



95, rue du Dessous des Berges  
75013 PARIS  
<http://www.etsl.fr>

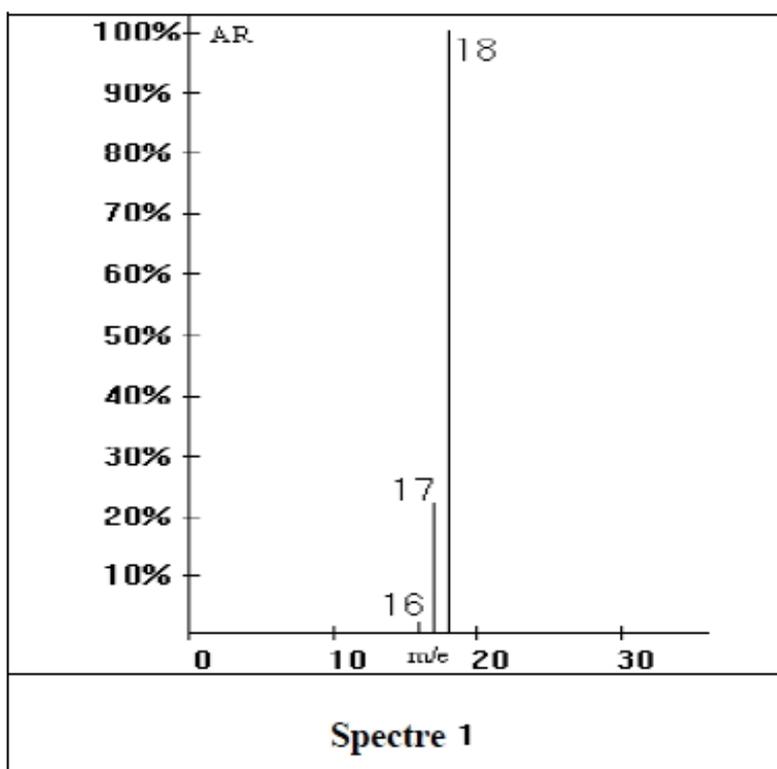
**TD N° 5**[godin.lionel@orange.fr](mailto:godin.lionel@orange.fr)<http://ligodin.free.fr>**ANALYSE SPECTRALE – SM****Exercices :**

Interprétation de spectres de masse : les spectres suivants sont ceux de composés simples et purs. Ces spectres ont été obtenus en bombardement électronique sur un appareil équipé d'un analyseur type « quadripôle ».

