

## SUMMARY

The study of the temperature effect on the infrared absorption of dicobaltoctacarbonyl, which has led to the discovery of a non bridged isomer, has been extended to  $300\text{ cm}^{-1}$ . In the spectrum of the non bridged form only two bands have been found in the range from  $700$  to  $300\text{ cm}^{-1}$ , as compared with 8 for the bridged form. This is taken as further evidence that the non bridged isomer has a structure with  $D_{3d}$ -symmetry. For comparison the spectra of mercury and cadmium cobaltcarbonyl were also measured and found in agreement with the previously established structure.

Cyanamid European Research Institute,  
Cologne/Genf

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Teil II: K. NOACK, *Helv.* **47**, 1064 (1964).  
 [2] K. NOACK, *Spectrochim. Acta* **19**, 1925 (1963); gilt als Teil I der Serie.  
 [3] G. BOR, *Spectrochim. Acta* **19**, 2065 (1963).  
 [4] D. S. MILLS & G. ROBINSON, *Proc. Chem. Soc.* **157** (1959); G. G. SUMNER, H. P. KLUG & L. E. ALEXANDER, *Acta cryst.* **17**, 732 (1964).  
 [5] G. BOR, *Spectrochim. Acta* **19**, 1209 (1963).  
 [6] W. HIEBER, E. O. FISCHER & E. BÖCKLY, *Z. anorg. allgem. Chem.* **269**, 308 (1952).  
 [7] G. BOR & L. MARKÓ, *Spectrochim. Acta* **16**, 1105 (1960).  
 [8] H. M. POWELL & R. V. G. EWENS, *J. chem. Soc. (London)* **1939**, 286.  
 [9] H. STAMMREICH, K. KAWAI & O. SALA, *J. chem. Physics* **35**, 2175 (1961).  
 [10] K. NOACK, *Helv.* **45**, 1847 (1962).  
 [11] M. A. EL-SAYED & H. D. KAESZ, *J. mol. Spectroscopy* **9**, 310 (1962).  
 [12] L. H. JONES, *J. chem. Physics* **28**, 1215 (1958).  
 [13] W. F. EDGELL, W. E. WILSON & R. SUMMITT, *Spectrochim. Acta* **19**, 863 (1963); L. H. JONES & R. S. McDOWELL, *ibid.* **20**, 248 (1964).  
 [14] L. H. JONES, *Spectrochim. Acta* **19**, 329 (1963).

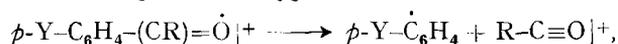
## 167. Étude, en fonction de la constante $\sigma_p$ , de HAMMETT, du spectre de masse d'acétophénones *p*-substituées

par A. Buchs, G. P. Rossetti et B. P. Susz

(19 VI 64)

### Introduction

Dans un travail récent, on a montré que les fréquences d'absorption infrarouge de vibration de valence carbonyle d'acétophénones *p*-substituées et de leurs composés d'addition avec  $\text{TiCl}_4$  et  $\text{ZnCl}_2$  donnent d'excellentes corrélations linéaires avec les constantes de HAMMETT  $\sigma_p$  et  $\sigma_p^+$  [1<sup>1</sup>]. D'autre part, des corrélations de même nature ont été établies entre le potentiel d'ionisation de dérivés benzéniques et la constante  $\sigma$  [2], et McLAFFERTY [3] a montré que l'équation de HAMMETT est valable pour la dégradation d'ions positifs du type



<sup>1</sup>) Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 1574.

