



HAL
open science

Application de la résonance cyclotronique ionique à l'étude cinétique et thermochimique de réactions de transfert de proton et de réactions péricycliques de cations radicaux

Jean-Yves Salpin

► **To cite this version:**

Jean-Yves Salpin. Application de la résonance cyclotronique ionique à l'étude cinétique et thermochimique de réactions de transfert de proton et de réactions péricycliques de cations radicaux. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Paris 11, 1997. Français. NNT: . tel-04248098

HAL Id: tel-04248098

<https://hal.science/tel-04248098v1>

Submitted on 18 Oct 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ORSAY

N° d'ordre: 4929

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
U. F. R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES

de L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

PAR

Monsieur JEAN-YVES SALPIN

Spécialité:

CHIMIE ORGANIQUE

Sujet: **application de la résonance cyclotronique ionique à l'étude cinétique et thermochimique de réactions de transfert de proton et de réactions péricycliques de cations radicaux**

Soutenue le 23 septembre 1997 devant la Commission d'examen

Madame Rose Marx, rapporteur

Monsieur Terrance B. McMahon, rapporteur

Monsieur Guy Bouchoux

Monsieur Jacques Courtieu

Monsieur Jean-Pierre Morizur



Les résultats regroupés dans ce mémoire sont le fruit de plusieurs années de travail, au cours desquelles j'ai eu l'occasion de côtoyer de nombreuses personnes que je tiens ici à saluer.

Je tiens d'abord à remercier Henri-Edouard Audier, baroque directeur du Laboratoire des Mécanismes Réactionnels, grand amateur d'anatidés et virtuose du mulot tactile, de m'avoir accueilli au sein de son équipe.

J'aimerais ensuite remercier tout spécialement le Professeur Guy Bouchoux. Merci à toi Guy, d'une part pour m'avoir fait découvrir à travers tes cours passionnants, la spectrométrie de masse, et d'autre part pour m'avoir si efficacement encadré tout au long de cette aventure (j'ose enfin te tutoyer).

Merci aux professeurs Rose Marx de l'Université d'Orsay et Terry McMahon de l'Université de Waterloo d'avoir bien voulu juger ce travail, ainsi qu'à Messieurs Jacques Courtieu, Professeur à l'Université d'Orsay, et Jean-Pierre Morizur, Directeur de Recherche au CNRS, d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Mes prochains remerciements sont adressés aux personnes avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer. Je pense notamment aux membres des deux laboratoires de spectrométrie de masse de Jussieu, ainsi qu'à Odile Dutuit, Christian Alcaraz et Hartmut Palm, en souvenir des nombreuses heures passées devant ces magnifiques fruits de l'intelligence humaine que sont les CERISES.

Merci aussi à tous les membres du laboratoire pour la gentillesse et la sympathie dont ils ont fait preuve à mon égard. Une mention spéciale est attribuée à Danielle et Philippe pour leurs nombreux conseils sur l'utilisation du spectromètre de masse RCI-TF. De plus, je n'oublierai pas Patrick Jean du laboratoire voisin, fournisseur officiel de l'acétylène (lire éthyne dans le manuscrit).

Enfin à ces remerciements s'ajoutent ceux que je tiens à exprimer à mes parents. Je profite de cette occasion pour vous dire combien je vous suis reconnaissant de m'avoir toujours laissé libre de mes choix pendant mes études. Je tiens également à remercier la famille de Sophie pour leur gentillesse et leur aide précieuse lors de la préparation du Fest Noz. Enfin, mercis à toi ma petite SoSo. Ce manuscrit ne serait pas ce qu'il est sans ta présence. Je l'ai écrit pour nous. Merci encore pour ta présence et pour tes encouragements lorsque le moral des troupes baissait. Ce mémoire t'est dédié. Merci, merci, merci, merci, merci, merci, merci, merci, merci, ...

Jean-Yves

A ma famille,

Sommaire

Abréviations	1
Introduction générale	3
Partie A: méthodes d'étude	7
Chapitre 1: la résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier	9
I- Historique de la résonance cyclotronique ionique	9
I-1 L'oméatron	9
I-2 La résonance cyclotronique ionique à cellule à dérive	10
I-3 La résonance cyclotronique ionique à cellule de piégeage	11
I-4 La résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (RCI-TF)	12
II- Principe de la résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier	14
II-1 Mouvement des ions dans la cellule RCI	14
II-1,1 Le mouvement cyclotronique	15
II-1,2 Les oscillations de piégeage et le mouvement magnétron	17
II-2 Acquisition du signal en résonance cyclotronique ionique	20
II-2,1 Le piégeage des ions	20
II-2,2 Excitation du mouvement cyclotronique	20
II-2,3 Détection des ions	21
II-3 Echantillonnage du signal	23
II-4 Transformée de Fourier du signal	24
II-5 Calibration en masse	25
II-6 Résolution	26
II-6,1 Résolution dans le domaine des basses pressions	27
II-6,2 Résolution dans le domaine des hautes pressions	27
II-6,3 Enregistrement des spectres haute résolution	27
III- Description du spectromètre de masse utilisé	29
III-1 L'aimant	29
III-2 La cellule	29
III-3 Les sources d'ions et leurs systèmes d'introduction	30
III-3,1 La source interne	31
III-3,2 La source externe	31
III-4 Le système de pompage	32
III-4,1 La cellule RCI et l'interface reliant celle-ci à la source externe	32
III-4,2 La source externe	32
III-4,3 Les réservoirs des différentes introductions	33

Sommaire

III-5	L'informatique	33
IV-	Etude des réactions ion/molécule par RCI-TF	33
IV-1	Séquence d'impulsions permettant la réalisation de réactions ion/molécule	34
IV-2	Constantes de vitesse expérimentales des réactions ion/molécule	36
IV-2,1	Mesure de la constante de vitesse du pseudo-premier ordre k_{exp}	37
IV-2,2	Détermination de [Bg]	38
IV-3	Evaluation des constantes de collision k_{coll}	40
IV-3,1	Potentiel effectif	41
IV-3,2	Le modèle de Langevin	41
IV-3,3	La théorie du dipôle bloqué	44
IV-3,4	La théorie ADO ou Average Dipole Orientation	45
IV-3,5	Calculs de trajectoires de Chesnavich et col.	47
IV-4	Dissociations induites par collision en RCI-TF	47
IV-4,1	Séquences d'impulsions nécessaires à l'obtention de spectres CID	48
IV-4,2	Energie cinétique transmise aux ions au cours de l'impulsion d'activation P5	49
Chapitre 2: le spectromètre de masse à photoionisation CERISES.....		52
I-	Mesure d'énergie d'ionisation	52
I-1	Définitions, principe de Franck-Condon	52
I-1,1	Energie d'ionisation adiabatique	53
I-1,2	Energie d'ionisation vertical	54
I-2	Détermination de l'enthalpie de formation d'un ion moléculaire à une température T	54
I-2,1	Détermination de l'énergie d'ionisation adiabatique	54
I-2,2	Enthalpie de formation de l'ion moléculaire à une température T ...	56
II-	Mesure d'énergie d'apparition	57
II-1	Définition de l'énergie d'apparition	57
II-2	Seuil thermochimique, déplacement cinétique	58
II-2,1	Seuil thermochimique	58
II-2,2	Déplacement cinétique (DC)	60
III-	Description du spectromètre de masse à photoionisation CERISES	63
III-1	Description du dispositif expérimental	63
III-1,1	La source de lumière	63
III-1,2	Le dispositif CERISES	65

Sommaire

III-2 Modes de fonctionnement de CERISES	66
III-2,1 Structure temporelle du rayonnement synchrotron.....	66
III-2,2 Le mode coïncidence.....	67
III-2,3 Fonctionnement en mode continu.....	70
Chapitre 3: les calculs d'orbitales moléculaires.....	71
I- Les calculs <i>ab initio</i>	71
I-1 Principe	71
I-2 L'approximation de Born-Oppenheimer.....	72
I-3 La méthode Hartree-Fock.....	72
I-3,1 Simplification de la fonction d'onde du système Ψ	72
I-3,2 Simplification de l'hamiltonien - opérateur de Fock.....	73
I-3,3 Energie de vibration au point zéro.....	74
I-3,4 Approximation CLOA. Fonctions de bases	75
I-4 Défauts de la méthode Hartree-Fock. Interaction de configuration.....	76
II- Les méthodes dites de la fonctionnelle de densité	77
III- Les méthodes semi-empiriques.....	78
Bibliographie.....	80
Partie B: Mise au point et application de la méthode.....	85
thermocinétique	
Chapitre 1: Méthodes de détermination d'affinités protoniques et de	87
basicités en phase gazeuse	
I- Définitions.....	87
II- Méthodes de mesure d'affinités protoniques et de basicités en phase	88
gazeuse	
II-1 Mesures d'affinités protoniques absolues.....	88
II-2 Méthodes de mesure relatives	89
II-2,1 La méthode de "Bracketing"	89
II-2,2 La méthode des équilibres.....	90
II-2,3 La méthode cinétique.....	93
II-3 Evaluations théoriques.....	96
II-4 Présentation de la méthode "thermocinétique"	97

Chapitre 2: Relation entre cinétique et thermochimie des réactions de	98
transfert de proton	
I- Surfaces d'énergies potentielles des réactions de transfert de proton	98
I-1 Modèle à un puits d'énergie potentielle	98
I-2 Modèle à deux puits d'énergie potentielle	99
II- Développement théorique de la méthode thermocinétique	100
II-1 Constante de vitesse expérimentale - efficacité RE des réactions de transfert de proton	100
II-1,1 Expression de la constante de vitesse de la réaction (I)	100
II-1,2 Efficacité de la réaction (I)	101
II-2 Expression des constantes de vitesse unimoléculaires k_1 et k_{-1}	102
II-2,1 Théorie de l'état de transition	102
II-2,2 Expression de la constante d'équilibre K	104
II-2,3 Fonction de partition d'une molécule	105
II-2,4 Formulation pseudo-thermodynamique	106
II-3 Relation entre l'efficacité et la variation d'enthalpie libre des réactions de transfert de proton	107
II-3,1 Relation entre ΔG^{\ddagger} et ΔG°	107
II-3,2 Relation liant RE à ΔG°_1	107
II-4 Allure des courbes $RE=f(\Delta G^{\circ}_1)$	109
Chapitre 3: Validité de la relation liant RE à ΔG°_1 et à ΔH°_1	110
I- Présentation des données	110
I-1 Expériences réalisées	110
I-1,1 Protocole expérimental	110
I-1,2 Formation des cations acétone protonée et tertio-butyle	111
I-1,3 Choix des bases de référence	112
I-2 Données de la littérature	113
I-2,1 Basicité de l'isobutène	113
I-2,2 Basicité d'espèces mono-, di- et triatomiques	113
I-2,3 Basicité du 3,5-ditertbutyl-toluène	114
II- Traitement des données	114
II-1 Dénomination des séries	114
II-2 Tableaux de données	115
II-2,1 Cas des séries I et II	116
II-2,2 Cas de la série IV	119
II-2,3 Cas des séries III et V	120

Sommaire

III- Corrélation $RE=f(\Delta G^\circ)$	122
III-1 Equation paramétrique.....	122
III-2 Corrélation $RE_{1n}=f(\Delta G^\circ)$	123
III-3 Corrélation $RE_{2n}=f(\Delta G^\circ)$	126
IV- Corrélation $RE=f(\Delta H^\circ)$	128
IV-1 Equation paramétrique.....	129
IV-2 Corrélation $RE_{1n}=f(\Delta H^\circ)$	129
IV-3 Corrélation $RE_{2n}=f(\Delta H^\circ)$	131
V- Corrélation $\ln(RE)=f(\Delta G^\circ)$	133
VI- Détermination de basicités en phase gazeuse. Corrélation $RE=f(-BG(B))$	135
VI-1 Equation paramétrique.....	135
VI-2 Méthodes de détermination de $BG(M)$	135
VI-2,1 Utilisation directe des coefficients a , b et c'' : méthode A.....	135
VI-2,2 Utilisation de séries de référence: méthode B.....	138
VI-2,3 Procédure d'extrapolation linéaire: méthode C.....	139
VII- Détermination d'affinités protoniques. Corrélation $RE=f(-AP(B))$	140
VII-1 Equation paramétrique.....	140
VII-2 Méthodes de détermination de $AP(M)$	141
VII-2,1 Utilisation directe des coefficients a , b et c''' : méthode A.....	141
VII-2,2 Utilisation de séries de référence: méthode B.....	144
VII-2,3 Procédure d'extrapolation linéaire: méthode C.....	145
VIII- Conclusion.....	146

Chapitre IV: Etude de composés instables par la méthode thermocinétique..... 147

I- Etude de la basicité de cétènes.....	147
I-1 Basicité en phase gazeuse et affinité protonique du cétène.....	148
I-1,1 Sites de protonation du cétène.....	148
I-1,2 Etudes antérieures.....	149
I-1,3 Choix de la molécule précurseur.....	152
I-1,4 Expériences réalisées.....	152
I-1,5 Résultats.....	154
I-1,6 Bilan.....	157
I-2 Basicité en phase gazeuse et affinité protonique du méthylcétène.....	158
I-2,1 Sites de protonation du méthylcétène.....	158
I-2,2 Etudes antérieures.....	158
I-2,3 Enthalpie de formation du méthylcétène.....	159

Sommaire

I-2,4 Expériences réalisées.....	161
I-2,5 Résultats.....	163
I-2,6 Bilan.....	166
II- Etude de la basicité d'imines.....	167
II-1 Basicité en phase gazeuse et affinité protonique de la formaldimine.....	168
II-1,1 Site de protonation de la formaldimine.....	168
II-1,2 Mesures antérieures de l'enthalpie standard de formation de la formaldimine.....	168
II-1,3 Expériences réalisées.....	171
II-1,4 Résultats.....	173
II-1,5 Bilan.....	177
II-2 Basicité en phase gazeuse et affinité protonique de la propènimine.....	177
II-2,1 Sites de protonation de la propènimine.....	178
II-2,2 Enthalpie standard de formation du cation vinylimmonium [1H ⁺].....	179
II-2,3 Basicité en phase gazeuse et affinité protonique de la propènimine.....	184
II-2,4 Enthalpie standard de formation de la propènimine.....	188
II-2,5 Calculs <i>ab initio</i>	188
II-2,6 Bilan.....	191
III- Basicité en phase gazeuse et affinité protonique de la sulfine.....	192
III-1 Sites de protonation de la sulfine.....	193
III-2 Enthalpie de formation de l'ion [CH ₂ =S-OH ⁺].....	194
III-3 Choix de la molécule précurseur de l'ion [CH ₂ =S-OH ⁺].....	195
III-4 Expériences réalisées.....	196
III-5 Résultats.....	197
III-5,1 Basicité en phase gazeuse de la sulfine.....	197
III-5,2 Affinité protonique de la sulfine.....	198
III-5,3 Enthalpie standard de formation de la sulfine.....	200
III-6 Bilan.....	200
IV- Bilan sur la méthode thermocinétique.....	201
Bibliographie.....	203
Partie C: Réactions péricycliques de cations radicaux.....	209
Chapitre 1: système [1,3-butadiène⁺] / éthène.....	212
I- Expériences réalisées.....	212
I-1 Réactions étudiées.....	212

