

58. Spectres de masse des composés organiques

3^e communication¹⁾

Perte de méthyle dans la fragmentation des alcanes

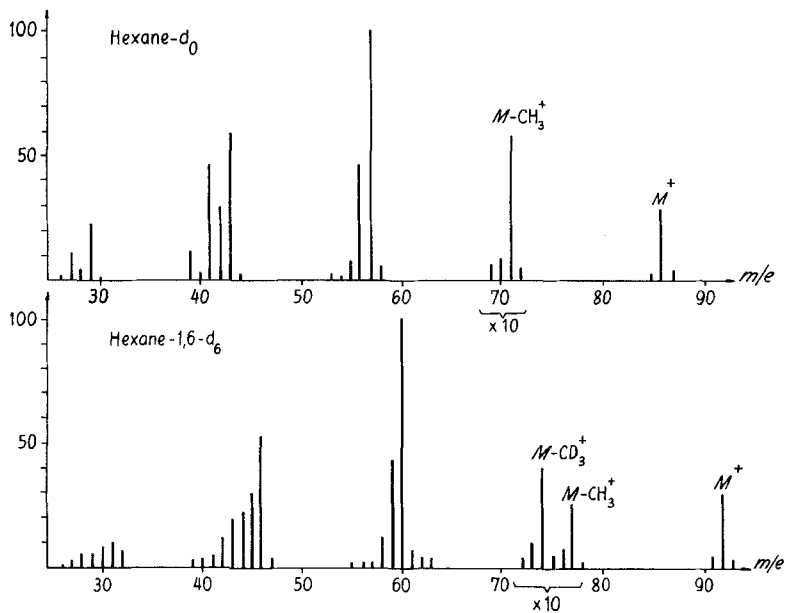
par R. Liardon et T. Gäumann

Institut de chimie-physique de l'EPF-Lausanne

(13 I 69)

Summary. The reaction mechanism for the loss of methyl and methane from the parent ion is investigated for n-alkanes. By using different deuterated species, mainly hexanes, it is shown that these two reactions proceed by *two* paths, one being the simple split of a C-C-bond, whereas the other consists in an internal rearrangement followed by a loss of a C-atom from within the chain. This process is becoming the main process for this class of fragmentation as the hydrocarbon chain is getting longer. A small internal isotope effect has also been found.

Quoique les hydrocarbures soient parmi les premiers composés organiques dont le comportement a été étudié de manière systématique en spectrométrie de masse, on ne sait en fait que très peu de chose sur le mécanisme de leur fragmentation. Les nombreux travaux publiés jusqu'à ce jour, voir [2] (pour une revue générale du domaine) et entre autres [3], n'ont fait que laisser entrevoir la complexité de ces réactions. Il est cependant certains points qu'on tenait pour acquis. Ainsi, lorsque l'ion molé-

Fig. 1. Spectres de masse de l'hexane- d_0 et de l'hexane-1,6- d_6 à 70 eV1) 2^e communication, voir [1].

culaire d'un n-alcane perd un groupe méthyle, il semble évident que ce dernier se trouvait précédemment en bout de la chaîne d'atomes de carbone de la molécule initiale. Il a fallu que nous ayons entre les mains le spectre de l'hexane-1,6-d₆ pour nous rendre à l'évidence (Fig. 1): même une fragmentation aussi simple que celle que nous venons de citer peut avoir lieu suivant deux mécanismes distincts. On observe en effet dans le spectre de l'hexane-1,6-d₆, en plus du fragment C₅H₉D₃⁺ correspondant à la perte d'une extrémité de la chaîne, le fragment C₅H₅D₆⁺. Il faut pour cela que l'ion moléculaire ait perdu un radical CH₃ de l'intérieur même de la chaîne. Une telle réaction nécessite la rupture de trois liaisons existantes et la formation de deux nouvelles. Afin de mieux comprendre ce mécanisme, nous avons étudié systématiquement une série d'échantillons d'alcane deutérés.

