

Dr. Nono
11/12/2019

CHM 211 - Partie 2

Éléments de la spectroscopie

Chapitre 1 : Introduction à la spectrométrie de masse

PC

**Pr TIH A. / Pr ZONDEGOUMBA E /
Dr NONO NONO EC.**

Chapitre 1 : Introduction à la spectrométrie de masse

Table des matières	
Programme d'enseignement	3
Introduction Générale.....	3
Chapitre 1. Introduction à la spectrométrie de masse	4
1. Généralités	4
1.1. Définition.....	4
1.2. Objectif pédagogique	4
2. Différentes formes, mode de fonctionnement et les différentes parties de l'appareillage.....	4
2.1.2. Mode de fonctionnement.....	5
2.1.3. Différentes parties de l'appareillage.....	5
2.1.3.a. Introduction de l'échantillon dans le SM	6
2.1.3.b Différents types d'ionisation.....	8
2.1.3.c L'ionisateur	8
2.1.3.d L'analyseur de masse	9
2.1.3.e Le détecteur.....	10
2.1.3.f Comment analyser un échantillon dans un spectromètre de masse ?.....	10
Exemple de Principe d'ionisation par impact électronique.....	10
3. Représentation d'un spectre de masse.....	11
4- Interprétons ce spectre (Analyse spectrale)	12
4.1. Masse de l'ion moléculaire.....	12
4.2. Parité de l'ion moléculaire.....	12
4.3 Amas d'isotopes	12
5. Obtention d'un spectre de masse passe par différents méthodes d'ionisations EI, CI, FAB et ESI	15
5.1. En Impact électronique :.....	15
5.2. En Ionisation chimique :	16
5.3. En Ionisation par des atomes accélérés (atomes de gaz rares) (FAB)	16
5.4. En Ionisation par électroSpray (ESI).....	16
6. Identification des molécules.....	17
6.1. Comment est-ce qu'on exploite ce spectre de masse ?.....	17
7. Cas pratique d'analyse et interprétation d'un spectre de masse	18
7.1. Notion d'analyse élémentaire et calcul de la formule brute	19
7.2. Notion de masses exactes	20
7.3. Calcul du nombre d'instauration.....	20
7.4. Fragmentations et Réarrangements	21
7.4.1. Types de fragmentation.....	21

Dr N. H. O.
Le 11/12/2017
1

Chapitre 1 : Introduction à la spectrométrie de masse

7.4.2. Réarrangement de Mc Lafferty	22
7.4.3. "REGLES" DE FRAGMENTATION	22
7.4.4. Quelques exemples de Fragmentation	24
8. Les domaines d'application de la spectrométrie de masse.....	24
Exercices d'applications.....	24

Chapitre 1 : Introduction à la spectrométrie de masse

Programme d'enseignement

Introduction Générale

Chapitre I : Spectrométrie de masse (SM)

Chapitre II : Spectroscopie infrarouge (IR)

Chapitre III : Spectroscopie ultraviolet (UV)

Chapitre IV : Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Introduction Générale

L'un des domaines importants de chimie organique est celui de la détermination des structures des composés organiques.

Pour ce faire, le chimiste utilise la spectrométrie de masse et la spectroscopie organique.

La spectrométrie de masse fragmente les molécules à l'aide des méthodes d'ionisation appropriées **Elle ne se sert pas de l'absorption de l'énergie de la lumière** comme c'est le cas pour les spectroscopies organiques.

L'étude de l'interaction de liaisons des molécules avec le rayonnement électromagnétique est faite grâce aux spectroscopies IR et UV.

L'interaction des noyaux des atomes de la molécule avec la lumière (rayonnement électromagnétique) constitue le domaine de la RMN.

Toutes ces techniques sont associées pour la détermination des structures.

Chapitre 1 : Introduction à la spectrométrie de masse

Chapitre 1. Introduction à la spectrométrie de masse

1. Généralités

1.1. Définition:

La spectrométrie de masse c'est une **méthode instrumentale** d'analyse des échantillons permettant de détecter et d'identifier des molécules par la mesure de leur masse ion (m/z). De plus, elle permet de caractériser la structure chimique des molécules en les fragmentant et de réaliser des analyses quantitatives.

On utilise de très petites quantités de produits de l'ordre de nanogramme ou de picogramme pour cette analyse.

Ces analyses vont être effectuées moyennant un **instrument** qui est dans ce cas nommé **Spectromètre de masse**.

C'est un instrument qui est plus ou moins sophistiqué selon le degré et la quantité des résultats attendus.

Ils se présentent sous différentes formes dont certaines sont assez importants, assez sophistiqués et d'autres sont un peu moins grandes et souvent associés à une méthode de séparation chromatographique de chromatographie liquide ou de gazeuse (LC-MS ou GC-MS).

1.2. Objectif pédagogique

À la fin de la lecture de ce chapitre, vous devez être capable de :

- ✓ Comprendre l'utilité de la spectrométrie de masse
- ✓ Décrire un spectromètre de masse et un spectre
- ✓ Connaître les principaux modes de fonctionnement d'un spectromètre de masse
- ✓ Interpréter un spectre de masse (déterminer la masse moléculaire, la structure d'un composé à partir des fragments de l'ion moléculaire).

