



m/z 258

m/z 131



m/z 258

m/z 57

m/z 41

Stéphane Bouchonnet



m/z 258

m/z 202



m/z 258

m/z 139

m/z 111

m/z 111

# Interprétation des spectres de masse en couplage GC-MS

Cours et exercices corrigés

# Interprétation des spectres de masse en couplage GC-MS

Cours et exercices corrigés

**Stéphane Bouchonnet**

Ingénieur de Recherche

École Polytechnique

Enseignant en chimie



11, rue Lavoisier  
75008 Paris

## **Du même auteur**

*La spectrométrie de masse en couplage avec la chromatographie en phase gazeuse*

S. Bouchonnet, Éditions Lavoisier, 2009

## **Chez le même éditeur**

*Cinétique et catalyse*

Génie des procédés de l'École de Nancy

G. Sacchi, M. Bouchy, J.-F. Foucaut, O. Zahraa, R. Fournet, 2<sup>e</sup> édition, 2011

*Chimie analytique et équilibres ioniques*

J.-L. Burgot, 2<sup>e</sup> édition, 2011

*Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications : méthodes chromatographiques, électrophorèses, méthodes spectrales et thermiques*

G. Burgot, J.-L. Burgot, 3<sup>e</sup> édition, 2011

*Labo-Stat – Guide de validation des méthodes d'analyses*

M. Feinberg, 2009

*Cinétique hétérogène*

M. Soustelle

*Volume 1 : Modélisation des mécanismes*, 2006

*Volume 2 : Mécanismes et lois cinétiques*, 2006

*Volume 3 : Mécanismes et réactivité*, 2006

*Volume 4 : Exercices et problèmes résolus*, 2007

*Chimie analytique en solution – Principes et applications*

J.-L. Brisset, A. Addou, M. Draoui, D. Moussa, F. Abdelmalek, 2005

*Direction éditoriale* : Emmanuel Leclerc

*Édition* : Céline Poiteaux

*Fabrication* : Estelle Perez

*Couverture* : Isabelle Godenèche

*Mise en pages* : Atelier SMB

© 2012, Lavoisier SAS

ISBN : 978-2-7430-1452-0

Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans autorisation de l'éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (20, rue des Grands Augustins – 75006 Paris), est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, d'autre part les analyses et courtes citations justifiées dans le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (Loi du 1<sup>er</sup> juillet 1992 – art. L. 122-4 et L. 122-5 et Code pénal art. 425).

À ma famille, qui s'organise patiemment autour d'un papa  
qui consacre beaucoup de son temps à écrire et à dessiner des « ruches »\*.

---

\* Cycles aromatiques vus par les enfants.



# Abréviations

AE	affinité électronique
AP	affinité protonique
CI	<i>chemical ionization</i> : ionisation chimique
CID	<i>collision induced dissociation</i> : dissociation induite par collision
EA	énergie d'activation ou <i>electron affinity</i> : affinité électronique
EI	<i>electron ionization</i> : ionisation électronique ou énergie d'ionisation
ET	état de transition
GC	<i>gas chromatography</i> : chromatographie en phase gazeuse
GC-MS	<i>gas chromatography – mass spectrometry</i> : chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
I	effet inductif ; +I : effet inductif donneur ; –I : effet inductif attracteur
ICR	<i>ionic cyclotron resonance</i> : résonance cyclotronique ionique
LC-MS	<i>liquid chromatography – mass spectrometry</i> : chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse
M	effet mésomère ; +M : effet mésomère donneur ; –M : effet mésomère attracteur
McL	réarrangement de McLafferty
MS	<i>mass spectrometry</i> : spectrométrie de masse
MS/MS	spectrométrie de masse en tandem
PBDE	polybromodiphényléther
PCB	polychlorobenzène
PI	potentiel d'ionisation
PM	poids moléculaire
RDA	réaction de rétro Diels-Alder
RMN	résonance magnétique nucléaire
TQ	triple quadripôle
u.m.a.	unité de masse atomique