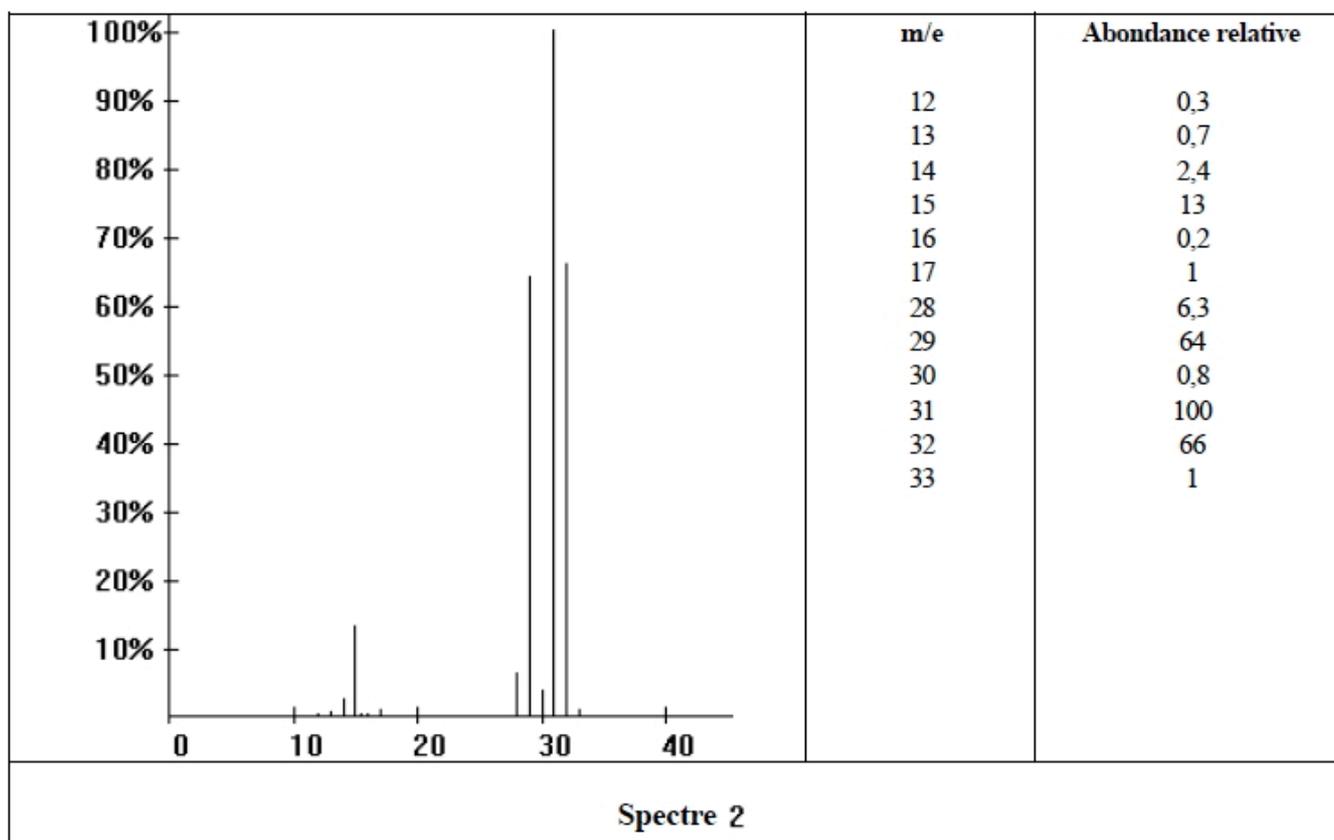
Sur tous les spectres l'axe des abscisses est gradué en fonction du rapport « masse sur charge ». L'axe des ordonnées est gradué en abondance relative (AR%) par rapport au pic de base.

- 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). Vous pouvez vous aider de la table des ions les plus courants.

