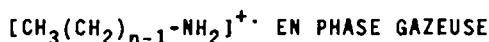


REACTIONS UNIMOLECULAIRES DES CATIONS RADICAUX



H. E. AUDIER, G. SOZZI

Laboratoire de Synthèse Organique - Ecole Polytechnique
91128 Palaiseau Cedex (France)

et J. P. DENHEZ

Laboratoire de Spectrochimie Moléculaire, Université P. et M. Curie
4, Place Jussieu - 75230 Paris Cedex 05 (France)

(Received in France 15 October 1985)

Résumé : Les cations radicaux $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{n-1}\text{-NH}_2]^+$ s'isomérisent en phase gazeuse avant dissociation. La réaction débute par le transfert réversible d'un hydrogène en position 4, 5 ou 6 sur l'azote, se poursuit par le transfert d'un hydrogène en position 2 sur le site radicalaire ainsi créé et conduit à un ion adduit [alcène-1, NH_3] $^+$. Ce même ion adduit peut être aussi engendré par réaction ion-molécule ; il se dissocie en donnant un ion abondant $\text{CH}_3\text{-CH-NH}_2$ après des transferts 1-5 et 1-6 d'hydrogène. Chacune des étapes de ce processus a été comparée au comportement des cations radicaux aminés en phase condensée.

Abstract : In the gas phase $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{n-1}\text{-NH}_2]^+$ radical cations isomerize prior to the dissociation. The reaction begins with a reversible transfer of one hydrogen in position 4, 5 or 6 to the nitrogen; one of the C(2) hydrogens migrates to the radical site so formed to give [1-alkene, NH_3] $^+$. This latter also can be formed by an ion-molecule reaction. An abundant formation of $\text{CH}_3\text{-CH-NH}_2$ ions is observed after 1-5 and 1-6 hydrogen transfers.

Each step of this process is compared with the behaviour of aminium radical cations in condensed phase.

INTRODUCTION

Le comportement des cations en phase gazeuse a fait l'objet de nombreux travaux en spectrométrie de masse¹. Des réactions similaires à celles observées en solution ont été mises en évidence comme des migrations 1-n d'hydrogènes² ou 1-2 de groupements méthyle³, mais aussi divers rearrangements : transposition pinacolique⁴, de Fischer^{4a}, de Beckmann⁵, de Claisen⁶ ou de Wagner-Meerwein⁷.

Bien que les processus d'isomérisation et de dissociation des cations radicaux en spectrométrie de masse et leur réactivité en solution aient été plus rarement comparés, une littérature abondante, plusieurs revues notamment⁸, traite de la réactivité des cations radicaux aminés.

Ces mêmes cations radicaux ont fait l'objet de plusieurs travaux préliminaires en spectrométrie de masse⁹. Pour les amines linéaires, un mécanisme d'isomérisation en plusieurs étapes a été proposé (schéma 1) :

(a) La première étape, une protonation interne de l'azote⁹ par un transfert d'hydrogène à longue distance, peut être comparée à celle de la réaction de Hofmann-Löffler⁸.

(b) La réaction se poursuit par un transfert de l'hydrogène (2) sur le site radicalaire ainsi formé. Cette étape peut être mise en parallèle avec les migrations 1-n d'hydrogène étudiées en chimie radicalaire¹⁰.

(c) L'ion radical résultant s'isomérise par migration 1-2 de NH₃ et peut être considéré comme un ion adduit formé d'un ion alcène-1 et d'une molécule de NH₃. Pour cette étape, une comparaison peut être faite avec les réactions d'addition des cations radicaux aminés sur les alcènes¹¹.

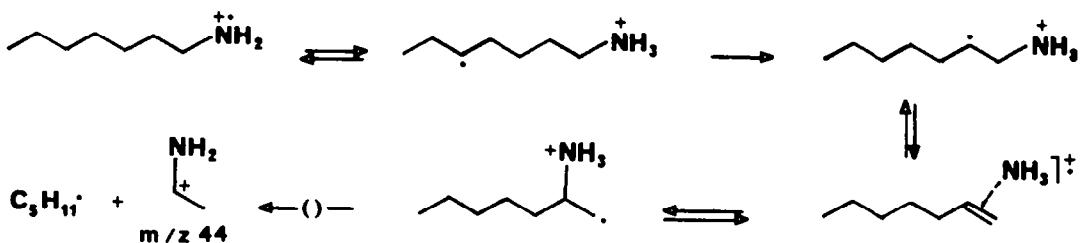


Schéma 1

Dans ce travail, les fragmentations métastables des amines 1 à 8 (schéma 2) ont été étudiées par la technique MIKE (Mass analyzed Ions Kinetic Energy) sur un spectromètre de masse à géométrie inversée : les ions moléculaires formés dans la source par impact électronique, l'énergie du faisceau d'électrons étant égale à 70 eV, sont sélectionnés par le champ magnétique et leurs fragmentations dans la deuxième région libre de champ sont analysées par le champ électrique.

<u>1</u>	n = 2	<u>5</u>	n = 6
<u>2</u>	n = 3	<u>6</u>	n = 7
<u>3</u>	n = 4	<u>7</u>	n = 8
<u>4</u>	n = 5	<u>8</u>	n = 9

Schéma 2

Les dérivés marqués de l'heptylamine 6, les spectres des dissociations induites par collision des ions-fragments, l'étude des adduits formés par action des ions alcène-1 sur NH₃ ou ND₃, la détermination de données thermodynamiques permettent de préciser les étapes du processus de fragmentation des ions de faible énergie interne. Des similitudes ont pu être établies pour chaque étape avec les réactions des cations radicaux ou des radicaux en chimie organique.

RÉSULTATS et DISCUSSION

Dans la source d'un spectromètre de masse, sous impact électronique, l'énergie des électrons étant de 70 eV, les ions alkylamines primaires conduisent par rupture simple à un ion très abondant m/z 30 CH₂-NH₂¹².