1. Expériences. – Nous nous sommes penchés tout particulièrement sur le cas de l'hexane, pour lequel nous avons à disposition une série d'échantillons marqués. Nous avons complété ces expériences en étudiant les spectres de quelques n-alcane marqués aux deux extrémités de la chaîne. La plupart des spectres ont été relevés à l'aide d'un spectromètre de masse à double focalisation CEC 21-110; vérification a été faite sur un AEI MS 2 H que les spectres étaient indépendants de l'appareillage. La température du réservoir et de la source a toujours été maintenue à environ 180°C. Pour chaque échantillon, nous avons enregistré cinq fois la portion supérieure du spectre, soit le groupe comprenant l'ion moléculaire et celui correspondant à la perte d'un atome de carbone. Nous avons travaillé avec une tension d'accélération des électrons de 14 V, afin de limiter autant que possible les fragmentations secondaires²⁾.

Tableau I. Spectres de masse partiels normalisés^{a)} d'hexanes deutérés

<i>m/e</i>	d ₀	1-d	2-d	3-d	1,6- d ₂	2-d ₂	3-d ₂	2,5- d ₂	2,5- d ₄	3,4- d ₄	1,3- d ₅	1,6- d ₆	1,2,3- d ₇	d ₁₄
<i>M</i>	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
<i>M</i> – 15	23,7	16,0	21,6	19,8	8,0	21,3	18,0	20,9	17,6	14,4	10,9	8,9	12,7	
<i>M</i> – 16	3,6	10,8	5,4	6,7	16,2	5,5	4,4	5,5	7,6	2,0	1,8	2,2	2,0	
<i>M</i> – 17	1,0	1,5	1,3	1,8	3,1	1,6	4,8	1,4	2,4	7,1	5,2	0,7	1,9	
<i>M</i> – 18					0,9		1,1	0,5	0,7	2,1	8,1	13,3	9,5	24,5
<i>M</i> – 19										1,9	1,6	2,6	1,5	
<i>M</i> – 20										0,8	0,7	0,7	0,6	3,3
<i>M</i> – 21														
<i>M</i> – 22														0,4

a) Normalisation des spectres 1° [*M*] = 100,0; 2° [C₆]/[*M*] = 0,283.

Les spectres ont tout d'abord été corrigés en fonction de la teneur en ¹³C, puis nous les avons normalisés de la manière suivante: l'intensité de l'ion moléculaire a été fixée à 100, ce terme comprenant éventuellement une contribution des molécules insuffisamment deutérées; les intensités des fragments du type (*M* – CH₂D_{*j*})⁺ ³⁾ ont été corrigées de manière que leur somme soit constante d'un échantillon à l'autre. La valeur moyenne expérimentale de cette somme est 28,3 ± 0,4⁴⁾. Ces spectres sont reproduits dans le tableau I. La teneur en deutérium varie d'un échantillon à l'autre de 97,0 à 99,4% de la théorie.

²⁾ En travaillant à basse énergie, nous diminuons fortement l'importance de la réaction (3) et dans une moindre mesure celle de la réaction (2). D'autre part, nous éliminons des réactions secondaires telles que C₆H₁₀⁺ → C₅H₈⁺.

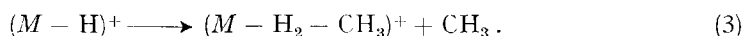
³⁾ *M*⁺ symbolise l'ion moléculaire du composé en question; d'autre part nous utilisons la notation C_{*n*} pour indiquer dans un spectre déterminé l'ensemble des fragments chargés contenant *n* atomes de carbone.

⁴⁾ L'erreur donnée ici correspond à (σ²/*n*)^{1/2} calculé sur un ensemble de 80 mesures.

Nous avons également analysé les spectres métastables grâce à la méthode décrite entre autres par McLAFFERTY *et al.* [4]. Cette méthode consiste à faire varier la tension d'accélération des ions tout en maintenant le filtre électrostatique à un potentiel constant. De cette manière, les ions issus de décompositions d'ions métastables après accélération ont la possibilité de franchir le filtre électrostatique pour une tension d'accélération déterminée, qui compense exactement l'énergie cinétique perdue lors de la réaction.

