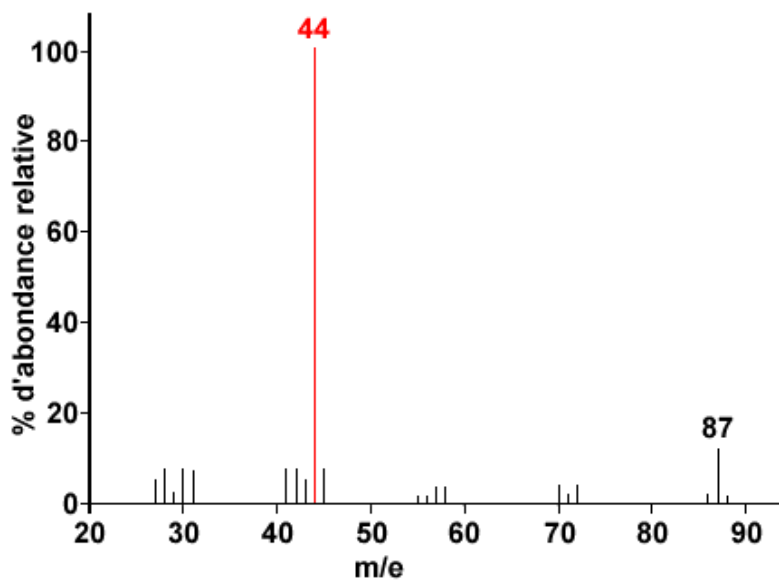
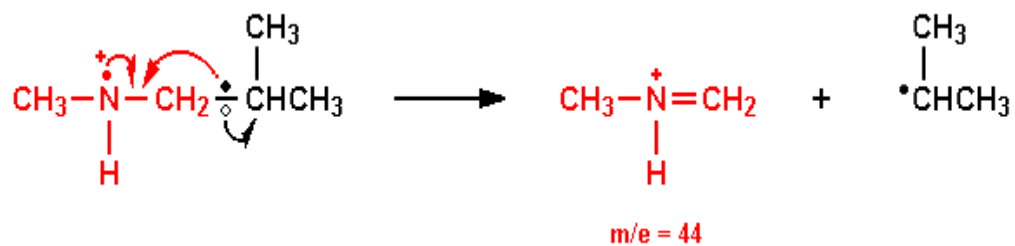


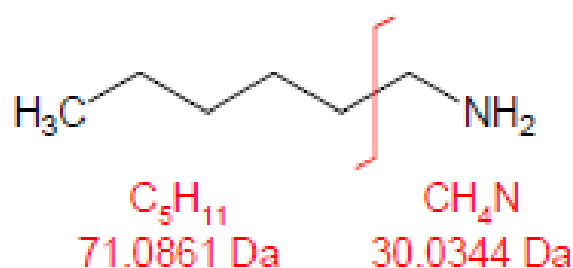
I-6-8-Les Amines

Le pic moléculaire d'une monoamine aliphatique est un nombre impair, généralement il est faible dans les chaînes longues ou fortement ramifiées, il est indétectable.

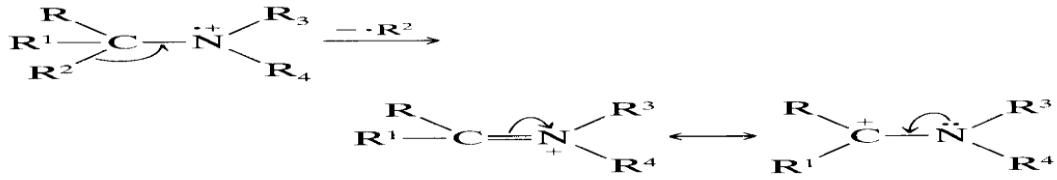
Les amines se comportent comme les alcools et les amines secondaires comme les éthers. Par exemple la fragmentation de la *N*-méthyl-isopropylamine donne principalement:



Pour les amines primaires non ramifiées sur le C_{α} , le pic de base est à $m/z = 30$ ($CH_2NH_2^+$).



