SPECTROMÉTRIE de MASSE

http://ligodin.free.fr

ligodin@free.fr

Principe

☞ Cette spectrométrie repose sur l'**ionisation** et la **fragmentation** des molécules. Leur ionisation entraîne, en effet, une accumulation d'énergie qui, en se dissipant, peut provoquer la rupture des liaisons interatomiques et donner naissance à des fragments caractérisés par le rapport de leur masse sur leur charge m/z.

☞ Les différents fragments ainsi produits, s'ils sont chargés + ou - , sont accélérés avant de parvenir à un **analyseur** (**filtre de masse**), qui les sépare en fonction du rapport m/z. Le recueil sélectif des différents ions permet l'établissement d'un spectre caractéristique appelé spectre de masse.

Document I - Le spectromètre de masse

☞ Regarder la vidéo suivante, puis compléter le schéma ci-après :

https://www.youtube.com/watch?v=J-wao0O0_qM

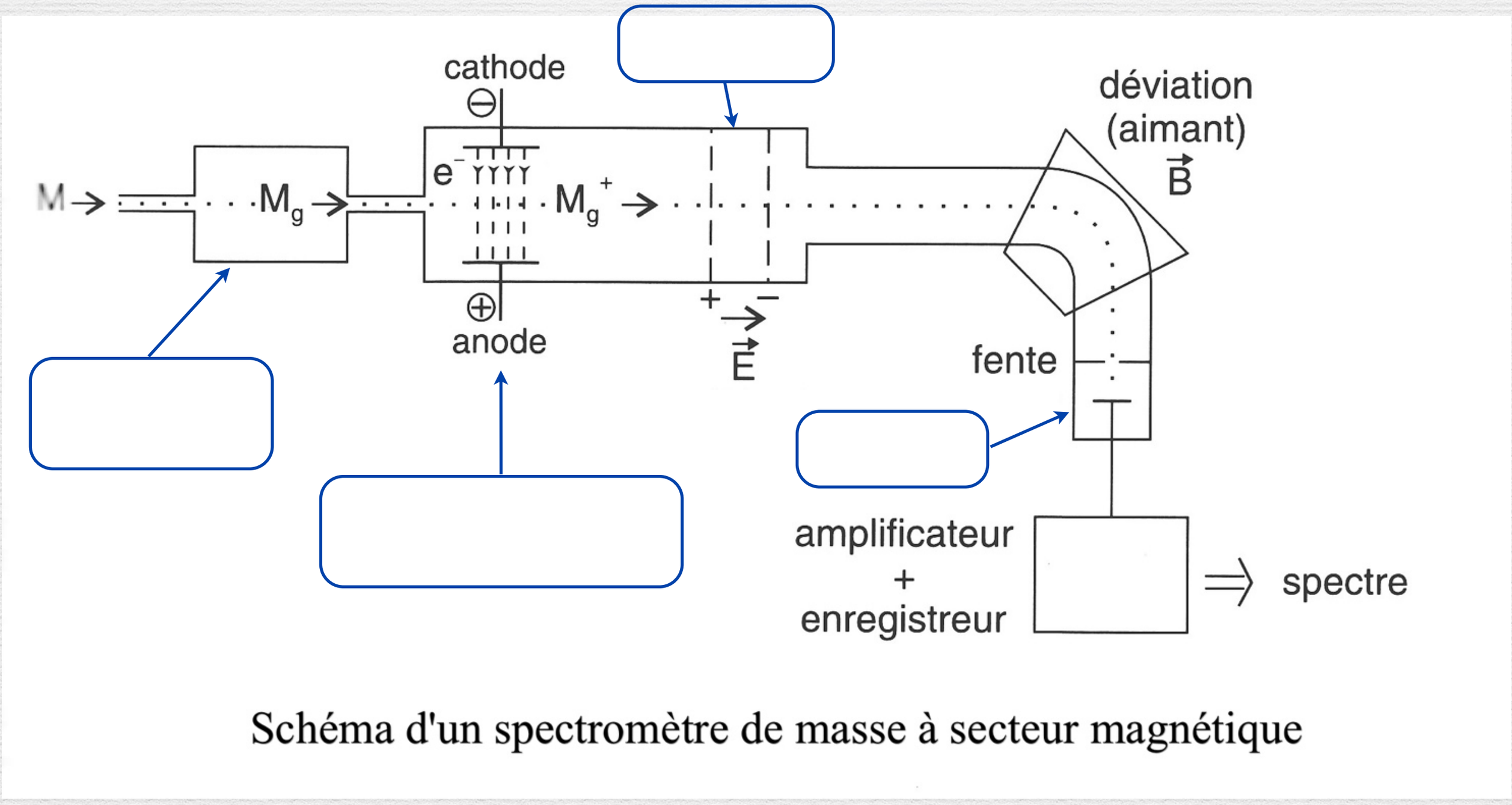


Schéma d'un spectromètre de masse à secteur magnétique

1/ De quelles façons est introduit l'échantillon dans le spectromètre de masse ?

☞ Le spectromètre comprend :

➥ Une **chambre d'ionisation** dans laquelle se trouve un canon à e^- (procédé le plus courant). Cette chambre est à 10^{-5} torr (vide poussé).
Les molécules gazeuses subissent un bombardement d'e^- provoquant leur ionisation :

$$M(g) + e^- \rightarrow M^{\bullet +} + 2e^-$$

2/ Rappeler l'énergie caractéristique des e^- qui est utilisée dans la chambre d'ionisation. Que permet-elle de faire ?

3/ Quelle est la charge portée par les ions ?

➥ Une **Accélération des ions** : ceux-ci sont accélérés par passage entre 2 séries d'électrodes auxquelles sont imposées de très fortes ddp. Pour un ion de masse m et de charge z = n x e, son énergie cinétique dépend du champ électrique auquel il est soumis et de la charge z :

$$V.z = E.d.z = 1/2.m.v^2 \qquad (1)$$

avec V ddp, d longueur de l'accélérateur et v vitesse prise par l'ion.

Les Ec de tous les ions, à la sortie de l'accélérateur, sont identiques. Ils sont animés d'un MRU mais la vitesse diffère en fonction de leur masse et de leur charge.

➥ Un **analyseur** : il est constitué d'un tube métallique placé dans le champ magnétique d'un électroaimant. les cations accélérés entrent dans ce tube où existe une pression encore plus faible que dans la chambre d'ionisation (10^{-3} à 10^{-8} torr). Ils sont alors soumis à une force magnétique de Lorentz centripète de valeur B.z.v, exercée par le champ magnétique, qui équilibre la force centrifuge $m.v^2/r$ du MCU de rayon r prise par l'ion :

$$B.z.v = m.v^2/r \qquad (2)$$

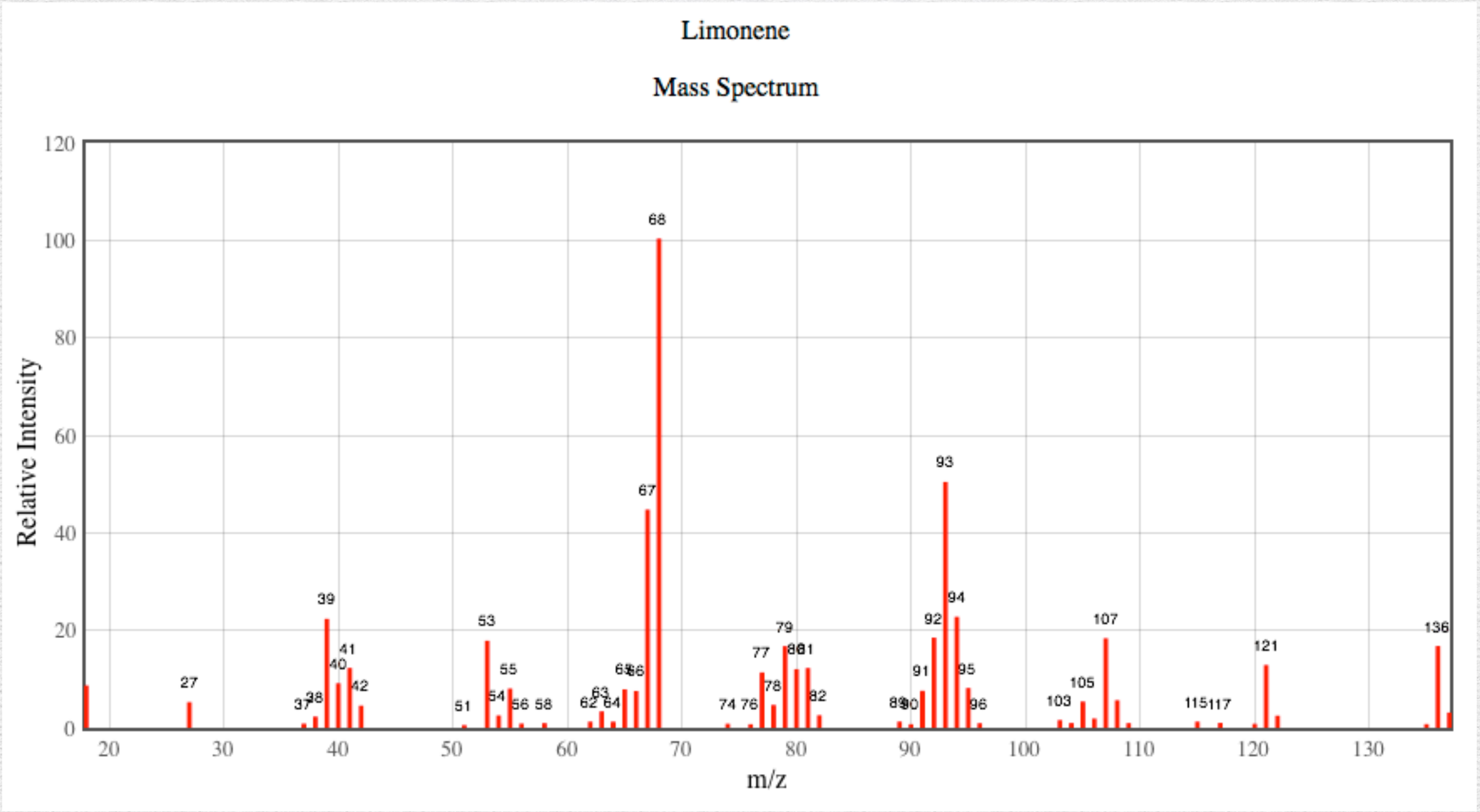
4/ Quel est l'intérêt du champ magnétique ?