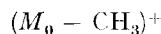
2. Analyse des spectres. – L'analyse des spectres des échantillons d'hexane deutérié exige un pouvoir de résolution d'environ 50000 pour séparer des fragments tels que $(M - \text{CH}_4)^+$ et $(M - \text{CH}_2\text{D})^+$. Ceci étant en dehors des possibilités de notre appareil, nous avons dû imaginer un modèle de calcul pour y suppléer.

Pour cela, il est essentiel de connaître les réactions de formation des fragments considérés. Les transitions métastables relevées dans le spectre du $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ permettent d'écrire les trois réactions suivantes:



On ne trouve pas d'autres transitions conduisant aux fragments $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$, $\text{C}_5\text{H}_{10}^+$ et C_3H_9^+ .

Prenons le cas de la réaction (1): L'ion moléculaire perd un radical méthyle et donne formellement



dans le cas du $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, et



si l'échantillon est deutérié. Si l'on suppose qu'il n'y a pas d'effet isotopique, on peut écrire

$$F \equiv [M_0 - \text{CH}_3]^+ / [M_0]^+ = \sum_{i=0}^3 [M_n - \text{CH}_{3-i} D_i]^+ / [M_n]^+,$$

les grandeurs entre crochets représentant les intensités des fragments. A chacun des fragments de l'échantillon deutérié on associe un coefficient de probabilité x_i tel que

$$[M_n - \text{CH}_{3-i} D_i]^+ = x_i \cdot F \cdot [M_n]^+$$

avec la condition de normalisation

$$\sum_{i=0}^3 x_i = 1.$$

Le même raisonnement s'applique à la réaction (2). On définit la grandeur G :

$$G \equiv [M_0 - \text{CH}_4]^+ / [M_0]^+ = \sum_{i=0}^4 [M_n - \text{CH}_{4-i} D_i]^+ / [M_n]^+,$$

ce qui permet d'introduire les coefficients y_i tels que

$$[M_n - \text{CH}_{4-i} D_i]^+ = y_i \cdot G \cdot [M_n]^+$$

et

$$\sum_{i=0}^4 y_i = 1.$$

La réaction (3) n'a que peu d'importance, ses produits représentant moins de 4% de l'intensité totale du groupe C_5 . Il est donc raisonnable de la négliger. Son cas serait difficile à traiter, car les échantillons deutériés offrent pour cette réaction non pas un, mais plusieurs produits de départ, dont les intensités sont d'autre part masquées par les impuretés isotopiques.

Au moyen des grandeurs définies ci-dessus, on peut reconstituer le spectre du groupe C_5 pour un échantillon deutérié quelconque:

$$\begin{aligned} [M-15]^+ &= x_0 \cdot F \cdot [M]^+; & [M-18]^+ &= x_3 \cdot F \cdot [M]^+ + y_2 \cdot G \cdot [M]^+; \\ [M-16]^+ &= x_1 \cdot F \cdot [M]^+ + y_0 \cdot G \cdot [M]^+; & [M-19]^+ &= y_3 \cdot G \cdot [M]^+; \\ [M-17]^+ &= x_2 \cdot F \cdot [M]^+ + y_1 \cdot G \cdot [M]^+; & [M-20]^+ &= y_4 \cdot G \cdot [M]^+. \end{aligned}$$

En remplaçant les intensités des fragments par leur valeur expérimentale et en estimant F et G à partir du spectre du $n-C_6H_{14}$, on obtient un système de six équations à neuf inconnues. On y ajoute la condition

$$\sum_{i=0}^3 x_i = 1.$$

En ce qui concerne les y_i , ils sont déjà implicitement normalisés par le fait que la somme des intensités des pics du groupe C_5 est constante. On ne peut donc pas introduire une deuxième condition de normalisation dans le système.