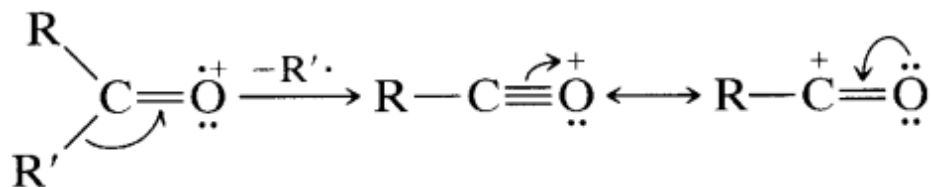
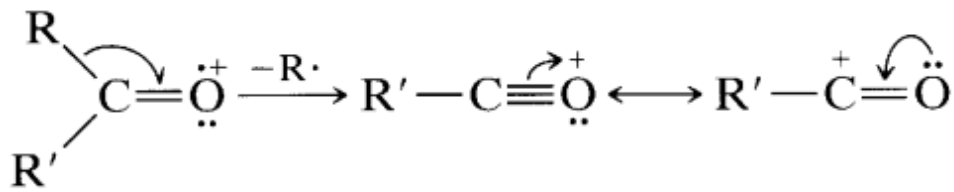
La perte de la ramification la plus importante du carbone α est favorisée.



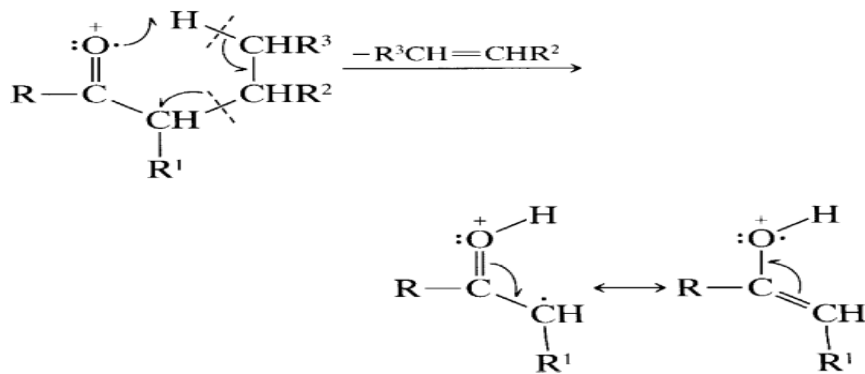
where $R^2 > R^1$ or R .

I-6-9-Les Cétones

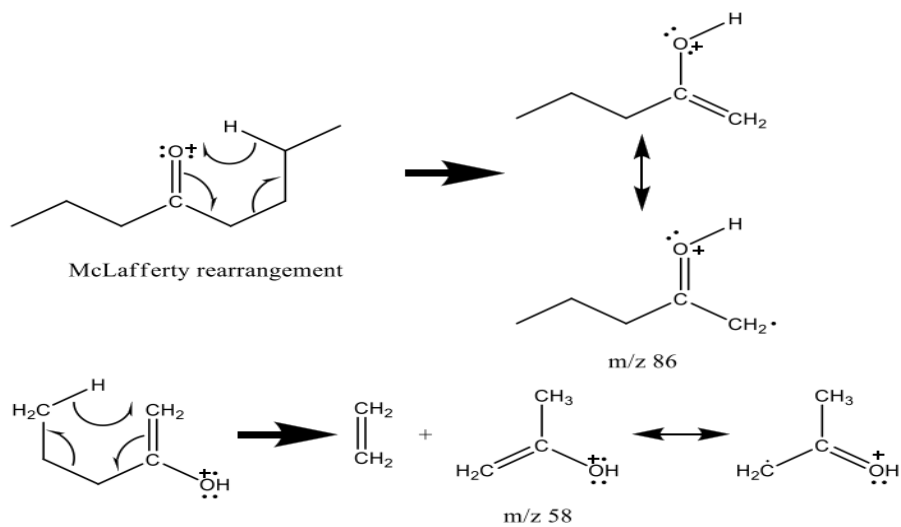
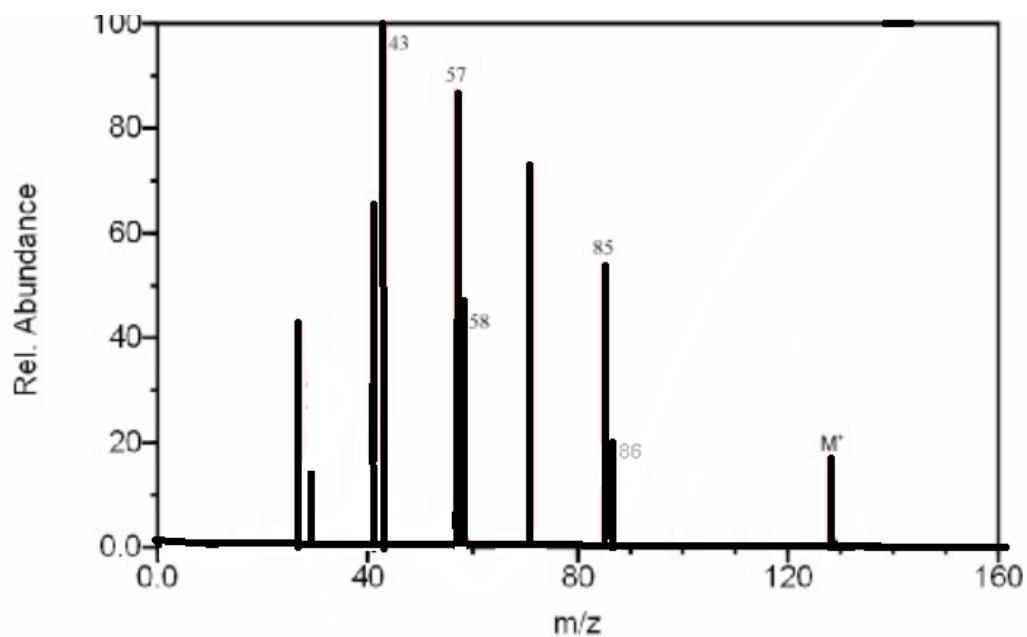
Le pic de l'ion moléculaire est généralement assez prononcé. Le fragment majeur de cétones est la création de la résonance ion acylium stabilisé résultant du clivage de la liaison α . Le pic de base du spectre est généralement causé par l'élimination du groupe alkyle le plus gros pour former un fragment plus stable a $m/z = 43, 57, 71, \dots$



