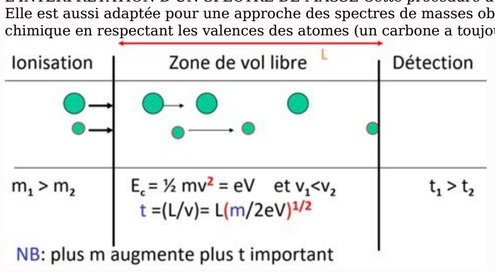
I'm not robot
reCAPTCHA
Continue

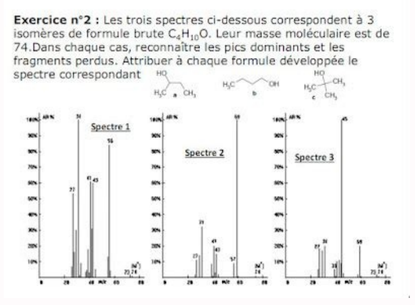
Spectrométrie de masse exercices corrigés pdf

Exercices corrigés sur la spectrométrie de masse pdf. Spectrométrie de masse cours et exercices corrigés pdf.

Academia.edu uses cookies to personalize content, tailor ads and improve the user experience. By using our site, you agree to our collection of information through the use of cookies. To learn more, view our Privacy Policy. 1 EXERCICES DIRIGÉS DE SPECTROMÉTRIE DE MASSE 1 VDCD09/2000 2 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!!).



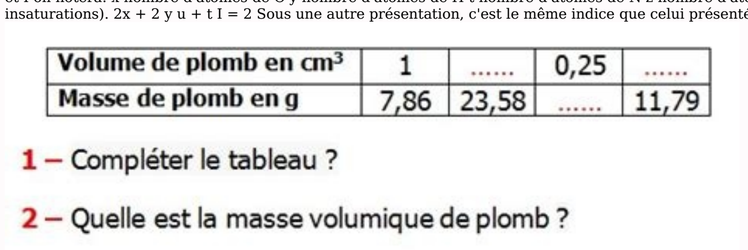
Pour en savoir plus les paragraphes écrits en italique apportent des informations non indispensables à une première approche de la spectrométrie de masse, par exemple pour une interprétation plus poussée (plus fine). Sur tous les spectres que vous aurez à interpréter, le pic moléculaire sera : soit invisible, 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 2 O (m/e = 18)... 2 VDCD09/2000 3 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 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 dérivés sililés [( ) 3 SiO] n).
H 3 C Si O Si H 3 C Si O Si O Si + O O O H 3 C Si O Si + C H 3 m/z = 207 m/z = 281 Formules d après la référence 1 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 + La notation M + 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 ( ), 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, VDCD09/2000 4 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 4 VDCD09/2000 5 100(M+2)/M = 0,006x² + 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. Silverstein 2 ou De Hoffmann 3 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 calcul 4 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 35 Cl et 37 Cl ou 79 Br et 81 Br 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, E. De Hoffmann, Charrette J. et Stroobant V., Spectrométrie de masse, Masson, Paris 1994, J. Deline, Molecular Fragment Calculator 1.0, logiciel gratuit (freeware) à télécharger sur : ou 5 VDCD09/2000 6 35 Cl : Cl : 32,5 79 Br : 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 moléculaire 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 2 H). M+3 correspond à la molécule qui contient le 37 Cl et un 13 C (ou un 2 H). 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 2 H). 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 6 VDCD09/2000 7 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 2 H). M+3 correspond à la molécule qui contient le 81 Br et un 13 C (ou un 2 H). 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 2 H). 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). 2x + 2 y u + t I = 2 Sous une autre présentation, c'est le même indice que celui présenté en cours de spectrométrie Infrarouge. 7 VDCD09/2000 8 F.



Volume de plomb en cm³	1	……	0,25	……
Masse de plomb en g	7,86	23,58	……	11,79

1 – Compléter le tableau ?

2 – Quelle est la masse volumique de plomb ?

