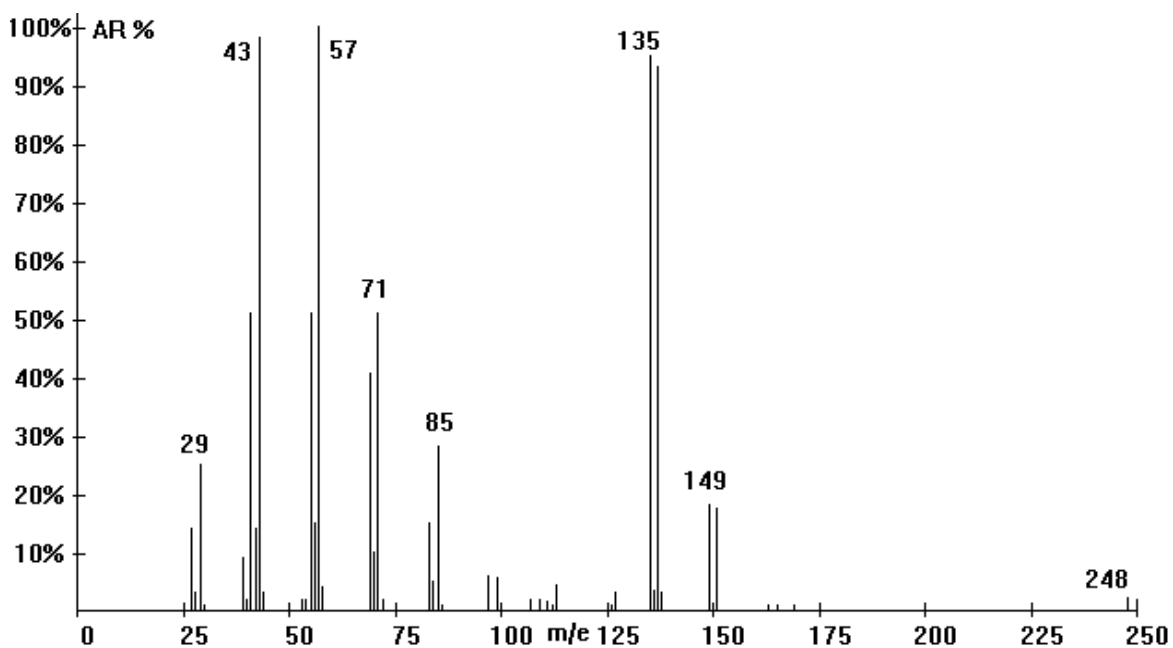
Interprétation de spectres de masse

b) Spectre 19



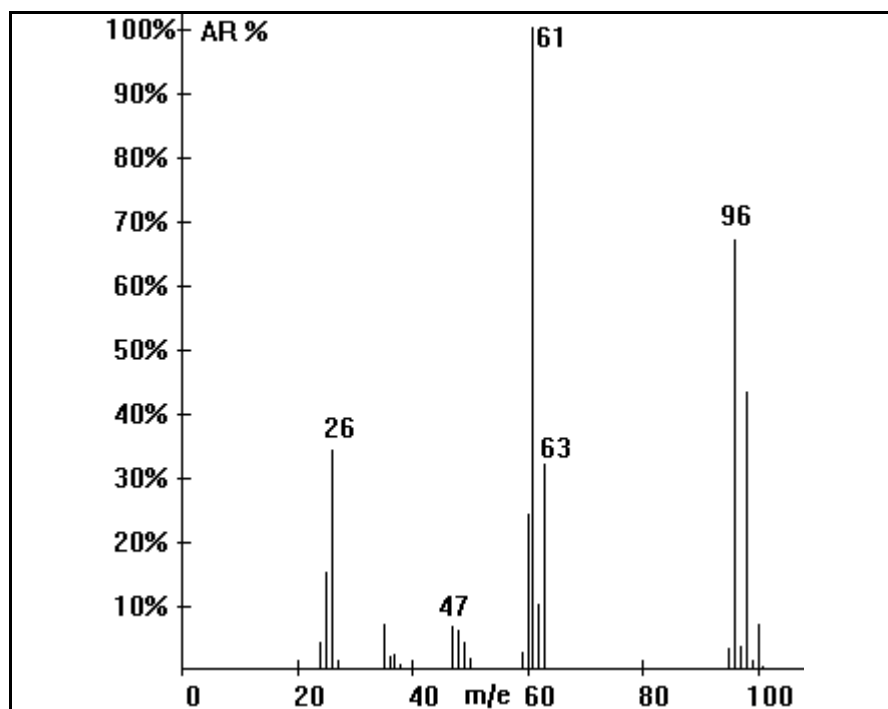
c) Spectre 20

Comparer ce spectre avec le Spectre 13 de la série sur les alcanes et alcènes.

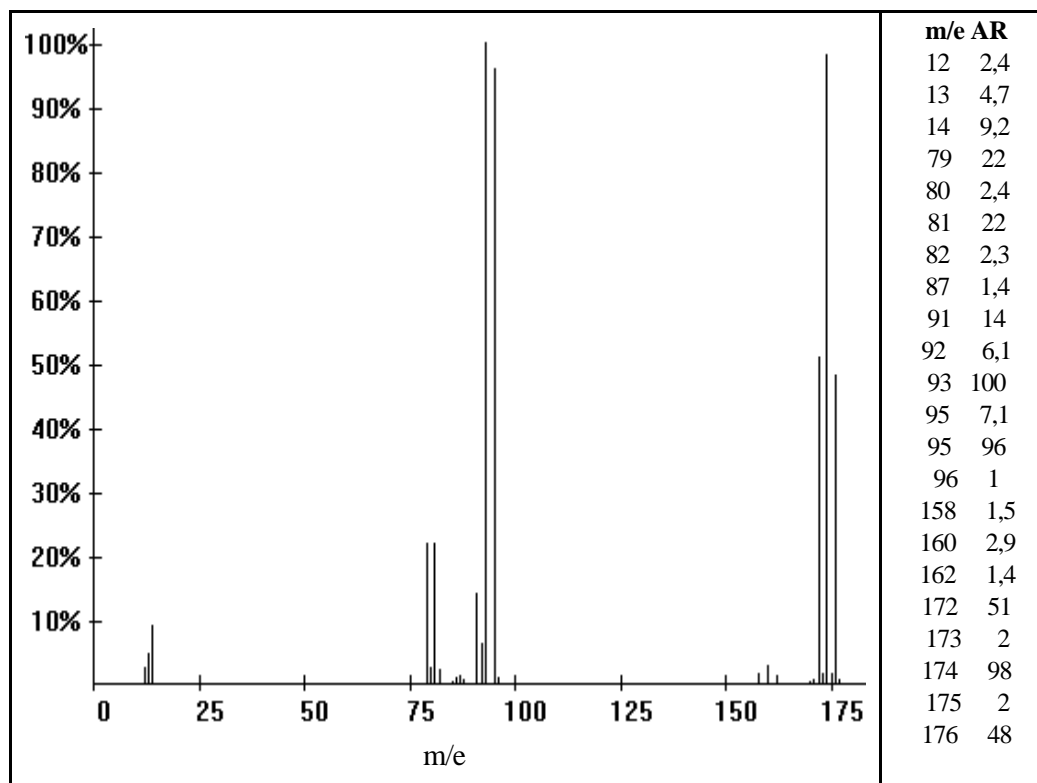


Interprétation de spectres de masse

d) Spectre 21



e) Spectre 22

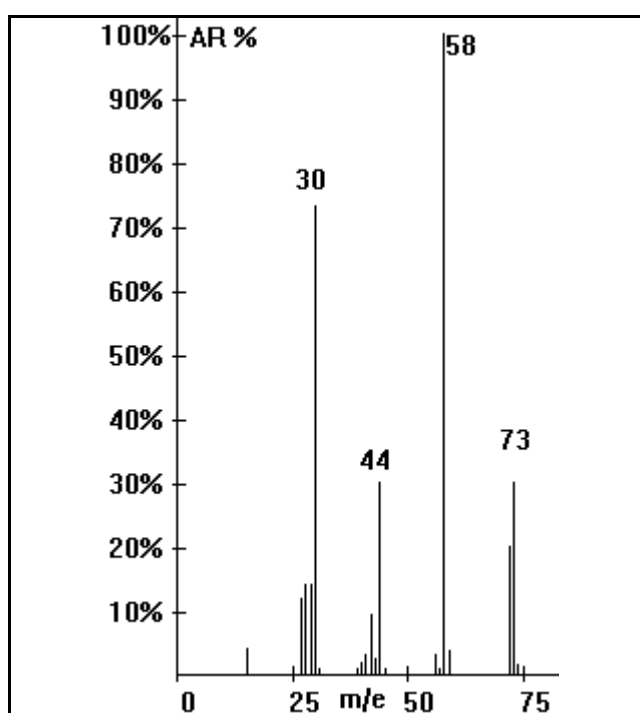


D. APPLICATION DE LA REGLE DE L'AZOTE

a) Spectre 23

Le spectre suivant est celui d'une molécule qui contient de l'azote.

1. Identifiez les fragments dont l'abondance relative est supérieure à 10% qui contiennent de l'azote et ceux qui n'en contiennent pas.
2. Donnez la formule de ces fragments.
3. Proposez une formule développée de ce composé.



E. REARRANGEMENT DE McLAFFERTY

a) Exercice 1

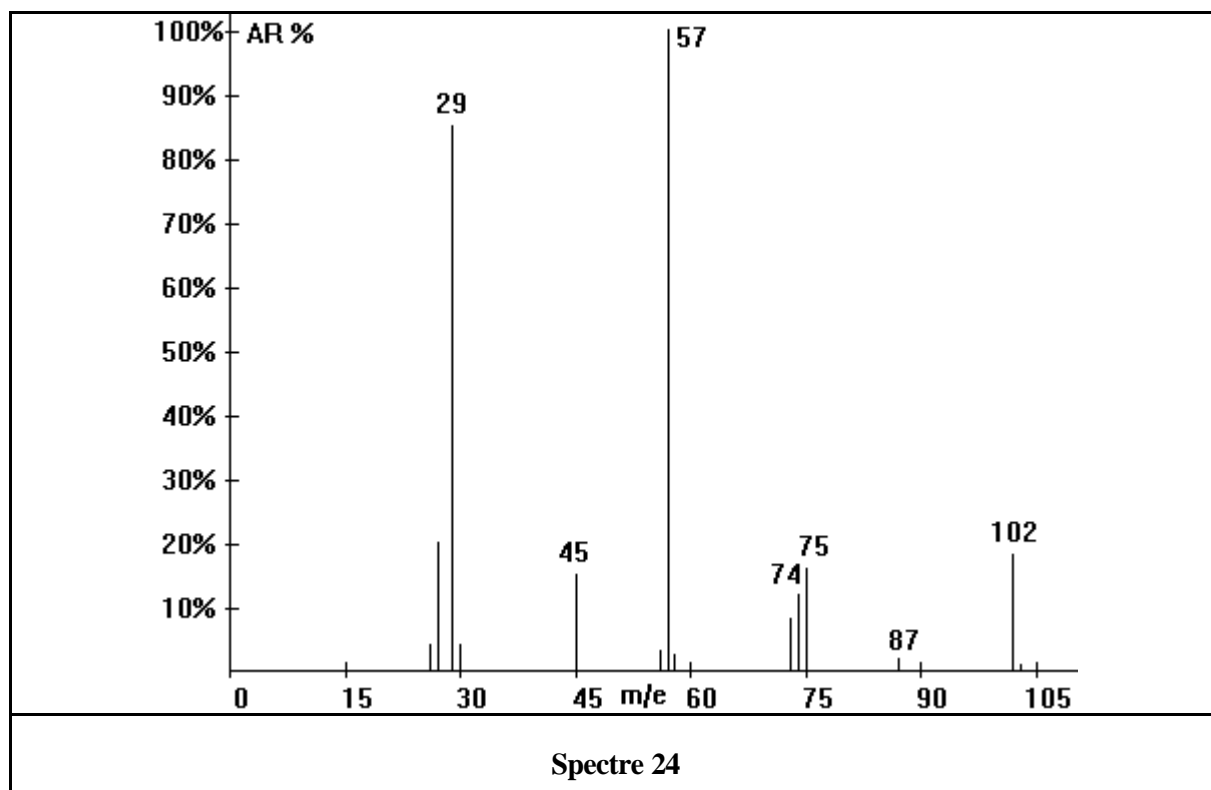
Parmi les molécules suivantes, quelles sont celles pour lesquelles on devrait voir un pic correspondant au réarrangement de McLafferty ?

- Donner la structure du fragment chargé et la valeur de m/e.

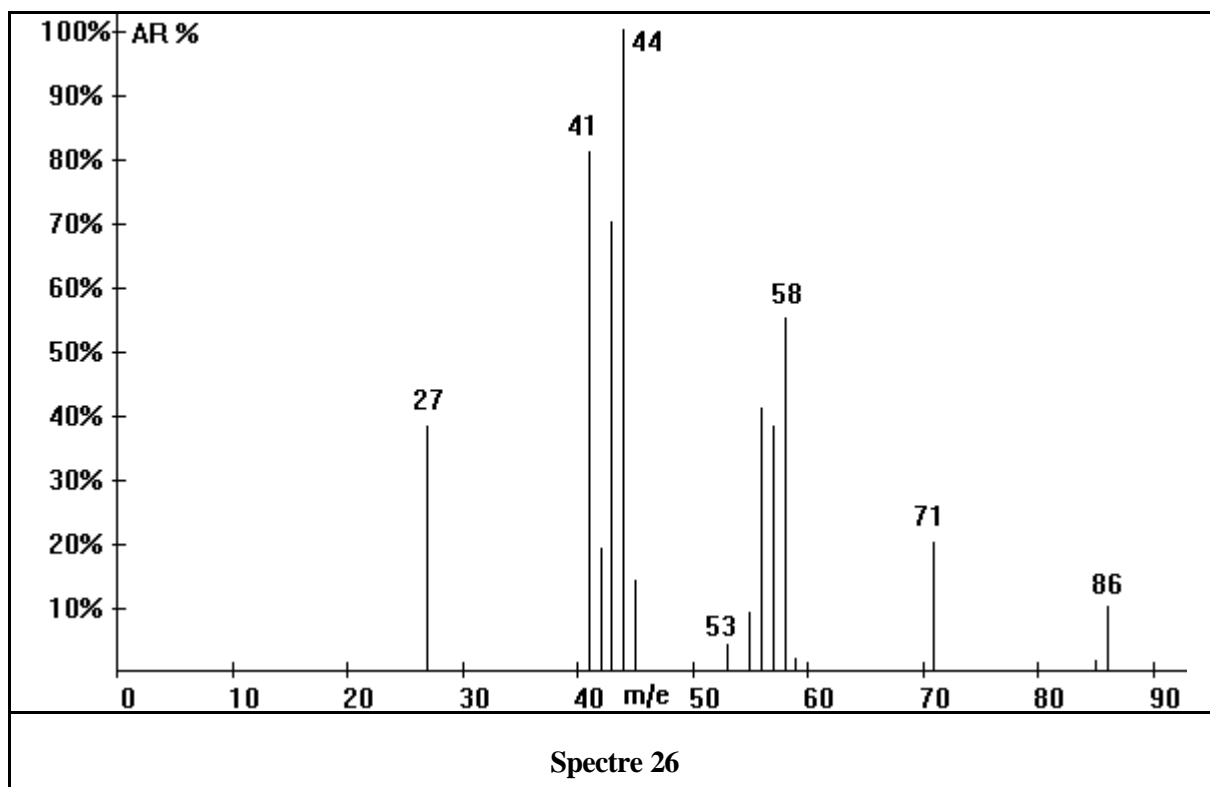
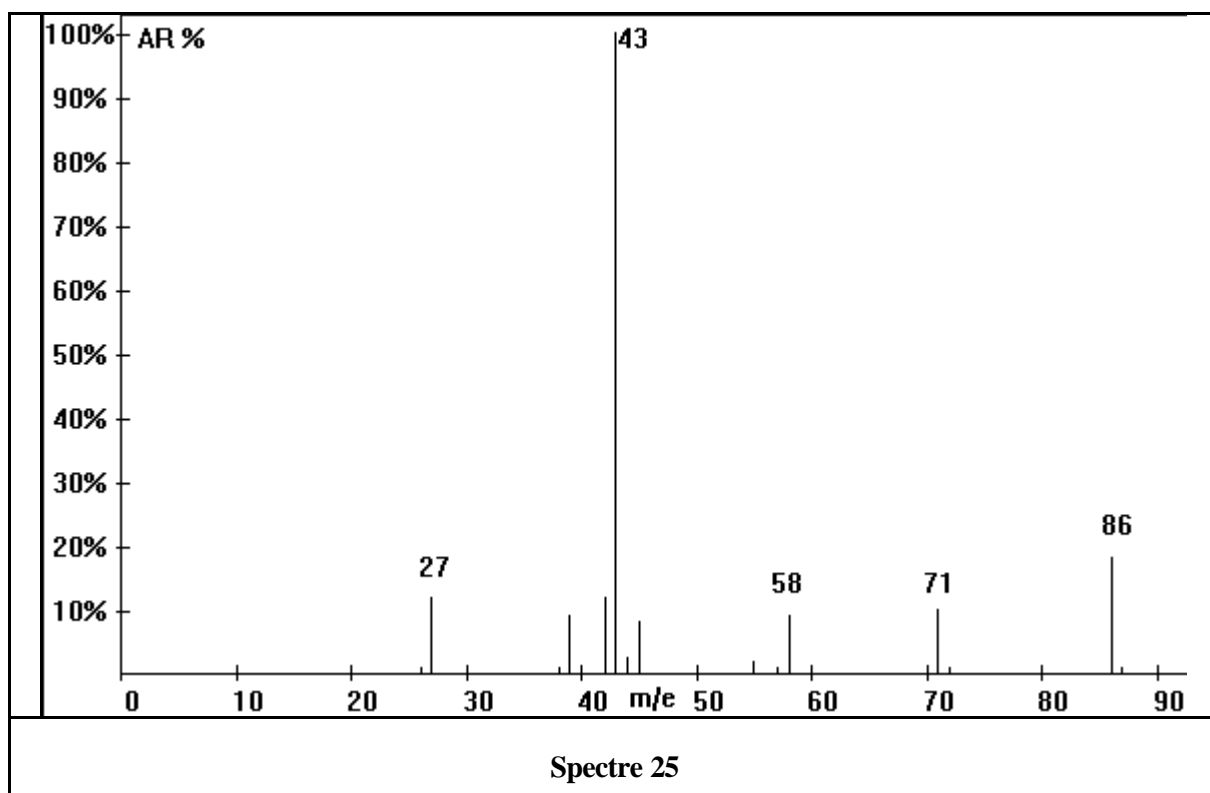
<p>a) <chem>CC(=O)CCC</chem></p>	<p>c) <chem>COCOC</chem></p>
<p>b) <chem>CCOC(=O)C</chem></p>	<p>d) <chem>CC(C)CC=O</chem></p>

Voici les spectres correspondant à 3 des 4 molécules étudiées.

- Attribuer chacun des spectres à la molécule qui convient.



Interprétation de spectres de masse



b) Exercice 2

Interprétation de spectres de masse

Comment distinguer les spectres de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$?

F. COMPOSES OXYGENES.

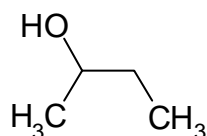
L'identification des fragments neutres perdus, en particulier par l'ion moléculaire est souvent caractéristique de la structure de la molécule, d'où l'importance de son identification. Par exemple, les ions de masse $(M-1)^+$, $(M-15)^+$ et $(M-18)^+$ représentent presque toujours la perte de fragment neutre H^+ , CH_3^+ et H_2O à partir de l'ion moléculaire.

La probabilité pour que de tels ions primaires soient engendrés par un réarrangement est faible.

