

ISOMERISATION DES IONS $C_5H_9O^+$ EN PHASE GAZEUSE MIGRATION 1,2 DE METHYLE

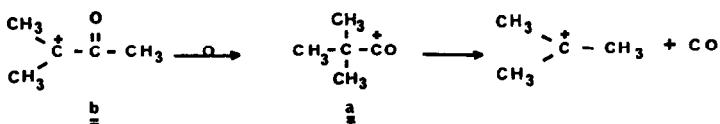
G. BOUCHOUX, Y. HOPPILLIARD et P. JAUDON

Laboratoire de Synthèse Organique, Ecole Polytechnique, 91128 PALAISEAU Cedex . France

A b s t r a c t :

The potential energy profile associated to $(CH_3)_2CCOCH_3 \rightarrow (CH_3)_3CCO^+ + (CH_3)_3C^+ + CO$ is established and serves to discuss the metastable pinacolone ions characteristics .

La pinacolone trideutériée $t-C_4H_9COCD_3$ élimine compétitivement CH_3 et CD_3 aussi bien dans la source que dans la seconde région libre de champ du spectromètre de masse VG.ZAB.2F (1) . Les ions $[M-CH_3]^+$ (m/z 88) et $[M-CD_3]^+$ (m/z 85) métastables perdent ensuite une molécule de monoxyde de carbone . La fragmentation m/z 85 $\rightarrow m/z$ 57 est accompagnée d'une libération d'énergie cinétique $T_{0,5}$ faible et égale à 16 meV (1) en accord avec la formation directe d'un ion $t-C_4H_9^+$ à partir de l'ion a (schéma 1) :



S c h é m a 1

L'énergie T associée à la filiation m/z 88 $\rightarrow m/z$ 60 est considérablement plus importante que dans le cas précédent ($T_{0,5} = 365$ meV (1)) . Cette observation a été interprétée (1) par une élimination d'un radical méthyle du groupement $t-C_4H_9$ conduisant ainsi à l'ion b dans la source du spectromètre de masse .

L'isomérisation de l'ion b par transfert 1,2 de CH_3 (schéma 1) conduit alors à un ion a contenant un large excès d'énergie interne, une fraction de celle-ci apparaissant sous forme d'énergie relative de séparation des fragments $t-C_4H_9^+$ et CO .

Les mesures effectuées sur le spectromètre ZAB.2F de l'Ecole Polytechnique conduisent à des résultats très voisins . Afin de déterminer le domaine de variation de T , principalement pour la transition m/z 88 $\rightarrow m/z$ 60, les fonctions de distribution $n(T)$ ont été calcu-

lées (2) (figure 1). Les valeurs moyennes $\langle T \rangle$ sont égales à 15 ± 2 meV et 425 ± 10 meV respectivement pour les éliminations de 28 u.m à partir de m/z 85 et m/z 88. Dans ce dernier cas T évolue entre $T_{\min} = 140 \pm 10$ meV et un chiffre légèrement supérieur à 1 eV.

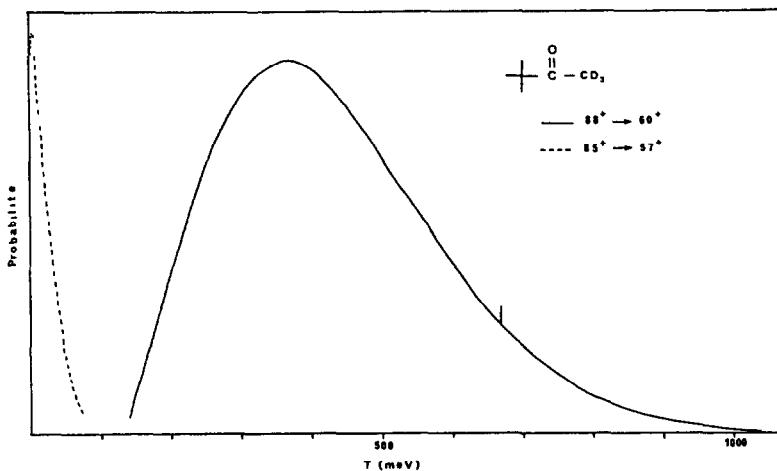


Figure 1 - Distribution en énergie cinétique T

L'origine du large excès d'énergie de l'ion a métastable est précisée ici en utilisant conjointement les données thermodynamiques et les calculs MINDO/3 (3) correspondant aux réactions présentées sur le schéma 1. Les enthalpies standards de formation des ions a et $t\text{-C}_4\text{H}_9^\theta$ ainsi que celle de CO sont respectivement égales à 124 (4), 162 (5) et - 26 (6) kcal mol^{-1} . La réaction $a \rightarrow t\text{-C}_4\text{H}_9^\theta + \text{CO}$ nécessite donc 12 kcal mol^{-1} si l'on admet que l'énergie de recombinaison des fragments est nulle comme le suggèrent la faible valeur de T correspondante et la nature du mécanisme de cette réaction.