# Table des matières

<b>Abréviations</b> .....	V
<b>Introduction</b> .....	1

## *Première partie*

### **Mécanismes de formation et de fragmentation des ions en couplage GC-MS**

#### *Chapitre 1*

#### **Notions de chimie organique nécessaires à l'interprétation des spectres de masse**

1. Généralités .....	7
2. Électronégativité .....	7
2.1. Définition .....	7
2.2. Électronégativité et liaisons chimiques .....	8
3. Effet inductif .....	9
3.1. Définition .....	9
3.2. Effets inductifs et spectrométrie de masse .....	10
4. Effet mésomère .....	11
4.1. Exemples du benzène et du butadiène .....	11
4.2. Mésonérie et cations .....	12
4.3. Mésonérie et anions .....	14
4.4. Mésonérie et radicaux .....	14
5. Potentiel d'ionisation .....	15
5.1. Définition .....	15
5.2. Sites d'ionisation .....	16
6. Acidité, basicité, affinité protonique et affinité électronique .....	17
6.1. Acidité et basicité .....	17

6.2. Affinité protonique . . . . .	18
6.3. Affinité électronique . . . . .	19
7. Autres notions de thermochimie . . . . .	20
7.1. Thermochimie d'une fragmentation . . . . .	20
7.2. Énergie interne . . . . .	21
7.3. Règle d'Audier-Stevenson . . . . .	22
7.4. Stabilité des radicaux . . . . .	24
7.5. Modélisation de spectres de masse . . . . .	24

## *Chapitre 2*

### **Mécanismes de formation et de fragmentation des ions en spectrométrie de masse**

1. Formation et fragmentation des ions en ionisation électronique . . . . .	27
1.1. Formation des ions en ionisation électronique . . . . .	27
1.2. Ruptures simples . . . . .	28
1.2.1. Rupture $\alpha$ . . . . .	28
1.2.2. Rupture allylique . . . . .	30
1.2.3. Rupture $\sigma$ . . . . .	32
1.2.4. Cas particulier des alcanes . . . . .	34
1.3. Réarrangements . . . . .	35
1.3.1. Réarrangement de McLafferty . . . . .	35
1.3.2. Réarrangement de McLafferty avec double transfert d'hydrogène . . . . .	38
1.3.3. Réaction de « rétro Diels-Alder » . . . . .	39
1.4. Fragmentations secondaires des ions à nombre pair d'électrons . . .	41
1.4.1. Fragmentations secondaires par rupture hétérolytique . . . . .	41
1.4.2. Éliminations concertées consécutives à une rupture simple . . . . .	42
1.4.3. Élimination de monoxyde de carbone consécutive à une rupture $\alpha$ . . . . .	44
1.4.4. Cyclisation des ions . . . . .	45
1.5. Fragmentations secondaires des ions à nombre impair d'électrons . . . . .	46
1.5.1. Principe général . . . . .	46
1.5.2. Cas particulier des composés alicycliques . . . . .	46
2. Formation et fragmentation des ions en ionisation chimique positive . . . . .	48
2.1. Formation des ions en ionisation chimique positive . . . . .	48
2.1.1. Protonation . . . . .	50
2.1.2. Échange de charge . . . . .	51
2.1.3. Abstraction d'un hydrure ou d'un anion alkyle . . . . .	51
2.1.4. Formation d'adduits . . . . .	51
2.2. Fragmentation des ions en ionisation chimique positive . . . . .	52
3. Formation et fragmentation des ions en ionisation chimique négative . . . . .	54

3.1. Attachement électronique . . . . .	54
3.1.1. Formation des ions par attachement électronique . . . . .	54
3.1.2. Dissociation des ions produits par attachement électronique . . . . .	55
3.2. Déprotonation. . . . .	57
3.3. Cas particulier de l'utilisation de l'anion radical oxyde $O^{\cdot-}$ en ionisation chimique négative . . . . .	59