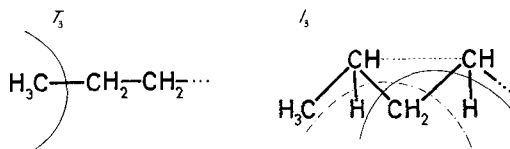
Dans le cas général, nous avons donc un système sous-déterminé nécessitant pour le résoudre deux conditions supplémentaires. L'indétermination dépend du mode de deutérioration de l'échantillon. S'il contient un seul atome de deutérium, les inconnues se limitent à x_0 , x_1 , y_0 et y_1 . Le système comprend encore quatre équations, il est par conséquent déterminé. Avec deux atomes de deutérium, le système est simplement indéterminé. Pour plus de deux atomes de deutérium, on se trouve dans le cas général. Il en découle que seuls les spectres des monodeutérohexasanes peuvent être analysés directement par le calcul. Les autres échantillons nécessitent l'intervention d'hypothèses de départ permettant de lever l'indétermination du système. Le problème réside donc essentiellement dans le choix de ces hypothèses.

Il faut encore noter que le fait d'avoir négligé la réaction (3) entraîne une erreur systématique qui se répercute surtout sur les valeurs des coefficients y_i . Elle se traduit par le fait que leur somme est toujours supérieure à l'unité. Ces coefficients sont en effet normalisés par l'intermédiaire de l'intensité totale du groupe C_5 qui contient une contribution de la réaction (3).

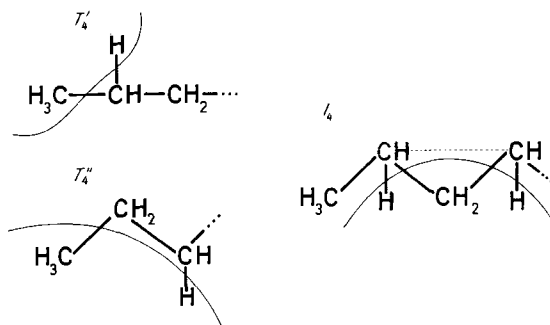
3. Résultats. – A partir des coefficients x_i et y_i calculés pour les monodeutérohexasanes 1-d, 2-d et 3-d, nous avons construit un modèle pour les réactions étudiées. Nous avons pu ainsi prévoir le comportement de chaque échantillon et l'exprimer sous forme d'un jeu de valeurs des coefficients x_i et y_i . En prenant une ou deux de ces valeurs comme hypothèses de départ, il nous a été possible de compléter le système d'équations linéaires établi plus haut. Nous avons été alors en mesure de calculer pour chaque échantillon les valeurs expérimentales des x_i et y_i , la comparaison de ces valeurs avec les estimations théoriques donnant une idée de la validité du modèle choisi.

Les spectres des monodeutérohexasanes montrent que les réactions (1) et (2) doivent se faire chacune suivant deux mécanismes distincts: le premier, que nous avons symbolisé par la lettre T , fait intervenir le groupe méthyle terminal, tandis que le second, que nous avons appelé I , consiste en l'élimination d'un groupe de l'intérieur de la chaîne. De manière plus précise, nous avons distingué les mécanismes suivants

Réaction (1)



Réaction (2)



à chacun desquels nous avons attribué un certain poids au vu des coefficients calculés pour les monodeutérohexasanes. Ceci constitue notre premier modèle:

Modèle I	T_3 65%	T'_4 35%
	I_3 35%	I_4 65%

Les coefficients calculés grâce à ce modèle de la manière indiquée plus haut sont rapportés dans le Tab. II. Comme on le voit, l'accord entre les estimations théoriques et les valeurs expérimentales est bon pour la plupart des échantillons en ce qui concerne les x_i . Il est en revanche moins satisfaisant pour les coefficients y_i , surtout dans le cas des échantillons dont la teneur en deutérium est relativement grande. C'est pourquoi nous avons construit un second modèle, sur la base des mêmes mécanismes:

Modèle II	T_3 65%	T'_4 35%
		T''_4 30%
	I_3 35%	I_4 65%

Les valeurs calculées en fonction de ce modèle sont rapportées dans le Tab. III. Le calcul de l'écart moyen entre estimations théoriques et valeurs expérimentales montre que le modèle II présente une amélioration sensible sur le modèle I.

