

Spectrométrie de masse d'imines aliphatiques

GILLES LEDUC ET YVES ROUSSEAU

Département de chimie, Université de Montréal, C.P. 6128, Montréal, Québec

Reçu le 3 juillet 1973¹

Les principaux mécanismes de fragmentation de quatre imines aliphatiques soumises à l'impact électronique sont rapportés. Ces mécanismes sont supportés par les spectres enregistrés pour les imines deutériées et par la détermination des transitions métastables importantes. Pour l'ion $(R_1)_2 C=N^+(R_2)_3$, l'élimination du radical $R_2\cdot$ est préférentielle si $R_1\cdot$ et $R_2\cdot$ sont des radicaux méthyles ou éthyles. On rapporte les potentiels d'ionisation des produits étudiés.

The electron impact induced fragmentation pattern of four aliphatic imines are reported. These are derived from studies involving deuteriated imines and from the observed metastable transitions. The elimination of the $R_1\cdot$ radical from $(R_1)_2 C=N^+(R_2)_3$ appears to be preferred provided $R_1\cdot$ and $R_2\cdot$ are methyl or ethyl radicals. The ionization potentials of the compounds studied have been determined.

Can. J. Chem., 52, 1648 (1974)

Introduction

Bien que la structure moléculaire des imines ($R'R''C=N-R'''$) ressemble à celle des composés carbonylés, ces derniers ont été beaucoup plus étudiés en spectrométrie de masse. De fait, il y a peu d'études rapportées sur les modes de décomposition des imines par impact électronique; ceci est sans doute dû à leur instabilité. Toutefois il est possible d'établir un parallélisme entre les processus de fragmentation de ces deux classes de composés; lorsque le radical R''' est un méthyle, la fragmentation des imines se fait d'une façon similaire à celle des composés carbonylés (1, 2). Ainsi la liaison en α du groupement $C=N$ se brise facilement pour donner un radical R'' et un ion contenant l'atome d'azote. Egalement si les radicaux R' ou R'' sont suffisamment grands pour permettre une transposition de McLafferty un ion correspondant à ce réarrangement sera présent dans le spectre. Par contre la présence d'un radical R''' plus grand favorise également d'autres modes de clivage de ce côté de la molécule. Ainsi il peut se produire un bris de la liaison en β de l'azote, ou si R''' est suffisamment long, une transposition de McLafferty.

La présente étude a donc pour but de mettre en évidence les principaux types de clivage de ces molécules, de mesurer le potentiel d'ionisation des composés étudiés et de démontrer que

la présence d'un ion $(M+1)^+$ s'explique par une réaction ion-molécule.

Partie expérimentale

On donne au tableau 1 la liste des imines qui ont été préparées en utilisant un système à vide afin d'éviter tout contact de ces composés avec l'air et pour permettre des distillations à froid. La synthèse se fait par condensation directe de l'amine avec l'acétone ou la propionaldéhyde (3). On introduit les deux réactifs dans le système à vide en prenant bien soin de pomper l'air emprisonné dans les liquides. Les deux composés sont ensuite mis en présence dans un piège commun. Quinze minutes plus tard le mélange réactionnel est transféré dans un ballon contenant du tamis moléculaire pour permettre la déshydratation. Ce mélange est enfin distillé; on laisse évaporer le liquide à la température de la pièce et l'imine est condensée dans un piège (plongeant dans un bain liquide-solide au chloroforme, $T = -63^\circ\text{C}$). Les réactifs de départ sont ainsi éliminés par pompage à cause de leur plus grande volatilité. Une dizaine de distillations sont nécessaires à la purification du produit. Les composés étudiés ont une masse moléculaire de 99 et une détermination de la masse exacte à m/e 99 (à l'aide d'un spectromètre de masse MS-902 de la compagnie A.E.I., en utilisant la méthode de recouvrement de pics) permet de vérifier la composition atomique comme étant $C_6H_{13}N$. La détermination de la masse exacte des autres ions est faite également à l'aide de cet appareil qui est aussi utilisé pour déterminer des transitions métastables en utilisant un dispositif à défocalisation commercial fourni par la compagnie A.E.I. Pour la détermination des spectres à basse résolution, l'évaluation des potentiels d'ionisation et la mise en évidence des réactions ions-molécules un spectromètre CEC-21-104 est utilisé. Dans tous les cas le système d'injection des gaz s'est avéré adéquat et l'énergie des électrons ionisant était de 70 eV. Les potentiels d'ionisation ont été évalués par la méthode

¹Révision reçue le 17 janvier 1974.