Sommaire

I-2	Protocole expérimental	213
II-	Résultats expérimentaux.....	213
II-1	Voies réactionnelles observées.....	213
II-1,1	Elimination d'une molécule d'éthène	216
II-1,2	Formation d'un ion $[C_5H_7^+]$ (m/z 67).....	216
II-1,3	Rapport de branchement des deux voies réactionnelles.....	217
II-2	Constantes de vitesse expérimentales des réactions A, B, C et D.....	219
III-	Structure des ions formés au cours de la réaction.....	220
III-1	Structure de l'ion $[C_4H_6^+]$ formé par élimination d'une molécule d'éthène	220
III-2	Structure de l'ion $[C_5H_7^+]$ formé par perte d'un radical méthyle	220
III-2,1	Energie de déprotonation des ions $[C_5H_7^+]$ formés à partir du cyclopentène	221
III-2,2	Energie de déprotonation des ions $[C_5H_7^+]$ formés au cours de la réaction entre le cation radical 1,3-butadiène et l'éthène	226
IV-	Mécanisme des deux voies réactionnelles	232
IV-1	Elimination d'une molécule d'éthène via une cycloaddition [1+2]	235
IV-2	Formation de l'ion cyclopentényle.....	235
IV-3	Formation de l'ion moléculaire du cyclohexène.....	236
V-	Conclusion.....	237
Chapitre 2: système [1,3-butadiène⁺] / éthyne.....		238
I-	Réactivité du système $[M(C_4H_6)^+]$ + éthyne	238
II-	Etude du système [1,3-butadiène ⁺] + éthyne.....	239
II-1	Réactions étudiées.....	239
II-2	Voies réactionnelles observées.....	240
II-3	Constantes de vitesse expérimentales des réactions E, F, G et H.....	243
II-4	Structures possibles de l'ion $[C_6H_7^+]$ formé au cours de la réaction.....	244
II-5	Expériences CID.....	248
II-5,1	Données de la littérature	248
II-5,2	Expériences CID effectuées au cours de ce travail.....	250
II-5,3	Spectres CID des ions produits deutérés.....	254
II-6	Etude de la déprotonation des ions $[C_6H_7^+]$	255
II-6,1	Réactivité des ions $[C_6H_7^+]$ envers des bases de référence d'affinité protonique inférieure ou égale à 810 kJ.mol ⁻¹	257
II-6,2	Energie de déprotonation des ions $[C_6H_7^+]$ de la population P1	258

Sommaire

II-6,3 Réactivité des ions $[C_6H_7^+]$ envers des bases de référence d'affinité protonique supérieure à 810 kJ.mol^{-1}	262
III- Mécanisme de formation des ions produits.....	265
IV- Conclusion.....	266
Chapitre 3: système $[CH_2=CH-NH_2^+]$ /octènes.....	268
I- Réactivité de l'ion $[VA^+]$ envers les alcènes.....	271
I-1 Formation de l'ion $[VA^+]$	271
I-2 Propriétés de la vinylamine	271
I-2,1 Energie d'ionisation de la vinylamine	271
I-2,2 Energie de déprotonation de l'ion $[VA^+]$	271
I-3 Réactions observées.....	272
II- Réactivité de l'ion $[VA^+]$ envers les octènes	275
II-1 Conditions expérimentales.....	275
II-2 Réactions observées.....	275
II-2,1 Ions diagnostics	278
II-2,2 Evolution du rapport de branchement RB avec la position..... de la double liaison	281
II-3 Régiosélectivité de la réaction (CC).....	283
II-4 Efficacité des réactions	284
III- Conclusion.....	285
Bibliographie	286
Conclusion générale.....	289
Annexe.....	293
Liste des publications.....	301

Abréviations

Å	: Angström
ADO	: Average Dipole Orientation
AP	: Affinité Protonique
BG	: Basicité en phase Gazeuse
B3LYP	: Becke3 Lee Yang Parr
CC	: Cycloaddition-Cycloréversion
CERISES	: Collision et Réaction d'Ions Sélectionnés par Electrons de Seuil
CID	: Collision Induced Dissociation
DC	: Déplacement Cinétique
DFT	: Density Functional Theory
EA	: Energie d'Apparition
EI	: Energie d'Ionisation
eV	: électron-Volt
FA	: Flowing Afterglow
G2	: théorie Gaussian 2
HF	: Hartree-Fock
IC	: Ionisation Chimique
IE	: Impact Electronique
k_{exp.}	: constante de vitesse exp érimentale
k_{coll.}	: constante de vitesse de coll ision
MP2	: perturbation de Møller-Plesset au 2 ^{ème} ordre
MVE	: Méthylvinyléther
PEPICO	: PhotoElectron-PhotoIon CO incidence
RCI	: Résonance Cyclotonique Ionique
RCI-TF	: Résonance Cyclotonique Ionique à Transformée de Fourier
RE	: Reaction Efficiency (efficacité de la réaction)
SIFT	: Selected Ion Flow Tube
SMHP	: Spectrométrie de Masse Haute Pression
TAH	: Transfert d'un Atome d'Hydrogène
TPEPICO	: Threshold PhotoElectron-PhotoIon CO incidence
u	: unité de masse atomique
VA	: Vinylamine
ZPVE	: Zero Point Vibrational Energy

Introduction générale

Introduction générale

Ce travail a eu pour objectif d'étudier les aspects cinétiques et thermochimiques de deux classes de réactions ion/molécule en phase gazeuse:

- les réactions de transfert de proton,
- les réactions de condensation, c'est à dire les réactions impliquant la formation et la rupture de liaisons covalentes.

Les réactions de transfert de proton, qui sont d'une importance considérable en chimie, sont les réactions les plus fréquemment rencontrées en phase gazeuse, et permettent depuis plusieurs décennies, la mesure de la basicité intrinsèque (c'est à dire en l'absence de tout solvant) d'un grand nombre de composés organiques. Par contre, bien qu'il soit fondamental d'étudier l'influence d'une lacune électronique sur la réactivité, les réactions classiques de la chimie organique, et plus particulièrement les réactions péricycliques, sujet de ce travail, ont été peu abordées en spectrométrie de masse.

Ce manuscrit s'articule autour de trois parties. La première partie décrit les moyens expérimentaux et théorique employés au cours de ce travail, et insiste surtout sur la spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier, technique la plus utilisée, et qui, de par son aptitude à piéger les ions durant un temps de réaction variable, et son couplage avec une source d'ionisation externe, est particulièrement adaptée à l'étude des réactions ion/molécule.

La seconde partie regroupe l'ensemble des résultats concernant l'étude des réactions de transfert de proton. L'objectif de ce travail étant de décrire la basicité intrinsèque de molécules instables, les méthodes usuelles de mesure d'affinité protonique et de basicité en phase gazeuse, n'ont pas pu être utilisées. Il a donc été nécessaire dans un premier temps de mettre au point une nouvelle méthode de mesure, baptisée "thermocinétique", que nous avons ensuite utilisée afin d'étudier cinq composés instables, appartenant aux familles chimiques des cétènes, des imines et des sulfines.

La dernière partie de ce manuscrit est consacrée à la réactivité de deux cations radicaux: le cation radical 1,3-butadiène et l'ion moléculaire de la vinylamine, mis en présence d'éthène et d'éthyne pour le premier, et d'octènes linéaires pour le second. L'accent est particulièrement porté sur l'identification des ions formés lors des réactions, afin de proposer sur la base de calculs d'orbitales moléculaires, un mécanisme pour les différentes voies réactionnelles.

Partie A:
méthodes d'étude

Dans cette partie, sont présentées les méthodes expérimentales et théoriques utilisées au cours de ce travail. La spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier, avec laquelle la plupart des résultats ont été obtenus, sera plus amplement développée.

Chapitre 1: la résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier

I- Historique de la résonance cyclotronique ionique

I-1 L'omégaatron

Une particule chargée se déplaçant dans un champ magnétique uniforme, adopte un mouvement circulaire caractérisé par une fréquence angulaire ω indépendante du rayon de l'orbite de la particule, et donnée par l'équation (1):

$$\omega = \frac{q \times B}{m} \quad (\text{éq. 1})$$

, où m est la masse de la particule, q , sa charge et B l'intensité du champ magnétique. En 1932 Ernest O. Lawrence et Stanley M. Livingston⁽¹⁾ démontrèrent que le mouvement cyclotronique d'une particule pouvait être excité vers un rayon d'orbite plus grand, en appliquant un champ électrique transversal de fréquence égale à la fréquence cyclotronique de la particule. Cette dernière pouvait ainsi être excitée à de très fortes énergies cinétiques en employant un faible champ électrique. Pour cette découverte, Lawrence reçut le prix Nobel de physique en 1939.

L'équation (1) relie directement la fréquence cyclotronique au rapport m/q d'un ion, et en 1949, Hipple, Thomas et Sommer^(2,3) présentèrent avec l'omégaatron la première application du principe cyclotronique à la spectrométrie de masse. Le coeur du dispositif était une sonde constituée de plaques métalliques planes sur lesquelles des potentiels radiofréquences et continus pouvaient être appliqués. Les ions, sous l'action du champ magnétique, adoptent une orbite circulaire perpendiculaire à l'axe du champ magnétique, et sont piégés le long de cet axe par l'application de potentiels continus sur les plaques de piégeage. On verra que le concept de

base des appareils à résonance cyclotronique ionique modernes, est le même que celui de l'oméatron.

I-2 La résonance cyclotronique ionique à cellule à dérive

Bien que Hipple et col.^(2,3) laissaient déjà présager du potentiel analytique de leur oméatron (mesure précise du rapport m/q sur une large gamme de masses), ce dernier ne se développa pas. Néanmoins, il donna naissance au début des années soixante à la spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique⁽⁴⁾ (RCI). Les appareils étaient alors équipés de cellules à dérive ("drift cell") (figure A-1). Dans ces cellules, les ions ne sont pas piégés dans la direction du champ magnétique .

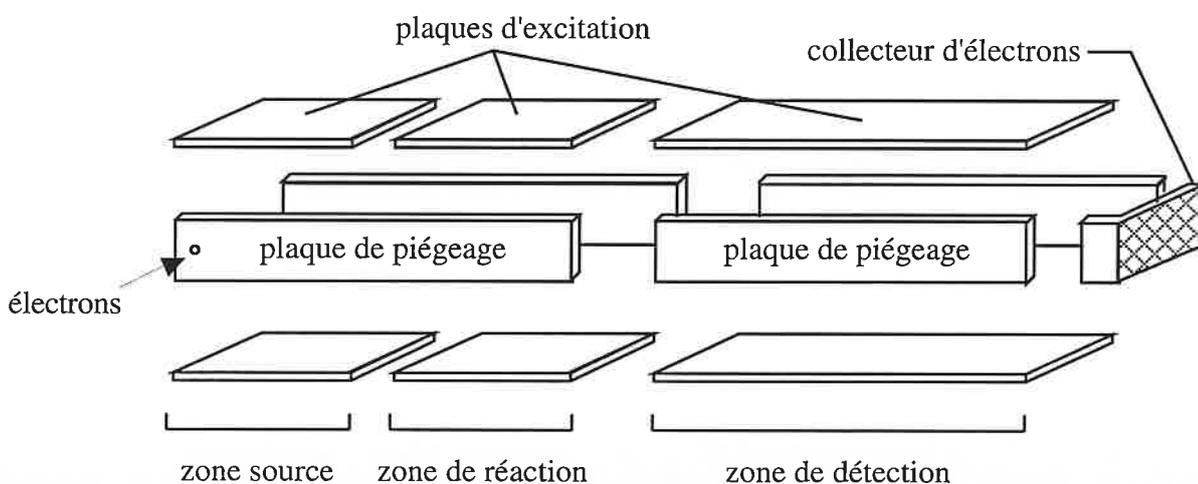


figure A-1: schéma d'une cellule à dérive

Les cellules à dérive sont divisées en trois zones: une zone source où les ions sont formés par impact électronique, une zone de réaction et enfin une zone de détection. Formation, réaction et détection sont par conséquent des événements séparés dans l'espace. Les ions sont formés en continu, puis traversent la cellule en un temps de dérive, qui dépend des pressions utilisées et de la longueur de la cellule. Les ions sont ensuite collectés à la sortie de la cellule. La détection des ions mettait en jeu initialement, soit un balayage des fréquences, soit un balayage du champ magnétique. La deuxième solution fut rapidement abandonnée, en raison de l'influence de la variation du champ magnétique sur le temps de dérive, dont la mesure était nécessaire à l'utilisation quantitative du spectromètre.

Le très bref temps de dérive (de l'ordre de la milliseconde) impliquait de travailler à des pressions de l'ordre de 10^{-3} mbar, destinant ces appareils à l'étude des phénomènes physiques caractéristiques du domaine des hautes pressions.

Les spectromètres RCI à cellule à dérive retinrent l'attention de Badelschwieler et de son équipe, qui démontrèrent par leur travaux⁽⁵⁾, la parfaite aptitude de ces spectromètres à l'étude des réactions ion/molécule. Ceci fut encore accentué par la découverte fondamentale de la double résonance⁽⁶⁾, dont le principe est le suivant: si l'ion $[A^+]$ est le précurseur de l'ion $[B^+]$ par une réaction ion/molécule:



en éjectant $[A^+]$ par une radiofréquence égale à sa fréquence cyclotronique, on doit observer une diminution de l'intensité de l'ion $[B^+]$.

Comparé à l'oméatron, les spectromètres RCI à cellule à dérive présentent une gamme de masse, une sensibilité et une résolution nettement plus élevées. Cependant, cette dernière restait limitée en raison de la forte pression régnant à l'intérieur de la cellule. De plus, l'obtention d'un spectre était assez long à cause de la durée de la détection, nettement supérieure au temps de réaction.

I-3 La résonance cyclotronique ionique à cellule de piégeage

La dernière grande révolution précédant la spectrométrie RCI à transformée de Fourier, est la mise au point en 1970 par McIver⁽⁷⁾(figure A-2), et en 1972 par McMahan et col.⁽⁸⁾ de cellules dites "de piégeage".

