

- [6] H. BREDERECK, F. EFFENBERGER & H. P. BEYERLIN, *Chem. Ber.* **97**, 3076, 3081 (1964); H. BREDERECK, F. EFFENBERGER & G. SIMCHEN, *Chem. Ber.* **96**, 1350 (1963); H. BREDERECK, F. EFFENBERGER & G. SIMCHEN, *Angew. Chem.* **73**, 493 (1961).
- [7] H. MEERWEIN, W. FLORIAN, N. SCHÖN & G. STOPP, *Liebigs Ann. Chem.* **641**, 1 (1961).
- [8] E. KOVÁTS, *Helv.* **41**, 1915 (1958); *Z. analyt. Chem.* **181**, 351 (1961).
- [9] B. RADZISZEWSKI & P. WISPEK, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **18**, 1279 (1885).
- [10] «High-resolution NMR Spectra Catalog», VARIAN, Associates, Palo Alto, Calif., Vol. 2, Nr. 530 (1963).
- [11] R. V. PHILLIPS, L. W. TREVVOY, L. B. JAQUES & J. W. T. SPINKS, *Canad. J. Chemistry* **30**, 844 (1952).
- [12] a) BUU-HOÏ & P. CAGNIANT, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **214**, 315 (1942); b) S. V. LAWESON, *Acta chem. scand.* **12**, 1 (1958).
- [13] N. B. CHAPMAN & J. F. A. WILLIAMS, *J. chem. Soc.* **1952**, 5044.
- [14] W. FRIEDMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **49**, 1352 (1916).
- [15] K. F. LANG & H. BUFFLEB, *Chem. Ber.* **91**, 2866 (1958).
- [16] M. S. NEWMAN & J. R. MANGHAM, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 3342 (1949).
- [17] G. PALA, T. BRUZZESE & A. MANTEGNANI, *Farmaco (Pavia)*, *Ed. sci.* **19**, 235 (1964).
- [18] a) K. V. AUWERS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **46**, 2988 (1913); b) R. A. MORTON & A. J. A. DE GUOVEIA, *J. chem. Soc.* **1934**, 916; c) Z. J. VEJDELEK & B. KÁKAČ, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* **20**, 571 (1955).
- [19] ROBERT M. SILVERSTEIN & G. CLAYTON BASSLER, «Spectrometric Identification of Organic Compounds», Second Ed., J. Wiley Sons, Inc., New York, London, Sydney 1967.

115. Spectres de masse des composés organiques

4^e communication¹⁾

Fragmentation de l'hexane

par Rémy Liardon et Tino Gäumann

Institut de chimie-physique de l'EPF-Lausanne

(31 V 69)

Summary. With the help of metastable peaks and high resolution, and by making extensive use of deuterated species we determined the main paths of fragmentation of hexane. Beside the simple splitting of a C–C-bond there are a series of internal rearrangement reactions. The loss of neutral fragments from alkyl ions is often, but not always, statistical. A small primary (0.96) and an even smaller (0.99) secondary isotope effect for a hydrogen transfer can be observed.

Longtemps les spectres de masse des *n*-alcane ont été considérés comme très simples [2], mais il a fallu peu à peu réviser cette opinion [3]. En effet, plusieurs tentatives de calcul a priori des spectres de masse de ces composés par la méthode des orbitales moléculaires équivalentes ou par l'intermédiaire des forces de liaisons [4] se sont heurtées à l'impossibilité d'expliquer les spectres de molécules marquées [5]. D'autres travaux [6] [7], basés sur l'étude d'hydrocarbures marqués au deutérium ou au ¹³C, ont établi que si d'une part les fragments lourds (dont la masse est supérieure ou égale à la moitié de celle de l'ion moléculaire) présentent un contenu en isotope lourd correspondant à une décomposition de l'ion moléculaire sans modification

¹⁾ 3^e communication voir [1].

préalable, les fragments légers en revanche sont distribués de manière telle que leur formation doit être précédée d'un réarrangement des précurseurs. D'autres auteurs enfin [1] [8] [9] ont mis en évidence des réactions d'élimination interne, montrant que même les fragments lourds peuvent être formés de manière en apparence non spécifique. Le but du présent travail est de rassembler de nouveaux renseignements dans ce domaine en utilisant les ressources d'un spectromètre à double focalisation.

1. Partie expérimentale. – Les résultats rapportés ici ont été obtenus par l'analyse des spectres de masse du $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ et des hexanes 1,6- d_6 , 2,5- d_4 , 3,4- d_4 et 1,2,3- d_7 . La plupart des spectres ont été enregistrés sur un spectromètre CEC 21-110 à 70 eV, la température du réservoir et de la source étant maintenue aux environs de 180°C. Nous avons pu déterminer la distribution de tous les fragments contenant au plus quatre atomes de carbone, en combinant les spectres à basse résolution avec les enregistrements faits masse par masse à haute résolution (Tableaux 1 et 2). Nous avons également fait quelques mesures avec des électrons de basse énergie sur un spectromètre AEI MS2H. Les transitions métastables ont été déterminées par la méthode de variation du rapport tension d'accélération-potential de l'analyseur électrostatique [10]. Nous avons pris pour