Par contre, les ions [CH₃(CH₂)_{n-1}-NH₂]⁺ de faible énergie interne donnent si n > 4, un ion m/z 44⁹ de structure CH₃-CH-NH₂^{9e} (tableau 1) :

- l'éthylamine 1, la propylamine 2 et la butylamine 3 conduisent presque exclusivement à l'ion m/z 30 par rupture simple
- la pentylamine 4 donne les ions m/z 30, 44 et 45
- l'hexylamine 5 et ses homologues supérieurs, heptylamine 6 et octylamine 7 se fragmentent suivant un processus dominant qui conduit à l'ion m/z 44, CH₃-CH-NH₂⁺.

Les ions [M-NH₃]⁺ sont présents dans les différents spectres mais peu abondants.

Les valeurs de T_{0,5} sont généralement faibles et les pics gaussiens.

Pour la rupture simple, la valeur de T_{0,5} est très faible pour les amines à courte chaîne mais s'accroît notablement quand le nombre de carbones augmente (tableau 1).

Tableau 1 - Spectres MIKE des alkylamines linéaires

	Abondances relatives des ions				$\frac{[CH_4N]^+}{[C_2H_6N]^+}$	$T_{0,5}$ (en meV)	
	$[CH_4N]^+$ m/z 30	$[C_2H_6N]^+$ m/z 44	$[C_2H_7N]^+$ m/z 45	$[M-NH_3]^+$		$[CH_4N]^+$ m/z 30	$[C_2H_6N]^+$ m/z 44
1	100				∞	1	
2	100				∞	5	
3	77	15	7	1	5	6	59
4*	13,5	25	52,5	1,5	0,5	12	53
5**	< 1	87	1	2,5	< 0,01	36	23
6	< 1	98		2	< 0,01	57	25
7	< 1	99		< 1	< 0,01		
8	< 1	99		< 1	< 0,01		

* sont également présents m/z 58 (4), m/z 69 (0,5), m/z 72 (3)

** sont également présents m/z 72 (2,5), m/z 83 (5,5), m/z 86 (1,5)

Les spectres MIKE des dérivés marqués (tableau 2) permettent de préciser l'origine de l'ion m/z 44 $[C_2H_6N]^+$.

1 - L'isomérisation des alkylamines linéaires débute par une protonation interne de l'azote

L'ion m/z 44 se forme avec rétention du carbone 1 et d'une proportion élevée des H(1). Par contre, l'un des H(2) est éliminé (tableau 2).

Les dérivés marqués de l'heptylamine 6 (tableau 2) montrent que l'échange des hydrogènes du groupe NH_2 , avant formation de l'ion m/z 44, n'implique que très peu les hydrogènes en positions 1, 2 et 3. Par contre, la similitude des spectres des dérivés deutériés 6a, 6e, 6f et 6g prouve sans ambiguïté que les hydrogènes en 4, 5 et 6 sont échangés statistiquement avec ceux du groupe NH_2 . Enfin l'accroissement significatif du taux d'échange avec la longueur de la chaîne (tableau 2) indique que les hydrogènes portés par les carbones (7) et (8) sont partiellement concernés sauf s'ils sont primaires (dérivés 6h, tableau 2).

La fragmentation débute donc par le transfert sur l'azote de l'un des hydrogènes des positions 4, 5 ou 6 donnant respectivement les ions radicaux 84, 85 ou 86 (schéma 3). Ces réactions sont exothermiques (figure 1), rapides et réversibles.

Les échanges lents des H(1) et H(2) observés ne résultent pas d'une migration de ces hydrogènes sur l'azote mais de transferts à l'intérieur de la chaîne à partir des ions 85 et 86. En effet, les dérivés deutériés de la propylamine 2 et de la butylamine 3 montrent que l'ion m/z 30 se forme sans échange des hydrogènes en position 1 avant dissociation (tableau 2).

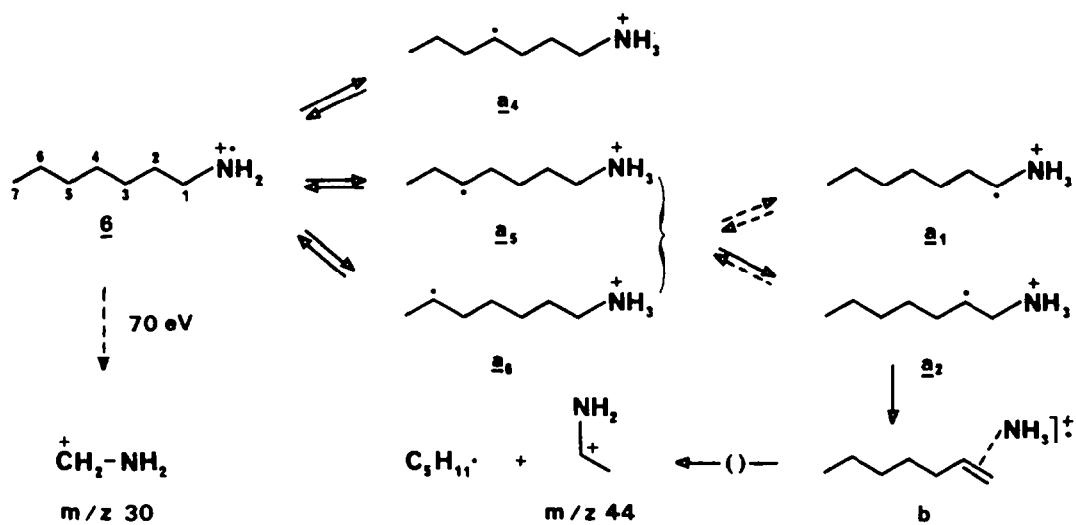
Ces résultats présentent beaucoup d'analogies avec la réaction d'Hofmann-Löffler. Au cours de celle-ci, aucune migration d'hydrogène en position 1, 2 ou 3 sur l'azote n'est observée ; le transfert d'un H(4) est préférentiel tandis que celui de l'H(5) a également été décrit⁸. Ainsi, la N-chloro N-méthyl hexylamine conduit avec un rendement de 17 % à la N-méthyl éthyl-2-pyrrolidine et avec un rendement de 2 % à la N,2-diméthyl pipéridine⁸ (schéma 4).

Par contre, la migration d'un H(6) n'a jamais été décrite au cours d'une telle réaction.

