

Mécanismes de Fragmentation en Spectrométrie de Masse par Ionisation Chimique

IV—Fragmentation des Ions Oxiranes Protonés†

H. E. Audier, A. Milliet et C. Perret

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

P. Varenne

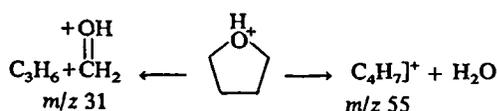
Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S. 91190 Gif-sur-Yvette, France

Fragmentation of oxirans after chemical ionization, leading to the loss of water, involves several steps. The opening of the ring is the determining step. The potential energy surface of this reaction is given for the 2-methyltetrahydrofuran.

La fragmentation, par ionisation chimique des oxiranes conduisant à un ion ayant perdu une molécule d'eau advient après plusieurs étapes. L'étape déterminante est l'ouverture du cycle. Le profil réactionnel de cette fragmentation est détaillé pour le cas du méthyl-2 tétrahydrofurane.

Les ions cycliques $[C_nH_{2n+1}O]^+$ formés en ionisation chimique (IC) par protonation des oxiranes, se fragmentent avec élimination d'une molécule d'eau. Le spectre IC du tétrahydrofurane protoné, par exemple, présente principalement un pic $[MH]^+$ à m/z 83 et un pic $[MH-H_2O]^+$ à m/z 55. Il existe aussi sur le spectre un pic à m/z 31 de faible intensité: son analyse est rendue difficile en IC par la présence, dans cette même zone de masse, de pics intenses dus au gaz protonant (Schéma 1).

Il a paru légitime de proposer pour l'ion $[C_4H_7]^+$, la structure méthyl-allyl, ceci pour les raisons suivantes: (a) l'ion méthyl-allyl est nettement plus stable que tous les autres ions isomères $[C_4H_7]^+$ (Tableau 1). (b) les mesures des potentiels d'apparition des ions $[C_4H_7]^+$ ² effectuées par impact électronique provenant des isomères $[C_4H_8]^+$ ayant perdu un atome d'hydrogène, conduisent à des valeurs de ΔH_f° des ions $[C_4H_7]^+$ identiques et égales à $207 \pm 0,8$ kcal mol⁻¹ (Tableau 2). Cette valeur est beaucoup plus proche de celle de l'ion méthyl-allyl que de celle des autres isomères. D'une façon plus générale, différents arguments expérimentaux confirment une structure linéaire pour les ions $[C_nH_{2n-1}]^+$. En effet, quand ces ions proviennent de l'élimination d'eau des oxiranes protonés ou des aldéhydes protonés, ils conduisent à l'élimination



Schema 1

† Pour Partie III, voir Réf. 1.

Tableau 1. ΔH_f° kcal mol⁻¹ des ions isomères $[C_4H_7]^+$ ^a

Ions $[C_4H_7]^+$	ΔH_f° kcal mol ⁻¹
	206
	232
	222
	212

^a Voir partie expérimentale.

de fragments éthyléniques. Par contre, les ions $[C_nH_{2n-1}]^+$ provenant de la perte d'eau des cyclanols protonés, ne donnent pas de fragments éthyléniques (Schéma 2).

L'étude des vitesses de fragmentation des ions $[C_nH_{2n+1}O]^+$ isomères mesurées par le rapport $[MH-H_2O]^+/[MH]^+$, montre l'influence de la structure et du degré de substitution de l'oxirane considéré (Tableau 3). Deux types de profil réactionnel peuvent être proposés: (a) soit l'oxirane protoné s'ouvre et conduit à un carbocation dont le ΔH_f° se situe au-dessus du ΔH_f° de l'état final. Cette première étape est alors l'étape lente de la réaction. (b) soit l'oxirane protoné s'ouvre en s'isomérisant pour conduire à des intermédiaires plus stables que l'état final. La différence entre les ΔH_f° de l'état final et de l'état initial conditionne alors la vitesse de la fragmentation. Le Tableau 3 donne les énergies d'activation E_0 correspondant à l'ouverture du cycle, et les rapports des intensités des pics $[MH-H_2O]^+/[MH]^+$: plus l'énergie d'activation de l'ouverture du cycle est élevée, plus le rapport des intensités est faible.