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 +, 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 +. Tout ion de masse impaire aura réciproquement, un nombre pair d'électrons et sera un cation A +. Il n'y a pas d'exception 5. 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 2 O, CO, HC 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, VDCD09/2000 9 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). CH 2 + CH + 2 CH2 ou CH 2 + CH + 2 CH2 CH 2 CH 2 M - 28 M - 54 Transfert à six centres avec migration d'atome de H, type Mc Lafferty 6 (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<...). O H δ C H R2 γ + + OH R1 R1 CH α β 2 + R2 CH 2 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 homologue, l'intensité du pic moléculaire décroît lorsque la masse moléculaire augmente. 6 McLafferty F.W., Spectrographie de masse, Ed. Française, Ediscience 1969, VDCD09/2000 10 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 7 H + 7, m/e = 91.
Le fragment de chaîne latérale est éliminé sous forme de radical. 10 VDCD09/2000 11 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.
11 VDCD09/2000 12 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, VDCD09/2000 13 13 VDCD09/2000 14 14 VDCD09/2000 15 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, VDCD09/2000 16 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 équivalent 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 / 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. 16 VDCD09/2000 17 a) Spectre 4 Spectre 4 b) Spectre 5 m/e Abondance relative 0,3 0,7 2,4 13 0,2 1 6,3 64 0, Spectre 5 17 VDCD09/2000 18 c) Spectre 6 m/e Abondance relative 8,7 9,6 1,9 9,8 0, ,2 0,4 Spectre 6 18 VDCD09/2000 19 d) Spectre 7 m/e Abondance relative 4,1 1,7 1, ,6 Spectre 7 19 VDCD09/2000 20 e) Spectre 8 m/e Abondance relative 0,9 3,6 6, ,2 Spectre 8 20 VDCD09/2000 21 f) Spectre 9 m/e Abondance relative 3,3 4,3 4,4 1, ,3 Spectre 9 21 VDCD09/200022 g) Spectre 10 Attention ce spectre présente un fragment en m/e = 19 m/e Abondance relative ,3 10 9, ,1 Spectre VDCD09/200023 h) Spectre 11 Interprétation de spectres de masse Ce spectre correspond à un mélange : de quels composés? m/e Abondance relative 4 0, , ,8 23 0,1 2 0,1 Spectre VDCD09/200024 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 n H 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 3 H 7 + (m/e = 43) et C 4 H 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 n H 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 3 H 5 + (m/e = 41) et C 4 H 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. 24 VDCD09/200025 a) Spectre 12 m/e AR Spectre VDCD09/200026 b) Spectre 13 Le spectre suivant est celui d'un hydrocarbure. m/e AR% 0, ,5 4, ,5 Spectre VDCD09/200027 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. m/e Abondance relative Spectre VDCD09/200028 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: % M+1: ,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. m/e AR% ,2 40 2, , ,3 2, ,3 Spectre VDCD09/200029 e) Spectre 16 Interprétation de spectres de masse Le spectre suivant est celui d'un alcène. Comparez ce spectre avec le Spectre 12. Spectre VDCD09/200030 f) Spectre 17 Le spectre suivant est celui d'un hydrocarbure insaturé. Est-il linéaire ou ramifié?
Spectre VDCD09/200031 Table des abondances isotopiques, extraite du livre Spectrometric Identification of organic compounds, 4ème Ed, Silverstein, Basler, Morill, John WILLEY & Sons, New York, 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 C9H20 10,05 0,45 128, VDCD09/200032 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 : Cl : 32,5 79 Br : 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 m/e AR , AR% m/e 32 VDCD09/200033 b) Spectre 19 m/e AR AR% 12 1,2 13 1,4 14 3, ,3 47 2, ,2 92 2,4 93 6, , ,1 m/e c) Spectre 20 Comparer ce spectre avec le Spectre 13 de la série sur les alcanes et alcènes. 33 VDCD09/200034 d) Spectre 21 e) Spectre 22 m/e m/e AR 12 2,4 13 4,7 14 9, , ,3 87 1, , , , , , VDCD09/200035 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. 35 VDCD09/200036 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.