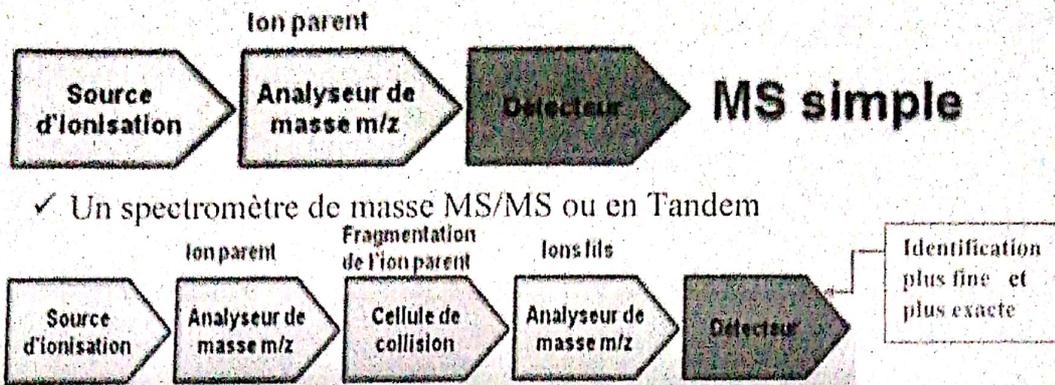
2. Différentes formes, mode de fonctionnement et les différentes parties de l'appareillage

2. 1. Les différentes formes d'un spectromètre de masse

Il existe sous deux formes :

- ✓ Un spectromètre de masse simple (MS simple)

Chapitre 1 : Introduction à la spectrométrie de masse



✓ Un spectromètre de masse MS/MS ou en Tandem

2.1.2. Mode de fonctionnement

Les spectromètres de masse utilisés dans les laboratoires ont des combinaisons diverses entre un ionisateur et un analyseur de masse. Les plus connus sont les ESI-MS, ESI-MS/MS, MALDI-TOF/TOF, ESI-Q/Trap et Orbitrap. Ils sont choisis en fonction de leurs performances et de leur coût d'installation

Les performances d'un spectromètre de masse MS, LC-MS ou GC-MS sont déterminées par :

- ✓ **Sa résolution** : son pouvoir à séparer des ions de masses voisines
- ✓ **Son exactitude** : son pouvoir à mesurer la masse exacte d'un ion
- ✓ **Sa sensibilité** : son pouvoir à mesurer les petites quantités
- ✓ **Son domaine de masse** : son échelle de mesure de masse

2.1.3. Différentes parties de l'appareillage

Un spectromètre de masse est composé de cinq (05) éléments principaux :

- Un **système d'introduction** qui fait pénétrer l'échantillon
- D'un compartiment où on aura l'ionisation et fragmentation des masses des molécules présentes dans l'échantillon (**ionisateur**)
- D'un **analyseur** de masses proprement dit qui permet de séparer les ions formés par rapport à leur masse ion (m/z)
- Un **détecteur** qui va collecter ces ions sortant de l'analyseur les amplifier et le signal et les exprimer en fonction de leur abondance relative

N° 112/2024

Chapitre 1 : Introduction à la spectrométrie de masse

- Un ensemble informatique de traitement des données qui permet la transformation des informations reçues par le détecteur conduisant à un spectre de masse

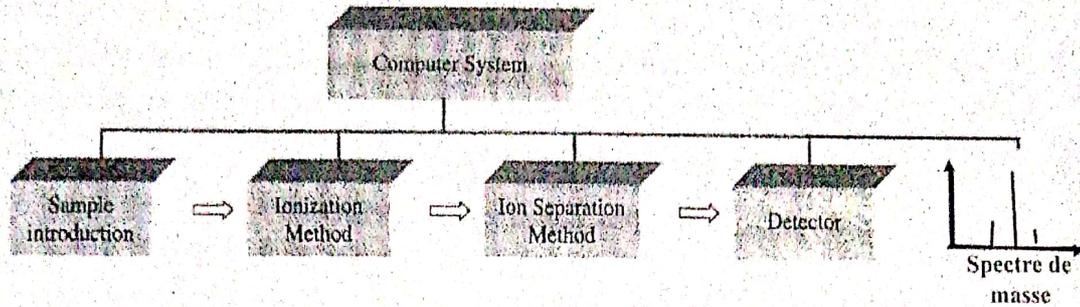


FIGURE 1.2 Block diagram of features of a typical mass spectrometer.

2.1.3.a . Introduction de l'échantillon dans le SM

Il y a 2 modes d'introduction d'un échantillon dans un SM :

- L'introduction directe ; c'est nous-mêmes qui introduisons l'échantillon dans le SM
- Le couplage du SM à une séparation chromatographique préalable ; qui permettra de détecter et à identifier les composés provenant d'une colonne de séparation chromatographique GC ou LC.

Schéma : L'introduction d'un échantillon

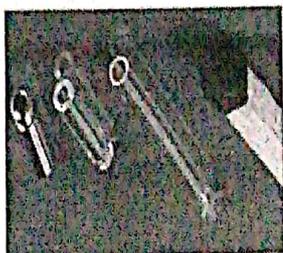
L'introduction d'un échantillon et la façon d'introduire l'échantillon dépend aussi de l'étape suivante c'est-à-dire du mode d'ionisation envisagé. On peut mettre soit un gaz en mode direct ou connecté avec une interface adaptée (GL ou CL). Ici, le compartiment d'introduction est nécessairement chauffé puisqu'il faut maintenir la molécule à analyser en phase gazeuse. Plus important, Il ya un vide dans l'analyseur, et qui est généralement un vide très poussé. Et c'est d'ailleurs cette cascade de vide de plus en plus poussée qui aspire un peu l'échantillon qui crée une fuite des molécules vers le bout de l'analyseur et qui permet de les drainer au fur et à mesure que l'on avance dans l'étape de l'analyse.

Nov 12/2017

Chapitre I : Introduction à la spectrométrie de masse

Il peut s'agir d'un liquide.

Il peut s'agir le plus souvent des liquides volatilisables, que l'on met dans l'appareil. Il suffit tout juste d'une petite quantité d'échantillon pour permettre une analyse complète. Un dispositif approprié sous forme de sonde permet de placer ce petit capillaire (de l'ordre de microlitre) et de les introduire directement dans le spectromètre.