TABLEAU 1. Structure, potentiel d'ionisation, point d'ébullition des imines étudiées

Numéro du composé	Structure	Potentiel d'ionisation	Point d'ébullition (e)	
			Trouvé	Litt. (3)
1a	(CH ₃) ₂ C=NC ₃ H ₇	8.31	106-107	107
1b	(CH ₃) ₂ C=NC ₃ D ₇	—	—	—
2a	(CH ₃) ₂ C=NC ₃ H ₇ -i	8.36	91-92	—
2b	(CH ₃) ₂ C=NC ₃ D ₇ -i	—	—	—
3a	C ₂ H ₅ CH=NC ₃ H ₇	8.55	100-101	101
3b	C ₂ H ₅ CH=NC ₃ D ₇	—	—	—
4	C ₂ H ₅ CH=NC ₃ H ₇ -i	8.50	85-86	—

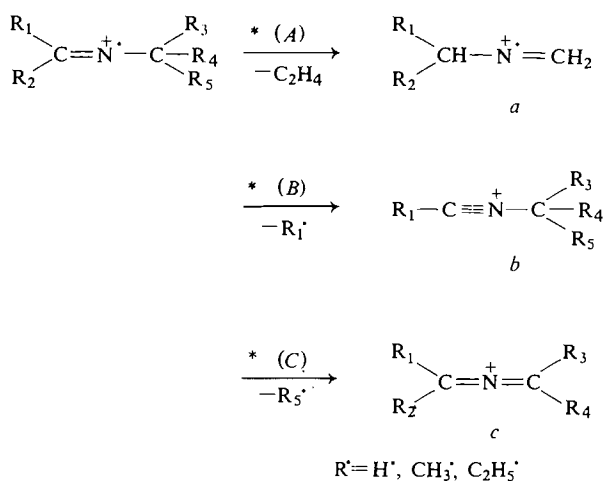


SCHÉMA 1

de Warren (4), le standard interne étant le toluène (potentiel d'ionisation 8.82 eV (5)).

Résultats et discussions

Mécanismes de fragmentation

Les principaux mécanismes de fragmentation de l'ion moléculaire sont indiqués au schéma 1 et les intensités relatives des ions sont données au Tableau 2; les ions résultant de ces fragmentations se retrouvent à m/e 98 ($M^+ - H^+$), 84 ($M^+ - CH_3^+$), 70 ($M^+ - C_2H_5^+$) et 71 ($M^+ - C_2H_4$) pour les imines non deutériées. Il existe donc une compétition entre trois modes de clivages primaires, le premier, *A*, est une transposition de type McLafferty (m/e 71) qui, bien qu'elle se semble pas être prépondérante, est une caractéristique de la structure moléculaire des composés. Les deux autres types de fragmentation sont des clivages simples donnant soit les ions *b* comme pour les composés carbonylés ou encore les ions *c*. Si on considère, pour les composés 1a, 1b, 2b, 3b, 4, la perte des radicaux

méthyles ou éthyles, les ions résultant du clivage de type *B* ont des intensités relatives plus faibles que ceux issus d'un clivage de type *C*.

Ceci s'explique par la plus grande stabilité des ions résultant puisque les ions de type *b*, qui semblent moins intenses, sont cependant ceux qui donnent par un clivage ou réarrangement subséquent les ions les plus intenses du spectre (m/e 42 et 43). D'ailleurs les ions de type *c* sont probablement plus stables en raison de leur structure ionique permettant de répartir la charge sur trois atomes alors que pour les ions de types *b* la charge ne peut se répartir que sur deux atomes.

