

### 33. Isomérisation avant la perte d'eau des ions aldéhydes et cétones protonés en spectrométrie de masse

par Henri Edouard Audier, Arielle Milliet et Jean-Claude Tabet

Laboratoire de Synthèse Organique, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau (France)

(23.VII.79)

---

#### Isomerization of Protonated Aldehyde and Ketone Ions in the Mass-Spectrography Before the Loss of Water

##### Summary

In mass spectrometry, protonated aldehyde and ketone ions isomerize before the loss of a molecule of water. In order to specify this process, the spectra of deuterium labelled protonated aldehydes and ketones have been compared to the spectra of the corresponding isomer ions.

---

**Introduction.** - L'établissement des profils réactionnels a permis, au cours des dernières années, de progresser considérablement dans la connaissance des mécanismes de fragmentation en spectrométrie de masse.

En particulier, la détermination expérimentale du potentiel d'apparition d'un ion-fragment permet souvent de préciser le processus de rupture au seuil de la fragmentation.

De ce point de vue, si le comportement des ions à nombre impair d'électrons (résultant de l'ionisation d'une molécule) est relativement bien connu, l'intérêt porté aux ions à nombre pair d'électrons est plus récent.

L'étude de la perte d'eau à partir d'aldéhydes ou de cétones protonés (formés par ionisation chimique ou par impact électronique) a fait l'objet de plusieurs publications [1-6]. Les mécanismes proposés par les divers auteurs sont différents, voire contradictoires. Cette disparité semble être liée à la structure des cétones et aldéhydes étudiés et parfois à la complexité et à la pluralité des processus de rupture, même au seuil de la fragmentation. C'est pourquoi nous avons entrepris une étude systématique des aldéhydes et cétones protonés marqués et de leurs ions isomères (carbocations hydroxylés, éthers cycliques et alcools éthyléniques protonés).

Les premiers résultats obtenus et la mesure des potentiels d'apparition des ions résultant de la perte d'eau permettent de confirmer certains modes d'isomérisation de l'ion initial déjà proposés, parfois d'en infirmer d'autres, souvent de préciser les grandes lignes du processus de fragmentation.

**Résultats.** - Les aldéhydes et cétones acycliques protonés  $[A]^+$  étudiés ont été formés par perte d'un radical méthyle à partir d'alcools secondaires ou tertiaires par impact électronique (*Schéma 1*).

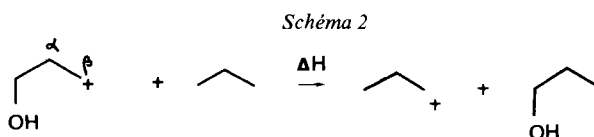
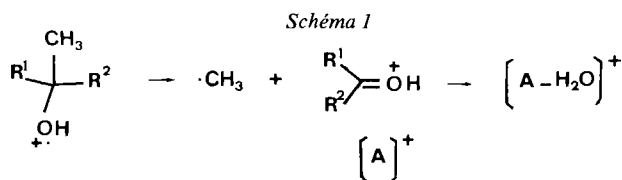


Tableau 1. Enthalpies ( $\Delta H_f^\circ$  en kcal · mol<sup>-1</sup>) des principaux ions susceptibles d'intervenir dans les profils réactionnels

[A] <sup>+</sup>	$\Delta H_f^\circ$ [A] <sup>+</sup>	$\Delta H_f^\circ$ [ET] <sup>+</sup> a)	$\Delta H_f^\circ$ [EF] <sup>b)</sup>	$\Delta H_f^\circ$ des carbocations hydroxylés <sup>c)</sup>				
				(+) en a a max	(+) en β (b min)	(+) en γ	(+) en δ	
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=OH <sup>+</sup>	133	173	168	162	(154)	172	-	-
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH=OH <sup>+</sup>	128	150	146	157	(149)	149	166	-
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH=OH <sup>+</sup>	123	141	127	152	(144)	144	143	159
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH=OH <sup>+</sup>	118	132	122	147	(139)	139	138	136
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH-CH=OH <sup>+</sup>	126	154	146	140	(132)	165	-	-
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )-CH-CH=OH <sup>+</sup>	121	136	127	135	(127)	144	161	-
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -CH=OH <sup>+</sup>	121	137	127	152	(144)	128	161	-
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=OH <sup>+</sup>	112	153	146	152	(144)	162	-	-
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=OH <sup>+</sup>	102	130	122	142	(134)	134	133	149
(CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C=OH <sup>+</sup>	107	135	127	147	(139)	157	-	-

a) Le  $\Delta H_f^\circ$  de l'état de transition est calculé à partir de la mesure du potentiel d'apparition ( $\pm 4$  kcal · mol<sup>-1</sup>).

b) La valeur indiquée pour le  $\Delta H_f^\circ$  de l'état final correspond à l'ion le plus stable de structure allylique.

c) Le carbocation en a correspond à la position 2 pour les aldéhydes et à la position 3 pour les méthylcétone.

Le calcul du  $\Delta H_f^\circ$  de l'état de transition conduisant à l'ion [A-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> a été effectué à partir de la valeur expérimentale du potentiel d'apparition du pic métastable en tenant compte de la répartition de l'énergie entre l'ion [A]<sup>+</sup> et le radical méthyle (Schéma 1).

Les  $\Delta H_f^\circ$  des carbocations intermédiaires sont obtenus à partir des données expérimentales de la littérature [7] compte tenu des enthalpies des réactions isodesmiques correspondantes (Schéma 2).

Les  $\Delta H$  des réactions isodesmiques sont obtenus à partir des calculs effectués par Pople *et al.* [8] donnant les énergies totales des entités considérées. Deux conformations limites ont été choisies par ces auteurs. Dans l'une, l'orbitale vacante du carbocation est dans le plan qui contient l'hétéroatome et les atomes de carbone adjacents: dans ce cas l'interaction de l'hétéroatome est forte; dans l'autre, l'orbitale vacance du carbocation est perpendiculaire à ce plan, alors l'interaction est faible. Ce phénomène est particulièrement sensible pour les carbocations en position  $\alpha$  par rapport à l'atome de carbone portant l'hétéroatome: dans la première conformation la déstabilisation est de  $9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , dans l'autre de  $3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , c'est pourquoi nous faisons figurer sur le *Tableau 1* deux valeurs limites  $a$  (max) et  $b$  (min) pour ces carbocations. Pour les carbocations en position  $\beta$  par rapport à l'atome de carbone portant l'hétéroatome, l'écart est moindre:  $3,9$  et  $2,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , nous avons choisi une valeur moyenne de  $3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Enfin pour les carbocations en position  $\gamma$ , les facteurs de déstabilisation sont de  $2$  et  $1,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  (note *c*, *Tabl. 1*).