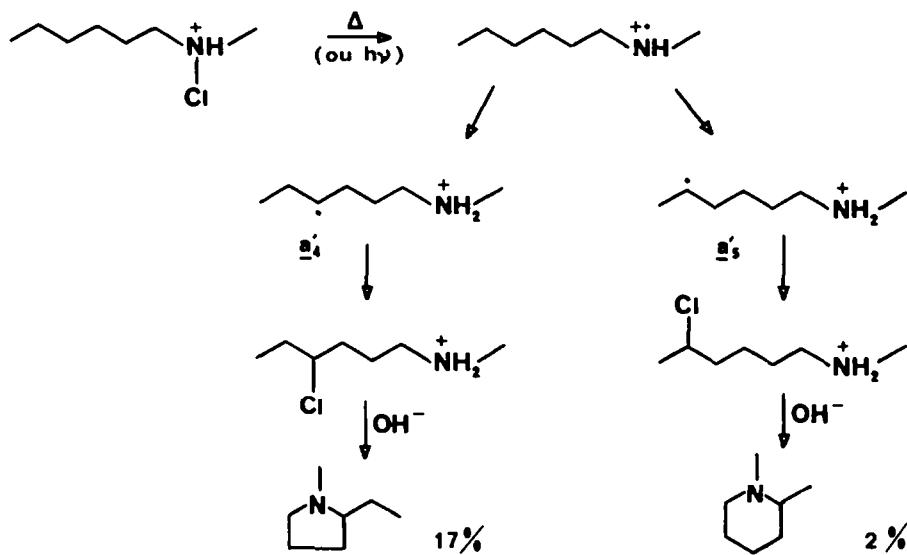
Cette différence de comportement des cations radicaux aminés en phase condensée et en phase gazeuse découle de la nature des produits formés dans un cas et dans l'autre.

En phase condensée, les réactions sont bimoléculaires puisque les cations radicaux 84 et 85 réagissent pour donner des chloramines intermédiaires. Il a été montré que la migration d'un hydrogène sur l'azote est l'étape lente de la réaction ; elle est du reste irréversible. Seules les migrations 1-n les plus faciles sont observées.

Par contre, en phase vapeur, la réaction $M^{\cdot+} + [C_2H_6N]^+$ est unimoléculaire et son



S c h é m a 3



S c h é m a 4

étape lente réside dans l'isomérisation et la dissociation des ions radicaux a_4 , a_5 et a_6 (vide infra). De ce fait :

- un plus grand nombre de possibilités de migrations 1-n sur l'azote existent
 - ces réactions sont réversibles .

2 - Des transferts d'hydrogènes dans la chaîne, de nature radicalaire, conduisent à un ion adduit $[C_nH_{2n-1}NH_3]^+$.

Les ions a_4 , a_5 et a_6 peuvent s'isomériser par transfert d'hydrogène dans la chaîne, notamment en a_2 ; la forte probabilité d'élimination d'un et d'un seul H(2) lors de la formation de l'ion $[C_2H_6N]^+$ (71 % pour l'heptylamine, 91 % pour l'hexylamine) indique que l'ion a_2 est précurseur de cette fragmentation. La charge étant localisée sur l'azote dans les ions intermédiaires a_n , les migrations d'hydrogène dans la chaîne peuvent être comparées à celles

Tableau 2 - Spectres MIKE des alkylamines linéaires marquées

	m/z	30	31	32	44	45	46	47
propylamine	<u>2</u>	100						
N,N-d ₂ propylamine	<u>a</u>	-	32	68				
1,1-d ₂ propylamine	<u>b</u>	-	-	100				
2,2-d ₂ propylamine	<u>c</u>	97	3	-				
butylamine	<u>3</u>	100						
N,N-d ₂ butylamine	<u>a</u>	35	54	11				
1,1-d ₂ butylamine	<u>b</u>	-	-	100				
pentylamine	<u>4</u>	100	-	-	32	68		
N,N-d ₂ pentylamine	<u>a</u>	45	45	10	11	36	42	11
1,1-d ₂ pentylamine	<u>b</u>	10	37	53	1	11	42	46
hexylamine	<u>5</u>				100			
N,N-d ₂ hexylamine	<u>a</u>				36,5	51	12,5	
1,1-d ₂ hexylamine	<u>b</u>				1	15	84	
2,2-d ₂ hexylamine	<u>c</u>				4	91	5	
heptylamine	<u>6</u>				100			
N,N-d ₂ heptylamine	<u>a</u>				40,5	50	9,5	
1,1-d ₂ heptylamine	<u>b</u>				2	21	77	
2,2-d ₂ heptylamine	<u>c</u>				18	71	11	
3,3-d ₂ heptylamine	<u>d</u>				89	11	-	
4,4-d ₂ heptylamine	<u>e</u>				39	52	9	
5,5-d ₂ heptylamine	<u>f</u>				38	51	11	
6,6-d ₂ heptylamine	<u>g</u>				32	55	13	
7,7,7-d ₃ heptylamine	<u>h</u>				95	5	-	
1- ¹³ C heptylamine	<u>i</u>				-	100	-	
octylamine	<u>7</u>				100			
N,N-d ₂ octylamine	<u>a</u>				42	49	9	
1,1-d ₂ octylamine	<u>b</u>				2	18	80	
décytamine	<u>8</u>				100			
N,N-d ₂ décytamine	<u>a</u>				47,5	43,5	9	

observées en chimie des radicaux. Dans ce domaine, il a été montré que les transferts 1-2 ou 1-3 sont très difficiles et nécessitent plus de 80 kJ.mol⁻¹, que les migrations 1-4 et à fortiori 1-5 ou 1-6, sont plus faciles et s'effectuent d'autant plus vite que le carbone porteur de l'hydrogène transféré est plus substitué¹⁰.

Cela s'applique parfaitement aux réactions des cations radicaux \underline{a}_n découlant des amines 1 à 8:

- pour la propylamine 2 ou la butylamine 3, $\underline{a}_3 + \underline{a}_2$ ou $\underline{a}_4 + \underline{a}_2$ impliquent des migrations 1-2 ou 1-3 d'hydrogènes ; elles ne sont pas observées : l'ion m/z 44 est absent ou de faible abondance
- pour l'hexylamine 5 et ses homologues supérieurs, \underline{a}_2 peut se former par des transferts 1-4, 1-5, voire 1-6 d'hydrogènes. Ces dernières réactions ont une faible énergie critique et l'ion m/z 44 est le seul abondant
- le cas de la pentylamine est intermédiaire puisque la formation du fragment suppose un transfert

1-4 mais d'un hydrogène primaire . Le pic m/z 44 est intense mais les pics m/z 30 et m/z 45 sont également observés .

