

ELUCIDATION DE STRUCTURE ET COMPORTEMENT DE PRODUITS NATURELS SOUS IONISATION CHIMIQUE—II†

AMINOLYSE ET SUBSTITUTION NUCLEOPHILE PRODUITES—EN PHASE GAZEUSE AVEC L'AMMONIAC—SUR LA CINERUBINE A

L. DAVID et E. SCANZI

Laboratoire de chimie organique biologique, Université de Clermont, ERA 392 CNRS, BP n° 45, 63170 Aubiere,
France

D. FRAISSE

Centre de spectrométrie de masse, service central d'analyses, BP n° 22, 69390 Vernaison, France

et

J. C. BELOEIL et J. C. TABET*

Laboratoire de synthèse organique, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau, Cédex, France

(Received in France 30 January 1981)

Résumé—Les molécules polyfonctionnelles, comme la cinerubine A, réagissent (en phase gazeuse) avec l'ammoniac pour donner des réactions d'aminolyse. Seuls certains sites sont concernés par de telles réactions. Les ions moléculaires protonés ainsi formés, conduisent des ions fragments de forte abondance facilement détectés et utilisables pour l'obtention d'informations structurales. L'étude des décompositions unimoléculaires dans la première région libre de champ a permis de localiser les centres échangés. Les spectres Cl/ND₄⁺ mettent en évidence le nombre d'H mobiles sur les ions fragments et ainsi vérifier les structures ioniques.

Abstract—The structure of cinerubine A has been studied by chemical ionisation mass spectrometry. In the NH₃/Cl mode, this type of compound with polyfunctional sites undergoes an aminolysis reaction, i.e. hydroxyl and carbonyl groups are substituted by NH₃. The protonated molecular ions formed in the ion source fragment to give intense ions which provide useful structural information. Unimolecular fragmentations in the first field-free region permit determination of the reactive sites. Use of ND₃ as reagent gas provides information on the number of mobile H atoms and permits the assignment of structure for these ionic species.

En phase gazeuse l'ammoniac sous une pression de 1 Torr forme un plasma très réactif. Les ions NH₄⁺ conduisent à des réactions de protonation, mais ils subissent également des réactions d'aminolyse. Toutes ces réactions passent par le même intermédiaire: l'ion adduit [M + NH₄]⁺ (ou ses homologues supérieurs) qui n'est pas toujours détecté compte tenu par exemple des conditions de température. Les réactions d'aminolyse sont de différentes natures, selon les sites réactifs de la molécule. En particulier, l'ammoniac conduit aux réactions suivantes: (a) les alcools conduisent à des *substitutions nucléophiles* proches de la SN₂.² (b) Les composés aromatiques (-NO₂, -OH) réagissent selon une réaction de substitution électrophile.^{3,4} (c) Les cétones forment des bases de Schiff⁵⁻⁷ etc.

Et il n'est pas rare de remarquer quelques *analogies entre les réactions en phase gazeuse et celles qui le sont en solution*. D'autres méthodes spectrométriques comme la résonance cyclotronique des ions permettent de confirmer un tel comportement.^{8,9}

Afin de connaître dans quelle mesure, ces réactions peuvent être ou non spécifiques dans le cas de molécules polyfonctionnelles, nous avons étudié les réactions de l'ammoniac avec la molécule complexe de cinerubine A dont la structure a été montrée dans une précédente étude.¹⁰

† Voir partie I (article précédent).

‡ Cette zone est normalisée à 100% après correction de la présence d'isotopes naturels.

§ La notation des ions en général, reste la même que celle utilisée précédemment.¹⁰ Néanmoins il sera ajouté un *indice s* aux ions dérivant de [M_sH]⁺ (ou [M_sH]⁺ son isomère).

RESULTATS ET DISCUSSION

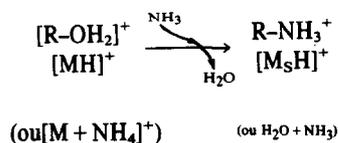
Le spectre IC/NH₄⁺ de la cinerubine A est très différent de celui obtenu à partir des conditions IC avec ¹⁰Bu⁺. En effet, un certain nombre de pics sont déplacés avec l'ammoniac d'une unité de masse atomique vers les bases masses et deviennent intenses (Fig. 1). Parmi ceux-ci il faut citer les ions: *M/Z* 827 (qui correspond à l'ion moléculaire), 410, 260, 242 et 130 (Fig. 1).