Tableau 1. *Spectres de masse à basse résolution des hexanes étudiés*

<i>m/e</i>	Hexane					<i>m/e</i>	Hexane				
	d_0	1,6- d_6	2,5- d_4	3,4- d_4	1,2,3- d_7		d_0	1,6- d_6	2,5- d_4	3,4- d_4	1,2,3- d_7
93					7,5	57	27,7	0,4	4,8	1,4	1,5
92		7,9			0,5	56	13,2	0,2	0,5	1,0	0,3
91		0,9			0,1	55	1,6	0,2	0,2	0,1	0,2
90		0,2	7,6	7,2	0,02	54	0,1	0,1	0,1		0,1
89		0,02	0,7	0,5	0,1	53	0,3		0,1		0,1
88			0,1	0,1		52	0,1				
87			0,03	0,02		51	0,2				
86	9,0			0,1		50					5,0
85	0,2					49		0,2			0,8
84	0,02					48		0,2			4,1
						47		0,5	0,4	0,5	1,9
78					0,9	46		13,3	2,1	2,1	3,3
77		0,6			0,1	45		7,0	12,1	13,4	3,3
76		0,1			0,1	44		6,2	5,9	9,7	2,0
75		0,1	1,2	1,2	0,7	43	16,2	5,0	6,5	7,8	7,5
74		1,0	0,5	0,2	0,1	42	8,1	2,8	5,3	3,2	7,0
73		0,2	0,2	0,5	0,1	41	10,5	1,3	2,0	1,3	2,3
72		0,1	0,1	0,2	0,1	40	0,3	0,7	1,1	1,1	0,6
71	1,8		0,03	0,1	0,04	39	2,2	0,6	0,6	0,4	0,6
70	0,2			0,03							
69	0,1					34					1,0
67	0,1					33				0,3	1,6
						32		1,3	0,1	2,3	1,1
64					12,4	31		2,0	2,5	3,3	0,8
63		0,8			1,9	30		1,7	3,5	2,1	2,6
62		0,8		0,1	4,7	29	4,2	1,3	1,9	2,0	1,1
61		0,6	0,3	20,7	1,1	28	0,4	1,0	2,0	1,9	0,5
60		25,1	1,3	7,1	1,1	27	1,9	0,5	1,0	1,7	0,9
59		11,6	25,3	5,1	13,6	26	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
58		3,1	10,1	1,1	5,7						

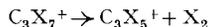
Tableau 2. *Distribution des principaux fragments dans le spectre normal des hexanes deutériés*

Fragment	Hexane			
	1,6-d ₆	2,5-d ₄	3,4-d ₄	1,2,3-d ₇
Butyle ⁺	C ₄ H ₂ D ₇			46,3
	C ₄ H ₃ D ₆	2,8		0,5
	C ₄ H ₄ D ₅	2,9		0,4
	C ₄ H ₅ D ₄	2,3	1,0	97,2
	C ₄ H ₆ D ₃	92,0	4,8	2,4
	C ₄ H ₇ D ₂	0	94,2	
	C ₄ H ₈ D			
	C ₄ H ₉			
	Butène ⁺	C ₄ HD ₇		
C ₄ H ₂ D ₆				32,7
C ₄ H ₃ D ₅				3,3
C ₄ H ₄ D ₄				50,9
C ₄ H ₅ D ₃		91,7		49,1
C ₄ H ₆ D ₂		8,3	68,1	
C ₄ H ₇ D			31,9	
C ₄ H ₈				
Propyle ⁺	C ₃ D ₇			31,7
	C ₃ HD ₆	1,2		3,6
	C ₃ H ₂ D ₅	1,2		8,7
	C ₃ H ₃ D ₄	3,2	2,8	3,1
	C ₃ H ₄ D ₃	82,0	13,3	12,4
	C ₃ H ₅ D ₂	6,4	76,6	79,6
	C ₃ H ₆ D	6,0	5,2	4,9
	C ₃ H ₇		2,1	
	Propène ⁺	C ₃ D ₆		
C ₃ HD ₅				5,2
C ₃ H ₂ D ₄				2,7
C ₃ H ₃ D ₃		65,9		0
C ₃ H ₄ D ₂		34,1	71,2	68,4
C ₃ H ₅ D			28,8	31,6
C ₃ H ₆				
Propényle ⁺	C ₃ D ₅			9,9
	C ₃ HD ₄			23,0
	C ₃ H ₂ D ₃	22,2	3,8	22,6
	C ₃ H ₃ D ₂	45,8	36,8	45,8
	C ₃ H ₄ D	25,5	48,0	28,3
	C ₃ H ₅	6,5	11,4	3,3
	Ethyle ⁺	C ₂ D ₅		
C ₂ HD ₄		0,9	0,3	4,9
C ₂ H ₂ D ₃		29,5	2,1	22,1
C ₂ H ₃ D ₂		41,0	39,6	40,6
C ₂ H ₄ D		23,6	46,7	17,9
C ₂ H ₅		5,0	11,2	14,6

mesure de l'intensité des pics métastables leur surface déterminée par planimétrie. Nous avons constaté que l'intensité relative de ces pics par rapport aux pics du spectre normal²⁾ varie de façon notable avec le potentiel appliqué aux électrodes repousseuses, et ceci différemment pour chaque

²⁾ Par spectre normal nous entendons l'ensemble des fragments chargés formés dans la source et collectés après séparation selon leur masse avant qu'ils aient eu le temps de se décomposer; le spectre métastable est en revanche l'ensemble des transitions enregistrées selon la méthode décrite par [10].

transition³⁾. C'est pourquoi nous ne donnons pas les intensités des pics métastables au Tableau 3 où sont rapportées toutes les transitions observées. En revanche, dans les spectres des échantillons deutériés, on ne note pas de changement de la distribution des intensités des pics métastables correspondant à une réaction, par exemple:



où X peut être un atome d'hydrogène ou de deutérium, lorsqu'on varie le potentiel repousseur. Dès lors il est possible de prendre en considération ces distributions pour caractériser certaines réactions.

2. Schéma de fragmentation. – Par l'analyse des pics métastables, nous avons relevé un grand nombre de réactions que nous rapportons au tableau 3. C'est sur la base de ces résultats que nous avons reconstitué le schéma de fragmentation de l'hexane sous impact électronique (figures 1 et 2). Seule la réaction