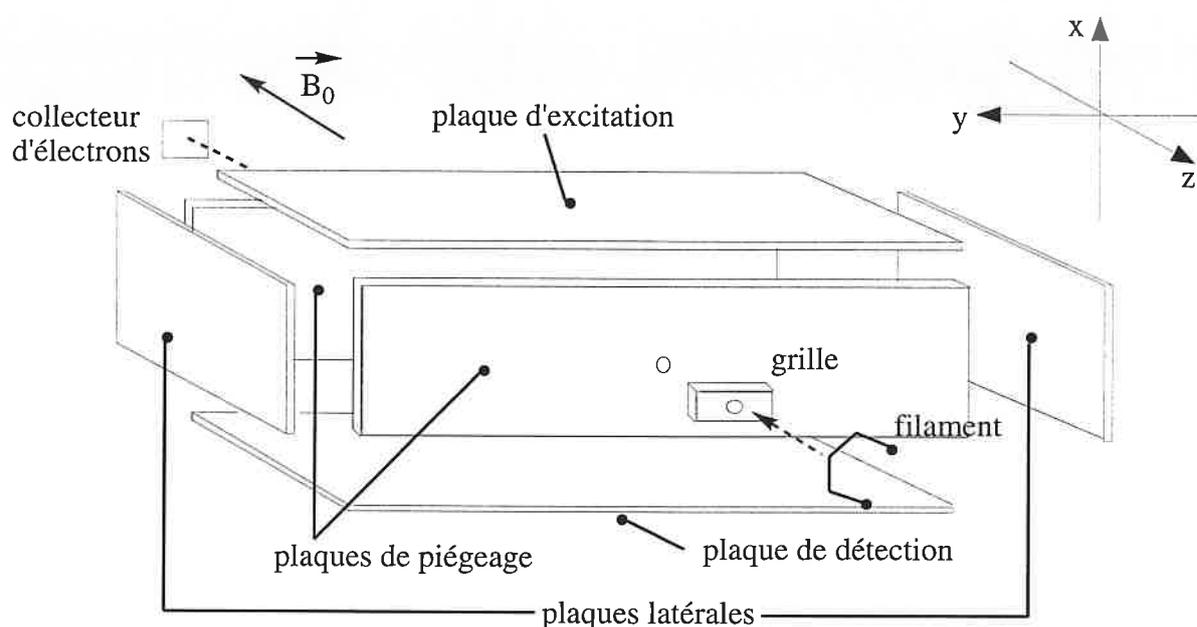


figure A-2: schéma d'une cellule de piégeage⁽⁷⁾

Ce type de cellule fait intervenir deux plaques de piégeage, qui confinent les ions dans la direction du champ magnétique. Contrairement aux spectromètres RCI à cellule à dérive, les cellules de piégeage permettent d'étudier des réactions ion/molécule en fonction du temps et à pression fixe. Désormais, formation, réaction et détection des ions sont des événements séparés non plus de façon spatiale mais de façon temporelle, grâce à une séquence d'impulsions. Ce mode de fonctionnement pulsé permet de déterminer précisément le temps de réaction. La variation de celui-ci permet d'étudier la cinétique des réactions ion/molécule.

Les spectromètres RCI munis d'une cellule de piégeage conservent l'avantage de la double résonance. Le délai d'observation des ions étant plus long, les pressions utilisées sont nettement plus faibles (10^{-7} à 10^{-5} mbar) que celles régnant dans les cellules à dérive. La vitesse d'acquisition des spectres, bien qu'améliorée, reste toutefois assez lente, car les ions sont toujours détectés les uns après les autres, par mesure de la puissance absorbée par le détecteur lorsque sa radiofréquence est égale à la fréquence cyclotronique des ions de même rapport m/q .

I-4 La résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier

Au début des années soixante-dix, alors que l'informatique prenait une place de plus en plus importante dans les laboratoires, les appareils mettant en jeu la transformée de Fourier pour exciter et détecter tout un spectre, devinrent communs en spectroscopies infrarouge et à résonance magnétique nucléaire (RMN). Avec le récent développement de la cellule de piégeage, l'idée d'appliquer la transformée de Fourier à la spectrométrie RCI vint naturellement. Cependant, cela constituait un défi technologique, et ce pour deux raisons principales. La première est que la détection simultanée de tout un spectre était incompatible avec les modes de détection alors utilisés en RCI conventionnelle. La deuxième difficulté était la largeur de la bande de fréquences d'un spectre RCI. A titre d'exemple, pour une gamme de masse comprise entre 15 et 1500 Daltons et un champ magnétique de 2,3 Teslas, les fréquences cyclotroniques des ions sont comprises entre 20 kHz et 2MHz. Cette énorme largeur de fréquences excluait l'utilisation des détecteurs employés en RMN à transformée de Fourier.

Il fallut par conséquent revoir tout le processus de détection. Ces difficultés résolues, Comisarow et Marshall^(9,10) présentèrent en 1974, le premier exemple de spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (RCI-TF). Dans ces deux articles, les auteurs présentent les bases fondamentales de cette technique, qui comporte la succession d'événements suivants:

- impulsion d'ionisation,

- excitation simultanée de tous les ions par un balayage très rapide (1 msec), de toute la gamme de fréquence (méthode de détection dite sweep⁽¹⁰⁾),
- induction d'un signal image aux plaques de détection par le mouvement cyclotronique excité, durant un temps variable,
- digitalisation du signal par l'ordinateur,
- transformée de Fourier pour obtenir le spectre dans le domaine des fréquences et par conséquent le spectre de masse.

Par rapport à la spectrométrie de masse RCI conventionnelle, la RCI-TF, aussi appelée SMTF (spectrométrie de masse à transformée de Fourier), présente d'énormes avantages:

- vitesse d'acquisition beaucoup plus élevée du fait de la détection simultanée des ions,
- utilisation plus facile grâce à l'outil informatique,
- très haute sensibilité: en effet, la séquence peut être répétée autant de fois que l'on désire, ce qui permet de diminuer la pression dans la cellule tout en augmentant le rapport signal/bruit,
- la possibilité de travailler à des pressions très faibles (10^{-9} mbar), ce qui autorise de très hautes résolutions et l'étude de composés peu volatils
- la possibilité de passer des ions positifs aux ions négatifs, par simple changement de la polarité des plaques de piégeage de la cellule,
- conservation des avantages des techniques RCI conventionnelles dont la double résonance.

Depuis sa mise au point, le développement de la RCI-TF a été facilité par l'essor de l'informatique, et le nombre de spectromètres RCI-TF dans le monde s'est accru au fil du temps, pour être aujourd'hui d'environ deux cents.

De nombreuses améliorations sont en permanence apportées. Le développement d'aimants supraconducteurs⁽¹¹⁾, de nouvelles cellules^(12,13) et de nouvelles méthodes d'excitation⁽¹⁴⁻¹⁷⁾ ont permis d'accroître la résolution, l'efficacité de piégeage et la gamme dynamique.

Afin de diminuer à la fois, les problèmes de pollution chimique et la pression en échantillon à l'intérieur de la cellule, des vannes pulsées⁽¹⁸⁾, des cellules doubles⁽¹⁹⁾ mais aussi des sources

permettant de former les ions à l'extérieur de la cellule^(20,21), ont été mises au point. Il est alors devenu possible de coupler, moyennant les interfaces adéquates, la RCI-TF à des techniques séparatives telles que la chromatographie, mais également à des méthodes d'ionisation autres que l'impact électronique ou l'ionisation chimique. Ainsi le couplage avec notamment la désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI)⁽²²⁾ ou l'ionisation par électrospray (ESI)⁽²³⁾, a permis d'étendre le champ d'application déjà vaste de la RCI-TF, à l'étude des macromolécules biologiques.

II- Principe de la résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier

II-1 Mouvement des ions dans la cellule RCI

La cellule RCI, placée au centre de l'aimant supraconducteur, est constituée de six plaques: deux plaques de piégeage (P), deux plaques d'excitation (E) et deux plaques de détection (D) (figure A-3).

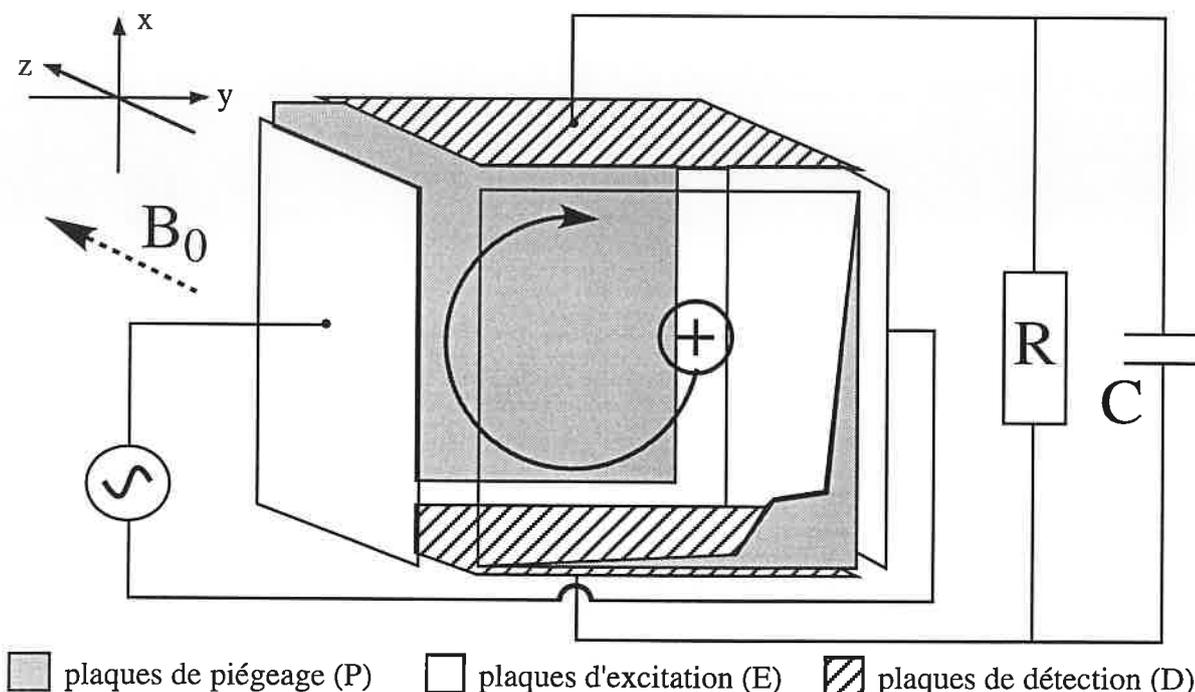


figure A-3: schéma de principe d'une cellule RCI

Une fois dans la cellule, les ions, sous l'action combinée du champ magnétique et des potentiels appliqués sur les plaques de piégeage, adoptent une trajectoire complexe qui est constituée de trois mouvements oscillatoires⁽²⁴⁾ (figure A-4):

- le mouvement cyclotronique,
- le mouvement d'oscillations de piégeage,
- le mouvement magnétron.

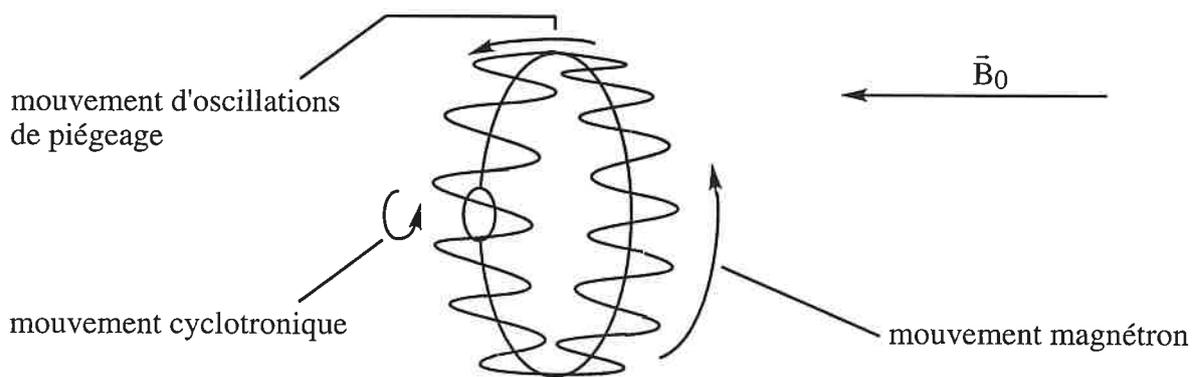


figure A-4: mouvement d'un ion piégé dans la cellule

II-1,1 Le mouvement cyclotronique

Un ion se déplaçant dans un champ magnétique uniforme \vec{B}_0 , est soumis à la force de Lorentz \vec{F} , donnée par l'équation (2):

$$\vec{F} = \text{masse} \times \text{accélération} = m \times \frac{d\vec{v}}{dt} = q \times \vec{v} \wedge \vec{B}_0 \quad (\text{éq. 2})$$

dans laquelle m , q et \vec{v} sont respectivement la masse, la charge et la vitesse de l'ion. L'ion adopte alors un mouvement circulaire uniforme appelé mouvement cyclotronique qui, sous l'action de la force de Lorentz orientée vers l'intérieur de la trajectoire, est situé dans un plan perpendiculaire à la direction du champ magnétique (figure A-5).

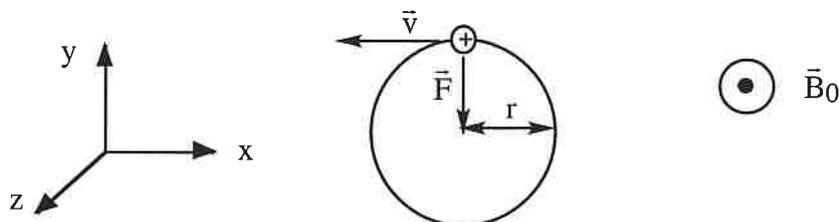


figure A-5: mouvement cyclotronique de l'ion

Sachant que l'accélération angulaire dv/dt est égale à v_{xy}^2/r , l'équation (2) devient:

$$\frac{m \times v_{xy}^2}{r} = q \times v_{xy} \times B_0 \quad (\text{éq. 3})$$

dans laquelle $v_{xy} = \sqrt{v_x^2 + v_y^2}$ est la vitesse de l'ion dans le plan xy et r le rayon de l'orbite cyclotronique (figure A-5).

Sachant que la vitesse angulaire autour de l'axe z est définie par:

$$\omega = \frac{v_{xy}}{r} \quad (\text{éq. 4})$$

l'équation (3) peut s'exprimer par:

$$m \times \omega^2 \times r = q \times B_0 \times \omega \times r \quad (\text{éq. 5})$$

$$\omega_c = \frac{q \times B_0}{m} \text{ (rad.s}^{-1}\text{)} \quad ; \quad \nu_c = \frac{q \times B_0}{m} \times \frac{1}{2\pi} \text{ (Hz)} \quad (\text{éq. 6})$$

où m est la masse de l'ion en unités de masse atomique ($1u=1,66.10^{-27}$ kg), q est sa charge en coulombs et B_0 , est l'intensité du champ magnétique, en Teslas. L'équation (6) est l'équation du mouvement cyclotronique, dans laquelle ν_c est la fréquence cyclotronique. Cette équation implique que tous les ions de même rapport m/q auront la même fréquence cyclotronique et ce indépendamment de leur vitesse initiale. Cette équation permet également de calculer, que pour un aimant supraconducteur de 4,7 Teslas, une gamme de masse comprise entre 10 et 1000 u correspondra à une gamme de fréquence allant de quelques kHz, à plusieurs MHz (figure A-6).