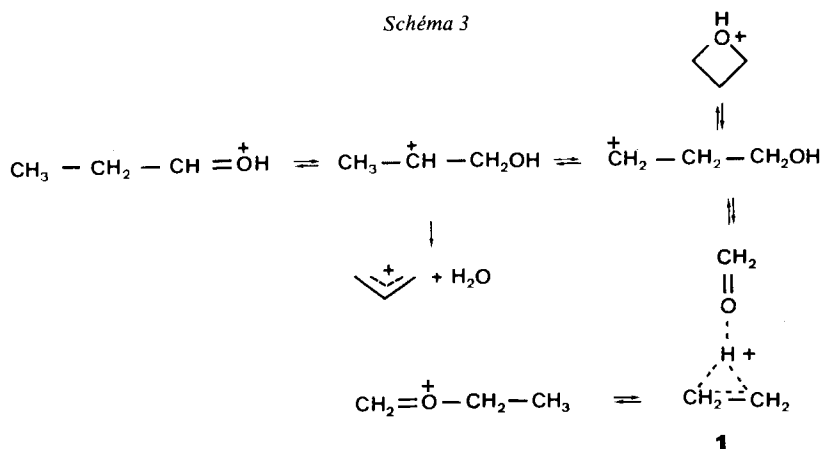
Les  $\Delta H_f^\circ$  calculés pour les états finals correspondent à ceux des ions allyliques substitués ne découlant pas obligatoirement de la fragmentation la plus simple; en effet les ions  $[\text{C}_n\text{H}_{2n-1}]^+$  peuvent se réarranger rapidement et sans apport d'énergie en carbocations plus stables [9] [10].

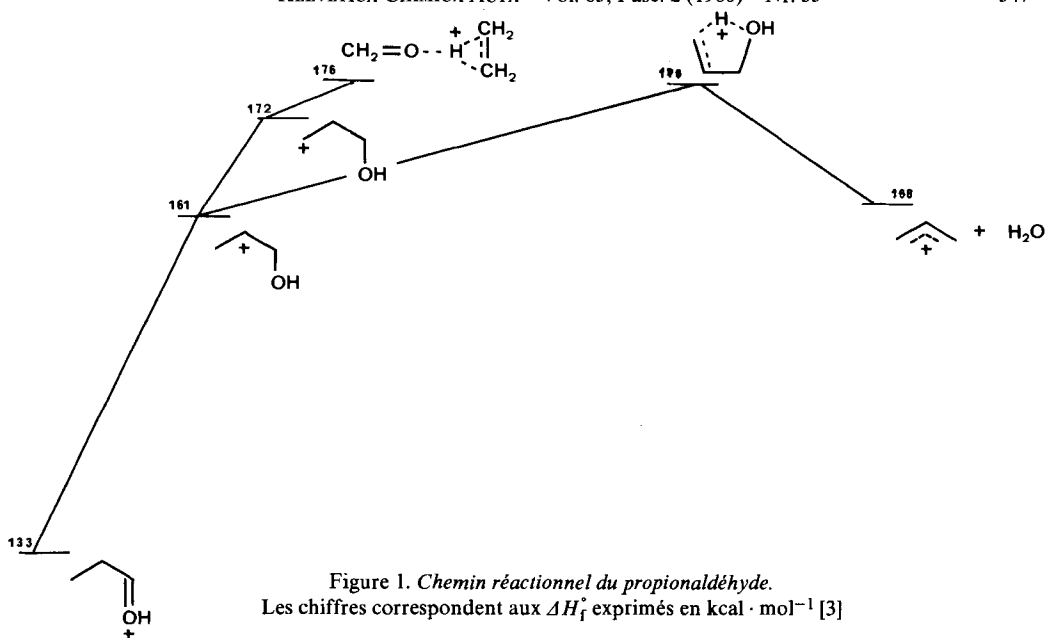
Toutefois pour les composés linéaires ayant au moins cinq atomes de carbone, on ne peut exclure la formation de carbocations de structure cyclopentanique ou cyclohexanique plus stables. Le  $\Delta H_f^\circ$  de l'état final se situe pour ces composés toujours bien en dessous de celui de l'état de transition. Les  $\Delta H_f^\circ$  de ces différents ions ont été trouvés dans la littérature [7] [9] [11]. Le *Tableau 1* résume les données thermodynamiques.

**Discussion.** - Lors de plusieurs études très détaillées - sur le propanal protoné notamment - Williams *et al.* [3] [4] [6] ont proposé un mécanisme non concerté pour interpréter la perte d'eau (*Schéma 3*).

La première étape serait un transfert 1,2 d'ion hydruure conduisant à un carbocation secondaire hydroxylé.

Les mêmes auteurs interprètent l'échange de l'atome d'hydrogène porté initiale-





ment par l'atome d'oxygène (hydrogène 'protonant') par l'intermédiaire **1** dans lequel deux molécules de formol et d'éthylène sont reliées par un proton commun.

Les valeurs respectives des  $\Delta H_f^\ddagger$  des divers ions intermédiaires et de l'état de transition permettent des isomérisations de l'ion initial entraînant l'échange des atomes d'hydrogène de la chaîne avant la rupture.

Le profil réactionnel est représenté par la *Figure 1*.