Tableau 3. Transitions métastables relevées dans le spectre du *n*-C₆H₁₄

m_1^+	\longrightarrow	m_2^+	Intensité*)	m_1^+	\longrightarrow	m_2^+	Intensité*)
C ₆ H ₁₄ ⁺		C ₅ H ₁₁ ⁺	<i>m</i>	C ₄ H ₈ ⁺	}	C ₃ H ₄ ⁺	<i>m</i>
C ₆ H ₁₄ ⁺		C ₅ H ₁₀ ⁺	<i>m</i>	C ₃ H ₆ ⁺			<i>m</i>
C ₆ H ₁₂ ⁺		C ₅ H ₉ ⁺	<i>f</i>	C ₃ H ₅ ⁺	}		<i>f</i>
				C ₄ H ₉ ⁺			<i>f</i>
C ₆ H ₁₄ ⁺	}	C ₄ H ₉ ⁺	<i>ft</i>	C ₄ H ₈ ⁺	}	C ₃ H ₃ ⁺	<i>f</i>
C ₆ H ₁₃ ⁺			<i>m</i>	C ₄ H ₇ ⁺			<i>m</i>
C ₆ H ₁₄ ⁺	}	C ₄ H ₈ ⁺	<i>tf</i>	C ₃ H ₇ ⁺	}		<i>f</i>
C ₆ H ₁₃ ⁺			<i>m</i>	C ₃ H ₆ ⁺		<i>f</i>	
C ₆ H ₁₄ ⁺	}		<i>f</i>	C ₃ H ₅ ⁺	}		<i>m</i>
C ₆ H ₁₁ ⁺			<i>f</i>	C ₃ H ₄ ⁺		<i>m</i>	
C ₅ H ₁₀ ⁺	}	C ₄ H ₇ ⁺	<i>f</i>	C ₄ H ₉ ⁺	}	C ₂ H ₅ ⁺	<i>m</i>
C ₄ H ₉ ⁺			<i>f</i>	C ₄ H ₇ ⁺			<i>m</i>
C ₄ H ₈ ⁺			<i>m</i>				<i>m</i>
C ₆ H ₁₃ ⁺	}	C ₃ H ₇ ⁺	<i>m</i>	C ₄ H ₉ ⁺	}	C ₂ H ₄ ⁺	<i>f</i>
C ₅ H ₁₁ ⁺			<i>ft</i>	C ₄ H ₈ ⁺			<i>f</i>
				C ₄ H ₇ ⁺			<i>f</i>
				C ₄ H ₆ ⁺			<i>f</i>
C ₆ H ₁₄ ⁺	}	C ₃ H ₆ ⁺	<i>m</i>	C ₄ H ₉ ⁺	}	C ₂ H ₃ ⁺	<i>f</i>
C ₅ H ₁₀ ⁺			<i>f</i>	C ₄ H ₈ ⁺			<i>f</i>
C ₄ H ₉ ⁺			<i>m</i>	C ₄ H ₅ ⁺			<i>m</i>
C ₃ H ₇ ⁺			<i>f</i>	C ₃ H ₇ ⁺			<i>f</i>
				C ₃ H ₆ ⁺			<i>f</i>
C ₅ H ₉ ⁺	}	C ₃ H ₅ ⁺	<i>m</i>	C ₂ H ₅ ⁺	}	C ₂ H ₂ ⁺	<i>f</i>
C ₅ H ₇ ⁺			<i>f</i>				<i>f</i>
C ₄ H ₉ ⁺			<i>tf</i>				<i>f</i>
C ₄ H ₈ ⁺			<i>ft</i>	C ₂ H ₄ ⁺	}		<i>f</i>
C ₃ H ₇ ⁺			<i>ft</i>	C ₂ H ₃ ⁺			
C ₃ H ₆ ⁺			<i>m</i>				<i>f</i>

*) *tf* = très fort; *ft* = fort; *m* = moyen; *f* = faible

³⁾ Ceci est également valable pour le spectre normal. En faisant varier le potentiel repousseur, on peut changer les intensités relatives des fragments.

n'a pas été observée sous forme de transition métastable. Nous aurons l'occasion de discuter ce cas plus loin.

L'étude de ce schéma de fragmentation confirme les conclusions auxquelles était arrivé MEYERSON [7]: Dans le premier moment qui suit l'ionisation sont formés par décomposition de l'ion moléculaire des ions de formule générale $C_nH_{2n+1}^+$ ou $C_nH_{2n}^+$ par élimination d'un radical alcoyle ou d'une molécule d'hydrocarbure saturé. Le fragment neutre éliminé contient au plus la moitié des atomes de carbone de l'ion moléculaire. Dans une deuxième étape, on assiste à la décomposition de ces ions. Cette décomposition en cascade se poursuit jusqu'à ce qu'on parvienne à une espèce particulièrement stable, en l'occurrence: $C_3H_3^+$ ou $C_2H_2^+$.

Ce schéma ne nous donne toutefois aucune indication quant au mécanisme des réactions observées. C'est pourquoi nous avons entrepris l'analyse des spectres d'hexanes deutériés. Au moyen de la haute résolution nous avons pu déterminer la répartition des différents fragments en fonction de leur teneur en deutérium. D'un autre côté, nous avons à nouveau fait appel à l'étude des transitions métastables pour

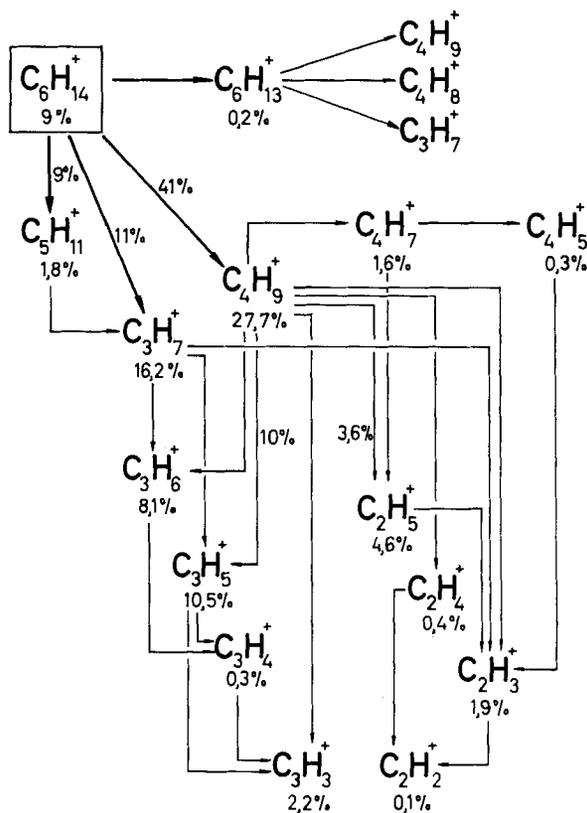


Fig. 1. Formation et décomposition des ions alcoyle

L'intensité de chaque fragment est donnée en % de l'ionisation totale. Nous avons également évalué l'importance de certaines réactions en utilisant les mêmes unités.

tenter de reconstituer le mécanisme de décomposition des ions. Nous devons cependant signaler que dans l'application de cette méthode, on est handicapé par le fait qu'il n'est pas toujours possible d'attribuer à un fragment de masse donnée une formule élémentaire unique. Il ne peut en effet être question de haute résolution dans le cas des métastables. De ce fait, nous avons dû nous limiter à un certain nombre de réactions. Dans les paragraphes ci-dessous sont résumés les renseignements que nous avons pu rassembler sur les principaux ions-fragments apparaissant dans le spectre de masse du $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$.

