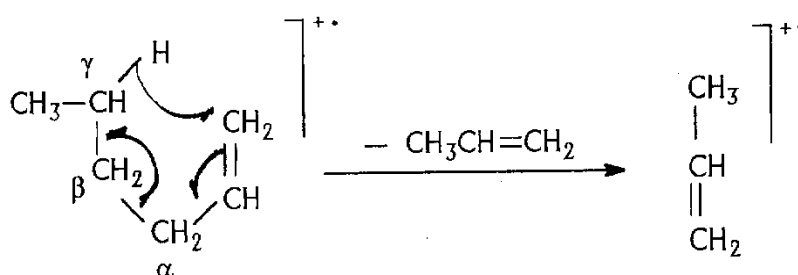


I-4- Le Réarrangement

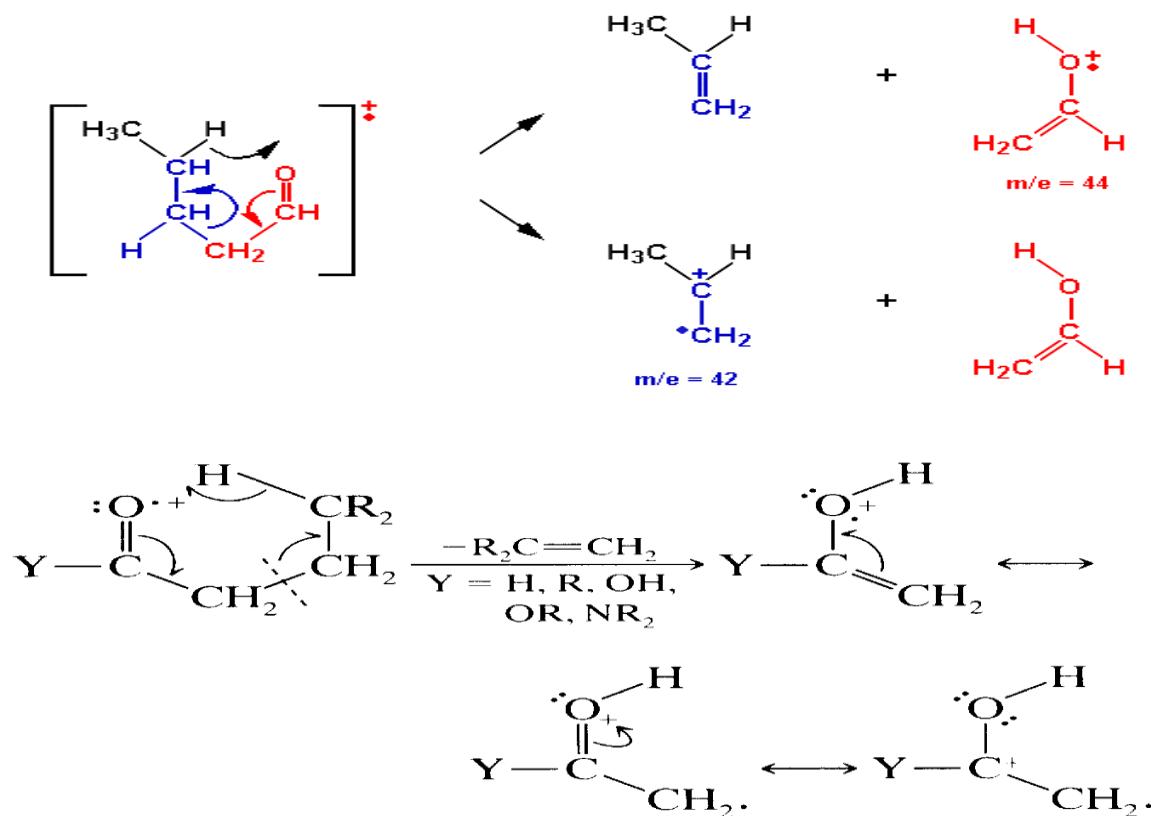
Dans la SM les réarrangements impliquant la migration d'atome d'hydrogène dans les molécules qui contiennent un hétéroatome ou double liaison, sont très courants. Cet réarrangement est appelé Réarrangement de Mc Lafferty.

Pour subir un R.de Mc.Lty. La molécule doit posséder un hétéroatome ou un système π (généralement double liaison) placé de façon appropriée et un atome d'hydrogène pouvant être arraché en γ position par rapport au système C=O ou C=C. Ces réarrangements résultant d'une élimination d'une molécule neutre stable.