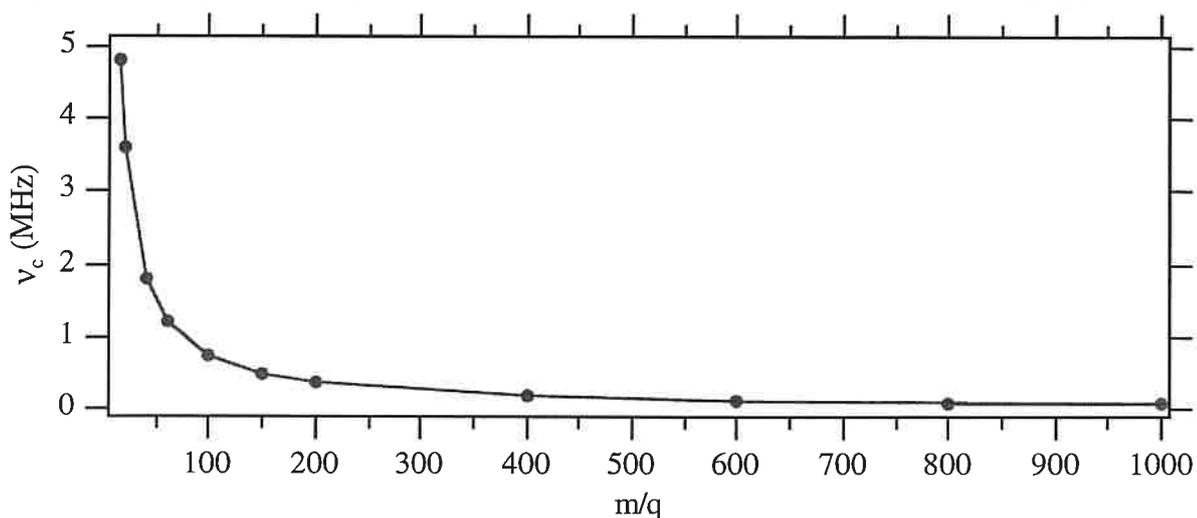


figure A-6: évolution $\nu_c=f(m/q)$ pour un aimant supraconducteur de 4,7 Teslas

De l'équation (3), on peut également déduire l'expression du rayon de l'orbite cyclotronique, pour un ion se déplaçant à la vitesse v_{xy} :

$$r = \frac{m \times v_{xy}}{q \times B_0} \quad (\text{éq. 7})$$

L'énergie cinétique moyenne d'une particule en équilibre thermique avec son environnement à la température T est donnée par:

$$\frac{m \times \langle v_{xy}^2 \rangle}{2} \cong k_B \times T \quad (\text{éq. 8})$$

où k_B est la constante de Boltzmann. En utilisant l'équation (8), on en déduit une nouvelle expression du rayon de l'orbite cyclotronique:

$$r = \frac{\sqrt{2 \times m \times k_B \times T}}{q \times B_0} \quad (\text{éq. 9})$$

Ainsi avec un aimant supraconducteur de 4,7 Teslas, un ion de 100 u aura à 300 K, une orbite cyclotronique de rayon égal à 0,05 mm. Les rayons des orbites cyclotroniques s'avèrent faibles. Ils augmentent avec la racine carrée de la masse et diminuent lorsque l'intensité du champ magnétique augmente.

II-1,2 Les oscillations de piégeage et le mouvement magnétron

Les oscillations de piégeage

Nous venons de voir dans le paragraphe précédent que les ions, sous l'action d'un champ magnétique appliqué selon l'axe z (voir figure A-3), sont confinés dans les directions x et y de par leur mouvement cyclotronique. Afin d'éviter qu'ils ne s'échappent le long de l'axe z, un potentiel électrostatique est appliqué sur chaque plaque de piégeage (P), potentiel positif ou négatif, selon que l'on souhaite piéger respectivement les ions positifs ou négatifs.

Considérons le cas d'une cellule cubique d'arête d. Le potentiel V_p , appliqué aux plaques de piégeage (P) situées à $z = \pm d/2$, le potentiel des autres plaques étant nul, produit un potentiel électrostatique statique quadripolaire, V_q , dont la valeur approchée, au voisinage du centre de la cellule, est donnée par:

$$V_q(r,z) = \frac{V_p}{3} - \frac{\alpha \times V_p \times r^2}{d^2} + \frac{2\alpha \times V_p \times z^2}{d^2} \quad (\text{éq. 10})$$

où $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ et α est un paramètre caractéristique de la cellule ($\alpha=1,3869$ pour une cellule cubique). Les cellules non cubiques produisent également un tel potentiel mais avec des coefficients, reliant $V_q(r,z)$ à V_p , différents. $V_q(r,z)$ crée entre les deux plaques (P) un champ électrique le long de l'axe z , $E(z)$, qui varie avec z selon la relation:

$$E(z) = - \frac{\partial V_q(r,z)}{\partial z} = - \frac{4\alpha \times z}{d^2} \times V_p \quad (\text{éq. 11})$$

Les ions se déplacent alors suivant l'axe z entre les deux plaques de piégeage, selon une force $F(z)=qE(z)$ dont l'expression est la suivante:

$$F(z) = m \times \frac{d^2 z}{dt^2} = q \times E(z) = - \frac{4\alpha \times q \times z}{d^2} \times V_p \quad (\text{éq. 12})$$

L'équation (12) correspond au mouvement d'un oscillateur harmonique dont la fréquence, appelée fréquence de piégeage, est donnée par:

$$\omega_p = \frac{2}{d} \times \sqrt{\frac{q \times V_p \times \alpha}{m}} \quad (\text{éq. 13})$$

Un ion monochargé de 100 u, piégé dans une cellule cubique d'arête d égale à 0,06 m, par la combinaison d'un champ magnétique de 4,7 Teslas et de potentiels V_p de 1 Volt sur les plaques de piégeage (P), oscillera entre ces deux plaques à une fréquence ν_p ($\nu_p = \omega_p / 2\pi$) de 6,1 kHz. Cette fréquence ν_p est très faible comparée à la fréquence cyclotronique ν_c (721,66 kHz).

Influence du potentiel V_p sur la fréquence cyclotronique

Le potentiel V_q produit également un champ électrique radial $E(r)$:

$$E(r) = - \frac{\partial V_q(r,z)}{\partial r} = \frac{2\alpha \times r}{d^2} \times V_p = E_0 \times r \quad (\text{éq. 14})$$

$$\text{avec: } E_0 = \frac{2\alpha}{d^2} \times V_p$$

Le champ électrique radial agit sur les ions par une force orientée dans la direction opposée à la force de Lorentz créée par le champ magnétique. L'équation (5) doit par conséquent être modifiée. Si le centre de l'orbite cyclotronique est confondu à l'axe z, on aura:

$$m \times \omega^2 \times r = q \times B_0 \times \omega \times r - q \times E_0 \times r \quad (\text{éq. 15})$$

La première solution de cette équation correspond à la fréquence cyclotronique observée ω_{obs} :

$$\omega_{\text{obs}} = \frac{q \times B_0 + \sqrt{q^2 \times B_0^2 - 4m \times q \times E_0}}{2m} \quad (\text{éq. 16})$$

, soit en fait:

$$\omega_{\text{obs}} = \frac{\omega_c}{2} + \sqrt{\frac{\omega_c^2}{4} - \frac{\omega_p^2}{2}} \quad (\text{éq. 17})$$

Ainsi, un ion de rapport m/q égal à 100 aura un fréquence cyclotronique observée ν_{obs} ($\nu_{\text{obs}} = \omega_{\text{obs}}/2\pi$) de 721,64 KHz, c'est à dire légèrement inférieure à sa fréquence cyclotronique idéale ν_c . De plus, lorsque V_p tend vers 0, E_0 tend vers 0 et on retrouve l'équation (5).

Le champ électrique radial $E(r)$ entraîne une dérive du centre du mouvement cyclotronique. Celui-ci, initialement localisé sur l'axe du champ magnétique, se déplace en suivant une équipotentielle du champ $E(r)$. Ce mouvement, appelé magnétron, est caractérisé par une fréquence ω_m , qui correspond à la deuxième solution de l'équation (15).

$$\omega_m = \frac{q \times B_0 - \sqrt{q^2 \times B_0^2 - 4m \times q \times E_0}}{2m} \quad (\text{éq. 18})$$

, soit:

$$\omega_m = \frac{\omega_c}{2} - \sqrt{\frac{\omega_c^2}{4} - \frac{\omega_p^2}{2}} \quad (\text{éq. 19})$$

Pour un ion de rapport m/q égal à 100, ν_m ($\nu_m = \omega_m/2\pi$) vaut 26,1 Hz. Cette fréquence est extrêmement faible, ce qui se traduit par un mouvement de grande amplitude (figure A-4).

II-2 Acquisition du signal en résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier

Obtenir un signal lors d'une expérience RCI-TF nécessite trois étapes successives:

- le piégeage des ions,
- l'excitation du mouvement cyclotronique,
- la détection des ions → obtention du signal.

II-2,1 Le piégeage des ions

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, les ions, une fois admis dans la cellule, sont piégés par l'action combinée du champ magnétique B_0 et du potentiel V_P appliqué sur les plaques de piégeage (P). Ils adoptent alors une trajectoire résultant de 3 mouvements oscillants.

II-2,2 Excitation du mouvement cyclotronique

Tous les ions de même rapport m/q ont la même fréquence cyclotronique ω_{obs} . Cependant, étant formés à partir de particules possédant une distribution statistique des vitesses, les ions ne se déplacent pas de façon cohérente les uns par rapport aux autres. Ce déphasage et les faibles rayons de giration ne permettent pas au mouvement cyclotronique de produire un signal utilisable. Il est par conséquent nécessaire d'augmenter les rayons de giration et de mettre en phase les ions. C'est le rôle de l'excitation. Celle-ci est réalisée en appliquant sur les plaques d'excitation (E) une radiofréquence égale à la fréquence ω_{obs} de l'ion (figure A-7).

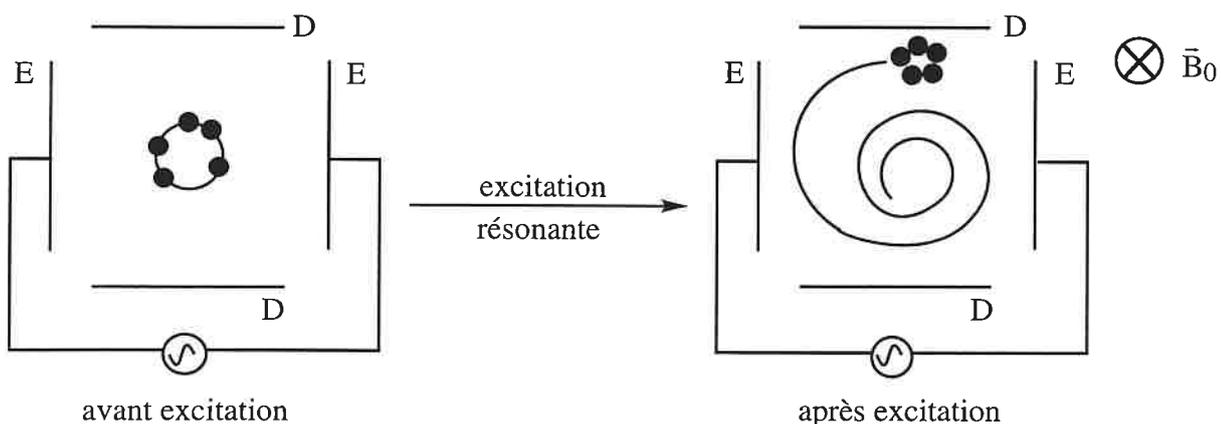


figure A-7: excitation résonante des ions

La mise en "résonance" de la tension d'excitation et du mouvement cyclotronique a pour effet de communiquer aux ions une certaine énergie cinétique. De cette façon, les ions adoptent un mouvement cohérent (mise en phase) et décrivent des orbites de rayon croissant. L'amplitude de la radiofréquence ne doit pas être trop grande, sous peine d'éjecter les ions.

II-2,3 Détection des ions

Le paquet d'ions ainsi excité s'est rapproché des parois de la cellule et passe alternativement devant chaque plaque de détection (D) (figure A-8).

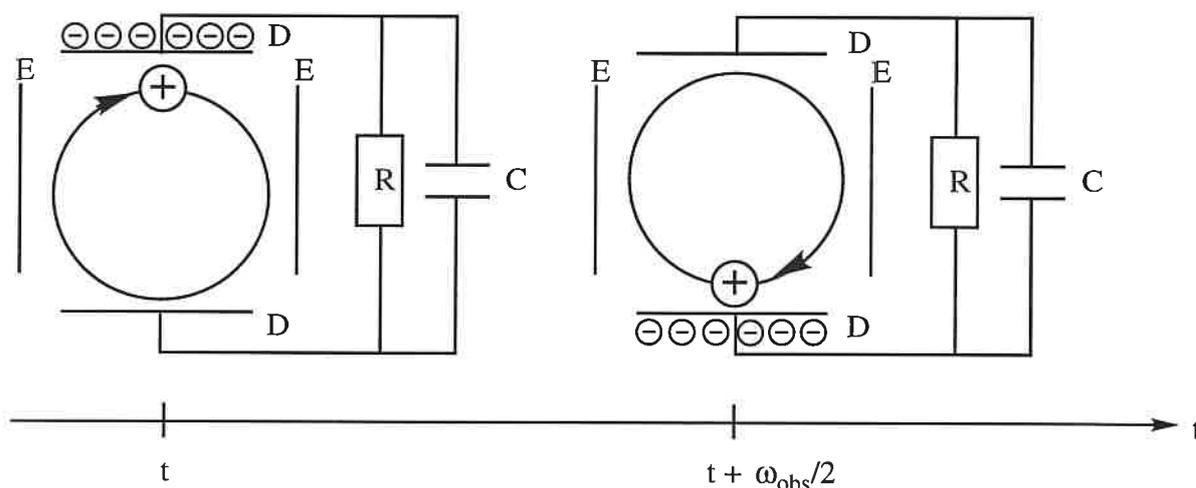


figure A-8: induction du courant image au niveau des plaques de détection

Contrairement aux expériences RCI conventionnelles, la détection du signal en RCI-TF se fait après l'impulsion d'excitation. Comisarow a développé le modèle dit du "signal monopôle tournant"⁽²⁵⁾. Selon ce modèle, le paquet d'ions, en passant alternativement devant les plaques de détection, y induit des charges négatives (si les ions sont positifs) et par conséquent un courant image $I_S(t)$, donné par l'équation (20):

$$I_S(t) = \frac{N \times q^2 \times r \times B_0}{m \times d} \times \sin(\omega_{obs}t) \times e^{(-t/\tau)} \quad (\text{éq. 20})$$

où N est le nombre d'ions de même rapport m/q , r le rayon orbital, d la largeur de la cellule et ω_{obs} la fréquence cyclotronique observée. L'utilisation d'une sonde capacitive permet de convertir le courant signal RCI $I_S(t)$, en une tension $V_S(t)$ exprimée par:

$$V_S(t) = \frac{N \times q \times r}{d \times C} \times \sin\left(\omega_{obs}t - \frac{\pi}{2}\right) \times e^{(-t/\tau)} \quad (\text{éq. 21})$$

, C étant la capacité.