2.1. $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$. Comme nous l'avons rapporté dans notre précédente communication [1], ce fragment est issu de la décomposition de l'ion moléculaire par perte d'un radical méthyle suivant deux mécanismes distincts, correspondant à la réaction globale:



L'un correspond à la rupture de la liaison C(1)–C(2) et par conséquent à la perte d'un des groupes méthyle terminaux (mécanisme T), tandis que l'autre consiste en l'élimi-

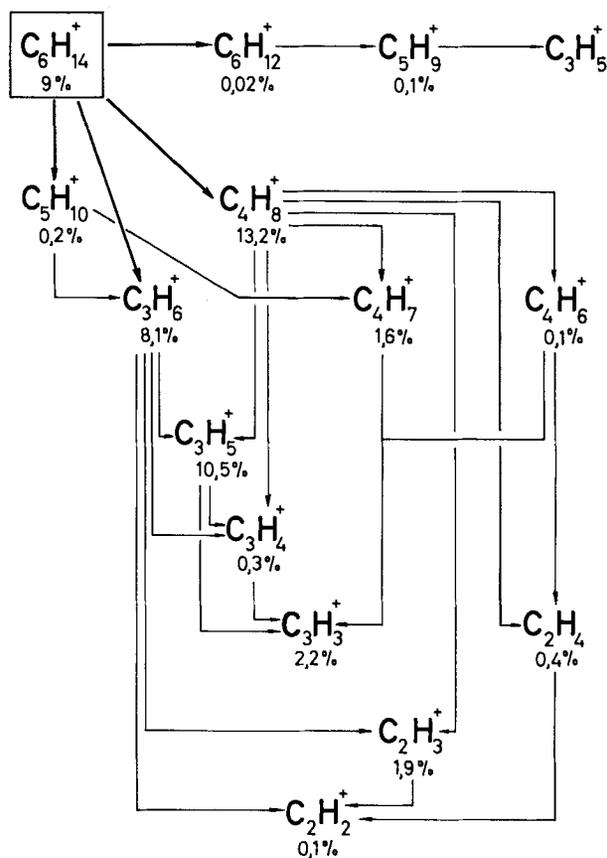


Fig. 2. Formation et décomposition des ions oléfiniques
 Mêmes remarques que pour la Fig. 1

nation du groupe méthylène de la position 3 et d'un atome d'hydrogène voisin (mécanisme I). Le reste de l'ion moléculaire se réunit en fragment de formule $C_5H_{11}^+$. A 70 eV la contribution du mécanisme I à la réaction globale est d'environ 35%. Au voisinage du potentiel d'apparition, elle prend des valeurs plus grandes.

2.2. $C_4H_9^+$. L'ion butyle est formé presque exclusivement par la réaction:



la contribution de la réaction de décomposition de l'ion hexyle



étant probablement négligeable. La distribution des produits de (2) dans les spectres des hexanes deutériés (tableau 2) montre que le mécanisme de cette réaction consiste essentiellement en la scission de la liaison C(2)–C(3). On observe cependant environ 5% d'ions butyle dont la teneur en deutérium pourrait impliquer un mécanisme d'élimination interne semblable à celui que nous avons décrit pour l'ion pentyle. Les pics métastables se rapportant à la réaction (2) sont distribués approximativement de la même manière que les pics du spectre normal.

2.3. $C_3H_7^+$. La principale réaction de formation des ions propyle est



Cependant le spectre métastable du n - C_6H_{14} ne montre que les deux transitions suivantes:



En admettant que la contribution de (6) est négligeable, on peut considérer que la distribution des ions propyle dans le spectre normal des hexanes deutériés (tableau 2) est la combinaison de la répartition des produits de la réaction (5), qui nous est fournie par les spectres métastables, et de celle des produits de la réaction (4). Cette dernière est obtenue par conséquent en comparant les données du spectre normal avec celles du spectre métastable (tableau 4). On en conclut que le mécanisme de la réaction (4) consiste en la rupture de la liaison C(3)–C(4) dans l'ion moléculaire, sans réarrangement préalable des atomes d'hydrogène et de deutérium.

Tableau 4. Comparaison de la distribution des ions propyle dans le spectre normal des hexanes deutériés avec la distribution des produits de la réaction (5) déterminée par les transitions métastables

	Hexane 1,6-d ₆		2,5-d ₄		3,4-d ₄		1,2,3-d ₇	
	normal	méta.	normal	méta.	normal	méta.	normal	méta.
$C_3D_7^+$							31,7	0
$C_3HD_6^+$	1,2	0					3,6	1,4
$C_3H_2D_5^+$	1,2	1,5					8,7	7,0
$C_3H_3D_4^+$	3,2	3,6	2,8	2,9	3,1	3,7	9,8	≡ 9,8
$C_3H_4D_3^+$	82,0	4,8	13,3	≡ 13,3	12,4	≡ 12,4	6,6	7,9
$C_3H_5D_2^+$	6,3	≡ 6,3	76,6	16,8	79,6	18,6	5,4	5,2
$C_3H_6D^+$	6,0	2,9	5,2	5,1	4,9	11,6	2,5	1,4
$C_3H_7^+$	0	0,3	2,1	0,4	0	3,2	31,6	0

La double origine des ions propyle peut être mise en évidence d'une autre manière: en montrant que tous les ions de formule $C_3X_7^+$ n'ont pas le même potentiel d'apparition. Nous reportons pour cela la courbe d'ionisation du fragment $C_3H_7^+$ mesurée dans le spectre du $n-C_6H_{14}$ ainsi que celle de $C_3D_7^+$, produit de décomposition de l'hexane 1,2,3- d_7 . L'intensité de ce fragment représente la moitié de la contribution de la réaction (4). En soustrayant à la première courbe en chaque point le double de l'intensité de $C_3D_7^+$, on reconstitue la courbe d'ionisation des produits de la réaction (5) (figure 3). On voit alors que les deux types d'ions propyle ont des potentiels d'apparition distincts d'environ 0,5 eV. A 70 eV les contributions respectives des réactions (4) et (5) sont approximativement 65% et 35%.