5/ Remplacer v par son expression extraite de (1) dans (2), déterminer alors l'expression du rapport m/z en fonction de B, r et V, puis l'expression du rayon de courbure r en fonction de V, m, B et z :

6/ Le rayon de courbure r de la trajectoire d'un ion dépend donc de quelles grandeurs, accessibles et modifiables, directement par l'expérimentateur ? Quelle est la grandeur qui est modifiée dans la vidéo précédente ?

➥ Un **collecteur enregistreur** : il s'agit d'un récepteur détectant l'impact des ions et fournissant par amplification un signal électrique enregistré sous forme de pic.
A chaque signal correspond un faisceau d'ions dont le rapport m/z est différent : cet enregistrement est appelé **spectre de masse**.

☞ Voici le spectre de masse du limonène $C_{10}H_{16}$ présenté dans la vidéo :



1/ Que représente le pic de rapport m/z = 136 ?

2/ Que représente le pic de rapport m/z = 121 ?

3/ Que représente le pic de rapport m/z = 107 ?

☞ Un des avantages de la spectrométrie de masse à secteur magnétique est d'être à haute résolution, cela veut dire que pour l'appareil, vu dans la vidéo, on connaît les rapport m/z avec 3 chiffres après la virgule.

4/ Pour le limonène de formule $C_{10}H_{16}$, on obtient un rapport de 136,125 qui permet de ne pas confondre avec un composé de formule brute $C_9H_{12}O$ de rapport 136,094.

Vérifier-le par calcul.

On donne les masses molaires suivantes :

M(C) = 12,000 00 $g.mol^{-1}$; M(H) = 1,007 94 $g.mol^{-1}$; M(O) = 15,999 00 $g.mol^{-1}$.

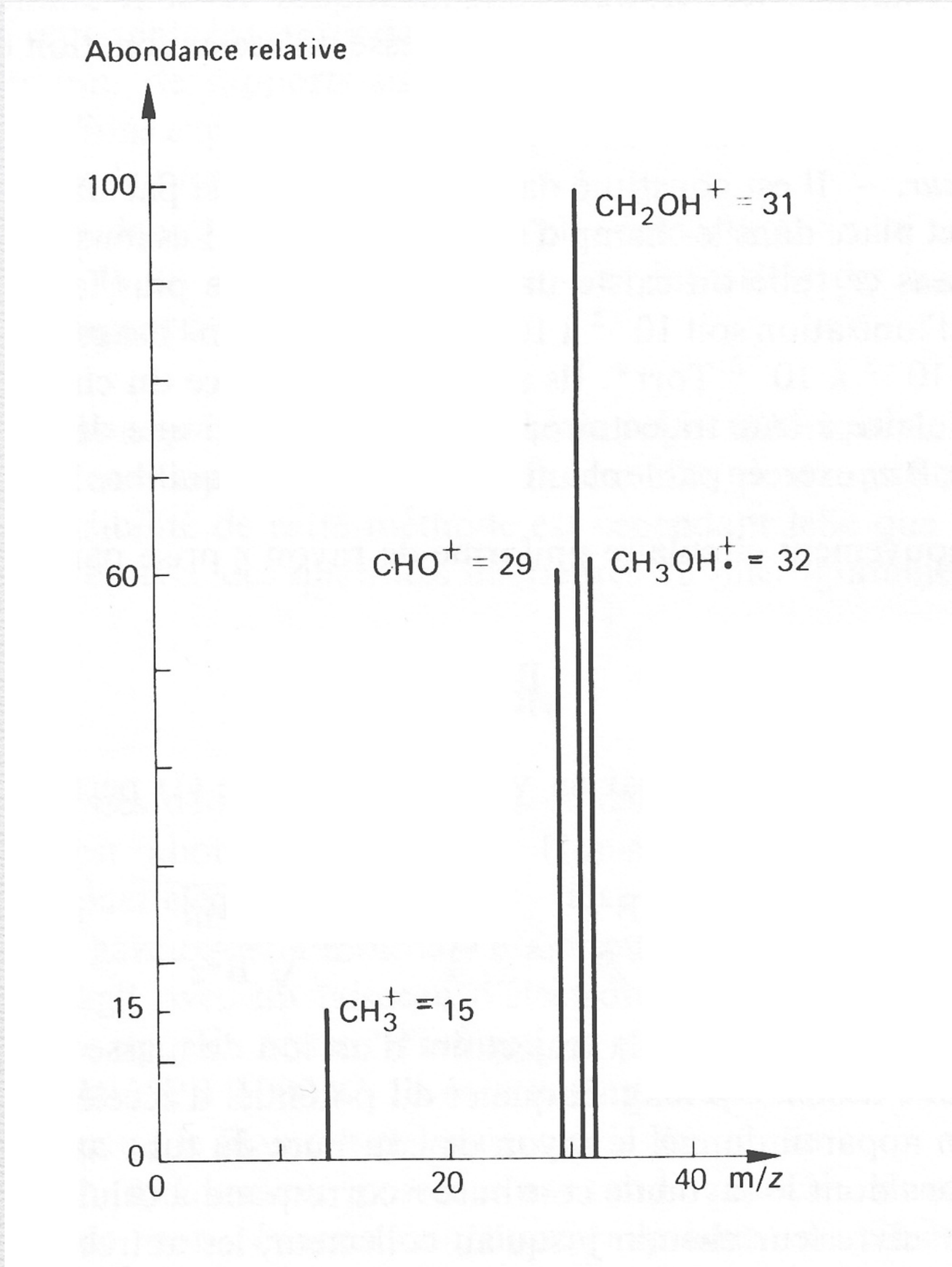
☞ <u>Autre Exemple de la fragmentation : spectre de masse du méthanol</u> :

$CH_3OH + e^- \rightarrow CH_3OH^{\bullet +} + 2e^-$; m/z = 32

$CH_3OH^{\bullet +} \rightarrow CH_2OH^+ + H^\bullet$; m/z = 31

$CH_2OH^+ \rightarrow CH_3^+ + OH^\bullet$; m/z = 15

$CH_2OH^+ \rightarrow CHO^+ + H_2$; m/z = 29



Document II - Ionisation

☞ Regarder la vidéo suivante :

https://www.youtube.com/watch?v=SZB9xbPNTio

☞ Différents procédés d'ionisation existent, l'**ionisation par bombardement d'e^-** ou **impact électronique** étant le plus courant.

1/ Sous quelle forme se présente l'échantillon qui penètre dans la chambre d'ionisation.
Pourquoi cette dernière est-elle sous vide ?

2/ Préciser le matériau utilisé pour pouvoir émettre les e^- ? Par quel effet cette émission a-t-elle lieue ? Comment les électrons acquiert-il leur énergie de 70 eV ?

3/ S'agit-il vraiment d'un impact entre les électrons et les molécules ?

Un e^- en mouvement possède une onde associée dont la longueur d'onde dépend de son E_C en eV (1 eV = 96 kJ.mol^{-1}). Cette longueur d'onde est de 0,14 nm si l'énergie est de 70 eV.
Selon l'énergie cinétique de l'e^- ionisant, il y a formation d'ions positifs par expulsion d'un ou plus rarement de 2 e^- :

$$M(g) + e^- \rightarrow M^{\bullet +} + 2e^-$$

L'ionisation positive ou négative d'une molécule s'accompagne de l'accroissement de son énergie interne qui se répartie statistiquement entre les différents niveaux rotovibrationnels de l'état considéré.

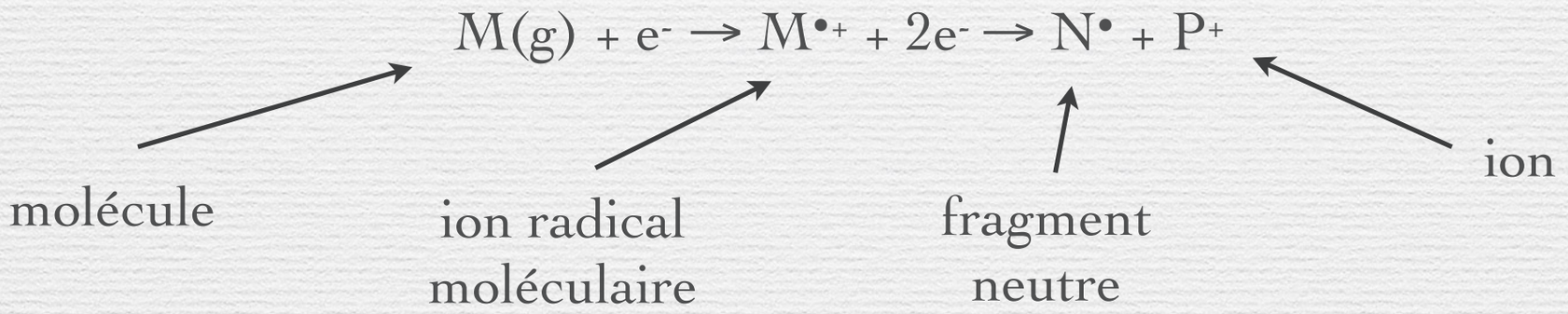
4/ Que va engendrer l'accroissement de l'énergie interne de la molécule ?

5/ Quelle est l'avantage de ce type d'ionisation ?