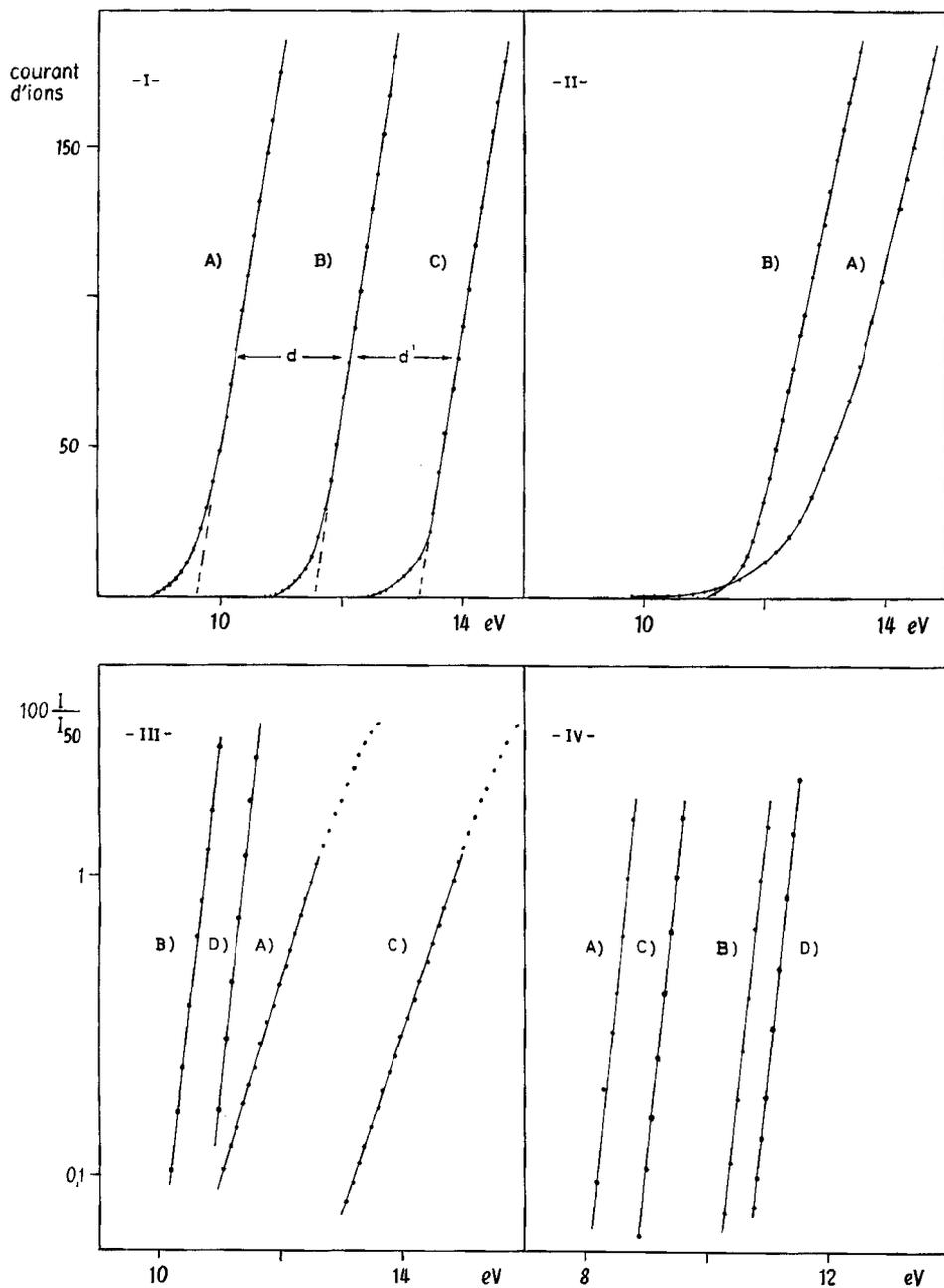


Fig. 1

- I. Courbe d'ionisation de l'ion moléculaire de la *p*-nitroacétophénone  
 A: ion moléculaire  $M_0$  165, B et C: ions témoins  $^{129}\text{Xe}$  et  $^{82}\text{Kr}$  ( $d = 1,9 \pm 0,1$ ,  $d' = 1,8 \pm 0,1$  eV).
- II. Courbe d'ionisation de l'ion acétyle de l'acétophénone.  
 A: ion acétyle  $M$  43, B: ion témoin  $^{129}\text{Xe}$ .

III. *Courbe d'ionisation des ions acétyle de l'acétophénone et de la p-aminoacétophénone (Méthode III).*

A: ion acétyle  $M$  43 de l'acétophénone, B: ion témoin  $^{129}\text{Xe}$ .

C: ion acétyle  $M$  43 de la *p*-aminoacétophénone, D: ion témoin  $^{129}\text{Xe}$ .

IV. *Courbe d'ionisation des ions  $p$ -Y-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sup>+</sup> de l'acétophénone et de la p-nitroacétophénone (Méthode III).*

A: ion  $M_0$ -15 de l'acétophénone, B: ion témoin  $^{129}\text{Xe}$ .

C: ion  $M_0$ -15 de la *p*-nitroacétophénone, D: ion témoin  $^{129}\text{Xe}$ .

en utilisant les constantes  $\sigma_p$  habituelles.

En relation avec ces résultats, nous avons déterminé les spectres de masse de diverses acétophénones *p*-substituées, ainsi que les potentiels d'apparence de quelques ions importants de ces spectres, pour examiner si les propriétés physico-chimiques que résumant les constantes de HAMMETT offrent avec eux quelque corrélation.

### I. Partie expérimentale

1. *Enregistrement des spectres de masse.* Spectromètre ATLAS CH-4.

Températures: système d'introduction, 150°; source d'ions, 250°.

Tension d'accélération des ions: constante, maintenue à 3000 volts.

Pouvoir de résolution: 600 (contribution inférieure à 1% de l'intensité  $I_M$  aux intensités  $I_{M \pm 1}$ ).

L'étude des intensités des ions formés par les diverses substances étudiées a été effectuée avec une énergie électronique de 70 eV et un courant d'émission de 40 microampères.

2. *Mesure des potentiels d'apparition.* Nous avons déterminé les potentiels d'apparition des divers ions en mesurant le courant d'ions en fonction de l'énergie des électrons. Pour des valeurs proches des potentiels d'apparition, les mesures ont été faites à des intervalles de 0,1 volt, le courant d'émission du filament étant maintenu constant à 20 microampères. Chaque substance a été introduite dans le système en mélange avec Xe ou Ar et nous avons mesuré simultanément chaque fois les potentiels d'apparition de l'ion étudié et celui du gaz rare étalon, permettant ainsi de compenser les variations éventuelles dans la source d'ions.

Pour les ions moléculaires, les diagrammes de l'intensité  $I$  en fonction de l'énergie eV (Fig. 1-I) ont une partie linéaire bien délimitée et ne commencent à s'infléchir que pour  $I$  très faible. La détermination du potentiel d'apparition (d'ionisation) peut alors se faire soit par la méthode de l'extrapolation linéaire (I), soit par celle des courants nuls (II) [4]. La différence entre la valeur trouvée pour le gaz rare et celle obtenue pour l'ion étudié est admise comme différence de leurs potentiels d'ionisation. La reproductibilité est d'environ  $\pm 0,15$  eV.