Au schéma 2 on indique comment les ions *b* peuvent subir un clivage conduisant à la formation des ions m/e 56 ($C_3NH_6^+$), 43 ($C_3H_7^+$), 42 ($C_2NH_4^+$), 28 (CNH_2^+). D'ailleurs l'étude des spectres des homologues deutériés ainsi que celle des transitions métastables observées confirment le mécanisme tel que décrit. En comparant les spectres on se rend compte que dans les cas où

TABLEAU 2. Intensités relatives des principaux ions dans les spectres de masse des imines

<i>m/e</i>	1a	1b	2a	2b	3a	3b	4
28	9.85	11.7	5.97	7.86	27.0	14.1	37.7
29		7.33		5.14	8.25	14.1	7.03
30	10.4	17.7		13.1	8.25	26.8	
32		17.5		7.36		7.00	
42	100	13.7	100	11.8	23.7	9.00	18.9
43	23.7	100	16.1	100	100	7.23	100
50		18.7		16.1		100	
56					12.6		24.1
57						12.0	
70	59.4				87.8		17.2
71	13.0				7.64		
72		50.8				71.5	
74		6.0				3.0	
77						21.7	
84	16.1		45.2				55.5
88		4.75		40.7			
91		9.17		8.21			
98	1.94		3.21		1.15		1.77
99	6.27		10.5		5.07		6.89
104		1.00		2.21		0.77	
105		0.58		0.86		1.46	
106		6.41		12.0		11.8	

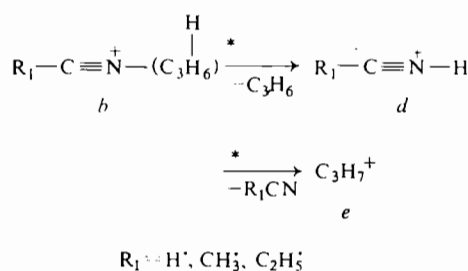
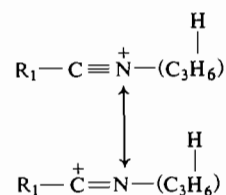


SCHÉMA 2

R_1^+ est un groupe méthyle (1a et 2a) l'intensité enregistrée à m/e 42 est plus grande que dans les cas où R_1^+ est un atome d'hydrogène ou un éthyle (3a et 4). Pour ces derniers composés les ions à m/e 56 et 28 sont plus intenses que pour les composés 1a et 2a. Le processus permettant aux ions de type b de se fragmenter pour donner un ion de type d est bien démontré par les résultats obtenus (spectres de masse et transitions métastables).

Les ions à m/e 42 et 43 sont les plus importants; pour les composés 1a et 2a l'ion à m/e 42 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$) est le plus intense du spectre tandis que pour les composés 3a et 4 l'ion à m/e 43 (C_3H_7^+) est le plus intense. Afin d'expliquer la formation prépondérante soit de l'ion propylum pour les composés 3a et 4 soit de l'ion de réar-

rangement d pour les composés 1a et 2a on peut faire appel aux différentes formes de résonance de l'ion b

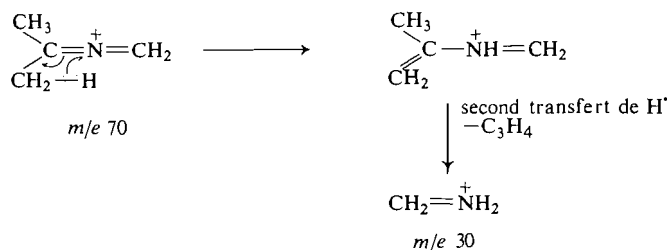


Dans le cas des composés 1a et 2a, R_1^+ est un radical méthyle qui peut aider à stabiliser la charge positive alors que pour les composés 3a et 4, R_1^+ est un atome d'hydrogène.