Tableau 2. ΔH_f° kcal mol⁻¹ des ions $[C_4H_7]^+$ provenant des ions $[C_4H_8]^+$ isomères par impact électronique

Composé de départ	ΔH_f° des ions $[C_4H_7]^+$
	207,6
	206
	206
	207,4

La Fig. 1 montre qu'à l'exception de l'oxépane, une très bonne corrélation existe entre cette énergie d'activation et le logarithme du rapport des intensités $[MH-H_2O]^+/[MH]^+$. Cette corrélation indique clairement que la première étape est déterminante et que l'ion intermédiaire formé alors a une structure proche du carbocation ouvert résultant de la rupture simple d'une liaison C—O de l'oxirane protoné. Les carbocations ainsi formés peuvent s'isomériser avant la perte d'eau. De ce point de vue les ions méthyl-2 tétrahydrofurane protonés ont été étudiés à l'aide du marquage isotopique (Schéma 3). Ces ions ont été générés, soit par protonation du méthyl-2 tétrahydrofurane, soit par perte d'eau à partir du pentane diol 1-4 protoné.¹

Le spectre du dérivé hexadeutéié en positions 2, 3 et 6 présente des pics $[MH-DHO]^+$ (81%), $[MH-D_2O]^+$ (17%). Par contre, le pic $[MH-H_2O]^+$ est très faible (2%). Les atomes d'hydrogène en positions 4 et 5 n'interviennent donc pas dans la fragmentation. Ce résultat est confirmé par le spectre du composé bideutéié en position 6. Ce comportement est à rapprocher de celui des ions 'aldéhydes protonés' isomères du carbocation étudié. Dans ces ions^{3,4} les hydrogènes protégés par l'atome de carbone carboxylique et l'atome de carbone voisin ne sont pas non plus impliqués dans la fragmentation, du moins dans les conditions énergétiques utilisées par les auteurs. Cependant, l'ion ne passe à aucun moment par la

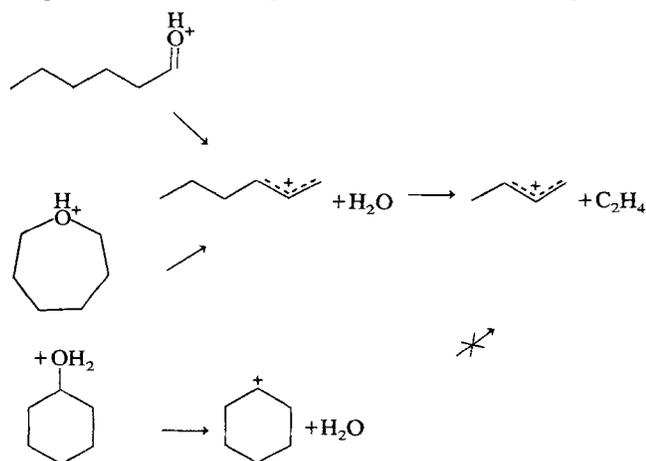
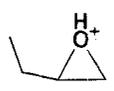
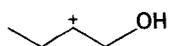
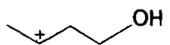
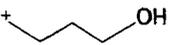
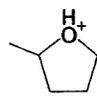
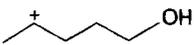
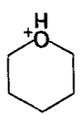
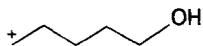
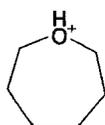
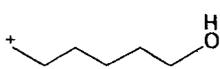
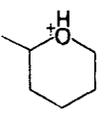
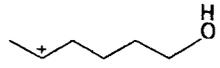


Schéma 2

Tableau 3. ΔH_f° kcal mol⁻¹ des oxiranes protonés et des oxiranes protonés ouverts. Rapport des intensités des pics $[MH-H_2O]^+/[MH]^+$

Ions $[C_nH_{2n+1}O]^+$ cycliques	ΔH_f°	Ions $[C_nH_{2n+1}O]^+$ ouverts	ΔH_f°	E_0	$[MH-H_2O]^+/[MH]^+$
	154		157	3	1,5
	144		150	6	1,4
	129		164	35	0,2
	121		142	21	0,6
	118		159	41	0,13
	119		154	35	0,5
	110		137	27	0,3

* Voir partie expérimentale.

forme aldéhyde protoné. En effet, une telle isomérisation nécessite un transfert d'hydrure de la position 5 à la position 2, position dans laquelle il participerait à l'élimination d'eau,^{3,4} ce qui n'est pas le cas (Schéma 4). Le spectre du composé deutérié en position 2 montre que le deutérium est éliminé pour 20% lors de la perte d'eau. Il y a donc une participation de l'atome d'hydrogène lié à l'atome de carbone porteur de la charge positive, ce qui suppose une isomérisation du carbocation initialement formé avant la perte d'eau. Cette isomérisation peut soit conduire à un carbocation isomère par un transfert d'hydrure 1-2, soit à un ion alcool éthylénique protoné. La présence d'un pic $[MH-D_2O]^+$ dans le spectre du dérivé hexadeutéié en positions 2, 3 et 6 indique qu'il y a des échanges d'atomes d'hydrogène portés par ces atomes de carbone et l'atome d'hydrogène protonant avant la rupture. Ce phénomène est confirmé par le spectre du méthyl-2 tétrahydrofurane effectué dans un