Tableau II. Valeurs théoriques et expérimentales des coefficients de probabilité calculées selon le modèle I

		x_0	x_1	x_2	x_3	y_0	y_1	y_2	y_3	y_4
1-d	th.	67	33			83	17			
	ex.	67	33			83	41			
2-d	th.	95	5			80	20			
	ex.	91	9			91	37			
3-d	th.	77	23			84	16			
	ex.	83	17			75	51			
1,6-d ₂	th.	35	65	0		65	35	0		
	ex.	34	59	7		≡ 65 ^{a)}	42	25		
2-d ₂	th.	90	10	0		50	50	0		
	ex.	90	10	≡ 0		87	44	0		
3-d ₂	th.	74	9	17		35	33	33		
	ex.	76	13	11		≡ 35	62	28		
2,5-d ₂	th.	91	9	0		50	50	0		
	ex.	88	12	≡ 0		75	39	13		
2,5-d ₄	th.	82	18	0	0	0	100	0	0	0
	ex.	74	32	0	≡ 0	≡ 0	68	21	0	0
3,4-d ₄	th.	65	0	18	18	35	0	0	65	0
	ex.	61	0	30	9	56	≡ 0	≡ 0	54	22
1,6-d ₆	th.	35	0	0	65	65	0	0	35	0
	ex.	37	4	3	56	34	≡ 0	≡ 0	73	21
1,3-d ₅	th.	42	9	18	32	18	32	32	18	0
	ex.	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1,2,3-d ₇	th.	41	9	9	41	18	32	0	32	18
	ex.	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Ecart moyen entre valeurs théoriques et valeurs expérimentales: $\sigma_x = 6,6$; $\sigma_y = 23$

a) Les valeurs expérimentales précédées du signe \equiv sont les hypothèses de départ choisies pour compléter le système d'équations linéaires.

Au vu de ces résultats, nous concluons que l'ion moléculaire de l'hexane peut perdre un groupe CH_2 du milieu de la chaîne (positions 3 et 4), tandis que les deux fragments restant du produit de départ se ressoldent pour former un ion contenant cinq atomes de carbone. Cette réaction est combinée avec l'arrachement d'un ou deux

Tableau III. Valeurs théoriques et expérimentales des coefficients de probabilité calculées selon le modèle II

		x_0	x_1	x_2	x_3	y_0	y_1	y_2	y_3	y_4
1-d	th.	67	33			67	33			
	ex.	67	33			83	43			
2-d	th.	95	5			82	18			
	ex.	91	9			91	37			
3-d	th.	77	23			66	34			
	ex.	83	17			75	51			
1,6-d ₂	th.	35	65	0		35	65	0		
	ex.	34	63	3		≡ 35	65	25		
2-d ₂	th.	90	10	0		65	35	0		
	ex.	90	10	≡ 0		87	44	0		
3-d ₂	th.	74	9	17		50	33	17		
	ex.	76	10	14		≡ 50	42	28		

(suite)

		x_0	x_1	x_2	x_3	y_0	y_1	y_2	y_3	y_4
2,5-d ₂	th.	91	9	0		65	35	0		
	ex.	88	12	≡0		75	39	13		
2,5-d ₄	th.	82	18	0	0	30	70	0	0	0
	ex.	74	27	0	≡0	≡30	68	21	0	0
3,4-d ₄	th.	65	0	18	18	35	30	0	35	0
	ex.	61	5	25	9	26	≡30	≡0	54	22
1,6-d ₆	th.	35	0	0	65	35	0	0	65	0
	ex.	37	4	3	56	34	≡0	≡0	73	21
1,3-d ₅	th.	42	9	18	32	32	18	18	18	15
	ex.	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1,2,3-d ₇	th.	41	9	9	41	32	18	0	18	32
	ex.	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Ecart moyen entre valeurs théoriques et valeurs expérimentales: $\sigma_x = 5,4$; $\sigma_y = 14,6$

atomes d'hydrogène voisins du groupe méthylène éliminé, de telle sorte que l'ensemble de ces réactions correspond à l'élimination d'un radical méthyle ou d'une molécule de méthane.