les cétones subissent un réarrangement McLafferty, si l'un des deux chaîne alkyle possède C3 et plus, le clivage $C\alpha-C\beta$ par rapport au groupe $C=O$ ce fait par la migration de l'hydrogène de la position γ .



Exemple spectre de masse de 4- Octanone



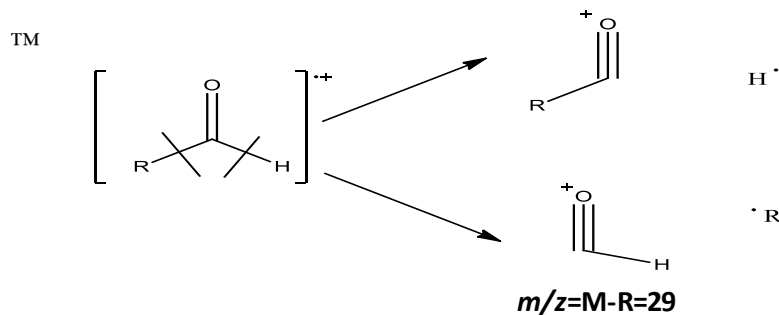
™ Le pic de base à $m/z=43$ est le résultat d'un McLafferty réarrangement suivi par un clivage α .

I-6-10-Les Aldéhydes

TM Les aldéhydes aliphatiques:

TM Le pic de l'ion moléculaire des aldéhydes aliphatique est généralement visible. L'ionisation du groupe carbonyle s'effectue sur l'un des doublets libres de l'oxygène. Les ions moléculaires se fragmentent principalement en α du carbonyle.

TM Les ruptures des liaisons C-H et C-C voisines de l'atome d'oxygène résultent en un pic M-1 et a un pic M-R($m/z=29$).