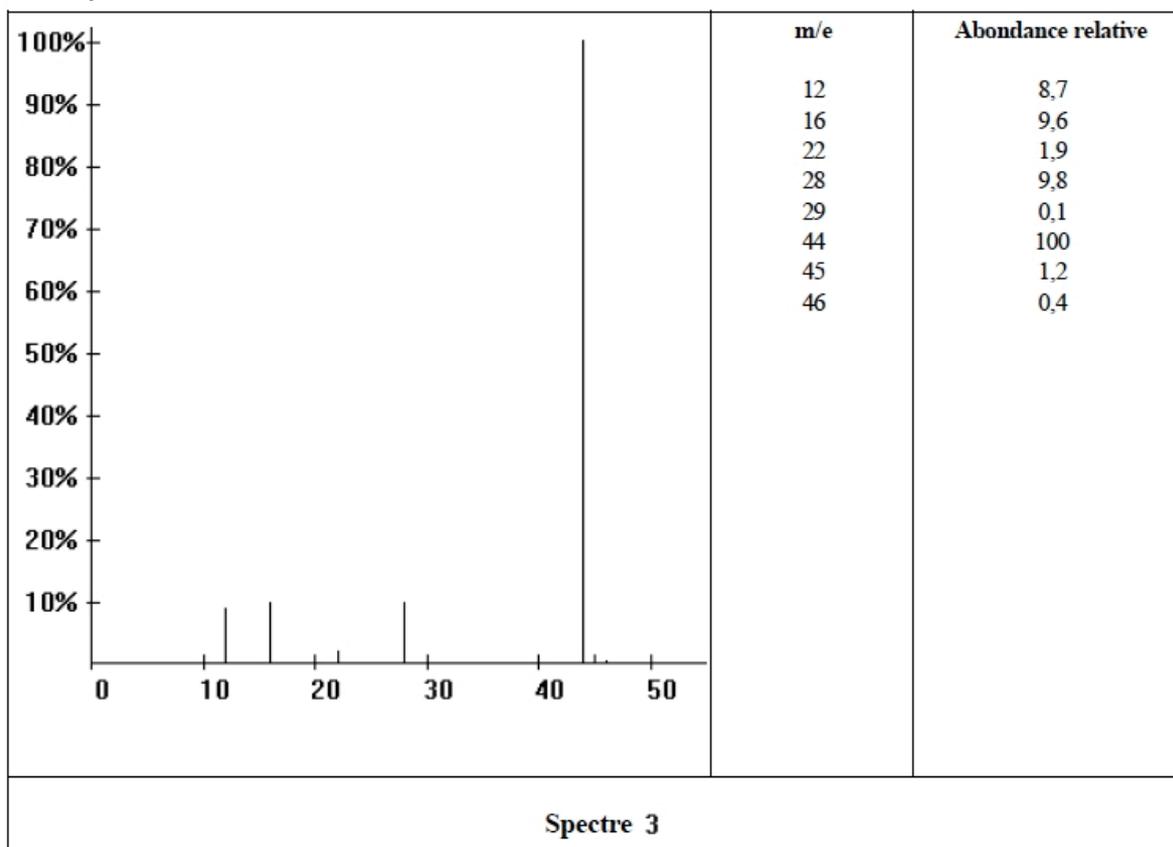
- a - Spectre 1 :



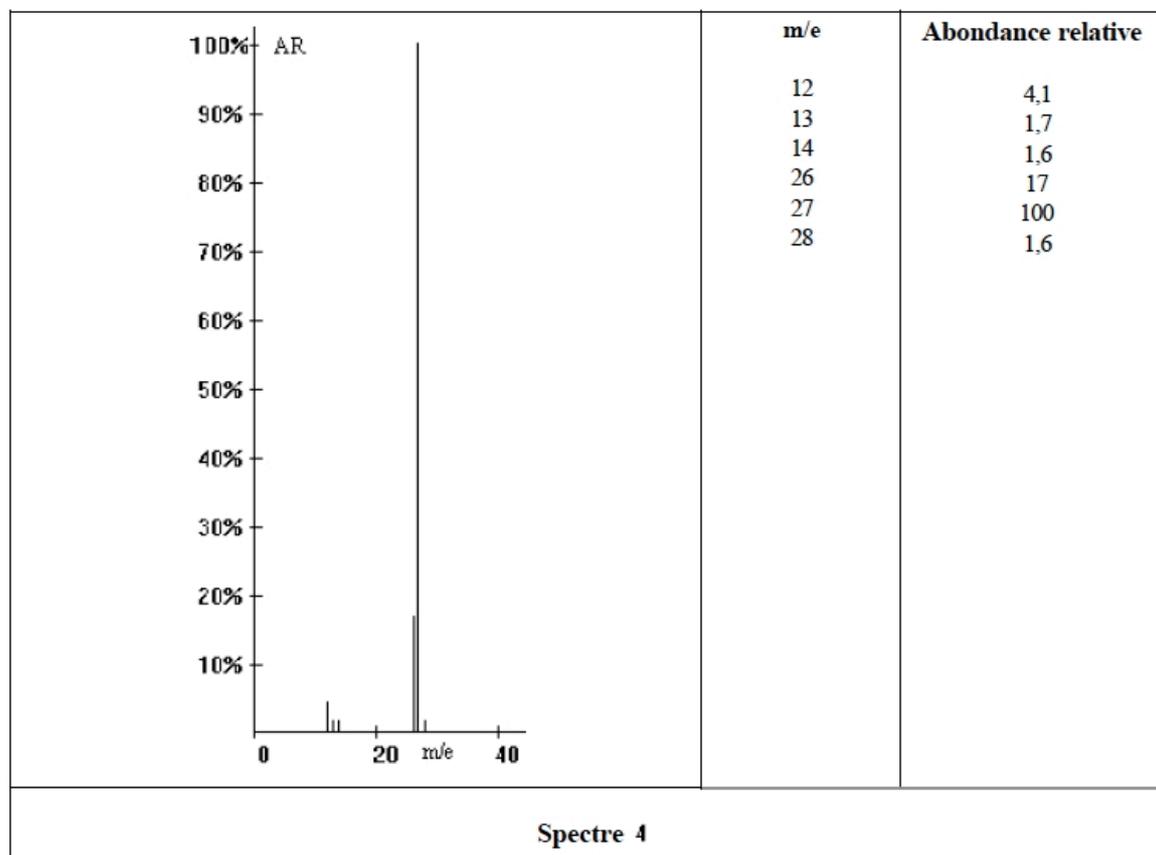
- b - Spectre 2 :