Pour les ions résultant d'une fragmentation de la molécule, les tracés sont plus difficiles à interpréter par ces deux méthodes. La partie linéaire n'est plus aussi bien délimitée, ce qui rend l'extrapolation très incertaine; la courbe s'infléchit très progressivement et s'approche lentement de l'axe des énergies (Fig. 1-II). Nous avons alors appliqué une méthode différente (III), analogue à celle décrite par LOSSING et coll. [5], que nous avons quelque peu modifiée. Nous introduisons dans l'appareil le gaz de référence (xénon) et la substance à étudier en proportion telle que pour une énergie des électrons égale à 50 eV nous ayons la même intensité pour Xe<sup>+</sup> et pour l'ion dont nous mesurons le potentiel d'apparition. L'énergie des électrons est ensuite diminuée jusqu'à ce que pour l'un ou l'autre des deux ions l'intensité soit tombée à environ 1% de sa valeur à 50 eV. L'énergie des électrons est alors variée par intervalles de 0,1 volt jusqu'à disparition du courant ionique. Les valeurs ainsi obtenues du courant ionique sont reportées sur un diagramme portant en abscisses l'énergie du faisceau d'électrons et en ordonnées le log de l'intensité du courant d'ions, exprimée en % de sa valeur à 50 eV. Pour les valeurs inférieures à 1%, les tracés sont des droites, aussi bien que pour le gaz témoin que pour l'ion étudié. Dans le cas des ions acétyle ( $M$  43) des différentes cétones substituées, les droites sont parallèles entre elles mais elles ne sont pas parallèles aux droites correspondant à l'ion Xe<sup>+</sup>. D'autre part, toutes les droites correspondant à ce dernier ion sont parallèles entre elles (Fig. 1-III). La distance qui sépare les droites relatives aux ions acétyle des différentes cétones représente la différence des potentiels d'apparition. Les droites

données par  $Xe^+$ , que nous déterminons chaque fois, permettent de corriger les fluctuations de l'appareil. Il est ainsi possible de donner avec une reproductibilité de  $\pm 0,05$  eV la différence des potentiels d'apparition des ions acétyle par rapport à l'ion acétyle de l'acétophénone. Nous avons opéré de la même manière pour les ions  $M_0-43$ . Pour les ions  $M_0-15$  qui se forment par un processus plus simple, nous pouvons obtenir directement, avec une très bonne approximation, les valeurs du potentiel d'apparition, car pour toutes les substances étudiées, la droite obtenue pour l'ion  $M_0-15$  est parallèle à celle donnée par le xénon témoin (Fig. 1-IV).

3. *Matériel expérimental.* Les substances étudiées sont celles-là mêmes qui ont été utilisées par ROSSETTI & SUSZ [1], et présentent les mêmes constantes physiques.

## II. Etude des spectres de masse

1. *Potentiels d'ionisation.* Le Tableau 1 résume le résultat des mesures effectuées sur les acétophénones substituées en position *para* par l'atome ou le groupe Y.

Tableau 1. Potentiels d'ionisation (PI) de p-Y-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO-CH<sub>3</sub>

| Y                 | $\sigma_p$ | $\sigma_p^+$ | Potentiel d'ionisation PI (eV) |            |         |
|-------------------|------------|--------------|--------------------------------|------------|---------|
|                   |            |              | Méthode I                      | Méthode II | Moyenne |
| -NH <sub>2</sub>  | -0,66      | -1,30        | 8,33                           | 8,38       | 8,36    |
| -OH               | -0,38      | -0,92        | 9,38                           | 9,16       | 9,27    |
| -OCH <sub>3</sub> | -0,27      | -0,78        | 9,03                           | 9,00       | 9,02    |
| -CH <sub>3</sub>  | -0,17      |              | 9,23                           | 9,33       | 9,28    |
| -H                | 0,00       |              | 9,28                           | 9,48       | 9,38    |
| -Cl               | 0,23       |              | 9,60                           | 9,68       | 9,64    |
| -NO <sub>2</sub>  | 0,78       |              | 10,20                          | 10,27      | 10,24   |

Comme le montre la Figure 2, à l'exception du dérivé hydroxylé, une bonne corrélation linéaire existe entre le potentiel d'ionisation et la constante de HAMMETT  $\sigma_p$ . Ce comportement particulier du substituant Y = OH se retrouve dans toutes les corrélations dont il sera question plus loin.

La droite de régression tracée dans la Figure 2 en fonction des valeurs moyennes trouvées pour les potentiels d'ionisation des 6 cétones étudiées est exprimée par

$$PI = 1,27 \sigma_p + 9,34 \text{ eV.}$$

Le coefficient de corrélation linéaire  $r = 0,986$ ; son seuil de probabilité  $P$  est inférieur à 1% et l'écart standard autour de la droite de régression  $s_r = 0,07$  eV.

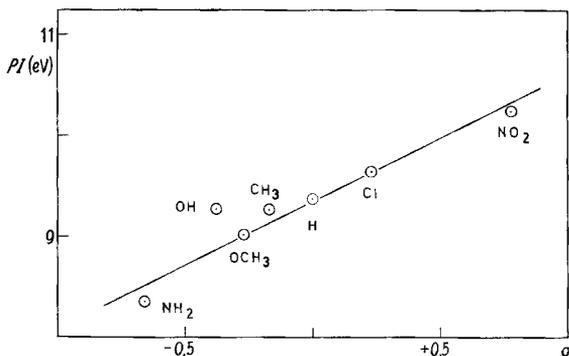


Fig. 2. Potentiels d'ionisation moyens de p-Y-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO-CH<sub>3</sub> en fonction de la constante  $\sigma_p$  de HAMMETT du substituant Y

L'équation ci-dessus exprime donc d'une manière très exacte l'effet de la substitution sur le potentiel d'ionisation.

On peut se demander si l'emploi de la constante  $\sigma_p^+$  de HAMMETT pour les substituants très électrodonneurs  $\text{NH}_2$  et  $\text{OCH}_3$  ne se justifierait pas ici, comme ce fut le cas pour l'établissement de corrélations linéaires des fréquences carbonyle des mêmes cétones, chez lesquelles le substituant constant du noyau benzénique, le groupe acétyle, est fortement accepteur [1]. Cependant, une droite de régression utilisant les valeurs  $\sigma_p^+$  données dans le Tableau 1, qui s'exprime par

$$PI = 0,83 \sigma_p^+ + 9,49,$$

bien que son coefficient de corrélation soit très élevé, présente un écart  $s_r = 0,14$  eV plus élevé (Figure 3).