Pour l'heptylamine 6, la migration d'hydrogène dans la chaîne constitue l'étape lente du processus global de dissociation $M^+ + [C_2H_6N]^+$ comme le prouve le faible taux de réversibilité des réactions a₅ et/ou a₆ + a₂ et le taux peu élevé d'échange des hydrogènes en position 1 (tableau 2) .

Cette hypothèse est confirmée par les fragmentations métastables induites par collision dans la deuxième région libre de champ (CAD) des ions moléculaires . L'ion m/z 30 découlant de la rupture simple de 6 est le plus abondant et le pic m/z 44 de faible intensité . Les ions moléculaires atteignant la deuxième région libre de champ se trouvent donc majoritairement sous la forme initiale . Dans les dérivés N-didéutériés, des ions m/z 31 et m/z 32 sont également observés, ce qui confirme la facilité de l'étape correspondant à la protonation interne de l'azote et le caractère déterminant de l'étape liée aux migrations d'hydrogènes dans la chaîne .

3 - Les ions adduits dans lesquels un alcène-1 ionisé est lié à une molécule de NH₃ constituent des formes stables

L'ion a₂ s'isomérise par migration 1-2 de NH₃ en ion b₁ dont le ΔH_f est plus faible que celui de l'état initial (figure 1) . La forme b dont le ΔH_f n'a pu être précisé constitue donc, soit un état de transition, soit un état intermédiaire .

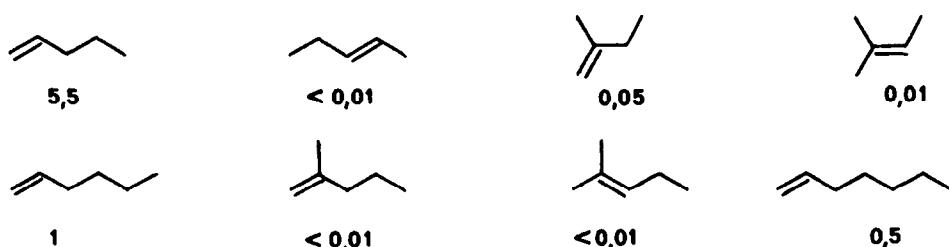
L'existence d'ions dont la structure peut être représentée par une molécule d'eau ou d'ammoniac liée à un ion alcène $[C_nH_{2n}]^+$ ou carbène a été prouvée expérimentalement grâce aux spectres induits par collision ¹³ . Les mesures d'énergie d'apparition, comme les calculs théoriques ont montré que ces entités ont des ΔH_f inférieurs à ceux des alcools et amines ionisés isomères ¹⁴ .

Par ailleurs, Mc Lafferty, Gross et col. ont étudié l'action des ions $[C_5H_{10}]^+$ sur l'ammoniac . Ces réactions ions-molécules conduisent non seulement à des ions $[NH_4]^+$ et $[M-NH_3]^+$, mais aussi à un ion m/z 44 ¹⁵ .

Dans le même esprit, nous avons engendré dans la source d'un spectromètre de masse, par action de l'ammoniac sur un alcène, dans les conditions utilisées pour l'ionisation chimique, des entités $[C_nH_{2n}, NH_4]^+$ et $[C_nH_{2n}, NH_3]^+$. Les adduits $[C_nH_{2n}, NH_3]^+$ ainsi formés ont été triés par le champ magnétique et ceux de moindre énergie interne ont donc été sélectionnés .

Leur fragmentation métastable conduit généralement à la perte de NH₃ . Toutefois quand l'ion adduit est formé à partir d'un alcène-1 linéaire, un pic m/z 44 $[C_2H_6N]^+$ intense apparaît (schéma 5) .

De même, les fragmentations métastables induites par collision avec NH₃ dans la deuxième région libre de champ, des adduits formés à partir d'alcènes C₅H₁₀ ne donnent un ion intense que dans le seul cas du pentène-1 (tableau 3) .



Rapport $[C_2H_6N]^+ / [M-NH_3]^+$ sur le spectre MIKE des adduits $[C_nH_{2n}, NH_3]^+$.

Schéma 5

Tableau 3 - Spectres CAD des composés d'addition des ions $[C_5H_{10}]^+$ avec NH_3 . (% du pic de base)

	m/z 18	30	44	70
pentène-1	75	18	100	75
pentène-2	70	10	5	100
méthyl-2 butène-1	100	8	8	95
méthyl-2 butène-2	100	5	3	90

L'addition de NH_3 sur un ion alcène-1 ou de NH_3 sur un alcène donne donc les formes a_2 et b_1 dont les énergies sont voisines (figure 1) et très inférieures à celles de l'ion moléculaire. Ce travail montre que l'interconversion $a_2 \rightleftharpoons b_1$ est rapide.

En phase condensée, l'action sur les alcènes de cations radicaux aminés est une réaction dont le mécanisme a été très étudié^{8,11}. Comme en phase gazeuse, la première étape consiste en une réaction de fixation de l'azote sur l'un des carbones sp₂ donnant un cation radical intermédiaire. Celui-ci réagit ensuite suivant un processus bimoléculaire pour produire des amines substituées en position β par un halogène, un hydroxyle ou un groupement NO.

4 - Les ions adduits [alcène-1, $NH_3]^{+}$ conduisent à l'ion m/z 44 après des migrations 1-4, 1-5 ou 1-6 d'hydrogènes

L'ion radical b_1 peut se fragmenter de deux façons (schéma 6) :

- le mécanisme α suppose le transfert d'un hydrogène porté par l'azote sur le carbone 1
- le mécanisme β fait intervenir un double transfert 1-5 ou 1-6 d'hydrogène.