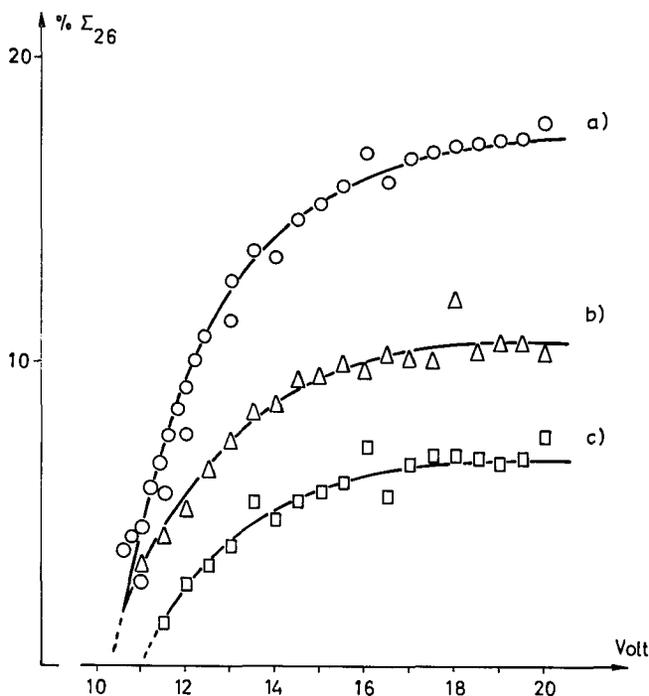


Fig. 3. Courbes de formation des ions propyle en fonction de la tension d'accélération des électrons (en % de l'ionisation totale)

- a) Formation globale;
- b) Formation selon la réaction $C_6H_{14}^+ \rightarrow C_3H_7^+ + C_3H_7$;
- c) Formation selon la réaction $C_5H_{11}^+ \rightarrow C_3H_7^+ + C_2H_4$.

Les spectres métastables nous fournissent encore deux renseignements sur la réaction (5):

1) La distribution des produits de décomposition d'un ion pentyle contenant des atomes d'hydrogène et de deutérium est dans tous les cas statistique, c'est-à-dire qu'elle correspond à ce qu'on attend s'il y a brassage complet des H et D dans le précurseur (tableau 5).

2) Les ions pentyle formés suivant l'un ou l'autre des mécanismes décrits au paragraphe 2.1 se comportent de la même manière. Il semble donc que tous les ions $C_5H_{11}^+$ ont une même structure, à laquelle ils parviennent éventuellement par un réarrangement.

2.A. $C_2H_5^+$. Le spectre métastable nous fournit deux réactions pour la formation des ions éthyle:



En combinant les distributions des produits de ces réactions, telles qu'on les détermine

Tableau 5. *Comparaison de la distribution des produits de la réaction (5) dans les différents hexanes deutériés avec la répartition calculée sur la base d'une décomposition statistique*

		Décomposition		Distribution		
				Stat.	Obs.	
Hexane 1,6-d ₆	$C_5H_5D_6^+ \longrightarrow$	}	$C_3HD_6^+$	2	-	
			$C_3H_2D_5^+$	18	-	
			$C_3H_3D_4^+$	46	≡ 46	
			$C_3H_4D_3^+$	30	27	
			$C_3H_5D_2^+$	5	4	
	$C_5H_8D_3^+ \longrightarrow$	}	$C_3H_4D_3^+$	21	22	
			$C_3H_5D_2^+$	51	52	
			$C_3H_6D^+$	25	24	
			$C_3H_7^+$	2	2	
Hexane 2,5-d ₄	$C_5H_7D_4^+ \longrightarrow$	}	$C_3H_3D_4^+$	11	10	
			$C_3H_4D_3^+$	42	41	
			$C_3H_5D_2^+$	38	40	
			$C_3H_6D^+$	9	9	
			$C_3H_7^+$	0	0	
	$C_5H_8D_3^+ \longrightarrow$	}	$C_3H_4D_3^+$	21	18	
			$C_3H_5D_2^+$	51	53	
			$C_3H_6D^+$	25	26	
			$C_3H_7^+$	2	3	
Hexane 3,4-d ₄	$C_5H_7D_4^+ \longrightarrow$	}	$C_3H_3D_4^+$	11	12	
			$C_3H_4D_3^+$	42	39	
			$C_3H_5D_2^+$	38	42	
			$C_3H_6D^+$	9	8	
			$C_3H_7^+$	0	0	
	$C_5H_9D_2^+ \longrightarrow$	}	$C_3H_5D_2^+$	38	41	
			$C_3H_6D^+$	51	48	
			$C_3H_7^+$	11	11	
Hexane 1,2,3-d ₇	$C_5H_4D_7^+ \longrightarrow$	}	$C_3D_7^+$	0	0	
			$C_3HD_6^+$	9	7	
			$C_3H_2D_5^+$	38	36	
			$C_3H_3D_4^+$	42	45	
			$C_3H_4D_3^+$	11	12	
	$C_5H_7D_4^+ \longrightarrow$	}	$C_3H_3D_4^+$	11	8	
			$C_3H_4D_3^+$	42	42	
			$C_3H_5D_2^+$	38	39	
			$C_3H_6D^+$	9	11	
			$C_3H_7^+$	0	0	

dans le spectre métastable des hexanes deutériés, les contributions respectives de (7) et (8) étant admises proportionnelles à l'intensité des ions précurseurs, on obtient en première approximation la répartition globale des ions éthyle. Elle devrait être semblable à celle qu'on observe dans le spectre normal (tableau 2). La comparaison montre que pour chaque échantillon, l'ion éthyle complémentaire du butyle formé au cours de la réaction (2) est plus abondant dans le spectre normal que dans le spectre métastable. Par conséquent, la réaction (9) a lieu dans une certaine mesure. On peut



estimer à 16% sa contribution à la formation des ions éthyle, ce qui revient à dire que lors de la rupture de la liaison C(2)-C(3) dans l'ion moléculaire, la charge reste dans environ 99% des cas sur le fragment butyle.

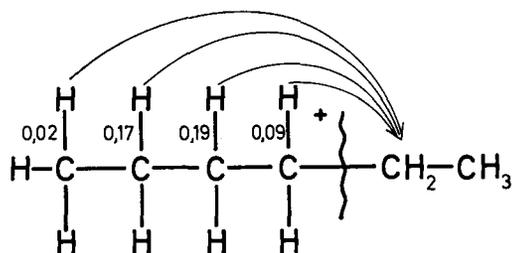
Notons d'autre part que les répartitions des pics métastables correspondant aux réactions (7) et (8) sont toutes deux statistiques. Comme on l'a déjà vu pour $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$, il semble que les fragments C_4H_9^+ et C_4H_7^+ subissent un réarrangement avant de se décomposer.

