

Fragmentations de l'ion moléculaire

La fragmentation subséquente de l'ion moléculaire M^+ (ou ion parent) peut être soit la perte d'un fragment neutre à nombre pair d'électrons (molécule) produisant un ion à nombre impair d'électrons (**Figure 7, processus de type a**), soit la perte d'un fragment neutre radicalaire produisant un ion à nombre impair d'électrons (**processus de type b**).

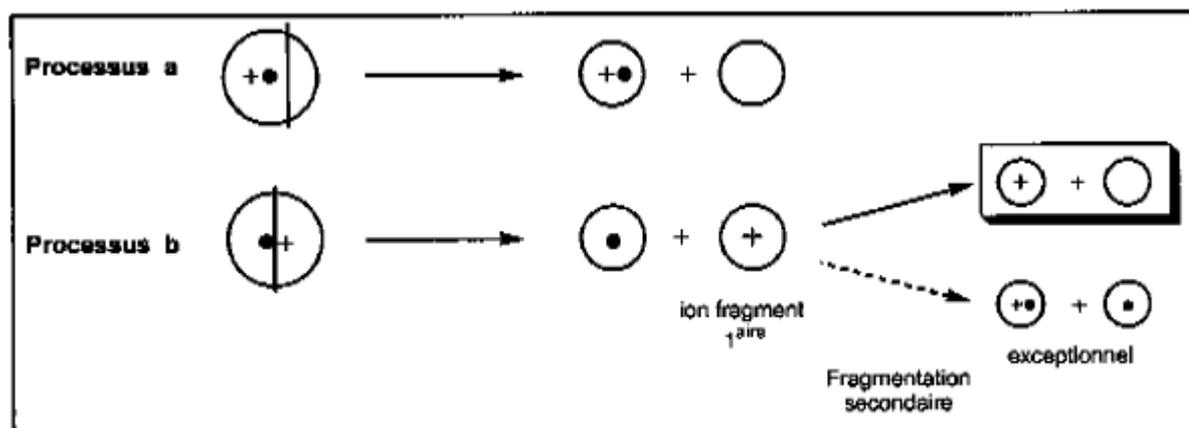


Figure 7

Les ions fragments primaires peuvent, à leur tour, subir des fragmentations secondaires. L'expérience montre que **la fragmentation secondaire éventuelle d'un ion à nombre pair d'électrons est généralement la perte d'une molécule et n'est qu'exceptionnellement la deuxième perte d'un radical**, l'énergie d'activation d'une telle fragmentation étant généralement élevée, sauf conditions particulières de stabilisation de la charge et du radical dans l'ion fragment produit.

Il apparaît donc important de savoir distinguer les deux types de cations selon la parité du nombre d'électrons. La règle de l'azote peut être très utile dans ce domaine

Règles générales de fragmentations par rupture d'une liaison simple

2 – Règles générales de fragmentation par rupture d'une liaison simple σ

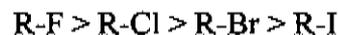
La probabilité de rupture d'une liaison est liée à l'énergie de la liaison et à la stabilité des fragments, aussi bien du fragment neutre que du fragment chargé positivement.

Le principal pic fragment doit correspondre à l'ion le plus stable formé au cours du processus de rupture le plus favorisé.

L'énergie d'activation d'un processus est, par définition, la différence d'énergie libre entre l'état de transition et l'état initial. Il est difficile de connaître l'état de transition d'une réaction toutefois, dans le cas de la rupture d'une liaison simple, la réaction est endothermique, et l'énergie d'activation de la réaction retour (combinaison d'un radical et d'un ion) est à peu près nulle. D'après le postulat de Hammond, l'état de transition ressemble à l'état final. Il faut rechercher dans la stabilisation des fragments les facteurs responsables de l'énergie d'activation.

a) Influence des énergies de liaison

Dans la série des halogénures R-X, l'énergie de la liaison décroît quand l'électronégativité de l'halogène décroît