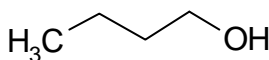
c) Exercice sur les alcools

Les 3 spectres ci-dessous correspondent à 3 isomères de formule brute $C_4H_{10}O$. Leur masse moléculaire est de 74.

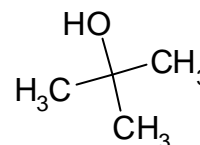
- Dans chaque cas, reconnaître les pics dominants et les fragments perdus.
- Attribuer à chaque formule développée le spectre correspondant.



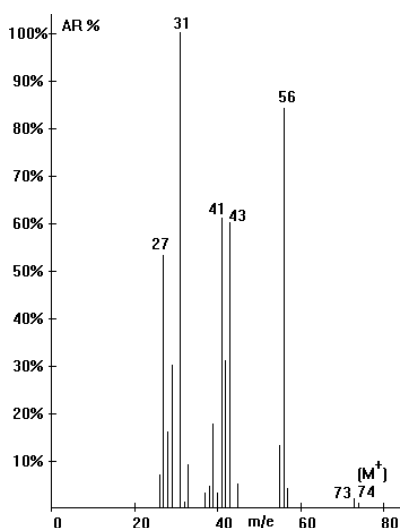
Molécule a



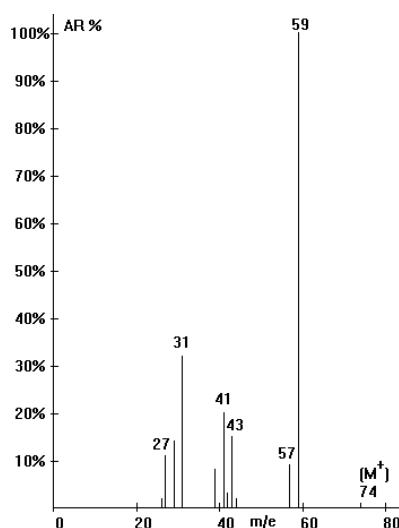
molécule b



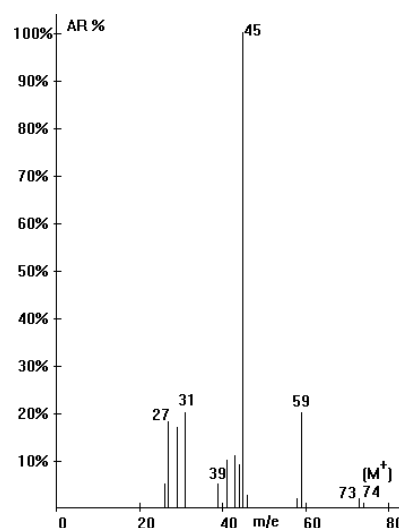
molécule c



Spectre 27



Spectre 28

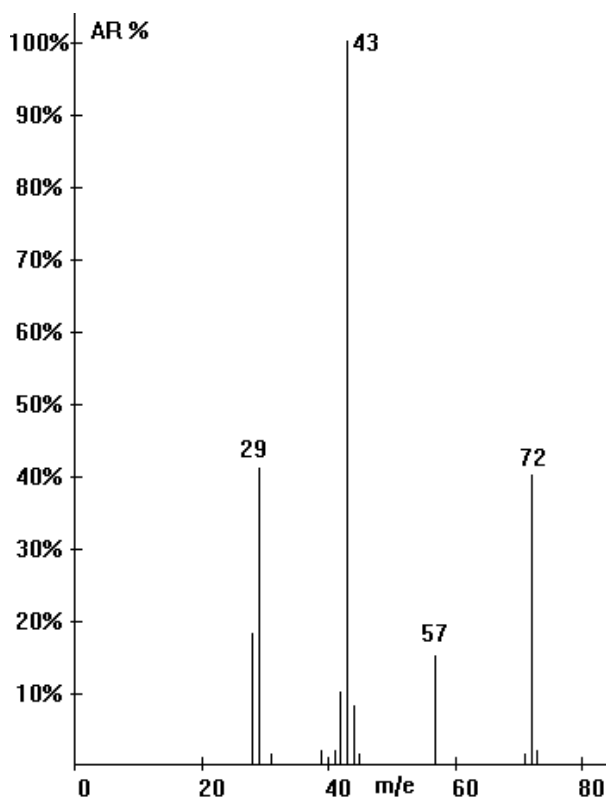


Spectre 29

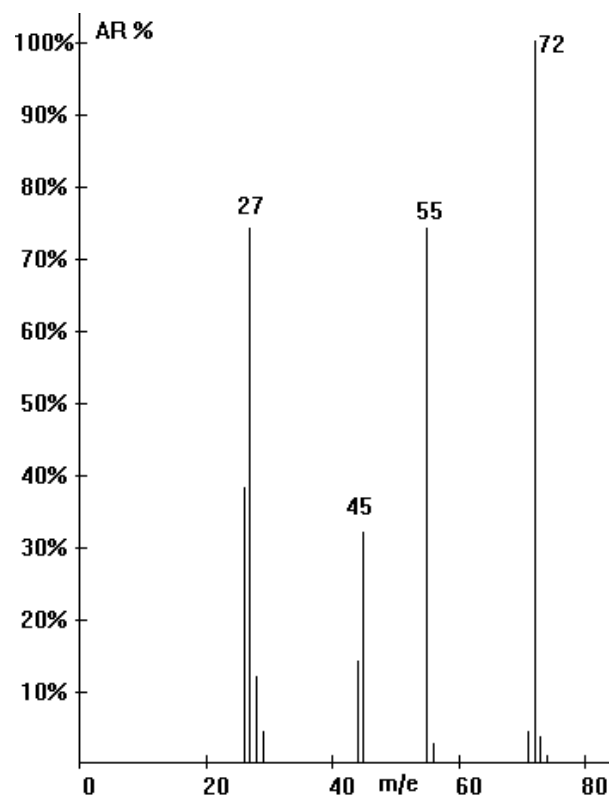
d) Exercice sur la comparaison de 2 spectres de M=72.

Interprétation de spectres de masse

Les 2 spectres ci après correspondent à 2 composés organiques. Leur masse moléculaire est 72. Ces composés ne contiennent pas d'azote.



Spectre 30



Spectre 31

(1) Spectre 30

- En normalisant à 100% l'abondance du fragment de $m/e=72$, l'abondance du pic $m/e=73$ est alors de 4,45%. Calculez le nombre d'atome de carbone de la molécule en faisant l'hypothèse qu'elle ne comporte pas d'azote.
- Expliquez l'origine des pics suivants : $m/e=29$ $m/e=43$ $m/e=57$ et $m/e=72$.
- Donnez une formule développée possible pour le composé.
- Est-ce la seule formule développée possible ? Si non, pourquoi retenez-vous une formule plutôt qu'une autre ?

(2) Spectre 31

- L'abondance du fragment de $m/e=72$ est de 100%, celle du pic $m/e=73$ est de 3,5% et celle à $m/e=74$ est de 0,5%. Calculez le nombre d'atome de carbone de la molécule.
- Expliquez l'origine des pics suivants : $m/e=27$ $m/e=45$ $m/e=55$ et $m/e=72$.
- Donnez une formule développée possible pour le composé.
- Est-ce la seule formule développée possible ? Si non, pourquoi retenez-vous une formule plutôt qu'une autre ?

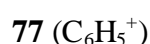
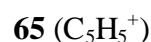
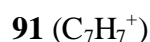
G. COMPOSES AROMATIQUES.

La présence du noyau aromatique a tendance à stabiliser la structure de la molécule. C'est à dire que le spectre présente en général:

- un pic moléculaire visible,
- un ion relativement intense, qui correspond à celui d'un fragment de la molécule avant cassure du noyau benzénique.

Les composés aromatiques substitués par une chaîne alkyle subissent un clivage de la liaison en β par rapport au cycle. (cf. règle de fragmentation n°8). La charge + reste sur le cycle, il y a formation d'un ion de réarrangement de type ($C_7H_7^+$) de $m/e=91$ appelé ion tropylium qui se décompose en fragment $C_5H_5^+$ ($m/e=65$) avec élimination d'acétylène ($HC \equiv CH$).

En conclusion, on observera fréquemment pour les aromatiques mono substitués les ions fragments de m/e :



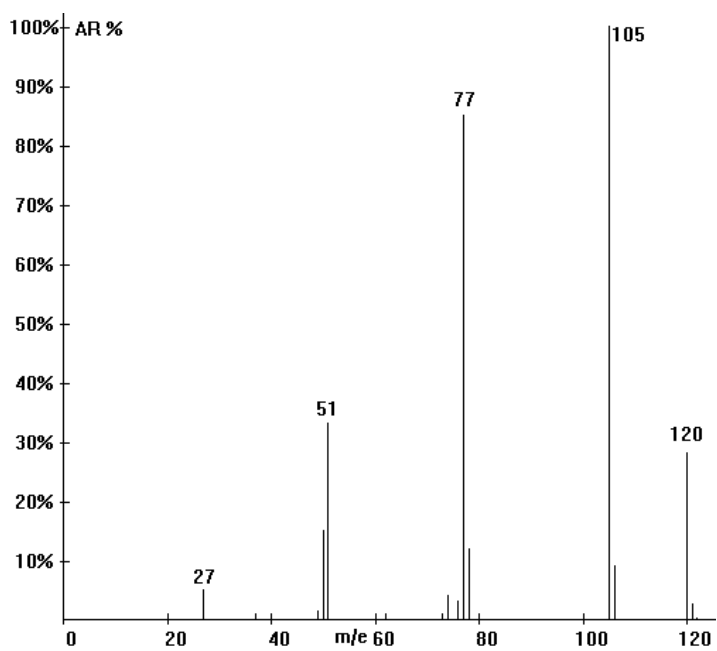
a) Spectre 32

Ce spectre est celui d'une molécule dont $M = 120$. Les abondances des pics M , $M+1$ et $M+2$ sont les suivantes:

M : 28%
M+1 : 2,5%
M+2 : 0,18%

- Identifier la formule brute et proposer une formule développée.

Interprétation de spectres de masse



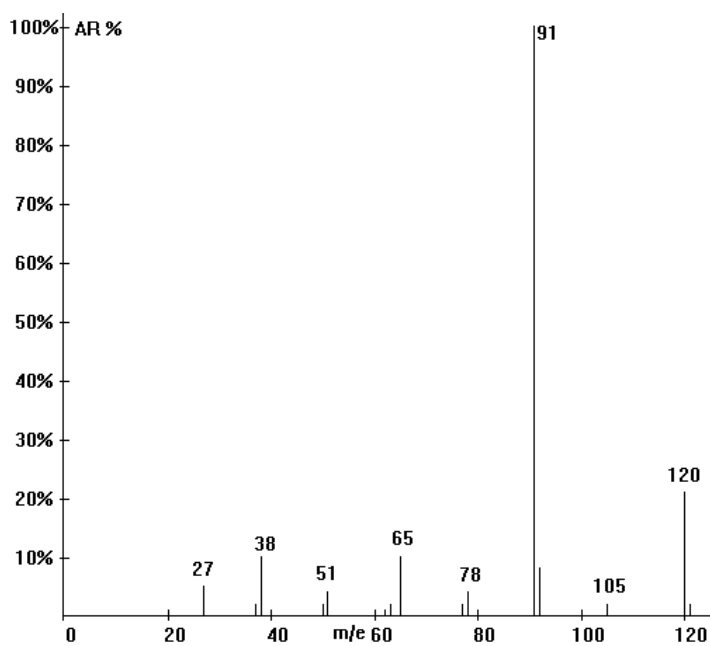
Spectre 32

b) Spectre 33

Le spectre suivant correspond aussi à celui d'une molécule de $M=120$.

M : 21%
M+1 : 2,0%
M+2 : 0,09%

- Identifier la formule brute et proposer une formule développée.



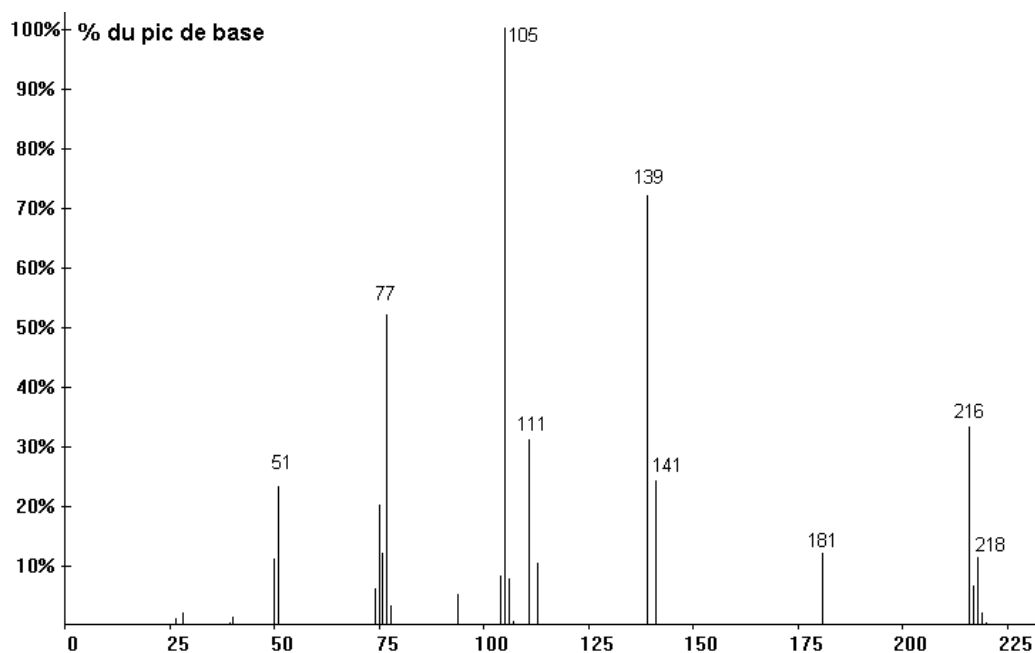
Interprétation de spectres de masse

Spectre 33

c) Exercice extrait de l'examen de Juin 98

Temps conseillé : <1 heure - 6 points.

Le spectre suivant est celui d'un composé organique inconnu contenant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et du chlore. Ce spectre a été obtenu par spectrométrie de masse par bombardement électronique à 70eV. L'acquisition des ions n'a été faite qu'à partir de $m/z = 27$.



Spectre 34

Tableau de données

m/z	AR%	m/z	AR%
27	1	106	7,7
29	2	107	0,5
38	0,7	111	31
39	1,4	113	0,3
50	11	139	72
51	23	140	8
74	6	141	24
75	20	181	12
76	12	216	33
77	52	217	6,4
78	3	218	11,2
94	5	219	2
105	100	220	0,3

Interprétation de spectres de masse

1. Quel est le pic de base ?
2. Quel est le pic moléculaire ?
3. Expliquez comment l'ion s'est formé (perte de fragment à partir de la molécule d'origine) pour tous les pics dont l'abondance relative est supérieure ou égale à 15% et celui à $m/z = 181$ et 218.
4. Expliquez l'absence de pic à $m/z = 91$ et $m/z = 65$.
5. Proposez des formules développées pour le composé inconnu.
6. Donnez l'explication de vos formules, en les justifiant éventuellement par l'application des règles de fragmentation.
7. Parmi celles que vous avez proposées, quelle est la formule développée qui vous semble la plus probable. Pourquoi retenez-vous une formule plutôt qu'une autre ?

Tableau extrait du livre de Silverstein Basler Morill, Spectrometric Identification of organic compounds, 4th ed., John Willey & Sons, New York, 1981.

M > 120			
Formule	M+1	M+2	M
$C_2H_4N_2O_4$	3.14	0.84	120.0171
$C_2H_6N_3O_3$	3.52	0.65	120.0410
$C_2H_8N_4O_2$	3.89	0.46	120.0648
$C_3H_6NO_4$	3.88	0.86	120.0297
$C_3H_8N_2O_3$	4.25	0.67	120.0535
$C_3H_{10}N_3O_2$	4.62	0.49	120.0774
$C_3H_{12}N_4O$	5.00	0.30	120.1012
$C_4H_8O_4$	4.61	0.88	120.0422
$C_4H_{10}NO_3$	4.98	0.70	120.0661
$C_4H_{12}N_2O_2$	5.36	0.52	120.0899
C_4N_4O	5.89	0.35	120.0073
$C_5H_{12}O_3$	5.71	0.74	120.0786
$C_5N_2O_2$	6.24	0.57	119.9960
$C_5H_2N_3O$	6.62	0.39	120.0198
$C_5H_4N_4$	6.99	0.21	120.0437
C_6O_3	6.60	0.78	119.9847
$C_6H_2NO_2$	6.98	0.61	120.0085
$C_6H_4N_2O$	7.35	0.43	120.0324
$C_6H_6N_3$	7.72	0.26	120.0563
$C_7H_4O_2$	7.71	0.66	120.0211
C_7H_6NO	8.08	0.49	120.0449
$C_7H_8N_2$	8.46	0.32	120.0688
C_8H_8O	8.81	0.54	120.0575
$C_8H_{10}N$	9.19	0.37	120.0814
C_9H_{12}	9.92	0.44	120.0939
C_{10}	10.81	0.53	120.0000

H. IONISATION CHIMIQUE (CHEMICAL IONIZATION CI).

Cette technique utilise un ion réactif pour fragmenter les molécules à analyser et former soit des ions, soit des formes hybrides de l'ion moléculaire $[M+A]^+$, A étant connu. L'avantage de l'ionisation chimique est de fournir un spectre où l'ion moléculaire est facilement reconnaissable⁷. Les ions réactifs sont produits dans la source à bombardement électronique (EI) par introduction d'un large excès de gaz (par rapport à la quantité d'échantillon) tel que le méthane, l'ammoniac ou l'isobutane. Les réactions sont présentées dans différents ouvrages^{1,8,9}. On pourra en tirer la masse moléculaire de l'inconnu.

Gaz réactif	méthane CH ₄	ammoniac NH ₃	isobutane (CH ₃) ₂ -CH-CH ₃
Principaux pics visibles	M+1	M+1	M+39
	M+16	M+18	M+43
	M+29	M+3	M+57

Pour chaque spectre, identifier les fragments principaux et proposer une formule développée.

a) Spectre 35

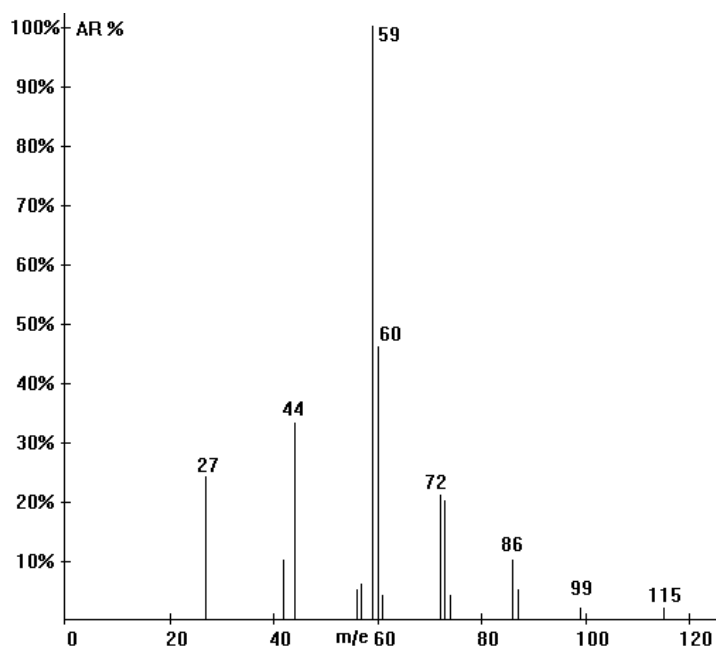
Le spectre suivant est celui d'une molécule fragmentée **par bombardement électronique**. L'analyse élémentaire par combustion a montré que ce produit contient : 62,6% de C, 11,4% de H, 12,2% de N. La différence est très probablement de l'oxygène (qsp 100%). Par spectrométrie infrarouge, on détecte une **fonction amide**. De plus, **par ionisation chimique au méthane** ce composé présente les pics suivants: **116 et 131**.

