

MECANISMES D'ISOMERISATION DE L'ION $C_6H_5COC_3H_7^+$ EN PHASE GAZEUSE

H. E. AUDIER, G. BOUCHOUX et C. MOUSTAPHA
Laboratoire de Synthèse Organique,
Ecole Polytechnique 91128 Palaiseau . France

J. P. DENHEZ
Laboratoire de Spectrochimie Moléculaire
Université Pierre et Marie Curie
8, rue Cuvier 75230 Paris Cedex 5 . France

Abstract : Isomerisation reactions of 1-phenyl 1-butanone $^{\bar{1}+}$ (1) and five other $C_{10}H_{12}O^+$ ions are demonstrated to proceed via a single intermediate (a); the H_2O elimination occurs from the tetralol structure (3) .

Les fragmentations d'un ion moléculaire de durée de vie supérieure à 10^{-6} s sont souvent caractérisées par des mécanismes complexes mettant en jeu des réactions d'isomérisation . Le spectre de décomposition de ces ions métastables peut être obtenu, en spectrométrie de masse organique, par la technique MIKE [1] .

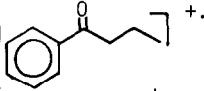
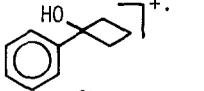
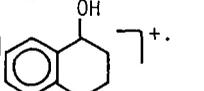
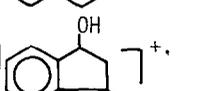
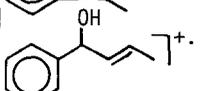
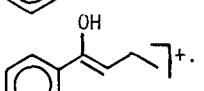
L'ion métastable phényl-1 butanone-1 1 élimine de façon compétitive C_2H_4 et H_2O . La première fragmentation qui conduit à l'ion A ($m/z = 120$) a pour explication le mécanisme de type "McLafferty" . La seconde réaction d'élimination (ion B, $m/z = 130$) ne peut s'effectuer directement à partir de 1, elle nécessite une isomérisation préalable de l'ion moléculaire .

Afin de préciser le mécanisme de cette isomérisation, les fragmentations des ions isomères 2-6 ont été étudiées (Tableau 1) .

D'après les résultats présentés sur le Tableau 1, il apparaît que :

- (i) les spectres de 1 et 2 sont identiques, l'isomérisation $1 \rightleftharpoons 2$ précède donc chacune des cinq fragmentations observées .
- (ii) le spectre du composé 3 est proche des deux précédents ; l'élimination d'une molécule d'eau est la fragmentation dominante, toutefois la valeur de T correspondant est légèrement inférieure à celle qui est calculée pour 1 et 2 .
- (iii) les ions 4, 5 et 6 ont un comportement très voisin, en ce qui concerne l'élimination d'une molécule d'eau le pic composite possède même profil pour 4 et 5 .

Tableau 1 . Intensités relatives (%) des pics des spectres "MIKE" et énergie cinétique T (meV) de séparation des fragments .

	m/z de l'ion fragment					m/z = 130	m/z = 120
	147	133	130	120	105	$T_{0,5}^{(a)}$	$T_{0,5}^{(a)}$
 <u>1</u>	25	1	11	59	4	368	22
 <u>2</u>	29	1	15	51	3,5	372	22
 <u>3</u>	23,5	1	46,5	27	2	326	22
 <u>4</u>	83	4	5	4,5	3,5	(c)	23
 <u>5</u>	73	9	2,5	6,5	9	(c)	24
 <u>6</u>	77	6,5	2	9	5,5	(c)	26

(a) T(meV) corrigé et calculé à partir des largeurs de pics mesurées à m₁-hauteur

(b) 6 est engendré par fragmentation de la phényl-1 éthyl-2 hexanone-1

(c) pic composite

(iv) pour les six ions étudiés, l'énergie cinétique T de séparation des fragments C₂H₄ et [M-C₂H₄]⁺ est identique .

Les spectres des composés 1, 2 et 3 deutériés permettent de préciser l'origine des hydrogènes transférés durant l'isomérisation et les fragmentations conduisant aux ions A et B (Tableau 2) . Le rapport isotopique r_i présenté sur la dernière colonne du Tableau 2 indique une nette diminution du nombre d'ions B pour 1c et 1d et suggère par conséquent l'intervention des hydrogènes des positions 4 et du noyau benzénique durant l'étape lente du processus 1 → B . L'ensemble de ces observations permet de proposer un schéma général des isomérisations précédant les éliminations de C₂H₄ et H₂O (schéma 1) .