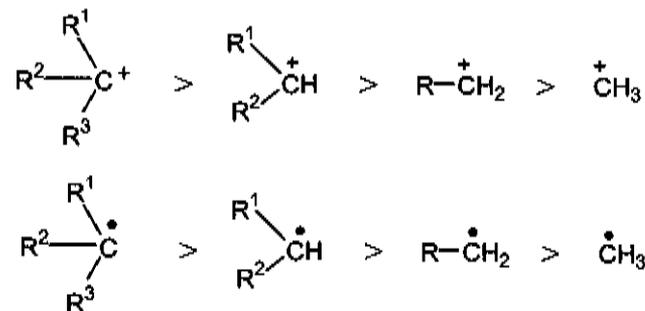
L'abondance relative de l'ion moléculaire diminue dans le même sens.

b) Influence de la stabilisation de la charge et du radical dans les fragments

Deux règles jouent un rôle déterminant :

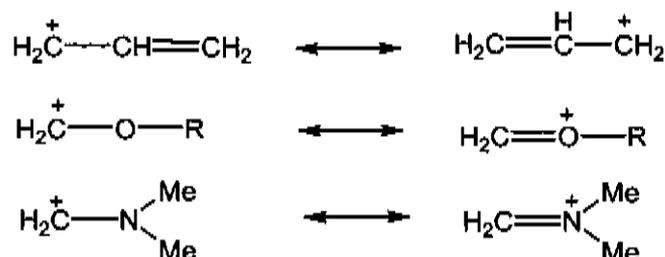
- Règle de substitution (groupements alkyles)

La fragmentation de l'ion moléculaire est favorisée au niveau des carbones les plus substitués (ramifiés), en raison de la stabilisation des radicaux et des ions carbonium (effets inductifs donneurs) selon la séquence :



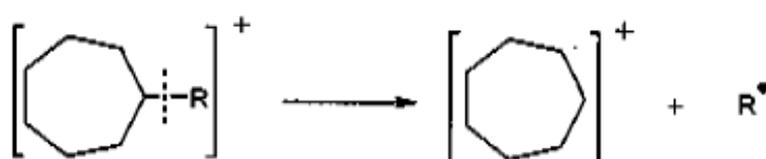
- Règle de délocalisation

La charge comme le radical portés par un atome de carbone en α d'une insaturation (position allylique ou benzylique) ou en α d'un hétéroatome portant une paire d'électrons libres, sont stabilisés par délocalisation (mésomérie).

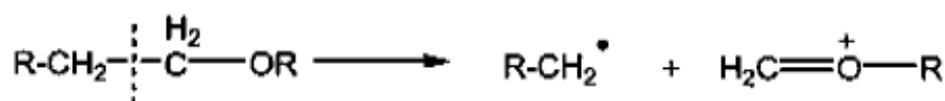


De ces deux règles essentielles découlent les règles générales suivantes :

1. **L'intensité relative du pic parent P est maximale pour les composés linéaires.** (*conséquence de la règle de substitution*)
2. **Dans une série homologue, l'intensité relative de P diminue quand la masse moléculaire augmente.** (*plus de fragments possibles*).
3. **Les coupures de liaison se font préférentiellement sur les carbones les plus substitués.** (*règle de substitution*).
4. **Les insaturations, cycles et plus nettement encore les cycles aromatiques ou hétéroaromatiques stabilisent l'ion parent.**
5. **Les doubles liaisons favorisent les coupures allyliques.** (*règle de délocalisation*).
6. **Les cycles saturés auront tendance à perdre leur chaîne latérale.** (*règle de substitution*)



7. **Pour les aromatiques, la coupure en β du cycle est favorisée.** (*règles 5 et 6*)
8. **La coupure de la liaison en β d'un hétéroatome est favorisée.** (*règle de délocalisation*). La charge est retenue sur le fragment qui contient l'hétéroatome.



Rappelons que ces règles s'appliquent aux spectres de masse par impact électronique (IE).

NB : En matière de fragmentation, les points de rupture sont les liaisons. En conséquence, les positions α et β sont relatives à la première ou à la deuxième liaison à partir du site ou de l'atome de référence (\neq de la réactivité chimique qui évoque les sites réactifs et donc les atomes en α et en β).

c) Fragmentation des ions primaires de type M_1^+

Nous avons indiqué (**Figure 7**) que les fragments primaires de type M_1^+ issus de la rupture d'une liaison σ dans M^+ pourront à leur tour se fragmenter en donnant un cation (nombre pair d'électrons) et une molécule neutre. Un cation à nombre pair d'électrons aura nécessairement une fragmentation induite par la charge positive. La charge va induire des ruptures hétérolytiques (**Figure 11**).