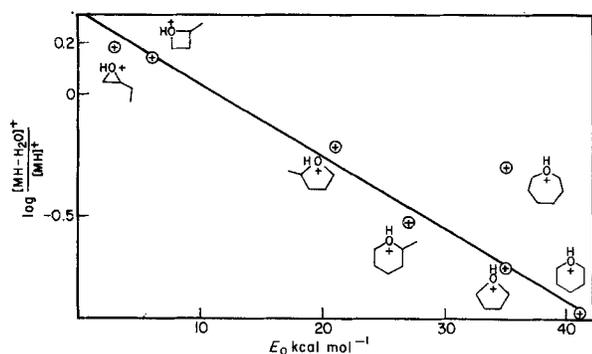


Figure 1. Variation du rapport des intensités de pics $[MH-H_2O]^+/[MH]^+$ en fonction de l'énergie d'activation nécessaire à l'ouverture du cycle.

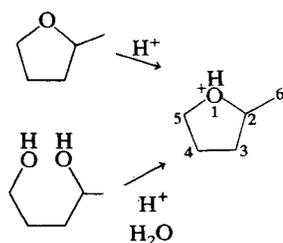


Schéma 3

mélange ($CD_4 + D_2O$): le rapport des intensités $[MD-HDO]^+/[MD-H_2O]^+ + [MD-DHO]^+$ est égal à 0,75. L'étude des pics métastables indique que ces échanges sont beaucoup plus importants pour les ions $[MH]^+$ de basse énergie. L'existence de formes intermédiaires alcools éthyléniques protonées permet d'expliquer les échanges observés. Le Schéma 5 résume le mécanisme de la fragmentation du méthyl-2 tétrahydrofurane.

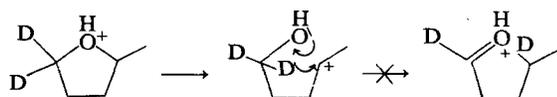


Schéma 4

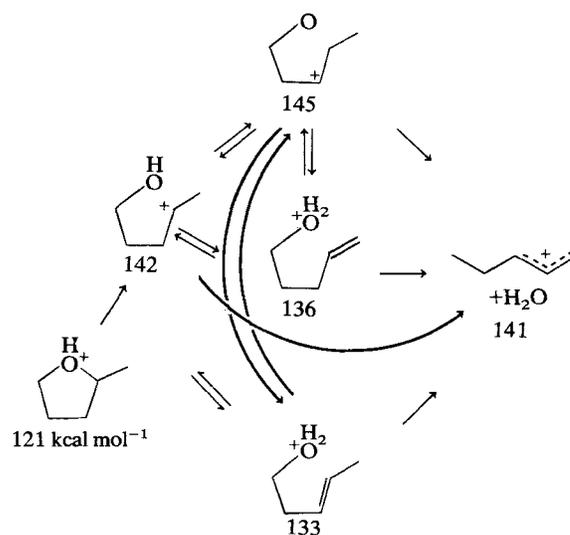


Schéma 5

En conclusion, la fragmentation accompagnée de la perte d'une molécule d'eau des oxiranes est une réaction complexe dont la vitesse dépend de l'ouverture du cycle oxygéné. Dans le cas du méthyl-2 tétrahydrofurane, cette fragmentation se rapproche de celle de l'aldéhyde protoné isomère.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres ont été effectués à l'I.C.S.N. de Gif-sur-Yvette (C.N.R.S.) sur un appareil AEI MS 9. La source d'ionisation chimique a été conçue et construite dans cet institut. Les mesures ont été effectuées en utilisant l'isobutane comme gaz protonant, la pression du gaz étant de 0,5 mm et la température de 110 °C.

Les ΔH_f° ont été calculés soit à l'aide des affinités protoniques,⁵ soit suivant la méthode de substitution isodesmique,⁶ soit suivant des résultats donnés par des calculs *ab initio*⁷ ou les tables.²

BIBLIOGRAPHIE

1. Part III: H. E. Audier, A. Milliet, C. Perret, J. C. Tabet et P. Varenne, *Org. Mass Spectrom.* **13**, 315 (1978).
2. J. L. Franklin, J. C. Dillard, H. M. Rosenstock, J. T. Herron, K. Draxl et F. H. Field, *Ionisation Potentials, Appearance Potentials and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions*, NBS, Washington, DC (1969).
3. H. M. Fales, C. Fenselau et J. H. Duncan, *Org. Mass Spectrom.* **11**, 669 (1976).
4. T. Kuster et J. Seibl, *Org. Mass Spectrom.* **11**, 644 (1976).
5. K. Hartman, S. Lias, P. J. Ausloos et H. M. Rosenstock, NBS, I.R. 76, **1061** (1976).
6. R. D. Bowen et D. H. Williams, *Org. Mass Spectrom.* **12**, 475 (1977).
7. W. J. Hehre et P. C. Hiberty, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5917 (1972).

Received 21 July 1978; accepted 28 September 1978

© Heyden & Son Ltd, 1979