La variation d'enthalpie accompagnant la réaction d'isomérisation $b \rightleftharpoons a$ est calculée par la méthode MINDO/3. La coordonnée de réaction définie pour ce calcul est l'angle $\overset{\wedge}{\text{C}}\text{C}\overset{\wedge}{\text{C}}$ tous les autres paramètres géométriques ont été optimisés selon la procédure standard du programme QCPE 279.

Les valeurs d'enthalpies ainsi obtenues sont rassemblées sur la figure 2, deux conclusions importantes s'en dégagent.

1°/ L'élargissement considérable du pic métastable associé à la formation de $t\text{-C}_4\text{H}_9^\theta + \text{CO}$ à partir de b n'est dû qu'à la différence d'énergie potentielle existant entre l'état de transition de l'isomérisation ($a \rightleftharpoons b$) et l'état final de la fragmentation.

L'énergie d'activation de la réaction $b \rightleftharpoons a$ est égale à 13 kcal mol^{-1} (figure 2).

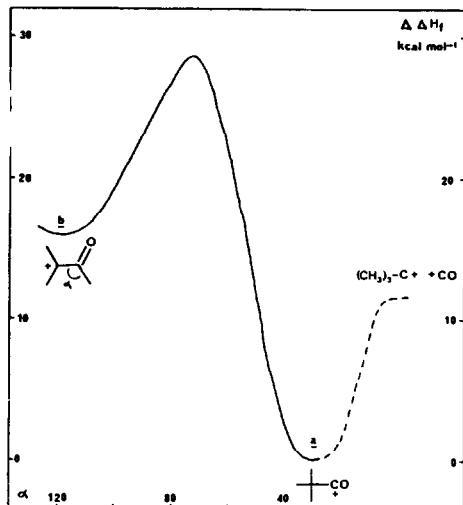


Figure 2 - Variation d'enthalpie calculée pour la réaction $b \rightleftharpoons a \rightarrow t\text{-C}_4\text{H}_9^+ + \text{CO}$

soit une valeur très proche de celle qui est requise par la fragmentation $a \rightarrow t\text{-C}_4\text{H}_9^+ + \text{CO}$. L'énergie critique globalement nécessaire à l'apparition de l'ion $t\text{-C}_4\text{H}_9^+$ partant de a ou de b est donc pratiquement identique. Contrairement à ce qui a été suggéré (1) l'enthalpie d'isomérisation $b \rightarrow a$ est, à elle seule, insuffisante pour communiquer à l'ion a un excès d'énergie appréciable. C'est la forte différence d'enthalpie entre les ions a et b (16 kcal.mol^{-1}) qui, ajoutée à l'enthalpie d'isomérisation, est responsable du phénomène observé. Les ions a issus de b possèdent en effet au minimum un excès d'énergie de 17 kcal.mol^{-1} au-dessus de l'état final de la fragmentation. Cet excès d'énergie est du même ordre de grandeur que le domaine de variation de l'énergie T associée à la décomposition de l'ion m/z 88 (figure 1).

2°/ L'ion m/z 88 provenant de l'ion $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{COCD}_3$ métastable ne possède pas la structure b .

En effet si les ions a et b sont formés par simple élongation d'une liaison C-C à partir de la pinacolone, la différence d'énergie d'activation de ces deux fragmentations est donnée par la différence $\Delta H_f^0(b) - \Delta H_f^0(a)$ soit 16 kcal.mol^{-1} . Cet écart est trop important pour que les deux mécanismes soient en compétition dans la seconde région libre de champ du spectromètre de masse. La structure de l'ion m/z 88 est vraisemblablement la structure c mise en évidence dans une communication récente (7) sur l'isomérisation des ions hexènone-2, méthyl-3 pentanone-2 et méthyl-4 pentanone-2 métastables. Ces trois précurseurs éliminent un radical méthyle par

l'intermédiaire d'un même état de transition . La structure c de l'ion $C_5H_9O^+$ ainsi formé est différente de celles qui résultent de la rupture simple en α du carbonyle



B i b l i o g r a p h i e .

- 1 H. F. GRUTZMACHER, A. M. DOMMROSE et U. NEUERT, Org. Mass Spectrom., 16, 279 (1981)
- 2 J. L. HOLMES et A. D. OSBORNE, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 23, 189 (1977)
- 3 R. C. BINGHAM, M. J. S. DEWAR et D. H. LO, J. Am. Chem. Soc., 97, 1285 (1975)
- 4 A. MACCOLL, Org. Mass Spectrom., 16, 297 (1981)
- 5 S. G. LIAS, D. M. SHOLD et P. AUSLOOS, J. Am. Chem. Soc., 102, 2540 (1980)
- 6 S. W. BENSON, "Thermochemical Kinetics", J. Wiley, New York (1968)
- 7 G. BOUCHOUX et Y. HOPPILLIARD, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., sous presse .

(Received in France 26 March 1982)