Ce type de mécanisme ne permet pas d'interpréter les résultats expérimentaux observés pour des composés analogues de masse supérieure: i) L'énergie d'activation

Tableau 2. *Evolution de  $\log K$  pour les aldéhydes protonés en fonction de l'énergie d'activation de la réaction*

$[A]^+$	$\epsilon_0$ (en $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\log K = \frac{[A^+ - H_2O] \cdot 10^2}{[A^+] + [A^+ - H_2O]}$ (à 15 eV)
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}=\overset{+}{\text{O}}\text{H}$	40	0,48
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{CH}=\overset{+}{\text{O}}\text{H}$	22	1,54
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}=\overset{+}{\text{O}}\text{H}$	18	1,72
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}=\overset{+}{\text{O}}\text{H}$	14	1,87
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}=\overset{+}{\text{O}}\text{H}$	12	1,95
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}=\overset{+}{\text{O}}\text{H}$	28	0,98
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}=\overset{+}{\text{O}}\text{H}$	15	1,62
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{-CH}=\overset{+}{\text{O}}\text{H}$	16	1,84

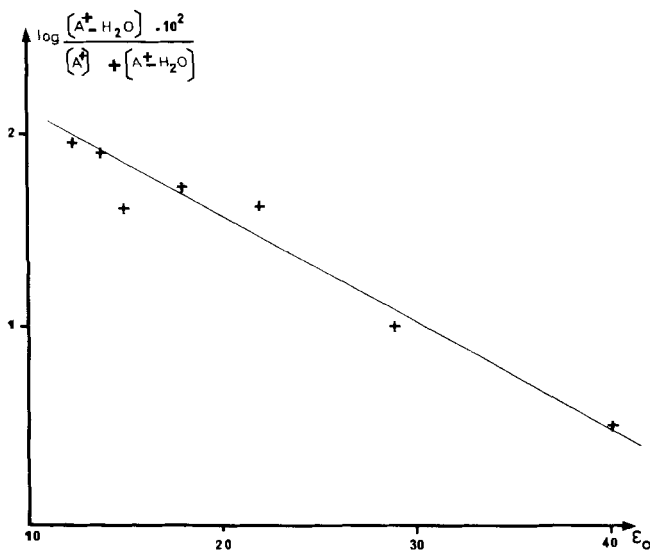


Figure 2. Evolution de l'intensité du pic  $[A-H_2O]^+$  en fonction de l'énergie d'activation  $\varepsilon_0$

de la fragmentation  $[A]^+ \rightarrow [A-18]^+$  diminue considérablement pour les composés de masse supérieure à celle du propanal. Cette énergie varie suivant la longueur et la structure de la chaîne.

Pour les aldéhydes protonés plus l'énergie d'activation  $\varepsilon_0$  est forte plus la constante de vitesse  $K$  de formation de l'ion  $[A-H_2O]^+$  est faible ( $K \approx [A^+ - H_2O] \cdot 10^2 / ([A]^+ + [A^+ - H_2O])$  s<sup>-1</sup> puisque la perte d'eau est la fragmentation dominante à basse énergie). L'évolution de  $\log K$  est proche d'une fonction linéaire de  $\varepsilon_0$ , de pente négative (Tabl. 2) (Fig. 2).

ii) Le Tableau 1 indique que si le  $\Delta H_i^\ddagger$  de l'état de transition est parfois proche de celui de l'état final (propanal), le plus souvent il se situe 8 à 12 kcal · mol<sup>-1</sup> au-dessus. De ce fait les modalités et vitesses d'isomérisation varient beaucoup d'un composé à l'autre;

iii) L'étude des taux d'échanges des atomes d'hydrogène avant la rupture pour les dérivés deutériés laisse présager des mécanismes de fragmentation différents, suivant la structure de la chaîne alkylée, phénomène qui avait été suggéré dans un mémoire précédent [5].

**Butanal et pentanal protonés.** - Les aldéhydes protonés linéaires à trois, quatre ou cinq atomes de carbone ne peuvent réagir que par transferts 1,2 d'ions hydrure concertés ou non.

En effet, les transferts d'ions hydrure 1,3 ou 1,4 exigent des énergies d'activation [12] [13] élevées incompatibles pour ces composés, avec les potentiels d'apparition mesurés (Tabl. 1).

Le passage par un carbocation en position  $\alpha$  de l'atome de carbone portant l'hétéroatome est possible pour le propanal, douteux pour le butanal et difficile pour le pentanal (Schémas 3 et 4).

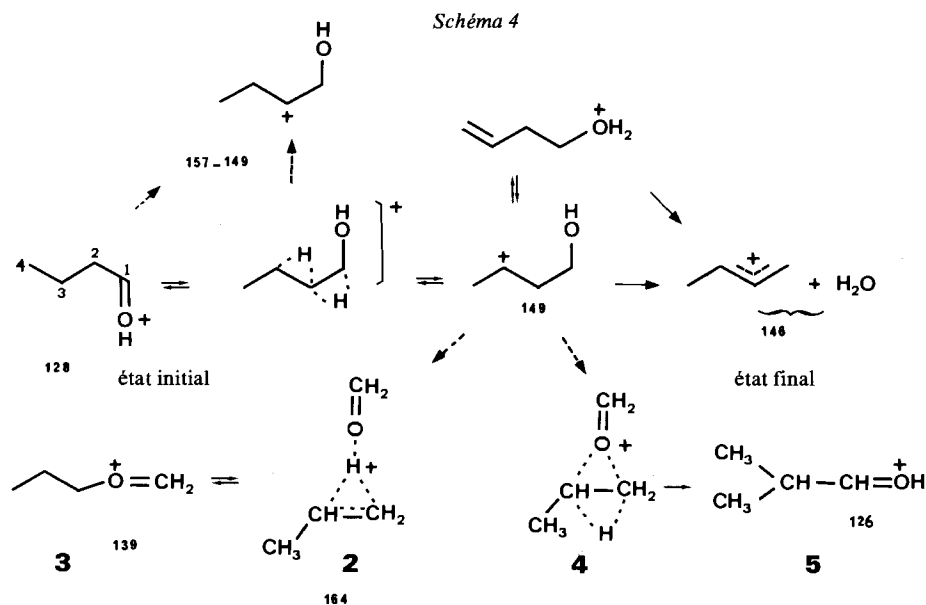
Tableau 3. Pourcentage d'élimination du deutérium dans les aldéhydes protonés marqués en diverses positions

[A] <sup>+</sup>	[A <sup>+</sup> - HDO] · 10 <sup>2a)</sup>		
	[A <sup>+</sup> - H <sub>2</sub> O] + [A <sup>+</sup> - HDO]		
	0-d	1-d <sub>1</sub>	2,2-d <sub>2</sub>
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=OH <sup>+</sup>	28	14	28
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH=OH <sup>+</sup>	33	7	11
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH=OH <sup>+</sup>	34	< 2%	< 2%
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH=OH <sup>+</sup>	71	4	< 2%
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CH=OH <sup>+</sup>	74	-	< 2%
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CH=OH <sup>+</sup>	4	5	-

<sup>a)</sup> Déterminés en E.I. sur les pics métastables.

