

DISSOCIATIONS INDUITES PAR COLLISIONS DE CATIONS-RADICAUX $[C_6H_5N]^+$.

A. MAQUESTIAU, Y. VAN HAVERBEKE, R. FLAMMANG et A. MENU.

*Service de Chimie Organique, Faculté des Sciences,
Université de l'Etat à Mons - Belgique.*

C. WENTRUP et H.-W. WINTER.

*Fachbereich Chemie der Philipps-Universität,
Lahnberge, D-3550 Marburg - R.F.A.*

(Received in France 13 February 1978; received in UK for publication 13 March 1978)

Par collisions inélastiques avec des molécules d'un gaz, une fraction de l'énergie translationnelle d'ions fortement accélérés est convertie en énergie interne. De nombreuses réactions de fragmentation sont induites dans ces conditions¹. La technique la plus fréquemment utilisée consiste à introduire le gaz en seconde région libre de champ d'un spectromètre de masse à géométrie inversée², l'identification des fragments étant réalisée par mesure de leur énergie cinétique (spectres CID). De telles réactions ions-molécules permettent l'approche structurale d'ions stables et il a été montré³ que ces réactions sont caractéristiques de la structure ionique car l'allure des spectres CID est peu sensible au mode d'obtention des ions et les fragmentations par rupture simple sont favorisées par rapport aux processus de réarrangement.

Nous décrivons dans cette communication quelques résultats préliminaires concernant l'étude de cations-radicaux $[C_6H_5N]^+$ présents dans les spectres de masse de bon nombre de composés organiques et pour lesquels les structures proposées sont en général inspirées de la structure des molécules neutres initiales⁴. Le schéma 1 rassemble les six structures " initiales " examinées. Si les ions *a*, *b* et *c* peuvent être générés par ionisation directe respectivement du 1-cyano-2-pentène-4-yne (1), du 1-cyanocyclopentadiène (2) et du 2-éthynylpyrrole (3)⁵, par contre les ions *d*, *e* et *f* sont formés par fragmentation unimoléculaire (perte d'azote) des ions moléculaires du phénylazide (4), du benzotriazole (5) et du 4-pyridyldiazométhane (6). En effet, les analogues neutres de *d*, *e* et *f* n'ont pas une durée de vie suffisante pour permettre leur isolement⁶.

Les spectres CID des ions $[C_6H_5N]^+$ issus des précurseurs (1) à (6) sont donnés dans le tableau 1. Ces spectres sont dans l'ensemble relativement semblables : en effet, la plupart des transitions sont communes à tous les composés. Certaines différences caractéristiques se retrouvent néanmoins principalement au niveau des fragments *m/e* 89, 78, 77, 51 et 28. Ainsi l'ion moléculaire du 1-cyano-2-pentène-4-yne (1) se distingue des autres isomères par une déshydrogénation intense (*m/e* 89 = 10,5 %), tandis que les composés cycliques à

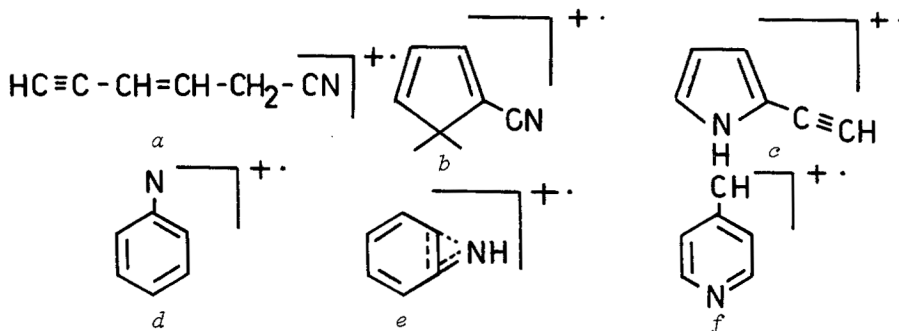


Schéma 1.

cinq chaînons (2) et (3) se différencient par la présence d'un fragment m/e 77 pour (2) et m/e 78 pour (3). De plus, le massif 28/26 généralement faible et mal résolu montre un pic m/e 28 de forte intensité uniquement dans le cas de l'ion moléculaire de (3).