a) H 3 C O O c) O CH H 3 C 3 O b) C H 3 O d) C H 3 H Voici les spectres correspondant à 3 des 4 molécules étudiées. Attribuer chacun des spectres à la molécule qui convient. Spectre VDCD09/200037 Spectre 25 Spectre 26 b) Exercice 2 37 VDCD09/200038 Comment distinguer les spectres de CH 2 CH 2 CHO et ( ) 2 CHCHO? 38 VDCD09/200039 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, et H 2 O 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 4 H 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. HO H 3 C H 3 C OH HO H 3 C Molécule a molécule b molécule c Spectre 27 Spectre 28 Spectre 29 d) Exercice sur la comparaison de 2 spectres de M= VDCD09/200040 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 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'atome de carbone de la molécule en faisant l'hypothèse qu'elle ne comporte pas d'azote. b) Expliquez l origine des pics suivants : m/e=29 m/e=43 m/e=57 et m/e=72. c) Donnez une formule développée possible pour le composé. d) Est-ce la seule formule développée possible? Si non, pourquoi retenez-vous une formule plutôt qu une autre? (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. b) Expliquez l origine des pics suivants : m/e=27 m/e=45 m/e=55 et m/e=72. c) Donnez une formule développée possible pour le composé. d) Est-ce la seule formule développée possible? Si non, pourquoi retenez-vous une formule plutôt qu une autre? 40 VDCD09/200041 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 7 H + 7) de m/e=91 appelé ion tropylium qui se décompose en fragment C 5 H + 5 (m/e=65) avec élimination d'acétylène (HCCH). En conclusion, on observera fréquemment pour les aromatiques mono substitués les ions fragments de m/e: 91 (C 7 H + 7) 65 (C 5 H + 5) 77 (C 6 H + 5) 51 (C 4 H + 3) 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. 41 VDCD09/200042 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. 42 VDCD09/200043 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% 106 7, , , , , ,3 43 VDCD09/200044 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 Expliquez l'absence de pic à m/z = 91 et m/z = 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? 44 VDCD09/200045 Tableau extrait du livre de Silverstein Basler Morill, Spectrometric Identification of organic compounds, 4th ed., John Willey & Sons, New York, M > 120 Formule M+1 M+2 M 45 VDCD09/200046 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 reconnaissable 7. 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 ( ) 2 -CH- Principaux M+1 M+1 M+39 pics visibles 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 E. DE HOFFMANN et col., Spectrométrie de masse, MASSON, Paris 1994, p 13 ou 2ed Dunod, Paris 1999, p F. et A. ROUESSAC, Analyse chimique - Méthodes et techniques instrumentales modernes, 3 éme éd., MASSON, Paris 1997 ou 4ed Dunod, Paris 1998, p M. HAMMON et col., Chimie analytique tome3, méthodes spectrales et analyse organique, 2 éme éd., MASSON, Paris 1990, p VDCD09/200047 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 VDCD09/200048 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%). m/e AR% 39 6, , , ,5 74 8, , , , ,0 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. 48 VDCD09/200049 m/z AR% 13 3, ,0 26 1,2 27 1,4 28 4,0 29 2,6 31 3,2 32 1,1 41 1,8 42 7, ,8 45 0,9 60 3, ,2 87 1,2 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 l2 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, VDCD09/200050 C 7 H 2 7,80 0,26 86, VDCD09/200051 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 [MH n] n+ en mode positif, ou des molécules multi-déprotonées en mode négatif [M-nH] 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 ± 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: n.m 2 = [M+(n.1,0073)] (n+1).m 1 = [M+(n+1).1,0073] 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, p F. et A. ROUESSAC, Analyse chimique - Méthodes et techniques instrumentales modernes, 3 éme éd., Masson, Paris 1997 ou 4 éme Dunod, Paris 1998, p VDCD09/200052 a) Spectre 39 Ce spectre 12 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 électropulvérisation (Electrospray) en mode ions négatifs. Attention, les équations ne sont pas les mêmes! 12 J. of Mass Spectrometry, VDCD09/200053 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. 53 VDCD09/200054 Spectre VDCD09/200055 J. CALCULS SUR LE FILTRE A SECTEUR MAGNETIQUE, CHANGEMENT D'UNITES. a) Rôle de la source 1. Rappels de physique nécessaires pour la résolution de l exercice. 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. M + e - M e - 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. Energie cinétique = ½.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 m u perpendiculaire à la trajectoire des ions, décrit un cercle de rayon r =. q B u est la vitesse à l entrée du champ magnétique B. Nous avons vu que ½.m.u 2 2. qv mv.