Dans ces deux derniers composés, la valeur des potentiels d'apparition indique que la formation d'un tel ion supposerait le passage direct et exclusif de l'ion initial à la forme la plus stable (Tabl. 1, forme **b**) du carbocation en position  $\alpha$  sans énergie d'activation retour.

C'est pourquoi des *transferts* concertés 1,2 d'ions hydrure conduisant aux carbocations en  $\beta$  ou  $\gamma$  du carbone portant l'hétéroatome semblent correspondre de beaucoup plus près aux données expérimentales (Schéma 4).



Les valeurs numériques correspondent aux  $\Delta H_f^\ddagger$  exprimés en kcal · mol<sup>-1</sup>

Tableau 4. Pourcentage d'élimination de deutérium pour des ions  $[C_4H_9O]^+$  marqués et isomères

	$\frac{[A^+ - HDO] \cdot 10^{2a})}{[A^+ - H_2O] + [A^+ - HDO]}$
$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{+}{C}H=OD$	11
$CH_3-CH_2-\overset{+}{C}H-CH_2-OD^b)$	8
$CH_3-\overset{+}{C}H-CH_2-CH_2-OD^b)$	15
$\overset{+}{C}H_2-CH_2-CH_2-CH_2-OD^b)$	11
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-\overset{+}{O}D_2$	8
$CH_3-CH=CH-CH_2-\overset{+}{O}D_2$	9

a) Déterminés par ionisation chimique dans un mélange ( $CD_4 + D_2O$ ); les rapports sont déterminés sur les intensités des pics.  
b) Obtenus par ouverture des éthers cycliques correspondants [14].

Dans le butanal protoné - comme dans le propanal - l'état final est élevé et proche du potentiel d'apparition: les transferts 1,2 seront réversibles et entraîneront la permutation des atomes d'hydrogène de la chaîne avant la rupture (*Schéma 4*).

Le *Tableau 3* montre en effet que ces échanges d'atomes d'hydrogène portés par C(1) et C(2), importants pour le propanal protoné demeurent appréciables pour le butanal et sont pratiquement inexistantes pour les autres aldéhydes.

*L'échange avant le départ de l'atome d'hydrogène 'protonant' s'effectue pour le butanal et les carbocations hydroxylés isomères par l'intermédiaire d'une forme alcool éthylénique protonée.*

Le *Tableau 4* indique que dans le butène-3-ol-1 protoné les atomes d'hydrogène portés par l'hétéroatome s'échangent avant la rupture. Les pics métastables étant trop peu intenses, le taux d'échange observé a été comparé à celui existant dans divers ions isomères sur les pics eux-mêmes.

La similitude de ces taux d'échange pour les différents isomères confirme le mécanisme d'échange proposé.

Cette isomérisation est d'autant plus plausible que les autres mécanismes de transposition ne peuvent expliquer les échanges observés: i) Le processus décrit pour le propanal [3] est énergétiquement défavorable dans le cas présent: l'ion intermédiaire **2** se situe plus d'une dizaine de kcal  $\cdot$  mol<sup>-1</sup> au-dessus de l'état de transition (*Schéma 4*); les potentiels d'apparition (PA) des ions métastables  $[MD-H_2O]^+$  et  $[MD-DHO]^+$  mesurés sur le butanal deutérié sur l'atome d'oxygène sont pratiquement identiques ( $\Delta PA \approx 0,1$  eV): l'ion intermédiaire **2** de  $\Delta H_f^\circ$  plus élevé ne constitue donc pas une étape de la réaction d'échange;

ii) l'intermédiaire **2** conduirait facilement à l'ion oxonium **3** [4]; le spectre de cet ion (**3**, *Tabl. 5*) présente un pic métastable intense correspondant à la rupture  $[A]^+ \rightarrow [A-CH_2O]^+$ . Or ce pic est très faible dans le butanal protoné;

iii) l'isomérisation en isobutanal protoné **5** par l'intermédiaire de l'ion **4** ne saurait expliquer le phénomène étudié puisque l'échange, avant le départ de l'atome

Tableau 5. Intensités d'ions métastables des composés de formules  $[C_4H_9O]^+$  et  $[C_5H_{11}O]^+$ 

	$m/z = 45^a)^b)$	$m/z = 59$	$[A - CH_2O]^+$	$[A - H_2O]$
$CH_3-(CH_2)_2-\overset{+}{C}H=OH$	1	-	-	99
$(CH_3)_2CH-\overset{+}{C}H=OH$	3	-	8	89
$CH_3-CH_2-C(CH_3)=\overset{+}{O}H$	4	-	8	88
$CH_3-(CH_2)_2-\overset{+}{O}=CH_2$	-	-	22	78
$CH_3-(CH_2)_3-\overset{+}{C}H=OH$	1	-	-	99
$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-\overset{+}{C}H=OH$	30	-	-	70
$(CH_3)_3C-\overset{+}{C}H=OH$	13	-	-	87
$CH_3-(CH_2)_2-C(CH_3)=\overset{+}{O}H$	65	-	-	35
$(CH_3)_2CH-C(CH_3)=\overset{+}{O}H$	10	-	-	90
$(CH_3CH_2)_2\overset{+}{C}=OH$	50	-	-	50
$CH_3(CH_2)_3-\overset{+}{O}=CH_2$	5	-	88	7
$(CH_3)_2CH-\overset{+}{O}=CH-CH_3$	3	3	-	94

a) Pourcentage par rapport à la somme des pics métastables.

b)  $[A^+ - C_2H_4]$  dans les composés à 4 atomes de carbone  $[A^+ - C_3H_6]$  dans les composés à 5 atomes de carbone.

d'hydrogène protonant, est de l'ordre de 5% seulement pour l'isopropanal (Tabl. 3).