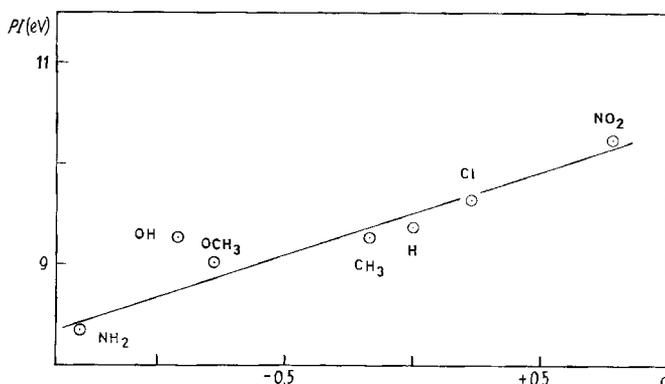


Fig. 3. Potentiels d'ionisation moyens de  $p\text{-Y-C}_6\text{H}_4\text{-COCH}_3$  en fonction des constantes  $\sigma_p$  et  $\sigma_p^+$  des substituants Y

On admet que le potentiel d'ionisation de telles cétones correspond au départ d'un des électrons de l'une des paires libres de l'atome d'oxygène du groupe carbonyle. Il est donc particulièrement intéressant de constater que l'influence des effets inductif et mésomérique se transmet avec régularité au travers d'une longue chaîne conjuguée, aussi bien pour l'arrachement d'un électron de l'oxygène cétonique (potentiel d'ionisation) que pour le déplacement d'une paire électronique, comme c'est le cas lors de la formation des composés d'addition de  $\text{ZnCl}_2$  et de  $\text{TiCl}_4$  par création d'une liaison dative.

En comparant les phénomènes d'ionisation et de vibration des atomes composant la liaison carbonyle, on parvient naturellement aussi à une corrélation linéaire, qui s'exprime par :

$$\omega(\text{C=O}) = 1543 + 15,4 PI \text{ cm}^{-1} \quad (\text{solution benzénique})$$

$$(r = 0,92, P = 30/100, s_r = 4 \text{ cm}^{-1})$$

pour l'ensemble des cétones substituées par  $\text{Y} = \text{NH}_2, \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{H}, \text{Cl}, \text{NO}_2$ .

Quant aux composés d'addition du type stoechiométrique 1:1 formés par  $\text{TiCl}_4$  avec les acétophénone substituées par  $\text{Y} = \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{H}, \text{Cl}$  et  $\text{NO}_2$  ( $\text{NH}_2$  et  $\text{OH}$

doivent être ici écartés pour les raisons exposées dans le travail cité plus haut [1]), la corrélation linéaire, pour l'état solide, donne

$$\omega(\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{A}) = 874 + 72,8 \text{ PI cm}^{-1}$$

$$(\rho = 0,95, P = 1\%, s_r = 12 \text{ cm}^{-1}).$$

2. *Potentiel d'apparition de l'ion  $M_0-15$ .* Le Tableau 2 et la Figure 4 reproduisent nos mesures du potentiel d'apparition de l'ion  $M_0-15$ , soit de l'ion formé par la séparation du radical méthyle immédiatement voisin du groupe carbonyle des acétophénones *p*-substituées.

Tableau 2. *Potentiel d'apparition de l'ion  $Y \cdot C_6H_4-CO^+$  (eV)*

| Y          | NH <sub>2</sub> | OH   | CH <sub>3</sub> | H    | Cl    | NO <sub>2</sub> |
|------------|-----------------|------|-----------------|------|-------|-----------------|
| Méthode I  | 9,38            | 9,84 | 9,76            | 9,91 | 10,05 | 10,31           |
| Méthode II | 9,31            | 9,83 | 9,68            | 9,91 | 10,03 | 10,33           |
| Moyenne    | 9,34            | 9,84 | 9,72            | 9,91 | 10,04 | 10,32           |

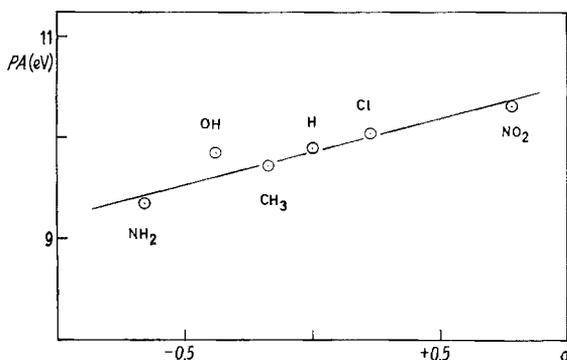


Fig. 4. *Potentiers d'apparition de l'ion  $Y-C_6H_4-CO^+$  (eV) et constantes  $\sigma_p$  de HAMMETT*

Comme le montre la Figure 4, nous obtenons ici également une excellente corrélation linéaire en fonction de la constante  $\sigma_p$  de HAMMETT. Le potentiel d'apparition  $PA$  s'exprime par la droite

$$PA = 0,68 \sigma_p + 9,84 \text{ eV}$$

$$(\rho = 0,989, P = 2\%, s_r = 0,06 \text{ eV}).$$

Les substituants favorisent donc d'autant mieux l'arrachement par impact électronique du radical neutre méthyle qu'ils sont plus électrodonneurs, par l'action des distributions électroniques moléculaires dues à leurs effets *I* et *M*, exprimés par leur constante de HAMMETT. Comme MCLAFFERTY l'a étudié pour la réaction de dégradation des ions *p*- $Y-C_6H_4-COR^+$  par départ de l'ion acétyle [3], l'effet de la substitution s'exerce de la même manière que pour les vitesses de réactions chimiques habituelles des dérivés aromatiques, en fonction du même paramètre variable  $\sigma_p$ .