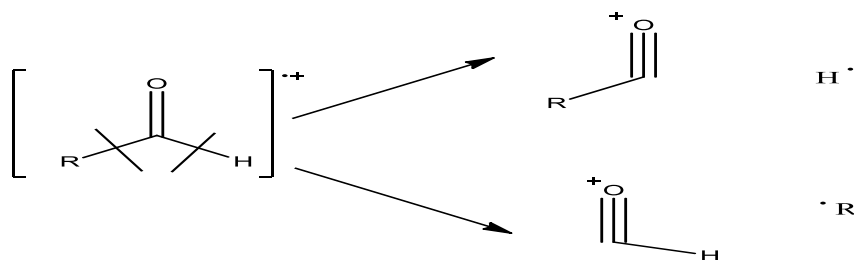
Le pic a M-1 est caractéristique même pour les aldéhydes à longues chaînes et M^+ peut être faible, mais le pic à $m/z=29$ présente dans les aldéhydes en C4 et plus est dû à l'ion hydrocarboné C_2H_5 .

Les aldéhydes à chaîne linéaires ont des caractéristiques uniques qui aident à l'identification. Ces composés auront un fragment $[M - 18]$ de la perte d'eau, $[M - 28]$ de la perte d'éthylène, $[M - 43]$ perte de $CH_2 = CH - O$ et $[M - 44]$ de la perte de $CH_2 = CH - OH$

Types de fragmentations des aldéhydes

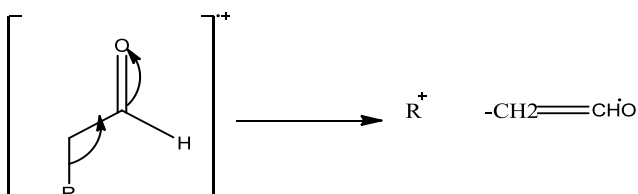
α -clivage:

La rupture des liaison C-R ou C-H.



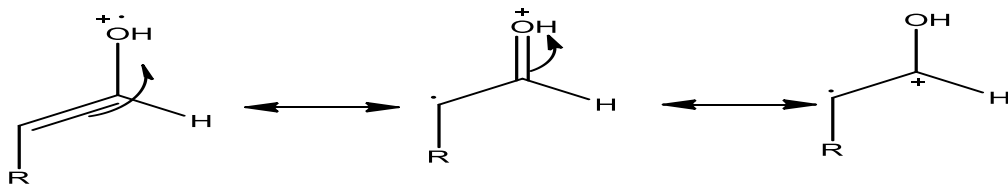
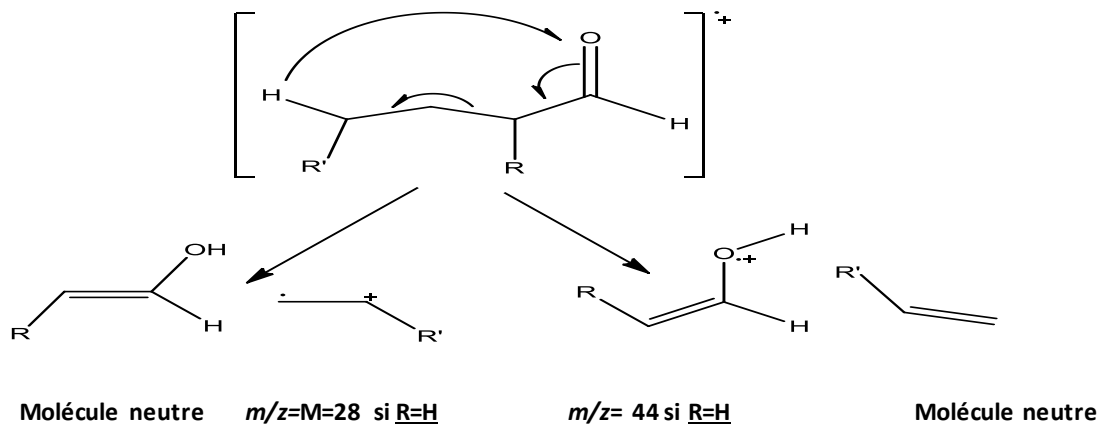
β -clivage:

La rupture hétérolytique de la liaison $C_\alpha - C_\beta$



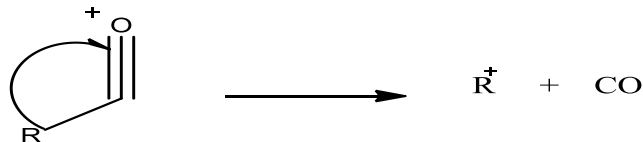
Réarrangement de MC Lafferty:

Les C₄ aldéhydes et plus 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=O, provoquant un clivage de pour donner des pics à m/z= 44,58,ou72,... , selon les substituants en position Cα(aldéhyde ramifié),il s'agit de l'ion stabilisé par résonance.