Après l'impulsion d'excitation, le signal RCI peut être observé durant un délai variable. Si la cellule ne contient que des ions de même rapport m/q , le signal observé est une tension sinusoidale amortie d'amplitude initiale (à $t=0$) proportionnelle au nombre d'ions présents dans la cellule (figure A-9), et caractérisée par une constante d'amortissement τ .

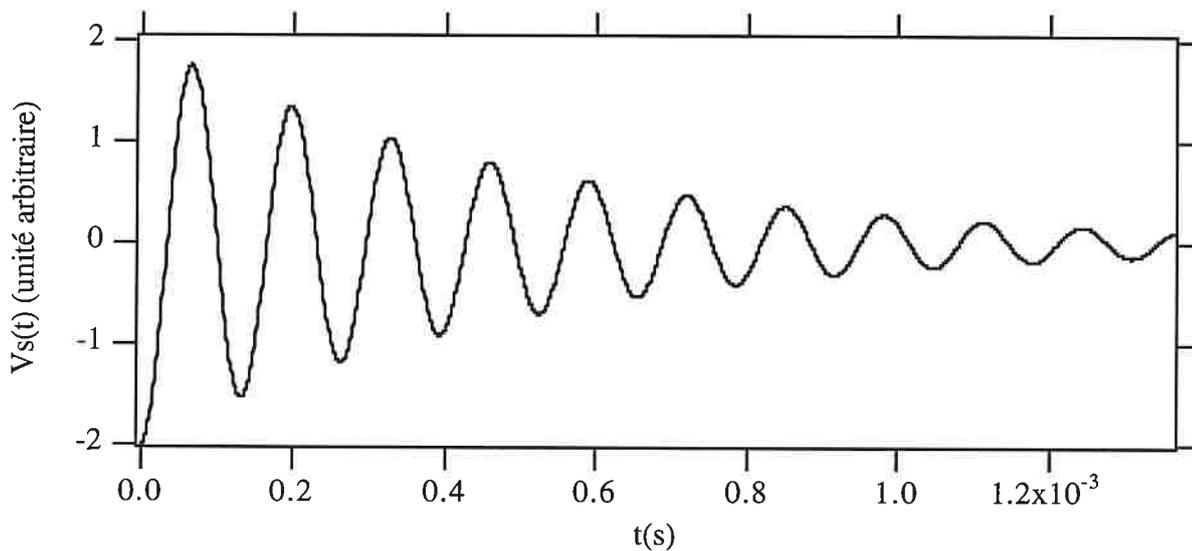


figure A-9: tension sinusoidale $V_s(t)$ induite par le mouvement cyclotronique excité

L'amortissement du signal est dû essentiellement:

- aux collisions des ions avec les molécules neutres présentes dans la cellule. τ correspond en fait au temps séparant deux collisions ion/molécule. Il est évident que plus la pression dans la cellule est importante, plus τ sera faible et par conséquent plus l'amortissement du signal sera rapide (figure A-10).

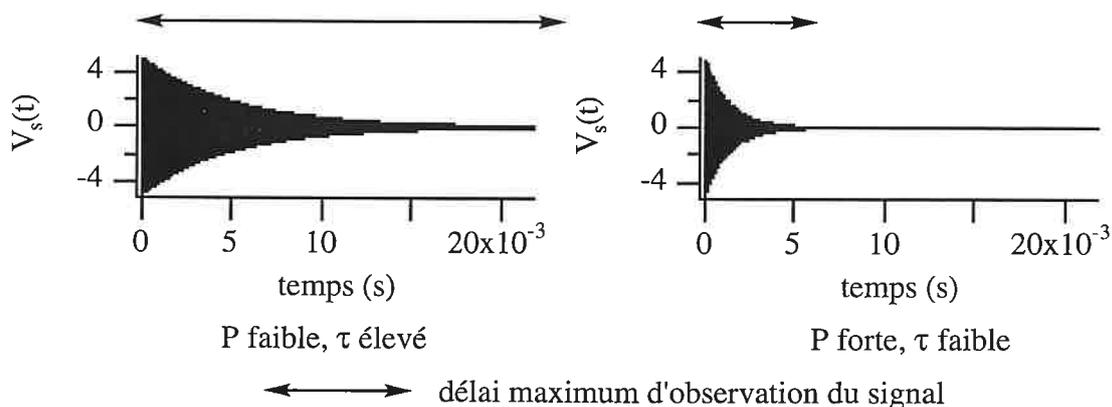


figure A-10: amortissement du signal en fonction de la pression régnant dans la cellule

La collision de l'un des ions du paquet fait que cet ion ne se déplace plus en cohérence avec les autres ions du paquet. Ainsi, à de très hautes pressions, le signal diminuera très rapidement. Le délai maximal d'observation sera alors très faible ce qui se traduira par une mauvaise sensibilité. Il est donc préférable de travailler à une pression la plus faible possible,

- aux inhomogénéités des champs électrique et magnétique. Les ions d'un même paquet peuvent subir des champs électrique et magnétique différents. Ils n'auront pas la même fréquence cyclotronique et se déphaseront progressivement. Afin de remédier à ces problèmes, des aimants supraconducteurs de plus en plus puissants ainsi que de nouvelles cellules, sont développés.

Il est aussi nécessaire de mentionner que s'il y a trop d'ions dans la cellule, il se produit le phénomène de charge d'espace. Les ions, trop proches les uns des autres, se repoussent ce qui modifie leur trajectoire. Cela se traduit par une diminution de la sensibilité.

En résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier, tous les ions étant excités et détectés simultanément, le signal est en fait une superposition de tensions sinusoïdales amorties, que l'on appelle interférogramme.

II-3 Echantillonnage du signal

Le signal observé est ensuite échantillonné (figure A-11).

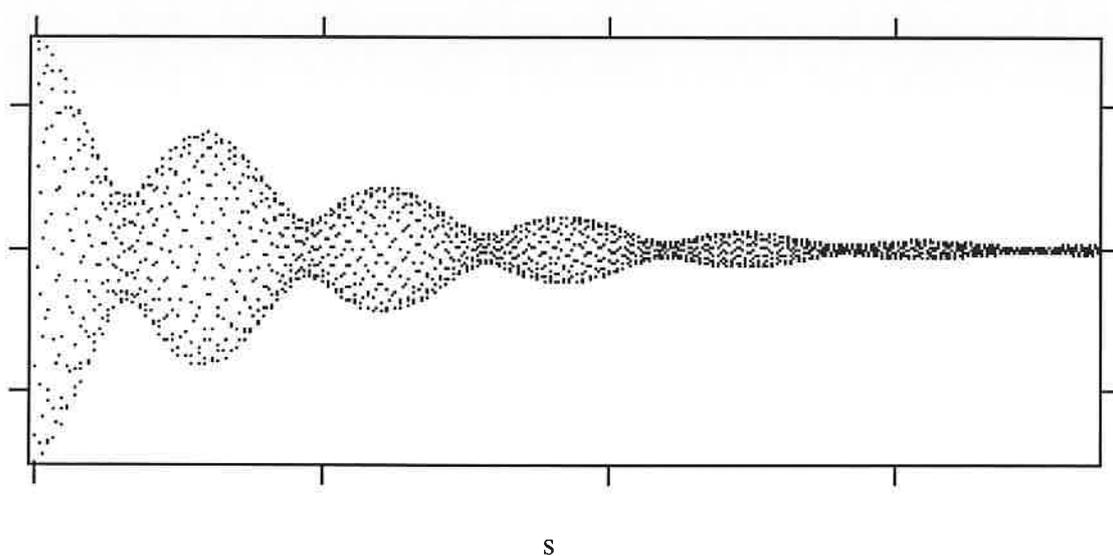


figure A-11: *interferogramme digitalisé, correspondant à la superposition du signal des ions $[CH_3CO^+]$ et $[C_3H_7^+]$ ($\Delta m = 0,0364 u$)*

Cette opération est réalisée au moyen d'un convertisseur analogique-digital qui va décomposer le signal analogique crée par les ions (c'est à dire la tension $V_S(t)$), en un nombre fini N_e de points. N_e dépend de la mémoire allouée à l'enregistrement du signal. Si celle-ci est de 32 kilos octets, le signal sera décrit par 10922 points car sur notre appareil, 1 point correspond à trois octets.

Le temps séparant chaque point, appelé période d'échantillonnage du signal (T_e), va dépendre de la fréquence d'échantillonnage ν_e . L'analyse par transformée de Fourier impose que ν_e doit être au moins deux fois supérieure à la fréquence observée maximale ν_{obsmax} . Par exemple, si on désire détecter tous les pics situés dans une gamme de masse allant de 15 à l'infini, les fréquences à exciter, pour un aimant de 4,7 Teslas, seront comprises entre 0 et 4,8 MHz. ν_e sera donc égale à 9,6 MHz. Le signal sera alors décrit à raison d'un point toutes les $1,04 \cdot 10^{-7}$ s. Si on dispose de 32 kilos octets pour enregistrer le spectre, le temps durant lequel le signal sera échantillonné sera de $10922 \times T_e \approx 1,14$ msec.

On voit par conséquent que N_e et ν_e imposent le délai d'acquisition du signal. Ce délai peut être inférieur au délai maximal d'observation du signal, ce qui peut altérer la sensibilité. Une première solution consiste à accumuler le signal en répétant autant de fois que nécessaire, la séquence piégeage/excitation/détection. La deuxième solution est d'augmenter le délai d'acquisition du signal, ce qui revient à diminuer la fréquence d'échantillonnage. Ceci est possible grâce au mode "hétérodyne" (ou encore mode de mixage des fréquences), qui sera décrit lors du paragraphe II-6,3.

II-4 Transformée de Fourier du signal

Si $x(t)$ est une fonction périodique du temps, alors la transformée de Fourier de x est définie par une fonction de fréquence $y(\nu)$.

$$y(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t) \times e^{-2\pi i \nu t} dt \quad (\text{éq. 22})$$

Cette forme n'est pas adaptée à un traitement numérique. En effet, il faudrait observer le signal sur une durée infinie, et l'échantillonner sur un nombre infini de points. Pour convertir la tension sinusoïdale amortie $V_S(t)$ en un signal fonction de la fréquence, on effectue une transformée de Fourier discrète, c'est à dire sur un nombre fini de points.

$$y(\nu) = \sum_{k=0}^{k=N_e-1} x(kT_e) \times e^{-2\pi i k T_e \nu} \quad (\text{éq. 23})$$

- avec: T_e : la période d'échantillonnage (temps séparant deux points).
 N_e : nombre de points sur la zone de signal considéré. N_e dépend de la mémoire de
allouée à l'enregistrement du spectre.
 $N_e \times T_e$: durée d'acquisition du signal.

La transformée de Fourier discrète sur N_e points, couvrant une largeur spectrale comprise entre 0 et ν_{obsmax} , donne un spectre de fréquence dont $N_e/2$ points sont réels et $N_e/2$ points sont imaginaires. L'écart en fréquence entre deux points consécutifs représente la résolution digitale. Celle-ci est donnée par:

$$\Delta\nu = \frac{\nu_{\text{obsmax}}}{N_e / 2} \quad (\text{éq. 24})$$

La figure (A-12) présente le spectre de fréquences correspondant à l'interferogramme de la figure (A-11).

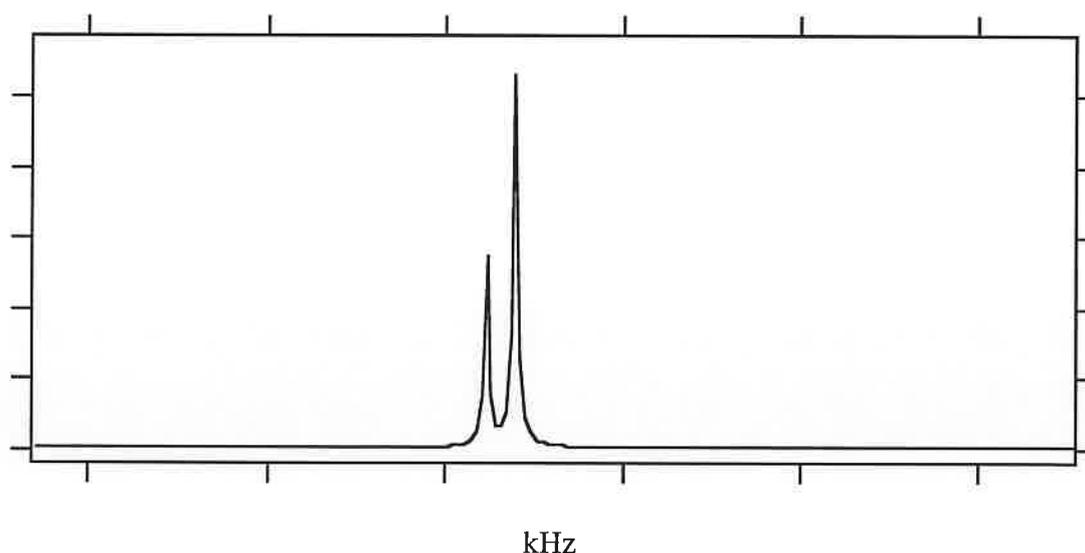


figure A-12: spectre de fréquence de l'interferogramme de la figure (A-11)

II-5 Calibration en masse

L'obtention du spectre de masse à partir du spectre des fréquences, nécessite l'utilisation d'une procédure de calibration. La procédure la plus couramment utilisée est celle proposée par Ledford et col.⁽²⁶⁾, qui ont établi que le rapport m/q d'un ion pouvait être relié à sa fréquence cyclotronique observée par la relation:

$$\frac{m}{q} = \frac{a}{v_{\text{obs}}} + \frac{b}{v_{\text{obs}}^2} \quad (\text{éq. 25})$$

Les paramètres a et b sont déterminés empiriquement en mesurant les fréquences de plusieurs ions de masse connue, et en ajustant les données par une méthode des moindres carrés. En utilisant les valeurs de a et b ainsi que les fréquences observées, les masses théoriques sont calculées et comparées aux masses de référence. L'erreur s'avère très faible lorsqu'il y a peu d'ions dans la cellule. Elle augmente avec le nombre d'ions (à cause des répulsions coulombiennes) et diminue lorsque l'intensité du champ magnétique augmente.