Document III - Fragmentation

1) Introduction

☞ Les ions moléculaires $M^{\bullet+}$ dissipent leur excès d'énergie interne en se fragmentant pour donner un ou plusieurs ions et une ou plusieurs espèces neutres :



☞ Les spectres de masse étant reproductibles dans des conditions exp. identiques, on considère qu'ils sont le résultat d'un ensemble de réactions **unimoléculaires** (toutes les fragmentations se font à partir d'espèces uniques $M^{\bullet+}$), **consécutives** (la fragmentation se reproduit toujours de manière identique) et **compétitives** (il y a plusieurs possibilités de fragmentation : pour une énergie donnée, la réaction qui a la plus grande constante de vitesse domine les réactions dont les constantes de vitesses sont plus faibles).

2) Procédés d'ionisation en couplage GC

2.1 Formation d'ions positifs par bombardement d'e^- (IE)

☞ Le procédé utilisé est l'**ionisation par bombardement d'e^-** : un flux d'e^- dont l'énergie est généralement fixée à 70 eV est émis par un filament chauffé et, attiré perpendiculairement par une anode. Ces e^- traversent l'enceinte et rencontrent le flux moléculaire de l'échantillon.

☞ Facile à mettre en oeuvre, ce procédé donne un flux d'e^- dont l'intensité peut être bien contrôlée et possède une bonne efficacité.

L'ionisation par impact d'e^-, faisant appel à une forte énergie, présente l'**avantage** de favoriser une **fragmentation importante** qui donne une **véritable fiche d'identité de l'échantillon** : 2 molécules différentes auront des spectres différents.

Elle a en contre partie, l'**inconvénient** de rendre le **signal du pic moléculaire faible**, et de donner des **spectres trop chargés**.

2.2 Formation d'ions positifs par ionisation chimique

☞ Regarder la vidéo suivante :

https://www.youtube.com/watch?v=RPNivXcUNwM

1/ Combien de mode d'ionisation chimique existe-t-il ?

☞ Les molécules gazeuses de l'échantillon à analyser sont introduites dans la chambre d'ionisation en même temps qu'un gaz réactif (méthane, isobutane ou ammoniac).
Les proportions et les pressions relatives de l'échantillon (10^{-6} torr) et du gaz réactif (0,3 à 3 torr) sont très différentes.

☞ Un faisceau d'e^- bombarde les molécules et du fait des très faibles concentrations de l'échantillon, seules les molécules du gaz réactif sont ionisées et fragmentées. Les fragments très réactifs ainsi formés réagissent à leur tour sur les molécules de l'échantillon et provoquent leur ionisation.

2/ Quelle est l'énergie des e^- agissant sur le gaz réactif ?

3/ Écrire l'équation de réaction d'une molécule de méthane avec un e^- :

4/ Écrire les 2 équations de réaction possible d'une molécule de méthane avec un ion méthane radicalaire :

☞ Les espèces ainsi formées, appelées **plasma ionique**, ionisent alors les molécules M de l'échantillon en donnant des ions pseudomoléculaires appelés **adduits** :

- soit par addition de proton : $M + CH_5^+ \rightarrow [M+H]^+ + CH_4$;
- soit par addition de groupement éthyle : $M + C_2H_5^+ \rightarrow [M+C_2H_5]^+$;

lorsque l'**affinité protonique** de M (A_{pM}) est supérieure à celle de R.

- soit par soustraction de proton : $CH_5^+ + M \rightarrow CH_4 + H_2 + [M-H]^+$

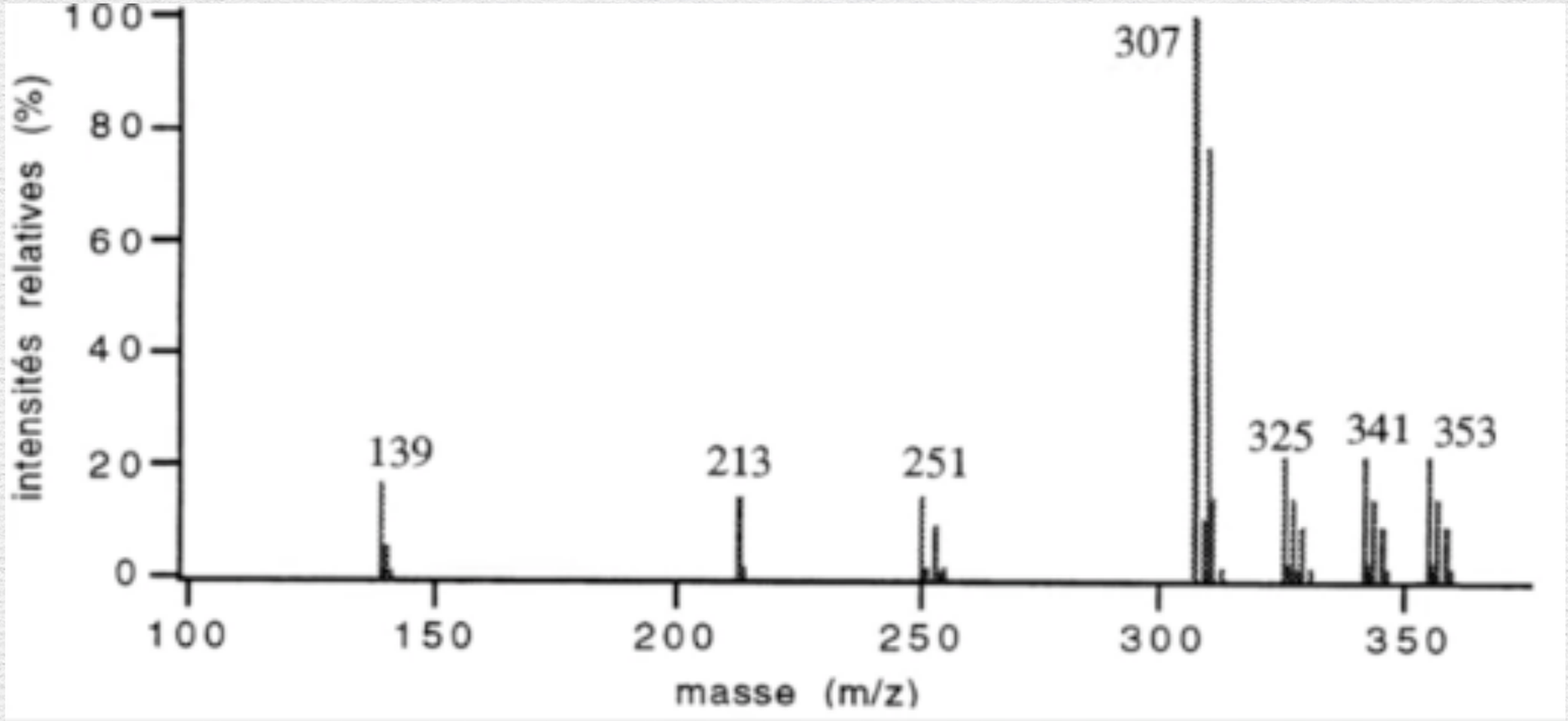
☞ On peut observer également des pics moins intenses qui correspondent à la formation de composés d'addition avec les ions du gaz réactif (ceux-ci peuvent être classés en fonction de leur affinité protonique) :

Gaz réactif	Affinité protonique ($kJ.mol^{-1}$)	Ions réactifs	m/z	Abondance (%)
Méthane CH_4	515	CH_5^+ $C_2H_5^+$ $C_3H_7^+$	17 29 43	47 41 6
Isobutane C_4H_{10}	815	$C_4H_9^+$ $C_3H_7^+$ $C_3H_3^+$	57 43 39	93 4 3
Ammoniac NH_3	865	NH_4^+ $NH_3...NH_4^+$	18 35	97 3

☞ L'ammoniac permet d'obtenir des pics MH^+ (m+1) et MNH_4^+ (m+18) de grande intensité mais peu de fragmentation ;

☞ L'isobutane présente une affinité protonique supérieure à celle du méthane et le cation réactif prédominant, l'ion tertiobutyle, donne essentiellement MH^+.

☞ Voici le spectre en ionisation chimique positive de la chlorobenzilate (M = 324 g.mol^{-1}) :



5/ Indiquer à quels types d'adduits correspondent les pics de rapport m/z = 325 ; 307 ; 341 et 353 :

6/ À partir de quel pic détermine-t-on la masse moléculaire ?

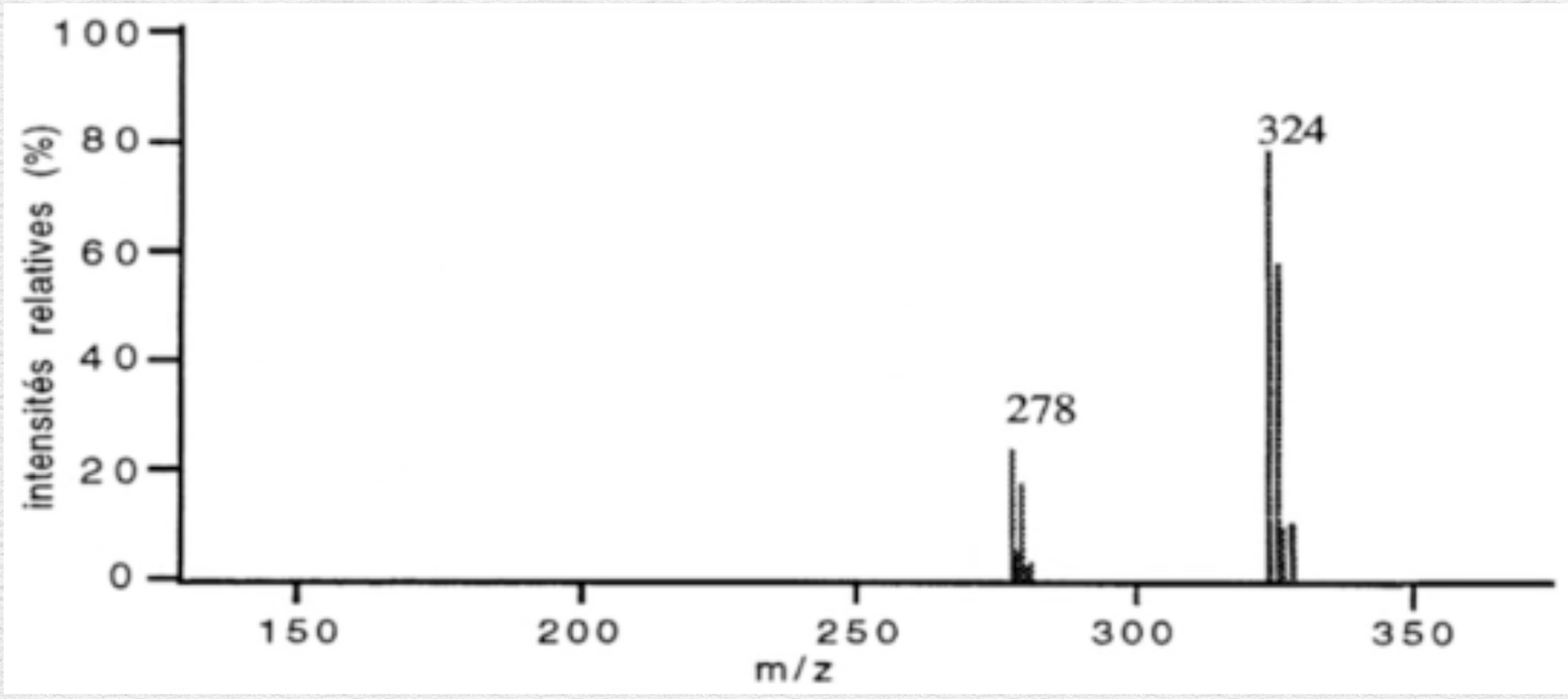
2.3 Formation d'ions négatifs par ionisation chimique (CI-)