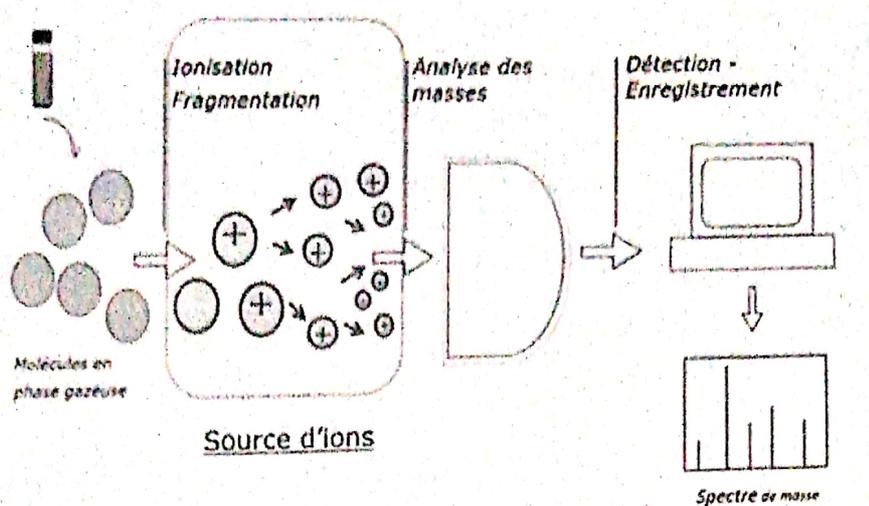
Pour ce qui est des solides,

On peut introduire les solides directement aussi dans le compartiment chauffé qui sert à volatiliser les substances à l'aide d'une sonde appropriée. Ou aussi, les dissoudre dans un solvant ou dans une matrice appropriée (glycérol ou dérivés).



Bien sûr, ces appareils possèdent tous les supports d'introduction d'échantillon solide, liquide ou gazeux qui sont adaptés aux types d'instruments liés aux types d'étapes suivantes qui est envisagée cad les étapes d'ionisation et d'analyseurs appropriés

Chapitre 1 : Introduction à la spectrométrie de masse



2.1.3.b Différents types d'ionisation

Echantillon	Mode d'ionisation	Pression
Phase gazeuse	Ionisation électronique	Vide poussé
	Ionisation chimique	Vide moyen
	Photoionisation	Vide poussé
	Ionisation de champs	Vide poussé
	Bombardement par atomes métastables	Vide poussé
Liquide	Ionisation par électrospray	Pression atm
	Ionisation chimique à pression atmosphérique	Pression atm
	Ionisation par thermospray	Vide grossier
	Photoionisation à pression atmosphérique	Pression atm
Solide	Désorption laser assistée par matrice	Vide poussé
	Bombardement par atomes rapides	Vide poussé
	Ionisation par désorption de champ	Vide poussé
	Désorption par plasma	Vide poussé

2.1.3.c L'ionisateur

Il sert à produire des ions positifs ou négatifs. Les principales sources ioniques dépendent de l'échantillon à analyser :

Echantillon à analyser (M)	Ionisateur	Types d'ions ($m \pm ze$)	Processus d'ionisation	Molécules	Type de MS
----------------------------	------------	-----------------------------	------------------------	-----------	------------

Chapitre 1 : Introduction à la spectrométrie de masse

Gaz (GC), Liquide (LC)	Ionisation à impact d'électron (IE)	Mono-chargés	Arrachement d'un électron par collision	Petites	EI-MS Electron Impact Ionization
Liquide (LC)	Ionisation chimique (IC)	Mono-chargés	Bombardement électronique et transfert de charge	Petites	Chemical Ionization
Gaz (GC),	Ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI)	Mono-chargés	Dissociation induite par collision (CID)	Petites, Thermolabiles, Macro	APCI-MS
Liquide (LC)	Electro-nebulisation (ESI, IS)	Multi-chargés (2 ou +)	Désolvatation des ions	Petites, Macro, Protéines	Electron Spray Ionization IS-MS Ionization
Solide	Désorption-ionisation (DI)	Multi-chargés (2 ou +)	Transfert de charge d'une matrice	Macro, Peptides, Protéines	MALDI-MS Matrix Assisted Spray ESI-MS Laser Desorption Ionization

2.1.3.d L'analyseur de masse

Il sert à séparer les ions collectés soit sous l'action d'un champ électrique, soit sous l'action d'un champ magnétique. Il peut être couplé avec presque tous les ionisateurs. Les analyseurs de masse se différencient par leur résolution et leur domaine de masse d'analyse.

Chapitre 1 : Introduction à la spectrométrie de masse

Analyseur de masse	Type d'analyseurs		Combinaisons de MS répandues
Orbitrap	Résonance cyclotronique		Orbitrap-MS
TOF (time-of flight)	Temps de vol		MALDI-TOF
Q (ou QqQ)	Quadripôle (ou triple Q)		ISE-QqQ
Trap	Piège ionique		APCI-QTrap

2.1.3.e Le détecteur

Il sert à mesurer le nombre d'électrons et à amplifier le signal pour atteindre une bonne sensibilité. Le plus utilisé est un multiplicateur d'électrons. Ensuite le signal est enregistré et un spectre de masse est produit

2.1.3.f Comment analyser un échantillon dans un spectromètre de masse ?

Exemple de Principe d'ionisation par impact électronique

Dans ce type d'instrument, les **analytes** (échantillon d'une substance) doivent être introduits à l'état pur. Un faisceau d'électron très énergétique frappe l'échantillon ; Il se produit une ionisation des molécules M telle que :



$M^{+\bullet}$ est un cation-radical, appelé **ion moléculaire** ou **ion parent**. Il correspond à la masse molaire du composé. Cet ion va pouvoir se fragmenter et produire des cations de masses inférieures, appelés **ions fragments** et des **fragments neutres**. Les ions fragments sont triés selon leur **rapport m/z** et mesurés selon leur **abondance relative**.

