

Pr. S. KILANI-MORAKCHI

Département de Biologie

M1 Ecotoxicologie Animale

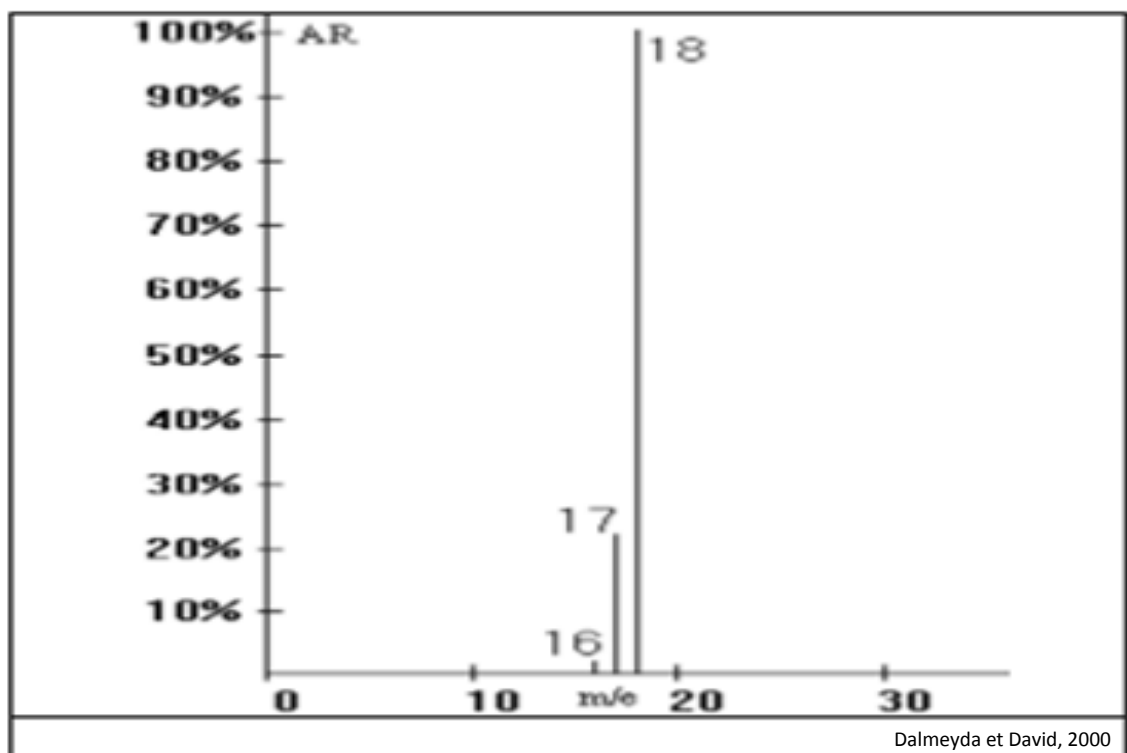
Méthodes d'étude des Polluants

TD Spectrométrie de masse

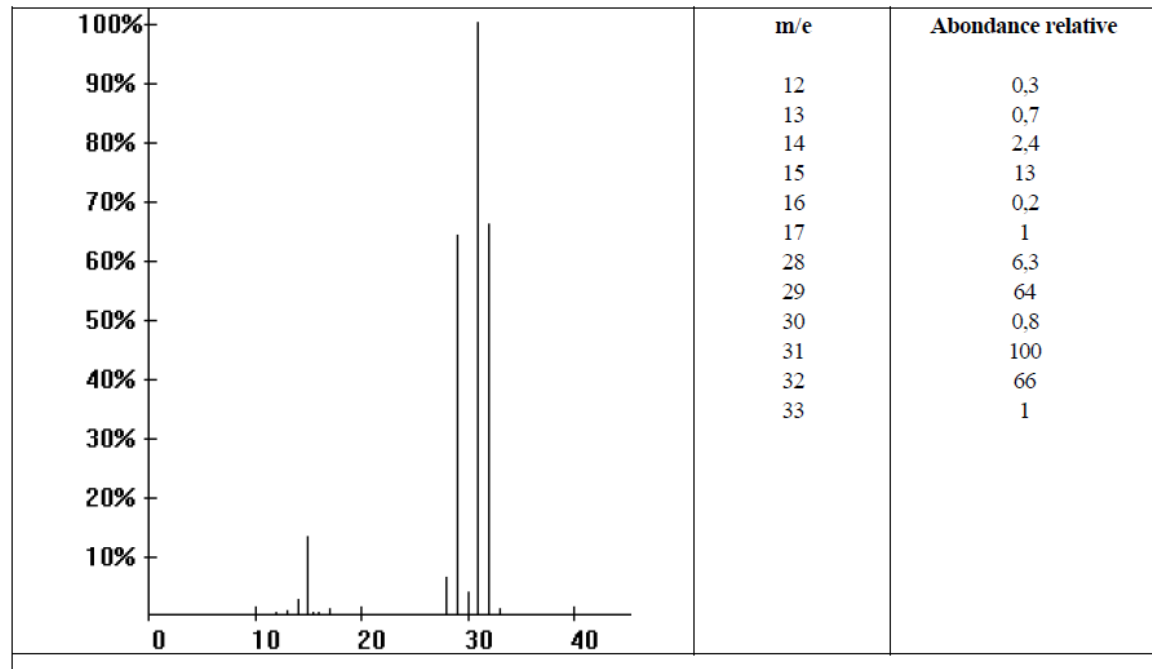
Exercice:

En vous basant sur la table des ions les plus courants, donnez une interprétation aux spectres suivants.

Spectre 1:



Spectre 2



Dalmeyda et David, 2000

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, 1998.

Tous les fragments repris ci-dessous portent une charge unitaire (+1). Ils sont à utiliser avec l'appendice C. Tous les membres des séries homologues et les isomères ne sont pas mentionnés. Cette liste est plus suggestive qu'exhaustive. L'appendice II de Hamming et Foster, la table A-7 du

livre d'interprétation de McLafferty ainsi que ses données de haute résolution sont recommandés comme complément. Les déductions structurales sont reprises entre parenthèses.