### Chapitre 3

#### Stratégie d'interprétation des spectres de masse

1. Du mauvais usage des bases de données. . . . .	61
2. Aborder l'interprétation d'un spectre de masse . . . . .	61
2.1. Aspect général d'un spectre de masse. . . . .	61
2.2. État de charge des ions. . . . .	63
2.3. Pertes de neutres. . . . .	63
3. Spectrométrie de masse et isotopie . . . . .	64
3.1. Carbone et isotopie. . . . .	66
3.2. Chlore et isotopie . . . . .	66
3.3. Brome et isotopie . . . . .	69
3.4. Massifs isotopiques incomplets . . . . .	70
4. Règle de l'azote . . . . .	71
5. Techniques complémentaires d'élucidation structurale . . . . .	74
5.1. Mesures en haute résolution . . . . .	74
5.2. Spectrométrie de masse en tandem. . . . .	75
5.2.1. Principe général de la spectrométrie de masse en tandem. . . . .	75
5.2.2. Spectrométrie de masse en tandem avec un triple quadripôle . . . . .	76
5.2.3. Spectrométrie de masse en tandem avec une trappe ionique . . . . .	80
5.2.4. $MS^n$ . . . . .	85
<b>Introduction aux exercices . . . . .</b>	<b>87</b>

### Deuxième partie

#### Spectres de masse – Exercices

Spectres de masse enregistrés en ionisation électronique . . . . .	91
Alcanes . . . . .	91
Exercice 1 – N-Octane . . . . .	91
Exercice 2 – 2,5-Diméthyl hexane. . . . .	92
Exercice 3 – 1,2-Diméthyl cyclopentane. . . . .	93
Alcènes . . . . .	94

Exercice 4 – 4-Méthyl 2-héxène . . . . .	94
Exercice 5 – 2-Isopropyl 1-butène . . . . .	95
Exercice 6 – 5,6-Diéthyl cyclohexa-1,3-diène . . . . .	96
Exercice 7 – 5-(1-Méthylpropylidène) 1,3-cyclopentadiène . . . . .	97
Amines . . . . .	98
Exercice 8 – Diéthyl propylamine . . . . .	98
Exercice 9 – Éthyl-1 méthyl-1 propanamine . . . . .	99
Exercice 10 – N-(1-Méthyléthylidène) 2-propanamine . . . . .	100
Exercice 11 – 1-Méthyl pipéridine . . . . .	101
Exercice 12 – 2,3-Diméthyl cyclohexylamine . . . . .	102
Exercice 13 – N-Butyl cyclohexanamine . . . . .	103
Éthers, peroxyde, alcool . . . . .	104
Exercice 14 – 1-(1-Méthyléthoxy) propane . . . . .	104
Exercice 15 – 1,1-Diméthoxy 2-méthyl propane . . . . .	105
Exercice 16 – Tétrahydropyrane . . . . .	106
Exercice 17 – Peroxyde de dipropyle . . . . .	107
Exercice 18 – 3-Hexanol . . . . .	108
Composés carbonylés . . . . .	109
Exercice 19 – 2,2-Diméthyl propanal . . . . .	109
Exercice 20 – Pentanoate de méthyle . . . . .	110
Exercice 21 – Acétate de tertio-butyle . . . . .	111
Exercice 22 – Pivalate de méthyle . . . . .	112
Exercice 23 – 2-Méthyl-propanoate d'isopropyle . . . . .	113
Exercice 24 – Phtalate de diéthyle . . . . .	114
Exercice 25 – 1-Cyclohexyl 1-propanone . . . . .	115
Exercice 26 – Succinate de diéthyle . . . . .	116
Exercice 27 – 1,3-Isobenzofurandione . . . . .	117
Exercice 28 – Acide cyclohexa-1,4-diène carboxylique . . . . .	118
Composés soufrés . . . . .	119
Exercice 29 – 1-(Éthénylthio) propane . . . . .	119
Exercice 30 – 2-Méthyl 3-butène 1-thiol . . . . .	120
Composés halogénés . . . . .	121
Exercice 31 – Hexachlorobutadiène . . . . .	121
Exercice 32 – 2,2,2-Tribromo éthanol . . . . .	122
Composés plurifonctionnels . . . . .	123
Exercice 33 – Noxytioline . . . . .	123
Exercice 34 – Iodothioacétate de tertio-butyle . . . . .	124
Exercice 35 – Tétraéthyl urée . . . . .	125
Exercice 36 – Diéthyl propanolamine . . . . .	126
Exercice 37 – Diéthanolamine . . . . .	127
Exercice 38 – 3,3-Diéthoxy propène-1 . . . . .	128
Exercice 39 – Tétraéthyl 1,2-disulfide diphosphine . . . . .	129
Composés plurifonctionnels aromatiques . . . . .	130
Exercice 40 – N-Benzyl N-méthyl trifluoroacétamide . . . . .	130
Exercice 41 – Diphényl thiourée . . . . .	131
Exercice 42 – 1,5-Dichloro 9,10-anthracenedione . . . . .	132