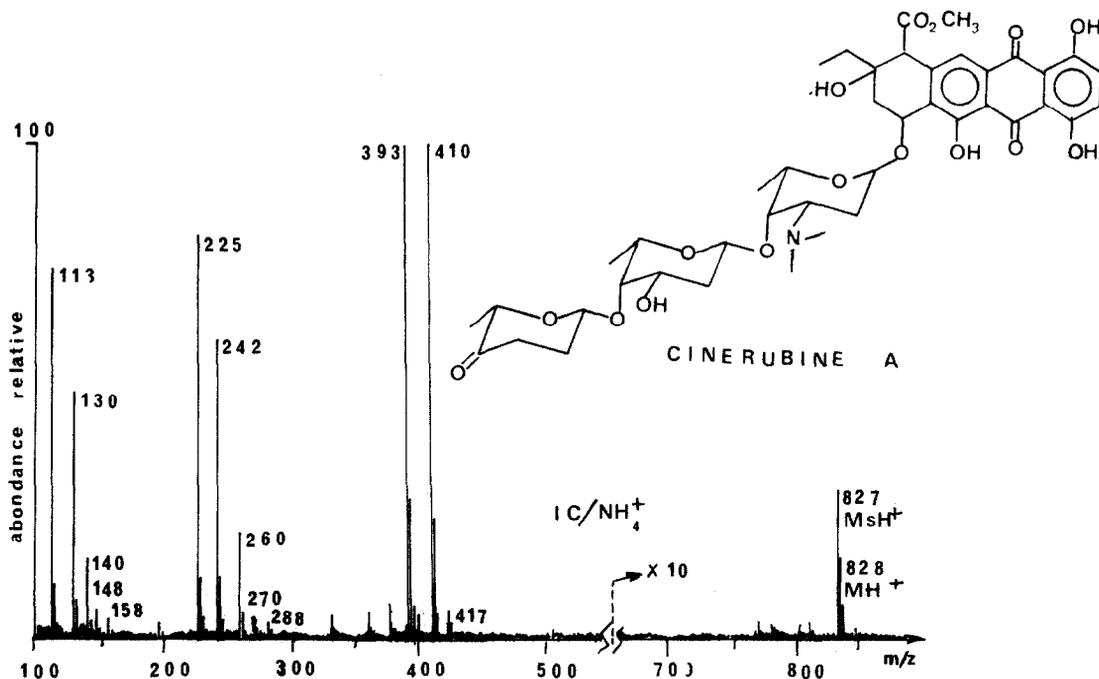
L'ion moléculaire protoné (MH⁺ *m/z* 828) est de faible abondance devant celle de l'ion *m/z* 827 (Fig. 1). Un tel ion peut être du aux réactions d'échanges de charges éventuelles. L'ionisation chimique obtenue avec ND₄⁺ déplace cette zone moléculaire à *m/z* 833 (26%)‡, 834 (50%)‡, 835 (14%)‡ et 836 (10%)‡.

Ce déplacement, en particulier à *m/z* 834, montre que l'ion *m/z* 827 possède sept atomes d'hydrogènes mobiles (dont le H protonant). Ce résultat est en contradiction avec la formation de l'ion M⁺. (par échange de charge) qui aurait dû être détecté à *m/z* 832. Par ailleurs, il est normal que l'ion *m/z* 828 (MH⁺) soit déplacé aussi à *m/z* 834 puisque cet ion possède (compte tenu de sa structure) 6 H mobiles.

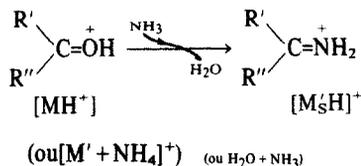
Ainsi l'ion *m/z* 827 possède un atome d'H mobile supplémentaire par rapport à l'ion *m/z* 828 (MH⁺). Un tel résultat ne peut être expliqué que par une réaction d'aminolyse. Deux éventualités sont à retenir:

(a) La réaction de substitution nucléophile (SN₂)§



Fig. 1. Spectre IC/NH₄⁺ de la cinérubine A.

(b) La formation de base de Schiff



Il n'est pas possible (compte tenu de la faible intensité des ions de la zone moléculaire) de connaître à l'aide du spectre "Linked Scan" B²/E (recherche de précurseur) de l'ion *m/z* 827, dans quelles mesures les ions MH⁺ (ou M'H⁺) et [M + NH₄]⁺ (ou [M' + NH₄]⁺) participent directement à la formation des ions [M_sH]⁺ et [M'_sH]⁺.

