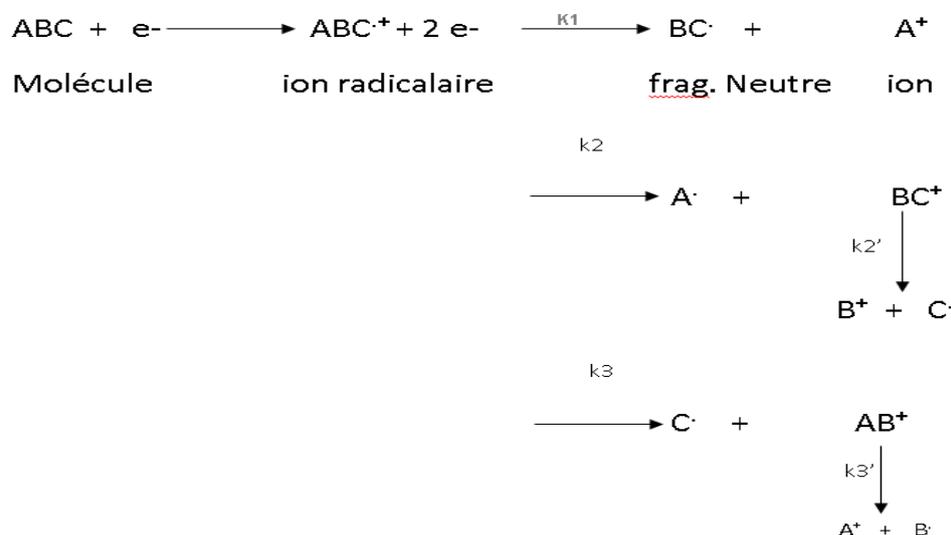


I-3- La Fragmentation

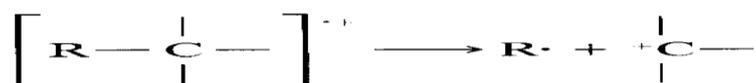
Les ions moléculaires M^+ peuvent dissiper leur excès d'énergie interne en se fragmentant pour donner un ou plusieurs ions et une ou plusieurs espèces neutres :



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

I-3-1- Règles générales de fragmentation dans les spectres EI

1. La hauteur relative du pic moléculaire est plus grand pour le composé à chaîne linéaire et décroît lorsque le degré de ramification augmente.
2. la hauteur relative du pic d'ion moléculaire diminue généralement avec l'augmentation du poids moléculaire dans une série homologue. Les esters gras semble être une exception.
3. Le clivage est favorisé au niveau des atomes de carbone substitués, plus il est substitué et plus le clivage est probable. C'est une conséquence de la stabilité croissante d'un carbocation tertiaire par rapport à un secondaire, qui à son tour plus stable qu'un primaire.