Exercice 43 – Isonicotinate d'éthyle . . . . .	133
Exercice 44 – Méphénésine . . . . .	134
Exercice 45 – Procymidone . . . . .	135
Spectres de masse enregistrés en ionisation chimique positive au méthane . . . . .	136
Exercice 46 – Pentanol-2 . . . . .	136
Exercice 47 – N-Butyl éther . . . . .	137
Exercice 48 – Heptanone-4 . . . . .	138
Exercice 49 – Butanoate de méthyle . . . . .	139

### *Troisième partie*

#### **Correction des exercices**

Exercice 1 – N-Octane . . . . .	143
Exercice 2 – 2,5-Diméthyl hexane . . . . .	144
Exercice 3 – 1,2-Diméthyl cyclopentane . . . . .	145
Exercice 4 – 4-Méthyl 2-héxène . . . . .	146
Exercice 5 – 2-Isopropyl 1-butène . . . . .	147
Exercice 6 – 5,6-Diéthyl cyclohexa-1,3-diène . . . . .	148
Exercice 7 – 5-(1-Méthylpropylidène) 1,3-cyclopentadiène . . . . .	149
Exercice 8 – Diéthyl propylamine . . . . .	150
Exercice 9 – Éthyl-1 méthyl-1 propanamine . . . . .	151
Exercice 10 – N-(1-Méthyléthylidène) 2-propanamine . . . . .	152
Exercice 11 – 1-Méthyl pipéridine . . . . .	153
Exercice 12 – 2,3-Diméthyl cyclohexylamine . . . . .	154
Exercice 13 – N-Butyl cyclohexanamine . . . . .	155
Exercice 14 – 1-(1-Méthyléthoxy) propane . . . . .	156
Exercice 15 – 1,1-Diméthoxy 2-méthyl propane . . . . .	157
Exercice 16 – Tétrahydropyrane . . . . .	158
Exercice 17 – Peroxyde de dipropyle . . . . .	159
Exercice 18 – 3-Hexanol . . . . .	160
Exercice 19 – 2,2-Diméthyl propanal . . . . .	161
Exercice 20 – Pentanoate de méthyle . . . . .	162
Exercice 21 – Acétate de tertiobutyle . . . . .	163
Exercice 22 – Pivalate de méthyle . . . . .	164
Exercice 23 – 2-Méthyl-propanoate d'isopropyle . . . . .	165
Exercice 24 – Phtalate de diéthyle . . . . .	166
Exercice 25 – 1-Cyclohexyl 1-propanone . . . . .	167
Exercice 26 – Succinate de diéthyle . . . . .	168
Exercice 27 – 1,3-Isobenzofurandione . . . . .	169
Exercice 28 – Acide cyclohexa-1,4-diène carboxylique . . . . .	170