- **Qu'observe-t-on sur les résultats de cette analyse.**

Chapitre 1 : Introduction à la spectrométrie de masse

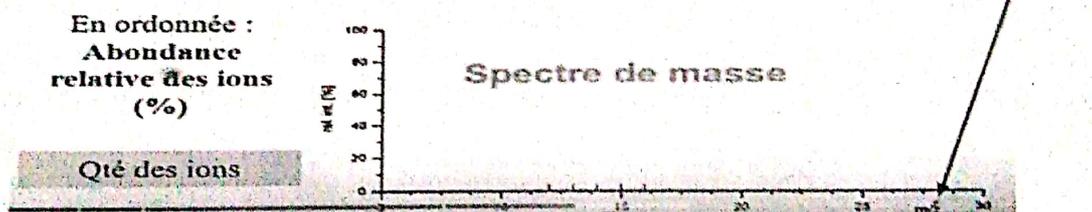
Les résultats de cette analyse y sont représentés sous présentés essentiellement par un graphique qui est représenté bien sûr sur 2 axes avec une forme en histogramme ou en bâtonnets : ce graphique, il est appelé spectre de masse, quoique le terme spectre est utilisé par abus dans ce type d'appareillage car il n'y a pas d'interaction entre un rayonnement et l'échantillon.

3. Représentation d'un spectre de masse

Le spectre de masse c'est un diagramme, d'une allure classique d'histogramme ou de bâtonnets qui représente :

Selon l'axe des abscisses les rapports masse sur charge (m/z) des ions détectés (en impact électronique, $z = 1$; m/z s'exprime en dalton). Globalement, ça représente les masses de la molécule que l'on analyse et les différentes parties qui la composent

Selon l'axe des ordonnées, l'abondance relative des pics de ces ions (en %); celle du pic le plus intense est fixée arbitrairement à 100.



Les différents pics observés dans un spectre de masse sont :

- Le pic de base : c'est le pic le plus intense du spectre. Il correspond à l'ion le plus abondant, donc le plus stable.
- Le pic moléculaire ou pic parent : Il correspond à l'ion de nombre de masse égal à la masse moléculaire de la substance.
- les pics fragments : Ils correspondent aux différents ions fragments

...

Chapitre 1 : Introduction à la spectrométrie de masse

Donc l'idée essentielle c'est que pour obtenir un spectre de masse dans l'appariage, il se produit une fragmentation et une ionisation de la molécule en cation positif.

4- Interprétons ce spectre (Analyse spectrale)

L'interprétation d'un spectre de masse peut se décomposer en deux étapes :

- L'exploitation de l'ion moléculaire (la masse moléculaire, la parité, les isotopes, la formule brute...)
- L'exploitation des ions fragments qui dépendent de la nature et de la structure de la molécule.

4.1. Masse de l'ion moléculaire

La spectrométrie de masse permet de connaître la masse d'une substance inconnue à partir du pic moléculaire.

4.2. Parité de l'ion moléculaire

Un ion moléculaire donne un pic à une masse impaire s'il comporte un nombre impair d'éléments trivalents (N, P...)

Exemple : Ammoniac NH_3 : Pic moléculaire $m/z = 17$

4.3 Amas d'isotopes

Sur le tableau ci-dessous sont données les abondances isotopiques des éléments courants.

Les abondances relatives des isotopes sont calculées en donnant la valeur 100 à l'isotope majoritaire.

L'ensemble des pics dues à différents isotopes d'un élément constitue l'amas isotopique.

Chapitre I : Introduction à la spectrométrie de masse

Élément	Isotope le plus abondant	Abondance naturelle relative des autres isotopes				
Carbone	^{12}C	100%	^{13}C	1.1%		
Hydrogène	^1H	100%	^2H	0.016%		
Azote	^{14}N	100%	^{15}N	0.38%		
Oxygène	^{16}O	100%	^{17}O	0.04%	^{18}O	0.20%
Fluor	^{19}F	100%				
Silicium	^{28}Si	100%	^{29}Si	5.10%	^{30}Si	3.35%
Phosphore	^{31}P	100%				
Soufre	^{32}S	100%	^{33}S	0.78%	^{34}S	4.40%
Chlore	^{35}Cl	100%			^{37}Cl	32.5%
Brome	^{79}Br	100%			^{81}Br	98.0%
Iode	^{127}I	100%				

D'une manière générale, nombre et les intensités relatives des pics constituant l'amas isotopique sont déterminés à partir de la relation:

$$(a + b)^n$$

a : abondance relatives de l'isotope le plus léger

b : abondance relatives de l'isotope le plus lourd prise égale à l'unité

c : nombre d'atome de l'élément constitué

Exemple d'application : Cas des isotopes d'abondance considérable ; Chlore ou Brome

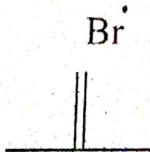
Les atomes de chlore ou de brome ont un isotope lourd (+2) abondant. Dans le cas d'un ion contenant n halogènes, la relation $(a + b)^n$ donne :