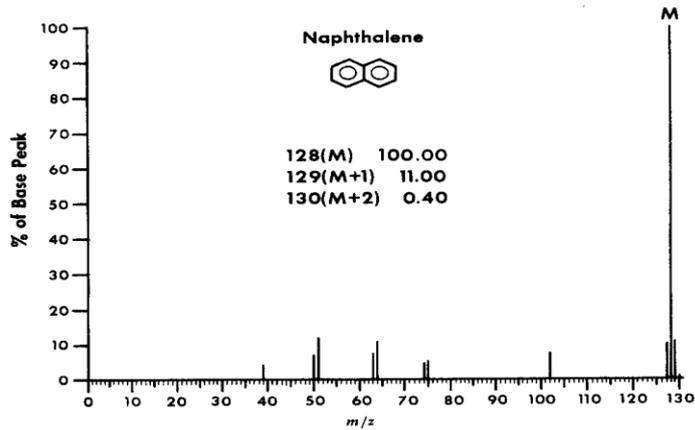
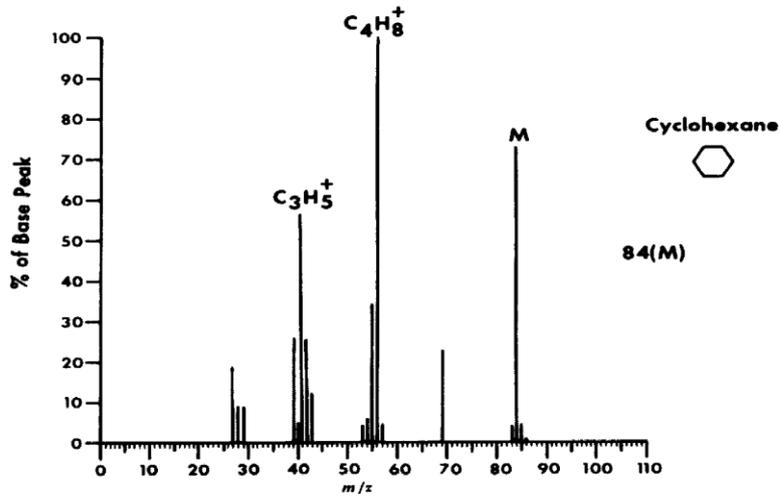


L'ordre de stabilité de des cations se présente comme suit:

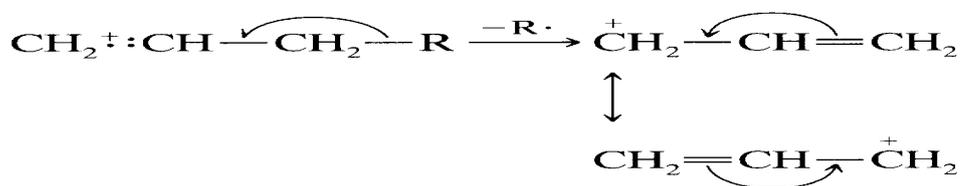


Généralement, le plus gros substituant à un embranchement est éliminé très facilement comme radical.

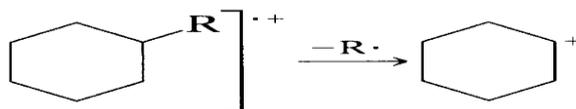
4. les liaisons doubles, les structures cyclique et spécialement les cycles aromatiques (ou hétéroatomiques) stabilisent l'ion moléculaire, et augmente aussi la probabilité de son apparition.



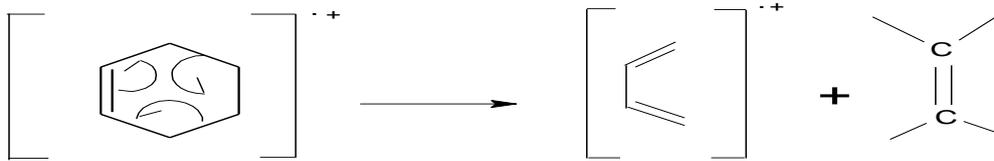
5. les liaisons doubles favorisent le clivage allylique et donnent le carbocation allylique stabilisé par résonance.
 Cette règle n'est valable pour les alcènes simple à cause de migration de la liaison double, mais elle est valable pour les cycloalcènes.