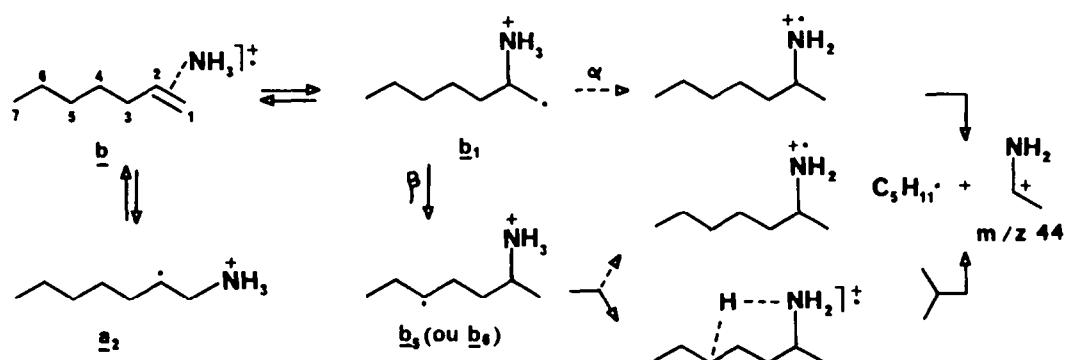


Schéma 6

(a) Les amines primaires marquées, linéaires (tableau 2) ou substituées en position 2^{9g} ou 3^{9f} montrent que le transfert direct 1-3 d'un hydrogène de la chaîne sur l'azote n'a pas lieu. La réaction inverse, proposée dans la séquence α du schéma 6, est donc également difficile, ce qui laisse supposer que le mécanisme α est à rejeter.

(b) L'action du pentène-1 sur l'ammoniac deutérié conduit à des ions adduits marqués. Selon le mécanisme α (schéma 6), l'ion adduit ainsi formé devrait conduire à un ion fragment m/z 47, les trois atomes de deutérium restant dans l'ion. Or, le spectre CAD présente un pic m/z 46 et le pic m/z 47 est absent : seul le mécanisme β conduit au résultat observé expérimentalement (tableau 4).

La même expérience avec l'heptène-1 montre que la décomposition de l'adduit $[C_7H_{14}, ND_3]^{+}$ est précédée d'échanges hydrogène-deutérium intramoléculaires ; si le pic m/z 46 demeure dominant, des pics m/z 45 et 44 apparaissent dans les spectres CAD. Dans ce cas, les

Tableau 4 - Déplacement des pics dans les spectres CAD partiels des composés d'addition $[C_nH_{2n}]^+$ sur ND_3

	m/z 44	45	46	47
pentène-1	2	6	92	0
heptène-1	2	25	73	0

échanges entre les hydrogènes portés par l'azote et ceux de la chaîne sont observés car ils n'impliquent que des migrations 1-5 ou 1-6 d'hydrogènes secondaires .

(c) Les distributions expérimentales des ions m/z 44, 45 et 46 dans les spectres des dérivés di-deutériés 6a, 6e, 6f et 6g ont été comparées à des distributions statistiques calculées en supposant :

- l'échange rapide et réversible des H(4), (5) et (6) avec les hydrogènes du groupe NH_2
- la rétention de 3 de ces 8 hydrogènes dans l'ion, comme le prévoit le mécanisme B .

Les résultats du tableau 5 montrent une très bonne correspondance entre le calcul (système H_6D_2) et l'expérience . Les légers décalages observés proviennent du fait que les échanges lents des H(1), (2), (3) et (7) ont été négligés dans le calcul . Les résultats observés pour la N,N,4,4-d₄ heptylamine 6j (système H_4D_4) corroborent la validité du mécanisme B .

Tableau 5 - Distributions expérimentales et statistiques calculées des ions m/z 44, 45, 46 et 47 pour les dérivés di et tétradeutériés d'amines à longues chaînes

	m/z 44	45	46	47
N,N-d ₂ heptylamine <u>6a</u> (exp)	40,5	50	9,5	
4,4-d ₂ heptylamine <u>6e</u> (exp)	39	52	9	
$H_6D_2/3$ (stat)	36	53	11	
N,N,4,4-d ₄ heptylamine <u>6j</u> (exp)	10,5	47	36	6
$H_4D_4/3$ (stat)	7	43	43	7

(d) Afin de confirmer l'ensemble du mécanisme proposé, les spectres CAD des ions $CH_3-CH-NH_2^+$ marqués, issus des dérivés de l'heptylamine ont été comparés à ceux qui proviennent des dérivés deutériés de l'amino-2 pentane . Ces composés donnent à 70 eV, par rupture simple et sans échange d'hydrogène, des ions $CH_3-CH-NH_2^+$ marqués pour lesquels les positions des atomes de deutérium ou de carbone treize sont a priori connues ¹² . Ces ions, après collision, éliminent notamment un radical $.C(H,D)_3$ sans échange préalable des hydrogènes, et une molécule de méthane .

Le tableau 6 montre :

- que l'ion m/z 45, obtenu à partir de l'heptylamine marquée au carbone 13 en position 1, perd $^{13}CH_3$: il a donc la structure $^{13}CH_3-CH-NH_2^+$; l'azote est bien passé de la position 1 à la position 2 au cours du réarrangement de l'ion moléculaire (schéma 7)
- que l'ion m/z 46 provenant de la 1,1-d₂ heptylamine élimine CHD_2 pour la même raison
- enfin, que les ions m/z 45 provenant de la 2,2-d₂ heptylamine d'une part et du 2-d₁ amino-2 pentane d'autre part, ont des spectres très proches, ce qui est en accord avec le réarrangement proposé (schéma 7) .

L'ensemble de ces données correspond donc au processus :



La dissociation de b₅ ou b₆ en l'ion fragment $[C_2H_6N]^+$ peut s'effectuer avec passage par le cation radical heptylamine-2 . Les échanges d'hydrogènes faibles mais significatifs observés lors de la décomposition de l'ion adduit $[heptène-1, ND_3]^+$ plaident en faveur d'une

Tableau 6 - Spectres CAD partiels des ions marqués $CH_3-CH-NH_2^+$
 (15 eV) : zone m/z 25 à m/z 31

Origine	ion	m/z	25	26	27	28	29	30	31
amino-2 pentane	$CH_3-CH-NH_2^+$	44	3	10	19	43	23	2	
heptylamine	$CH_3-CH-NH_2^+$	44	3	10	20	43	23	1	
1- ^{13}C heptylamine	$^{13}CH_3-CH-NH_2^+$	45		5	16	48	26	5	
2-d ₁ amino-2 pentane	$CH_3-CD-NH_2^+$	45	1	5	11	19	41	22	1
1,1-d ₂ heptylamine	$CD_2 H-CH-NH_2^+$	46	1	4	13	45	30	5	2
2,2-d ₂ heptylamine	$CH_3-CD-NH_2^+$	45	1	7	13	22	36	21	