Pour CH_3Br

^{79}Br 100% ^{81}Br 98%

$$a = 1 \quad b = 1 \quad (a + b)^n = a + b = 2$$

Dans l'amas isotopique, il y a 2 pics à M et M + 2 d'intensité relative 1 : 1



Chapitre 1 : Introduction à la spectrométrie de masse

Pour CH_2Cl_2

^{35}Cl 100% ^{37}Cl 35%

$$a = 3 \quad b = 1 \quad ; \quad (a + b)^n = (a + b)^2 = a^2 + 2ab + b^2$$

9 6 1
M M+2 M+4

Il y a 3 pics à M, M+2 et M+4 d'intensités relatives 9 : 6 : 1

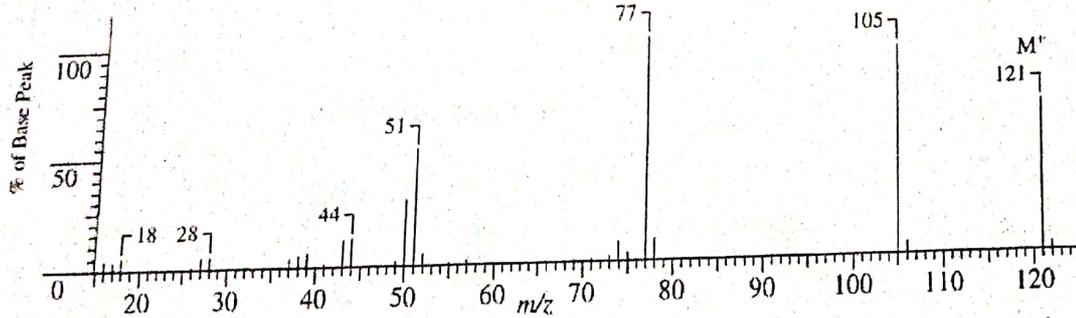
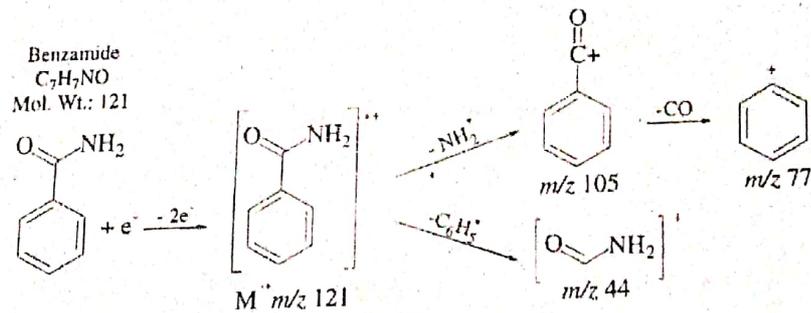
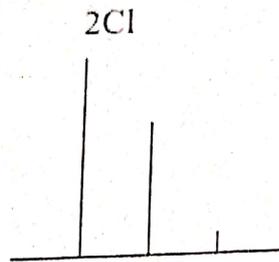


FIGURE 1.1 The EI mass spectrum of benzamide above which is a fragmentation pathway to explain some of the important ions.

Une des valeurs dont on a le plus directement accès sur le spectre c'est la masse M+ et c'est la valeur la plus grande.

Chapitre 1 : Introduction à la spectrométrie de masse

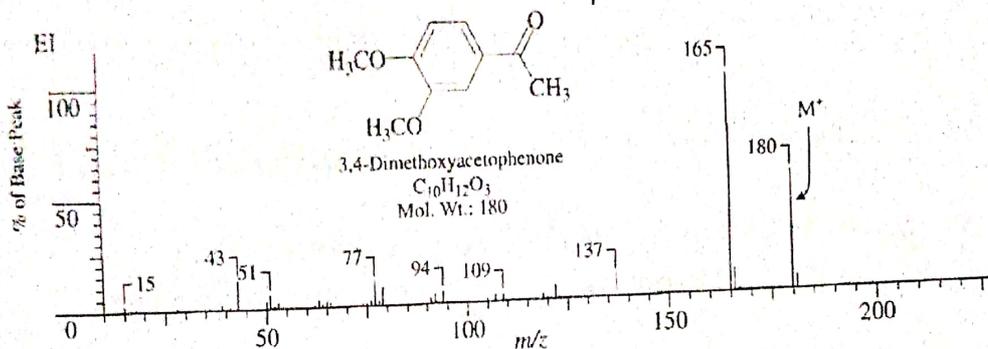
Parfois, la valeur la plus grande sur l'axe des abscisses peut ne pas être présente sur le spectre de masse lorsque la molécule est fragile.

5. Obtention d'un spectre de masse passe par différents méthodes d'ionisations EI, CI, FAB et ESI

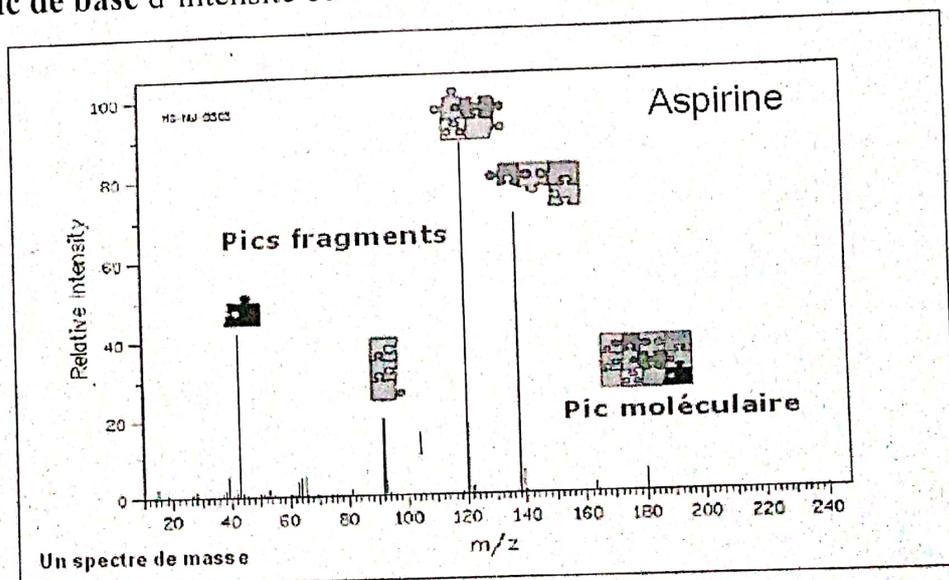
L'obtention d'un spectre de masse passe par l'ionisation qui utilise plusieurs techniques dont :

5.1. En Impact électronique :

Ionisation par bombardement par faisceau d'électrons. L'ion formé se fragmente par la suite en plusieurs ions-fragments. Le spectre d'impact électronique montre souvent beaucoup de pics.