⁷ E. DE HOFFMANN et col., Spectrométrie de masse, MASSON, Paris 1994, p 13 ou 2ed Dunod, Paris 1999, p. 14.

⁸ F. et A. ROUESSAC, Analyse chimique - Méthodes et techniques instrumentales modernes, 3^{me} éd., MASSON, Paris 1997 ou 4ed Dunod, Paris 1998, p. 271.

⁹ M. HAMMON et col., Chimie analytique tome3, méthodes spectrales et analyse organique, 2^{me} éd., MASSON, Paris 1990, p. 207.

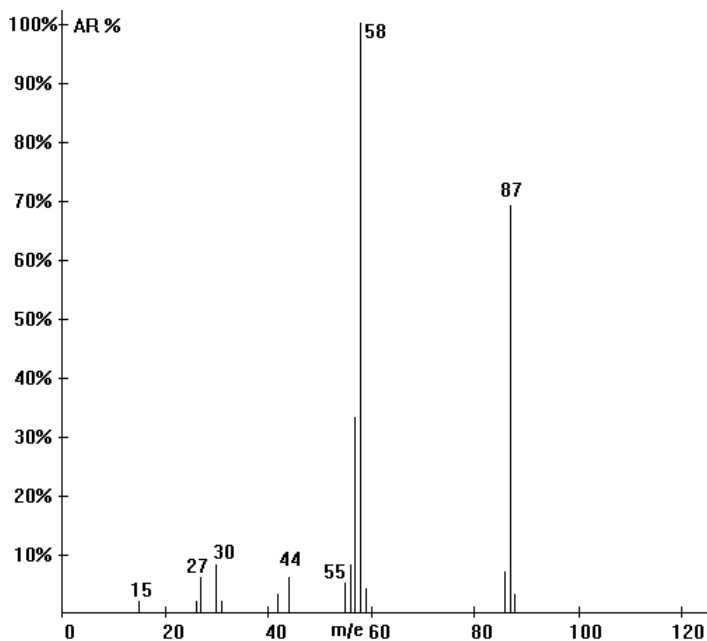
Interprétation de spectres de masse



Spectre 35

b) Spectre 36

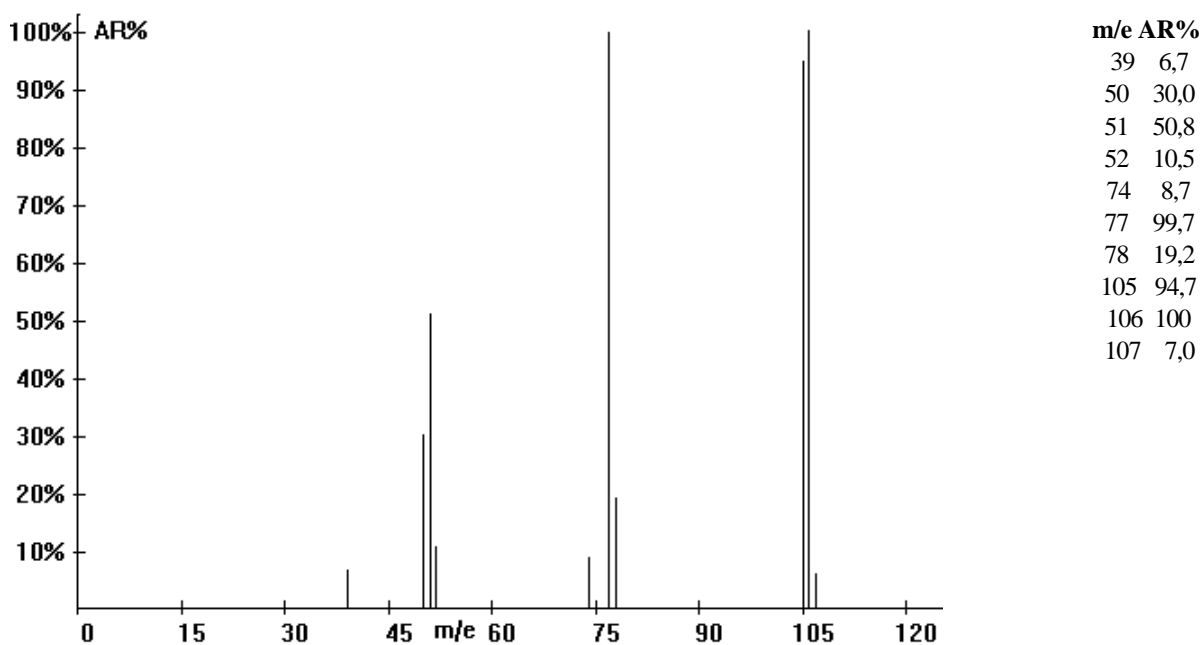
Le spectre suivant est celui d'une molécule fragmentée **par bombardement électronique**. L'analyse élémentaire par combustion a montré que ce produit contient 55,1% de C, 10,4% de H, 16,1% de N. La différence est très probablement de l'oxygène (qsp 100%). De plus, par **ionisation chimique à l'isobutane**, ce composé présente les pics suivants: **126, 130 et 144**.



Interprétation de spectres de masse

c) Spectre 37

Le spectre suivant est celui d'une molécule qui présente par analyse élémentaire la composition suivante : 79,2% de C, 5,7% de H, et pas de N. La différence est très probablement de l'oxygène (qsp 100%).



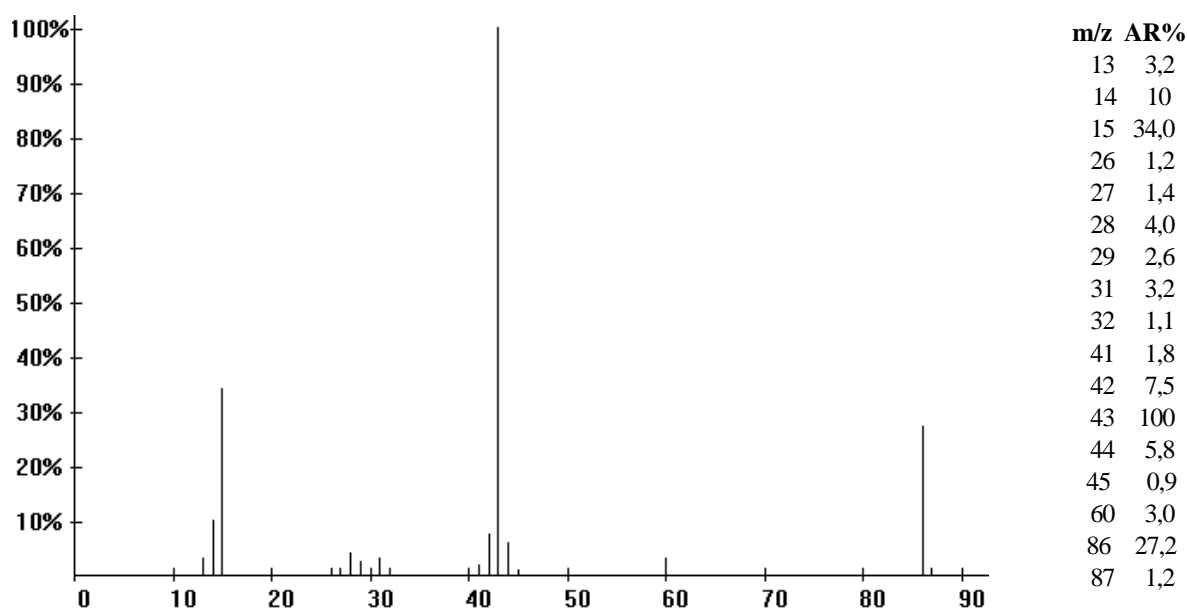
d) Spectre 38

Le spectre suivant est celui d'une molécule de $M = 86$. Les abondances des pics M , $M+1$ et $M+2$ sont les suivantes:

M : 100%
$M+1$: 4,8%
$M+2$: 0,50%

Identifier la formule brute et proposer une formule développée.

Interprétation de spectres de masse



Spectre 38

Abondance isotopique pour la masse 86

extrait de la référence 3

CN ₃ O ₂	2,30	0,41	85,9991
CH ₂ N ₄ O	2,66	0,21	86,0229
C ₂ NO ₃	2,71	0,62	85,9878
C ₂ H ₂ N ₂ O ₂	3,07	0,43	86,0116
C ₂ H ₄ N ₃ O	3,43	0,24	86,0355
C ₂ H ₆ N ₄	3,79	0,06	86,0594
C ₃ H ₂ O ₃	3,48	0,64	86,0003
C ₃ H ₄ NO ₂	3,84	0,45	86,0242
C ₃ H ₆ N ₂ O	4,20	0,27	86,0480
C ₃ H ₈ N ₃	4,56	0,08	86,0719
C ₄ H ₆ O ₂	4,61	0,48	86,0368
C ₄ H ₈ NO	4,97	0,30	86,0606
C ₄ H ₁₀ N ₂	5,33	0,11	86,0845
C ₅ H ₁₀ O	5,74	0,33	86,0732
C ₅ H ₁₂ N	6,10	0,16	86,0970
C ₆ H ₁₄	6,87	0,21	86,1096
C ₆ N	7,03	0,21	86,0031

Interprétation de spectres de masse

C_7H_2 7,80 0,26 86,0157

I. IONISATION PAR ELECTROPULVERISATION (ELECTROSPRAY).

C'est une technique d'ionisation qui contrairement aux autres méthodes utilisées après couplage à la chromatographie en phase liquide (FAB, Thermospray, Désorption par plasma, LSIMS...) engendre pour les molécules d'intérêt biologique, une distribution d'ions multichargés en phase gazeuse (à partir de molécules en solution). Ces ions sont des molécules multiprotonées $[\text{MH}_n]^{n+}$ **en mode positif**, ou des molécules multi-déprotonées en **mode négatif** $[\text{M}-n\text{H}]^{n-}$ (avec $n = z, e$ ou q) (ref.¹⁰⁻¹¹).

Sur le spectre de masse, 2 pics successifs correspondent à des ions moléculaires dont la charge et la masse varient en même temps de \pm une unité. En résolvant un système de 2 équations dont les 2 inconnues sont la **masse M** et la **charge n**, on obtient la masse moléculaire de la molécule d'origine. Pour cela, on choisit 2 pics successifs sur le spectre auxquels on attribue arbitrairement une charge de différence. On lit pour chaque pic la valeur apparente de m/e (m_1 et m_2 et $m_2 > m_1$). **Plus la molécule est chargée, plus elle apparaît à une valeur de m/e faible.** En mode positif, les 2 équations sont alors les suivantes:

$$\begin{aligned}n \cdot m_2 &= [M + (n \cdot 1,0073)] \\(n+1) \cdot m_1 &= [M + (n+1) \cdot 1,0073]\end{aligned}$$

avec masse atomique de l'hydrogène = 1,0073 et $m_2 > m_1$

Pour améliorer la précision de la mesure on peut recommencer le calcul avec une autre paire de pics. Les logiciels d'exploitation de spectromètre de masse par Electrospray font ce type de calcul pour tous les couples de combinaisons de pics.

Pour ceux que cela intéresse, entraînez vous à faire cette série de calculs avec votre tableur.

¹⁰ BOURCIER & col., Spectrométrie de masse : applications des nouvelles méthodes d'ionisation aux composés d'intérêt biologique, Spectra Analyse, 178, Mai juin, 1994, p29-39.

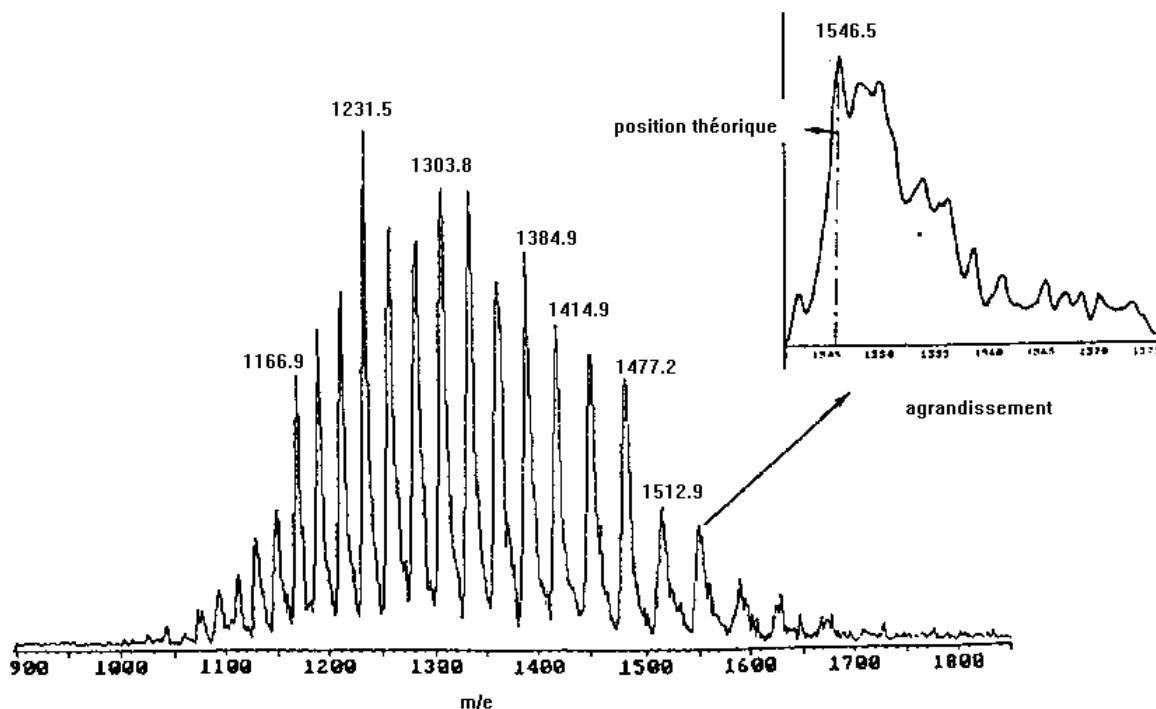
¹¹ F. et A. ROUESSAC, Analyse chimique - Méthodes et techniques instrumentales modernes, 3^{ème} éd. , Masson, Paris 1997 ou 4^{ème} Dunod, Paris 1998, p 274.

Interprétation de spectres de masse

a) Spectre 39

Ce spectre¹² est celui de l'albumine humaine "recombinante" analysée par couplage Chromatographie Liquide / Spectrométrie de Masse (LC/MS) avec introduction par électro-pulvérisation (Electrospray) en mode positif.

- Calculer la masse de cette protéine à l'aide de 2 pics.



Spectre 39

Le cadre représente un agrandissement du pic dont le sommet est repéré à 1546,5. Cet agrandissement montre la difficulté de repérage du sommet du massif et donc la possibilité d'erreur de mesure. La pureté devient un paramètre essentiel pour une bonne précision.

b) Spectre 40

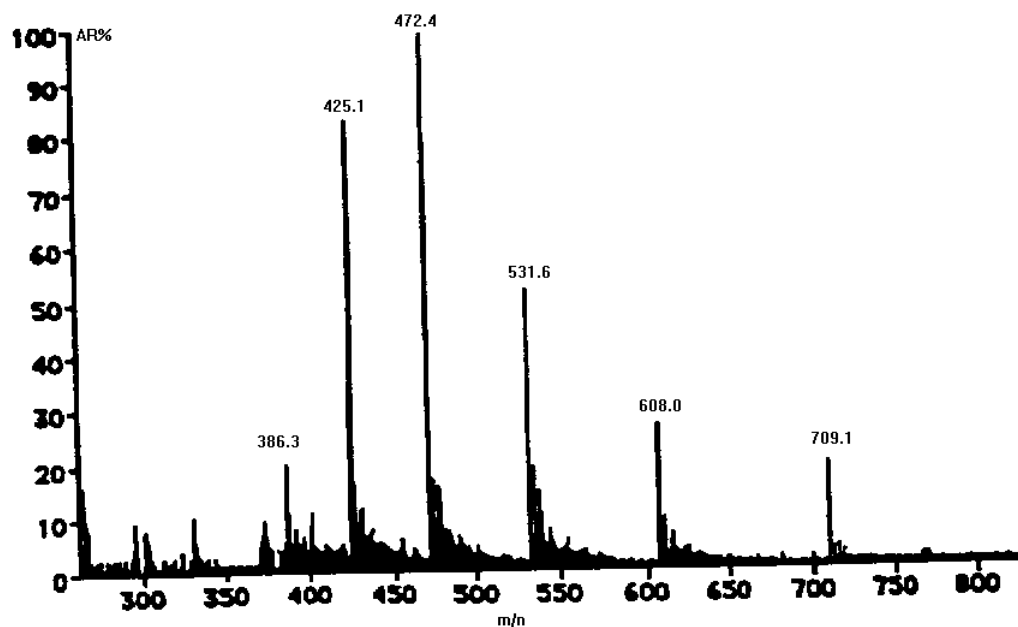
Ce spectre est celui d'un oligonucléotide synthétique analysé par couplage Chromatographie liquide / spectrométrie de masse (LC/MS) avec introduction par électro-pulvérisation (Electrospray) **en mode ions négatifs**.

Attention, les équations ne sont pas les mêmes !

¹² J. of Mass Spectrometry, 1996

Interprétation de spectres de masse

- Proposer le couple d'équations à utiliser
- Calculer la masse de cette molécule à l'aide de 2 pics adjacents.



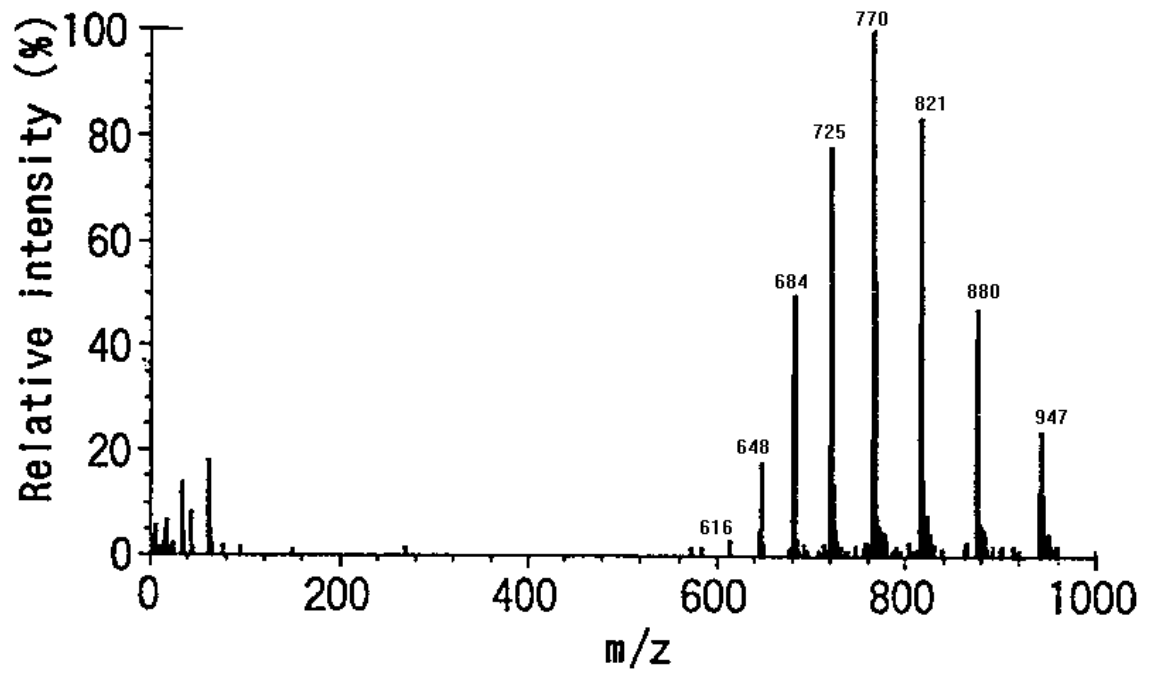
Spectre 40

c) Exercice extrait du sujet d'examen de Septembre 1997

Le spectre suivant est celui du cytochrome analysée par couplage Chromatographie liquide / spectrométrie de masse (LC/MS) avec introduction par électro-pulvérisation (Electrospray) **en mode positif**.