Décomposition des ions moléculaires protonés m/z 827 provenant de l'aminolyse et mise en évidence de deux centres réactifs avec l'ammoniac

Malgré la faible abondance des ions moléculaires protonés (*m/z* 827) témoins des réactions d'aminolyse, il reste possible de détecter, leurs décompositions unimoléculaires dans la première région libre de champ, à l'aide des spectres enregistrés en mode "Linked Scan" B/E. L'abondance des ions produits à partir d'ions *m/z* 827 (corrige de la présence d'artefacts^{11,12}) a pu être estimée comme suit: *m/z* 810 (58%), 418 (4%), 417 (4%), 411 (2%), 410 (11%), 400 (3%) et 393 (18%).

L'inexistence de l'ion *m/z* 809 (perte d'eau) à côté de l'ion *m/z* 810 (perte d'ammoniac) prouve que les sites qui ont subi la réaction d'aminolyse donnent une rétention de la charge, c'est-à-dire, qu'aucune migration de proton de cette position n'est produite. La perte de 17 u peut correspondre aussi au radical OH⁻, une telle éventualité sera rejetée plus tard.

Par ailleurs, les ions *m/z* 418 et 411 ainsi formés doivent être de structure analogue à celle des ions abondants produits en IC avec ¹⁰Bu⁺; (B_{1,2,3} + H₂O)⁺ (*m/z* 418) et [A]⁺ (*m/z* 411) (Fig. 2), respectivement dus

aux fragments hétéroside et aglycone. Toutefois, ces ions dans le spectre conventionnel IC/NH₄⁺, restent d'abondances négligeables; au contraire, le pic *m/z* 410 est très intense et correspond à l'ion qui a conservé la fonction (-NH₃⁺ ou =NH₂⁺) introduite lors de la réaction d'aminolyse.

Pour interpréter la formation de ces divers ions produits dans la première région libre de champ, nous admettrons compte tenu des résultats que:

(a) Les molécules de cinérubine A (sous forme de [MH]⁺ ou [M + NH₄]⁺) peuvent subir un échange fonctionnel -OH₂⁺ → -NH₃⁺ (ou =OH⁺ → =NH₂⁺) sur deux centres possibles: l'un appartenant à l'hétéroside, l'autre à l'aglycone. Ainsi deux ions moléculaires protonés isomères peuvent être envisagés: [M_sH]⁺ et [M'_sH]⁺.

(b) Les sites concernés par ces réactions correspondent aux fonctions: alcool tertiaire de l'aglycone et carbonyle de l'hétéroside.

(c) Les ions les plus abondants (du spectre conventionnel IC/NH₄⁺) sont ceux qui conservent la fonction introduite (ou ceux qui en dérivent par perte d'ammoniac); les ions dus à la présence de l'ion [MH]⁺ restent mineurs.

Ces hypothèses (vérifiées plus tard) nous permettent de proposer un schéma de décomposition des ions moléculaires [M_sH]⁺ et [M'_sH]⁺ (Fig. 2).

Ainsi, dans la source (spectre conventionnel), les ions [M_sH]⁺ conduisent aux fragments aglycone: [A_s]⁺ (*m/z* 410) et [A_s-NH₃]⁺ (*m/z* 393), alors que les ions [M'_sH]⁺ donnent naissance aux fragments hétérosidiques: [B_{s1,2,3} + H₂O]⁺ (*m/z* 417) et [B_{s1,2,3}]⁺ (*m/z* 400).

Décomposition du fragment aglycone [A_s]⁺ (m/z 410) et localisation du centre d'échange

L'analyse du spectre "Linked Scan B/E" de l'ion [A_s]⁺ (*m/z* 410) indique que cet ion élimine principalement une molécule d'ammoniac; l'ion ainsi formé ([A_s-

NH_3^+ , m/z 393, 88%) subit à son tour, soit la perte du radical CH_3 ($[\text{A}_S\text{-NH}_3\text{-CH}_3]^+$, m/z 378, 2%) soit la perte d'une molécule de méthane ($[\text{A}_S\text{-NH}_3\text{-CH}_4]^+$, m/z 377, 10%).

Les mêmes ions sont aussi rencontrés lors de l'étude de la décomposition de l'ion homologue m/z 411 produit en IC avec $^1\text{Bu}^+$. Un tel comportement suggère que l'élimination de NH_3 (en IC/ NH_4^+) et de H_2O (en IC avec $^1\text{Bu}^+$)¹⁰ (à partir des ions respectifs m/z 410 et m/z 411) doivent conduire à un ion m/z 393 de structure analogue (Fig. 2). Ceci est par ailleurs confirmé par comparaison du spectre, "Linked Scan B/E" des ions m/z 393 (Tableau 1) produit en IC/ NH_4^+ et IC avec $^1\text{Bu}^+$ qui sont très proches.

Les ions m/z 393 produits en IC/ NH_4^+ n'ont pratiquement qu'un seul précurseur: l'ion $[\text{A}_S]^+$ (m/z 410) comme l'indique les spectre "Linked Scan" B²/E de l'ion m/z 393.