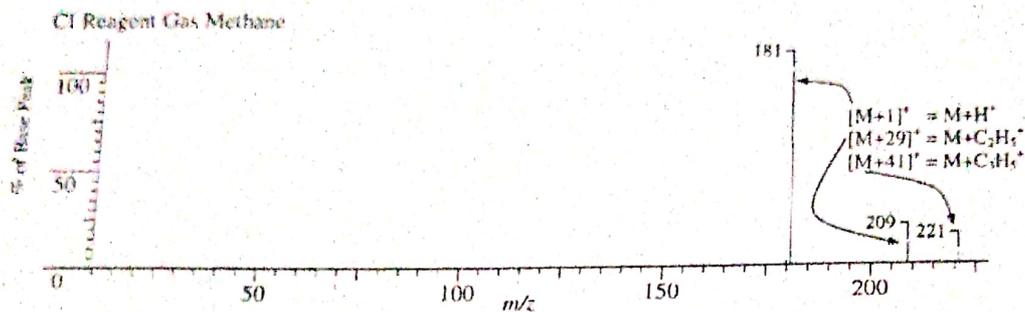
On distingue dans le spectre le pic de l'ion moléculaire M^+ et le pic de base d'intensité ou d'absorbance 100%



Chapitre 1 : Introduction à la spectrométrie de masse

5.2. En Ionisation chimique :

C'est pour résoudre le problème l'absence de l'ion moléculaire. On ionise d'abord les gaz (méthane, isobutane, ammoniac) avant de les faire réagir Avec les échantillons. Méthode adaptée pour des molécules fortement volatilisables.



5.3. En Ionisation par des atomes accélérés (atomes de gaz rares) (FAB).

C'est pour résoudre le problème de l'analyse de grosses molécules difficiles à mettre à l'état vapeur.

5.4. En Ionisation par électroSpray (ESI).

Ionisation par évaporation. Elle est utilisée essentiellement pour des composés présentant plusieurs sites chargés.

Les masses correspondant aux ions-fragments sont exprimées par le rapport masse sur charge m/z .

Chapitre 1 : Introduction à la spectrométrie de masse

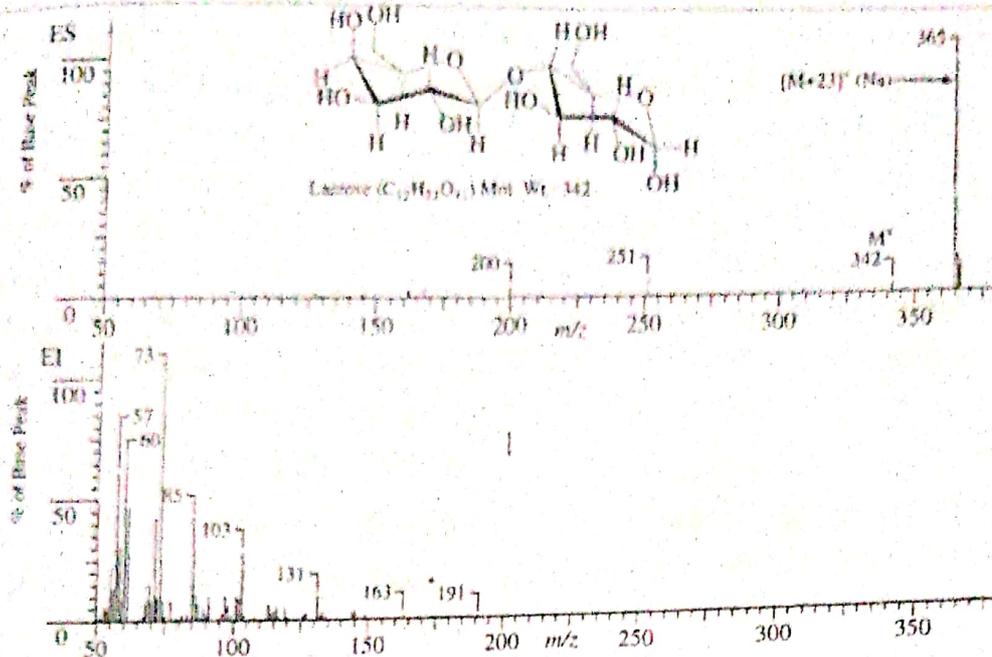


FIGURE 1.6 The EI and ES mass spectra of lactose.

TABLE 1.1 Summary of Ionization Methods

Ionization Method	Ions Formed	Sensitivity	Advantage	Disadvantage
Electron impact	M ⁺	ng-pg	Data base searchable Structural information	M ⁺ occasionally absent
Chemical ionization	M + 1, M + 18, etc	ng-pg	M ⁺ usually present	Little structural information
Field desorption	M ⁺	μg-ng	Non volatile compounds	Specialized equipment
Fast atom bombardment	M + 1, M + cation	μg-ng	Non volatile compounds	Matrix interference
Plasma desorption	M + matrix	μg-ng	Sequencing information	Difficult to interpret
Laser desorption	M ⁺	μg-ng	Non volatile compounds	Matrix interference
	M + 1, M + matrix	μg-ng	Burst of ions	
Thermospray	M ⁺	μg-ng	Non volatile compounds	Outdated
Electrospray	M ⁺ , M ²⁺ , M ³⁺ , etc.	ng-pg	Non volatile compounds interfaces w/ LC Forms multiply charged ions	Limited classes of compounds Little structural information

6. Identification des molécules

L'identification de nos molécules est possible par interrogation et comparaison de nos données (provenant du spectre de masse) sur une base de données contenant une banque de spectre. Le résultat obtenu sera un résultat statistique de probabilité (en %) d'identification de notre molécule.