1/ Quelle est l'énergie des e^- agissant sur le gaz réactif ? Quel est l'intérêt ici du gaz réactif ?

2/ Par quel type de molécules, ces e^- sont captés ? Que se produit-il ?

Les spectres correspondant sont très simples et se limitent à 2 ou 3 fragments caractéristiques qui peuvent être utilisés pour le dosage des molécules sensibles au processus de capture d'e^- (dérivés halogénés, hydrocarbures cycliques, etc...).

3/ À partir de quel pic détermine-t-on la masse moléculaire ?



4/ Quel est l'avantage de ce mode d'ionisation ?

3) Procédés d'ionisation en couplage LC

3.1 L'électronébulisation ou Ionisation par ElectroSpray (ESI)

☞ L'intérêt de cette source est l'absence d'ions fragment des analytes dans le spectre de masse. Cette source est une source d'ionisation douce permettant facilement d'observer les ions pseudo-moléculaires.

☞ De plus, certaines liaisons fragiles comme les liaisons non covalentes présentes dans la solution peuvent être préservées par l'utilisation de l'électrospray. Un des avantages de la source électrospray est le fait, qu'elle forme des ions multichargés permettant de réduire la gamme de masse.

3.2 L'Ionisation Chimique à Pression Atmosphérique (APCI)

☞ C'est une méthode complémentaire de l'électrospray. L'**APCI** ne génère pas d'ions multichargés, et fonctionne à des températures plus élevées, elle est couramment utilisée pour analyser les composés polaires et non polaires de faible poids moléculaire (< 1000 Da) et thermostable. L'APCI est une méthode d'ionisation douce, elle ne produise pas (ou très peu) de fragmentation, et les ions produits sont monochargés.

Document IV - Analyseur

1) Caractéristiques

☞ Les analyseurs sont caractérisés par un certains nombre de propriétés qui justifient leur emploi en fonction des objectifs recherchés.

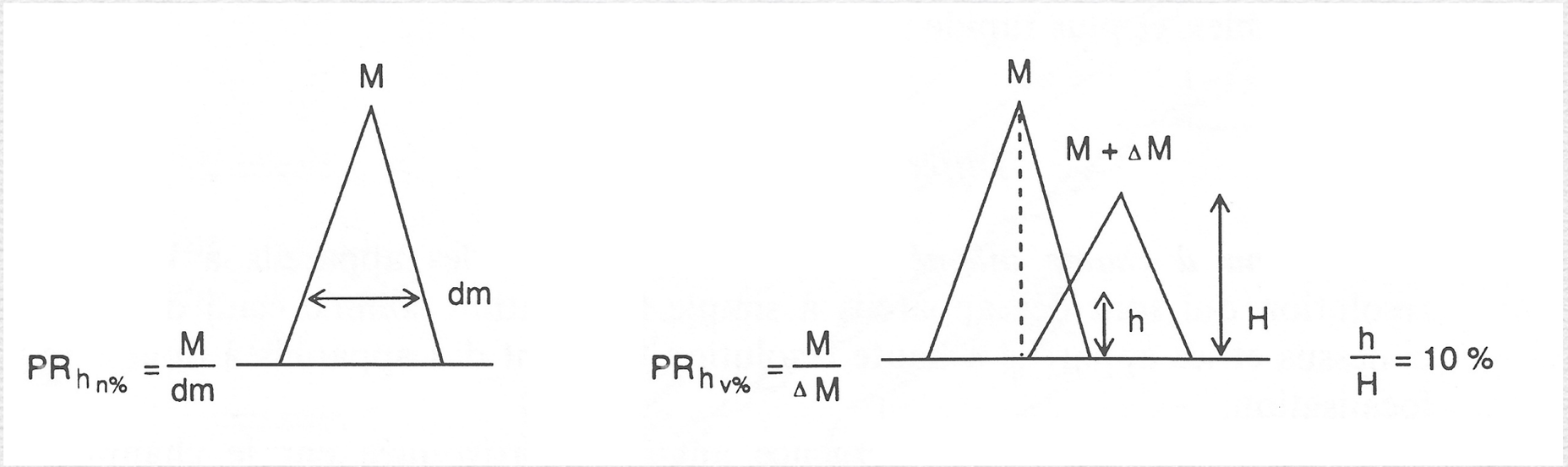
1.1 Gamme ou domaine de masse

☞ C'est l'étendue de masses exprimée en uma ou en Da, qu'un appareil est susceptible d'enregistrer correctement.

1.2 Pouvoir de résolution

☞ Il exprime la capacité que possède un analyseur de distinguer les enregistrements correspondant aux faisceaux ioniques de 2 fragments de masse voisine M et M + ΔM.
Sur les spectres, chaque faisceau ionique correspond à un rapport m/z déterminé et est représenté par une barre verticale.

☞ En fait, les formes réelles des faisceaux ioniques sont gaussiennes et leur examen permet différentes déterminations pratiques du PR. Deux expressions de ce paramètre sont utilisées :



1.3 Vitesse de balayage

☞ C'est le nombre de balayages par seconde nécessaires pour qu'apparaissent tous les pics relatifs au domaine de masse considéré.

☞ Vitesse de balayage et résolution évoluent souvent en sens inverse pour les analyseurs à très forte résolution, les balayages sont effectués avec des vitesses lentes (10 à 30 s/décade).
(Une décade correspond à une variation des masses d'une puissance de 10, ex. : de 5 à 50, de 50 à 500, etc...).

☞ Pour les appareils moins performants, les durées de balayages sont plus rapides (125 ms/décade à 1000 ms/décade) : ils conviennent au couplage avec les méthodes chromatographiques.

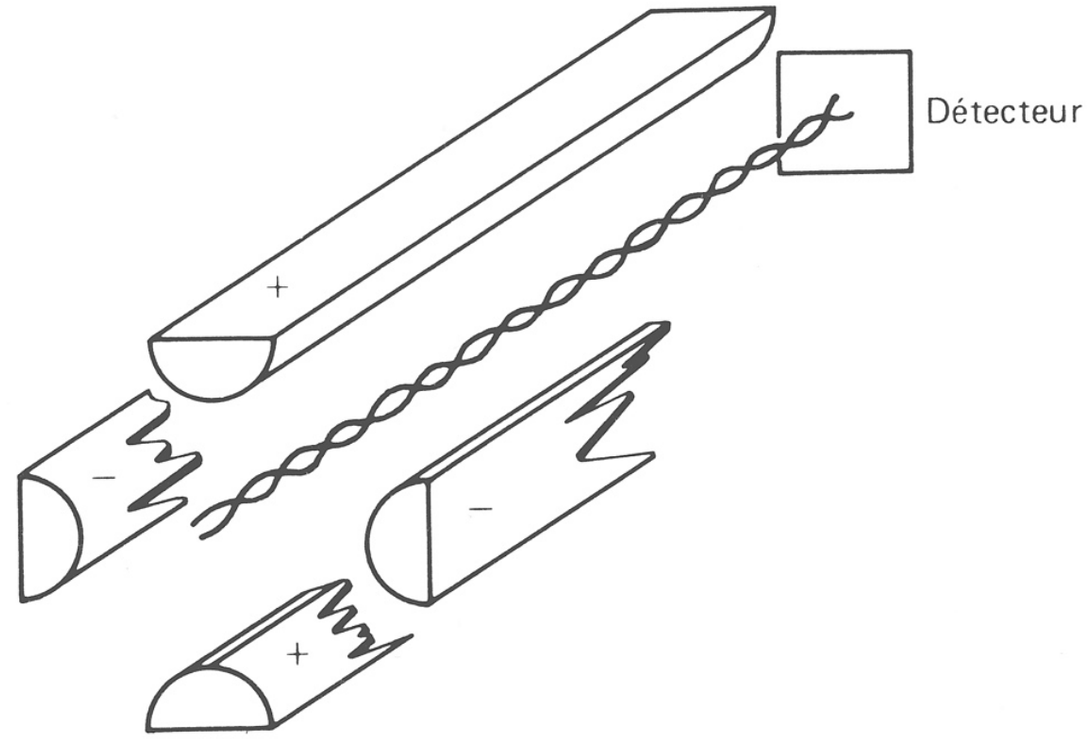
2) Différents types d'analyseurs

2.1 Analyseur à secteur magnétique

☞ Ces analyseurs se caractérisent par une importante gamme de masse pouvant atteindre 3500 u.m.a et des pouvoirs de résolution élevés (10000 à 150000).