Compte tenu de ces résultats, Il est nécessaire que l'ion $[\text{A}_S]^+$ m/z 410 soit substitué par $-\text{NH}_3^+$ sur le carbone homobenzylique tertiaire, pour qu'il puisse conduire à l'ion m/z 393 $[\text{A}_S\text{-NH}_3]^+$ de structure analogue à celui produit en IC avec $^1\text{Bu}^+$. Ainsi uniquement l'ion moléculaire protoné $[\text{M}_S\text{H}]^+$ de la Fig. 2 rend bien compte de la formation des ions $[\text{A}_S]^+$ (m/z 410) et $[\text{A}_S\text{-NH}_3]^+$ (m/z 393).

D'après ce qui précède, l'ion $[\text{A}_S]^+$ m/z 410 doit conduire à un ion m/z 393 $[\text{A}_S\text{-NH}_3]^+$ de structure analogue à celui produit en IC avec $^1\text{Bu}^+$. Ceci implique que l'ion $[\text{A}_S]^+$ m/z 410 soit substitué par NH_3 sur le carbone homobenzylique tertiaire. Ainsi l'ion moléculaire protoné $[\text{M}_S\text{H}]^+$ de la Fig. 2 rend bien compte de la formation des ions $[\text{A}_S]^+$ (m/z 410) et $[\text{A}_S\text{-NH}_3]^+$ (m/z 393) qui sont de véritables témoins de son existence (Fig. 2).

Par ailleurs, l'existence de l'ion minoritaire m/z 411, formé uniquement dans la première région libre de champ, peut s'expliquer par la présence d'un ion isomère $[\text{M}'_S\text{H}]^+$ de l'ion $[\text{M}_S\text{H}]^+$ (m/z 827) qui a subit l'échange fonctionnel sur la partie hétérosidique (Fig. 2).

D'autres résultats expérimentaux vont dans le même sens. En effet, les ions m/z 410, 393 et 378 (ions présents dans la source, dus au fragment aglycone) sont surtout déplacés, (dans le spectre conventionnel IC/ ND_4^+)¹³ à m/z 416, 396 et 381 (Tableau 2).

La présence de 6H mobiles sur l'ion m/z 410 et de 3H mobiles sur les ions m/z 393 et m/z 378 est ainsi montrée, la perte d'ammoniac est confirmée, par l'élimination de 3H mobiles dans le fragment neutre de 17 u.m.a.

L'ensemble de ces résultats indique que seul l'ion moléculaire protoné $[\text{M}_S\text{H}]^+$ est responsable de la formation d'ions aglycones abondants. Un seul site est concerné par la réaction de substitution nucléophile proche de la SN_2^2 et ce malgré la présence de nombreux groupes OH (phénolique) qui sont réactifs.^{3,4}

Etude des ions fragments hétérosides et localisation du centre d'échange

L'étude du spectre conventionnel IC avec $^1\text{Bu}^+$ ¹⁰ a permis de mettre en évidence des ions fragments d'origines hétérosidiques: m/z 288, 270, 261, 243, 225, 158, 140, 131 et 113. Certains de ces ions de fortes abondances sont déplacés d'une unité de masse atomique dans le spectre IC/ NH_4^+ , il s'agit des ions m/z 260, 242 et 130 (Fig. 1). Cette différence est due à la réaction d'aminolyse produite sur l'hétéroside et ces ions conservent le groupe ainsi échangé.

Afin de déterminer dans quelle mesure ces ions ont pour une même origine l'ion $[\text{B}'_{1,2,3} + \text{H}_2\text{O}]^+$ (m/z 417) (Fig. 2) (qui lui-même est produit par l'ion moléculaire protoné $[\text{M}'_S\text{H}]^+$ (m/z 827)), la relation entre ces divers ions a été recherchée. Pour cela la détection des décompositions unimoléculaires dans la première région libre de champ a été effectuée tant en mode B/E (recherche des "fils") qu'en mode B²/E (recherche des "précurseurs") (Tableau 3).

Ce Tableau indique que l'ion m/z 417 est précurseur de l'ion m/z 260 qui lui-même conduit par décompositions consécutives aux ions m/z 242 et m/z 225 etc (Fig. 3).

Afin d'interpréter ces résultats la structure proposée précédemment pour l'ion $[\text{B}_{S1,2,3} + \text{H}_2\text{O}]^+$ (m/z 417) a été retenue. Ainsi la formation de ces divers ions peut être rationalisée et résumée (Fig. 3):

Parmi les ions de fortes abondances, il en existe qui ne sont pas déplacés dans le spectre conventionnel IC/ NH_4^+ , il faut citer les ions m/z 225 et 113. Ils sont produits uniquement par décompositions consécutives de l'ion imonium m/z 417 $[\text{B}_{S1,2,3} + \text{H}_2\text{O}]^+$.