Le spectre CID de l'ion $[M-N_2]^+$ du phénylazide (4) est quasi identique à celui du composé (2) $[M^+]$, mais en diffère néanmoins par un pic m/e 77 deux fois plus intense et un pic m/e 39 inférieur au pic m/e 52. La distinction entre ions $[C_6H_5N]^+$ issus du phénylazide (4) et du benzotriazole (5) est par contre immédiate étant donnée l'absence des fragments m/e 77 et m/e 51 pour ce dernier composé. Finalement, le 4-pyridyldiazométhane (6) ionisé génère, par perte d'azote, une sixième structure $[C_6H_5N]^+$ stable dont le spectre CID assez semblable à celui du 2-éthynylpyrrole (3), s'en différencie par l'absence d'ion m/e 28 intense et bien résolu.

Bien que les données du tableau 1 suggèrent qu'une fraction des ions $[C_6H_5N]^+$ stables (durée de vie $> 10 \mu s$) conservent leur structure initiale, la similitude générale des spectres CID peut s'expliquer par un réarrangement intramoléculaire à faible énergie d'activation des espèces a à f en une structure commune. Si tel est le cas, on peut prévoir que les fragmentations unimoléculaires d'ions $[C_6H_5N]^+$ métastables (durée de vie de l'ordre de $5 \mu s$) seront peu sensibles à la nature du précurseur utilisé. En fait, tous les ions $[C_6H_5N]^+$ issus des composés (1) à (6) se fragmentent unimoléculairement par perte de H^+ (mal résolu du faisceau principal), HCN et C_4H_2 . La conversion d'énergie interne en énergie de translation mesurée pour l'élimination de HCN (T_{HCN}) oscille entre 22 et 34 meV, tandis que les rapports d'abondance d'ions métastables correspondant aux pertes de HCN et C_4H_2 ($m_{HCN}^*/m_{C_4H_2}^*$) sont compris entre 13 et 28. Ces valeurs sont donc en accord avec les propositions émises sur la base des spectres CID et permettent de conclure à une isomérisation des ions $[C_6H_5N]^+$ métastables en une structure commune ou en un même mélange de structures.

TABLEAU 1. Spectres CID des ions $[C_6H_5N]^+$. a

m/e	[90] ^b	89	78	77	76	74	[64] ^b	63	52	51	50	[41] ^b	39	38	37	28/26 ^c
1-cyano-2-pentène-4-yne (1) M	21	10,5	-	0,7	1,5	1	91	32	8	9	7,5	8	11	9,5	5	1
1-cyanocyclopentadiène (2) M	47	2	-	0,8	2,5	2	125	43	8	8	7	8	11,5	9	6	1
2-éthynylpyrrole (3) M	34	1	2	-	1	1	50	46	9	7	5	7	8	6	4	4/1 ^d
Phénylazide (4) $[M-N_2]^+$	27	2	-	1,5	2	2	170	49	9	9	8	9	7	7	5	1
Benzotriazole (5) $[M-N_2]^+$	27	2	-	-	2	3	193	60	13	-	6	11	5	6	5	1
4-pyridyldiazo-méthane (6) $[M-N_2]^+$	16	1	1	-	1	1	84	52	6	8	7	5	8	9	5	1

^a Les spectres CID ont été relevés sur un spectromètre de masse à géométrie inversée Varian MAT 311 A modifié⁷, les conditions opératoires sont : 70 eV, 3 kV, pression dans la chambre collisionnelle (air) $\sim 10^{-4}$ Torr.

^b Les intensités des pics CID sont exprimées en % de la somme des intensités ; les intensités des ions m/e 90, m/e 64 et m/e 41 correspondant à des fragmentations unimoléculaires sont exprimées en % de la somme des intensités des pics CID.

^c Les ions m/e 28, 27 et 26 forment un massif généralement mal résolu, les données correspondent à l'intensité maximum de ce massif.

^d Dans le cas du 2-éthynylpyrrole, l'ion m/e 28 (4 %) est nettement plus intense que m/e 27 et m/e 26 (1 %).