3. *Potentiers d'apparition des ions ( $M_0-43$ ) et  $M_43$ .* Le groupe acétyle est fortement électron-accepteur et la liaison carbonyle qu'il renferme est très sensible aux influences constitutives, qu'il est relativement facile d'étudier par le spectre de vibration.

Il était donc intéressant de déterminer le potentiel d'apparition de l'ion positif correspondant,  $M\ 43$ , ainsi que celui de l'ion résiduel formé par l'arrachement du radical neutre acétyle ( $M_0\text{-}43$ ). Dans ces deux cas, seule la méthode III s'est montrée suffisamment précise; les résultats donnés dans le Tableau 3 sont les différences des potentiels d'apparition de la cétone étudiée et de l'acétophénone.

Tableau 3. Potentiels d'apparition relatifs des ions positifs  $M_0\text{-}43$  et  $M\ 43$  (eV), obtenus par la méthode III

| Y                   | NH <sub>2</sub> | OH    | CH <sub>3</sub> | H | Cl    | NO <sub>2</sub> |
|---------------------|-----------------|-------|-----------------|---|-------|-----------------|
| Ion $M_0\text{-}43$ | -0,20           | +0,17 | +0,05           | 0 | +0,20 | —               |
| Ion $M\ 43$         | +1,60           | +0,47 | +0,55           | 0 | -0,35 | -0,55           |

Les valeurs absolues de ces potentiels d'apparition ne peuvent être données avec précision; nous indiquerons seulement que pour l'acétophénone, qui a servi de comparaison, ces valeurs sont comprises d'après nos mesures, entre 13,3 et 13,7 eV pour l'ion  $M_0\text{-}43$  et 13,1 et 13,5 eV pour l'ion  $M\ 43$ .

Ces potentiels d'apparition permettent de nouveau une corrélation linéaire avec la constante de HAMMETT. En écartant la *p*-hydroxyacétophénone, la droite obtenue pour l'ion  $M_0\text{-}43$  est la suivante:

$$\Delta(PA) = 0,41 \sigma_p + 0,07 \text{ eV}$$

$$(r = 0,946, P = 6\%, s_r = 0,06 \text{ eV}).$$

Pour l'ion  $M\ 43$ , en prenant pour Y = NH<sub>2</sub> la valeur  $\sigma_p^+$  qui donne une meilleure corrélation, on obtient:

$$\Delta(PA) = -1,10 \sigma_p - 0,15 \text{ eV}$$

$$(r = 0,974, P = 5\%, s_r = 0,20 \text{ eV}).$$

4. *Discussion des valeurs obtenues.* Les corrélations qui précèdent montrent que les substituants donneurs électroniques abaissent les potentiels d'ionisation ou d'apparition des ions formés par l'arrachement d'un radical neutre à la molécule laissant attaché à l'ion positif le radical C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> avec son substituant Y; les substituants accepteurs électroniques ont un effet inverse.

La constante de force de la liaison carbonyle est influencée de la même manière, comme l'a montré l'étude du spectre de vibration, et cet abaissement s'est montré encore beaucoup plus marqué dans les composés d'addition des acétophénones, chez lesquels une paire électronique libre du groupe carbonyle a été mobilisée pour former une liaison de coordination avec l'halogénure métallique accepteur.

Ces divers effets provoquent un déplacement électronique s'étendant à toute la molécule de la cétone.

La qualité des corrélations linéaires obtenues ici, en particulier les faibles valeurs de l'écart standard  $s_r$ , confirme la grande valeur des constantes de HAMMETT dans l'étude de ces déplacements électroniques sous l'influence des effets inductif et mésomérique.

En revanche, le potentiel d'apparition de l'ion positif acétyle est augmenté par les substituants donneurs électroniques, tandis qu'il est abaissé par les substituants accepteurs électroniques.

Un substituant donné  $Y$  a donc un effet inverse sur les potentiels d'apparition des ions positifs  $M_{\phi}43$  et  $M43$ . Il s'agit dans les deux cas de la rupture de la même liaison chimique, mais la répartition de la densité électronique est naturellement influencée différemment par chaque substituant: le radical acétyle neutre est plus facilement séparé en présence de  $Y$  donneur, et l'ion acétyle positif, en présence d'un accepteur.

Une mesure de cet effet peut être d'une part la différence des constantes de HAMMETT  $\sigma_{acétyle-\sigma_Y}$  et, d'autre part, l'enthalpie de rupture  $\Delta H'$  de la liaison chimique acétyle-phényle substitué.

On a, en négligeant les énergies cinétiques:

$$(PA)_Y[CH_3CO^+] = H'_Y[Y-C_6H_4-CO-CH_3] + PI[CH_3CO]$$

$$(PA)_H[CH_3CO^+] = H'_H[H-C_6H_4-CO-CH_3] + PI[CH_3CO]$$

soit:

$$H'_Y = H'_H + (PA)_Y - (PA)_H$$

d'où:

$$\Delta H' = (PA)_Y - (PA)_H$$

où  $\Delta H'$  est la différence des enthalpies de rupture des liaisons Ph-C, et  $(PA)_i$  représente les valeurs relatives (comparées à celle de l'acétophénone) des potentiels d'apparition de l'ion acétyle, données dans le tableau 3.

On obtient ainsi (tableau 4) des valeurs qui peuvent être comparées avec les constantes de HAMMETT.