6.1. Comment est-ce qu'on exploite ce spectre de masse ?

Il ya deux volets d'exploitation

Chapitre 1 : Introduction à la spectrométrie de masse

Le premier volet c'est lorsque l'on dispose d'un **spectrotechèque**. C'est une collection des masses des différentes substances connues et qui sont enregistrées dans un fichier connu ; Une analyse comparative sera réalisée avec d'autres spectres déjà connus dans la banque de données pour identifier une structure connue. En effet, le logiciel de l'appareil va disposer dans la base de données informatique à trouver un spectre identique réalisé dans les mêmes conditions d'une substance qui est à la même que celui que vous avez dans votre échantillon avec celui de la référence. C'est un outil de chimométrie. La machine va vous dire de quel composé il s'agit.

Le deuxième volet d'exploitation c'est le cas où la molécule est nouvelle, inconnue ou lorsque l'on ne dispose pas de spectrotèque. L'exercice, il est un peu plus difficile parce qu'il s'agit d'interpréter les masses détectées sur ces pics ou ces signaux qui sont dans le spectre de masse.

Il s'agit de faire concorder à des fragments possibles d'une structure théorique de la molécule qu'on a spéculée. Donc, il faut proposer une structure.

Il faut que la concordance soit faite pour aboutir à une bonne parvenir à élucider la structure de la molécule inconnue.

C'est un exercice qui est assez délicat et qui se fait en mettant en œuvre aussi les autres données auxquelles on dispose, cad les spectres IR, UV, RMN etc.

Donc, il s'agit de faire un regroupement des données pour élucider la structure de la molécule inconnue ou bien pour la trouver.

7. Cas pratique d'analyse et interprétation d'un spectre de masse

La spectrométrie de masse permet d'accéder à la masse molaire, désignée par M qui est dans le spectre de masse le pic de la masse la plus élevée.

Les spectromètres de routine permettent d'avoir les masses moléculaires en nombre entier.

Chapitre 1 : Introduction à la spectrométrie de masse

Ces derniers sont pairs pour tous les composés organiques qui, soient ne possèdent pas d'azote, soient, en possèdent en nombre pair.

Ces valeurs sont impaires pour les composés possédant un nombre impair d'atomes d'azote.

Ces masses de routine ne permettent pas d'accéder directement à la formule brute ou formule moléculaire du composé organique ; il faut associer à la masse de routine l'analyse élémentaire.

7.1. Notion d'analyse élémentaire et calcul de la formule brute

L'analyse élémentaire donne les pourcentages des éléments constitutifs d'une molécule.

Pour y arriver, on brûle le composé organique pour oxyder ses constituants qui sont transformés en composés minéraux.

A partir de ces pourcentages, on peut accéder à la formule empirique d'abord, puis, à la formule moléculaire.

Exemple de calcul

Soit un composé inconnu X de masse moléculaire de routine = 74 et d'analyse élémentaire C : 48,76 % ; H : 8,07 %

Résolution

i. Le pourcentage de O = $100 - (48,76 - 8,07) = 43,17\%$

ii. Tableau des valeurs

Eléments	C	H	O
%	48,76	8,07	43,17
Nombre de mole	$48,76 / 12 = 4,064$	$8,07 / 1 = 8,07$	$43,17 / 16 = 2,698$
Normalisation (ppdc)	$4,064 / 2,698 = 1,5$	$8,07 / 2,698 = 2,99$	$2,698 / 2,698 = 1$

iii. Formule empirique : $C_{1,5}O_{2,99}H$; elle donne le plus petit rapport des nombres des éléments dans cette analyse n ($C_{1,5}H_{2,99}O$) = 74

Donc $n = 74 / 36,99 = 2,000541$: d'où la

iv. Formule moléculaire (brute) est $C_3H_6O_2$.

Chapitre 1 : Introduction à la spectrométrie de masse

7.2. Notion de masses exactes

Les masses exactes sont très précises et possèdent plusieurs décimales. Elles sont mesurées par les spectromètres de masse haute résolution. La valeur obtenue tient compte des masses exactes de tous les éléments constitutifs, et les tables standards de référence permettent trouver la bonne combinaison des éléments qui restent dans la structure du composé ou formule moléculaire (brute).

Quelques masses exactes

Symbole chimique	Nom	Masse exacte
^1H	Hydrogène	1,007825
^{12}C	Carbone	12,000 000
^{14}N	Azote	14,003 074
^{16}O	Oxygène	15,994 915
^{19}F	Fluor	18,998 403
^{32}S	Soufre	31,972 072
^{31}P	Phosphore	30,973 763

7.3. Calcul du nombre d'insaturation

Le nombre d'insaturation (NI) est la somme du nombre de liaisons π et du nombre de cycles qui existent dans la molécule. C'est-à-dire existence de liaisons multiples (double ou triple), ou la présence d'un cycle, voir les deux en même temps.