2.2 Analyseur à quadripôle

Une tension ayant une composante continue U et une composante alternative V (radiofréquence) est appliquée; les électrodes adjacentes sont portées à des potentiels opposés, celles qui sont opposées aux mêmes potentiels.
À l'intérieur du quadripôle, il se crée un champ électrodynamique.



Spectro mètre à quadri pole.

☞ Pr une radiofréquence donnée, un ion oscillera entre les électrodes adjacentes et suivra un parcours bien déterminé, les autres ions sortiront du champ.

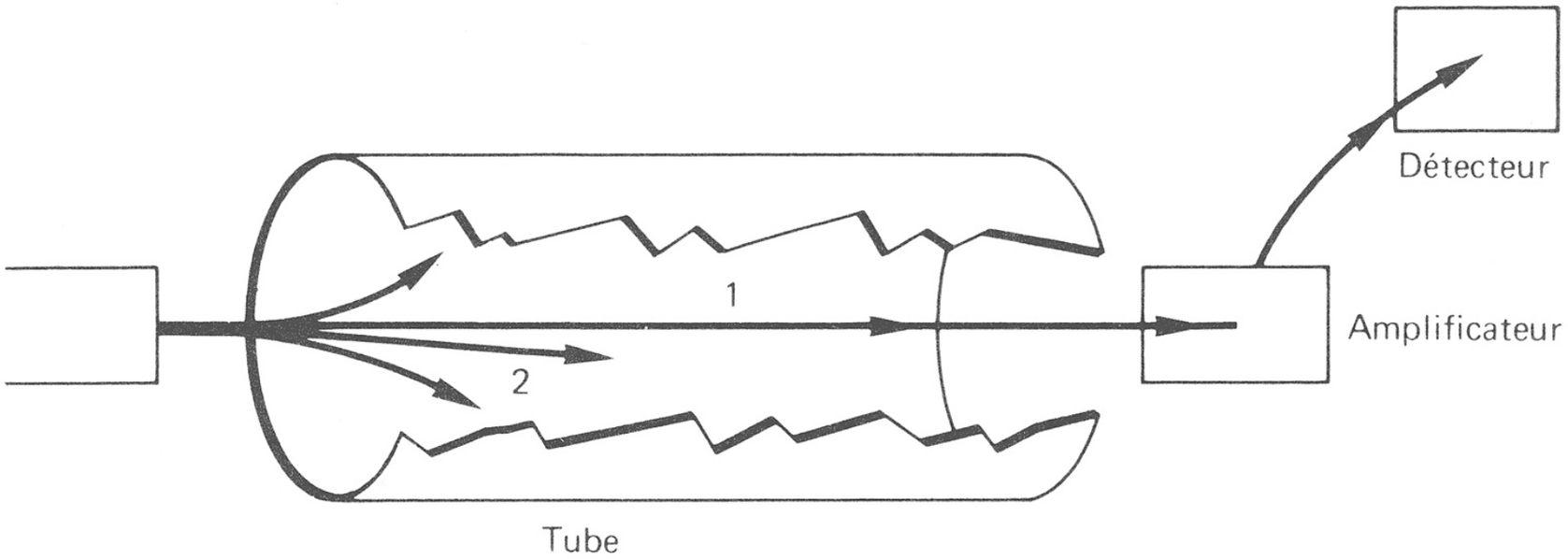
☞ On fait varier de façon linéaire les tensions U et V telles que U/V soit constant. Cette variation permet de séparer les ions en fonction leur masse et de leur charge :

$$m/z = f(U, V)$$

Ce système est caractérisé par une très grande rapidité de balayage. Chaque région du spectre peut ainsi être étudiée sans modification du calibrage et du balayage.

Son **domaine de masse est linéaire et se situe entre 30 et 2000 u.m.a**.

2.3 SM dite à "temps de vol"



Spectromètre à « temps de vol ».

☞ Il repose sur l'équation (1) : $V.z = 1/2mv^2$

☞ Tous les ions reçoivent la même énergie pendant l'accélération mais puisque leur masse est différente, ils n'ont pas la même vitesse.

☞ Les ions formés par un faisceau d'e^- sont éjectés de la chambre d'ionisation par le répulseur auquel on applique une ddp intermitente. Les ions sont ensuite accélérés et entrent dans une région dépourvue de champ. Ils poursuivent donc leur trajet avec une vitesse constante. Pendant le trajet, les différents ions se séparent, les plus lourds arrivent au collecteur les derniers.

☞ L'arrivée de chaque paquet d'ions est liées à la fréquence imprimée au répulseur.

Ex. : Pour une tension de 2000 V et un trajet de 1 m, un ion H^+ à un temps de vol de 1,7 µs. Un ion de masse 25000 u.m.a, un temps de vol de 50 µs.

- 2.4 Analyseurs par piégeage d'ions (ITD : Ion Trap Detector) et par résonance cyclotronique ionique

Les ions formés s'accumulent dans la chambre d'ionisation où s'exercent des forces em et sont accélérés. En fonction de la variation de ces forces pour un rapport m/z déterminé, ces ions excités sont éjectés et collectés par un système de détection dont le signal est proportionnel à l'intensité des faisceaux ioniques.

- 2.5 Analyseurs couplés : spectrométrie de masse-masse ou SM-SM

Deux analyseurs, séparés par une chambre intermédiaire dite chambre de collision, sont disposés l'un à la suite de l'autre.
Après ionisation d'un mélange, il est possible d'isoler, à l'aide du 1er analyseur, un ion ou un fragment déterminé et d'étudier à l'aide du 2nd analyseur, sa fragmentation dans la chambre intermédiaire.
Les analyseurs quadripolaires ou magnétiques sont les plus utilisés. Il est très courant aussi de trouver des couplages hybrides d'analyseurs.

☞ Regarder la vidéo suivante :

https://www.youtube.com/watch?v=W-DRL-V2Rkg

Document V - Applications principales de la SM

1) Identification d'une molécule

☞ **Dans des conditions opératoires identiques, chaque molécule possède son propre spectre de masse**.

☞ Il est par conséquent aisé de comparer le spectre obtenu d'un échantillon inconnu soit à l'aide d'une spectrothèque soit avec celui d'une molécule de référence à laquelle on a de fortes raisons de penser qu'il puisse être assimilé.

☞ Les spectres de masse obtenus par ionisation par impact d'e^- donnant les fragmentations les plus abondantes permettent d'obtenir les informations les plus précises.

1/ Comment est appelé le pic le plus grand ?

2/ En EI, interprète-t-on tous les pics ?

2) État de charge des ions

1/ Que ce soit en EI ou en CI, on ne forme que des ions monochargés. Quelles sont les valeurs prises par z (en EI, CI+ et CI-) ?

☞ En GCMS, on se limite aux composés de taille inférieure à 1000 uma. Au-delà, les composés ne sont plus volatilisables quelque soit leur polarité.
Remarque : seules des grosses molécules (peptides par exemple) peuvent porter plusieurs charges en GCMS.
☞ En LCMS, par contre les ions multichargés sont omniprésents.

3) Détermination de la masse moléculaire

☞ L'**ion moléculaire**, tout en n'étant pas obligatoirement le plus abondant dans les spectres de masse obtenus par impact d'e^- est représenté par le **pic** correspondant **au rapport m/z le plus élevé**.
On peut donc déterminer avec exactitude la place de ce premier pic et connaître très précisément la masse du composé.
Ce pic est souvent entouré de pics plus petits correspondant aux contributions isotopiques (M+1, M+2,...)
☞ Il est plus facilement identifiable sur les spectres obtenus par ionisation chimique (molécules de l'échantillon + gaz réactif tel que le méthane donne (M±H)), ou FAB.

4) Établissement de la formule brute

☞ Un composé chimiquement pur donne généralement, en fait, un mélange de spectres de masse, car **les éléments** qui le composent **sont** en réalité **constitués par un mélange d'isotopes**.
Exemple : le spectre de CO_2 est un mélange de spectres :

$$^{12}C^{16}O_2,\ ^{13}C^{16}O_2,\ ^{12}C^{16}O^{18}O, \text{ etc...}$$

☞ Les spectres seront donc compliqués par la **présence d'amas isotopiques**, mais leur abondance et leur localisation à $M^+ + 1$ ou $M^+ + 2$ ou $M^+ + 3$ permet de déterminer la formule brute des divers ions à conditions de disposer de Spectromètres sensibles.

☞ Deux ions qui ne différent que par la nature d'un ou plusieurs isotopes sont dits "**isotopomères**".