Tableau 4. *Enthalpies de rupture  $\Delta H'$  de la liaison acétyle-phényle substitué (kcal/mole), rapportées à l'acétophénone*

| Y                          | NH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> | H    | Cl   | NO <sub>2</sub> |
|----------------------------|-----------------|-----------------|------|------|-----------------|
| $\Delta H'$                | 37              | 13              | 0    | -8   | -13             |
| $\sigma_{COCH_3-\sigma_Y}$ | 1,80            | 0,67            | 0,50 | 0,27 | -0,28           |

Comme le montre la figure 5, en prenant pour  $Y=NH_2$  la valeur  $\sigma_p^+$ , nous obtenons une corrélation linéaire en fonction de  $\sigma_{COCH_3-\sigma_Y}$ . En écartant la *p*-hydroxy-

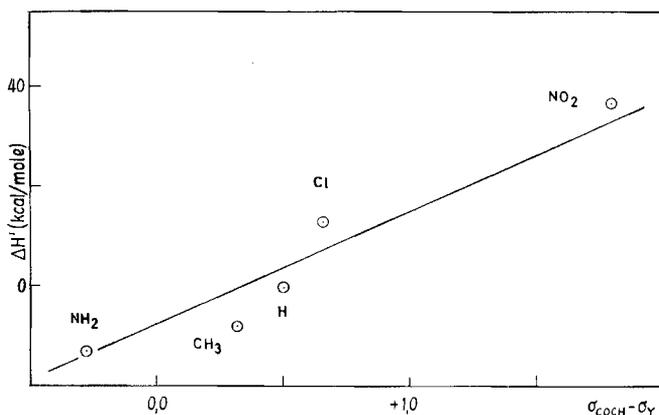


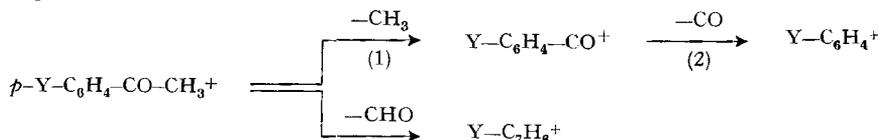
Fig. 5. *Enthalpies de rupture  $\Delta H'$  de la liaison acétyle-phényle substitué (kcal/mole) en fonction de  $\sigma_{COCH_3-\sigma_Y}$*

acétophénone, l'enthalpie de rupture  $\Delta H'$  de la liaison acétyle-phényle substitué (kcal/mole) s'exprime par la droite:

$$\Delta H' = 22,4 (\sigma_{\text{COCH}_3} - \sigma_Y) - 7,5 \text{ (kcal/mole)}$$

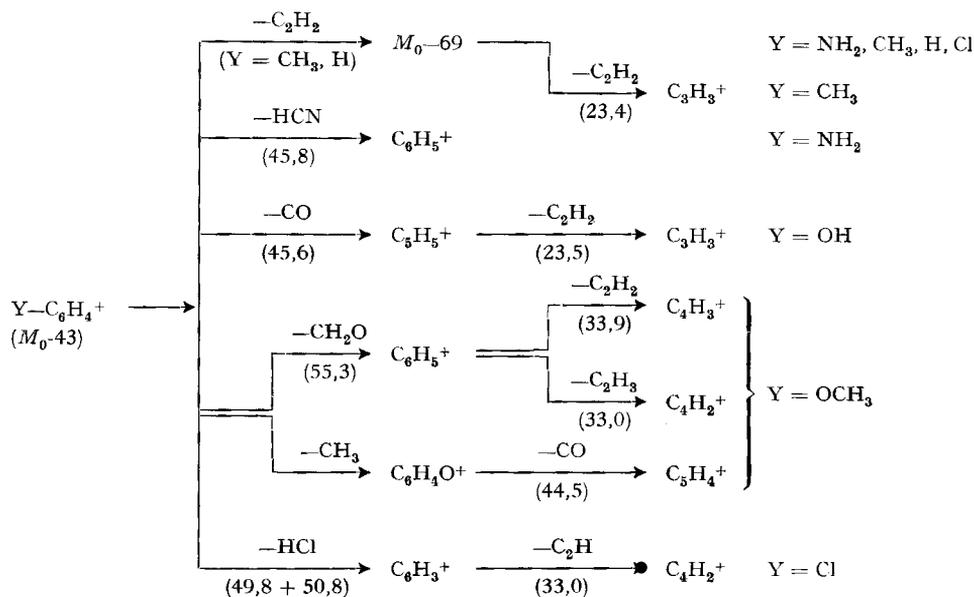
$$(r = 0,974, P = 5\%, s_r = 5,2).$$

5. *Etude de la fragmentation* (énergie d'impact électronique égale à 70 eV). Toutes les acétophénones étudiées présentent dans leur spectre de masse un début de fragmentation commun:



Les réactions 1 et 2 sont confirmées par l'existence de pics métastables, à l'exception de la réaction 2 dans le cas de la *p*-nitroacétophénone. Ces réactions sont conformes à l'observation habituelle d'une coupure de l'une des liaisons immédiatement voisines du groupe carbonyle. Il en est de même pour la séparation des ions positifs méthyle  $M_0-15$  et acétyle  $M_0-43$ , toujours observés.