On doit souligner que d'autres structures peuvent être

Tableau 1. Décomposition¹ unimoléculaire de l'ion m/z 393 produit sous ionisation chimique avec $^1\text{Bu}_9^+$ et NH_4^+

| m/z | $i\text{C}_4 \text{H}_9^+$ | NH_4^+ | m/z | $i\text{C}_4 \text{H}_9^+$ | NH_4^+ |
|-------|----------------------------|-----------------|-------|----------------------------|-----------------|
| 392 | 58 | 61 | 337 | 2 | 3 |
| 378 | 10 | 8 | 333 | 5 | 5 |
| 377 | 6 | 7 | 309 | 6 | 6 |
| 361 | 12 | 10 | 305 | 1 | 2 |

¹ Spectre "Linked Scan B/E" normalisé à 100% produit en IC/ NH_4^+

Tableau 2. Déplacement* des pics m/z 410, 393 et 378 dans le spectre conventionnel IC/ NH_4^+

| m/z (NH_3) | m/z (ND_3) |
|--|--|
| 410 $[\text{A}_S]^+$ | 414 (9,5) 415 (7,3) <u>416</u> (100) 417 (45) |
| 393 $[\text{A}_S\text{-NH}_3]^+$ | 394 (25,6) 395 (18,2) <u>396</u> (61,7) 397 (34,8) |
| 378 $[\text{A}_S\text{-NH}_3\text{-CH}_3]^+$ | 380 (3) <u>381</u> (3,5) 383 (1,5) |