Exercice 29 – 1-(Éthénylthio) propane . . . . .	171
Exercice 30 – 2-Méthyl 3-butène 1-thiol . . . . .	172
Exercice 31 – Hexachlorobutadiène . . . . .	173
Exercice 32 – 2,2,2-Tribromo éthanol . . . . .	174
Exercice 33 – Noxytioline . . . . .	175
Exercice 34 – Iodothioacétate de tertio-butyle . . . . .	176
Exercice 35 – Tétraéthyl urée . . . . .	177
Exercice 36 – Diéthyl propanolamine . . . . .	178
Exercice 37 – Diéthanolamine . . . . .	179
Exercice 38 – 3,3-Diéthoxy propène-1 . . . . .	180
Exercice 39 – Tétraéthyl 1,2-disulfide diphosphine . . . . .	181
Exercice 40 – N-Benzyl N-méthyl trifluoroacétamide . . . . .	182
Exercice 41 – Diphényl thiourée . . . . .	183
Exercice 42 – 1,5-Dichloro 9,10-anthracenedione . . . . .	184
Exercice 43 – Isonicotinate d'éthyle . . . . .	185
Exercice 44 – Méphénésine . . . . .	186
Exercice 45 – Procymidone . . . . .	187
Exercice 46 – Pentanol-2 . . . . .	188
Exercice 47 – N-Butyl éther . . . . .	189
Exercice 48 – Heptanone-4 . . . . .	190
Exercice 49 – Butanoate de méthyle . . . . .	191
<b>Références bibliographiques . . . . .</b>	<b>193</b>
<b>Liste des figures . . . . .</b>	<b>195</b>
<b>Liste des tableaux . . . . .</b>	<b>199</b>
<b>Index . . . . .</b>	<b>201</b>



C'est avec une réelle volonté didactique que cet ouvrage aborde l'interprétation des spectres de masse pour confirmer ou élucider des structures chimiques. Les publications scientifiques dédiées à la spectrométrie de masse sont souvent complexes et présentent une approche très théorique, souvent difficile à comprendre et à mettre en pratique. Ce livre se fait fort, grâce à sa simplicité et à sa démarche ancrée dans la pratique, d'offrir aux débutants comme aux spécialistes du domaine, les clés de cette technique.

Un premier chapitre présente des rappels de chimie organique nécessaires à une bonne compréhension des réactions impliquées. Dans un deuxième chapitre, les mécanismes de formation et de dissociation des ions sont détaillés : ruptures simples et réarrangements, fragmentations secondaires, etc. Ces mécanismes sont illustrés de nombreux exemples concrets. La seconde partie de cet ouvrage propose une cinquantaine d'exercices corrigés permettant d'acquérir maîtrise et autonomie.

À la fois manuel universitaire et guide pratique quotidien, *Interprétation des spectres de masse en couplage GC-MS* constitue une référence pour tous les utilisateurs de couplage GC-MS tels que les ingénieurs, techniciens, chercheurs, étudiants, etc., débutants ou confirmés, désireux d'interpréter judicieusement leurs spectres de masse. Outre l'élucidation structurale, la compréhension des mécanismes qui régissent l'interprétation des spectres permet l'amélioration des méthodes analytiques et la fiabilisation des résultats.

**Stéphane Bouchonnet** est docteur-ingénieur en chimie analytique, habilité à diriger les recherches. Il enseigne la spectrométrie de masse aux étudiants de Master de l'université Paris XI ainsi que dans le cadre de la formation permanente et à l'École polytechnique où il dirige des thèses de doctorat au Laboratoire des mécanismes réactionnels.

www.lavoisier.fr



978-2-7430-1452-0