4. Discussion. – 4.1. *Influence de l'énergie des électrons.* Les résultats de nos expériences montrent l'existence de deux mécanismes pour l'élimination d'un radical méthyle ou d'une molécule de méthane lors de la fragmentation d'une molécule d'hexane après ionisation par impact électronique. Dans le cas de l'élimination d'un radical méthyle, l'un des mécanismes consiste en la rupture d'une liaison carbone-carbone, alors que l'autre est un réarrangement compliqué, nécessitant la scission

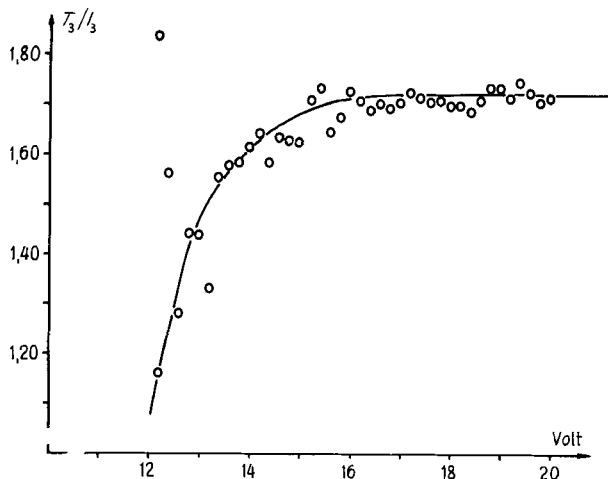


Fig. 2. Influence de l'énergie des électrons ionisants sur le rapport des contributions des mécanismes T_3 et I_3 déterminée grâce au spectre de l'hexane-1,6-d₆

de liaisons, le déplacement d'un atome d'hydrogène et la formation de nouvelles liaisons. Il semble bien que deux mécanismes aussi différents doivent être caractérisés par des énergies d'activation également distinctes. En dépit de ces considérations,

nous n'avons pas pu avec une source d'ions conventionnelle distinguer les potentiels d'apparition des deux fragments correspondant à chacun de ces mécanismes dans le spectre de l'hexane-1,6-d₆. Toutefois, si l'on établit une corrélation entre le rapport des intensités de ces fragments et l'énergie des électrons, on constate que ce rapport croît rapidement dans un domaine de 2–3 eV au-dessus du potentiel d'apparition puis se stabilise et reste pratiquement constant si on augmente encore l'énergie (Fig. 2). Il y a donc une différence dans la dépendance de la constante de vitesse de chacune de ces réactions avec l'énergie. En diminuant l'énergie des électrons, on favorise le mécanisme de réarrangement. Un tel phénomène a déjà été rapporté par COOKS *et al.* [5] avec l'explication suivante: certains réarrangements ont un bilan énergétique favorable et par conséquent n'exigent que peu d'énergie d'activation, mais du fait de leur complexité le facteur de fréquence qui leur est rattaché a une valeur relativement basse et ce sont par conséquent des réactions lentes. Au voisinage du potentiel d'apparition, de tels mécanismes prennent le pas sur les réactions plus simples, c'est-à-dire plus rapides, mais qui exigent une énergie d'activation relativement élevée. Dans le cas qui nous occupe, cette explication est confirmée par un autre fait expérimental: le pic métastable correspondant au mécanisme de réarrangement est 2,5 fois plus intense que celui qui correspond à la rupture d'une liaison carbone-carbone.

4.2. *Influence de la longueur de la molécule.* L'analyse des spectres de n-alcanes-1,ω-d₆, du pentane au dodécane, a montré que:

1) dans les spectres de tous ces composés l'élimination d'un radical méthyle se fait selon les deux mécanismes décrits plus haut;

2) l'importance du réarrangement croît avec la longueur de la chaîne. On note même une dépendance quasi linéaire du rapport I_3/T_3 avec le nombre d'atomes de carbone de la molécule initiale (Fig. 3). Ceci est compréhensible si l'on considère qu'en allongeant la chaîne, on augmente le nombre de positions susceptibles d'être le centre d'un réarrangement.