Calculer la masse de cette molécule.

Interprétation de spectres de masse



Spectre 41

J. CALCULS SUR LE FILTRE A SECTEUR MAGNETIQUE, CHANGEMENT D'UNITES.

1. Rappels de physique nécessaires pour la résolution de l'exercice.

a) Rôle de la source

Le rôle de la source d'un spectromètre de masse est de créer des ions puis de les éjecter en les accélérant vers l'analyseur.



Si M (de masse m et de charge $q = n.e$) est placé dans un champ électrique de tension V_0 , l'ion sera accéléré jusqu'à obtenir une vitesse u en sortie de ce champ électrique.

$$\text{Energie cinétique} = \frac{1}{2}m.u^2 = q.V_0$$

b) Rôle du système analyseur

Après avoir produit les ions, il faut les séparer en fonction de leur masse apparente, pour les recueillir et convertir le signal en courant électrique. En synchronisant les données recueillies et les paramètres appliqués à l'analyseur, on obtient l'enregistrement d'un spectre de masse : Abondance = f(masse / charge) .

Le secteur magnétique n'est pas le plus fréquent mais il permet d'expliquer très simplement le mécanisme de séparation des ions.

Le même ion qu'au paragraphe précédant, soumis à l'action d'un champ magnétique B perpendiculaire à la trajectoire des ions, décrit un cercle de rayon $r = \frac{m}{q} \cdot \frac{u}{B}$

u est la vitesse à l'entrée du champ magnétique B.

$$\text{Nous avons vu que } \frac{1}{2}m.u^2 = q.V_0 \text{ donc } u = \sqrt{\frac{2.q.V_0}{m}} \text{ d'où : } r = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2.m.V_0}{q}}$$

Voir aussi le Rouessac page 266 à 268.

Dans cette formule, tous les paramètres sont exprimés en unités du système international. A savoir : r en mètre(m), m en kg, V_0 en volt (V), q en coulomb (C), B en tesla (T).

Interprétation de spectres de masse

2. Modifiez la formule pour utiliser :

(1) *la masse m exprimée en unité de masse atomique u avec:*

$1u = 1/12$ de la masse réelle de l'atome de carbone.
 $6,02 \cdot 10^{23}$ atomes de C pèsent $0,01200\text{kg}$

(2) *la masse m exprimée en unité de masse atomique u et la charge q exprimée en nombre n de charges élémentaires de l'électron avec:*

$q = n \cdot e$ et $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C

(3) *la masse m exprimée en unité de masse atomique u , la charge q exprimée en nombre n de charges et B exprimé en gauss avec:*

$1 \text{ gauss} = 10^{-4}$ T

3. On utilise un spectromètre de masse dont $r = 30\text{cm}$ et $V = 10850$ volts

Calculez le champ magnétique en gauss pour recueillir sur le détecteur les ions CH_4^+ puis O_2^{2+} .

K. RESOLUTION

La résolution (ou pouvoir de résolution) d'un appareil de SM est le rapport $m/\Delta m$ où m et $(m+\Delta m)$ sont des masses de pics voisins. En général, l'intensité de la vallée entre les pics voisins est donnée, par exemple 10% ou 50%.

Calculez la résolution **Res** nécessaire pour séparer les couples d'ions suivants:

- CO_2^+ N_2O^+ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$
- ${}^3_2\text{He}^+$ et ${}^3_1\text{H}^+$

On donne les masses molaires suivantes :

$\text{C} = 12,00000$ $\text{N} = 14,00307$ $\text{O} = 15,99491$ ${}^3\text{He} = 3,01603$ ${}^1\text{H} = 1,00782$ ${}^3\text{H} = 3,01605$

Interprétation de spectres de masse

V. CORRIGES

A. COMPOSES SIMPLES

Dans cette série d'exercices, les molécules présentent très peu de fragments. On est donc obligé de tous les utiliser pour arriver à la formule développée, même si l'abondance relative est faible.

a) Spectre 4

Pic de base à $m/e = 18$

Pic moléculaire à $m/e = 18$

Il s'agit du spectre de l'eau H_2O .

- [18] est ion moléculaire,
- [17] représente l'ion OH^+ et non pas OH^- car, en spectrométrie de masse on s'arrange généralement pour ne détecter que les ions positifs.
- [16] représente l'ion O^+ .

Il devrait y avoir :

- un pic [19] composé de $H_2^{17}O$ ou de $^1H^2H^{16}O$ (HDO)
 - un pic [20] composé de $H_2^{18}O$ ou de D_2O ou de $^1H^2H^{17}O$ (HD ^{17}O)...
- mais ils sont en trop faible quantité pour être décelés.

b) Spectre 5

Pic de base à $m/e = 31$

Pic moléculaire à $m/e = 32$

Le spectre présente un pic de faible intensité à la masse $m/e=33$, probablement du aux isotopes (cf. Utilisation des massifs isotopiques page 4).

La molécule a donc une masse moléculaire de 32.

A la masse $m/e=15$ on détecte un fragment caractéristique: le groupement méthyle CH_3^+ .

$32 - 15 = 17 \Rightarrow OH$

Il s'agit du spectre du méthanol CH_3OH .

- [31] est l'ion correspondant à la perte de 1 atome d'hydrogène : CH_3O^+ , ou CH_2OH^+ .
- [29] correspond au fragment ayant perdu 3 hydrogènes HCO^+ .
- [28] correspond au fragment ayant perdu 4 hydrogènes CO^+ .
- [14] correspond au fragment CH_2^+ . Mais peut-être aussi à CO^{2+} .

Interprétation de spectres de masse

c) Spectre 6

Pic de base à $m/e = 44$

Pic moléculaire à $m/e = 44 \rightarrow M=44$

Le spectre présente 2 pics au-delà de la masse $m/e=44$, à la masse 45 et 46. Ces 2 fragments correspondent au massif isotopique. Le fragment $[45]^+$ (M+1) a une abondance relative de 1,2% par rapport au pic moléculaire M. Le fragment $[46]^+$ (M+2) a une abondance relative de 0,4% par rapport au pic moléculaire M. Vous verrez l'utilisation de ces valeurs lors de la prochaine série d'exercices.

La molécule a donc une masse moléculaire de 44.

- A la masse $m/e=12$ on détecte un fragment caractéristique de C^+ .
- Mathématiquement, $44-12=32$ Cette valeur nous fait penser à 2 atomes d'oxygène. Ce qui ne veut pas dire qu'il y ait une élimination directe de O_2 !
- $[28]^+$ correspond au fragment ayant perdu ($44-28=16$) un atome de O.
- $[16]^+$ correspond au fragment O^+ .
- $[22]^+$ correspond à l'ion moléculaire doublement chargé $m/e= 44/2 = 22$.

Il s'agit du spectre de CO_2 . C'est une molécule très stable qui est capable d'être ionisée 2 fois M^{2+} . Comme vous pouvez le constater, dans le cas de molécule très simple, on peut expliquer l'origine de tous les pics détectés.

d) Spectre 7

Pic de base à $m/e = 27$

28 est N_2 , CO ou C_2H_4 . Pour avoir M-1 il faut pouvoir perdre 1H.

Hypothèse 1: le pic moléculaire à $m/e = 28 \rightarrow M=28$

$H_2C=CH_2$ l'éthène comporte une double liaison ce qui stabilise la molécule. Le spectre de masse devrait présenter un pic moléculaire important $\gg 1,6\%$.

Hypothèse 2: le pic moléculaire à $m/e = 27 \rightarrow M=27$ et le pic à $m/e = 28$ est un pic isotopique. Dans ce cas (masse moléculaire impaire) la molécule contient un atome d'azote.

Le pic d'abondance relative la plus importante après le pic de base correspond à un fragment relativement probable à la masse M-1 \rightarrow perte d'un H sous forme de fragment neutre.

27 (PM) -12(fragment important) = 15 \rightarrow perte d'un NH ou CH_3 mais ce fragment est absent du spectre. De toute façon, une molécule de type " C_2H_3 " n'existe pas.

On voit un fragment à $m/e=13 \rightarrow CH^+$.

$[14]^+$ peut être CH_2^+ mais aussi N^+ . Evidemment, l'azote étant très électronégatif, il est très difficile de lui arracher un électron pour obtenir N^+ , ce qui correspond à une abondance relative très faible.

$C=12$ $H=1$ $N=14 \rightarrow 12+1+14=27$

Interprétation de spectres de masse

Il s'agit du spectre de l'acide cyanhydrique $\text{HC}\equiv\text{N}$.

e) Spectre 8

Pic de base à $m/e = 26$

Pic moléculaire à $m/e = 26 \rightarrow M = 26$

Hypothèse : le pic à $m/e = 27$ est très probablement un pic isotopique.

25 : pic d'abondance relative la plus importante après le pic de base correspond à un fragment relativement probable à la masse $M-1 \rightarrow$ perte d'un H.

24 : $M-2$ perte de 2H.

Le spectre présente aussi un fragment à $m/e=13 \rightarrow \text{CH}^+$. On remarque que $m/e = 13$ correspond à $13/1$ ou à $26/2$. Ce fragment peut provenir de 2 origines : cassure en 2 parties symétriques et double ionisation de l'ion moléculaire.

Il s'agit du spectre de $\text{HC}\equiv\text{CH}$, l'acétylène.

f) Spectre 9

Pic de base à $m/e = 29$

Pic moléculaire à $m/e = 30 \rightarrow M=30$

Hypothèse : le pic à $m/e=31$ est très probablement un pic isotopique.

Est-ce $\text{CH}_3\text{-CH}_3$? Le fragment CH_3^+ ($m/e = 15$) devrait être visible or il est totalement absent. La molécule n'est pas l'éthane.

Le pic d'abondance relative la plus importante correspond à un fragment relativement probable à la masse $M-1 \rightarrow$ perte d'un H sous forme de fragment neutre. Ensuite, $M-2$ perte de 2H sous forme de fragment neutre ou moléculaire.

Le spectre présente aussi un fragment à $m/e=12 \rightarrow \text{C}^+$, $m/e=13 \rightarrow \text{CH}^+$, $m/e=14 \rightarrow \text{CH}_2^+$. ou N^+ (peu vraisemblable) et $m/e=16 \rightarrow \text{O}^+$. La molécule contient très probablement de l'oxygène bien que le pic isotopique $M+2$ soit absent (voir corrigé de la 2^{ème} série d'exercices). $30-16=14 \rightarrow \text{CH}_2$.

Il s'agit du spectre de $\text{H}_2\text{C=O}$, le formol ou aldéhyde formique ou méthanal.

g) Spectre 10

Pic de base à $m/e = 15$

Pic moléculaire à $m/e = 34 \rightarrow M=34$

Hypothèse : le pic à $m/e=35$ est très probablement un pic isotopique.

Le pic d'abondance relative la plus importante après le pic de base, correspond à un fragment relativement probable à la masse $M-1 \rightarrow$ perte d'un H sous forme de fragment neutre. Ensuite, $M-2$ perte de 2H.

Interprétation de spectres de masse

Le spectre présente aussi un fragment à $m/e=14 \rightarrow \text{CH}_2^+$ ou N^+ (peu vraisemblable, masse moléculaire paire) et $m/e=16 \rightarrow {}^{13}\text{CH}_3^+$ pic isotopique. La molécule n'est pas symétrique.

$34-15 = 19$ sous forme de fragment neutre. 19 ne peut pas être CH_7 ou NH_5 ou OH_3 . Mais le fragment $[19]^+$ est aussi présent. En fait il s'agit de F^+ . Le fluor est très électronégatif, il est très difficile de lui arracher un électron pour obtenir F^+ , ce qui correspond à une abondance relative très faible mais visible à $m/e=19$.

Il s'agit du spectre de CH_3F , le fluorure de méthyle.

h) Spectre 11

Pic de base à $m/e = 28$

Ce spectre présente un piège. En fait il s'agit du spectre de l'air, il n'y a donc pas de pic moléculaire.

Le pic d'abondance relative la plus importante correspond au gaz le plus présent dans l'air : l'azote sous forme N_2^+ . N_2^{2+} et N^+ sont visibles à $m/e=14$. On peut voir aussi l'oxygène O_2^+ , O_2^{2+} , O^+ à $m/e=16$, ainsi que l'argon Ar^+ à $m/e=44$.

Le spectre présente aussi un fragment à $m/e=18 \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+$.

fragment à $m/e=17 \rightarrow \text{HO}^+$.

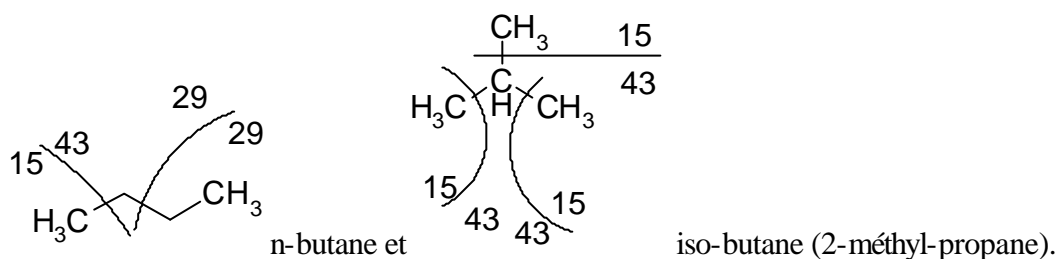
B. ALCANES ET ALCENES

a) Spectre 12

Ce spectre est celui d'un alcane.

Pic de base à $m/e = 43$

Le pic moléculaire est à $m/e = 58$. L'abondance isotopique du fragment à $m/e = 59$ est de 5%. En utilisant les formules vues page 5, on en déduit que ce composé comporte probablement $\frac{100 \times \frac{5}{120}}{1,1} = 3,78 \approx 4$ atomes de C. C'est donc un butane. Est-ce en accord avec la masse molaire ? Formule générale d'un alcane = $C_nH_{2n+2} \rightarrow 4 \times 12 + 10 = 58$. C'est en accord. Il est donc évident que l'indice d'insaturation est nul. Il existe plusieurs butanes selon que la molécule est linéaire ou ramifiée.



29 : La molécule ramifiée ne présente pas facilement un fragment de masse 29. C'est donc le spectre du n-butane.

b) Spectre 13

Le spectre étudié correspond-il à celui d'une molécule saturée ou insaturée ?

Pic de base à $m/e = 43$.

Le pic moléculaire est à $m/e = 170$. Le rapport $(M+1)/M$ n'est pas utilisable car l'AR du pic moléculaire est trop faible.

Recherche d'une éventuelle insaturation. $C_nH_{2n+2} \rightarrow n \times 12 + (2n + 2) \times 1 = 170$

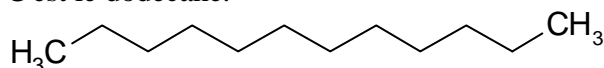
$$12n + 2n = 170 - 2$$

$14n = 168 \rightarrow n = 168 / 14 = 12,0$. On est donc en présence du spectre d'un alcane.

Comme indiqué en page 17, le spectre présente un maximum d'intensité pour les massifs en C_3 et C_4 correspondants aux ions $C_3H_7^+$ (43) et $C_4H_9^+$ (57) puis les pics décroissent de façon régulière. Le pic moléculaire est visible: 6%. A $m/e = M-15$, on recherche un fragment correspondant à la perte d'un méthyle. Ce pic est invisible (abondance relative trop faible ?). A partir de ce fragment, on recherche les massifs espacés de 14 unités. Ils sont tous présents jusqu'à $m/e = 29$. Cet alcane est donc linéaire, bien que le pic à $M-15$ soit absent.

Interprétation de spectres de masse

C'est le dodécane.



c) Spectre 14

Le spectre étudié correspond-il à celui d'une molécule saturée ou insaturée ?

Pic de base à $m/e = 57$.

Le pic moléculaire est à $m/e = 128$.

Recherche d'une éventuelle insaturation. $C_nH_{2n+2} \rightarrow n \times 12 + (2n + 2) \times 1 = 128$

$$12n + 2n = 128 - 2$$

$14n = 128 \rightarrow n = 126 / 14 = 9,0$. On est donc en présence du spectre d'un alcane.

Dans ce cas, il est difficile d'estimer le nombre de carbone par l'abondance relative du pic en M et en M+1, car celle de M est très faible (0,7%). En normalisant à 100% on ferait une erreur très importante sur la valeur de M+1 dont la valeur n'est connue qu'avec une précision de l'ordre de 0,1%.

En observant le spectre, on voit que le fragment correspondant à une chaîne de 6 atomes de C est quasi absent ($m/e = 85 : 0,4\%$), comparé à C_5 et C_7 . C'est dû au fait que la probabilité de fragmenter la molécule en un ion de cette structure sans réarrangement est très faible.

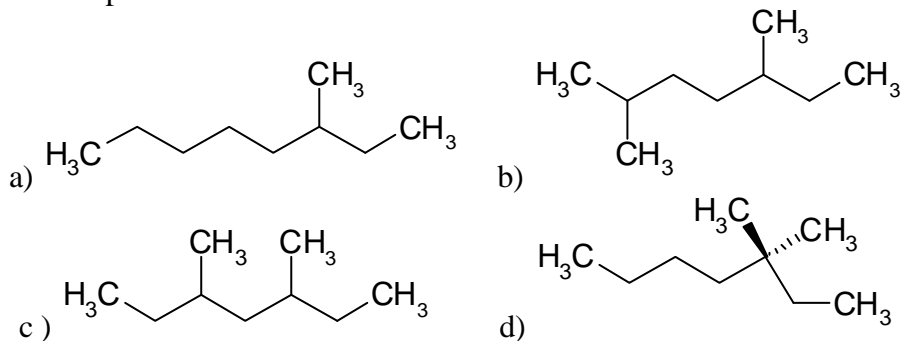
Si la molécule était linéaire, cette fragmentation serait possible.

Règle de fragmentation n°2 : l'intensité relative du pic de l'ion moléculaire est plus forte pour les composés à chaîne linéaire que pour les composés ramifiés.

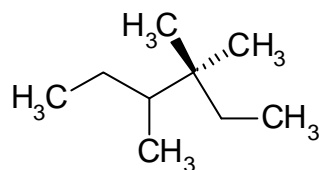
Règle de fragmentation n°3 : le clivage est favorisé au niveau d'atomes de carbone substitués par des groupes alkyles.

Récapitulons : la molécule est un alcane comportant 9 atomes de C et ne présentant pas de fragment en 6 C.

La molécule pourrait être une des suivantes:



Interprétation de spectres de masse

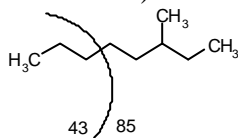


et e)

Le pic de base est à 57 et non 43. Ce qui signifie que la fragment en C₃ est difficilement formé par une cassure simple.

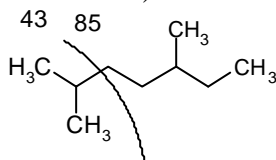
Reprenons chaque isomère.

Molécule a)



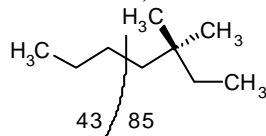
Elle présente une coupure possible de 6C, mais celle-ci est peu probable, car d'après la règle n°3 elle devrait présenter une coupure au niveau de la substitution avec un fragment principal en 4C ou/et 5C.

Molécule b)



Elle présente une coupure très probable de 6C, car d'après la règle n°3 elle devrait présenter une coupure au niveau des substitutions. Donc elle ne convient pas.

