

I-6- Les spectres de masse de quelques classes chimiques

I-6- 1- les hydrocarbures saturés

Les règles 1à 3 s'appliquent bien en générale.

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



Le pic de l'ion moléculaire d'un hydrocarbure saturé à chaîne linéaire est généralement présent, bien que de faible intensité pour les composés à longue chaîne.

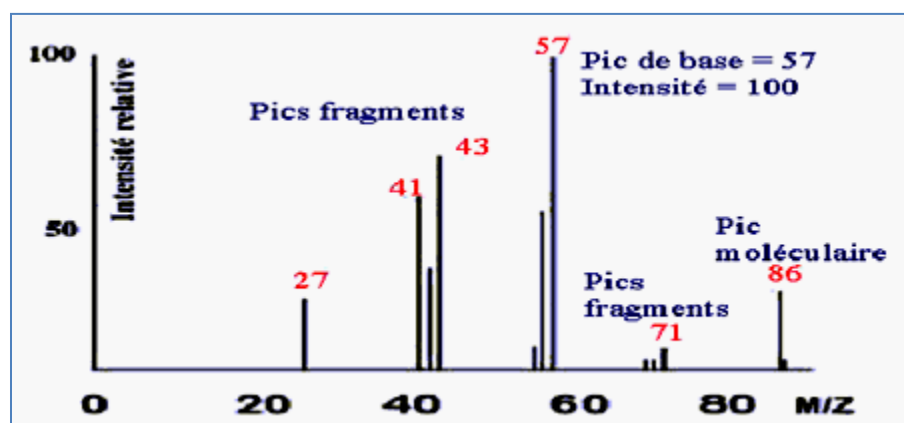
Les carbocations formés de l'ion moléculaire ont des masses impaires et possèdent la formule $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$. et apparaît à $m/z = 14n+1$, les fragments les plus abondants sont à C_3 et C_4 et les abondances des fragments décroissent progressivement jusqu'à $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5$.

Le pic de $\text{M}-15$ est particulièrement faible ou inexistant dans les longues chaînes.

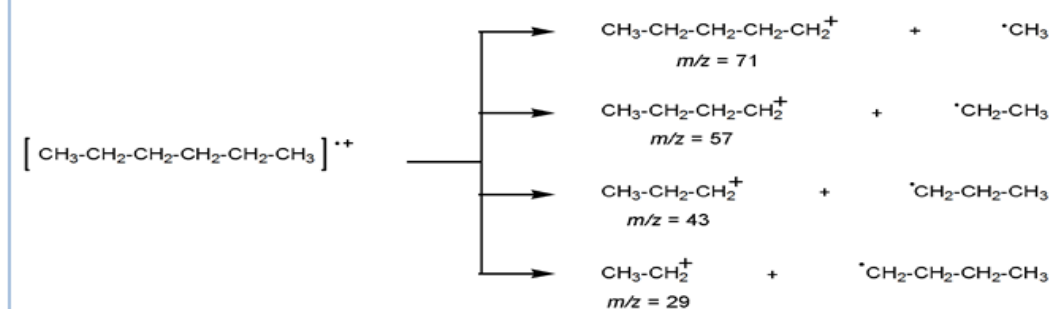
Cas de l'hexane

Pics les plus intenses du spectre : ions 57 et 43 \Rightarrow cations les plus stables