I-4-1- Réarrangement de type McLafferty système C=C

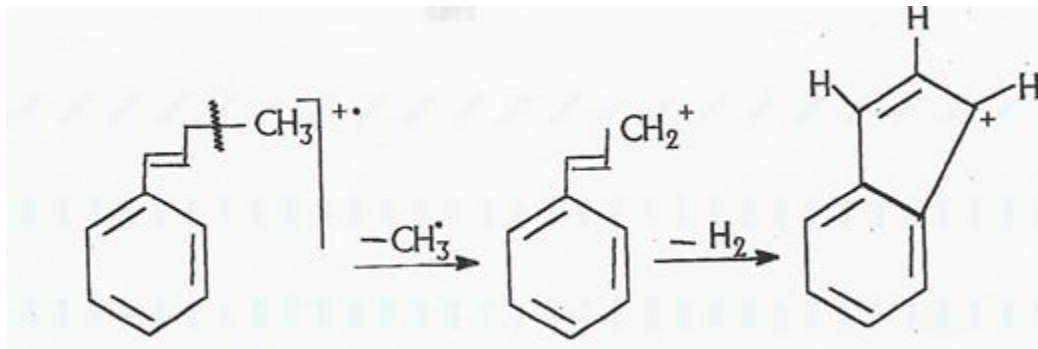
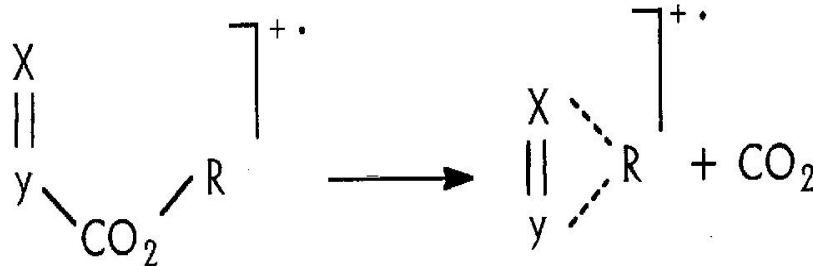


I-4-2- Réarrangement de type McLafferty système C=O



I-4-3 -Réarrangement du squelette

C'est la construction de nouvelles liaisons entre atomes de la molécule, sans participation des atomes d'hydrogènes (généralement une élimination de CO, CO₂...etc.).



I-5-Analyse de la composition élémentaire des ions (recherche de la masse)

Avec les spectres haute résolution ($R > 10\,000$) :

On calcule, à partir des masses isotopiques exactes des éléments supposés être présents, toutes les formules empiriques qui peuvent correspondre aux masses expérimentales. Là encore chaque solution possible est accompagnée d'un indice de correspondance. On associe d'autres critères tels que l :

I-5-1- Règle de l'azote

si un composé contient un atome d'azote, sa masse est impaire 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.

I-5-2- Abondances isotopiques

- Les atomes qui possèdent un même nombre de protons et d'électrons mais un nombre différent de neutrons sont appelés isotopes.
- Les isotopes d'un élément donné possèdent des masses atomiques différentes.

- L'abondance relative d'un isotope correspond à la proportion sur Terre d'un même élément de masse atomique spécifique.
- La masse atomique relative d'un élément est une moyenne pondérée, obtenue par multiplication de l'abondance relative de chaque isotope par sa masse atomique suivie de l'addition de l'ensemble des produits.
- L'équation permettant de calculer la masse atomique relative est la suivante :

$$\sum_{i=1}^n (\text{abondance relative} \times \text{masse atomique})$$

- L'abondance relative de chaque isotope peut être déterminée par spectrométrie de masse.

L'existence d'isotopes se traduit par la présence de plusieurs pics moléculaire

Le principe repose sur la composition isotopique des éléments qui sont constitués de plusieurs isotopes. Un ion moléculaire donnera donc plusieurs pics à M, M+1, M+2... dont les intensités relatives sont caractéristiques.

Isotopes Naturels

Element	Symbole	Masse Exacte (u)	Abandance Rel. %
Hydrogen	¹ H	1.007825037	100.0
Deuterium	² H or D	2.014101787	0.015
Carbon 12	¹² C	12.00000	100.0
Carbon 13	¹³ C	13.003354	1.11223
Nitrogen 14	¹⁴ N	14.003074	100.0
Nitrogen 15	¹⁵ N	15.00011	0.36734
Oxygen 16	¹⁶ O	15.99491464	100.0
Oxygen 17	¹⁷ O	16.9991306	0.03809
Oxygen 18	¹⁸ O	17.99915939	0.20048
Fluorine	¹⁹ F	18.998405	100.0
Sodium	²³ Na	22.9897697	100.0
Silicon 28	²⁸ Si	27.9769284	100.0
Silicon 29	²⁹ Si	28.9764964	5.0634
Silicon 30	³⁰ Si	29.9737717	3.3612

Phosphorus	^{31}P	30.9737634	100.0
Chlorine 35	^{35}Cl	34.968854	100.0
Chlorine 37	^{37}Cl	36.965896	31.97836

Le tableau reprend les principaux isotopes stables des éléments courant que leur abondance relative calculée sur base de 100 molécules contenant les isotopes les plus répandus. Exemple

On considère la molécule de benzène C_6H_6 ($M = 78$)

Le petit pic à 79 sera dû aux ions moléculaires qui contiennent 1 ^{13}C (probabilité 1/100) ou 1 D (probabilité 1/10 000). Son intensité par rapport au pic à 78 découle de ces probabilités et vaut environ 6%. Le petit pic à 80 sera dû aux ions moléculaires qui contiennent 2 ^{13}C ou 2 D ou 1 ^{13}C et 1 D.