La procédure de calibration utilisée sur notre spectromètre de masse est basée sur un travail de Alleman et col.⁽²⁷⁾. Le rapport m/q d'un ion est lié à sa fréquence cyclotronique par la relation:

$$\frac{m}{q} = \frac{a}{v_{\text{obs}} + b} \quad (\text{éq. 26})$$

, où a est une constante tenant compte entre autre, de la fréquence cyclotronique idéale v_c du proton (c'est à dire non perturbée par un champ électrique), et b est une autre constante, tenant compte de la somme pondérée des potentiels appliqués sur les six plaques.

II-6 Résolution

La résolution constitue certainement la performance la plus importante d'un spectromètre RCI-TF. Si on dérive l'équation (5) par rapport à la masse, on obtient:

$$\frac{d\omega_c}{dm} = -\frac{q \times B_0}{m^2} = -\frac{\omega_c}{m} \Leftrightarrow \frac{\omega_c}{d\omega_c} \approx -\frac{m}{dm} \quad (\text{éq. 27})$$

La résolution R est définie comme étant égale au rapport de la masse m d'un pic par sa largeur à mi-hauteur $\Delta m_{1/2}$. Pour un appareil RCI-TF on a donc:

$$R = \frac{\omega_c}{\Delta\omega_{c1/2}} = \frac{m}{\Delta m_{1/2}} = -\frac{q \times B_0}{m \times \Delta\omega_{c1/2}} \quad (\text{éq. 28})$$

On constate par conséquent que la résolution en masse, qui est égale à la résolution en fréquence, dépend de $\Delta\omega_{c1/2}$. Ce dernier terme dépend de la pression régnant à l'intérieur de la cellule.

II-6,1 Résolution dans le domaine des basses pressions

Soit T_a le temps d'acquisition du signal (c'est à dire la durée de la détection, $T_a = N_e \times T_e$). Dans le domaine des basses pressions, les collisions ion/molécule sont rares et par conséquent $T_a \ll \tau$. Comisarow et col.⁽²⁸⁾ ont établi que $\Delta\omega_{c1/2}$ dépend alors de T_a selon la relation:

$$\Delta\omega_{c1/2} = \frac{7,582}{T_a}$$

et par conséquent:
$$R = \frac{0,132 \times q \times B_0 \times T_a}{m} \quad (\text{éq. 29})$$

Plus le temps d'acquisition sera long, meilleure sera la résolution.

II-6,2 Résolution dans le domaine des hautes pressions

Lorsque la pression régnant dans la cellule est telle que $T_a \gg \tau$, le terme $\Delta\omega_{c1/2}$ est lié à la constante d'amortissement τ par la relation⁽²⁹⁾:

$$\Delta\omega_{c1/2} = \frac{2 \times \sqrt{3}}{\tau}$$

d'où:
$$R = \frac{q \times B_0 \times \tau}{2\sqrt{3} \times m} \quad (\text{éq. 30})$$

La résolution augmente donc lorsque τ augmente c'est à dire lorsque la pression au sein de la cellule diminue. Ceci se traduit par un amortissement plus lent du signal et donc un délai maximal d'observation plus long.

D'après l'équation (30), on constate également que, contrairement aux autres spectromètres de masse, résolution et sensibilité évoluent dans le même sens en RCI-TF.

Pratiquement, la résolution dépendra à la fois de la durée d'acquisition du signal et de son amortissement. De plus, quelle que soit la pression utilisée, la résolution augmente lorsque le rapport m/q diminue et lorsque l'intensité du champ magnétique augmente. Elle sera également altérée si il y a trop d'ions dans la cellule.

II-6,3 Enregistrement des spectres haute résolution: mode hétérodyne

La résolution sera d'autant plus élevée que le délai maximal d'observation sera long.

Cependant, la durée d'acquisition du signal T_a , qui est fixée par le nombre de points décrivant le spectre et par la fréquence d'échantillonnage ν_e (voir paragraphe II-3), peut être nettement inférieure au délai maximal d'observation, ce qui limitera la résolution. Augmenter la durée T_a et par conséquent diminuer la fréquence d'échantillonnage ν_e , est nécessaire lors de l'enregistrement de spectres haute résolution. Ceci est réalisé grâce au mode hétérodyne. Ce mode permet de décaler les fréquences vers le domaine des basses fréquences. Son principe est résumé par la figure (A-13).

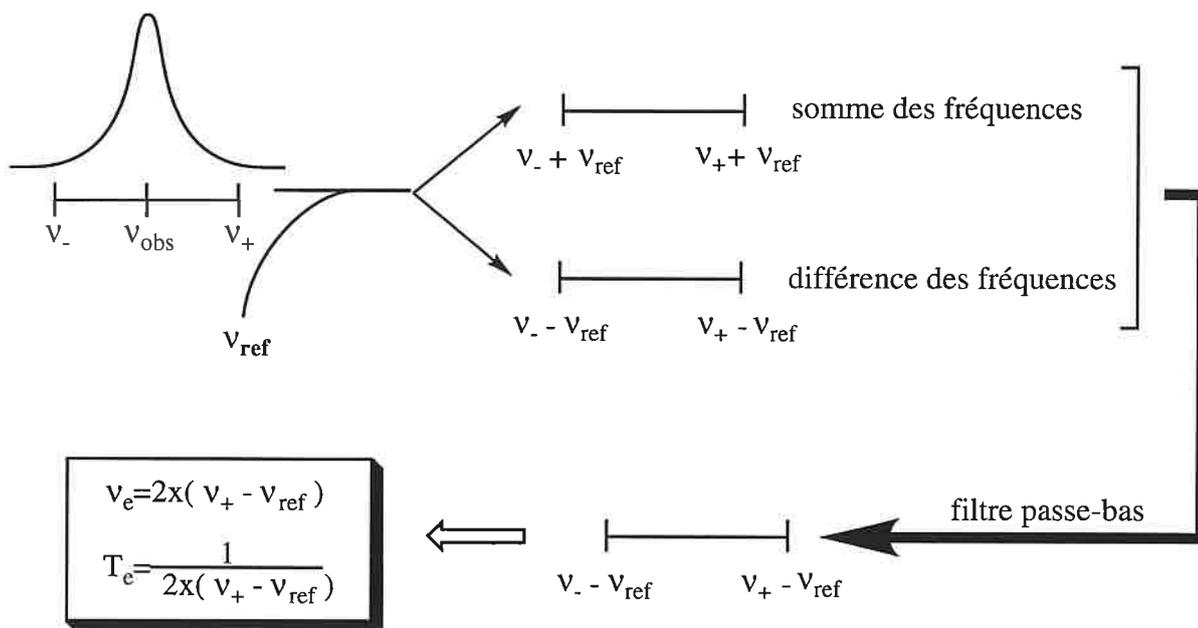


figure A-13: principe du mode hétérodyne

Ce mode consiste à choisir une gamme de fréquences étroite, centrée sur le pic faisant l'objet de la haute résolution et dont on désire mesurer précisément la fréquence. Cette gamme est ensuite mixée avec une fréquence de référence ν_{ref} , proche de la fréquence observée ν_{obs} . Deux signaux sont alors obtenus, correspondant respectivement à la somme et à la différence des fréquences. Un filtre passe-bas permet de ne retenir que le signal correspondant à la différence des fréquences. La fréquence d'échantillonnage ν_e est alors très faible (deux fois la plus grande différence des fréquences), ce qui permet d'augmenter considérablement le délai maximum d'observation du signal, et par conséquent la résolution.

L'inconvénient du mode hétérodyne est que seule une petite partie du spectre est observée, la résolution augmentant avec le rétrécissement de la gamme de fréquences étudiée.

III- Description du spectromètre de masse utilisé

Le spectromètre de masse RCI-TF est un Brüker Spectrospin CMS 47X schématisé ci-dessous (figure A-14).

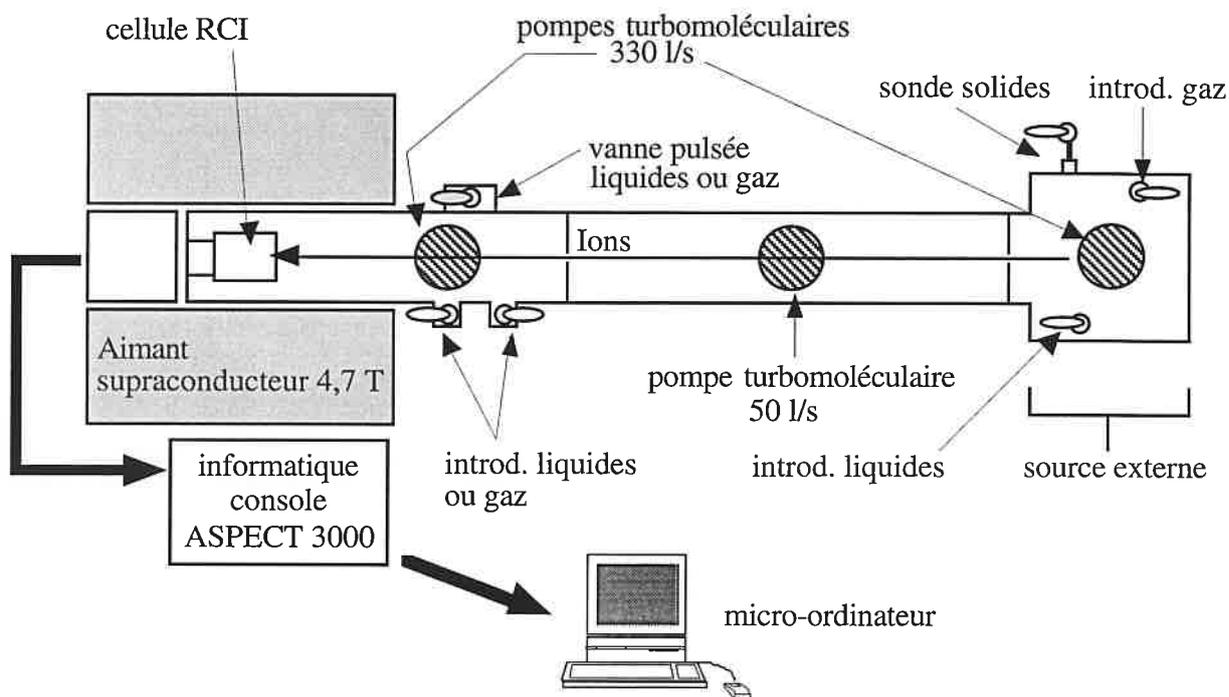


figure A-14: schéma de principe du spectromètre Brüker CMS 47X

Dans ce paragraphe, les différentes parties de l'appareil sont décrites succinctement.

III-1 L'aimant

C'est un aimant supraconducteur qui produit en son centre, un champ magnétique homogène de 4,7 Teslas. Une ouverture de quinze centimètres de diamètre permet d'y insérer l'enceinte ultra-vide dans laquelle se trouve la cellule.

III-2 La cellule

L'appareil est équipé d'une cellule cylindrique de 60 mm de long et de 60 mm de diamètre, dite "Infinity Cell"⁽³⁰⁾(figure A-15).

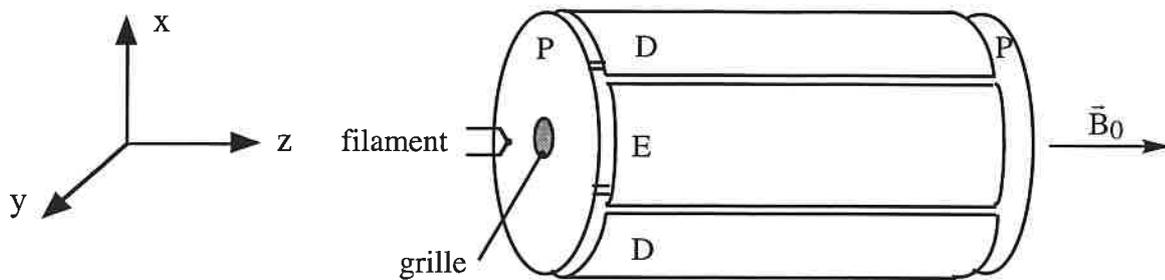


figure A-15: schéma de la cellule du spectromètre Brüker CMS 47X

La cellule "Infinity Cell" a été développée dans le but de supprimer la perte d'ions selon l'axe z, dont souffrent les cellules conventionnelles. Pour cela, les plaques de piégeage ont été modifiées, afin d'obtenir un champ électrique radiofréquence identique au champ radiofréquence d'excitation d'une cellule de longueur infinie. Les plaques de piégeage sont ainsi divisées en onze segments métalliques, dont les contours correspondent aux lignes équipotentielles du champ radiofréquence d'excitation d'une cellule de longueur infinie (figure A-16). Le gradient de champ électrique est assuré par la connexion des différents segments à un circuit diviseur de tensions comprenant dix résistances de 1 k Ω . Cette modification permet d'améliorer sensiblement l'efficacité de piégeage.

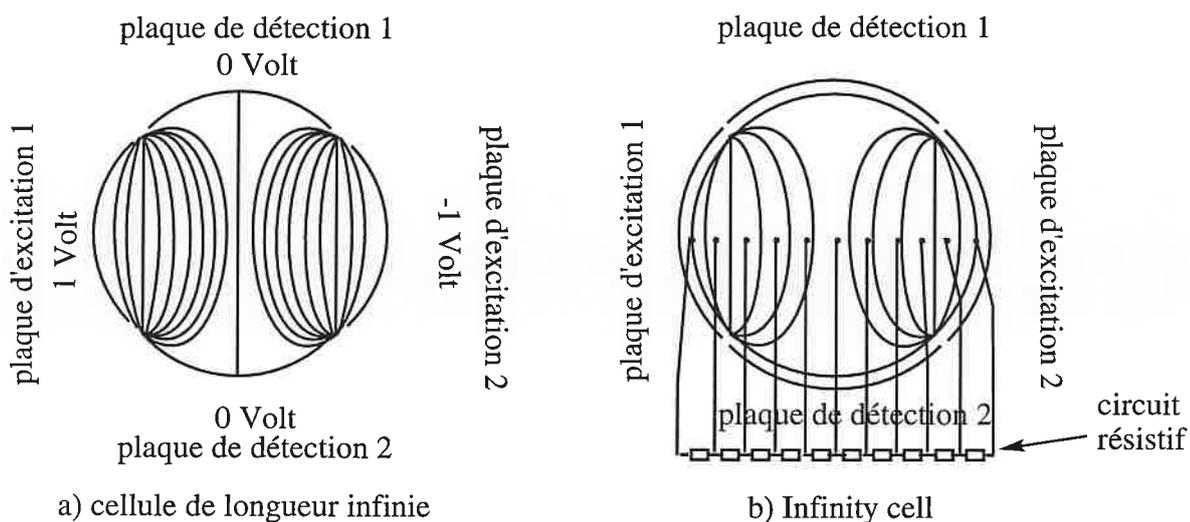


figure A-16: plaques de piégeage de la cellule "infinity Cell"

III-3 Les sources d'ions et leurs systèmes d'introduction

Le spectromètre de masse possède deux sources d'ions.