2.5. $\text{C}_5\text{H}_{10}^+$. La formation de l'ion pentène par décomposition de l'ion moléculaire correspond formellement à l'élimination d'une molécule de méthane. A l'image de ce qui se passe pour $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$, nous avons pu mettre en évidence deux mécanismes distincts, l'un faisant intervenir un groupe méthyle terminal, l'autre correspondant au départ d'un groupe méthylène interne.

2.6. C_4H_8^+ . L'ion butène est formé au cours de la réaction (10). On peut se repré-



senter le mécanisme de cette réaction de la manière suivante: rupture de la liaison C(2)-C(3) et déplacement simultané d'un atome d'hydrogène des positions 3, 4, 5 ou 6 sur la position 2. De fait, dans les spectres des hexanes deutériés, on ne trouve que les ions butène prévisibles selon ce mécanisme. Ces mêmes spectres nous offrent la possibilité de déterminer dans quelle mesure chacune des positions 3 à 6 contribuent au mécanisme décrit ci-dessus en fournissant un atome d'hydrogène. Dans le schéma suivant, nous indiquons pour chaque position la probabilité par atome d'hydrogène de participer à la réaction. Nous aurons l'occasion d'indiquer dans le paragraphe consacré à l'effet isotopique de quelle manière ces valeurs ont été calculées.



2.7. C_3H_6^+ . On relève parmi les transitions métastables quatre réactions donnant un ion propène. Il n'est pas possible d'en déterminer les contributions respectives, ni d'étudier leur mécanisme par l'analyse des spectres métastables des hexanes deutériés,

mentaux, puisque nous ignorons le mécanisme d'élimination de H₂ et que d'autre part il existe peut-être deux structures pour les ions propyle, correspondant aux deux réactions (4) et (5).

3. Effet isotopique – 3.1. *Effet isotopique primaire.* Etant donné la complexité de la fragmentation étudiée, il n'est pas possible de déterminer un effet isotopique pour toutes les réactions. Il faut pour cela être certain que les fragments considérés ne sont formés que par une seule voie. Le cas le plus favorable est celui de la réaction (10). Dans les spectres des échantillons deutériés, nous relevons les distributions suivantes:

Hexane 1,6-d ₆	Hexane 2,5-d ₄	Hexane 3,4-d ₄
C ₄ H ₅ D ₃ ⁺ 92%	C ₄ H ₆ D ₂ ⁺ 68%	C ₄ H ₄ D ₄ ⁺ 51%
C ₄ H ₆ D ₂ ⁺ 8%	C ₄ H ₇ D ⁺ 32%	C ₄ H ₅ D ₃ ⁺ 49%

Dans chaque cas, l'intensité des ions butène dont la teneur en deutérium est la plus faible indique dans quelle mesure un D provenant respectivement des positions 6, 5, 4 et 3, s'est déplacé au cours de la réaction. La somme de ces contributions correspond à la réaction totale et devrait par conséquent être égale à 100%. En réalité, on obtient 89%. Ceci vient du fait déjà souvent observé que lorsqu'ils sont concurrents dans une même réaction, les atomes de deutérium présentent une moins grande réactivité que ceux d'hydrogène, ces derniers étant au contraire activés par la présence du deutérium. En désignant par x la réactivité relative d'un D par rapport à celle d'un H, on peut corriger les valeurs données ci-dessus en écrivant la relation

$$8/x^3 + 32/x^2 + 49/x^4 = 100,$$

dont on tire

$$x = 0,96-0,97.$$

Une autre possibilité nous est offerte de déterminer x . Dans le spectre de l'hexane-d₇-1,2,3, les fragments C₄H₂D₆⁺ et C₄H₆D₂⁺ sont formés au cours de la réaction (10) par déplacement d'un D et d'un H, respectivement. Le rapport de leurs intensités est donc une mesure de l'effet isotopique.

$$x^7 = \frac{[C_4H_2D_6^+]}{[C_4H_6D_2^+]} = 0,75$$

c'est-à-dire

$$x = 0,96.$$

Avec ceci nous sommes en mesure de calculer pour chaque position sa contribution au mécanisme de réarrangement de la réaction (10), en corrigeant les valeurs fournies par les échantillons deutériés:

position 6 9%; position 5 35%; positions 3 et 4 56%.

Le spectre de l'hexane 1,2,3-d₇ nous fournit les renseignements nécessaires pour distinguer les positions 3 et 4. En effet, la contribution de la position 4 est donnée par

$$\frac{[C_4H_7D^+]}{x^7 \cdot [C_4H_6D_2^+] + [C_4H_7D^+]}$$

ou encore

$$\frac{[C_4HD_7^+]}{[C_4HD_7^+] + [C_4H_2D_6^+]/x^7}.$$

Dans les deux cas on obtient 18%.

En admettant que seule la réaction (11) contribue de façon importante à la formation des ions propène, on peut y appliquer le même raisonnement. Les données expérimentales sont :

Hexane 1, 6-d ₆	Hexane 2, 5-d ₄	Hexane 3, 4-d ₄
C ₃ H ₃ D ₃ ⁺ 66%	C ₃ H ₄ D ₂ ⁺ 71%	C ₃ H ₄ D ₂ ⁺ 68%
C ₃ H ₄ D ₂ ⁺ 34%	C ₃ H ₅ D ⁺ 29%	C ₃ H ₅ D ⁺ 32%

On en déduit la relation

$$34/x^3 + 29/x^2 + 32/x^2 = 100 ,$$

c'est-à-dire

$$x = 0,98 .$$

Du spectre de l'hexane 1, 2, 3-d₇ nous tirons

$$x^7 = \frac{[C_3D_6^+]}{[C_3H_6^+]} = 0,76$$

ce qui nous donne

$$x = 0,96 .$$

Avec cette valeur, nous corrigeons les données expérimentales et obtenons ainsi les contributions de chaque position au mécanisme de réarrangement de la réaction (11) :

position 6 36% ; position 5 30% ; position 4 34% .

Ces résultats n'ont cependant de valeur que pour autant que notre approximation soit correcte, à savoir que seule la réaction (11) contribue effectivement à la formation des ions propène.