Molécule d)



Elle présente une coupure possible de 6C, mais celle-ci est peu probable, car d'après la règle n°3 elle devrait présenter une coupure au niveau de la substitution avec un fragment principal en 4C ou/et 5C.

Il est difficile de choisir entre c) et e), il s'agit en fait de la molécule c):

le 3,5-diméthylheptane.

Dans la bibliothèque NIST, les molécules a) b) et c) d'une part et d) et e) d'autre part ont des spectres de masse semblables.

d) Spectre 15

Pic de base à $m/e = 43$.

Le pic moléculaire est absent à $m/e = 128$.

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow n \times 12 + (2n + 2) \times 1 = 128$$

$$12n + 2n = 128 - 2$$

$$14n = 128 \rightarrow n = 126 / 14 = 9,0.$$

Interprétation de spectres de masse

L'énoncé présente aussi les abondances des pics à M+1 et M+2 obtenus en ionisation douce. A l'aide du tableau présenté page 31, on lit dans la série des valeurs de 128 à 129:

a) C ₈ H ₁₈ N	9.31	0.39
b) C ₈ H ₂ NO	9.10	0.57
c) C ₈ H ₄ N ₂	9.47	0.40
d) C ₉ H ₂₀	10.05	0.45
e) C ₉ H ₄ O	9.83	0.63
f) C ₉ H ₆ N	10.20	0.47
g) C ₁₀ H ₈	10.93	0.54

Toutes les compositions qui sont présentées sont uniquement calculées et ne correspondent pas à des structures réelles chimiquement stables. Par exemple C₁₀H₈ comporte un trop grand nombre d'insaturations pour être une molécule de chimie organique. D'autre part on a vu que les molécules qui ont une masse paire ne comportent pas d'azote ou bien un nombre pair d'azote: a) b) et f) ne peuvent exister. La valeur 10,01 est plus proche de 10,05 que de 9,47 ou 9,83. De plus 0,47 est proche de 0,45.

La formule brute est donc très probablement C₉H₂₀.

Le premier fragment visible dans les hautes masses est à m/e = 99.

128 - 99 = 29 → M-29 correspond à la perte de CH₃CH₂•.

128 - 71 = 57 → M-57 correspond à la perte de C₄H₉•.

En observant le spectre, on voit que le fragment correspondant à une chaîne de 6 atomes de C est absent (m/e = 85), comparé à C₅ (m/e = 71) et C₇ (m/e = 99). C'est dû au fait que la probabilité de fragmenter la molécule en un ion de cette structure est très faible.

Si la molécule était linéaire, cette fragmentation serait possible. Dans le bibliothèque de spectres de masse NIST¹³, une recherche correspondant à une formule brute C₉H₂₀ présente 28 isomères de nonane.

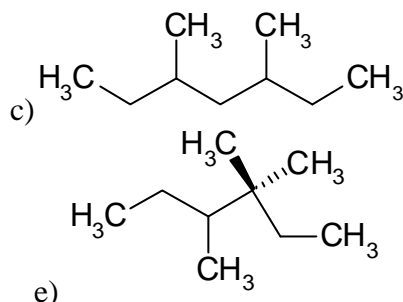
Règle de fragmentation n°2 : l'intensité relative du pic de l'ion moléculaire est plus forte pour les composés à chaîne linéaire que pour les composés ramifiés.

Règle de fragmentation n°3 : le clivage est favorisé au niveau d'atomes de carbone substitués par des groupes alkyles.

Récapitulons : la molécule est un alcane comportant 9 atomes de C et ne présentant pas de fragment de 6 C. En reprenant le même raisonnement que pour le Spectre 14, il nous reste les mêmes structures c) et e).

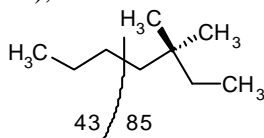
¹³ <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

Interprétation de spectres de masse



Le spectre de la molécule c) est le Spectre 14. Il ne reste que la molécule e) qui ne peut pas donner un pic de base à 43. Or le pic de base est à 43, ce qui signifie que la fragment en C_3 se forme facilement par une cassure simple.

Il s'agit en fait du 3,3-diméthylheptane (d). On devrait voir un fragment à $m/e=85$ (6 carbones), mais il est totalement absent.



e) Spectre 16

Pic de base à $m/e = 41$

Ce spectre est celui d'un alcène, comme indiqué dans le titre de la série d'exercices.

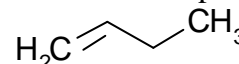
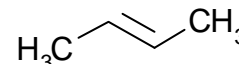
Le pic moléculaire est à $m/e = 56$. L'abondance isotopique du fragment à $m/e = 57$ n'est pas exploitable car il peut provenir aussi des isotopes naturels des fragments 54 et 55. (En fait, ces fragments sont très faibles si les halogènes sont absents sauf si la molécule contient beaucoup d'atomes d'oxygène.)

Remarquez que les massifs de pics ne sont plus centrés sur 29, 43 et 57 comme pour une chaîne saturée mais sur 27, 41 et 56.

La formule générale d'un alcène est $C_nH_{2n} \rightarrow n \times 12 + 2.n \times 1 = 56$

$$12n + 2n = 56$$

$14n = 56 \rightarrow n = 56 / 14 = 4,0$. On est donc en présence du spectre d'un alcène en C_4 . Il

existe 2 sortes de butène: le 1-butène  et le 2-butène . Il n'est pas possible de fragmenter la molécule au niveau de la double liaison, sans créer des fragments complexes de réarrangement. Avec le 2-butène il est très peu probable d'obtenir un fragment en C_2 . Il s'agit en fait du 1-butène.

Comparaison avec le Spectre 12 :

Ils ont une allure similaire. Les massifs sont centrés sur 56, 41 et 28-27 au lieu de 58, 43 et 29.

Interprétation de spectres de masse

f) Spectre 17

Pic de base à $m/e = 41$

Ce spectre est celui d'un alcène. Mais n'a-t-il qu'une seule insaturation ?

Le pic moléculaire est à $m/e = 224$. L'abondance isotopique du fragment à $m/e = 225$ n'est pas exploitable car invisible.

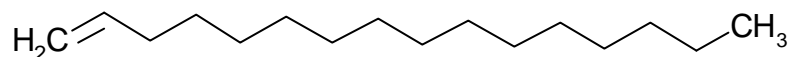
La formule générale d'un alcène est $C_nH_{2n} \rightarrow n \times 12 + 2.n \times 1 = 224$

$$12n + 2n = 224$$

$14n = 224 \rightarrow n = 224 / 14 = 16,0$. On est donc en présence du spectre d'un mono alcène en C_{16} . Il existe un grand nombre de position possible pour la double liaison. La règle de fragmentation n°5 précise que les doubles liaisons favorisent le clivage de la liaison C-C située en β par rapport à la double liaison. $R-HC=CH_{\alpha}-C_{\beta}-C-$

L'intensité des pics passe par un maximum en $C_3 - C_4$ puis décroît régulièrement (ce qui est toujours vrai en présence de longue chaîne carbonée).

Il s'agit du 1-hexadécène.



Remarquez la présence du pic moléculaire du fait de la stabilisation de la double liaison. (règle n°4).

C. AMAS ISOTOPIQUES, CAS DU CHLORE ET DU BROME.

a) Spectre 18

L'énoncé indique qu'il agit d'une molécule halogénée. L'amas isotopique (massif de 2 pics séparés de 2 unités de masse) correspond dans son allure à celui d'un composé chloré (100% - 33%).

Le pic de base est à $m/e = 36$.

Le pic moléculaire est aussi à $m/e = 36$. $M+2$ est alors à $m/e = 38$.

Il agit du spectre de masse de l'acide chlorhydrique HCl.

Le pic de base correspond à la molécule $[H^{35}Cl]^+$ dont un seul électron a été arraché $M^{+\bullet}$.

Le pic à $m/e = 35$ correspond à l'ion $^{35}Cl^+$. L'atome de chlore a tendance à accepter les électrons pour donner Cl. En spectrométrie de masse, le plus souvent, on s'arrange pour ne détecter que les ions positifs, donc ici Cl^+ .

Le pic à $m/e = 37$ correspond à l'ion $^{37}Cl^+$.

Le pic à $m/e = 38$ correspond à la molécule $[H^{37}Cl]^+$ dont un seul électron a été arraché.

b) Spectre 19

L'énoncé indique qu'il agit d'une molécule halogénée. L'amas isotopique (massif de 2 pics séparés de 2 unités de masse) correspond dans son allure à celui d'un composé bromé (100% - 98%).

Le pic de base est à $m/e = 94$.

Le pic moléculaire est aussi à $m/e = 94$. $M+2$ est alors à $m/e = 96$.

Sachant que le brome a une masse de 79.

$94 - 79 = 15$ caractéristique de CH_3 .

Le fragment à $m/e = 15$ est présent.

Les fragments à $m/e = 79$ et 81 représentent Br^+ . (et non pas Br^-).

Il s'agit du bromure de méthyle CH_3Br .

c) Spectre 20

L'amas isotopique (massif de 2 pics séparés de 2 unités de masse) correspond dans son allure à celui d'un composé bromé (100% - 98%). Les pics à $m/e = 135$ et 136 ainsi que $m/e = 149$ et 151 présentent une allure caractéristique de fragments bromés.

Le pic de base est à $m/e = 57$.

Le pic moléculaire est aussi à $m/e = 248$. $M+2$ est alors à $m/e = 250$.

Sachant que le brome a une masse de 79.

$$248 - 79 = 169$$

$$248 - 149 = 99$$

$$248 - 135 = 113$$

Les fragments à $m/e = 29, 43, 57, 71, 85$ et 99 dont l'enveloppe représente une courbe en cloche, sont caractéristiques d'une chaîne carbonée saturée.

Interprétation de spectres de masse

$[85]^+$ représente $C_6H_{13}^+$. La molécule comporte donc une chaîne carbonée d'au moins 6 atomes de C avec un atome de Br.

Le fragment à $m/e = 135$ est probablement une chaîne avec un atome de Br :

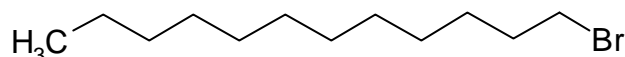
$$135 - 79 = 56$$

calcul de la longueur de chaîne en $-CH_2-$: $56 / 14 = 4$

$m/e = 135$ correspond à $C_4H_8Br^+$.

$m/e = 149$ correspond à $C_5H_{10}Br^+$.

Il est difficile d'extraire plus d'information de ce spectre. Il s'agit en fait du spectre du 1-bromododécane.



d) Spectre 21

L'énoncé indique qu'il agit d'une molécule halogénée. L'amas isotopique (massif de 2 pics séparés de 2 unités de masse) visible en $m/e = 61$ et 63 correspond dans son allure à celui d'un fragment mono chloré (100% - 33%).

Le pic de base est à $m/e = 61$.

Hypothèse 1: le pic moléculaire est à $m/e = 98$. $M+2$ est alors à $m/e = 100$.

Le rapport d'intensité entre 98 et 100 n'est pas de 3 comme pour un composé mono-chloré.

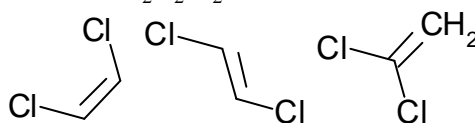
$96 - 61 = 35$ perte d'un atome de chlore. Or le fragment résultant en comporte encore un autre.

Hypothèse 2: le pic moléculaire comportant 2 atomes de chlore est à $m/e = 96$. $M+2$ est alors à $m/e = 98$ et $M+4$ à 100.

$$M = 96$$

$$96 - 70 = 26 \rightarrow C_2H_2$$

La formule brute est probablement $C_2H_2Cl_2$.



A notre niveau, on ne peut pas dire si les 2 atomes de chlore sont sur le même carbone.

e) Spectre 22

L'énoncé indique qu'il agit d'une molécule halogénée. L'amas isotopique (massif de 2 pics séparés de 2 unités de masse) visible en $m/e = 93$ et 95 correspond dans son allure à celui d'un composé bromé (100% - 98% en théorie).

Le pic de base est à $m/e = 93$.

Hypothèse 1: le pic moléculaire est à $m/e = 174$. $M+2$ est alors à $m/e = 176$.

Interprétation de spectres de masse

Le rapport d'intensité entre 174 et 176 n'est pas de 0,98 comme pour un composé mono-bromé.

$174 - 93 = 81$ perte d'un atome de brome. Or le fragment résultant en comporte encore un autre atome de brome (d'après l'allure du spectre).

Hypothèse 2: le pic moléculaire comportant 2 atomes de brome est à $m/e = 172$. $M+2$ est alors à $m/e = 174$ et $M+4$ à 176. (Voir cours page 12 et figures sur SPM4).

$$M = 172.$$

$172 - (2 \times 79) = 14 \rightarrow \text{CH}_2$ Les fragments à $m/e = 12, 13$ et 14 correspondent respectivement à C^+ , CH^+ et CH_2^+

Nous sommes en présence du spectre de masse de la molécule : CH_2Br_2 .

D. APPLICATION DE LA REGLE DE L'AZOTE

f) Spectre 23

L'énoncé indique qu'il agit d'une molécule azotée. D'après le règle de l'azote (voir page 8), il y a inversion de la parité des fragments selon qu'ils contiennent ou non un nombre impair d'atome d'azote.

Pic de base en $m/e = 58$ (fragment pair comportant un nombre impair d'azote).

Pic moléculaire en $m/e = 73$ (pic moléculaire impair comportant un nombre impair d'azote).

Tous les principaux fragments sont pairs, ils comportent donc de l'azote (ou bien sont dus à des réarrangements).

(1) Utilisation de la table des fragments neutres les plus courants

$73 - 58 = 15 \rightarrow M-15 \rightarrow M-CH_3$.

$73 - 44 = 29 \rightarrow M-29 \rightarrow M-CH_3CH_2$ ou $M-CHO$

$73 - 30 = 43 \rightarrow M-43 \rightarrow M-CH_3CH_2CH_2$ ou $M-CH_3CO$ ou $M-HCNO$ mais la molécule ne comporte pas 2N (nombre pair d'azote).

(2) Utilisation de la table des ions les plus courants

$30 \rightarrow CH_2NH_2$ ou NO

$44 \rightarrow CH_2CHO+H$ ou CH_3CHNH_2 ou CO_2 ou NH_2CO ou $(CH_3)_3N$

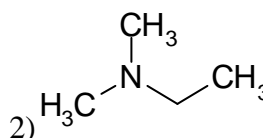
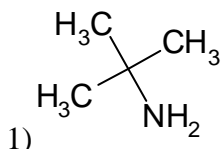
$58 \rightarrow CH_3COCH_2+H$ ou $CH_3CH_2CHNH_2$ ou $(CH_3)_2NCH_2$ ou $C_2H_5NHCH_2$

La règle de fragmentation n°9 indique que lorsqu'il y a un hétéroatome (O, N, S) les liaisons C-C situées en α de l'hétéroatome sont facilement clivables, la charge tendant à rester sur le fragment contenant l'hétéroatome.

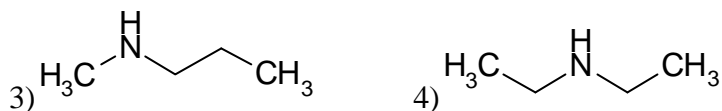
D'après les fragments 44 et 58, $[30]^+$ ne peut pas être NO , c'est donc CH_2NH_2 .

D'après l'ensemble des fragments, la molécule ne comporte pas de $C=O$. 29 (CHO trop faible), 43 quasiment inexistant...

La molécule comporte CH_3CHNH_2 ou $(CH_3)_3N$ dont les structures sont plusieurs fois proposées dans la table des principaux fragments. Pour que la masse molaire soit de 73 il faut que la formule brute soit $C_4H_{11}N$.



Interprétation de spectres de masse



Il est difficile de trancher. La tert-butylamine (1) ne permet pas de donner facilement des fragments autres que M-15.

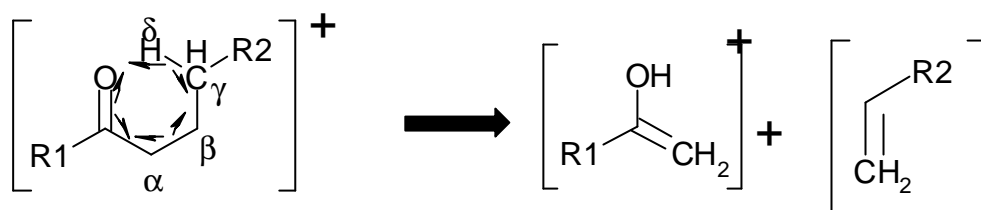
En fait il s'agit du spectre de la diéthylamine (4).

E. REARRANGEMENT DE MCLAFFERTY

a) Exercice 1

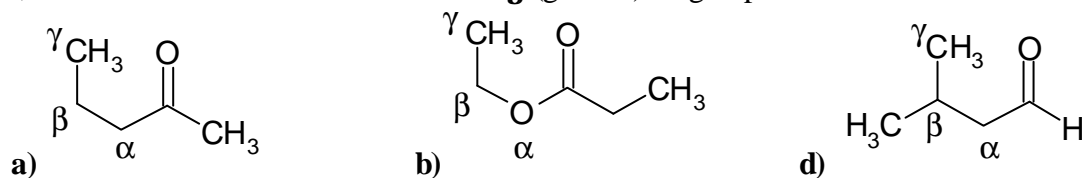
- Quelles sont les molécules pour lesquelles on devrait voir un pic correspondant au réarrangement de McLafferty (RML) ?

Le réarrangement de type RML est un transfert à six centres avec migration d'un atome de H. Pour que ce type de réarrangement puisse se produire, il faut un H sur un atome (C, N, O...) en γ (gamma) d'un groupement $>C=O$ ou $>C=C<$.

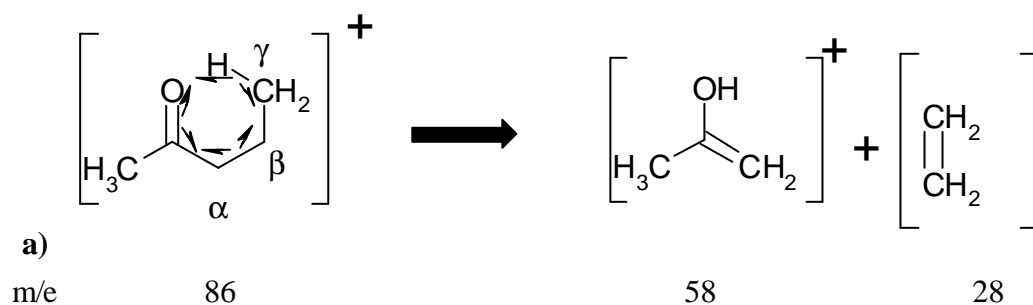


Après cassure, la charge peut aussi être portée sur l'autre fragment. Suivant l'électro-négativité des 2 fragments, ils peuvent être tous les 2 visibles sur le spectre avec des intensités relatives similaires ou très différentes.