* Les abondances sont données par rapport au pic de base à m/z 416

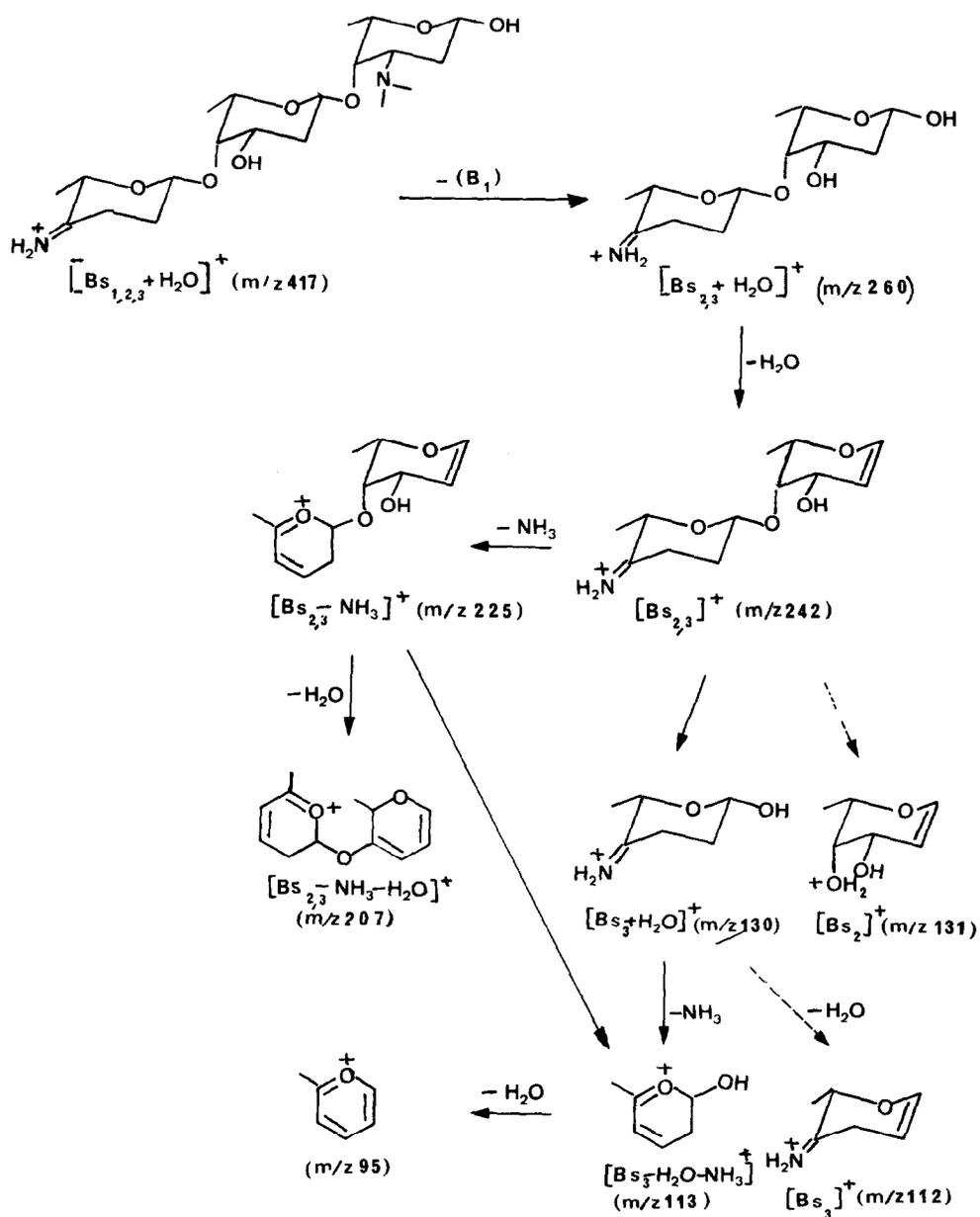


Fig. 3. Décomposition de l'ion $[Bs_{1,2,3} + H_2O]^+ (m/z 417)$ et de ses ions fragments dans la première région libre de champ (les réactions notées $\cdots \rightarrow$ ne sont pas produites dans la source).

Tableau 3. Principaux ions[†] précurseurs des ions les plus abondants du spectre conventionnel CI/NH₄⁺, dus à la partie hétérosidique, ainsi que leurs ions fragments[†]

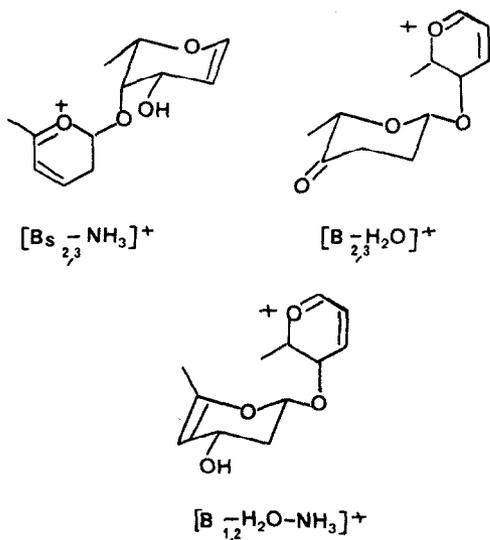
| Ions précurseurs (intensités métastables) | → Ions étudiés [‡] (intensité source) | → Ions fragments (intensités métastables) |
|--|---|--|
| 258 (100) | 270 (6) | 252 (100) |
| 417 [‡] (100) | 260 (22) | 242 (91) 225 (9) |
| 260 (100) | 242 (58) | 225 (87) 131 (3) 130 (10) |
| 242 (70) 260 (30) | 225 (78) | 207 (69) 113 (4) 95 (17) |
| 176 (60) 288 (40) | 158 (6) | 140 (62) 95 (38) |
| 158 (85) 252 (15) | 140 (12) | 95 (100) |
| 242 (100) | 130 (48) | 113 (79) 112 (21) |
| 130 (92) 242 (8) | 113 (66) | 95 (100) |
| 113 (72) 140 (22) | 95 (24) | - |

[†] Les intensités des pics métastables en mode B²/E et B/E sont normalisés à 100 %.

[‡] à la limite de la sensibilité.

[§] les intensités des pics du spectre conventionnel sont calculées par rapport au pic de base m/z 393 (100 %).

envisagées pour l'ion m/z 225 [B_{S_{2,3}}-NH₃]⁺ qui est formé par perte de NH₃ à partir de l'ion [B_{S_{2,3}}]⁺ (m/z 242):



La formation d'ions m/z 225 de structures telles que [B_{2,3}-H₂O]⁺ et [B_{1,2}-H₂O-NH₃]⁺ impose que des sites autres que le groupe carbonyle soient concernés par la réaction d'aminolyse.

Toutefois il faut remarquer que (a) la formation d'ions isomères de structure [B_{2,3}-H₂O]⁺ devrait conduire à la perte du groupe carbonyle et donner l'ion [B_{2,3}-H₂O-CO]⁺ (m/z 147) comme il a été montré précédemment lors de l'étude de la décomposition de l'ion m/z 225 en CI avec ¹Bu⁺. (b) pour obtenir un ion [B_{1,2}-H₂O-NH₃]⁺ (m/z 225), il est nécessaire que ses précurseurs soient formés à partir du fragment hétérosidique dont le groupe -N(CH₃)₂ a été échangé par NH₃. Cet ion ainsi produit aurait une structure du type [B_{S,1,2,3}+H₂O-HNMe₂+NH₃]⁺ (m/z 389).