Pour les composés 1a et 2a la charge étant mieux répartie elle restera de préférence sur la partie azotée de la molécule lors du clivage, tandis que dans le cas des deux autres composés elle se retrouvera préférentiellement sur le radical propyle. Il s'agit d'une compétition entre les deux fragments qui se forment et la charge se retrouvera sur le fragment qui peut mieux la stabiliser.

La transition $70 \xrightarrow{*} 30$ pour les composés 1a et 3a peut s'expliquer comme suit.

Par un mécanisme semblable la présence d'ions à m/e 44 dans le cas des composés 2a et 4 s'expliquerait à partir d'un ion à m/e 84. Cepen-



dant ces ions sont beaucoup moins intenses et leur spectre de transitions métastables n'a pas été déterminé.

Il ne fait aucun doute que d'autres mécanismes de fragmentation sont possibles, mais ceux décrits semblent les plus importants pour la caractérisation de ces composés. Ils ont été déterminés à l'aide des spectres des composés deutériés et de l'étude des transitions métastables. Ils indiquent, d'une façon générale, que ces modes de fragmentation sont assez bien définis.

Réactions ions-molécules

Une étude de la variation du rapport de l'intensité des ions à m/e 100 sur l'intensité des ions à m/e 99 montre que ce rapport varie avec la pression et l'extrapolation de la droite obtenue à pression nulle donne une valeur de 7.3% ce qui correspond au rapport isotopique calculé pour ces molécules. De plus, si on augmente le potentiel des électrodes qui poussent les ions hors de la chambre d'ionisation, le rapport $I(m/e \ 100)/I(m/e \ 99)$ diminue. Ces deux faits mettent donc en évidence que les ions à m/e 100 sont en partie dus à des réactions entre ions et molécules et des études présentement en cours devraient permettre d'établir la nature exacte de ces réactions.

Potentiels d'ionisation

La reproductibilité des mesures des potentiels d'ionisation se situe aux environs de ± 0.1 eV et la différence de potentiel entre le standard interne (toluène) et l'imine étant de 0.3 et 0.5 eV, selon le composé étudié, l'erreur sur la mesure du potentiel d'ionisation peut difficilement être plus grande que 0.2 eV. Les potentiels mesurés sont inférieurs à celui du toluène alors que ceux

d'autres imines aliphatiques rapportés par Turner et son collaborateur en 1964 (6) sont supérieurs à celui du toluène.

Conclusion

L'étude de la fragmentation des imines induite par impact électronique a permis de démontrer l'importance du clivage primaire de type *B* qui est caractéristique des imines étudiées. Ensuite, les ions de type *b* se fragmentent également pour donner les ions les plus intenses du spectre à m/e 42 ou 43 selon le cas. Ces clivages caractéristiques qui se traduisent par un spectre de masse bien défini apportent des indications précises sur la structure du composé. Pour ce qui est des potentiels d'ionisation on constate que les imines "cétoniques" ont des potentiels d'ionisation plus bas que les imines "aldéhydiques". Au chapitre des réactions ions-molécules il est évident que les ions à m/e 100 sont, en partie, des ions provenant de telles réactions qui sont favorisées par la présence de l'atome d'azote qui est un site basique important sur la molécule.

Les auteurs tiennent à remercier particulièrement le Conseil National de Recherches du Canada pour l'aide financière apportée sous forme de bourses et d'octrois. Ils remercient également Monsieur A.S. Blair pour son assistance technique.

1. N. FISHER et C. DJERASSI. *Chem. Ber.* **99**, 1541 (1966).
2. W. CARPENTER, A. M. DUFFIELD et C. DJERASSI. *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 6167 (1967).
3. W. LAYER. *Chem. Rev.* **63**, 489 (1963).
4. R. W. KISER. *Introduction to mass spectrometry and its applications*. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J. 1965.
5. D. W. TURNER. *Adv. Phys. Org. Chem.* **4**, 31 (1966).
6. M. I. AL. JOBOURY et D. W. TURNER. *J. Chem. Soc.* 4434 (1964).