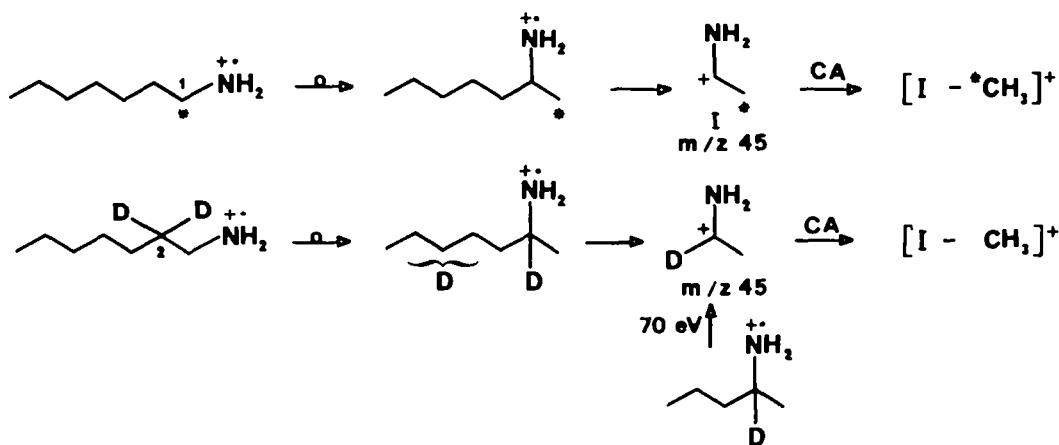


Schéma 7 (* = ^{13}C)

telle hypothèse (tableau 4). Toutefois, les spectres MIKE de l'heptylamine-1 et de l'heptylamine-2 présentent des différences sensibles et l'existence d'un processus concerté concurrentiel b₅ (ou b₆) → [C₂H₆N]⁺ ne peut être exclue.

5 - Le réarrangement ne nécessite qu'une faible énergie critique

(a) La mesure d'énergie d'apparition de l'ion de source m/z 30 provenant de l'heptylamine donne pour l'énergie critique de la réaction M⁺ + CH_2-NH_2 : $\epsilon_0^1 = 88 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur est en bon accord avec les données thermodynamiques (figure 1) qui montrent que la différence de ΔH_f entre les états initial et final est de 85 kJ.mol^{-1} . En effet, s'agissant d'une rupture simple, l'énergie d'activation de la réaction inverse est considérée comme faible.

La même mesure effectuée pour l'ion m/z 44, est beaucoup moins précise, le pic étant de très faible intensité dans le spectre à 70 eV. On peut néanmoins situer ϵ_0^2 entre 21 et 42 kJ.mol^{-1} .

Au cours de la fragmentation de l'heptylamine 6, il y a donc compétition entre une rupture simple ayant un facteur cinétique favorable mais une énergie critique élevée, et un réarrangement ayant une faible énergie critique et un facteur cinétique moins favorable :

- seuls les ions moléculaires de faible énergie interne conduisent à l'ion m/z 44 [C₂H₆N]⁺ ;
- la rupture simple donnant m/z 30, $CH_2-NH_2^+$, l'emporte quand l'énergie interne s'accroît.

(b) La confrontation des valeurs ϵ_0^1 et ϵ_0^2 avec les vitesses d'échanges d'hydrogènes observées dans les composés marqués permet de préciser les énergies nécessaires pour le transfert

d'un hydrogène de la chaîne sur l'azote .

Avant formation de l'ion m/z 30, le transfert direct des hydrogènes en position 1 ou 2 n'est pas observé, comme le montrent les spectres 2b et 2c de la propylamine (tableau 2) . L'énergie critique de la rupture étant $\epsilon_0^1 \approx 88 \text{ kJ.mol}^{-1}$, on peut conclure que ces transferts nécessitent plus de 88 kJ.mol^{-1} .

Le transfert des hydrogènes en position 4, 5 ou 6, sur l'azote ne demande qu'une faible énergie . On observe en effet des échanges rapides pour les dérivés marqués de l'heptylamine 6e & 6g lors de la formation de l'ion $[C_2H_6N]^+$ (tableau 2) . Ces énergies de transfert sont donc inférieures à ϵ_0^2 ($21 < \epsilon_0^2 < 42 \text{ kJ.mol}^{-1}$) .

Enfin, le faible taux d'échange des hydrogènes en position 3, observé pour le même composé 6d indique que leur énergie de transfert est de l'ordre de ϵ_0^3 , et en tout état de cause inférieure à ϵ_0^1 .

(c) La valeur de $T_{0,5}$ associée à l'ion m/z 30 constitue une mesure de la transformation d'énergie interne en énergie cinétique au cours de la rupture . Elle est très faible quand l'ion m/z 30 est seul à se former ou prépondérant (amines 1 à 3 : tableau 1) . Elle s'accroît beaucoup quand l'ion m/z 30 ne correspond plus à la fragmentation de moindre énergie critique tout en restant inférieure à 6 kJ.mol^{-1} .

En effet, dans ces derniers cas, seuls les ions moléculaires ayant une énergie relativement forte conduisent à l'ion m/z 30, ce qui se traduit par une valeur plus élevée de $T_{0,5}$.

(d) Le profil réactionnel représenté figure 1 résume l'ensemble des données expérimentales et thermodynamiques . Ces dernières ont été calculées à partir des données de la littérature .

Les ΔH_f des radicaux pentyle (45 kJ.mol^{-1}) et hexyle (24 kJ.mol^{-1}) ont été obtenus à partir de celui du radical butyle (66 kJ.mol^{-1}) donné dans les tables ¹⁶ et des incrément de Benson ¹⁷ .

Les ΔH_f de $CH_2-NH_2^+$ (744 kJ.mol^{-1}) et de $CH_3-CH-NH_2^+$ (656 kJ.mol^{-1}) ont été déterminés par Lossing ¹⁸ .