Or les résultats expérimentaux indiquent d'une part que les ions m/z 225 (Tableau 3) n'éliminent pas de

fragments de 28 u, et d'autre part que les ions m/z 389 sont inexistant tant dans le spectre conventionnel que dans le spectre "Linked Scan B²/E" (recherche de précurseur) des ions m/z 225, 242 et 260.

Ainsi la seule structure à retenir pour l'ion m/z 225 doit-être du type [B_{S_{2,3}}-NH₃]⁺ et donc seul le groupe carbonyle est concerné par la réaction d'aminolyse. La réaction ainsi produite conduit à la formation d'une base de Schiff protonée^{7,8} qui pourra se décomposer en éliminant une molécule d'ammoniac.

L'analyse du spectre conventionnel IC/ND₄⁺ ainsi que des spectres "Linked Scan B²/E" des ions permet d'une part, de mettre en évidence le nombre d'H mobiles sur chacun des ions principaux d'origine hétérosidique et de confirmer la présence du groupe =NH₂⁺ sur les ions m/z 242 et 130; et d'autre part, malgré les échanges non spécifiques H⇌D, d'apprécier dans quelle mesure les ions plus ou moins échangés sont reliés ensemble (Tableau 4).

Ces résultats confirment la présence de 3H mobiles sur les ions [B_{S_{2,3}}]⁺ m/z 242→m/z 245) et [B_{S₃}+H₂O]⁺ (m/z 130→m/z 133) et de 1H mobile lié aux ions [B_{S_{2,3}}-NH₃]⁺ (m/z 225→m/z 226 en partie).

Il faut noter que ces H mobiles sont échangés lors de la formation des ions moléculaires protonés [M_sH]⁺ (m/z 827→m/z 834) et non introduits au cours des mécanismes de formation des ions fragments. Il en est de même, en ce qui concerne leurs précurseurs. Toutefois, il faut noter que l'ion [B_{S_{2,3}}+H₂O]⁺ (m/z 260→m/z 264) (précurseur de m/z 245 et 226) conserve 4 atomes de deutérium laissant supposer que le quatrième provient d'une position comportant 1H mobile (OH) et non d'un atome de carbone du fragment neutre éliminé.

En fait dans la source l'ion m/z 260 est déplacé à m/z 263 (35%), 264 (49%) et 265 (16%) ce qui indique que les mécanismes ne sont pas aussi simples. Un grand nombre de précautions doivent être prises pour interpréter les migrations d'H lors de l'élimination des molécules neutres.

Enfin, tous ces résultats permettant donc d'affirmer que seul le groupe carbonyle (sur l'hétéroside) est bien con-

Tableau 4. Déplacement† des pics dus aux fragmentations de la partie hétérosidique dans le spectre conventionnel en IC/ND₄⁺ et ions précurseurs des ions deutériés les plus abondants

| Ions (source) | H mobiles (ions principaux) | Principaux précurseurs‡ des ions abondants (H mobiles) |
|-------------------------------------|--------------------------------|---|
| 244 (20) 245 ‡ (65) 246 (14) | 3 | 264 (4H) |
| 225 (45) 226 ‡ (40) 227 (15) | 1 (et 0) | 245 (3H) 264 (4H) |
| 132 (10) 133 ‡ (60) 134 (30) | 3 | 245 (3H) |
| 113 (15) 114 ‡ (75) 115 (10) | 1 | 133 (3H) 226 (1H) 245 (3H) |
| 95 (80) 96 (20) | 0 | 114 (1H) |

† les pics sont normalisés à 100% par zone, après correction de la présence en isotope naturel.

‡ pics choisis pour la recherche des précurseurs.

§ compte tenu de la largeur de certains pics notés, dans les spectres en mode B²/E, seul le sommet du signal est retenu pour calculer la masse de l'ion précurseur.

cerné par l'aminolyse qui conduit à une imine protonée. Cet ion moléculaire protoné [M_sH]⁺ (*m/z* 827) est donc isomère de l'ion [M_sH]⁺ (*m/z* 827) qui au contraire a été formé par une réaction proche de la SN₂ sur l'alcool tertiaire.

CONCLUSION

Cette étude permet de montrer le comportement de molécules complexes polyfonctionnelles, comme la cinerubine A, dans un plasma de NH₄⁺. Cette molécule conduit à un spectre IC/NH₄⁺ différent de celui enregistré dans les conditions IC avec ¹Bu⁺.