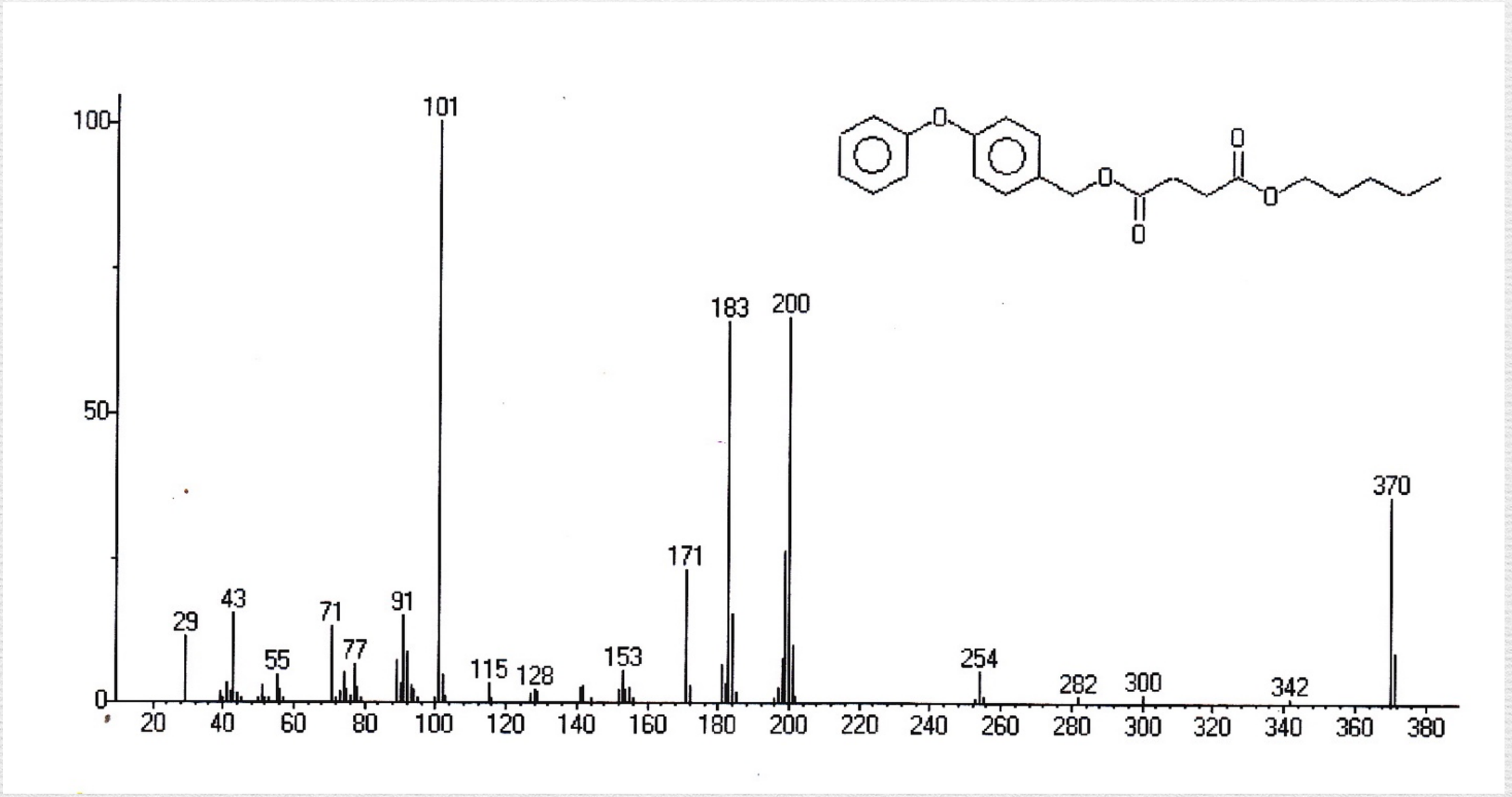
Dans le cas d'éléments chimiques présentant plusieurs isotopes en proportions relatives suffisamment abondantes pour que chacun soit détectable, comme c'est le cas du Cl et du Br, la forme d'un massif isotopique est précieuse pour l'interprétation du spectre car elle renseigne directement sur le nombre d'atome de Cl et/ou de Br dans la formule brute de l'ion.

5) Spectrométrie de masse et isotopie

5.1 Carbone et isotopie

☞ Le ^{13}C constitue environ 1,1 % du carbone terrestre, il est donc détectable par spectrométrie de masse.

☞ Cette détection sera d'autant plus importante que la molécule étudiée comporte un grand nombre d'atomes de carbone.



1/ Sur le spectre du succinate de pentyl-4-phénoxybenzyle (formule brute $C_{22}H_{26}O_5$), indiquer le rapport m/z de l'ion moléculaire :

2/ Indiquer le rapport m/z de l'ion moléculaire, incluant un atome de ^{13}C :

3/ L'isotopomère du ^{13}C pour les ions de rapport m/z = 342, 300 et 282 est-il visible ? Expliquer pourquoi ?

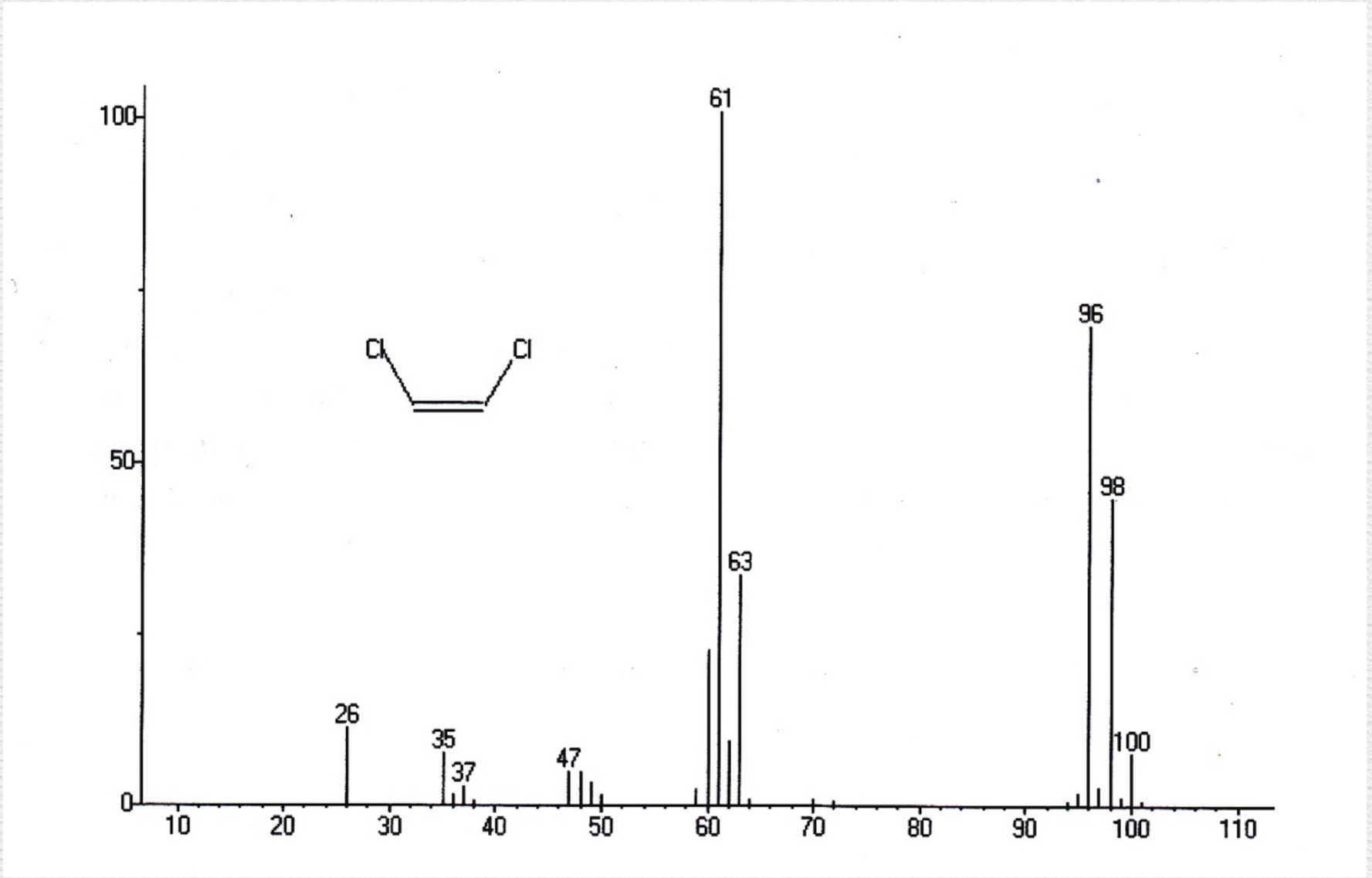
5.2 Chlore et isotopie

☞ L'élément chlore est présent sous la forme ^{35}Cl à 76 % et ^{37}Cl à 24 %.

☞ En règle générale, le nombre de pics du massif isotopique est égal au nombre d'atome de chlore + 1.

☞ **Pour un ion RX_n contenant n atomes d'un élément X, les abondances relatives des pics isotopiques sont données par la formule $(a + b)^n$**, a et b représentent les abondances relatives de chaque isotope.

1/ Sur le spectre du dichloroéthène, indiquer le rapport m/z de l'ion moléculaire :



2/ Sur le spectre du dichloroéthène, à quoi voit-on que la molécule possède 2 atomes de chlore ?

3/ Donner les abondances relatives pour les pics à R + 70 (m/z = 96) ; R + 72 (m/z = 98) et R + 74 (m/z = 100) :