III-3,1 La source interne

La source d'ions dite interne est en fait la cellule RCI elle-même. Les ions sont formés à l'intérieur de la cellule par impact électronique. Une impulsion très brève laisse entrer dans la cellule, un faisceau d'électrons d'énergie réglable, provoquant l'ionisation de l'échantillon.

Les systèmes d'introduction liés à la source interne sont multiples: deux introductions avec réservoir et vanne de réglage de débit, et une vanne pulsée pilotée par ordinateur, permettent d'introduire des composés liquides ou gazeux (voir figure A-14).

III-3,2 La source externe

Le spectromètre est également équipé d'une source externe⁽²¹⁾, située environ à un mètre de l'aimant supraconducteur. Une fois introduit dans la source, l'échantillon est ionisé par un faisceau d'électrons d'énergie variable. Les ions formés sont ensuite accélérés, focalisés et guidés par une combinaison de lentilles électrostatiques (figure A-17), puis ralentis avant leur entrée dans la cellule. Le rendement de la transmission, défini comme le rapport du nombre d'ions formés dans la source externe sur le nombre d'ions arrivant dans la cellule, est d'après le constructeur, de l'ordre de 30%.

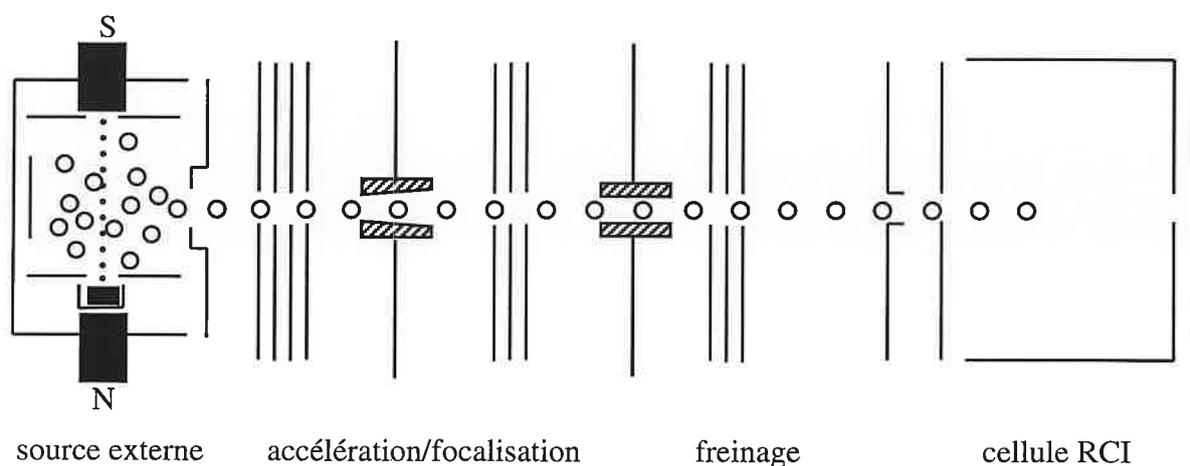


figure A-17: schéma de la source externe

Les possibilités d'introduction des échantillons dans la source externe sont nombreuses (figure A-14): une sonde pour les solides et deux vannes de fuite couplées à des réservoirs (une pour les liquides et une pour les gaz).

Les appareils munis d'une source externe sont particulièrement adaptés à l'étude des réactions

ion/molécule. Des ions de même rapport m/z , formés dans la source externe puis admis dans la cellule pourront, une fois sélectionnés, réagir avec un composé introduit dans la cellule par l'une des vannes de fuite, le filament de la source interne étant coupé. On peut ainsi éviter les réactions parasites impliquant les ions et leur précurseur neutre.

III-4 Le système de pompage

L'appareil comprend trois zones de pompage distinctes:

- la cellule RCI et l'interface reliant celle-ci à la source externe,
- la source externe,
- les réservoirs des différentes introductions.

III-4,1 La cellule RCI et l'interface reliant celle-ci à la source externe

Le pompage de cette région est assuré par deux pompes turbomoléculaires ayant respectivement un débit de $330 \text{ litres.s}^{-1}$ (Balzers TPU 330) et de 50 litres.s^{-1} (Balzers TPH 50). Ces deux pompes sont reliées à une pompe primaire à palette Alcatel 2012A. Ce dispositif permet d'atteindre une pression minimale de 10^{-9} mbar. La lecture de la pression se fait à proximité de la cellule, à l'aide d'une jauge à ionisation Balzers IMR 132.

III-4,2 La source externe

Le vide à l'intérieur de la source externe est réalisé au moyen d'une pompe turbomoléculaire Balzers TPU 330 couplée à une pompe primaire Alcatel 2004A. La lecture de la pression se fait au moyen d'une jauge Pirani à cathode froide.

Cette région est reliée à la zone interface/cellule par un petit orifice pouvant être fermé par une vanne. La différence de pression entre les deux régions dépend du diamètre de l'orifice. En ce qui concerne l'appareil utilisé, la pression dans la source externe est 100 à 1000 fois supérieure à celle de la cellule. La pression minimale est de l'ordre de 10^{-7} mbar. Les pressions de travail sont d'environ 10^{-6} mbar pour les échantillons gazeux et de $4 \cdot 10^{-5}$ mbar pour les composés liquides.

III-4,3 Les réservoirs des différentes introductions

Les réservoirs de toutes les introductions sont reliés à une pompe primaire Alcatel 2012A, et les pressions minimales atteintes sont d'environ 10^{-3} mbar.

III-5 L'informatique

Le spectromètre est piloté par une console informatique Brüker Aspect 3000 dont la mémoire totale est de 256 kilos mots (un mot correspondant à trois octets). La mémoire allouée à l'enregistrement d'un spectre est généralement de 32 kilos octets. Le spectre est alors décrit par 10922 points (un point correspondant à trois octets). Le système d'exploitation de l'ordinateur permet de définir trois zones de travail distinctes appelées "jobs". La console informatique est reliée à un micro-ordinateur. On peut ainsi y transférer les spectres (rapports m/z, intensités relatives par rapport au pic de base), et en déduire la cinétique des réactions ion/molécule.

IV- Etude des réactions ion/molécule par RCI-TF

IV-1 Séquence d'impulsions permettant la réalisation de réactions ion/molécule

La séquence d'impulsions typiquement utilisée lors de l'étude d'une réaction ion/molécule, est présentée en figure (A-18). Elle peut être répétée autant de fois que nécessaire pour avoir un bon rapport signal/bruit.

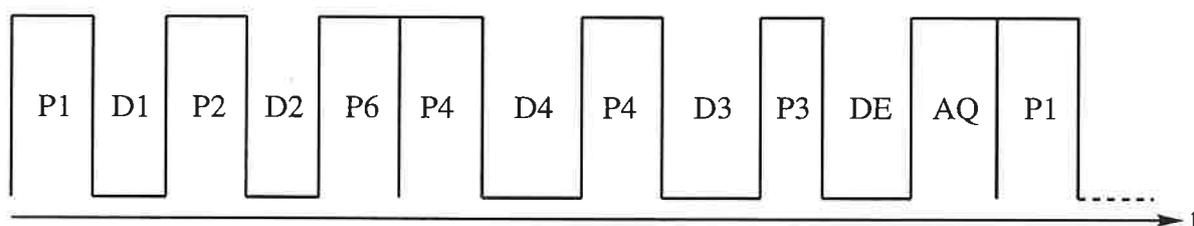


figure A-18: séquence d'impulsions nécessaire à l'étude des réactions ion/molécule

P1: Impulsion de nettoyage permettant d'éjecter tous les ions de la séquence d'impulsions précédente. Durant cette impulsion, les potentiels des plaques de piégeage sont inversés. Tous les ions sont alors attirés et neutralisés sur les plaques.

D1: délai post-élimination.

P2: impulsion d'ionisation. Cette impulsion contrôle l'introduction dans la cellule, soit des électrons produits par le filament de la source interne, soit des ions formés dans la source externe. Plus cette impulsion est longue, plus il y a d'ions dans la cellule. Il faut donc veiller à sa durée afin d'éviter les phénomènes de répulsions coulombiennes, et par conséquent une dégradation du signal et de la résolution.

D2: délai post-ionisation. Ce temps permet de palier aux imperfections de l'impulsion P2. En effet, l'émission d'électrons peut se poursuivre après l'impulsion d'ionisation, ce qui peut poser des problèmes si l'ionisation est immédiatement suivie d'une éjection ou de la détection.

P6/P4: impulsions d'éjection. Ces impulsions regroupent un ensemble de signaux radiofréquences, assurant la sélection d'un ion réactif, par éjection de tous les ions indésirables.

La figure (A-19) présente le principe de sélection d'un ion. Considérons que l'on étudie une gamme de masses comprise entre 15 et 220 u et que l'on désire sélectionner l'ion m/z 63. L'éjection des autres ions fait intervenir deux processus:

- une éjection "dure" (impulsion P6),
- une éjection "douce" (impulsion P4).

L'éjection "dure" consiste à exciter très fortement les zones de fréquences $MW1 \rightarrow A$ et $B \rightarrow MW2$, par un balayage très rapide des radiofréquences d'excitation. Leur amplitude est telle, que les ions excités heurtent les parois de la cellule. Les zones $MW1 \rightarrow A$ et $B \rightarrow MW2$ s'arrêtent de part et d'autre du pic à sélectionner, de façon à définir une zone de sécurité $A \rightarrow B$ de largeur variable (ici ± 15 u) et ainsi éviter d'exciter l'ion que l'on sélectionne.

Dans le domaine des basses masses, les ions sont séparés par de larges domaines de fréquences. L'éjection de ces ions se fait en balayant non pas toutes les fréquences, mais des bandes étroites appelées "covers". Dans le domaine des hautes masses, où ces bandes se superposent, l'éjection se fait par un balayage continu des radiofréquences appelé "sweep".

L'éjection "douce" concerne le domaine A \rightarrow B. Elle ne met pas en jeu un balayage de fréquences mais une éjection individuelle des ions.

Tous ces signaux radiofréquences sont spécifiés dans un fichier appelé VALIST.

D4: temps de relaxation.

Les ions sélectionnés peuvent être excités au cours de l'impulsion d'éjection. Ils sont alors relaxés à énergie thermique (ou thermalisation) par collision avec un gaz (généralement de l'argon ou de l'hélium) durant le temps D4.

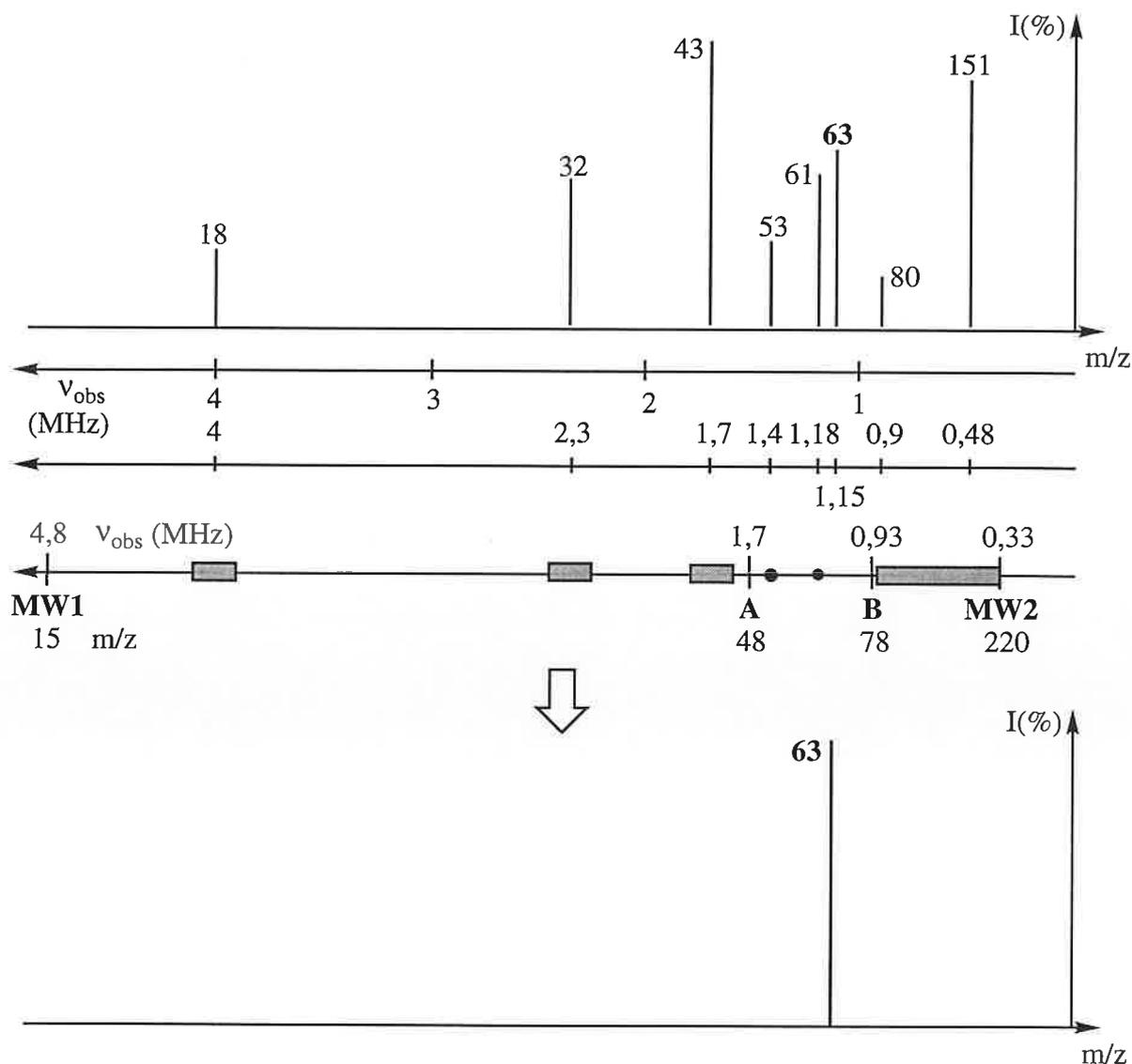


figure A-19: sélection de l'ion m/z 63 par une combinaison d'éjections dures et douces

La séquence présentée en figure (A-18) implique que le gaz de thermalisation est introduit en continu. Mais il peut également l'être à l'aide de la vanne pulsée. La durée D4 est alors

remplacée par une impulsion contrôlant l'ouverture de la vanne pulsée, le maximum de pression est réglé en ajustant les délais d'ouverture de la vanne.