Lorsque la molécule possède une à plusieurs insaturations, on dit qu'elle est insaturée

$$\text{NI} = (n^\circ \text{ Carbone} + 1) + \frac{1}{2}n^\circ \text{N} - \frac{1}{2}n^\circ \text{H} - \frac{1}{2}n^\circ \text{Halogène}$$

$$\text{NI} = \frac{2\text{C} + 2 + \text{N} - \text{H} - \text{X}}{2}$$

C : nombre de carbones

N : nombre d'azotes

H : nombre d'hydrogène

X : nombre des halogènes (Cl, Br, F, I)

Chapitre 1 : Introduction à la spectrométrie de masse

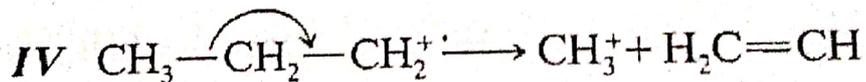
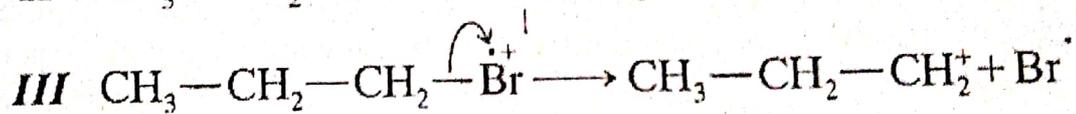
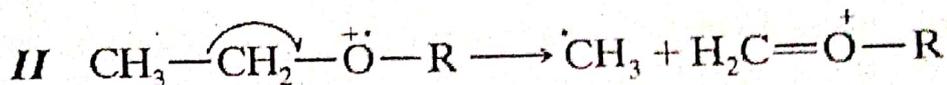
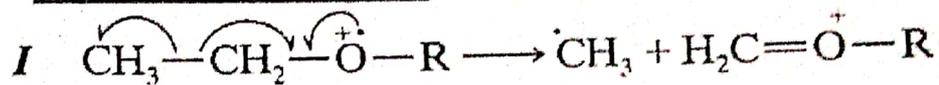
7.4. Fragmentations et Réarrangements

Les facteurs influençant le processus de fragmentation sont les suivantes :

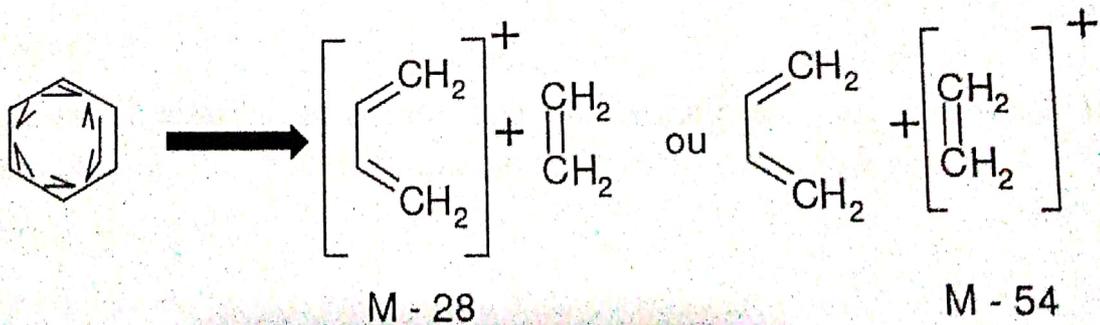
- Les liaisons faibles se coupent plus facilement
- Les fragments stables ont tendance à se former plus facilement
- Les fragmentations avec réarrangement sont favorisées si la molécule possède un état de transition à 6 centres

Les fragmentations ou les réarrangements des molécules diffèrent du type à l'autre certains mécanismes sont favorisés parce qu'ils aboutissent à la formation des fragments stables.

7.4.1. Types de fragmentation

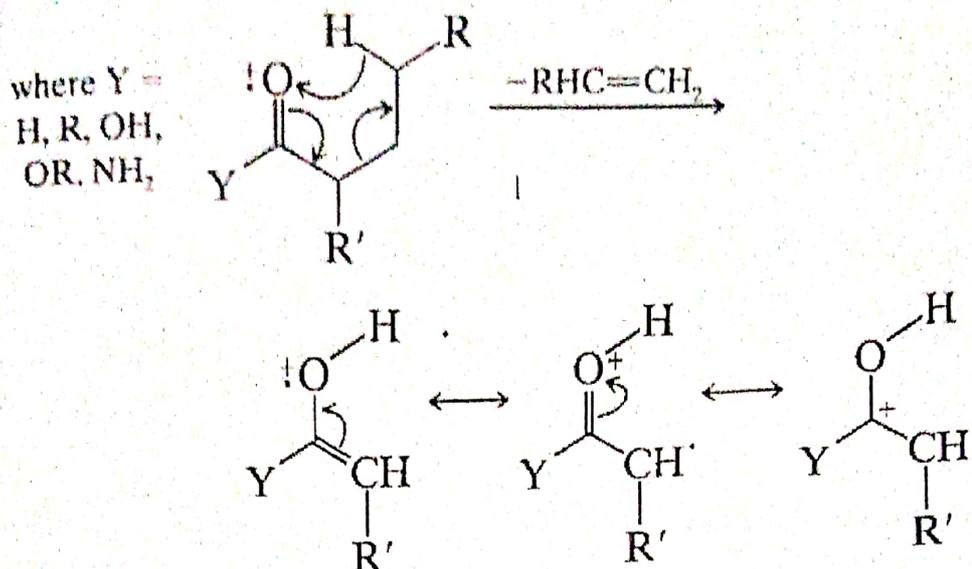


Transfert à six centres sans migration d'atome de H, type Rétro Diels-Alder expulsion d'éthylénique (RDA)



Chapitre 1 : Introduction à la spectrométrie de masse

7.4.2. Réarrangement de Mc Lafferty



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.

7.4.3. "REGLES" DE FRAGMENTATION

Règle n°1

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

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.

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.

Chapitre 1 : Introduction à la spectrométrie de masse

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

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.

Règle n°5

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

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.

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.

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

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.