Concernant ce dernier point, certaines remarques s'imposent. A partir des valeurs reportées à la Fig. 3, nous avons calculé la droite la plus probable par la méthode des moindres carrés. On constate alors en la prolongeant que le rapport I_3/T_3 reste positif pour le butane et le propane, mais prend des valeurs négatives si on raccourcit davantage la chaîne de carbone. Il est clair qu'on ne peut s'attendre à un réarrangement dans le cas de l'éthane ou du méthane, mais il est quelque peu surprenant que cette réaction prenne place dans la fragmentation du propane. En effet, l'analyse des spectres des hexanes deutériés ainsi que de quelques échantillons de pentanes et octanes deutériés nous a montré que dans aucun de ces cas la position 2 ne fournit le groupe CH₂ pour le mécanisme de réarrangement. Il est cependant probable que lorsque la position 3 fait défaut, comme c'est le cas pour le propane et le butane, la position 2 peut prendre la relève, dans une moindre mesure cependant. Ceci est confirmé par un travail de STEVENSON [6]. Cet auteur rapporte que dans le spectre du propane-1-d les intensités des ions $(M - \text{CH}_3)^+$ et $(M - \text{CH}_2\text{D})^+$ sont dans le rapport 1,2. De notre côté, en prenant I_3/T_3 (propane) = 0,11, valeur obtenue par extrapolation, nous obtenons exactement le même résultat. Dans le même ordre d'idée, MILLARD & SHAW [7] ont déterminé dans le spectre de masse du pentane-1-d₃ un

rapport de 1,6 pour les ions $(M - \text{CH}_3)^+$ et $(M - \text{CD}_3)^+$, alors que nos résultats nous permettent de prévoir un rapport de 1,8. Dans les deux cas les auteurs ont conclu à la présence d'un effet isotopique, mais il semble bien à la lumière des données nouvelles fournies par le présent travail que cette idée doive être abandonnée.

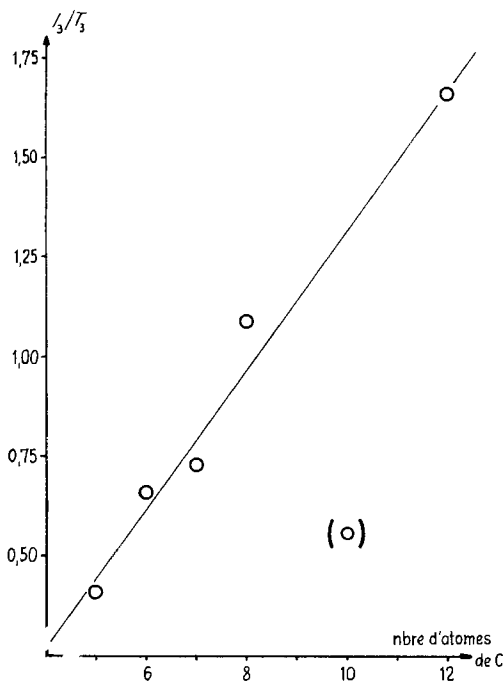


Fig. 3. Dépendance du rapport des contributions des mécanismes I_3 et T_3 avec la longueur de la molécule de n-alcane

La droite calculée par la méthode des moindres carrés a pour équation $(I_3/T_3) = 0,17 \cdot n - 0,41$. L'erreur affectant la mesure faite avec le décane-1,10- d_8 est due à la présence d'une impureté dans l'échantillon.

4.3. *Effet isotopique.* – A. *Effet isotopique intermoléculaire.* En comparant les valeurs de l'intensité totale des ions du groupe C_5 rapportée à celle de l'ion moléculaire pour les différents échantillons d'hexanes deutériés, on constate que les variations sont de l'ordre de grandeur de la reproductibilité des mesures, soit environ 10%. S'il y a un effet isotopique intermoléculaire, il est au plus de cet ordre de grandeur et il est par conséquent indécélable.