- c - Spectre 3 :



- d - Spectre 4 :



## PREMIÈRE APPROCHE POUR L'INTERPRÉTATION D'UN SPECTRE DE MASSE

Sur tous les spectres, le pic moléculaire sera soit invisible, 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  $M+1$ ,  $M+2$ , ...

Dans la réalité, ce n'est pas toujours aussi simple. D'une part, la ligne de base peut être plus ou moins bruitée 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  $M^+$

### 1) 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.

L'identification importante de ce pic peut être aidé à l'aide de la **table des ions les plus courants**.

### 2) Identification du pic moléculaire $M^{+\bullet}$ :

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

Le **pic moléculaire** sera soit **invisible**, soit **visible**. Il n'est pas toujours facile de repérer à coup sûr le pic moléculaire, il faut alors utiliser d'autres techniques d'ionisation ou procéder à une analyse complémentaire (recherche de la composition élémentaire) pour connaître la masse molaire.

### 3) 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 peut obtenir de cette façon la formule brute de la molécule recherchée.

### 4) Règle de l'azote :

La **masse molaire** d'une molécule organique ou d'un ion fragment 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.

Ce qui se traduit, dans l'étude des spectres, 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.

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

### 5) « Règles de fragmentation » :

**Règle 1** : Au sein d'une série homologue (par exemple, les alcanes linéaires), l'intensité du pic moléculaire décroît lorsque la masse moléculaire augmente

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

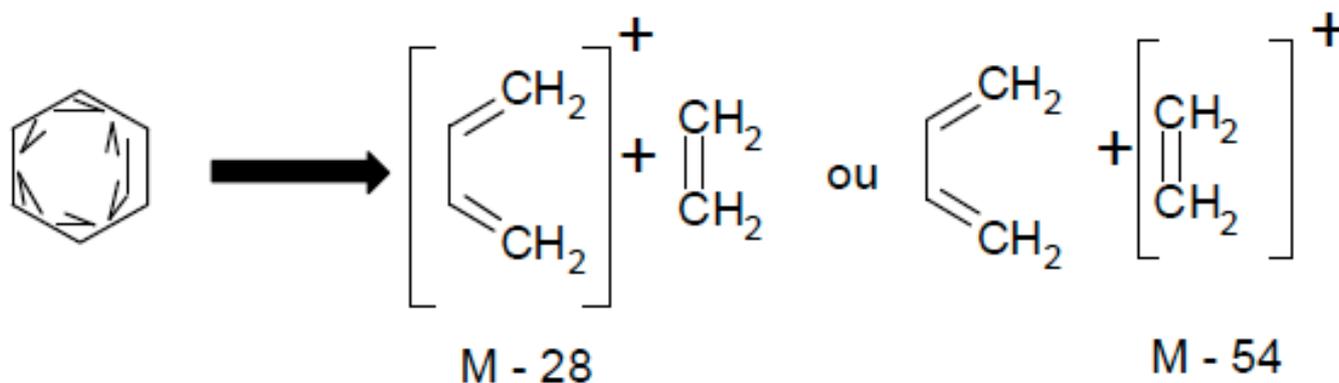
**Règle 3** : Le clivage est favorisé au niveau d'atomes de carbone substitué par des groupes alkyles. Le clivage est d'autant plus facile que le carbone est plus substitué. Le substituant le plus lourd est généralement éliminé sous forme de radical (donc sous forme non chargée).

