

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

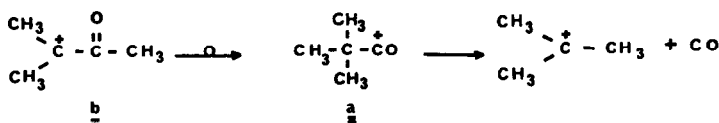
G. BOUCHOUX, Y. HOPPILLIARD et P. JAUDON

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

A b s t r a c t :

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

La pinacolone tridéutériée  $t-C_4H_9COCD_3$  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 calculées

lées (2) (figure 1) . Les valeurs moyennes  $\langle T \rangle$  sont égales à  $15 \pm 2$  meV et  $425 \pm 10$  meV respectivement pour les éliminations de  $28 \text{ u.m}$  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  $1 \text{ eV}$  .

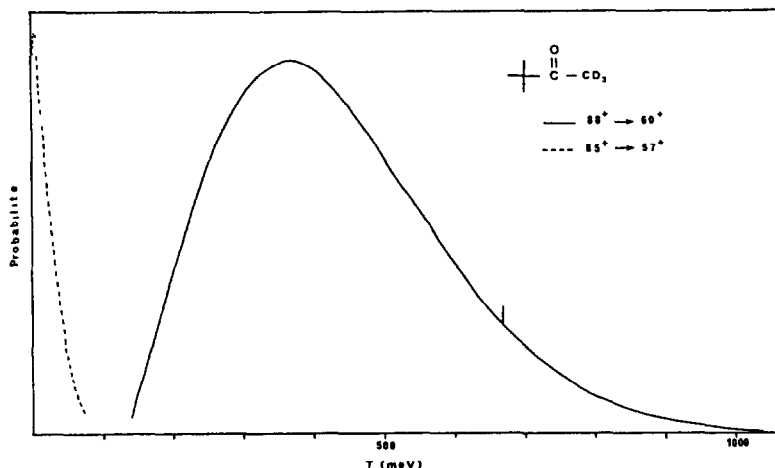


Figure 1 - Distribution en énergie cinétique  $T$

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  $t\text{-C}_4\text{H}_9^{\oplus}$  ainsi que celle de CO sont respectivement égales à 124 (4), 162 (5) et  $-26$  (6)  $\text{kcal mol}^{-1}$  . La réaction  $\text{a} + t\text{-C}_4\text{H}_9^{\oplus} + \text{CO}$  nécessite donc  $12 \text{ kcal.mol}^{-1}$  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  $\text{b} \rightleftharpoons \text{a}$  est calculée par la méthode MINDO/3 . La coordonnée de réaction définie pour ce calcul est l'angle  $\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C} \\ \parallel \text{O} \end{smallmatrix} \text{C}$  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  $t\text{-C}_4\text{H}_9^{\oplus} + \text{CO}$  à partir de b n'est dû qu'à la différence d'énergie potentielle existant entre l'état de transition de l'isomérisation ( $\text{a} \rightleftharpoons \text{b}$ ) et l'état final de la fragmentation .

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

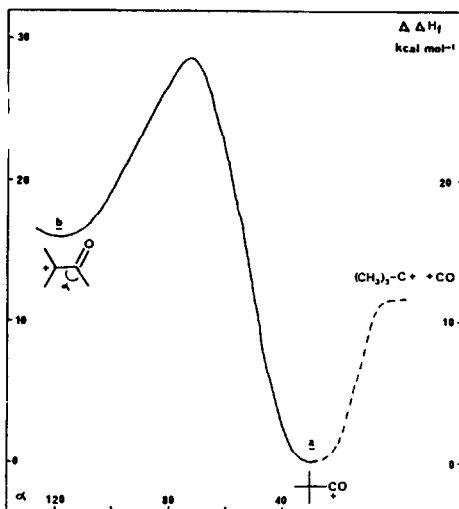
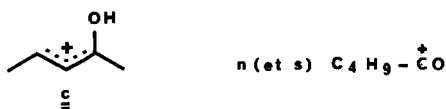


Figure 2 - Variation d'enthalpie calculée pour la réaction  $\underline{b} \rightarrow \underline{a} + t\text{-C}_4\text{H}_9^+ + \text{CO}$

soit une valeur très proche de celle qui est requise par la fragmentation  $\underline{a} \rightarrow t\text{-C}_4\text{H}_9^+ + \text{CO}$ . L'énergie critique globalement nécessaire à l'apparition de l'ion  $t\text{-C}_4\text{H}_9^+$  partant de  $\underline{a}$  ou de  $\underline{b}$  est donc pratiquement identique. Contrairement à ce qui a été suggéré (1) l'enthalpie d'isomérisation  $\underline{b} \rightarrow \underline{a}$  est, à elle seule, insuffisante pour communiquer à l'ion  $\underline{a}$  un excès d'énergie appréciable. C'est la forte différence d'enthalpie entre les ions  $\underline{a}$  et  $\underline{b}$  (16  $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) qui, ajoutée à l'enthalpie d'isomérisation, est responsable du phénomène observé. Les ions  $\underline{a}$  issus de  $\underline{b}$  possèdent en effet au minimum un excès d'énergie de 17  $\text{kcal.mol}^{-1}$  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  $\underline{b}$ . En effet si les ions  $\underline{a}$  et  $\underline{b}$  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  $\Delta H_f^0(\underline{b}) - \Delta H_f^0(\underline{a})$  soit 16  $\text{kcal.mol}^{-1}$ . 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  $\underline{c}$  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  $\alpha$  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)