Pic parent à $m/z = 86$

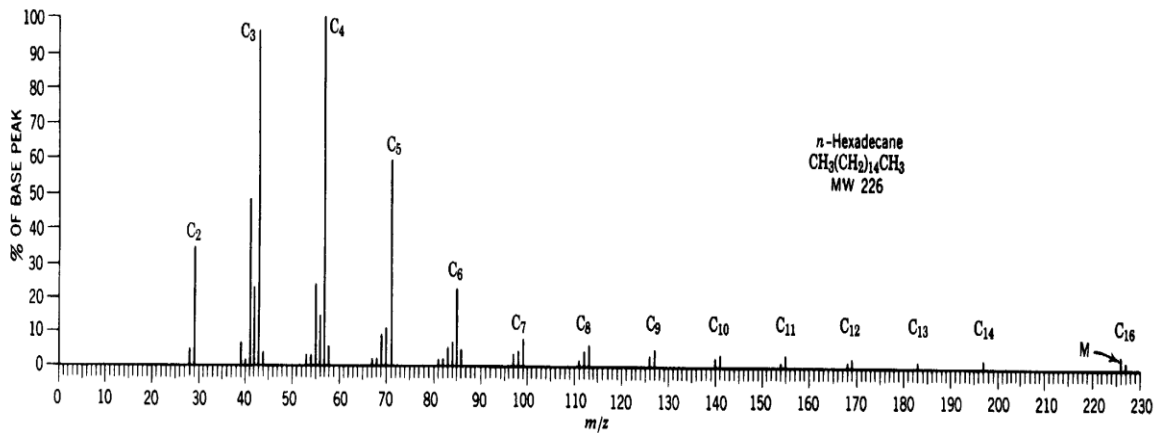


Les pics importants à $m/z = 71$, 57 (pic de base), 43 et 29 correspondent aux fragmentations prévisibles suivantes:



Les composés de C₈ et plus, présentent des spectres assez similaire.

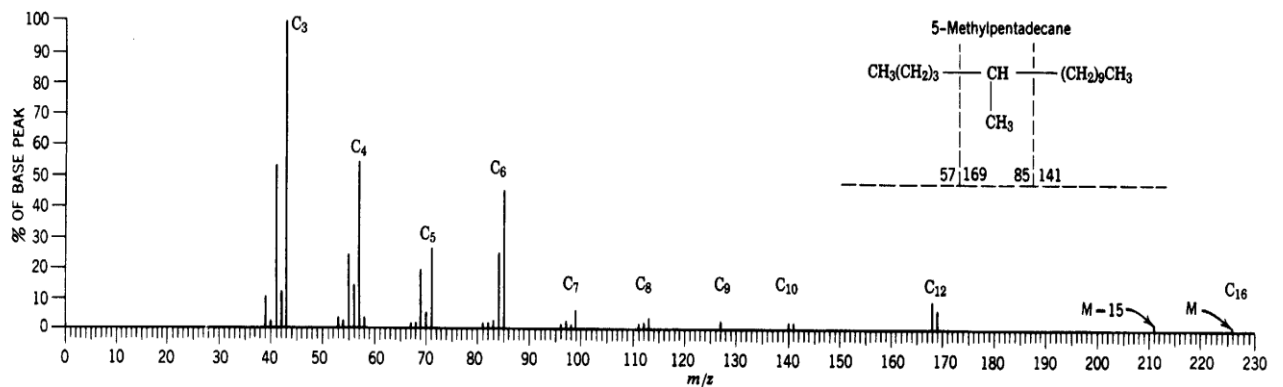
Exemple SM (IE) de *n*-Hexadecane



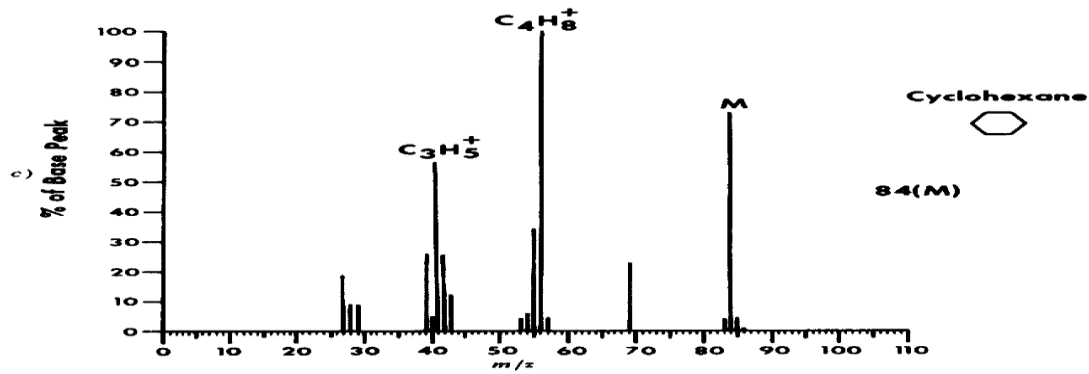
Dans les alcanes linéaires de courtes chaînes, la fragmentation se manifeste par la perte d'un méthyle; ce qui donne des fragments de $m/z = \text{masse molaire} - 15$.