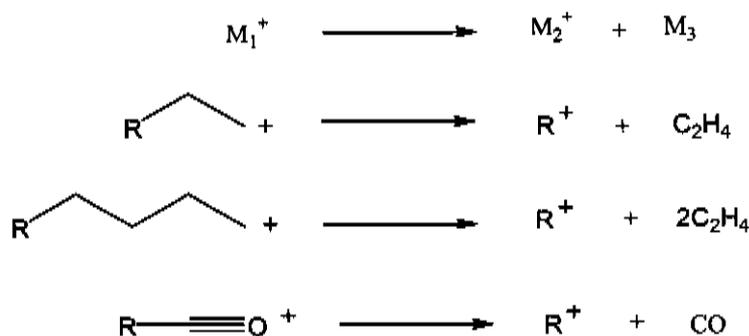


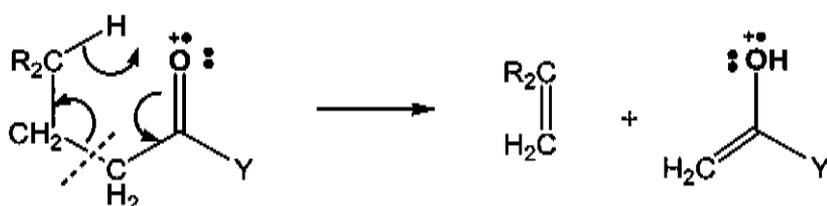
Figure 11

On notera que les réactions de fragmentation sont souvent associées à l'élimination de petites molécules neutres telles que CO, l'éthylène, l'eau, l'ammoniac, soit par rupture de deux liaisons σ , soit par réarrangement.

Réarrangements

Nous avons signalé (Figure 7, processus a) que les cations radicalaires peuvent donner de nouveaux cations radicalaires en perdant une molécule neutre. Ces fragments résultent d'un processus de réarrangement : la rupture d'une liaison est compensée par la formation d'une autre. Ces processus sont peu endothermiques, voire exothermiques, l'énergie d'activation est sans rapport avec l'état final. Ces processus sont favorisés à basse énergie.

Les réarrangements mettant en jeu la migration d'atomes d'hydrogène dans des molécules contenant un hétéroatome sont très communs. Un exemple important est le réarrangement de McLafferty qui fait intervenir une réaction bien connue en chimie radicalaire : la migration-1,5 d'un atome d'hydrogène sur un hétéroatome selon un état de transition cyclique à 6 centres (Figure 12).



Réarrangement de McLafferty

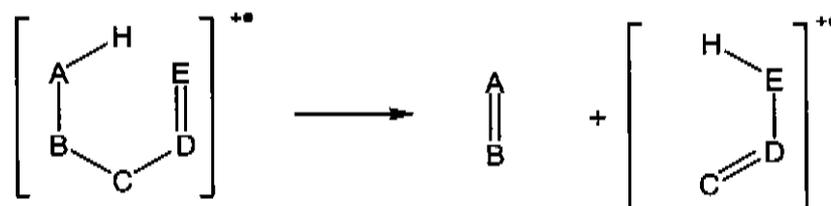


Schéma général

Figure 12

Liste des principales classes de composés donnant lieu au réarrangement de McLafferty

	Classe	Masse du plus petit fragment possible	
A, B, C,	Oléfines	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	42
D, E=C	Aromatiques	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}(\text{H})$ \diagdown C_4H_4	92
E=O	Aldéhydes	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OH})$	44
	Cétones	$\text{CH}_2=\text{CCH}_3(\text{OH})$	58
	Acides	$\text{CH}_2=\text{COH}(\text{OH})$	60
	Esters	$\text{CH}_2=\text{COCH}_3(\text{OH})$	74
E=N	Amides	$\text{CH}_2=\text{CNH}_2(\text{OH})$	59
	Oximes	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{NH}-\text{OH})$	59
	Hydrazones	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{NH}-\text{NH}_2)$	58
	Nitriles	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{NH}$	41
C=O, E=C	Ethers vinyliques	$\text{O}=\text{CH}-\text{CH}_2(\text{H})$	44
	Ethers aromatiques	$\text{O}=\text{C}-\text{CH}(\text{H})$ \diagdown C_4H_4	94
C=O, E=O	Esters	$\text{O}=\text{CH}(\text{OH})$	46

Tableau