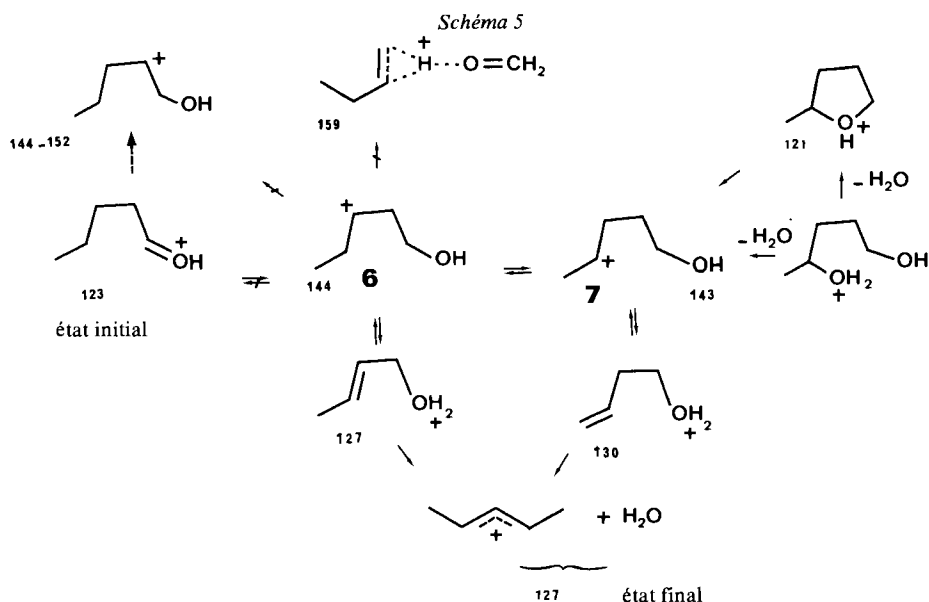
Pour le pentanal protoné (Schéma 5) le  $\Delta H_f^\circ$  de l'état final est beaucoup plus bas que celui de l'état de transition: le passage aux carbocations en  $\beta$  ou  $\gamma$  de l'atome de carbone portant l'hétéroatome (6 et 7) par transfert d'ion hydruure n'est pas réversible. C'est ce que montre l'absence de participation ou d'échange des atomes d'hydrogène portés par C(1) et C(2).

L'échange de l'atome d'hydrogène protonant avant son départ s'effectue par l'intermédiaire d'un alcool éthylénique protoné. Le spectre par ionisation chimique (effectué dans un mélange  $CD_4$  et  $D_2O$ ) du pentène-4-ol-1 protoné montre bien l'échange des atomes d'hydrogène portés par l'atome d'oxygène avant la perte d'eau.

L'étude de la fragmentation [14] du carbocation en position  $\gamma$  (obtenu par I.C. à partir du méthyl-1-tétrahydrofuranne ou du pentanediol-1,4) isomère du pentanal protoné confirme les résultats obtenus pour ce dernier composé (Schéma 5):

- le taux d'échange de l'atome d'hydrogène protonant est le même;
- seuls les atomes d'hydrogène portés par C(3), C(4) et C(5) participent à la fragmentation: il n'y a pas d'isomérisation en aldéhyde protoné;
- l'échange de l'atome d'hydrogène protonant avant son départ s'effectue avec les atomes d'hydrogène du bout de chaîne.





Les valeurs numériques correspondent aux  $\Delta H_f^\circ$  exprimés en kcal · mol<sup>-1</sup>

De plus les spectres des dérivés marqués 1, 1-d<sub>2</sub> et 1, 1, 4-d<sub>3</sub> du pentane-diol-1, 4 montrent que l'atome d'hydrogène porté par C(4) est partiellement éliminé: le carbocation **6** peut s'isomériser en carbocation **7** dont le  $\Delta H_f^\circ$  est très voisin (Schéma 5).

Le Schéma 5 présente les possibilités d'isomérisation du pentanal protoné et des carbocations hydroxylés correspondants. Dans ce schéma l'isomérisation en cétone ou en aldéhyde ramifiés protonés a été exclue.

En effet dans le spectre d'ions métastables du pentanal, l'intensité du pic correspondant à la transition  $[A]^+ \rightarrow [A - C_3H_6]^+$  ne représente que 1% du total des intensités. Par contre dans les spectres de tous les autres isomères aldéhydiques ou cétoniques, l'intensité de ce pic se situe entre 10 et 60% (Tabl. 5).

La comparaison du schéma réactionnel (Schéma 5) avec le potentiel d'apparition de l'ion  $[A - H_2O]^+$  (Tabl. 1) amène à constater que le  $\Delta H_f^\circ$  de l'état de transition déterminé expérimentalement se situe 3 kcal · mol<sup>-1</sup> en dessous du  $\Delta H_f^\circ$  des carbocations hydroxylés susceptibles de se former.

Si ce chiffre demeure dans les limites d'erreurs expérimentales, un processus quasi concerté ne peut être exclu. Dans ce cas l'état de transition se situerait peu en dessous des  $\Delta H_f^\circ$  des carbocations en  $\beta$  ou  $\gamma$  de l'atome de carbone portant l'hétéro-atome et serait proche de telles structures.

**Aldéhydes linéaires à longue chaîne protonés.** - Le comportement des aldéhydes linéaires à longue chaîne est très différent. Ainsi le taux d'échange de l'hydrogène protonant passe brutalement de 34% pour le valéraldéhyde à 71% pour l'hexanal (Tabl. 3).

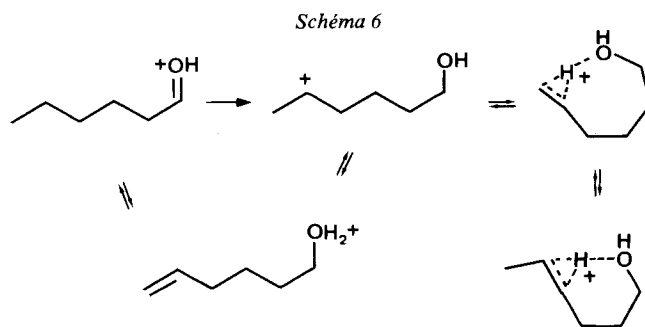


Tableau 6. Pourcentage d'élimination de deutérium dans les composés marqués du méthyl-4-butanal protoné

[A] <sup>+</sup>	$\frac{[A^+ - \text{HDO}] \cdot 10^{2a})}{[A^+ - \text{H}_2\text{O}] + [A^+ - \text{HDO}]}$
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{C}}\text{H}=\text{OD}$	33
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{C}}\text{H}=\text{OH}$	0
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CD}_2-\overset{+}{\text{C}}\text{H}=\text{OH}$	0
$(\text{CH}_3)_2\text{CD}-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{C}}\text{H}=\text{OH}$	3
$(\text{CD}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{C}}\text{H}=\text{OH}$	97

a) Déterminés en E.I. sur les pics métastables.