En résumé, on observe qu'au cours d'une réaction impliquant le déplacement d'un atome d'hydrogène simultanément avec la rupture d'une liaison C-C, la réactivité relative d'un D par rapport à un H est $0,96 \pm 0,01$.

3.2. *Effet isotopique secondaire.* Dans le spectre de l'hexane 1, 2, 3-d₇, les ions C₄H₇D₂⁺ et C₄H₂D₇⁺ sont formés tous deux selon le mécanisme de la réaction (2). Cependant, pour obtenir C₄H₇D₂⁺ il faut rompre une liaison C-C entourée de quatre atomes de deutérium. Si on définit *y* comme l'effet d'un D sur la probabilité de scission de la liaison C-C, on peut écrire

$$y^4 = \frac{[C_4H_7D_2^+]}{[C_4H_2D_7^+]} = 0,97 .$$

De cette relation on tire

$$y = 0,99 .$$

En admettant que la marge d'erreur est la même que pour la détermination de l'effet isotopique primaire, on conclut que l'effet secondaire est négligeable.

4. Discussion. – Ce travail nous a permis de mettre en évidence deux points, qui sont en partie une confirmation des résultats des travaux précédents. Concernant tout d'abord la décomposition de l'ion moléculaire, nous voyons qu'elle a lieu suivant deux types de réactions.

Type I. Rupture d'une liaison C-C: formation d'un ion alcoyle et d'un radical alcoyle. C'est un mécanisme simple, dont la constante de vitesse doit être caractérisée par un facteur de fréquence élevé. Ce type de réaction nécessite en revanche une grande énergie d'activation, ses produits ayant tous deux une chaleur de formation positive. Le bilan d'enthalpie des réactions (2) et (4), par exemple, est $+12$ kcal/mole, il s'agit donc de processus nettement endothermiques.

Type II. Rupture d'une liaison C-C et déplacement simultané d'un atome d'hydrogène: formation d'un ion oléfinique et d'une molécule d'alcane. Le mécanisme de cette réaction implique un réarrangement, ce qui entraîne un facteur de fréquence nettement moins élevé que dans le cas précédent. En revanche, le bilan énergétique de ces réactions est plus favorable. On calcule par exemple pour la réaction (10) $\Delta H = -9$ kcal/mole, et pour (11) $+7$ kcal/mole. L'énergie d'activation nécessaire pour effectuer une réaction de type II est donc plus faible que celle dont on a besoin pour faire la réaction I correspondante.

HERTEL & OTTINGER [11] ont montré que la constante de vitesse d'une décomposition unimoléculaire de type I croît avec l'énergie interne du précurseur plus rapidement que dans le cas d'une réaction de type II. La valeur maximale k_{\max} est également plus grande. Le seuil de cette fonction $k(E)$ se situe en revanche plus haut sur l'échelle d'énergie. Par conséquent, en travaillant suffisamment loin du potentiel d'apparition, on doit constater une formation d'ions alcoyle plus abondante que celle des ions

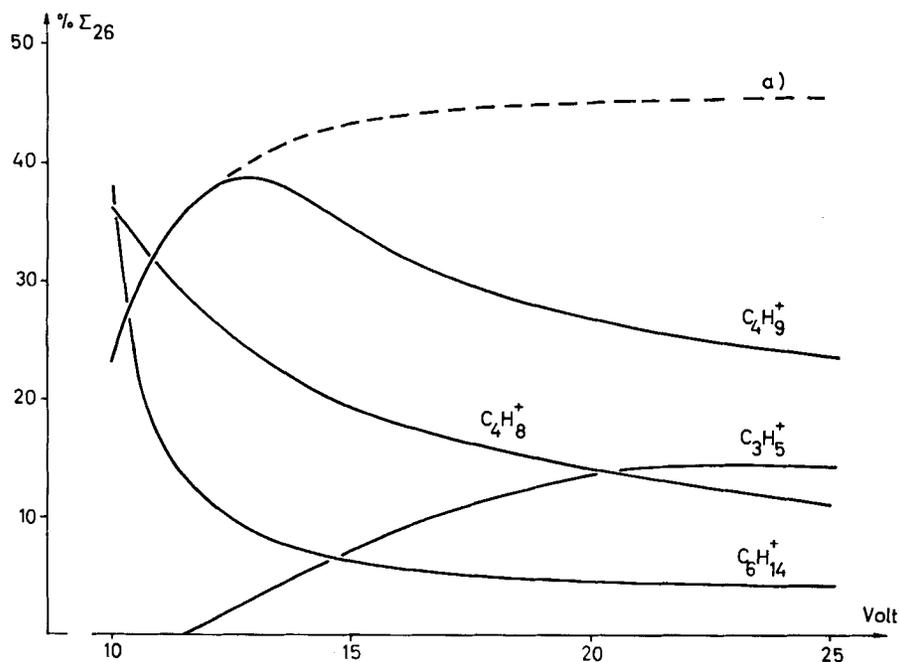


Fig. 4. Courbe d'ionisation de $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ et courbe de formation des ions butyle, butène et propènyle en fonction de la tension d'accélération des électrons (en % de l'ionisation totale)

a) Evaluation de la formation totale des ions butyle ($\text{C}_4\text{H}_9^+ + \text{C}_3\text{H}_5^+ + \text{C}_2\text{H}_5^+$)

oléfiniques. Le processus I est également plus rapide, OTTINGER a en effet montré que, dans le cas de l'heptane, après 10^{-9} s la décomposition



est réalisée à 75% alors que la réaction



ne l'est qu'à 26%. Après 10^{-8} s les valeurs respectives sont 88% et 54%.