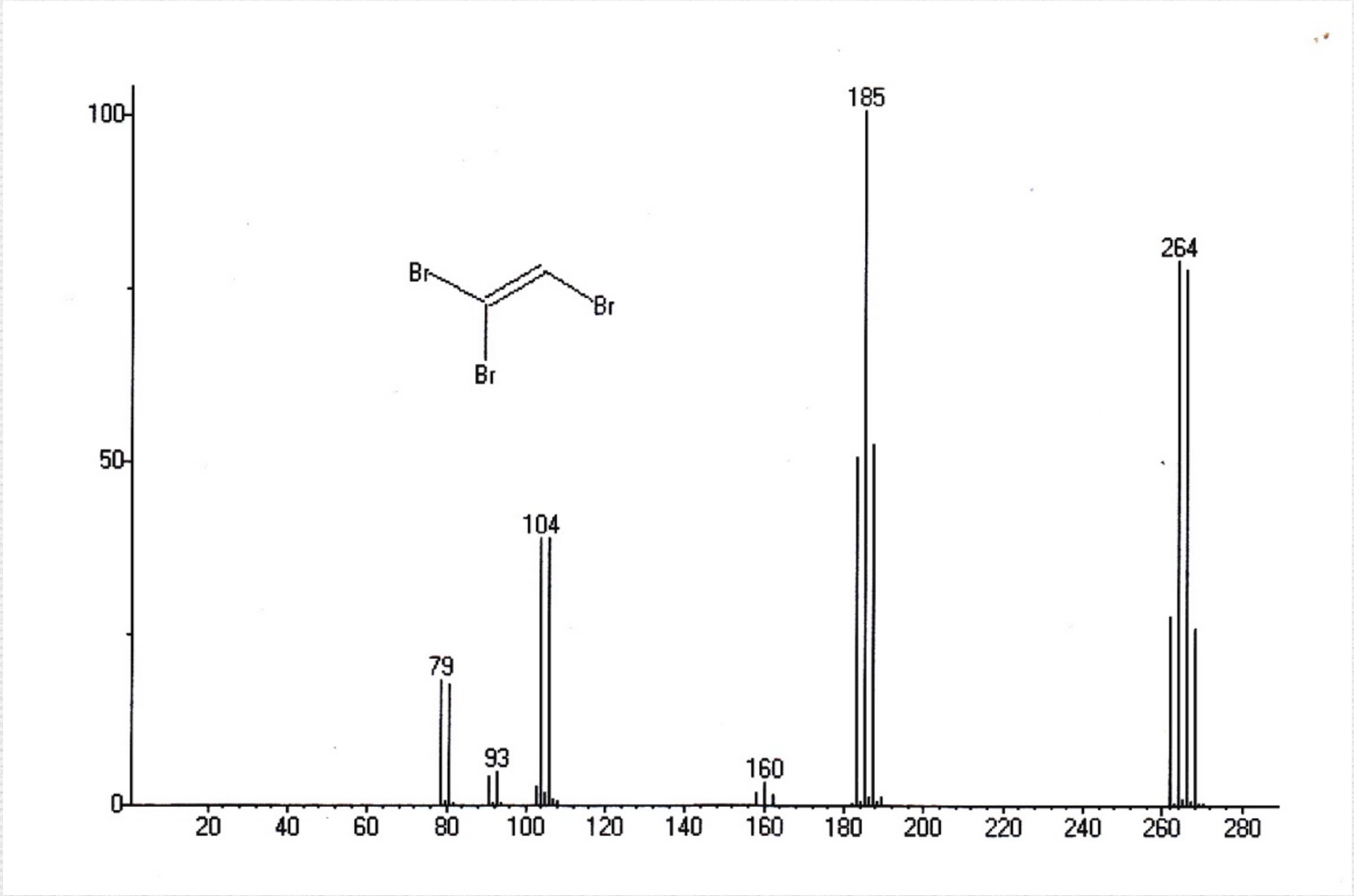
☞ Remarque : l'observation du massif isotopique m/z 61/63 montre que ce dernier correspond à un ion monochloré.

5.3 Brome et isotopie

☞ L'élément brome est présent naturellement sous la forme ^{79}Br à 51 % et ^{81}Br à 49 %.

☞ Tout ce qui a été dit précédemment pour le chlore s'applique donc au brome, seules les proportions des différents isotopomères dans les massifs isotopiques vont différés.

1/ Sur le spectre du tribromoéthène, indiquer le rapport m/z de l'ion moléculaire :



2/ Sur le spectre du tribromoéthène, qu'indiquent les massifs isotopiques de rapport m/z 262/264/266/268 ; m/z 183/185/187 ; m/z 158/160/162 ; m/z 104/106 ; m/z 91/93 et m/z 79/81 ?

3/ Donner les abondances relatives pour les pics à R + 79 ; R + 81 :

4/ Donner les abondances relatives pour les pics à R + 237 ; R + 239 ; R + 241 et R + 243 :

5.4 Massifs isotopiques incomplets

☞ Plus le nombre d'isotopomères est important, plus le massif isotopique compte de pics et plus le signal ionique est "dilué".

☞ Passé un certains nombre d'isotopomères, certains ions deviennent trop peu nombreux pour être détectés.

6) Établissement de la structure moléculaire

6.1 Introduction

☞ La structure des molécules peut souvent, avec de grandes chances de certitude, être déduite des spectres de masse.
C'est ainsi que la présence d'un pic à $(M\text{-}15)^+$ indique que le fragment considéré d'un ion M^+ qui a perdu selon toute vraisemblance un groupe méthyle latéral (CH_3^+ = 15), à $(M\text{-}18)^+$ perte d'une molécule d'eau ou à $(M\text{-}1)^+$ perte d'un hydrogène.
☞ De manière générale, la fragmentation ou les différents réarrangements vont tendre à faire apparaître des ions ou radicaux plus stables que l'ion ou le radical dont ils sont issus.

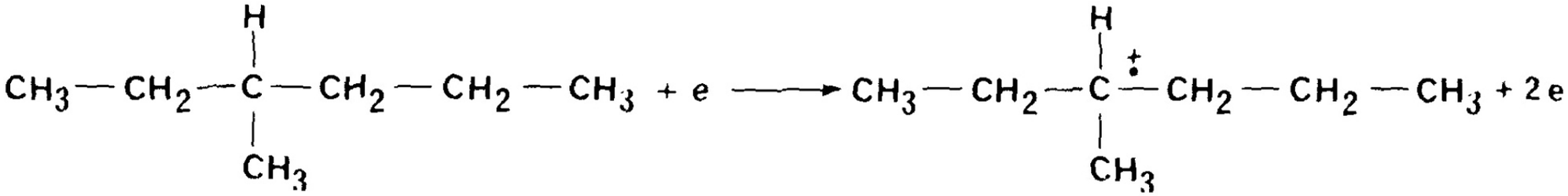
6.2 Perte de neutres

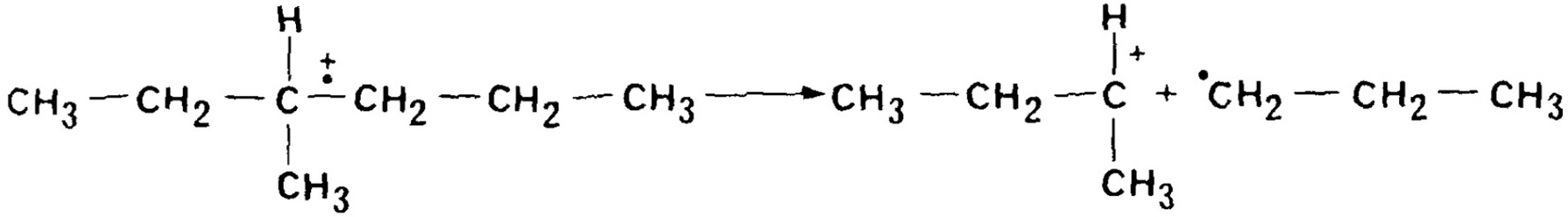
☞ Ayant identifié l'ion moléculaire (rapport m/z le plus grand), on procède en commençant par rechercher la structure de l'ion de rapport m/z immédiatement inférieur à celui de l'ion moléculaire.
☞ On aborde ainsi chacun des ions jugés pertinents (de par leur abondance relative) en procédant du rapport m/z le plus élevé vers le rapport le moins élevé.
☞ Telle transition est-elle chimiquement possible ?

Pour répondre à cette question on utilise une table qui répertorie les pertes de neutres (molécules ou radicaux) classiquement observés en EI.

6.3 Fragmentation

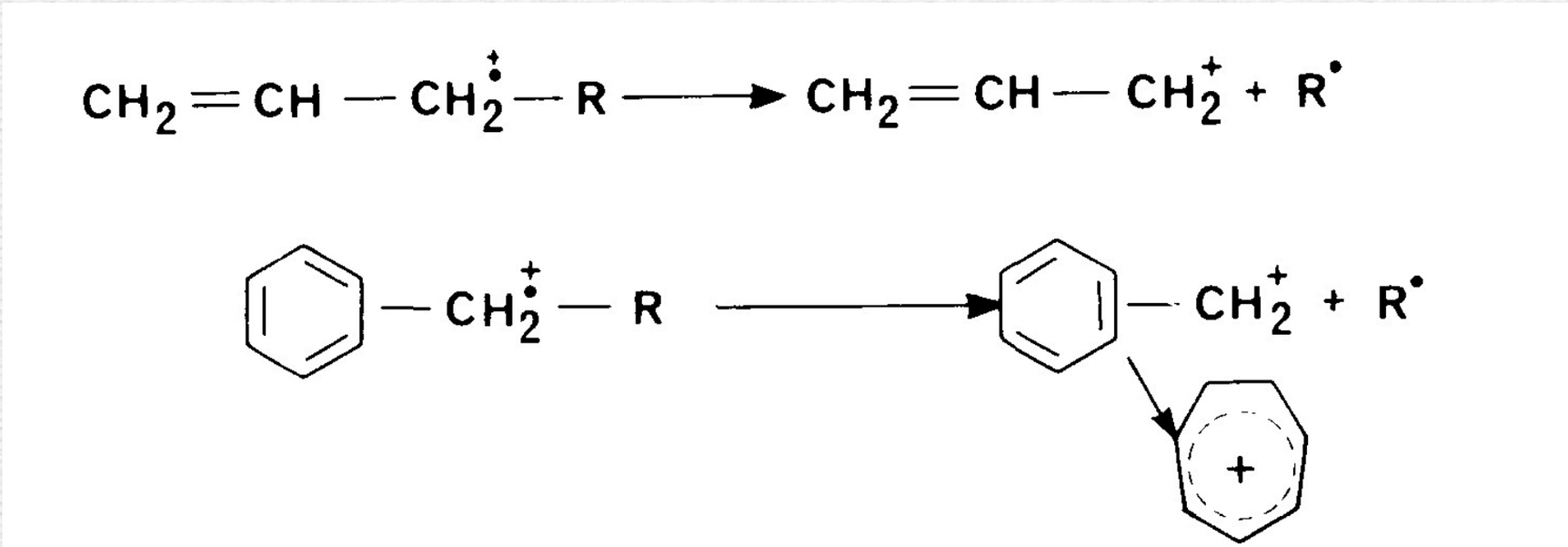
☞ Après la formation de l'ion moléculaire, la rupture des liaisons se fait préférentiellement au niveau des C les plus substitués.