Ce taux élevé est dû à la *facilité des transferts d'ions hydrure à longue distance* (transferts 1, 5, 1, 6, etc.) et aux possibilités de stabilisation interne et d'isomérisation [5] des carbocations ainsi formés (Schéma 6).

Corrélativement le spectre I.C. (dans un mélange  $\text{CD}_4 + \text{D}_2\text{O}$ ) de l'hexène-5-ol-1 protoné présente des pics  $[\text{MD} - \text{D}_2\text{O}]^+$  (36%)  $[\text{MD} - \text{HDO}]^+$  (34%) et  $[\text{MD} - \text{H}_2\text{O}]^+$  (30%).

La forte intensité du pic  $[\text{MD} - \text{H}_2\text{O}]^+$  contraste avec le comportement des alcools éthyléniques à 4 et 5 atomes de carbone (Tabl. 4) et témoigne de la rapidité des échanges des atomes d'hydrogène portés par l'atome d'oxygène.

**Aldéhydes protonés ramifiés.** - La présence d'une ramification sur la chaîne de l'aldéhyde change fondamentalement le profil réactionnel de la fragmentation et multiplie souvent les voies d'isomérisation.

Les composés marqués (Tabl. 6) indiquent que pour le méthyl-3-butanal protoné, pratiquement *les seuls atomes d'hydrogène portés par les groupes méthyle sont échangés et éliminés lors de la perte d'eau*.

Le profil réactionnel représenté dans la Figure 3 est en accord avec ces résultats.

Les  $\Delta H_f^\circ$  des carbocations en  $\alpha$  et  $\gamma$  de l'atome de carbone portant l'hétéroatome sont bien supérieurs au  $\Delta H_f^\circ$  de l'état de transition: ces ions ne sont pas impliqués dans la réaction.

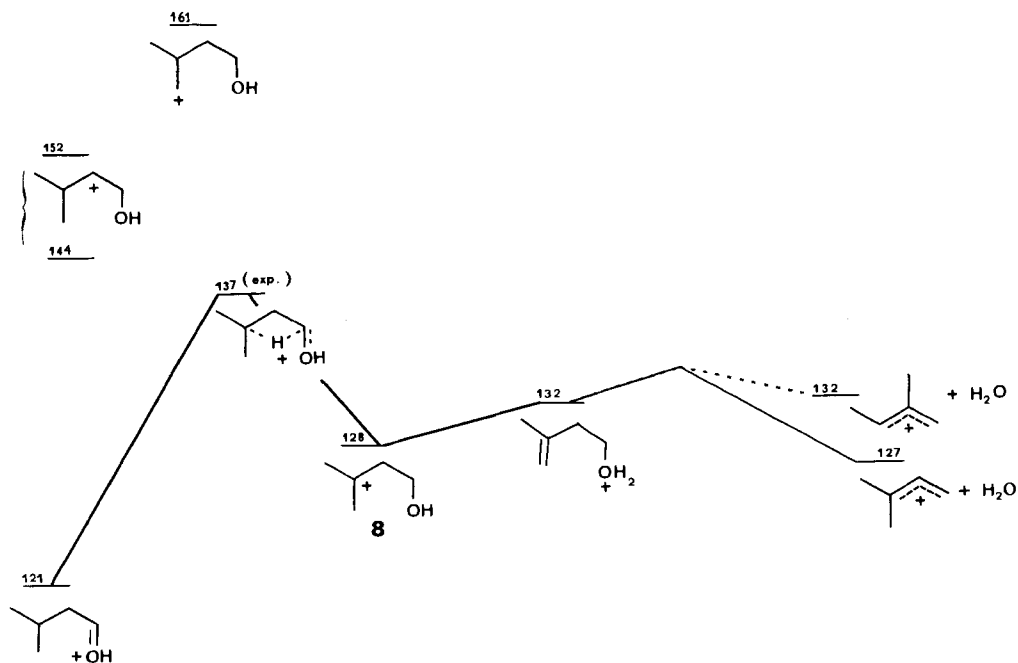


Figure 3. Profil réactionnel du méthyl-3-butyraldéhyde. Les chiffres correspondent aux  $\Delta H_f^\ddagger$  exprimés en  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Par contre - du fait de la ramification - le carbocation en  $\beta$  (**8**) est très stable; son  $\Delta H_f^\ddagger$  se situe  $8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  en dessous de celui de l'état de transition déterminé expérimentalement (Fig. 3).

Cette valeur est compatible avec un transfert 1,3 d'ion hydrure à partir de l'aldéhyde protoné initial; il est en effet connu que de tels transferts supposent une énergie d'activation d'au moins  $6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  [12] [13].

L'élimination ou l'échange des atomes d'hydrogène portés par les groupes méthyle découlent donc de la formation aisée d'un carbocation tertiaire.

Pour les mêmes raisons, dans l'isobutanal protoné le Tableau 3 montre que ce sont les atomes d'hydrogène portés par les groupes méthyle qui sont éliminés.

Ce mécanisme direct peut être en compétition avec l'isomérisation proposée par Williams & Bowen [4] de l'isobutanal protoné en butanone-2 protonée.

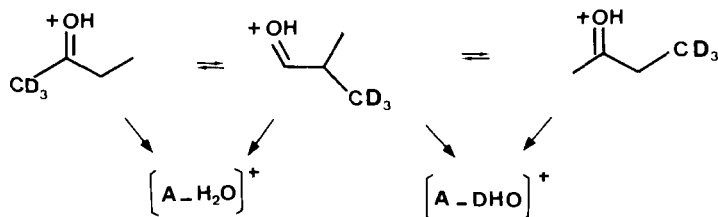
C'est pourquoi le comportement des dérivés marqués de diverses cétones protonées a été étudié.

**Les cétones protonées et la 'transposition pinacolique'.** - Les pics métastables montrent qu'à basse énergie, la butanone-2 protonée, bideutériée en position *a* sur C(3) ne conduit qu'à l'élimination de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Par contre le spectre du composé trideutérié en position *a* sur C(1) montre une élimination de 40% de HDO et de 60% de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ce résultat est en accord avec une transposition de type pinacolique (Schéma 7) et avec le profil réactionnel (Fig. 4).