Nous avons fait de notre côté plusieurs constatations qui vont dans le même sens. Nous voyons tout d'abord qu'aux réactions de type II sont associés des pics métastables nettement plus intenses que pour les réactions I, ceci en dépit des variations mentionnées dans la partie expérimentale. On s'attend en effet à ce qu'un processus rapide soit caractérisé par un pic métastable peu intense, la plupart des ions s'étant décomposés avant de quitter la source. A la limite, si la décomposition est très rapide,

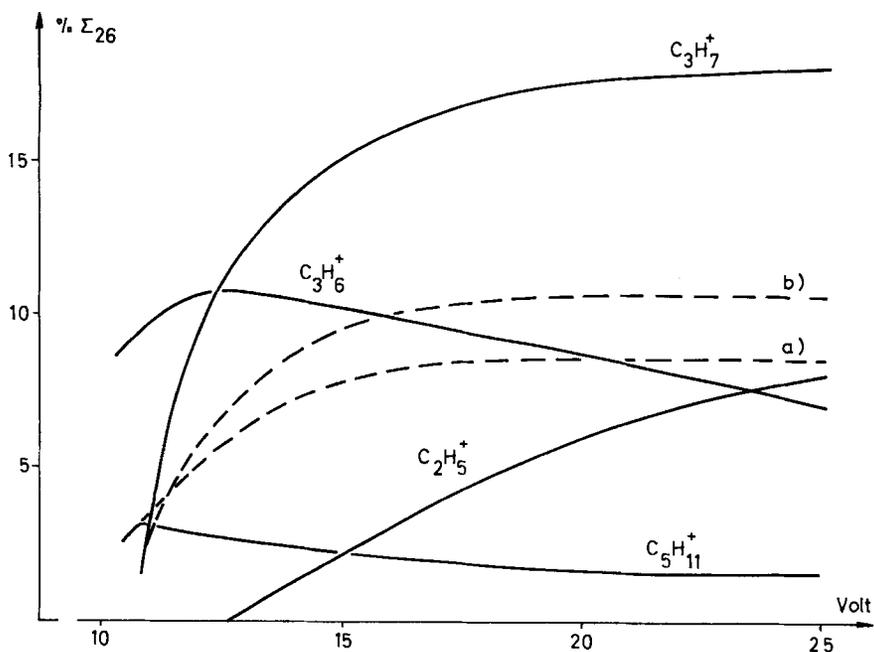


Fig. 5. Courbes de formation des ions pentyle, propyle, propène et éthyle en fonction de la tension d'accélération des électrons (en % de l'ionisation totale)

- a) Evaluation de la formation totale des ions pentyle ($C_5H_{11}^+$ + produits de la réaction $C_5H_{11}^+ \rightarrow C_3H_7^+ + C_2H_4$);
 b) Courbe de formation des ions propyle selon la réaction $C_6H_{14}^+ \rightarrow C_3H_7^+ + C_3H_7$ (voir figure 3).

on ne doit plus pouvoir observer de pic métastable. C'est le cas de la réaction (4). Nous avons d'autre part comparé les courbes d'ionisation des produits des réactions I et II (figures 4 et 5). Pour cela, nous avons reconstitué les courbes de formation des ions alcoyle en leur ajoutant les contributions de leurs produits de décomposition ou, dans le cas du propyle, en ne prenant que la fraction provenant de la décomposition de

l'ion moléculaire⁴). En revanche, nous n'avons pas tenté de corriger les courbes des ions oléfiniques, il semble en effet, à première vue, qu'ils se décomposent moins rapidement que les ions alcoyle. Nous constatons alors que les courbes correspondant aux ions pentyle, butyle et propyle sont très semblables. A partir du seuil d'apparition, elles croissent régulièrement puis s'infléchissent pour former un plateau. Pour les ions oléfiniques, le comportement est tout autre. Alors qu'au voisinage du potentiel d'apparition leur contribution à l'ionisation totale est prépondérante, elle décroît rapidement pour faire place aux fragments alcoyle dont la formation est plus rapide.

Le second point à relever concerne la décomposition des ions formés au cours des réactions de type I. Grâce aux échantillons deutériés, nous avons montré dans certains cas que la répartition de leurs produits de fragmentation est statistique. L'explication la plus plausible est que le précurseur a subi un réarrangement avant de se décomposer. Il est cependant impossible de discerner de quel type est ce réarrangement. Il peut en effet s'agir seulement d'un déplacement des atomes d'hydrogène (scrambling), la structure de l'ion restant inchangée. Mais on peut aussi concevoir une modification de structure de l'ion, c'est-à-dire un réarrangement du squelette. Notons que d'autres auteurs se sont déjà trouvés devant ce problème en étudiant d'autres classes de composés [12].

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

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. LIARDON & T. GÄUMANN, *Helv.* **52**, 528 (1969).
- [2] A. HOOD, dans «Mass Spectrometry of Organic Ions», F. W. McLAFFERTY, Ed., p. 597, Academic Press, New York 1963.
- [3] S. MEYERSON, T. D. NEVITT & P. N. RYLANDER, dans «Advances in Mass Spectrometry», Vol. 2, p. 313, Pergamon Press, London 1963.
- [4] G. R. LESTER, dans «Advances in Mass Spectrometry» Vol. 1, p. 287, Pergamon Press, London 1959; J. C. LORQUET, dans «Advances in Mass Spectrometry» Vol. 3, p. 443, Elsevier, Amsterdam 1966.
- [5] N. D. COGGESHALL, *J. chem. Physics* **30**, 595 (1959).
- [6] J. H. BEYNON, R. A. SAUNDERS, A. TOPHAM & A. E. WILLIAMS, *J. physic. Chemistry* **65**, 114 (1961).
- [7] S. MEYERSON, *J. chem. Physics* **42**, 2181 (1965).
- [8] M. V. GUR'EV & M. V. TIKHOMIROV, *Zh. Fiz. Khim.* **32**, 2731 (1958).
- [9] NGUYEN DINH-NGUYEN, R. RYHAGE, S. STÄLLBERG-STENHAGEN & E. STENHAGEN, *Arkiv Kemi* **18**, 393 (1961).
- [10] T. W. SHANNON, T. E. MEAD, C. G. WARNER & F. W. McLAFFERTY, *Analyt. Chemistry* **39**, 1748 (1967).
- [11] I. HERTEL & CH. OTTINGER, *Z. Naturforschung* **22a**, 1141 (1967).
- [12] R. G. COOKS, R. S. WARD & D. H. WILLIAMS, *Chem. Commun.* **1967**, 850; R. G. COOKS, I. HOWE, S. W. TAM & D. H. WILLIAMS, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 4064 (1968).

⁴ Par la même occasion, nous avons pu évaluer la probabilité de rupture de chaque liaison C-C dans l'ion moléculaire. Nous avons obtenu:

C(1)-C(2) 5%; C(2)-C(3) 30%; C(3)-C(4) 28%.

On voit donc que les trois liaisons centrales sont scindées avec la même probabilité.