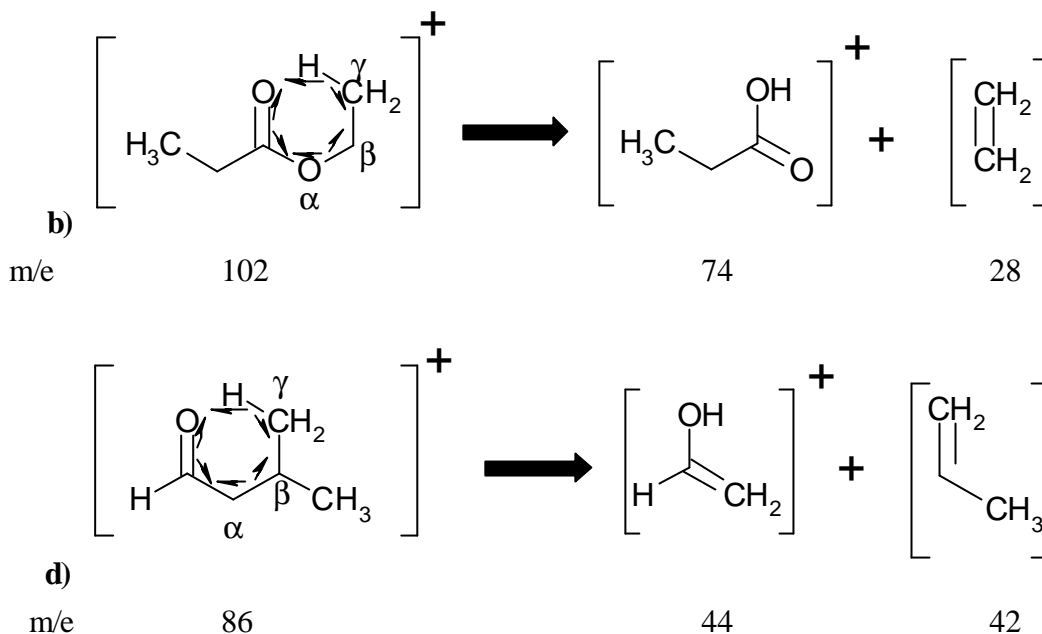
Ces molécules ne comportent pas toutes un groupement $>C=O$. La molécule **c** est un éther. **a**, **b** et **d** ont toutes un H sur le l'atome en γ (gamma) du groupement $>C=O$.



A priori, seules ces 3 molécules sont susceptibles de se fragmenter avec un RML, mais pas la molécule **c**.



Interprétation de spectres de masse



(1) Spectre 24

Le fragment le plus lourd du Spectre 24 a une valeur de m/e de 102. Ce spectre correspond probablement à la molécule **b**.

Confirmons en recherchant d'autres fragments.

57 → M-45 correspondant à la perte de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$. De plus le fragment de 45 est visible sur le spectre.

29 → M-73 correspond à CH_3CH_2^+ .

Le fragment à m/e = 74 correspond à un de ceux provenant du RML. Il n'est pas très intense. Ce n'est donc pas une cassure très probable. L'autre fragment qui devrait être neutre (l'éthène) semble céder un H plus facilement (C_2H_3^*) pour donner un fragment à m/e = 75 et non pas 74.

(2) Spectre 25 et Spectre 26

Il reste à attribuer un des 2 spectres à l'une des 2 molécules.

Les fragments les plus lourds du Spectre 25 et du Spectre 26 ont une valeur de m/e de 86. Ces spectres correspondent soit à la molécule **a** soit à la molécule **d**.

La **molécule d** est susceptible de former par un RML des fragments de **masse 44** et 42. Ils sont tous 2 présents dans le Spectre 25 mais en très faible intensité, surtout 44 qui correspond probablement à l'abondance isotopique du pic de 43 plutôt qu'à un pic de réarrangement. Par contre, le fragment en 44 est le pic de base dans le Spectre 26.

Interprétation de spectres de masse

Les règles de fragmentations ne nous aident pas beaucoup. La molécule **d** présente une fonction aldéhyde $\text{HC}=\text{O}$ - qui favorise le clivage de la liaison C-C située en α par rapport à la double liaison, soit à $m/e = 29$ soit à $M-29$ ($86 - 29 = 57$). 57 est présent dans le Spectre 26.

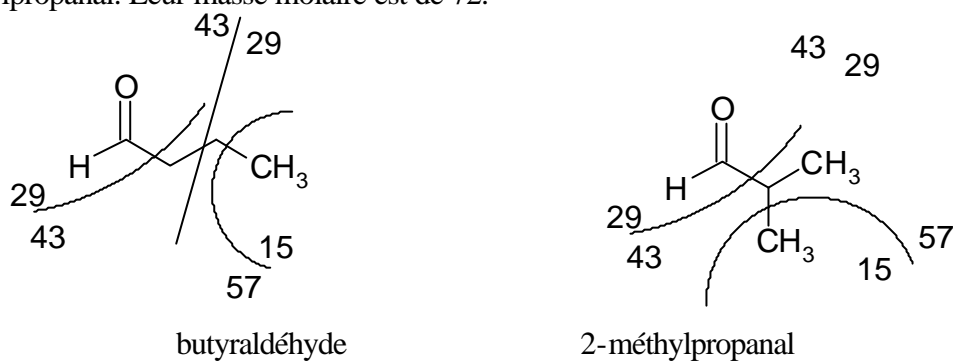
La **molécule d** correspond probablement au Spectre 26.

La **molécule a** présente une fonction méthyl-cétone $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ - qui favorise la formation d'un fragment à $m/e = 43$. Cette molécule est susceptible de former par un RML des fragments de masse 58 et 28. 58 est présent dans les 2 spectres, avec une plus grande abondance dans le Spectre 26. Le pic à 28 est absent dans les 2 spectres. A cause du fragment 43, la **molécule a** correspond probablement au Spectre 25.

b) Exercice 2

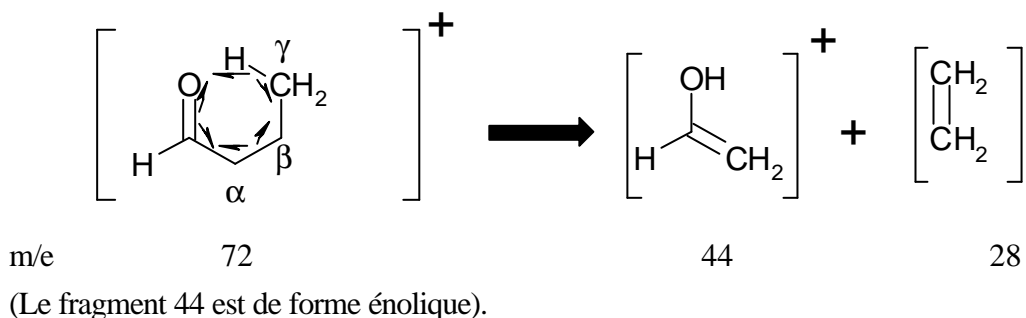
Comment distinguer les spectres de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$?

Les 2 molécules sont des isomères. Il s'agit de 2 aldéhydes, le butanal ou butyraldéhyde et du 2-méthylpropanal. Leur masse molaire est de 72.



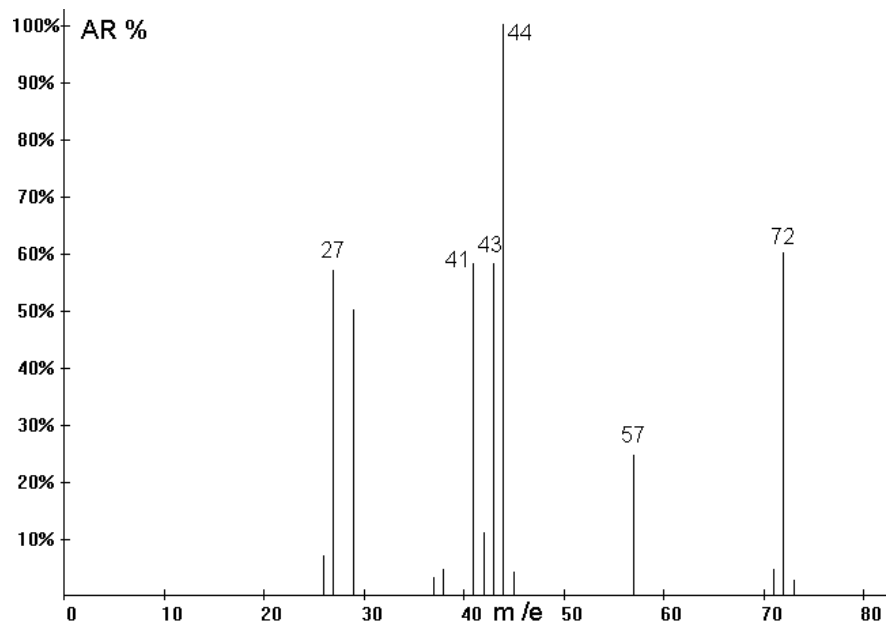
La molécule 2-méthylpropanal ne présente pas de RML car la chaîne carbonée est trop courte (pas de C en γ de la double liaison).

Le spectre du butyraldéhyde doit présenter un fragment non négligeable correspondant au RML.



Interprétation de spectres de masse

Le spectre de l'aldéhyde butyrique (butanal) est présenté ci après:



Spectre 42

F. COMPOSES OXYGENES.

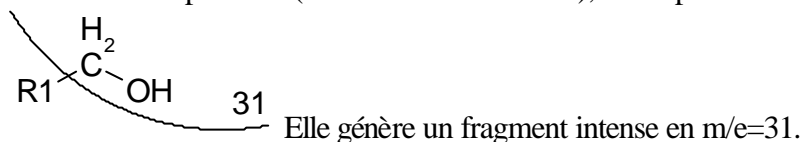
a) Exercice sur les alcools

La règle de fragmentation n°9 nous dit que lorsqu'il y a un hétéroatome (O, N, S) les liaisons C-C situées en α de l'hétéroatome sont facilement clivables, la charge tendant à rester sur le fragment contenant l'hétéroatome.

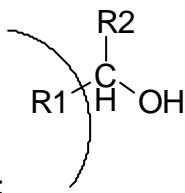
Cette fragmentation est très facile (en terme de probabilité), le pic M^+ est très faible, voire absent. Le pic $[M-1]^+$ correspondant à la perte d'un H en α de -OH, est faible. Cette perte est impossible pour un alcool tertiaire.

La notation utilisée implique $R1 < R2 < R3$ (en masse).

Pour un alcool primaire (-OH en bout de chaîne), la coupure se fait de la manière suivante :



Pour un alcool secondaire, la coupure se fait préférentiellement de la manière suivante

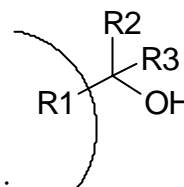


Elle génère un fragment intense (Attention : pas forcément le plus intense ! !):

en $m/e=45$ si $R2=CH_3-$,

en $m/e=59$ si $R2=CH_3CH_2-$.

en $m/e=73$ si $R2=CH_3CH_2CH_2-$.



Pour un alcool tertiaire, la coupure se fait de la manière suivante :

Elle génère un fragment intense :

en $m/e=59$ si $R2$ et $R3=CH_3-$,

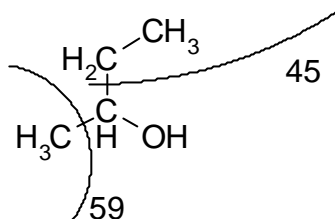
en $m/e=73$ si $R2=CH_3-$ et $R3=CH_3CH_2-$.

en $m/e=87$ si $R2=CH_3-$ et $R3=CH_3CH_2CH_2-$ ou si $R2=CH_3CH_2-$ et $R3=CH_3CH_2-$.

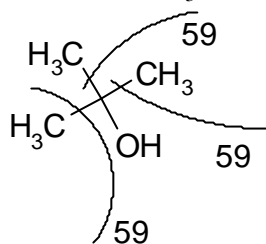
Interprétation de spectres de masse

Alcool primaire molécule b : pic intense à 31 → Spectre 27

Alcool secondaire molécule a : R1 = CH₃- et R2 = CH₃CH₂- . Dans les 2 spectres restants, on a un pic à 59. Si la fragmentation élimine R2, il reste un pic à 45 → Spectre 29



Alcool tertiaire molécule c : R1 = R2 = R3 = CH₃-



Molécule c → Spectre 28

b) Exercice sur la comparaison de 2 spectres de M = 72

(1) Spectre 30

a) En normalisant à 100% l'abondance du fragment de m/e=72, l'abondance du pic m/e=73 est alors de 4,45%. Calculez le nombre d'atomes de carbone de la molécule (elle ne comporte pas d'azote).

A l'aide de la formule donnée:

100(M+1)/M = 1,1x + 0,36t avec x nombre d'atomes de C et t nombre d'atomes de N.

On calcule le nombre d'atomes de C de la molécule. t = 0 donc 100(M+1)/M = 1,1x

$$x = \frac{100 \times 4,45}{100} \times \frac{1}{1,1} \approx 4 \text{ atomes de C dans cette molécule.}$$

b) Expliquez l'origine des pics suivants : m/e = 29, m/e = 43, m/e = 57 et m/e = 72.

Le fragment à m/e = 72 est défini comme étant le pic moléculaire M⁺.

Le fragment à m/e = 57 est [M-15]⁺. Ce qui correspond certainement à la perte d'un groupement CH₃.

Le fragment à m/e = 43 est [M-29]⁺. Ce qui correspond soit à la perte d'un groupement CH₃CH₂[•], soit à la perte d'un groupement CHO[•]. C'est le pic de base, il correspond à la rupture la plus facile à faire.

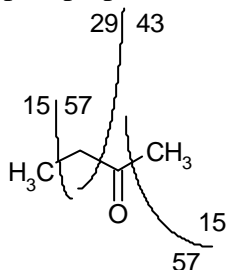
Le fragment à m/e = 29 est [M-43]⁺. Ce qui correspond à la perte de CH₃C=O[•], C₃H₇[•]....Ce dernier est un fragment très fréquent en présence d'une chaîne carbonée.

29 est soit le groupement CH₃CH₂⁺, soit le groupement CHO⁺.

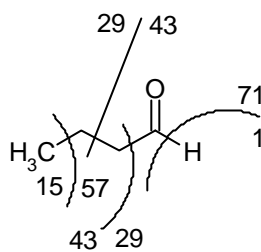
Interprétation de spectres de masse

c) Donnez une formule développée possible pour le composé.

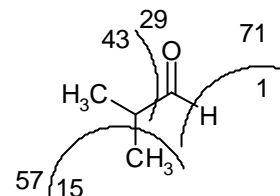
A ce stade de l'étude du spectre, sachant que l'on étudie des spectres de composés oxygénés, on peut proposer les formules développées suivantes:



méthyléthylcétone



butanal : aldéhyde butyrique

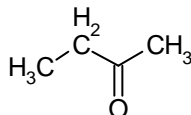


2-méthyl 1-propanal

d) Est-ce la seule formule développée possible ? Si non, pourquoi retenez-vous une formule plutôt qu'une autre ?

Comme vu au paragraphe précédent, il existe au moins 3 structures possibles. Dans le spectre de l'aldéhyde butyrique, le pic de base n'est pas à 43 mais à 44 (suite à un réarrangement de type McLafferty RML, voir le corrigé page 76). Avec les connaissances acquises, il n'était probablement **pas possible de trancher** entre les 2 autres.

En fait, la **molécule** est la méthyléthylcétone et non le 2-méthyl 1-propanal.



méthyléthylcétone

(2) Spectre 31

a) L'abondance du fragment de $m/e=72$ est de 100%, celle du pic $m/e=73$ est de 3,5% et celle à $m/e=74$ est de 0,5%. Calculez le nombre d'atome de carbone de la molécule.

A l'aide de la formule donnée:

$100(M+1)/M = 1,1x + 0,36t$ avec x nombre d'atomes de C et t nombre d'atomes de N (ici $t=0$).

On calcule le nombre d'atomes de C de la molécule. $t = 0$ donc $100(M+1)/M = 1,1x$

$$x = \frac{100 \times 3,5}{100} \times \frac{1}{1,1} \approx 3 \text{ atomes de C dans cette molécule.}$$

b) Expliquez l'origine des pics suivants : $m/e=27$ $m/e=45$ $m/e=55$ et $m/e=72$.

- Le fragment à $m/e = 72$ est défini comme étant le pic moléculaire $M^{+\bullet}$.

Interprétation de spectres de masse

- Le fragment à $m/e = 55$ est $[M-17]^+$. Ce qui correspond certainement à la perte d'un groupement OH.
- Le fragment à $m/e = 45$ est $[M-27]^+$. Ce qui correspond soit à la perte d'un groupement $\text{CH}_2=\text{CH}^\bullet$, soit à la perte d'un groupement $\text{HC}\equiv\text{N}^\bullet$, mais la molécule ne comporte pas d'azote.

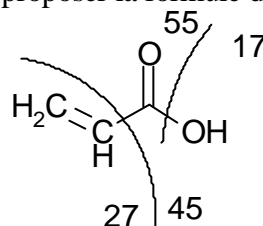
Voici l'explication de 2 carbones sur 3. La molécule porterait une double liaison.

Pour les fragments de masses faibles (<30) il est plus facile de dire ce que c'est que de dire de quoi ils proviennent.

- Le fragment à $m/e = 27$ est $[M-45]^+$. Ce qui correspond à la perte : soit du groupement CH_3CHOH^+ , soit du groupement $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^+$, soit du groupement COOH^+ , soit du groupement $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2^+$. Ce dernier comporte un azote. Seul le groupement carbonyle n'apporte que 1 atome de carbone.

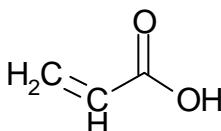
c) Donnez une formule développée possible pour le composé.

A ce stade de l'étude du spectre on peut proposer la formule développée suivante :



d) Est-ce la seule formule développée possible ? Si non, pourquoi retenez-vous une formule plutôt qu'une autre ?

Comme vu au paragraphe précédent, seule la structure de l'acide (acide acrylique) ne présente que 3 atomes de carbone. C'est cette formule que l'on retiendra.



acide acrylique

Pour confirmer notre déduction, on peut utiliser les données de l'énoncé que nous n'avons pas utilisées jusqu'à présent en particulier l'abondance isotopique du fragment de $m/e=74$. Ce pic a une abondance de 0,5%.

D'après le formule en page 5 : $100(M+2)/M = 0,006x^2 + 0,2z$

Interprétation de spectres de masse

x est égal à 3 (atomes de carbone).

$$z = \frac{0,5 - 0,006 \times 3^2}{0,2} = \frac{0,446}{0,2} = 2,23 \approx 2 \text{ atomes d'oxygène.}$$

De plus, l'abondance relative du pic moléculaire montre une certaine stabilité de la molécule. Effectivement la présence de 2 doubles liaisons conjuguées stabilise la molécule.

G. COMPOSES AROMATIQUES.

a) Spectre 32

M : 28%
M+1 : 2,5%
M+2 : 0,18%

Tout d'abord, nous devons normaliser à 100%, l'abondance de chaque pic du massif isotopique.

M : 100%

M + 1 : $2,5 \times 100 / 28 = 8,93\%$

M + 2 : $0,18 \times 100 / 28 = 0,64\%$

En page 42 présentant les massifs isotopiques de la masse 120 on peut lire dans le tableau les valeurs des abondances de M+1 voisines de 8,93%.

On trouve :	M+1	M+2
$C_7H_8N_2$	8,46	0,32
C_8H_8O	8,81	0,54
$C_8H_{10}N$	9,19	0,37

Les autres valeurs sont trop éloignées de celle que l'on a calculées. La dernière n'est pas plausible car elle ne respecte pas la règle de l'azote. De plus, $C_8H_{10}N$ n'est pas un ion moléculaire.

La formule brute la plus probable est C_8H_8O .

On peut donc à partir de cette formule brute calculer l'indice de non-saturation avec la formule déjà vue :

$$I = \frac{2x + 2 - y - u + t}{2} = (2 \times 8 + 2 - 8 - 0 + 0) / 2 = 5$$

Dans cette série d'exercices, nous étudions les spectres de masse des aromatiques. Un noyau benzénique correspond à 4 insaturations (3 doubles liaisons + 1 cycle). Il reste donc une insaturation à placer en dehors du cycle.

Le pic de base est à $m/e = 105$.

Le pic moléculaire est à $m/e = 120$. M+1 est visible à $m/e = 121$.

105 → M-15 correspondant à la perte de CH_3 .

77 → M-43 correspond à la perte de soit C_3H_7 , soit CH_2COH , soit CH_3CO . Or la molécule comporte un atome d'oxygène et une double liaison: il ne peut s'agir que de la perte de CH_3CO ou de CH_2COH .