0 = q.v 0 donc u = d où : r = m B 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). 55 VDCD09/200056 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, atomes de C pèsent 0,01200kg (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.e et e = 1, C 1 gauss = 10-4 T (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: 3. On utilise un spectromètre de masse dont r = 30cm et V = volts O Calculez le champ magnétique en gauss pour recueillir sur le détecteur les ions CH 4 + puis K. RESOLUTION La résolution (ou pouvoir de résolution) d'un appareil de SM est le rapport m/ m où m et (m+ 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: 1.
CO + 2 N 2 O + C 2 H 4 O He + et 3 1 H + On donne les masses molaires suivantes : C = 12,00000 N = 14,00307 O = 15, He =3, H =1, H =3, VDCD09/200057 57 VDCD09/200058 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 2 O. [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 17 2 O ou de 1 H 2 H 16 O (HDO) un pic [20] composé de H 18 2 O ou de D 2 O ou de 1 H 2 H 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 = 17 => OH Il s'agit du spectre du méthanol OH. [31] est l'ion correspondant à la perte de 1 atome d'hydrogène : O +, ou CH 2 OH +. [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 VDCD09/200059 c) Spectre 6 Pic de base à m/e = 44 Pic moléculaire à m/e = 44 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 = est N 2, CO ou C 2 H 4.
Pour avoir M-1 il faut pouvoir perdre 1H. Hypothèse 1: le pic moléculaire à m/e = 28 M=28 H 2 C=CH 2 l'éthène comporte une double liaison ce qui stabilise la molécule. Le spectre de masse devrait présenter un pic moléculaire important >>1,6%. Hypothèse 2: le pic moléculaire à m/e = 27 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 perte d'un H sous forme de fragment neutre.
27 (PM) 12(fragment important) = 15 perte d'un NH ou mais ce fragment est absent du spectre. De toute façon, une molécule de type "C 2 H 3 " n'existe pas. On voit un fragment à m/e=13 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= =27 59 VDCD09/200060 Il s'agit du spectre de l'acide cyanhydrique HC N. e) Spectre 8 Pic de base à m/e = 26 Pic moléculaire à m/e = 26 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 perte d'un H. 24 : M-2 perte de 2H. Le spectre présente aussi un fragment à m/e=13 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 HC CH, l'acétylène. f) Spectre 9 Pic de base à m/e = 29 Pic moléculaire à m/e = 30 M=30 Hypothèse : le pic à m/e=31 est très probablement un pic isotopique. Est-ce -? 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 perte d'un H sous forme de fragment neutre ou moléculaire. Le spectre présente aussi un fragment à m/e=12 C +, m/e=13 CH +, m/e=14 CH + 2.ou N + (peu vraisemblable) et m/e=16 O +. La molécule contient très probablement de l'oxygène bien que le pic isotopique M+2 soit absent (voir corrigé de la 2 éme série d'exercices) =14 CH 2. Il s'agit du spectre de H 2 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 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 perte d'un H sous forme de fragment neutre. Ensuite, M-2 perte de 2H. 60 VDCD09/200061 Le spectre présente aussi un fragment à m/e=14 CH + 2.ou N + (peu vraisemblable, masse moléculaire paire) et m/e=16 13 CH + 3 pic isotopique. La molécule n'est pas symétrique = 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 F, 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 H 2 O +. fragment à m/e=17 HO VDCD09/200062 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 ,1 = 3,78 4 atomes de C. C'est donc un butane. Est-ce en accord avec la masse molaire? Formule générale d'un alcane = C n H 2n+2 4x = 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 CH H 3 C 3 n-butane et C H 3 C H CH iso-butane (2-méthyl-propane). 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 n H 2n+2 n x 12 + (2.n +2) x 1 = n +2n = n = 168 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 3 H + 7 (43) et C 4 H + 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.
62 VDCD09/200063 C'est le dodécane. H 3 C 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 n H 2n+2 n x 12 + (2.n +2) x 1 = n +2n = n = 128 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