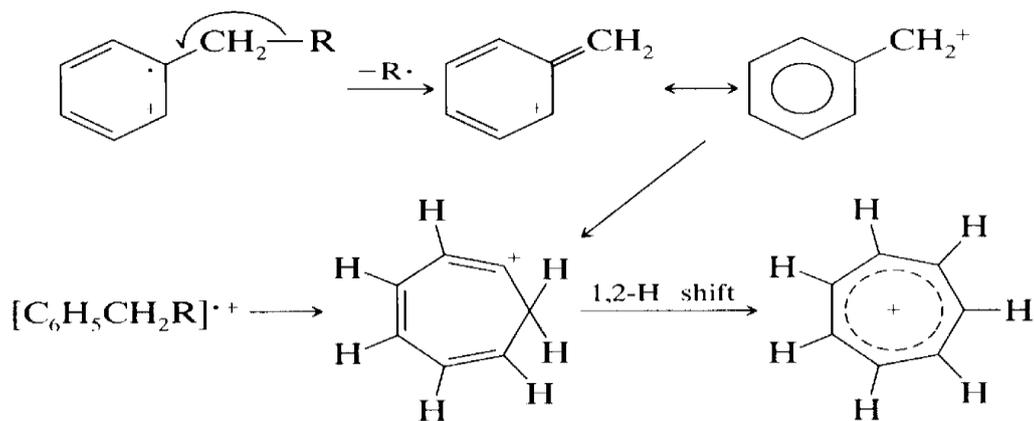
6. Les cycles saturés tendent à perdre les chaînes alkyles latérales au niveau de la liaison α. La charge positive reste sur le fragment cyclique.



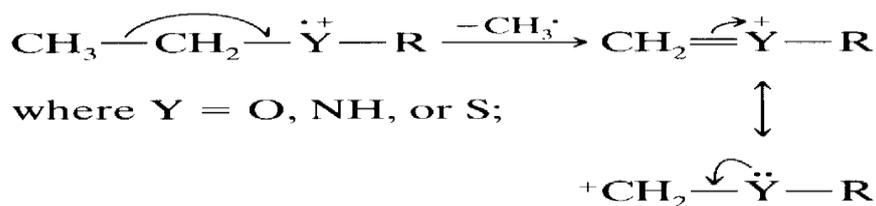
les cycles insaturés peuvent subir une réaction de rétro-Diels Alder.



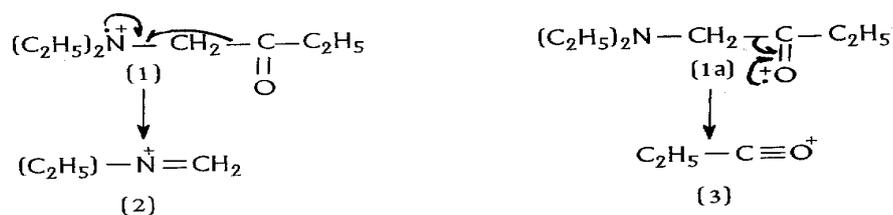
7. Dans les composés aromatiques substitués par des alkyles, le clivage est le plus probable au niveau de la liaison en position β par rapport au cycle, donnant un ion benzyl stabilisé par résonance.



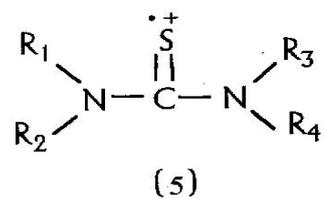
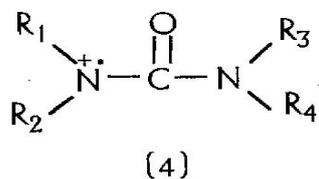
8. Les liaisons C-C proche d'un hétéroatome sont fréquemment clivées, laissant la charge sur le fragment contenant l'hétéroatome, dont les électrons n produisent une stabilisation par résonance



Si la molécule possède plus d'un groupement fonctionnel, la charge positive peut se trouver soit sur le premier ou sur le seconde gr. foncl., donnant l'apparition de deux types de fragments (deux méthodes de fragmentation).



Il existe des cas où on peut déterminer la transposition de la charge positive.



Pour le composé (4), si $R_1=R_2=Me$, la transposition de la charge peut se déplacer, par contre pour le composé (5) cette substitution ne change pas la transposition de la charge .

9. Le clivage est souvent associé avec l'élimination de petites molécules neutres stable, telles que le CO , H_2O , NH_3 , H_2S , le CN , des oléfines, des cétones, ou des alcools, souvent avec un réarrangement.