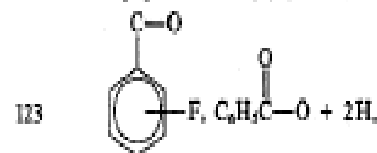
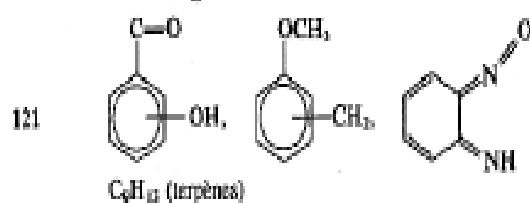
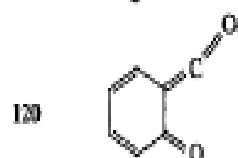
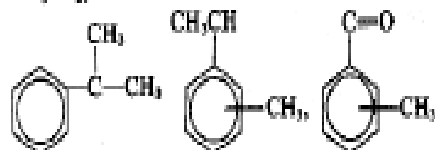
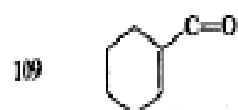
Ions m/z ^a	(Structure imputée)	Ions m/z ^a	(Structure imputée)
14	CH ₂	58	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{CH}_2 \end{array} + \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5\text{CHNH}_2, (\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2,$
15	CH ₃		$\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCH}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{S}$
16	O	59	$(\text{CH}_3)_2\text{COH}, \text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5, \text{C}-\text{OCH}_3 (\text{RCO}_2\text{CH}_3),$
17	OH		$\text{NH}_2\text{C}-\text{O} + \text{H},$
18	H ₂ O, NH ₄		CH_3
19	F, H ₂ O		$\text{CH}_3\text{OCHCH}_2, \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{OH}, \text{C}_2\text{H}_5\text{CHOH}$
26	C≡N, C ₂ H ₂	60	$\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{OH} \end{array} + \text{H}, \text{CH}_3\text{ONO}$
27	C ₂ H ₃		
28	C ₂ H ₄ , CO, N ₂ (air), CH=NH	61	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} + 2\text{H}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}, \text{CH}_3\text{SCH}_3,$
29	C ₂ H ₅ , CHO	65	C ₂ H ₅
30	CH ₃ NH ₂ (RCH ₂ NH ₂), NO	66	 = C ₅ H ₅ , H ₂ S ₂ (RSSR)
31	CH ₃ OH (RCH ₂ OH), OCH ₃	67	C ₂ H ₃
32	O ₂ (air)	68	CH ₃ CH ₂ CH ₂ C≡N
33	SH, CH ₃ F	69	C ₂ H ₅ , CF ₃ , CH ₃ CH=CHC=O,
34	H ₂ S		CH ₃ =C(CH ₃)C=O
35	Cl (³⁵ Cl à 37)	70	C ₂ H ₁₂
36	HCl (H ³⁵ Cl à 38)	71	C ₂ H ₁₁ , C ₂ H ₇ C=O
39	C ₂ H ₆	72	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{CH}_2 \end{array} + \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5\text{CHNH}_2, (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}=\text{O},$
40	CH ₂ C≡N, Ar(air)		$\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCHCH}_3$ et isomères
41	C ₂ H ₇ , CH ₂ C≡N + H, C ₂ H ₅ NH	73	Homologues de 59, (CH ₃) ₂ Si
42	C ₂ H ₈ , C ₂ H ₂ O	74	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{OCH}_3 + \text{H}$