En conclusion, il apparaît donc que seuls les spectres CID permettent de différencier les six structures $[C_6H_5N]^+$ générées au départ des précurseurs (1) à (6). Les résultats complets concernant l'étude d'autres précurseurs par les techniques MIKE et CID, marquages isotopiques et ionisation collisionnelle seront publiés prochainement.

REMERCIEMENTS.

A. MENU remercie l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture (I.R.S.I.A.) pour l'octroi d'une bourse de spécialisation et C. WENTRUP remercie le Deutsche Forschungsgemeinschaft et le Fonds der Chemischen Industrie pour leur support financier.

REFERENCES.

1. Pour une revue récente, voir K. LEVSEN et H. SCHWARZ, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15, 509 (1976).
2. J.H. BEYNON, R.G. COOKS, J.W. AMY, W.E. BAITINGER et T.Y. RIDLEY, *Anal. Chem.*, 45, 1023 A (1973) ; T. WACHS, P.F. BENTE III et F.W. McLAFFERTY, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 9, 333 (1972) ; J.H. McREYNOLDS et M. ANBAR, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 24(1), 37 (1977) ; K.H. MAURER, C. BRUNEE, G. KAPPUS, H. HABFAST, U. SCHRODER et P. SCHULZE, *American Society for Mass Spectrometry*, 19^{ème} Conférence annuelle, Atlanta, Géorgie (1971).
3. F.W. McLAFFERTY, R. KORNFELD, F.W. HADDON, K. LEVSEN, I. SAKAI, P.F. BENTE III, S.-C. TSAI et H.D.R. SCHUDDMAGE, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 3886 (1973) ; F.W. McLAFFERTY, P.F. BENTE III, R. KORNFELD, S.-C. TSAI et I. HOWE, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 2120 (1973).
4. Voir par exemple :
 R. LAWRENCE et E.S. WRIGHT, *Org. Mass Spectrom.*, 3, 367 (1970) ; M. OHASHI, K. TSUJIMOTO, A. YOSHINO, T. YONEZANA, *Org. Mass Spectrom.*, 4, 203 (1970) ;
 R.A. KHMEL'NITSKII, A.N. KOST, K. KONDAL REDDI et V.I. VYSOTSKII, *Zhur. Org. Khim.*, 5(7), 1153 (1969) ; S.-O. LAWESSON, G. SCHROLL, J.H. BOWIE et R.G. COOKS, *Tetrahedron*, 24, 1875 (1968) ;
 H. OGURA, S. SUGIMOTO et T. ITOH, *Org. Mass Spectrom.*, 3, 1341 (1970) ;
 B.J. MILLARD et A.F. TEMPLE, *Org. Mass Spectrom.*, 1, 285 (1968) ;
 A. CROISY, P. JACQUIGNON, R. WEBER et M. RENSON, *Org. Mass Spectrom.*, 6, 1321 (1972) ;
 K.T. POTTS et U.P. SINGH, *Org. Mass Spectrom.*, 3, 433 (1970) ;
 K.T. POTTS, E. BRUGEL et U.P. SINGH, *Org. Mass Spectrom.*, 5, 1 (1971) ;
 A. MAQUESTIAU, Y. VAN HAVERBEKE, R. FLAMMANG, M.C. PARDO et J. ELGUERO, *Org. Mass Spectrom.*, 7, 1267 (1973).
5. Le 2-éthynylpyrrole a été préparé par thermolyse éclair du 3-méthyl-4(-2-pyrrolylméthylidène)isoxazol-5-one ; Cf. C. WENTRUP, *Chimia*, 31, 258 (1977).
6. W.D. CROW et C. WENTRUP, *Tetrahedron Letters*, 4379 (1967) ; *ibid.*, 6149 (1968) ; W.D. CROW, M.N. PADDON-ROW et D.S. SUTHERLAND, *Tetrahedron Letters*, 2239 (1972) ; C. THETAZ et C. WENTRUP, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 1258 (1976).
7. A. MAQUESTIAU, Y. VAN HAVERBEKE, C. DE MEYER, R. FLAMMANG et J. PERLAUX, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 85, 69 (1976).