Les spectres d' hydrocarbures saturés ramifiés sont en gros similaires à ceux des composés à chaînes linéaires, mais l'abondance des fragments ne diminue pas régulièrement.

Voir par exemple les spectres de masse du 5-Methylpentadecane et celui du 3,3-Dimethylheptane.

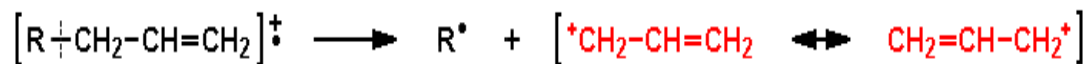


spectre de masse du 5-Methylpentadecane

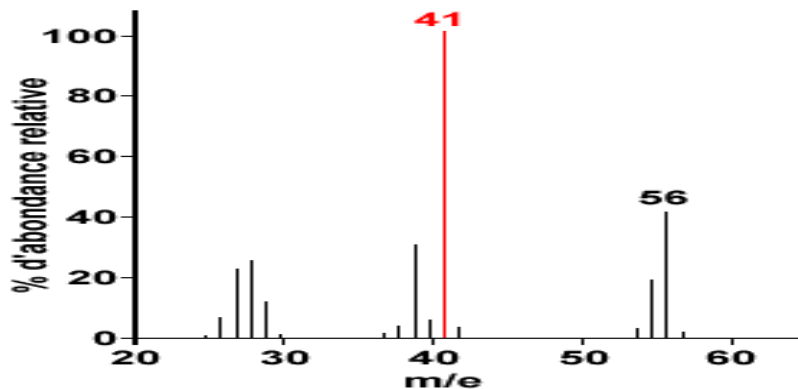


I-6- 2- Les Alcènes (oléfines)

Généralement le pic de l'ion moluc. surtout celui des polyalcènes est visible. Les alcènes donnent très souvent par ionisation un fragment de m/z = 41 qui correspond au carbocation allylique.



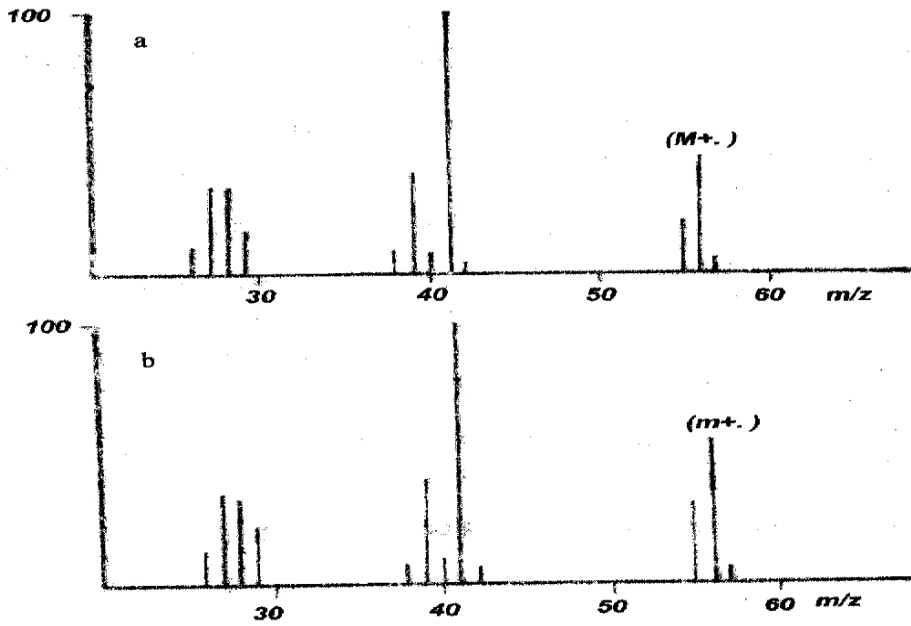
Comme les hydrocarbures saturés, les alcènes acycliques sont caractérisés par les amas de pic espacés par des intervalles de 14 unités.