Le ΔH_f du cation radical heptylamine (683 kJ.mol^{-1}) a été calculé à partir du ΔH_f de la molécule neutre (-154 kJ.mol^{-1}) - elle-même déterminée par la méthode de Benson ¹⁷ - et de l'énergie d'ionisation de la butylamine (8,71 eV) ¹⁶ .

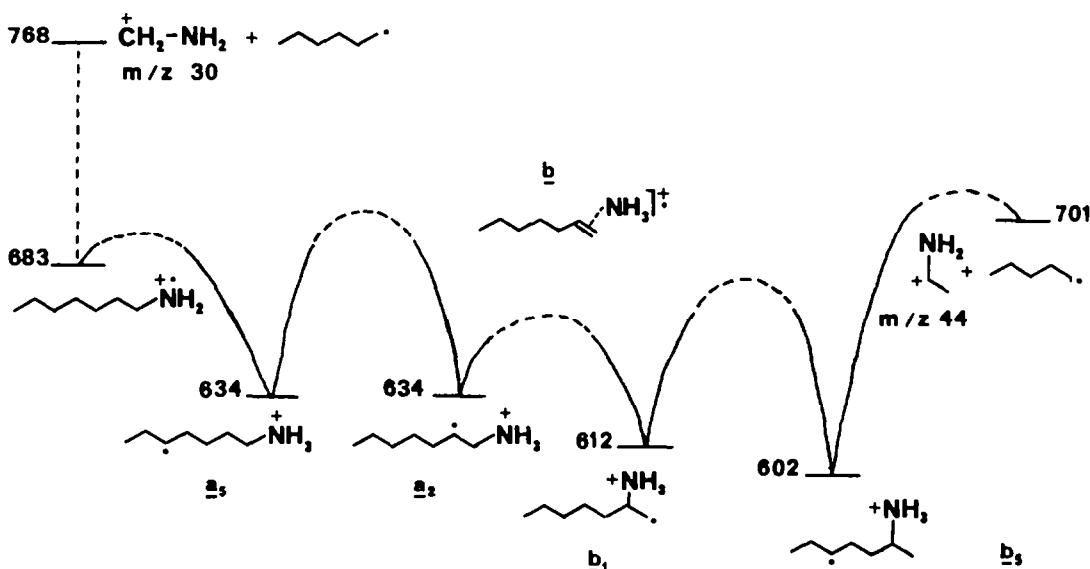


Figure 1 - Profil réactionnel de la fragmentation de l'heptylamine (unité : kJ.mol^{-1})

Le ΔH_f des ions a_5 et a_2 (634 kJ.mol^{-1}) a été calculé à partir du ΔH_f de l'heptylamine, de son affinité protonique (922 kJ.mol^{-1})¹⁹, de l'énergie de dissociation d'une liaison CH-H (400 kJ.mol^{-1})²⁰ et du ΔH_f de H^+ (1528 kJ.mol^{-1})¹⁶.

Le ΔH_f de l'ion b_1 (612 kJ.mol^{-1}) a été calculé à partir du ΔH_f de l'heptylamine-2 (-167 kJ.mol^{-1})¹⁷, de l'affinité protonique de la butylamine-2 (941 kJ.mol^{-1})¹⁹ et de l'énergie de dissociation d'une liaison CH_2 -H (410 kJ.mol^{-1})²⁰.

Un calcul analogue, mais en utilisant l'énergie de dissociation d'une liaison CH-H (400 kJ.mol^{-1}), donne le ΔH_f de l'ion b_5 (608 kJ.mol^{-1}).

CONCLUSION

Le mécanisme d'isomérisation des cations radicaux aminés à longue chaîne diffère de celui décrit pour les butylamines substituées^{9f,9g}. En effet, pour les premiers, du fait même de la longueur de la chaîne, des transferts d'hydrogènes à longue distance permettent la formation et la dissociation des ions adduits $[\text{alcène-1}, NH_3]^+$. L'énergie critique de la réaction globale étant faible, seules les migrations des H(4), (5) et (6) sur l'azote sont rapides et réversibles.

Par contre, un tel processus est impossible dans le cas de la méthyl-2 butylamine ou de la méthyl-3 butylamine^{9f,9g}. Les ions moléculaires s'isomérisent alors en un ion adduit $[\text{diméthyl cyclopropane}, NH_3]^+$. L'énergie critique de cette isomérisation étant plus élevée, les possibilités de transfert 1-n d'hydrogènes sur l'azote lors de la première étape sont plus nombreuses. En particulier, dans ce cas, les H(3) sont échangés.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres MIKE ont été enregistrés sur un spectromètre de masse VG.ZAB.2F (géométrie inversée). Les spectres de collision ont été effectués sur le même appareil, avec l'air comme gaz de collision, après réduction à 25 % du faisceau ionique principal.

Les valeurs de T ont été calculées à partir des largeurs à mi-hauteur des signaux MIKE, corrigées de la largeur du faisceau ionique principal.

Les énergies d'apparition et d'ionisation sont, soit tirées des tables ou travaux publiés, soit déterminées sur un spectromètre de masse VARIAN CH.5 par la méthode des différences extrapolées, avec le benzene comme référence pour l'étalonnage de l'échelle d'énergie.