L'élimination de C₂H₄ passe par un état intermédiaire commun à tous les dérivés : l'ion a qui est engendré directement à partir de 1 et de 2 . Le spectre du composé 2a montre que la réaction 1 → a n'est que partiellement réversible . Cette donnée est parfaitement compatible avec le travail de BEYNON et col. [2] proposant la coexistence d'un mécanisme

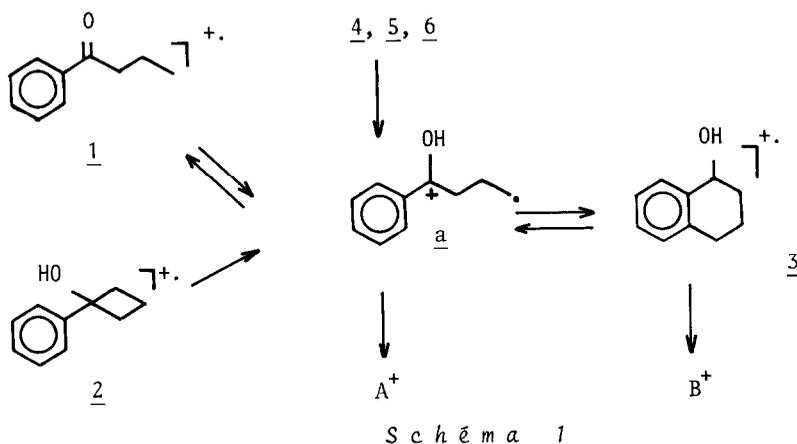


Tableau 2 . Intensités relatives des ions A et B .

	$[B]^+$			$[A]^+$			$r_i^{(a)}$
	M-H ₂ O	M-DHO	M-D ₂ O	M-C ₂ H ₄	M-C ₂ H ₃ D	M-C ₂ H ₂ D ₂	
<u>1</u>	100	-	-	100	-	-	1
<u>1a</u>	2,2 d ₂	> 98	< 2	> 98	< 2	-	1,12
<u>1b</u>	3,3 d ₂	> 98	< 2	-	< 2	> 98	1
<u>1c</u>	4,44 d ₃	-	< 5	> 95	< 2	> 98	0,44
<u>1d</u>	φ d ₅	> 95	< 5	-	100	-	0,54
<u>2a</u>	0 d ₁	24	76	-	62	38	0,90
<u>3a</u>	0 d ₁	22	78	-	72	28	0,90
<u>3b</u>	1 d ₁	100	-	-	100	-	1,24
<u>3c</u>	1,22 d ₃	100	-	-	100	-	1,29

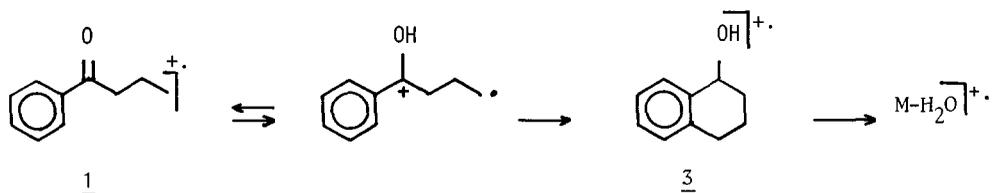
(a) r_i = rapport des intensités B/A divisé par sa valeur dans le composé non marqué .

concerté et d'un processus non concerté lors de la rupture de McLafferty .

L'isomérisation du tétralol 3 en ion a a été proposée par GROSS et DE ROOS [3] . Ces auteurs ont montré que la perte d'éthylène à partir de 3 s'effectuait à 70 eV selon deux mécanismes : une élimination de type rétro Diels Alder et une fragmentation de McLafferty après isomérisation en cétone 1 . Le mécanisme d'isomérisation de 4, 5 et 6 en 1 est en cours d'étude . Le réarrangement 4 \rightleftharpoons 5 est rapide (Tableau 1) . L'élimination d'eau procède d'un mécanisme libérant plus d'énergie cinétique à partir de 1 et 2 qu'à partir de 3 . Il a été montré par ailleurs [2] que 3 éliminait sélectivement un hydrogène de la position 4 lors de cette fragmentation . Les composés 1 deutériés indiquent l'élimination de deux hydrogènes de

la position 4 de la phényl-1 butanone .

De plus, le tétralol deutérié 3a élimine H₂O et DHO dans les mêmes proportions que 2a . L'isomérisation (1, 2, 3) répond donc au mécanisme du schéma 2 :



S c h é m a 2

L'énergie nécessaire à l'isomérisation a \rightleftharpoons 3 constitue l'étape lente de l'ensemble du processus . C'est ce que confirment les valeurs des rapports isotopiques . Il convient d'ajouter que les ions 1, 2 et 3 ne donnent pratiquement pas d'ion $m/z = 133$. L'isomérisation a \rightarrow 6 nécessite donc une énergie d'activation supérieure à l'étape lente des processus présentés sur le schéma 1 . Ceci indique que le transfert 1.3 d'hydrogène, vraisemblablement responsable du passage a \rightarrow 6, demande une énergie élevée . Ce rôle déterminant de la migration 1.3 d'hydrogène est corroboré par le fait que les homologues supérieurs de l'ion 2 : les phényl-1 cyclopentanol et phényl-1 cyclohexanol conduisent beaucoup plus aisément à l'ion $m/z = 133$.

Bibliographie et Notes

- 1 . Les spectres "MIKE" ont été enregistrés sur un appareil V.G. Micromass ZAB.2F .
- 2 . J. L. ELDER, J. M. BEYNON et R. G. COOKS, *Org. Mass Spectrom.*, 10, 273 (1975) .
- 3 . a) M. L. GROSS, E. CHIN, D. POKORNY et F. L. DE ROOS, *Org. Mass Spectrom.*, 12, 55 (1977) .
b) M. L. GROSS et F. DE ROOS, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 7128 (1976) .

(Received in France 6 April 1981)