**Règle 4 :** Les doubles liaisons, les structures cycliques et surtout les noyaux aromatiques stabilisent l'ion moléculaire et donc augmentent sa probabilité d'apparition.

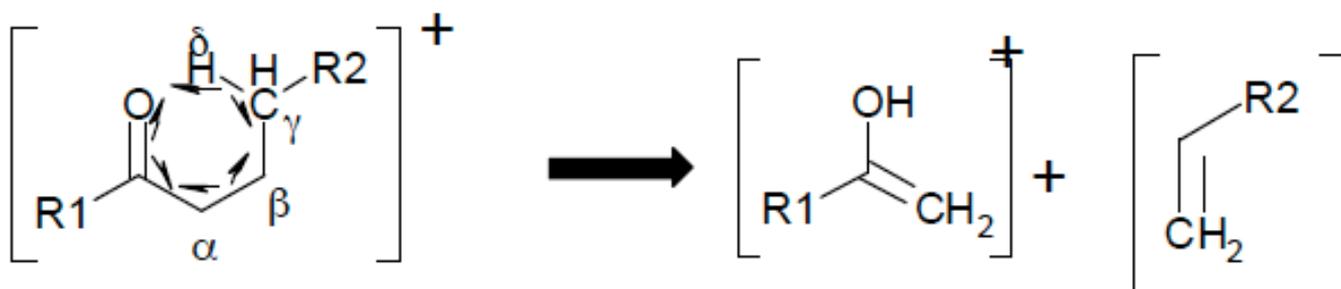
**Règle 5 :** Les doubles liaisons (éthyléniques) favorisent le clivage de la liaison C-C située en  $\beta$  par rapport à la double liaison.

**Règle 6 :** Les cycles saturés favorisent le clivage de la liaison C-C située en  $\alpha$  du cycle. La charge + tend à rester sur le cycle, la chaîne latérale étant éliminée sous forme de radical.

**Règle 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  $\beta$  par rapport à la double liaison du cycle. Il y a élimination d'un carbure éthylénique sous forme de molécule.



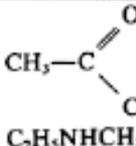
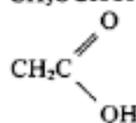
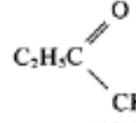
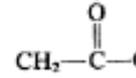
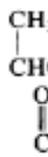
**Règle 8 :** Les composés aromatiques substitués par des chaînes alkyles subissent un clivage de la liaison C-C située en  $\beta$  par rapport au cycle. La charge + reste sur le cycle et donne le cation tropylium  $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ,  $m/z = 91$ . Le fragment de chaîne latérale est éliminé sous forme de radical.