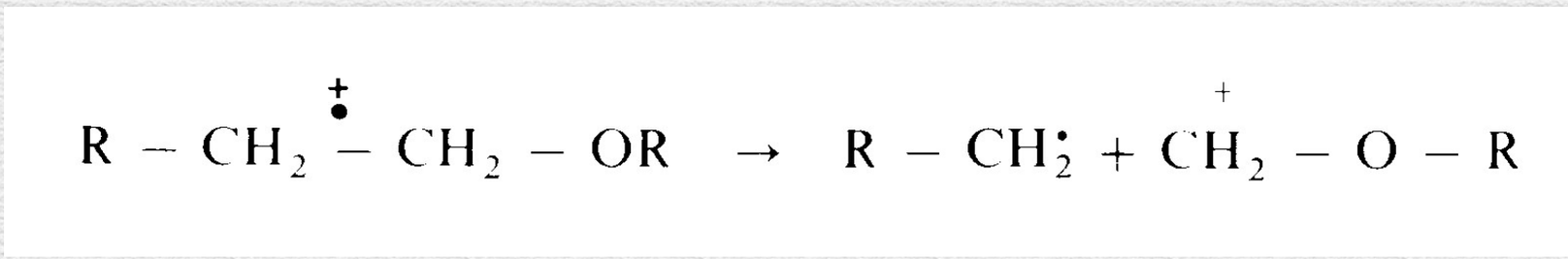


Q/ Pourquoi la rupture se fait-elle au niveau des C les plus substitués ?

➪ Les doubles liaisons des chaînes linéaires privilégient les coupures de type allylique (CH_2=CH-CH_2•) tandis que celles des cycles aromatiques entraînent des coupures en α-β des cycles permettant ainsi d'obtenir des cations allyliques, benzyliques ou tropylium stable :

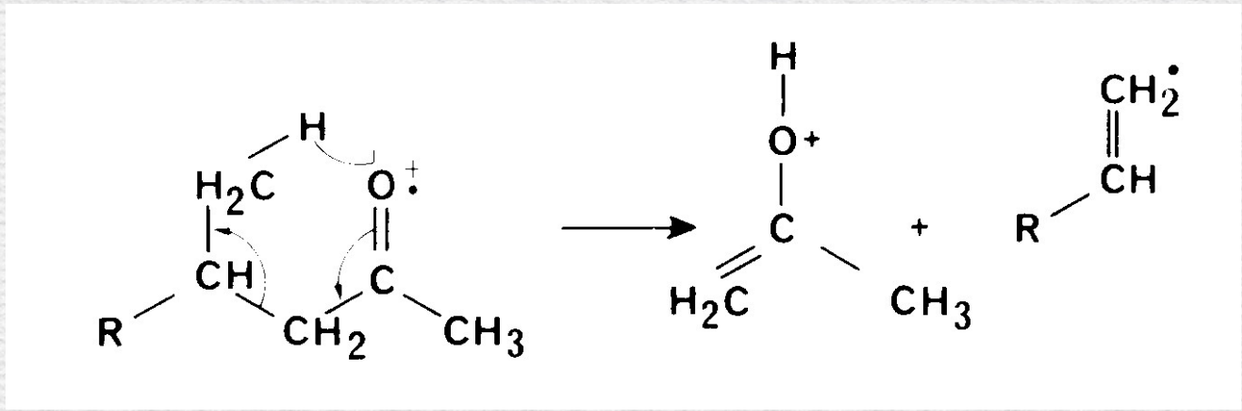


➪ Les liaisons situées en α-β d'un hétéroatome se rompent en laissant la charge sur le fragment contenant l'hétéroatome :



6.4 Réarrangement

☞ Lorsque les espèces fournies sont instables et qu'elles possèdent un hétéroatome, il peut se produire un réarrangement intra-moléculaire :



☞ Il implique la migration d'un atome d'H placé en γ du C portant l'hétéroatome et la formation d'un état transitoire cyclique suivie de la rupture de la liaison placée en β.
C'est souvent le cas des molécules possédant un groupement C=O. Il porte en ce cas le nom de **réarrangement de Mac Lafferty**.

6.5 Association

☞ Plus rare, sont les cas d'association de plusieurs fragments :

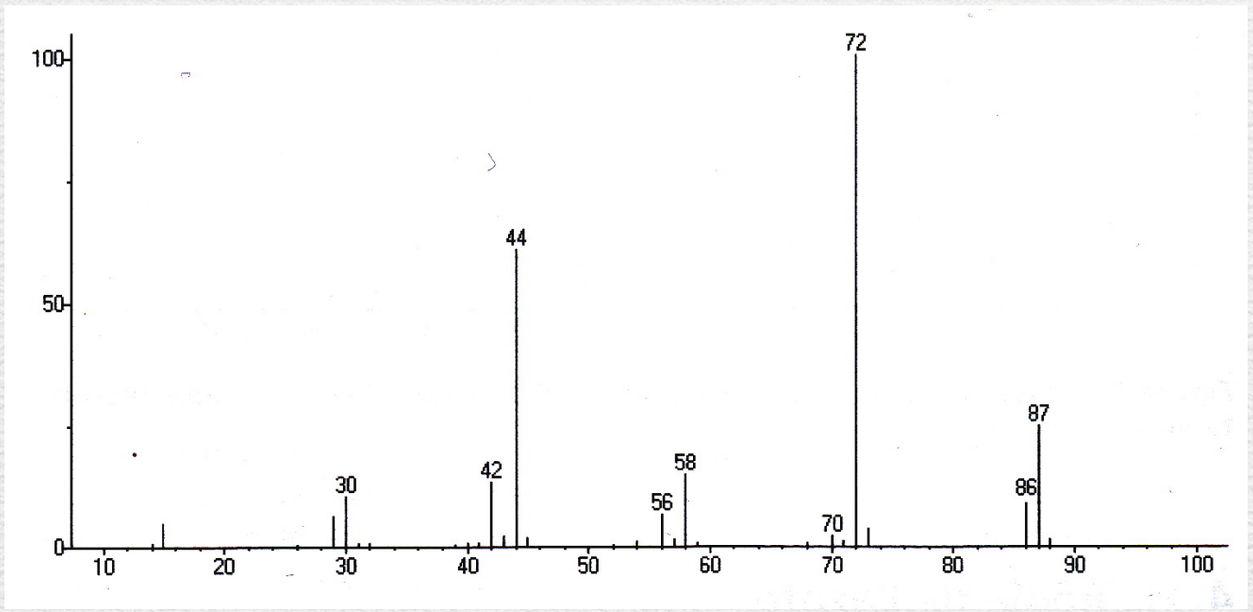
lorsque des fragments diéthyléniques (dienes conjugués) et éthyléniques (C=C) sont en présence, ils donnent des composés cycliques stables (type **réactions de Diels-Alder**).

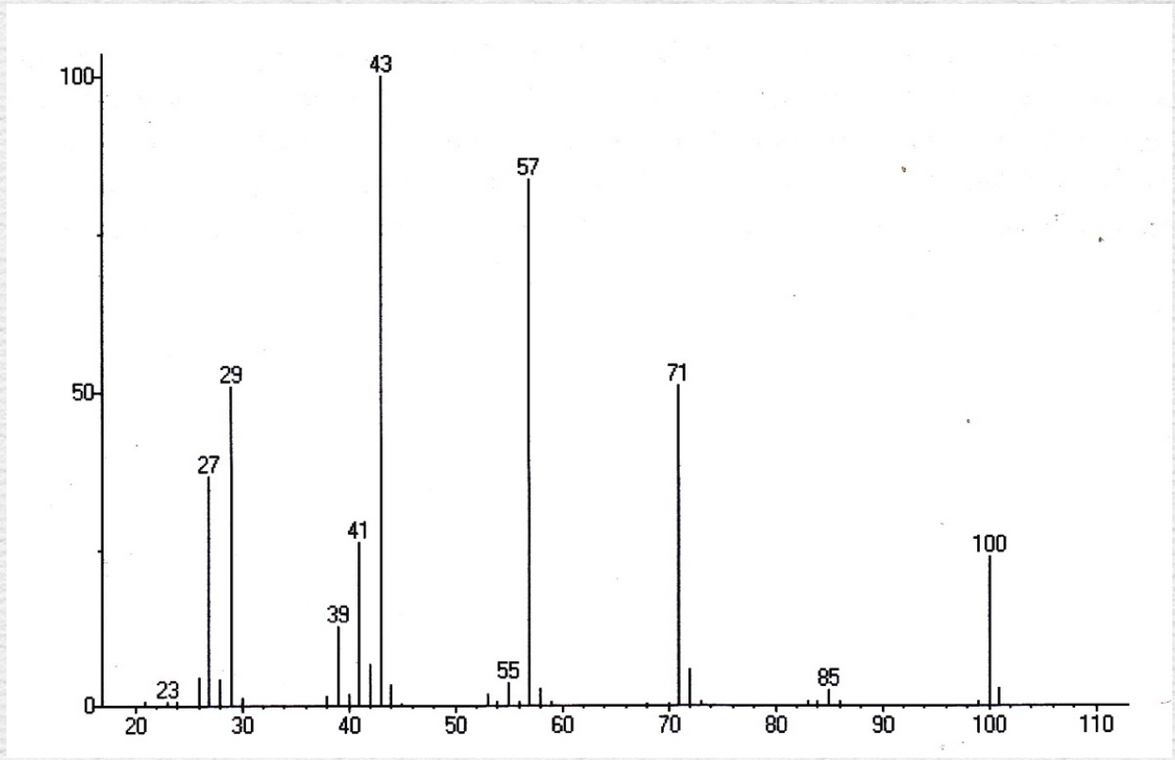
Remarque : Inversement, on peut aussi observer les **réactions rétro de Diels-Alder**.

7) Règle de l'azote

☞ La **règle dite "de l'azote"** énonce le principe suivant :

Si un composé contient un nombre d'atomes d'azote pair, zéro inclus, son poids moléculaire est pair, donc l'ion moléculaire possède un rapport m/z pair.
Les ions issus de la fragmentation de ce dernier seront de rapports m/z impairs s'ils résultent de ruptures simples et de rapport m/z pairs s'ils résultent de réarrangements.





1/ Attribuer le spectre de l'hexan-3-one, et celui de la méthyl diéthylamine :

2/ Que peut-on dire des ions fragments observés sur le spectre de l'hexan-3-one ?

3/ Même question pour la molécule de méthyl diéthylamine :