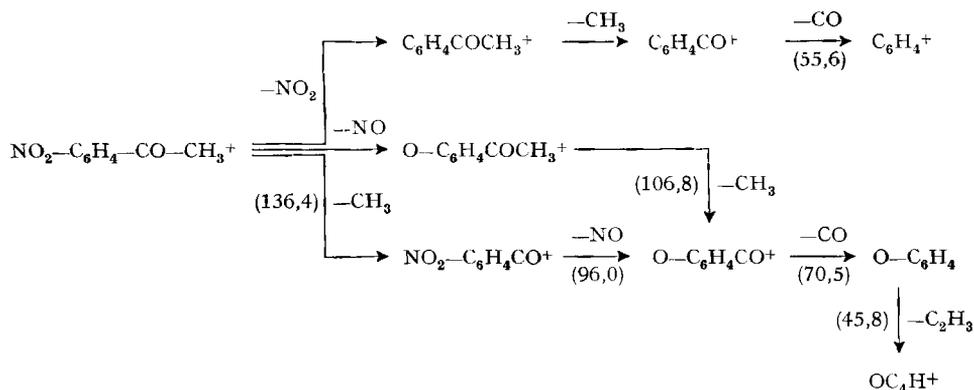
A partir de l'ion  $\text{Y-C}_6\text{H}_4^+$ , on observe les fragmentations suivantes (pics métastables indiqués entre parenthèse):



Ces types de fragmentation où l'influence du substituant est prépondérante, mais qui font intervenir la stabilité du noyau aromatique, conduisent aux radicaux neutres habituels, tels que le méthyle, et aux molécules neutres à nombre pair d'électrons, telles que  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HCHO}$  et  $\text{HCl}$ .

Le spectre de masse de la *p*-nitroacétophénone est beaucoup plus riche en raies, sa fragmentation semble plus complexe et l'on observe en plus de la séquence citée

au début, un départ préalable des molécules neutres  $\text{NO}_2$  et  $\text{NO}$  et une séparation tardive de  $\text{CO}$ . Une telle fragmentation est sans doute favorisée par la forte constante  $\sigma_p$  de HAMMETT du groupe accepteur  $-\text{NO}_2$  qui paraît être le seul substituant étudié ici pouvant se détacher directement de l'ion moléculaire.



La dernière réaction citée semble curieuse; le pic métastable situé à 45,8 ne paraît cependant pas en faveur de la réaction plus probable  $\text{OC}_6\text{H}_4^+ \rightarrow \text{CO} + \text{C}_5\text{H}_4^+$ ; les raies  $\text{OC}_6\text{H}_4$  ( $M$  92) et  $\text{OC}_4\text{H}$  ( $M$  65) ont des intensités relatives de 5,45% et de 2,81%, alors que la raie correspondant à  $\text{C}_5\text{H}_4^+$  ( $M$  64) n'apparaît qu'avec une intensité relative de 0,90%.

Le tableau 5 donne les intensités relatives de quelques-unes des raies les plus caractéristiques du spectre de masse des cétones étudiées; l'effet de la fragmentation décrite plus haut s'y montre clairement.

Tableau 5. Intensités relatives des ions positifs des spectres de masse de  $p\text{-Y-C}_6\text{H}_4\text{-CO-CH}_3$

| Ions positifs<br>de masse $M$ | Intensités relatives $100 I_K / \sum_{K=13}^{M_0+2} I_K$ |           |                       |                      |          |               |                      |
|-------------------------------|--|-----------|-----------------------|----------------------|----------|---------------|----------------------|
|                               | Y: $\text{NH}_2$<br>$M_0$ : 135                          | OH<br>136 | $\text{OCH}_3$<br>150 | $\text{CH}_3$<br>134 | H<br>120 | Cl<br>154+156 | $\text{NO}_2$<br>165 |
| $M_0$                         | 14,5   | 12,4      | 13,6                  | 9,7                  | 10,4     | 10,7          | 3,5                  |
| $M_0-15$                      | 26,1   | 31,6      | 35,4                  | 28,2                 | 30,8     | 36,1          | 18,6                 |
| $M_0-29$                      | 0,64   | 0,41      | 0,39                  | 0,30                 | 0,45     | 0,29          | — *                  |
| $M_0-43$                      | 11,4   | 10,2      | 4,8                   | 19,1                 | 22,8     | 16,7          | 0,19*                |
| $M_0-69$                      | 0,83 *   | 0,12      | —                     | 4,91                 | 7,62     | 1,01          | —                    |
| $M$ 43                        | 1,51   | 3,13      | 3,18                  | 2,58                 | 4,21     | 4,14          | 8,22                 |
| $M$ 15                        | 0,57   | 0,84      | 1,05                  | 0,61                 | 0,97     | 0,84          | 1,03                 |

$M_0$ : masse moléculaire de la cétone.  $M$ : masse moléculaire de divers ions.

\* indique une correction de l'intensité, due aux ions métastables ou à l'effet isotopique d'ions de masse voisine.

Pour tous les composés, la raie la plus intense est celle de l'ion  $M_0-15$ , conformément à l'observation habituelle d'un clivage fréquent immédiatement voisin du groupe carbonyle [6]. En revanche, l'abondance des ions moléculaires semble plutôt

en rapport avec la constante de HAMMETT qu'avec le caractère non saturé du substituant Y.

6. *Corrélation entre rapports d'intensité et constante de HAMMETT.* A partir de répétitions de mesures d'abondance des ions effectuées spécialement dans ce but ainsi que de quelques-unes des valeurs données dans le tableau 5, les rapports d'intensités ont été calculés pour les ions formés au début de la fragmentation des acétophénonés étudiées (tableau 6).