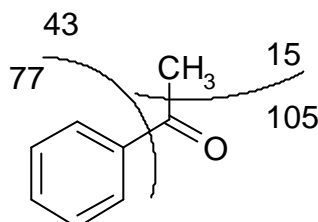
L'ion tropylium $C_7H_7^+$ à $m/e = 91$ est absent. (cf. page 41 et règle n°8). Le groupement $-CH_2-$ n'est donc pas directement branché sur le cycle aromatique : il ne peut s'agir que de la

Interprétation de spectres de masse

perte de CH_3CO . Ce fragment chargé positivement (en $m/e=43$) n'est pas visible sur le spectre, ce qui est surprenant car il est en général très important pour une méthylcétone.

L'ion fragment 77 est C_6H_5^+ provenant du noyau benzénique ainsi que 51 (C_4H_3^+) et probablement 27 (C_2H_3^+).

La molécule est donc la suivante :



Son nom est l'acétophénone ou 1-phényl, éthanone.

b) Spectre 33

M : 21%
M+1 : 2,0%
M+2 : 0,09%

Tout d'abord, nous devons normaliser à 100%, l'abondance de chaque pic du massif isotopique.

M : 100%

M + 1 : $2,0 \times 100 / 21 = 9,52\%$

M + 2 : $0,09 \times 100 / 21 = 0,43\%$

En page 42 présentant les massifs isotopiques de la masse 120 on peut lire dans le tableau les valeurs des abondances de M+1 voisines de 9,52%.

On trouve :	M+1	M+2	
$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}$	9,19	0,37	mais ne contient que 1 atome N
C_9H_{12}	9,92	0,44	
C_{10}	10,81	0,53	

Les autres valeurs sont trop éloignées de celle que l'on a calculées. Seule la formule C_9H_{12} peut convenir.

On peut donc à partir de cette formule brute calculer l'indice de non-saturation avec la formule déjà vue :

$$I = \frac{2x + 2 - y - u + t}{2} = (2 \times 9 + 2 - 12 - 0 + 0) / 2 = 4$$

Nous étudions les spectres de masse des aromatiques. Un noyau benzénique correspond à 4 insaturations (3 doubles liaisons + 1 cycle). Il n'y a pas d'autre insaturation à placer en dehors du cycle.

Interprétation de spectres de masse

Le pic de base est à $m/e = 91$. C'est très probablement une molécule **aromatique mono-substituée**. Un groupement $-CH_2-$ est directement branché sur le cycle.

Le pic moléculaire est aussi à $m/e = 120$. $M+1$ est visible à $m/e = 121$.

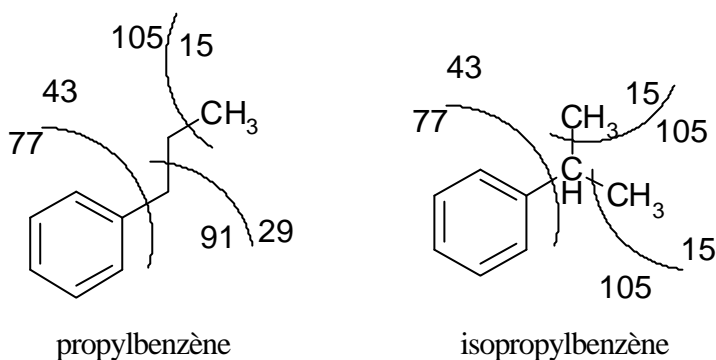
105 \rightarrow M-15 correspondant à la perte de CH_3 . Ce fragment est de faible intensité cette cassure est donc relativement difficile.

91 \rightarrow M-29 correspondant à la perte de soit CH_3CH_2 , soit à la perte de CHO . 91 est l'ion tropylium $C_7H_7^+$. Le noyau aromatique est confirmé par la présence des fragments 78 (le benzène), 77, 65, 51 et 27.

77 \rightarrow M-43 correspond à la perte de soit C_3H_7 , soit CH_2COH , soit CH_3CO . Or la molécule ne comporte pas d'oxygène ni de double liaison: il ne peut s'agir que de la perte de C_3H_7 .

L'ion fragment 77 est $C_6H_5^+$ provenant du noyau benzénique ainsi que 51 ($C_4H_3^+$) et probablement 27 ($C_2H_3^+$).

La molécule est donc une des suivantes :



L'isopropylbenzène ne peut pas former facilement l'ion tropylium de $m/e = 91$, qui est le pic de base. C'est le spectre du propylbenzène.

c) Spectre 34

(1) *Quel est le pic de base ?*

Le pic de base est celui dont l'abondance relative est normalisée à 100%. Dans le cas de cet exercice, il s'agit du fragment à $m/z = 105$.

(2) *Quel est le pic moléculaire ?*

Premier problème ! Le pic moléculaire est généralement le pic dont le rapport m/z est un des 3 plus élevés du spectre étudié. Dans le cas de cet exercice, il fallait voir tout de suite la présence d'un atome de chlore sur les fragments 139 et 141 et donc sur 216 et 218. Pour un "massiste", le chlore a une masse de 35. En effet, le chlore naturel comporte 3 atomes de ^{35}Cl

Interprétation de spectres de masse

pour un de ^{37}Cl . Le pic moléculaire n'est pas le dernier ou avant dernier pic, ou avant avant dernier pic du spectre. Sur le spectre, la masse molaire apparaît à une valeur de M lorsque la molécule contient le ^{35}Cl et de $M+2$ lorsque la molécule détient le ^{37}Cl .

$M+1$ correspond à la molécule qui contient le ^{35}Cl et un ^{13}C (ou un ^2H).

$M+3$ correspond à la molécule qui contient le ^{37}Cl et un ^{13}C (ou un ^2H).

$M+4$ correspond à la molécule qui contient le ^{37}Cl et un ^{18}O (ou deux ^{13}C ou un ^{13}C et un ^2H).

Le pic moléculaire est donc à $m/z = 216$.

On remarque par la présence d'un pic faible à $M+4$ que la molécule contient de l'oxygène.

(3) Expliquez comment l'ion s'est formé (perte de fragment à partir de la molécule d'origine) pour tous les pics dont l'abondance relative est supérieure ou égale à 15% et ceux à $m/z = 181$ et 218 .

Nous venons de voir que $m/z = 216$ est le pic moléculaire.

$218 \rightarrow$ correspond au pic moléculaire de la molécule contenant un atome de ^{37}Cl . (^{37}M avec un ^{37}Cl).

$181 \rightarrow M-35$, correspond au fragment ayant perdu un atome de chlore neutre (ce pic correspond aussi à $218 - 37$).

$139 \rightarrow M-77 \rightarrow M-\text{Ar}$: perte d'un noyau benzénique ou, moins probable, perte de CS_2H .

$141 \rightarrow ^{37}\text{M} - 77$

$105 \rightarrow M - 111$, or $[111]^+$ est présent aussi : cassure avec possibilité de garder la charge sur les 2 fragments. 105 c'est aussi $77+28 \rightarrow \text{Ar}-\text{C}=\text{O}$ ou $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$. On a vu dans les règles de fragmentation ($n^\circ 5$) que les doubles liaisons favorisent le clivage de la liaison C-C située en β par rapport à la double liaison. La structure $\text{Ar}-\text{C}=\text{O}$ est donc privilégiée d'autant que le l'ion tropylium à $m/z = 91$ est absent $\rightarrow \text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ impossible.

L'ion 105 ne présente pas de massif isotopique en $105+2 = 107$. Ce qui veut dire que le fragment neutre perdu de 111 contient l'atome de chlore. Effectivement lorsque c'est le fragment 111 qui garde la charge +, on voit un ion isotopique à 113 de hauteur relative $1/3$ par rapport à 111 .

$111 \rightarrow M - 105$, ce fragment contient un atome de chlore. $111 - 35 = 76 \rightarrow [\text{Cl}-\text{Ar}]^+$

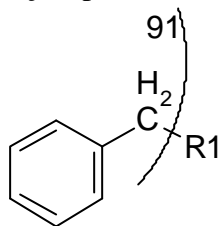
Nous avons expliqué tous les fragments. Nous avons les morceaux à rassembler pour construire la structure de la molécule inconnue.

$[\text{Cl}]^+$ $[\text{Ar}]^+$ $[\text{Ar}-\text{C}=\text{O}]^+$ $[\text{Cl}-\text{Ar}-\text{C}=\text{O}]^+$

(4) Expliquez l'absence de pic à $m/z = 91$ et $m/z = 65$.

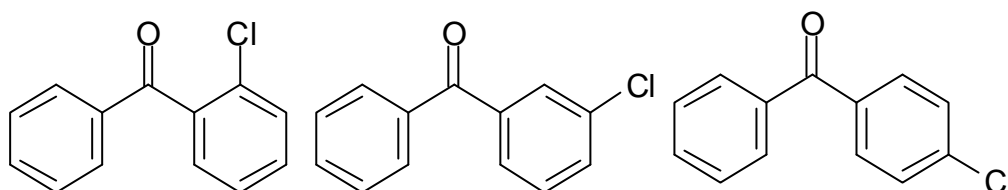
Interprétation de spectres de masse

L'ion qui apparaît fréquemment à $m/z = 91$ est l'ion tropylium ($C_7H_7^+$). Pour qu'il soit présent, le cycle benzénique doit être substitué une seule fois et par une chaîne carbonée commençant par le radical CH_2 :



or d'après les fragments obtenus, c'est impossible. 65 provient de la perte d'une molécule d'éthylène de l'ion tropylium. Comme 91 est absent, 65 aussi.

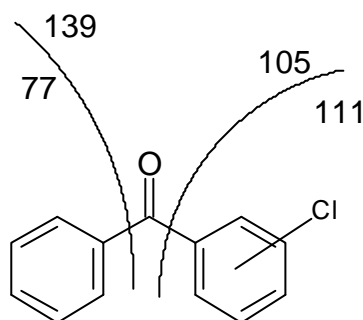
(5) *Proposez des formules développées pour le composé inconnu.*



(6) *Donnez l'explication de vos formules, en les justifiant éventuellement par l'application des règles de fragmentation.*

On a vu que la règle de fragmentation n°5 précise que les doubles liaisons favorisent le clivage de la liaison C-C située en β par rapport à la double liaison.

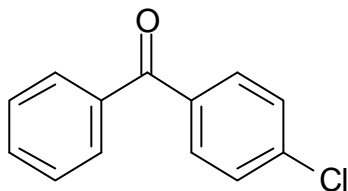
Un des 2 fragments en β par rapport à la double liaison est le pic de base.



(7) *Parmi celles que vous avez proposées, quelle est la formule développée qui vous semble la plus probable. Pourquoi retenez-vous une formule plutôt qu'une autre ?*

Interprétation de spectres de masse

Nous avons vu que 3 structures sont possibles. Rien en nous permet de retenir une plutôt que l'autre. En fait il s'agissait du *p*-chlorobenzophénone dont le nom dans la nomenclature officielle est Méthanone, (4-chlorophényl)phényl-.



H. IONISATION CHIMIQUE (CHEMICAL IONIZATION CI).

a) Spectre 35

62,6% de C,

11,4% de H,

12,2% de N.

13,8% de O. Il existe sur la molécule une **fonction amide**.

L'ionisation chimique au méthane présente en général les ions M+1, M+16 et M+29. L'écart des masses 131 et 116, nous permet de dire qu'il s'agit de M+1 et M+16. M est donc 115.

$115 \times 0,626 = 72 \text{ g de C} \rightarrow 6 \text{ C}$

$115 \times 0,114 = 13,1 \text{ g de H} \rightarrow 13 \text{ H}$

$115 \times 0,122 = 14 \text{ g de N} \rightarrow 1 \text{ N}$ Comme on sait que la molécule présente une fonction amide, il n'y a pas d'autre azote (la masse M est impaire).

$115 \times 0,138 = 15,9 \text{ g de O} \rightarrow 1 \text{ O}$

Formule brute : $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}$

On peut donc à partir de cette formule brute calculer l'indice de non-saturation avec la formule déjà vue :

$$I = \frac{2x + 2 - y - u + t}{2} = (2 \times 6 + 2 - 13 - 0 + 1) / 2 = 1$$

Il n'y a pas d'autre insaturation que celle de la fonction amide.

59 \rightarrow M-56 correspond à la perte de soit $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, soit $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$, soit 2CO .

99 \rightarrow M-16 correspond soit à la perte de CH_4 , soit d'un atome de O, soit à la perte de NH_2 . Ici c'est probablement la perte de NH_2 .

86 \rightarrow M-29 correspond soit à la perte de CH_3CH_2 , soit à la perte de CHO (fonction aldéhyde peu probable).

60 \rightarrow M-55 correspond à la perte de $\text{CH}_2=\text{CHCHCH}_3$.

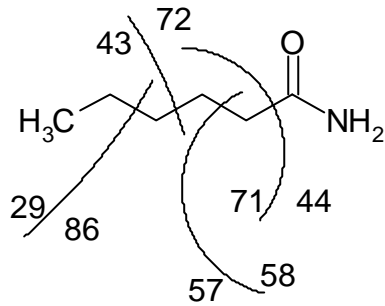
72 \rightarrow M-43 correspond à la perte de soit C_3H_7 , soit CH_2COH , soit CH_3CO , soit HCNO. 72 est pair, donc si il n'y a pas de réarrangement, c'est ce fragment qui contient 1N (le N ne peut pas être dans 72 et dans 43, cf. règle de l'azote). La molécule comporte un atome d'oxygène et une fonction amide: on ne peut choisir à ce niveau.

Essayons différentes structures qui correspondent aux informations que nous détenons.

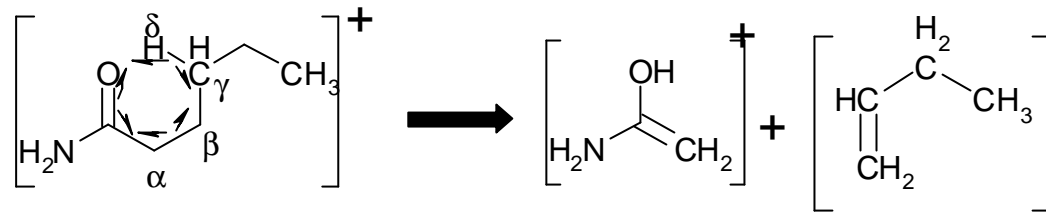
- Supposons que ce soit une amide primaire et linéaire.

Interprétation de spectres de masse

La fragmentation simple est de ce type :



Cette molécule est suffisamment longue pour présenter un RML.



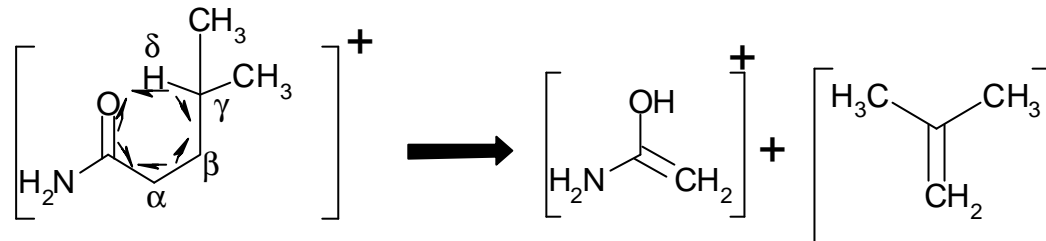
$m/e = 115$

$m/e = 59$

$m/e = 56$

Cette molécule explique bien l'importance du fragment à $m/e = 59$.

Avec une chaîne légèrement plus courte ce RML est encore possible.



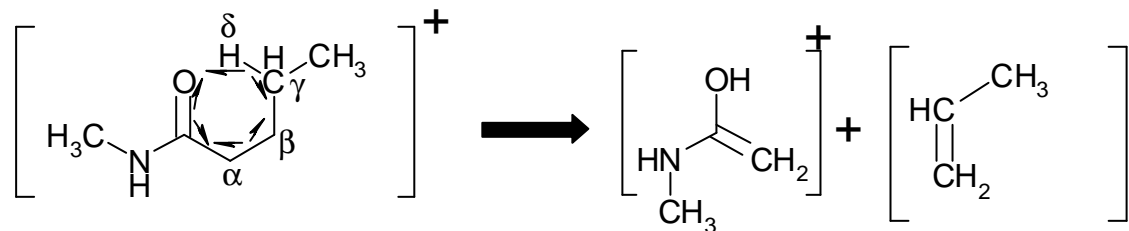
$m/e = 115$

$m/e = 59$

$m/e = 56$

- Supposons que ce soit une amide secondaire (linéaire ou non).

Avec une amide secondaire le RML est encore possible.

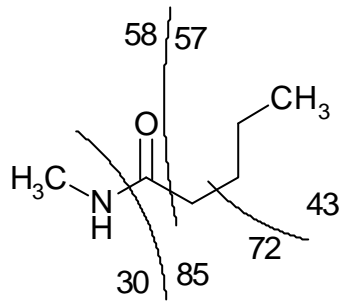


$m/e = 115$

$m/e = 73$

$m/e = 42$

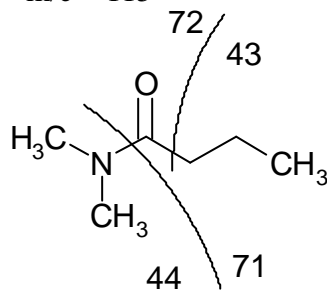
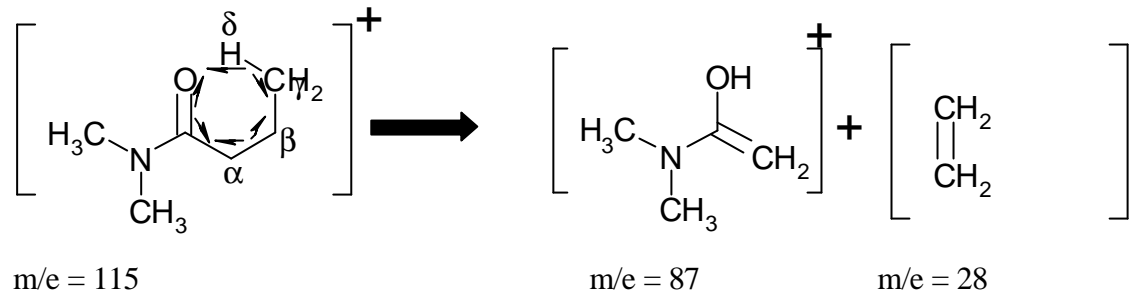
Interprétation de spectres de masse



Cette structure n'explique pas le pic de base.

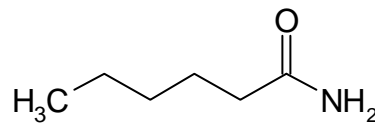
- Supposons que ce soit une amide tertiaire et linéaire.

Avec une amide tertiaire le RML est théoriquement encore possible.



Cette structure n'explique pas le pic de base.

Il semble que la seule structure possible qui explique l'intensité du pic de base est celle de la hexylamide. Il est difficile de choisir entre la molécule linéaire ou ramifiée. En fait il s'agit du spectre de la molécule linéaire.



b) Spectre 36

55,1% de C,

10,4% de H,

16,1% de N.

18,4% de O.

L'ionisation chimique à l'isobutane présente en général les ions $M+39$, $M+43$ et $M+57$. Les pics suivants: 126, 130 et 144. M est donc 87.

$$87 \times 0,551 = 48 \text{ g de C} \rightarrow 4 \text{ C}$$

$$87 \times 0,104 = 9 \text{ g de H} \rightarrow 9 \text{ H}$$

$$87 \times 0,161 = 14 \text{ g de N} \rightarrow 1 \text{ N}$$

$$87 \times 0,184 = 16 \text{ g de O} \rightarrow 1 \text{ O}$$

Interprétation de spectres de masse

Formule brute : C₄H₉NO

On peut donc à partir de cette formule brute calculer l'indice de non-saturation avec la formule déjà vue :

$$I = \frac{2x + 2 - y - u + t}{2} = (2 \times 4 + 2 - 9 - 0 + 1) / 2 = 1$$

87 est le pic moléculaire

58 est le pic de base. 58 → M-29 correspond soit à la perte de CH₃CH₂, soit à la perte de CHO (fonction aldehyde peu probable).