Certains pics se trouvent déplacés d'une unité de masse atomique il a pu être montré que ce phénomène s'explique aisément par l'existence de réactions d'aminolyse qui peuvent être ici de deux natures: substitution nucléophile et formation de base de Schiff. Ces deux réactions sont responsables de la formation de deux ions moléculaires protonés [MH + NH₃ - H₂O]⁺ isomères de structures respectives: [M_sH]⁺ et -M_sH]⁺.

Malgré la présence de multiples fonctions, ces réactions se produisent spécifiquement sur le groupe carbonyle de l'hétéroside de certaines molécules et pour d'autres sur le groupe OH tertiaire de l'aglycone. Ceux-ci ont pu être localisés grâce aux études des spectres de décompositions unimoléculaires dans la première région libre de champ ainsi qu'à l'analyse des spectres IC/ND₄⁺.

Le groupe ammonium ou iminium ainsi introduit oriente les décompositions pour donner des ions fragments qui conservent (avec rétention de la charge) ce groupe.

L'utilisation des spectres "Linked Scan" B/E et B²/E a permis de déterminer la filiation entre ces divers ions formés en IC/NH₄⁺ (ou ND₄⁺).

Ainsi les spectres IC/iC₄H₉⁺ et IC/NH₄⁺ peuvent conduire à des informations complémentaires sur la structure de molécules complexes.

L'introduction de groupes simples comme NH₃ (HNCH₃, etc) est produit spécifiquement en phase gazeuse. Ces réactions sont proches de celles rencontrées en solutions. Toutefois, il reste difficile d'expliquer d'une part l'orientation des réactions d'aminolyse et d'autre part, l'abondance particulière des ions fragments qui conservent le groupe échangé avec rétention de la charge, ce qui permet de les repérer aisément. Des

études sont actuellement en cours sur des molécules bifonctionnelles pour déterminer dans quelles mesures les affinités protoniques des fonctions et l'environnement de celles-ci interviennent dans l'orientation de l'échange fonctionnel.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de masse en mode d'ionisation chimique ont été enregistrés sur un spectromètre VG 70/70 muni d'une source mixte CI/EI, couplé avec un ordinateur PDP 8 (date Système 2000).

Le plasma réactif est préparé sous une pression de 1 torr, tel que le rapport [NH₄]⁺/[N₂H₇]⁺ soit de l'ordre de 100. Ses ions sont produits à 50 eV sous un courant de 0.5 mA (repousseur d'ion à 0V). Les ions sont accélérés par une tension de 3 KV. La température de source est de l'ordre de 180 C et l'échantillon est introduit à l'aide d'une sonde à température ambiante. Les décompositions métastables unimoléculaires sont détectées en mode B/E et B²/E par pilotage automatique des champs B et E.

Le gaz ND₃ (99%) est fourni par le CEA France. Il conduit (dans les mêmes conditions) à un plasma réactif permettant l'échange des atomes d'hydrogène mobiles.

BIBLIOGRAPHIE

- Y. Y. Lin et L. L. Smith, *Biomed. Mass Spectrom.* 5, 604 (1978).
- J. Bastard, M. Dokhac, M. Fetizon, D. Fraisse et J. C. Tabet, *J. Chem. Soc.* 1581 (1981).
- J. Van Thuijl, W. C. M. M. Luijen et W. Onkenhout, *J. C. S. Chem. Soc.* 1581 (1981).
- W. C. M. M. Luijten, W. Onkenhout et J. Van Thuijl, *Org. Mass Spectrom.* 15, 329 (1980).
- D. F. Hunt, *Adv. Mass Spectrom.* 6, 517 (1974). ^bD. Beggs, A. M. S., *20th Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, Dallas, Texas, 1972, p. 4.
- J. C. Tabet et D. Fraisse, *Org. Mass Spectrom.* 16, 45 (1981).
- A. Maquestiau, R. Flammang et L. Nielson, *Ibid.* 15, 376 (1980).
- J. H. Bowie, *Accounts Chem. Res.* 13, 76 (1980).
- W. J. Van Der Hart, W. C. M. M. Luijten et J. Van Thuijl, *Org. Mass Spectrom.* 15, 463 (1980).
- L. David, E. Scanzi, D. Fraisse et J. C. Tabet, *Tetrahedron*, 38, 1619 (1982).
- T. Ast, M. H. Bozorgzadeh, J. L. Wiebers, J. H. Beynon et A. G. Brenton, *Org. Mass Spectrom.* 14, 313 (1979).
- B. Shushan et R. K. Boych, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 34, 37 (1980).
- M. Suzuki, K. I. Harada, N. Takeda et A. Tatematsu, *27th Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, Seattle, Washington, p. 248.