Les amines marquées ont été préparées par des synthèses classiques. Les dérivés $N,N\text{-d}_2$ ont été obtenus par échange avec D_2O dans la source du spectromètre de masse.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 . a) M. M. BURSEY et F. W. McLAFFERTY, Carbonium Ions, vol. 1, p. 257, edited by G. A. Olah et P. Von R. Schleyer, Interscience publishers, N. Y. (1968)
- b) E. E. KINGSTON, J. S. SHANNON et M. J. LACEY, Org. Mass Spectrom., 18, 183 (1983)
- 2 . a) R. D. BOWEN et D. H. WILLIAMS, J. Am. Chem. Soc., 99, 6822 (1977)
- b) R. D. BOWEN et D. H. WILLIAMS, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 29, 47 (1979)
- c) A. P. BRUINS et N. M. M. NIBBERING, Org. Mass Spectrom., 11, 950 (1976)
- d) H. E. AUDIER, A. MILLIET, M. MRUZEK, J. P. DENHEZ, P. DIZABO et C. SCHAAAL, Can. J. Chem., 59, 968 (1981)
- 3 . a) F. H. FIELD, J. Am. Chem. Soc., 90, 5649 (1968)
- b) A. MAQUESTIAU, R. FLAMMANG, M. FLAMMANG-BARBIER, H. MISPREUVE, I. HOWE et J. H. BEYNON, Tetrahedron, 36, 1993 (1980)
- c) R. D. BOWEN, J. R. KALMA et D. H. WILLIAMS, J. Am. Chem. Soc., 99, 5481 (1977)
- d) H. E. AUDIER, A. MILLIET et J. C. TABET, Helv. Chim. Acta, 63, 344 (1980)
- 4 . a) G. L. GLISH et R. G. COOKS, J. Am. Chem. Soc., 100, 6720 (1978)
- b) H. E. AUDIER, G. BOUCHOUX, A. MILLIET, J. P. DENHEZ, A. MAQUESTIAU et R. FLAMMANG, J. Chem. Res. (S), 71 (1982)
- c) H. E. AUDIER, R. FLAMMANG, A. MAQUESTIAU et A. MILLIET, Nouv. J. Chim., 4, 531 (1980)
- 5 . A. MAQUESTIAU, Y. Van HAVERBEKE, C. de MEYER, C. DUTOIT, P. MEYRANT et R. FLAMMANG, Nouv. J. Chim., 3, 517 (1979)
- 6 . a) H. E. AUDIER, J. P. DENHEZ et D. ROBIN, travail soumis pour publication
- b) E. E. KINGSTON, J. H. BEYNON, J. G. LIEHR, P. MEYRANT, R. FLAMMANG et A. MAQUESTIAU, sous presse
- 7 . R. WOLFSCHÜTZ, H. SCHWARZ, W. BLUM et W. J. RICHTER, Org. Mass Spectrom., 13, 697 (1978) et 14, 462 (1979)
- 8 . a) Y. L. CHOW, W. C. DAMEN, S. F. NIELSEN et D. H. ROSENBLATT, Chem. Rev., 78, 243 (1978)

- 8 . b) P. KOVACIC, M. K. LOWERY et K. W. FIELD, *Chem. Rev.*, 70, 639 (1970)
- 9 . a) S. HAMMERUM, *Tetrahedron Letters*, 22, 157 (1981)
 b) H. E. AUDIER, A. MILLIET et J. P. DENHEZ, *Org. Mass Spectrom.*, 18, 131 (1983)
 c) S. HAMMERUM, J. B. CHRISTENSEN, H. EGSGAARD, E. LARSEN, P. J. BERRICK et K. H. DONCHI, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 47, 351 (1983)
 d) H. E. AUDIER et A. MILLIET, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 47, 475 (1983)
 e) H. E. AUDIER, A. MILLIET, G. SOZZI et J. P. DENHEZ, *Org. Mass Spectrom.*, 19, 79 (1984)
 f) G. SOZZI, H. E. AUDIER, J. P. DENHEZ et A. MILLIET, *Méouv. J. Chim.*, 7, 735 (1983)
 g) H. E. AUDIER, J. P. DENHEZ, A. MILLIET et G. SOZZI, *Can. J. Chem.*, 62, 931 (1984)
 h) S. HAMMERUM, S. INGEMANN et N. M. M. NIBBERING, *Org. Mass Spectrom.*, sous presse
 i) H. E. AUDIER, J. C. TABET, *Org. Mass Spectrom.*, sous presse
 j) G. SOZZI, thèse d'Etat, ORSAY (1984)
- 10 . a) A. S. GORDON, D. C. TARDY et R. IRETON, *J. Phys. Chem.*, 80, 1400 (1976)
 b) K. W. WATKINS, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 6355 (1971); *Can. J. Chem.*, 50, 3738 (1972); *J. Phys. Chem.*, 77, 2938 (1973)
 c) A. G. SHOSTENKO, V. E. MYSHKIN et V. KIM, *Kinet. Catal. Lett.*, 10, 311 (1979)
- 11 . a) R. S. NEALE, *Synthesis*, 1 (1971)
 b) F. MINISCI, R. GALLI et M. CECERE, *Tetrahedron Lett.*, 4663 (1965) et 3163 (1966)
 c) T. MOJELSKY et Y. L. CHOW, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 4549 (1974)
- 12 . H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI et D. H. WILLIAMS, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden Day, San Francisco (1967)
- 13 . a) J. L. HOLMES, F. P. LOSSING, J. K. TERLOUW et P. C. BURGERS, *9th International Mass Spectrometry Conference*, 1982, Vienne
 b) P. C. BURGERS, J. K. TERLOUW et J. L. HOLMES, *Org. Mass Spectrom.*, 17, 369 (1982)
 c) J. K. TERLOUW, W. HEERMA et G. DIJKSTRA, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 47, 147 (1983)
 d) J. L. HOLMES, F. P. LOSSING, J. K. TERLOUW et P. C. BURGERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 2931 (1982)
- 14 . a) W. J. BOUMA, J. K. MCLEOD, R. H. NOBES et L. RADOM, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 46, 235 (1983)
 b) W. J. BOUMA, J. M. DAWES et L. RADOM, *Org. Mass Spectrom.*, 18, 12 (1983)
 c) B. T. GOLDING et L. RADOM, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 6331 (1976)
- 15 . a) M. L. GROSS et F. W. McLAFFERTY, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 1267 (1971)
 b) M. L. GROSS et P. H. LIN, *Org. Mass Spectrom.*, 9, 1194 (1974)
 c) D. L. MILLER et M. L. GROSS, *Org. Mass Spectrom.*, 18, 239 (1983)
- 16 . H. M. ROSENSTOCK, K. DRAXL, B. W. STEIMER et J. T. HERRON, *J. Phys. Chem.*, reference data 6 (1977)
- 17 . S. W. BENSON, *Thermochemical Kinetics*, J. Wiley, New York (1968)
- 18 . F. P. LOSSING, Y. T. LAM, A. MACCOLL, *Can. J. Chem.*, 59, 2228 (1981)
- 19 . R. WALDER, J. L. FRANKLIN, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 36, 85 (1980)
- 20 . J. A. KERR, *Chem. Rev.*, 66, 465 (1966).