43	C ₂ H ₇ , CH ₃ C=O, CH ₃ C=OG, G = R, Ar, NH ₂ , OR, OH, C ₂ H ₅ N	75	$\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 + 2\text{H}, \text{C}_2\text{H}_5\text{CO} + 2\text{H}, \text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_5,$
44	$\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{O} \end{array} + \text{H}$ (Aldéhydes, réarrangement de McLafferty), CH ₃ CHNH ₂ , CO ₂ , NH ₂ C=O (RC=ONH ₂), (CH ₃) ₂ N		$(\text{CH}_3)_2\text{CSH}, (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}, (\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$
45	CH_3 CHOH, CH ₃ CH ₂ OH, CH ₃ OCH ₃ (RCH ₂ OCH ₃), $\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} -\text{OH}, \text{CH}_3\text{CH}-\text{O} + \text{H}$ (CH ₃ CHOHR)	76	C ₆ H ₆ (C ₆ H ₅ X, C ₆ H ₄ XY)
46	NO ₂	77	C ₆ H ₅ (C ₆ H ₅ X)
47	CH ₃ SH (RCH ₂ SH), CH ₃ S	78	C ₆ H ₇ + H
48	CH ₃ S + H	79	C ₆ H ₇ + 2H, Br (⁷⁹ Br à 81)
49	CH ₂ Cl (CH ₂ ³⁵ Cl à 51)		
51	CHF ₂ , C ₆ H ₅		
53	C ₆ H ₃		
54	CH ₃ CH ₂ C≡N		
55	C ₆ H ₅ , CH ₂ =CHC=O		
56	C ₆ H ₄		
57	C ₆ H ₆ , C ₂ H ₂ C=O		

Interprétation de spectres de masse

- 81 $\text{CH}_3\text{SS} + \text{H}, \text{HBr} (\text{H}^{81}\text{Br} \text{ à } 82)$
 $\text{CH}_3, \text{C}_4\text{H}_6$, 
- 82 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$,
 $\text{CCl}_2 (\text{C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl} \text{ à } 84, \text{C}^{37}\text{Cl}_2 \text{ à } 86), \text{C}_4\text{H}_{10}$
- 83 $\text{C}_4\text{H}_{11}, \text{CHCl}_2 (\text{CH}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl} \text{ à } 85,$
 $\text{CH}^{37}\text{Cl}_2 \text{ à } 87),$ 
- 84 $\text{C}_4\text{H}_{12}, \text{C}_4\text{H}_6\text{C}=\text{O}$,
 $\text{CClF}_2 (\text{C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{F}_2 \text{ à } 87),$  
- 86 $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}=\text{O}$
 $\text{CH}_2 + \text{H}, \text{C}_3\text{H}_7\text{CHNH}_2 \text{ et isomères}$
- 87 $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}$, homologues de 73, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$,