TM L' élimination de CO:

TM à partir de l'ion R-CO+ on peut éliminer une molécule neutre et stable.



I-6-11-Acides Carboxylique

TM Les acides carboxyliques à chaîne courte donnent des pics prédominants à M⁺-17 (perte de OH) ou des M⁺ - 45 (perte de COOH).

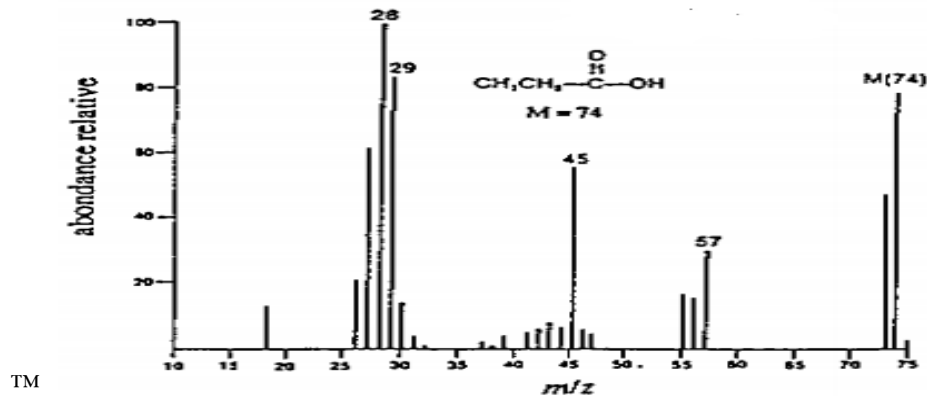
TM Par fixation d'un atome H sur un site électronégatif de l'ion moléculaire, on observe fréquemment un pic à M+1

TM

TM

TM Dans l'exemple de Spectre de masse de l'acide propanoïque: C_2H_5COOH , on observe le pic moléculaire à $M=74$, un pic à $M-17$ ($\frac{m}{z} = 57$) et à $(M - 29)$

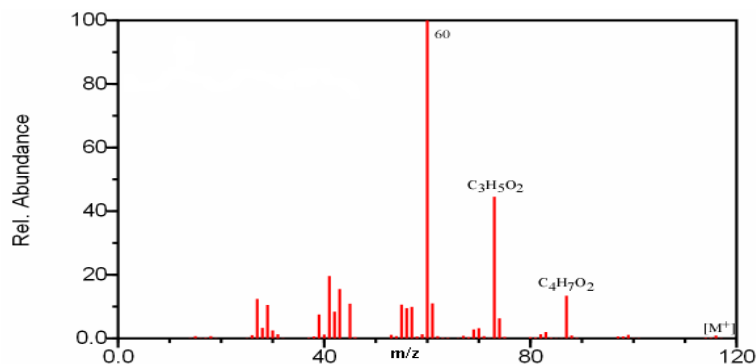
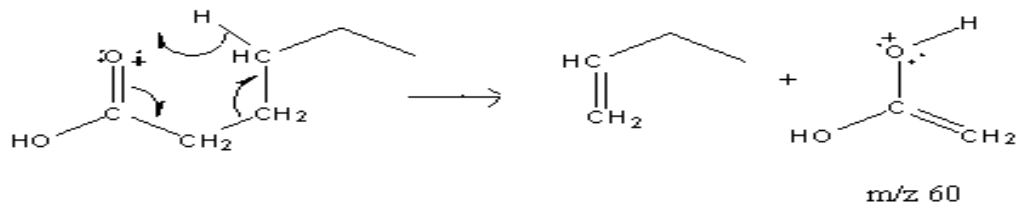
TM $\frac{m}{z} = 45$ ($HCO+2$) m/z



Dans, les acides carboxyliques à longue chaîne ces pics sont moins fréquents, sont mieux identifiés par les fragments en $C_nH_{2n-1}O_2$.

Le réarrangement McLafferty aboutit à un pic important et représente souvent le pic de base.

Exemple spectre de masse de l'acide Hexanoïque



http://uel.unisciel.fr/chimie/spectro/spectro_ch05/co/apprendre_ch5_19.html

TM