Tableau 6. *Rapports d'intensité dans les spectres de masse de p-Y-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO-CH<sub>3</sub>*

|                   | Y: NH <sub>2</sub> | OH   | OCH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H    | Cl   | NO <sub>2</sub> |
|-------------------|--------------------|------|------------------|-----------------|------|------|-----------------|
| $M_0/(M_0-15)$    | 0,56               | 0,39 | 0,38             | 0,35            | 0,32 | 0,29 | 0,16            |
| $M_0/(M_0-29)$    | 22,7               | 30,3 | 34,9             | 32,3            | 23,1 | 36,9 | ∞               |
| $M_0/(M_0-43)$    | 1,27               | 1,22 | 0,28             | 0,53            | 0,44 | 0,61 | 18,4            |
| $M_0/(M 43)$      | 9,74               | 4,05 | 4,27             | 4,09            | 2,40 | 2,44 | 0,40            |
| $M_0/(M 15)$      | 24,2               | 15,7 | 13,3             | 16,8            | 10,7 | 11,5 | 3,38            |
| $(M_0-43)/(M 43)$ | 7,66               | 3,32 | 1,52             | 7,73            | 5,46 | 3,83 | 0,02            |

La complexité des phénomènes de fragmentation conduisant à des ions de faible masse, à l'exception des ions méthyle et acétyle, fait prévoir que la constante de HAMMETT ne sera pas le paramètre déterminant de ces rapports d'intensité en fonction de Y. Une corrélation linéaire n'aurait d'ailleurs ici qu'un sens physique limité, puisque ces rapports sont toujours positifs. Il est d'autant plus surprenant que l'on obtienne cependant, non seulement une corrélation, mais parfois une régression linéaire en fonction de  $\sigma_p$ , les hydroxy- et méthoxy-dérivés étant laissés de côté.

L'étude du rapport des intensités  $M_0/(M_0-15)$  donne une corrélation remarquablement linéaire, à condition d'adopter de nouveau la valeur  $\sigma_p^+$  pour le substituant NH<sub>2</sub>:

$$M_0/(M_0-15) = -0,19 \sigma_p + 0,32$$

$$(r = 0,998, P < 1\%_{00}, s_r = 0,01).$$

Pour le rapport  $M_0/(M 43)$  on a:

$$M_0/(M 43) = -4,59 \sigma_p + 3,39$$

$$(r = 0,985, P = 1\%_{00}, s_r = 0,71).$$

Le rapport  $M_0/(M 15)$  donne également une bonne corrélation linéaire.

En résumé, le rôle de la constante de HAMMETT, c'est-à-dire celui des effets inductif et mésomérique des substituants, apparaît très marquant dans les réactions sous l'effet d'un impact électronique de la dégradation des cétones aromatiques étudiées.

7. *Hydroxy- et méthoxy-dérivés.* La position quelque peu aberrante de l'effet des *p*-substituants OH, et, dans une mesure moindre, OCH<sub>3</sub>, qui agissent comme si leurs constantes de HAMMETT se rapprochaient de zéro dans les spectres de masse étudiés, pose un problème que nous n'avons pas résolu.

On pourrait penser que la présence des paires libres de l'atome d'oxygène de ces substituants, électron-donneurs sur le noyau aromatique, mais dont l'effet inductif est de signe opposé à leur effet mésomérique, ont pour résultat une répartition électronique

n'agissant pas d'une manière comparable dans les réactions chimique et sous l'impact électronique. Cependant, au cours de l'étude du potentiel d'ionisation, il n'a pas été mis en évidence un phénomène mettant en jeu un second mécanisme d'ionisation.

On pourrait aussi penser que les constantes de HAMMETT ayant été déterminées à l'aide de réactions chimiques se produisant dans divers dissolvants, l'effet des liaisons hydrogène, éliminé dans les spectres de masse, serait responsable des différences observées. Mais cette hypothèse est rendue improbable par l'étude que nous avons faite [1] de la corrélation avec  $\sigma$  de la fréquence carbonyle des solutions diluées d'acétophénone *p*-substituées dans  $C_6H_6$  et  $CH_2Cl_2$ : les corrélations comprenant les substituants OH et  $OCH_3$  se sont montrées parfaitement linéaires ( $P < 10^{-100}$ ), avec un écart standard inférieur à  $2\text{ cm}^{-1}$ .

#### SUMMARY

The ionisation potential of acetophenones *p*-substituted by  $-NO_2$ ,  $-Cl$ ,  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-OH$ , and  $-NH_2$ , and the appearance potential of the methyl, acetyl, and phenyl-substituted ions formed by cleavage of these ketones have been determined by mass spectrometry.

These potentials give very good linear correlations with the  $\sigma_p$  HAMMETT constants.

It is interesting to note that the inductive and mesomeric effects are regularly transmitted along a long conjugate chain for the separation of an electron from the ketone oxygen (ionisation potential) as well as for the displacement of an electron pair, as is the case in the formation, by a dative bond, of the adducts with the electronic acceptors.

The calculated correlations show that the electron-donor substituents lower the radial ionisation or appearance potentials of the ions formed by the cleavage of a neutral radical from the molecule, leaving the substituted phenyl residue attached to the positive ion; the electron-acceptor substituents have an opposite effect.

On the contrary, the appearance potential of the positive acetyl ion is increased by electron-donor substituents and lowered by electron-acceptor substituents.

Nous exprimons notre reconnaissance au FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE qui a mis à la disposition du laboratoire le spectromètre de masse et qui a octroyé une subvention à l'un de nous (G.P.R.).

Laboratoire de Chimie Physique, Université de Genève

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. P. ROSSETTI & B. P. SUSZ, *Helv.* **47**, 299 (1964).
- [2] A. STREITWIESER JR., *Progress phys. org. Chemistry* **7**, 1 (1963).
- [3] F. W. McLAFFERTY, *Analyt. Chemistry* **31**, 477 (1959).
- [4] A. J. B. ROBERTSON, *Mass Spectrometry*, Methuen & Co., London 1954, pp. 73-74.
- [5] F. P. LOSSING, A. W. TICKNER & W. A. BRYCE, *J. chem. Physics* **19**, 1254 (1951).
- [6] F. W. McLAFFERTY, *Mass Spectrometry of Organic Ions*, Acad. Press, New-York 1963, p. 312.