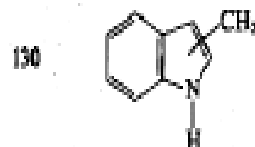
- 88 $\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}-\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H}$
- 89 $\text{C}=\text{O}-\text{OC}_2\text{H}_5 + 2\text{H},$ 
- 90 $\text{CH}_2\text{CHONO}_2,$ 
- 91  $-\text{CH}_2 (\text{C}_6\text{H}_7\text{CH}_2\text{Br}),$  $-\text{CH}$
 $+ \text{H},$  $-\text{C} + 2\text{H},$
- $(\text{CH}_2)_4\text{Cl} ((\text{CH}_2)_4\text{Cl}^{35}\text{Cl} \text{ à } 93)$ 
- 92  $-\text{CH}_2,$  $-\text{CH}_2 + \text{H},$
- 93 $\text{CH}_2\text{Br} (\text{CH}_2^{81}\text{Br} \text{ à } 95, \text{RCH}_2\text{Br}), \text{C}_7\text{H}_8,$
 $-\text{C}=\text{O},$  $-\text{O}, \text{C}_5\text{H}_8 (\text{isoprènes})$
- 95  $-\text{C}=\text{O}$
- 96 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$
- 97 $\text{C}_7\text{H}_{12},$ 
- 98  $-\text{CH}_2\text{O} + \text{H}$
- 99 $\text{C}_7\text{H}_{12}, \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O},$ 
- 100 $\text{C}_4\text{H}_7\text{C}=\text{O}$
 $\text{CH}_2 + \text{H}, \text{C}_7\text{H}_{11}\text{CHNH}_2$
- 101 $\text{C}=\text{O}-\text{OC}_2\text{H}_5$
- 102 $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}-\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H}$
- 103 $\text{C}=\text{O}-\text{OC}_2\text{H}_5 + 2\text{H}, \text{C}_7\text{H}_{12}\text{S}, \text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$
- 104 $\text{C}_7\text{H}_7\text{CHONO}_2$
- 105  $-\text{C}=\text{O},$
 $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}=\text{O})\text{G}, \text{G} = \text{OH}, \text{OR}, \text{OAr}, \text{halogène}, \text{NH}_2]$
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2,$  $-\text{CHCH}_2$
- 106  $-\text{NHCH}_2$
- 107  $-\text{CH}_2\text{O},$  $-\text{CH}_2,$  $-\text{CH}_2\text{OH},$
 $-\text{OH},$
 $\text{C}_7\text{H}_8\text{Br} (\text{C}_7\text{H}_8^{81}\text{Br} \text{ à } 109)$
- 108  $-\text{CH}_2\text{O} + \text{H},$  $-\text{C}=\text{O}$


Interprétation de spectres de masse

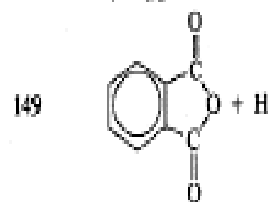
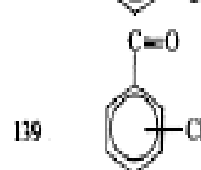


127

128



131



154



Corrigé

Spectre 1

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.

Pic de base à $m/e = 18$

Pic moléculaire à $m/e = 18$

Il s'agit du spectre de l'eau H_2O .

- [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 $H_2^{17}O$ ou de $^1H^2H^{16}O$ (HDO)
- un pic [20] composé de $H_2^{18}O$ ou de D_2O ou de $^1H^2H^{17}O$ ($HD^{17}O$)...

mais ils sont en trop faible quantité pour être décelés.

Spectre 2

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 dû aux isotopes

La molécule a donc une masse moléculaire de 32.

A la masse $m/e=15$ on détecte un fragment caractéristique: le groupement méthyle CH_3^+ .

$$32 - 15 = 17 \Rightarrow OH$$

Il s'agit du spectre du méthanol CH_3OH .

- [31] est l'ion correspondant à la perte de 1 atome d'hydrogène : CH_3O^+ , ou CH_2OH^+ .
- [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^{2+} .