On peut citer ces règles pour les alcènes

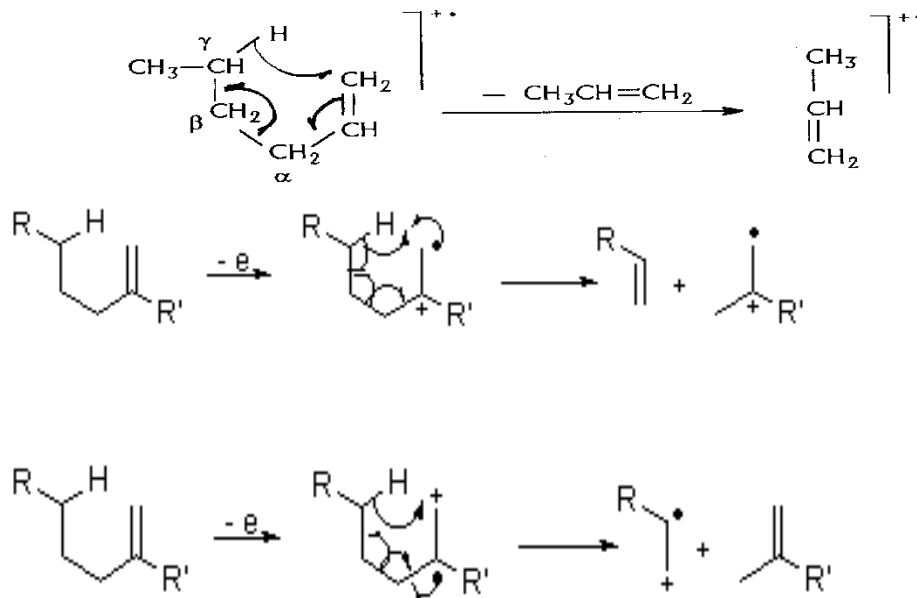
- 1) la dissociation de la double liaison d'oléfines non branchées n'a pas lieu même à des champs très élevés
- 2) en général, la rupture de la liaison voisine de la double liaison n'est pas observée
- 3) la stabilité de C₃H₅⁺ a une grande influence sur la fragmentation
- 4) Les isomères des alcènes donnent presque les mêmes spectres de masse grâce à la migration du proton dans la molécule.

A titre d'exemple les spectres de masse de deux isomères But-1-ene (a) et But-2-ene (b), sont presque les mêmes.



5) Les alcènes peuvent aussi conduire à des fragmentations de Mac Lafferty. La double liaison placée de façon appropriée et un atome d'hydrogène pouvant être arraché en γ position par rapport au système C=C.

Ces réarrangements résultent d'une élimination d'une molécule neutre stable.



L'ordre de stabilité du réarrangement de Mc. Lafferty dépend de C en position γ



On constate que ces réarrangements d'atomes d'hydrogène ne permettent pas d'expliquer tous les phénomènes observés et que des réarrangements du squelette carboné doivent jouer un rôle important.

Dans les alcènes ramifiés où les deux groupes d'alkyles attachés au liaison double se constitués de plus de 3C. Dans le SM de ces types des alcènes, on remarque la présence de 3 ions qui sont formés grâce au R. Mc Lafferty.

A titre d'exemple dans le spectre de masse de 2-propylhept-1-ene, on observe l'ion de $m/z=112$ qui se constitué à travers un R Mc Lafferty avec la participation du propyl, l'ion de $m/z=84$ se constitué à travers de même R Mc Lafferty avec la participation du pentyl. Les deux ions $m/z=112$ et $m/z=84$ donnent par R Mc Lafferty le même ion à $m/z=56$, le plus stable dans le spectre.