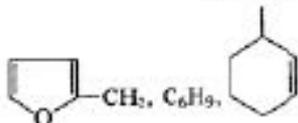
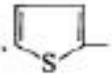
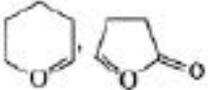
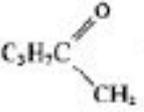
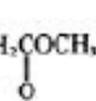
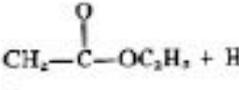
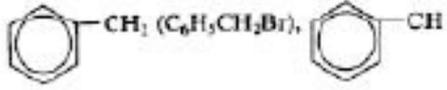
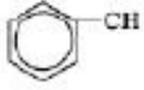
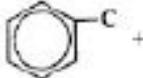
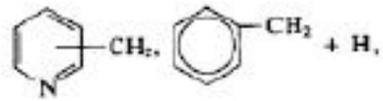
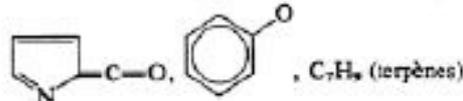
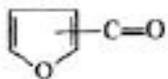
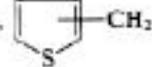
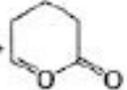
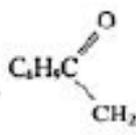
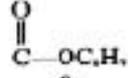
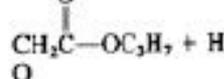
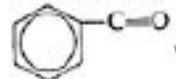
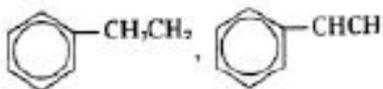
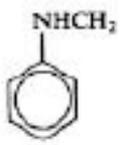
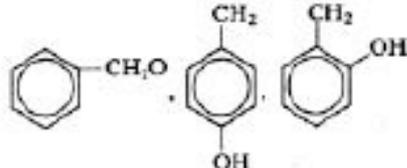
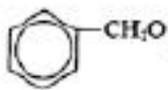
**Règle 9 :** Lorsqu'il y a un hétéroatome (O, N, S) les liaisons C-C situées en  $\alpha$  de l'hétéroatome sont facilement clivables, la charge tendant à rester sur le fragment contenant l'hétéroatome.

## TABLES DES IONS LES PLUS COURANTS

Tous les fragments ci-dessous portent une charge unitaire (+1). Cette liste est plus suggestive qu'exhaustive. Les déductions structurales sont reprises entre parenthèses.

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

<sup>a</sup> 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.

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

- 82  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ ,  
 $\text{CCl}_2$  ( $\text{C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$  à 84,  $\text{C}^{37}\text{Cl}_2$  à 86),  $\text{C}_4\text{H}_{10}$
- 83  $\text{C}_4\text{H}_{11}$ ,  $\text{CHCl}_3$  ( $\text{CH}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$  à 85,  
 $\text{CH}^{37}\text{Cl}_2$  à 87), 
- 85  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}=\text{O}$ ,  
 $\text{CClF}_2$  ( $\text{C}^{37}\text{ClF}_2$  à 87), 
- 86  $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}$   + H,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CHNH}_2$  et isomères
- 87  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}$ , homologues de 73,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ ,  

- 88  $\text{CH}_2-\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5$ , + H  

- 89  $\text{C}-\text{OC}_3\text{H}_7$ , + 2H, 
- 90  $\text{CH}_3\text{CHONO}_2$ , 
- 91  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ ),   
 + H,  + 2H,
- ( $\text{CH}_2$ )<sub>4</sub>Cl [( $\text{CH}_2$ )<sub>4</sub><sup>37</sup>Cl, à 93] 
- 92  + H,
- 93  $\text{CH}_2\text{Br}$  ( $\text{CH}_2^{81}\text{Br}$  à 95,  $\text{RCH}_2\text{Br}$ ),  $\text{C}_7\text{H}_8$ ,  
 ,  $\text{C}_7\text{H}_8$  (terpènes)
- 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  + H
- 99  $\text{C}_7\text{H}_{15}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ , 
- 100  $\text{C}_4\text{H}_8\text{C}$   + H,  $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{CHNH}_2$
- 101 
- 102  $\text{CH}_2-\text{C}-\text{OC}_3\text{H}_7$ , + H  

- 103  $\text{C}-\text{OC}_4\text{H}_9$ , + 2H,  $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{S}$ ,  $\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$
- 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   
 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$  ( $\text{C}_2\text{H}_4^{81}\text{Br}$  à 109)
- 108  + H, 