57 → M-30 correspond soit à la perte de NH₂CH₂, soit à la perte de CH₂O, soit à la perte de NO

44 → M-43 correspond à la perte de soit C₃H₇, soit CH₂COH, soit CH₃CO. (Or on sait que la molécule comporte un atome d'oxygène).

30 → M-57 correspond probablement à la perte de C₄H₉,

Dans la table des principaux fragments:

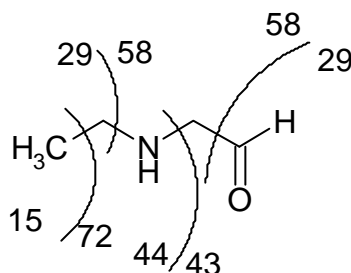
58 → [CH₃COCH₂+H]⁺ (réarrangement) ou CH₃CH₂CHNH₂⁺ ou (CH₃)₂NCH₂⁺

57 → C₄H₉⁺ ou C₂H₅CO⁺

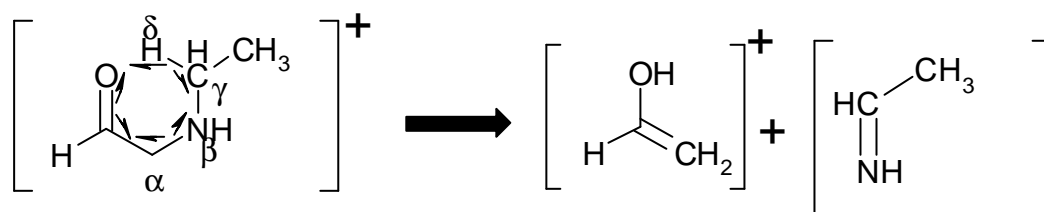
30 → CH₂NH₂⁺ ou NO⁺

Structures envisagées:

molécule a :



Cette molécule est susceptible de former un RML.



m/e = 87

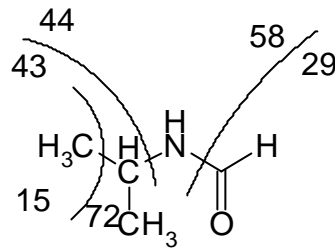
m/e = 44

m/e = 43

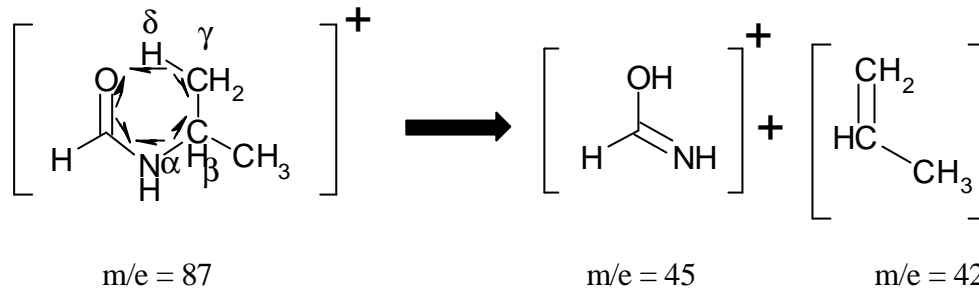
44 ou/et 43 devrai(en)t être visible(s). 44 l'est mais faible.

Interprétation de spectres de masse

molécule b :

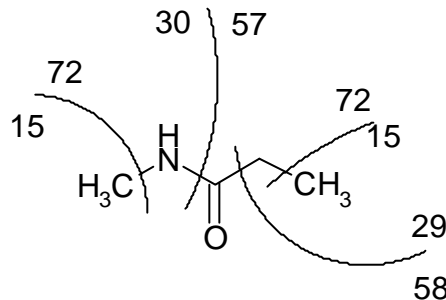


Cette molécule est susceptible de former un RML.



45 ou/et 42 devrai(en)t être visible(s). 42 l'est mais très faible.

molécule c :



Aucune des 3 trois structures ne permet d'expliquer tous les pics simplement. En fait il s'agit du spectre de la propanamide, N-méthyl, la molécule c.

c) Spectre 37

79,2% de C,

5,7% de H,

0% de N.

15,1% de O.

En l'absence d'informations autres, on considère que $M = 106$.

La formule brute est alors calculée.

$106 \times 0,792 = 83,95 \text{ g de C} \rightarrow 7 \text{ C}$

$106 \times 0,057 = 6 \text{ g de H} \rightarrow 6 \text{ H}$

$106 \times 0,151 = 16 \text{ g de O} \rightarrow 1 \text{ O}$

Interprétation de spectres de masse

Formule brute : C_7H_6O

On peut donc à partir de cette formule brute calculer l'indice de non-saturation avec la formule déjà vue :

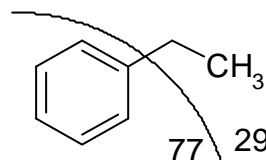
$$I = \frac{2x + 2 - y - u + t}{2} = (2 \times 7 + 2 - 6 - 0 + 0) / 2 = 5$$

106 est le pic moléculaire et le pic de base: la molécule est donc très stable car elle peut emmagasiner beaucoup d'énergie avant de se fragmenter.

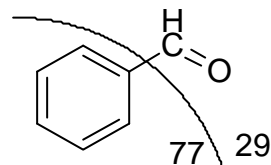
77 → M-29 correspond soit à la perte de CH_3CH_2 , soit à la perte de CHO

L'ion fragment 77 est $C_6H_5^+$ provenant du noyau benzénique ainsi que 51 ($C_4H_3^+$) et probablement 27 ($C_2H_3^+$). On remarque l'absence de l'ion tropylium à $m/e = 91$.

La molécule est donc une des suivantes :



ne contient pas d'oxygène et devrait présenter un pic à $m/e = 91$ ou :



la benzaldéhyde. Cette structure explique l'absence d'un pic à $m/e = 91$.

Effectivement c'est le spectre de ce composé. Cette molécule est très stable, la double liaison $C=O$ étant conjuguée avec celles du cycle aromatique.

d) Spectre 38

M : 100%
M+1 : 4,8%
M+2 : 0,50%

En page 49 présentant les massifs isotopiques de la masse 86, on peut lire dans le tableau les valeurs des abondances de M+1 voisines de 4,8%.

On trouve :	M+1	M+2	masse réelle
$C_3H_8N_3$	4,56	0,08	86,0719
$C_4H_6O_2$	4,61	0,48	86,0368
C_4H_8NO	4,97	0,30	86,0606
$C_4H_{10}N_2$	5,33	0,11	86,0845

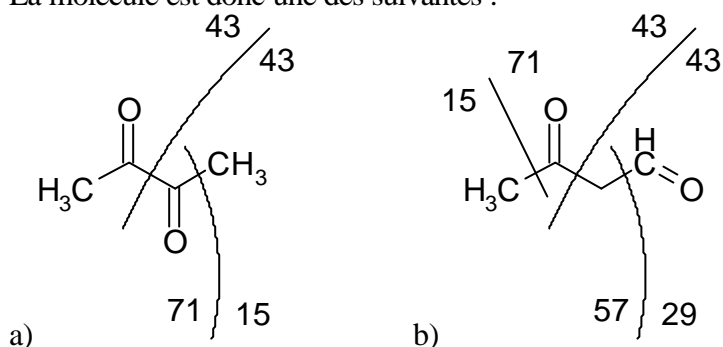
Interprétation de spectres de masse

Les autres valeurs sont trop éloignées de celle que l'on a calculées. Seule la formule $C_4H_6O_2$ peut convenir, du fait de l'abondance relative de $M+2$ et de la règle de l'azote. A partir de cette formule brute, on peut calculer l'indice de non-saturation avec la formule déjà vue :

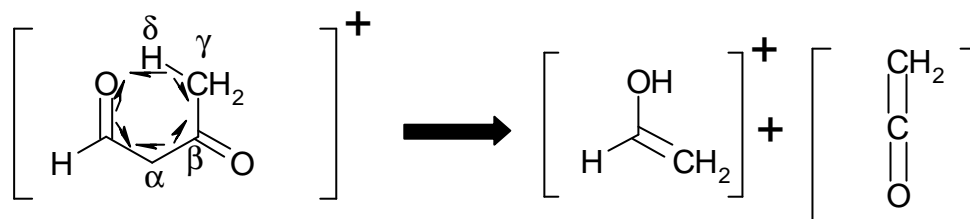
$$I = \frac{2x + 2 - y - u + t}{2} = (2 \times 4 + 2 - 6 - 0 + 0) / 2 = 2$$

$43 \rightarrow M - 43$ correspond à la perte de soit C_3H_7 , soit CH_2COH , soit CH_3CO . On sait que la molécule comporte 2 atomes d'oxygène, *a priori* on garde soit CH_2COH , soit CH_3CO . Le fragment 43^+ est soit $C_3H_7^+$, soit CH_3CO^+ , soit CH_2COH^+ , soit $C_2H_5N^+$.

La molécule est donc une des suivantes :



La molécule b est suffisamment longue pour pouvoir se casser et se réarranger par RML.



$m/e = 86$

$m/e = 44$

$m/e = 42$

La charge + pouvant être soit sur le fragment en 44 soit sur le fragment en 42 (la structure en 42 est certainement peu probable).

C'est le spectre de la **butanedione** (a) qui correspond le mieux. Les 2 doubles liaisons $>C=O$ sont conjuguées, ce qui explique l'abondance relativement importante du pic moléculaire (27%), bien que la fonction méthylcétone soit facile à casser.

I. IONISATION PAR ELECTROPULVERISATION (ELECTROSPRAY).

a) Spectre 39 mode positif

Calcul de la masse moléculaire de l'albumine humaine "*recombinante*".

Sur le spectre de masse, 2 pics successifs correspondent à des ions moléculaires dont la charge et la masse varient en même temps de \pm une unité. En résolvant un système de 2 équations dont les 2 inconnues sont la **masse M** et la **charge n**, on obtient la masse moléculaire de la molécule d'origine. Pour cela, on choisit 2 pics successifs sur le spectre auxquels on attribue arbitrairement une charge de différence. On lit pour chaque pic la valeur apparente de m/n (m_1 et m_2). En mode positif, les 2 équations sont alors les suivantes :

$$n.m_2 = [M + n] \quad \text{et} \quad (n+1).m_1 = [M+(n+1)]$$

avec masse atomique de l'hydrogène = 1 et $m_2 > m_1$

Par exemple prenons le pic à $m/n = 1512,9 = m_2$

et le pic précédant à $m/n = 1477,2 = m_1$. Ils sont repérés l'un à coté de l'autre.

En remplaçant (M+n) par $n.m_2$ dans $(n+1).m_1 = [M+(n+1)]$ on obtient :

$$(n+1).m_1 = n.m_2 + 1$$

$$m_1.n + m_1 = n.m_2 + 1$$

$$m_1 - 1 = n.(m_2 - m_1)$$

$$n = \frac{m_1 - 1}{(m_2 - m_1)} = \frac{1477,2 - 1}{(1512,9 - 1477,2)} = 41,35 \rightarrow 41$$

Le nombre de charge est donc pour le pic à la masse m_2 de 41.

En reportant dans l'équation du départ

$$n.1512,9 = [M + n]$$

$$M + 41 = 1512,9 \times 41$$

$$M = 61988 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{M \text{ est donc voisin de } 62000.}$$

En reprenant d'autres couple de valeurs on obtient des résultats du même ordre de grandeur que l'on peut moyenner. Si on utilise 2 pics séparés de 3 sommets, cela implique que les fragments ont 3 charges $^+$ et donc 3 atomes de H de différence. Recalculez les formules à utiliser.

b) Spectre 40 mode négatif

A chaque fois que l'on retire un H, on ajoute une charge (-).

Le fragment de masse $[M-nH]^n$ apparaît à la masse m avec $m = \frac{M - nH}{n}$.

Résolution du système de 2 équations à 2 inconnues.

Par exemple, $m_1 = 386,3$ et $m_2 = 425,1$ avec $m_2 > m_1$.

Interprétation de spectres de masse

$$m_2 = \frac{M - nH}{n} \rightarrow n.m_2 = M - n.H \text{ avec } H \approx 1.$$

$$n.m_2 = M - n$$

$$(n+1).m_1 = M - (n+1) = M - n - 1$$

$$\text{or } M - n = n.m_2$$

$$(n+1).m_1 = n.m_2 - 1$$

$$n.m_1 + m_1 = n.m_2 - 1$$

$$n.m_1 - n.m_2 = -m_1 - 1$$

$$n.(m_1 - m_2) = -m_1 - 1$$

$$n = (-m_1 - 1) / (m_1 - m_2)$$

$$n = (-386,3 - 1) / (386,3 - 425,1) = 9,98 \approx 10$$

$$n = 10$$

Le fragment à la masse m_2 est donc de charge 10-

Le fragment à la masse m_1 est donc de charge 11-

On reporte n dans l'équation de départ $n.m_2 = M - n$

$$10 \times 425,1 + 10 = \mathbf{M = 4261}$$

c) Exercice extrait du sujet d'examen de Septembre 1997 mode positif

Calcul de la masse moléculaire du cytochrome.

Sur le spectre de masse, 2 pics successifs correspondent à des ions moléculaires dont la charge et la masse varient en même temps de \pm une unité. En résolvant un système de 2 équations dont les 2 inconnues sont la **masse M** et la **charge z** on obtient la masse moléculaire de la molécule d'origine. Pour cela, on choisit 2 pics successifs sur le spectre auxquels on attribue arbitrairement une charge de différence. On lit pour chaque pic la valeur apparente de m/z (m_1 et m_2). En mode positif, les 2 équations sont alors les suivantes:

$$z.m_2 = [M + z] \quad \text{et} \quad (z+1).m_1 = [M + (z+1)]$$

avec masse atomique de l'hydrogène = 1 et $m_2 > m_1$

Par exemple prenons le pic de base à $m/z = 770 = m_2$

et le pic précédant à $m/z = 725 = m_1$.

En remplaçant $(M+z)$ par $z.m_2$ dans $(z+1).m_1 = [M + (z+1)]$ on obtient :

$$(z+1).m_1 = z.m_2 + 1$$

$$m_1.z + m_1 = z.m_2 + 1$$

$$m_1 - 1 = z.(m_2 - m_1)$$

$$z = \frac{m_1 - 1}{(m_2 - m_1)} = \frac{725 - 1}{(770 - 725)} = 16,1 \quad z = \rightarrow 16$$

Interprétation de spectres de masse

Le nombre de charge est donc pour le pic à la masse m_2 de 16.

En reportant dans l'équation du départ

$$z.m_2 = [M + z]$$

$$M + 16 = 770 \times 16$$

$$M = (770 \times 16) - 16 = 12304 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{M \text{ est donc voisin de 12300.}}$$

En reprenant d'autres couple de valeurs on obtient des résultats du même ordre de grandeur que l'on peut moyenner.

J. CALCULS SUR LE FILTRE A SECTEUR MAGNETIQUE, CHANGEMENT D'UNITES

Modifiez la formule pour utiliser :

(1) *la masse m exprimée en unité de masse atomique u avec:*

6,02.10²³ atomes de carbone ¹²C pèsent 0,012kg.

1atome de carbone ¹²C pèse (0,012/6,02.10²³)kg.

On en tire que 1u (=1/12atome de ¹²C) pèse 1,66.10⁻²⁷kg.

La masse exprimée en kg : m_{kg} = 1,66.10⁻²⁷m_u

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2.m_{kg}.V}{q}} \Rightarrow r = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2 \times 1,66.10^{-27}.m_u.V}{q}}$$

(2) *la masse m exprimée en unité de masse atomique u et la charge q exprimée en nombre n de charges élémentaires de l'électron*

$$q = n.e = n \cdot 1,6.10^{-19}$$

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2.1,66.10^{-27}.m_u.V}{q}} \Rightarrow r = \frac{1,44.10^{-4}}{B_T} \sqrt{\frac{m_u.V}{n}}$$

(3) *la masse exprimée en unité de masse atomique, la charge q exprimée en nombre n de charges et H exprimé en gauss*

$$\frac{B_T}{B_G} = \frac{1G}{1T} = 10^{-4} \Rightarrow r = \frac{1,44}{B_{gauss}} \sqrt{\frac{m_u.V}{n}}$$

On utilise un spectromètre de masse dont r = 30cm et V = 10850 volts.

(4) *Calculez le champ magnétique en gauss pour recueillir sur le détecteur les ions CH₄⁺ puis O₂²⁺.*

$$\left(B_{gauss}\right)^2 = \frac{V.(1,44)^2.m_u}{r^2.n} \Rightarrow B_{gauss} = \sqrt{\frac{V.(1,44)^2.m_u}{r^2.n}} \Rightarrow B_{gauss} = \sqrt{\frac{10850.(1,44)^2.16}{0,3^2}}$$

m de CH₄⁺ = 16, et n = 1 donc m/n=16

m de O₂²⁺ = 32, et n = 2 donc m/n=16.

Le champ magnétique sera le même : B ≈ 2000 gauss.

K. RESOLUTION

Calcul de la résolution **Res** nécessaire pour séparer les couples d'ions suivants:

1. CO_2^+ N_2O^+ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$

$$\text{CO}_2^+ = 43,989828 \quad \text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+ = 44,026213 \quad \text{N}_2\text{O}^+ = 44,001062$$

Les 2 masses les plus proches sont celles CO_2^+ de N_2O^+

$$\text{Res} = 44 / 0,0113 \approx 3900$$

2. ${}^3_2\text{He}^+$ et ${}^3_1\text{H}^+$

$$\text{Res} = 3 / 0,00002 \approx 150000$$

VI. TABLE DES MATIERES

I. Première approche pour l'interprétation d'un spectre de masse	1
A. Identification des pics spécifiques correspondant au bruit de fond	2
B. Recherche du pic le plus intense	3
C. Identification du pic moléculaire M^+	3
D. Utilisation des massifs isotopiques.....	4
E. Calcul de l'indice d'insaturation I.....	7
F. Règle de l'azote.....	8
G. Apparence générale du spectre	8
H. Identification des fragments neutres (molécule radical neutre).....	8
I. Fragmentation avec réarrangement	9
J. "Règles" de fragmentation	9
1. Règle n°1.....	9
2. Règle n°2.....	10
3. Règle n°3.....	10
4. Règle n°4.....	10
5. Règle n°5.....	10
6. Règle n°6.....	10
7. Règle n°7.....	10
8. Règle n°8.....	10
9. Règle n°9.....	11
II. Table des ions les plus courants.....	12
III. Table des fragments neutres les plus courants.....	15
IV. Exercices.....	16
A. Composés simples	16
B. Alcanes et alcènes.....	24
C. Amas isotopiques, cas du Chlore et du Brome	32
D. Application de la règle de l'azote	35
E. Réarrangement de McLafferty.....	36
F. Composés oxygénés.....	39
G. Composés aromatiques.....	41
H. Ionisation chimique (Chemical ionization CI).....	46
I. Ionisation par électropulvérisation (Electrospray).....	51
J. Calculs sur le filtre à secteur magnétique, changement d'unités.....	55
K. Résolution.....	56

Interprétation de spectres de masse

V. Corrigés	58
A. Composés simples	58
B. Alcanes et alcènes.....	62
C. Amas isotopiques, cas du Chlore et du Brome.....	68
D. Application de la règle de l'azote	71
E. Réarrangement de Mc Lafferty.....	73
F. Composés oxygénés.....	77
G. Composés aromatiques.....	82
H. Ionisation chimique (Chemical ionization CI).....	88
I. Ionisation par électropulvérisation (Electrospray).....	95
J. Calculs sur le filtre à secteur magnétique, changement d'unités.....	98
K. Résolution.....	99
VI. Table des matières	100