Schéma 7



Le comportement de la pentanone-2 (9) est très voisin: les atomes d'hydrogène portés par C(3) ne sont ni éliminés, ni échangés; par contre, les atomes d'hydrogène liés à C(1) participent pour 30% à l'élimination d'eau (Tabl. 7). Ces résultats supposent une transposition en méthyl-2-butanal protoné (10) avant la perte d'eau.

L'existence d'une transposition de type pinacolique (Schéma 8) est confirmée par la similitude des  $\Delta H_i^\ddagger$  des états de transition lors de la perte d'eau mesurés sur la pentanone-2 (9), la pentanone-3 (11) et le méthyl-2-butanal (10) protonés (Tabl. 1).

La présence d'un pic  $m/z=45$  correspondant à la fragmentation  $[\text{A}]^+ \rightarrow [\text{A-C}_3\text{H}_6]^+$  sur les spectres de pics métastables des composés  $[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}]^+$  montre que cette transposition est réversible.

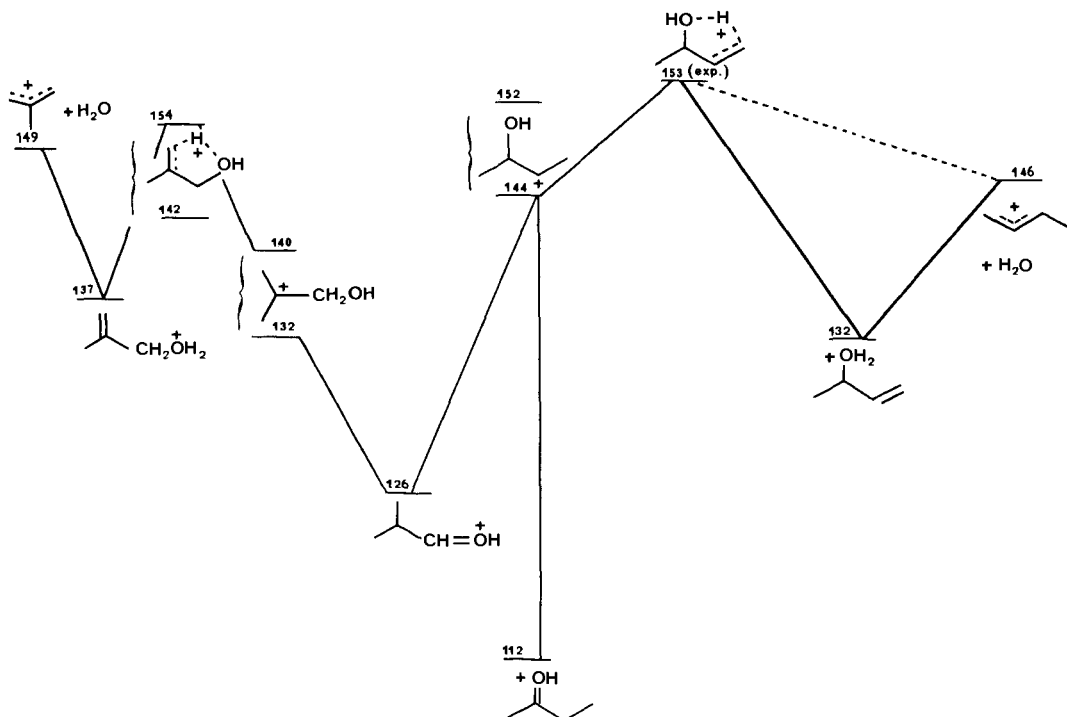


Figure 4. Profil réactionnel de l'isopropanol et de la butanone-2. Les chiffres correspondent aux  $\Delta H_i^\ddagger$  exprimés en kcal·mol<sup>-1</sup>.

Schéma 8

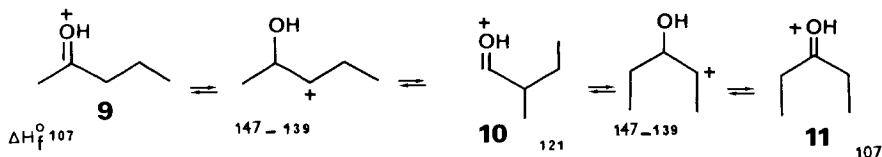
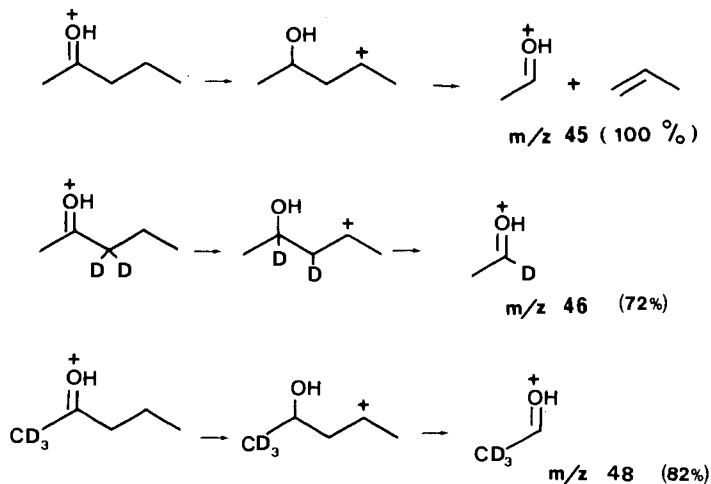


Schéma 9



Les chiffres correspondent aux  $\Delta H_f^\circ$  exprimés en kcal · mol<sup>-1</sup>.

L'ion  $[A-C_3H_6]^+$ ,  $m/z=45$ , est formé dans la pentanone-2 protonée par un double transfert 1,2 d'ions hydrure, suivi d'une élimination de propylène.

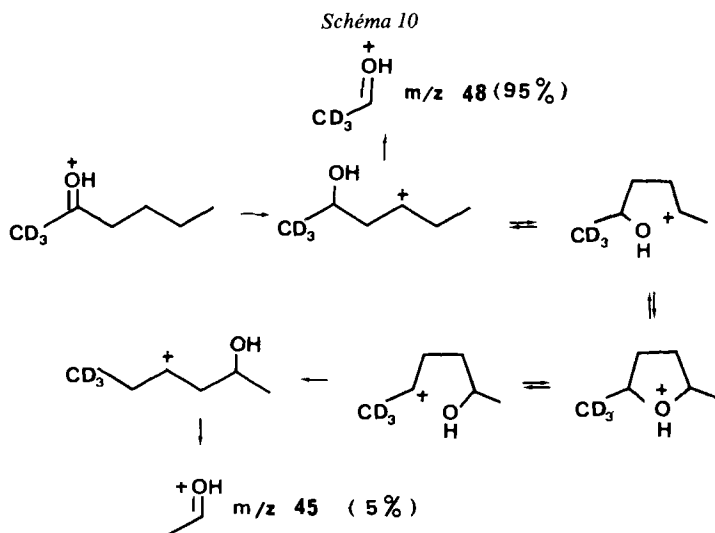
Les composés marqués démontrent le mécanisme représenté dans le Schéma 9.