B. *Effet isotopique intramoléculaire.* La bonne concordance des valeurs expérimentales avec les estimations théoriques rapportées dans les Tab. II et III semble indiquer que cet effet est négligeable. C'est le cas aussi longtemps qu'on travaille avec des échantillons à faible teneur en deutérium ou deutériés de manière symétrique, l'effet isotopique restant alors de l'ordre de grandeur de la précision des calculs. En revanche, le spectre de l'hexane-1,2,3- d_7 est plus explicite. Sans effet isotopique, on s'attend à ce que la partie deutériée de la molécule réagisse de la même manière que la partie

non marquée. A partir des coefficients x_i et y_i théoriques, on peut reconstituer le spectre partiel de cet échantillon (Tab. IV). La comparaison de ce spectre synthétique avec les intensités observées des fragments montre qu'il y a une nette divergence, dans ce sens que les radicaux méthyle contenant du deutérium sont éliminés moins facilement que ceux qui n'en contiennent pas. Le spectre observé permet d'estimer que l'élimination se fait environ 0,75 fois moins facilement de la partie deutériée de

Tableau IV. Spectres théoriques (modèles I et II) et observés des hexanes 1,3-d₅ et 1,2,3-d₇

m/e	Modèle I	Modèle II	observé	m/e	Modèle I	Modèle II	observé
1,3-d ₅ M-15	10,0	10,0	10,9	1,2,3-d ₇ M-15	9,7	9,7	12,7
M-16	2,8	3,3	1,8	M-16	2,8	3,3	2,0
M-17	5,4	4,9	5,2	M-17	3,3	2,8	1,9
M-18	9,0	8,5	8,1	M-18	9,7	9,7	9,5
M-19	0,6	0,6	1,6	M-19	1,2	0,6	1,5
M-20	0,0	0,5	0,7	M-20	0,6	1,2	0,6

l'ion moléculaire que de celle qui n'est pas marquée. Le spectre de l'hexane-1,3-d₅ présente les mêmes particularités, mais dans ce cas l'effet est beaucoup plus faible. Il n'est pas possible de distinguer de façon indubitable entre un effet primaire, qui traduit la différence de réactivité entre une liaison C-H et une liaison C-D, et un effet secondaire, soit l'influence sur une liaison C-C du remplacement des atomes d'hydrogène par ceux de deutérium. Il est cependant très probable que ce dernier effet est faible, comme le montre la comparaison de nos résultats avec ceux de STEVENSON [6] et de MILLARD [7] au paragraphe précédent.

Nous remercions sincèrement le FONDS NATIONAL et l'INSTITUT BATTELLE de l'aide accordée pour ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. SEIBL & T. GÄUMANN, *Helv.* **46**, 2857 (1963).
- [2] J. H. BEYNON, «The Mass Spectra of Organic Molecules», p. 88, Elsevier, Amsterdam 1968.
- [3] M. V. GUR'EV, M. V. TIKHOMIROV, *Zh. Fiz. Khim.* **32**, 2731 (1958); J. H. BEYNON, R. A. SAUNDERS, A. TOPHAM & A. E. WILLIAMS, *J. chem. Physics* **65**, 114 (1961); NGUYEN DINH-NGUYEN, R. RYHAGE, S. STÄLLBERG-STENHAGEN & E. STENHAGEN, *Arkiv Kemi* **18**, 393 (1961); S. MEYERSON, *J. chem. Physics* **42**, 2181 (1965).
- [4] T. W. SHANNON, T. E. MEAD, C. G. WARNER & F. W. McLAFFERTY, *Analyt. Chemistry* **39**, 1748 (1967).
- [5] R. G. COOKS, R. S. WARD & D. H. WILLIAMS, *Chem. Commun.* **1967**, 850.
- [6] D. P. STEVENSON, *Disc. Faraday Soc.* **10**, 35 (1951).
- [7] B. J. MILLARD & D. F. SHAW, *J. chem. Soc. B* **1966**, 664.