La formation d'un ion  $m/z=45$  dans la pentanone-3 et le méthyl-2-butanal protonés supposent la transposition de ces ions en ions pentanone-2 protonée (Schéma 8).

**Cétones protonées et éthers cycliques protonés.** - Il a été montré, en ionisation chimique, que l'ouverture des éthers cycliques protonés conduisait à des carbocations hydroxylés [14]. Inversement les carbocations hydroxylés issus des cétones protonées sont susceptibles de s'isomériser en éthers protonés. De tels ions ne peuvent être mis en évidence dans les aldéhydes protonés: leur ouverture conduirait à l'ion de départ [14].

La formation d'éthers tétrahydropyranniques ou tétrahydrofuranniques protonés sont des processus thermodynamiquement favorisés pour les cétones à longue chaîne.

Un tel intermédiaire devrait conduire pour l'hexanone-2 trideutériée en position 1 aux pics  $m/z=45$  et  $m/z=48$  (Schéma 10). Le spectre des pics métastables indique que ce dernier est nettement dominant ( $\approx 95\%$ ): le taux de transposition est faible.



La même observation peut être faite sur le mécanisme de la perte d'eau: il a été montré précédemment que les atomes d'hydrogène en position  $\alpha$  portés par C(2) ne sont ni échangés, ni éliminés dans le pentanal, l'hexanal ou l'heptanal (Tabl. 3). Il en est de même des atomes d'hydrogène en position  $\alpha$  portés par C(3) pour la butanone-2 et la pentanone-2 (Tabl. 7).

Par contre, pour l'hexanone-2 la formation d'un éther cyclique et son ouverture conduisent à placer en positions 4 et 5 les atomes d'hydrogène initialement en position 3. Ces atomes d'hydrogène sont alors partiellement éliminés (Tabl. 7) mais le taux d'élimination - et donc le taux de transposition - reste faible.

En conclusion, l'ensemble des résultats conduit à n'utiliser les profils réactionnels qu'avec une certaine prudence.

Tableau 7. Pourcentage d'élimination du deutérium dans les méthyl-cétones protonées marquées

[A] <sup>+</sup>	$\frac{[\text{A}^+ - \text{HDO}] \cdot 10^{2a})}{[\text{A}^+ - \text{HDO}] + [\text{A}^+ - \text{H}_2\text{O}]}$		
	1,1,1-d <sub>3</sub>	3,3-d <sub>2</sub>	1,1,1,3,3-d <sub>5</sub>
$\text{CH}_3-\overset{\text{I}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-\overset{\text{3}}{\text{CH}_2}-\text{CH}_3$	39	<i>e</i>	43
$\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	30	<i>e</i>	30
$\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	10	10	18
$\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	6	-	15

<sup>a)</sup> Mesuré sur les pics métastables.

La mesure des potentiels d'apparition entraîne l'élimination de mécanismes ou de processus qui semblaient *a priori* plausibles.

Certes dans les réactions lentes ayant un état final élevé, le profil réactionnel permet de prévoir l'ensemble des intermédiaires thermodynamiquement possibles et de suggérer les échanges d'hydrogène et les transpositions susceptibles d'avoir lieu avant son départ. Mais dès lors que tout ou partie du processus est rapide, voire quasi concerté, seule l'étude des composés marqués et des ions intermédiaires plausibles permet de préciser l'influence des facteurs cinétiques et le mode de fragmentation.

**Partie expérimentale.** - Les produits ont été préparés par les méthodes classiques. Les spectres d'impact électronique ont été mesurés à 120° sur un appareil *Atlas* CH 4 et les spectres d'ionisation chimique sur l'appareil *AEI* MS 9 de *GIF-sur-Yvette*.

Les potentiels d'apparition ont été déterminés par la méthode semi-logarithmique en prenant plusieurs références.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] *Th. Kuster & J. Seibl*, *Org. Mass. Spect.* *11*, 644 (1976).
- [2] *H. Fales, C. Fenselau & J. H. Duncan*, *Org. Mass Spect.* *11*, 669 (1976).
- [3] *R. D. Bowen, D. H. Williams, G. Hvistendahl & J. R. Kalman*, *Org. Mass Spect.* *13*, 721 (1978).
- [4] *R. D. Bowen & D. H. Williams*, *J. Amer. chem. Soc.* *100*, 7454 (1978).
- [5] *H. E. Audier, A. Milliet, C. Perret & P. Varenne*, *Org. Mass Spect.* *14*, 132 (1979).
- [6] *R. D. Bowen & D. H. Williams*, *Int. J. Mass Spect. Ion. Physics* *29*, 47 (1979).
- [7] *H. M. Rosenstock, K. Draxl, B. W. Steiner & J. T. Herron*, *J. Physics Chemistry Reference Data* *6* (1977).
- [8] *L. Radom, J. A. Pople & P. von R. Schleyer*, *J. Amer. chem. Soc.* *94*, 5935 (1972).
- [9] *F. P. Lossing & J. C. Traeger*, *Int. J. Mass Spect. Ion Physics* *19*, 9 (1976).
- [10] *K. Levsen*, *Org. Mass Spect.* *10*, 55 (1975).
- [11] *F. P. Lossing*, *Canad. J. Chemistry* *50*, 3973 (1972).
- [12] *M. Saunders & J. J. Stofko*, *J. Amer. chem. Soc.* *95*, 252 (1973).
- [13] *P. C. Hariharan, L. Radom, J. A. Pople & P. R. Schleyer*, *J. Amer. chem. Soc.* *96*, 599 (1974).
- [14] *H. E. Audier, A. Milliet, C. Perret & P. Varenne*, *Org. Mass. Spect.* *14*, 129 (1979).