P4: nouvelle séquence d'éjection douce, afin d'éliminer les pics de réaction formés durant le temps D4.

D3: temps de réaction variable. On peut ainsi accéder aux constantes de vitesse expérimentales des réactions ion/molécule (voir paragraphe IV-2 de ce chapitre).

P3: impulsion de détection.

Les ions formés au cours de la réaction sont excités selon deux modes distincts:

- le mode large bande afin d'obtenir tout un spectre. La détection est alors similaire au processus d'éjection à savoir un balayage de bandes étroites dans le domaine des basses masses, et un balayage continu vers les hautes masses. La durée totale de l'excitation est de l'ordre de la milliseconde.
- le mode haute résolution ou encore hétérodyne (voir paragraphe II-6,3), qui consiste à choisir une très faible gamme de masses entourant le pic faisant l'objet de la haute résolution. L'excitation se fait à une fréquence fixe, correspondant au centre de masse.

Quel que soit le mode utilisé, l'amplitude des radiofréquences doit être telle que l'orbite des ions après excitation, ait un diamètre inférieur aux dimensions de la cellule.

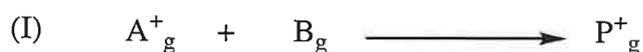
DE: durée précédant l'acquisition, qui supprime les imperfections du signal dues à l'électronique.

AQ: durée d'acquisition du signal.

En mode large bande, cette valeur dépend de la plus grande fréquence et du nombre de points décrivant le spectre. Un point correspond à un mot, c'est à dire à trois octets. Si on alloue 32 kilooctets à l'enregistrement du spectre, celui-ci sera décrit par 10922 points. Si la plus grande fréquence observée est de 4,8 MHz (soit m/z 15), la valeur maximale de AQ sera de 1,14 millisecondes. En haute résolution, le mode hétérodyne permet d'accroître considérablement la durée d'acquisition.

IV-2 Constantes de vitesse expérimentales des réactions ion-molécule

Soit la réaction ion/molécule (I):



Sa vitesse est donnée par la relation suivante:

$$v = - \frac{d[A_g^+]}{dt} = k_{\text{exp.}} \times [A_g^+] \times [B_g] \quad (\text{éq. 31})$$

$$\Rightarrow \frac{d[A_g^+]}{[A_g^+]} = - k_{\text{exp.}} \times [B_g] dt \quad (\text{éq. 32})$$

Lors des expériences RCI, les molécules B_g sont nettement plus nombreuses que les ions $[A_g^+]$. La concentration des molécules B_g peut par conséquent être considérée comme constante si bien que la réaction (I) est du pseudo-premier ordre. Pour obtenir la constante de vitesse expérimentale $k_{\text{exp.}}$, il suffit d'intégrer l'équation (32).

$$\int_{[A_g^+]_0}^{[A_g^+]_t} \frac{d[A_g^+]}{[A_g^+]} = \int_0^t - k_{\text{exp.}} \times [B_g] dt$$

et puisque $k_{\text{exp.}}$ et $[B_g]$ sont indépendants du temps:

$$\frac{[A_g^+]_t}{[A_g^+]_0} = e^{(- k_{\text{exp.}} \times [B_g] \times t)} \quad (\text{éq. 33})$$

ou encore:

$$\frac{[A_g^+]_t}{[A_g^+]_0} = e^{(-\text{cste} \times t)}$$

avec:

$$k_{\text{exp.}} = \frac{\text{cste}}{[B_g]} \quad (\text{éq. 34})$$

Mesurer $k_{\text{exp.}}$ revient par conséquent à déterminer cste et $[B_g]$

IV-2,1 Mesure de la constante de vitesse du pseudo-premier ordre $k_{\text{exp.}}$.

La concentration des ions est proportionnelle à l'intensité des pics sur le spectre de masse. Par conséquent:

$$\frac{[A_g^+]_t}{[A_g^+]_0} = \frac{I_{A^+}(t)}{I_{A^+}(t=0)} = \frac{I_{A^+}(t)}{100} = e^{(-cste \times t)} \quad (\text{éq. 35})$$

La mesure de $cste$ peut être effectuée en suivant l'évolution du rapport $I_{A^+}(t)/I_{A^+}(t=0)$ en fonction du temps (figure A-20).

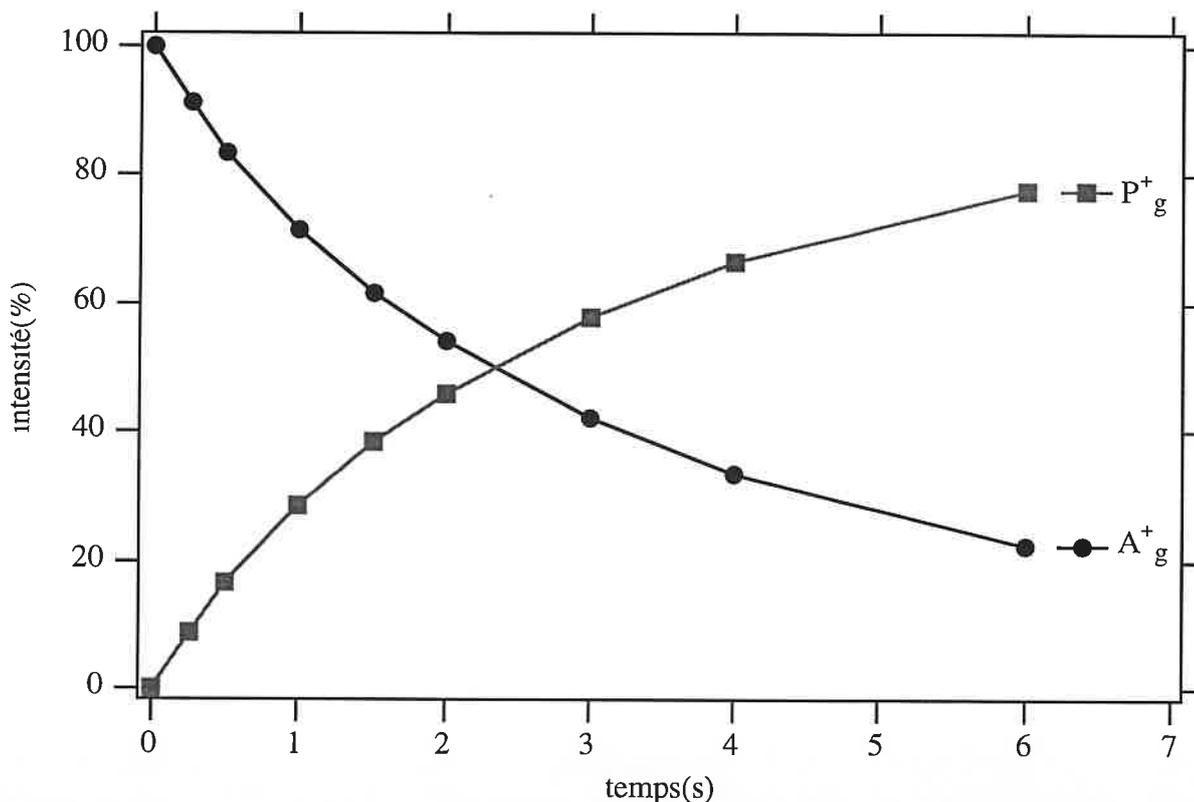


figure A-20: évolution de l'intensité des ions $[A_g^+]$ et $[P_g^+]$ en fonction du temps de réaction

D'après l'équation (35), la concentration $[P_g^+]$ évolue en fonction du temps par la relation:

$$[P_g^+]_t = [A_g^+]_0 \times (1 - e^{(-cste \times t)})$$

Une régression exponentielle sur les points expérimentaux permet d'obtenir la valeur de $cste$.

IV-2,2 Détermination de $[B_g]$

Les constantes de vitesse des réactions ion/molécule en phase gazeuse sont généralement exprimées en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Par conséquent, la concentration $[B_g]$ est exprimée en

molécule.cm⁻³. Il est facile de montrer qu'il y a $N=2,414.10^{16}$ molécules de gaz parfait contenues dans un volume de 1 cm³ à $T=300$ K et à $P=1$ mbar. Par conséquent:

$$[B_g] \text{ (molécules.cm}^{-3}\text{)} = N \times P_{\text{réelle}}(B) \quad (\text{éq. 36})$$

$P_{\text{réelle}}(B)$ étant exprimée en mbar.

Déterminer $[B_g]$ implique de connaître $P_{\text{réelle}}(B)$. Les jauges à ionisation étant généralement calibrées pour l'azote, les pressions lues pour les molécules plus grosses que l'azote, sont supérieures aux pressions réelles. Il convient donc de tenir compte de la sensibilité relative de la jauge au gaz B, R_B . De plus, la jauge n'étant pas située exactement au centre de la cellule, un étalon interne est nécessaire pour "calibrer" son indication (C). Les deux termes R_B et C permettent de relier $P_{\text{réelle}}$ et P_{lue} par:

$$P_{\text{réelle}}(B) = \frac{P_{\text{lue}}(B) \times C}{R_B} \quad (\text{éq. 37})$$

R_B: sensibilité relative de la jauge pour une molécule B

Par définition, $R_B = S_B/S_{\text{azote}}$, S_B étant la sensibilité absolue de la jauge pour le composé B et S_{azote} la sensibilité absolue pour l'azote, qui par construction, est égale à 1.

S_B est calculée au moyen de la relation semi-empirique de Bartmess et col.⁽³¹⁾, qui fait intervenir la polarisabilité α_B de la molécule, exprimée en Å³.

$$S_B = 0,36 \times \alpha_B + 0,30 \quad (\text{éq. 38})$$

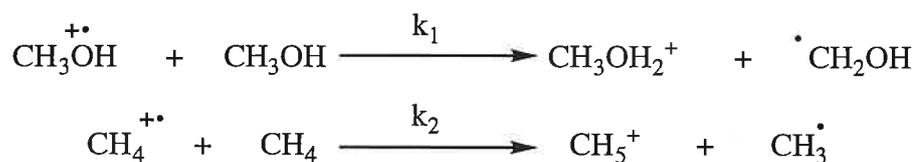
La polarisabilité, lorsqu'elle n'a pas été déterminée expérimentalement, peut être calculée en utilisant la méthode des composantes atomiques d'hybridation de Miller⁽³²⁾ (voir en annexe pour plus de détails).

C: facteur de calibration

Le rôle du facteur de calibration est de tenir compte:

- de la différence entre la pression lue et la pression réelle,
- des défauts éventuels de calibration (si on utilise S_B dans l'équation 40).

Ce facteur peut être déterminé par la mesure de la constante de vitesse d'une réaction de référence. Au cours de ce travail, nous avons utilisé les réactions de référence suivantes:



La constante de vitesse mesurée est comparée à la valeur de la littérature ($k_1=2,53 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (33) et $k_2=1,17 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (34)). On en déduit alors le facteur de calibration de jauge par la relation:

$$C = \frac{k_{\text{exp.}}}{k_{\text{litt.}}} \quad (\text{éq. 39})$$

Une valeur de 1,74 a été utilisée pour C tout au long de ce travail.

En remplaçant $[B_g]$ par son expression dans l'équation (34), on aboutit finalement à la relation donnant la constante de vitesse expérimentale $k_{\text{exp.}}$:

$$k_{\text{exp.}} = \frac{\text{cste} \times S_B}{C \times N \times P_{\text{lue}}(B)} \quad (\text{éq. 40})$$

On pourra ensuite comparer $k_{\text{exp.}}$ à la constante de vitesse de collision k_{coll} . (constante pour laquelle il se produit une réaction à chaque collision), afin d'apprécier l'efficacité $k_{\text{exp.}}/k_{\text{coll}}$. de la réaction.

IV-3 Evaluation des constantes de collision k_{coll} .

Soit un ion et une molécule approchant l'un de l'autre avec une vitesse relative v et un paramètre d'impact b (figure A-21). L'ion et la molécule sont considérés comme des particules ponctuelles qui n'ont pas d'énergie interne. L'énergie globale E d'un tel système, pour une séparation r donnée, dans le repère de leur centre de masse, correspond à la somme de trois termes: un terme cinétique, un terme potentiel et un terme rotationnel (équation 41).

$$E = \underbrace{\frac{1}{2} \times \mu \times v^2}_{\text{cinétique}} + \underbrace{U(r)}_{\text{potentiel}} + \underbrace{\frac{L^2}{2 \times \mu \times r^2}}_{\text{rotationnel}} = \underbrace{\frac{1}{2} \times \mu \times v_0^2}_{\text{énergie cinétique initiale}} \quad (\text{éq. 41})$$

$$\text{avec } \mu = \text{masse réduite} = \frac{m_{\text{ion}} \times m_{\text{neutre}}}{m_{\text{ion}} + m_{\text{neutre}}}$$

où L est le moment angulaire orbital des deux particules.

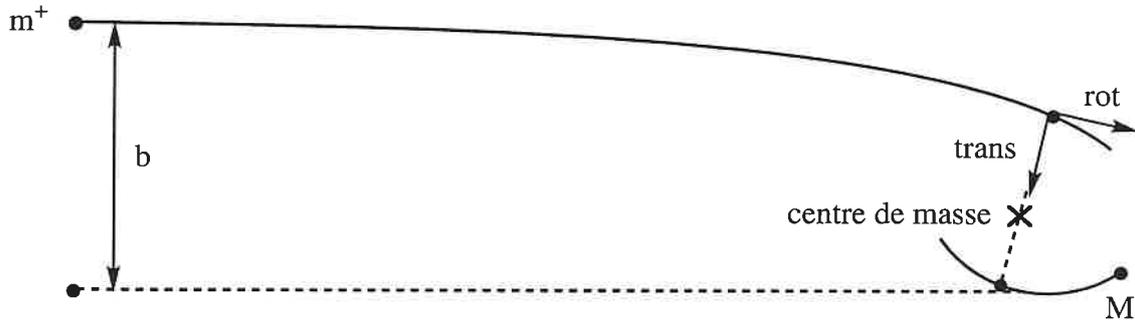


figure A-21: collision de deux particules ponctuelles

E et L doivent être conservés. Par conséquent, le terme E est égal à l'énergie cinétique initiale, et sachant que L est égal à $\mu v_0 b$ dans le référentiel du centre des masses, on aboutit à une nouvelle expression de E :

$$E = \frac{1}{2} \times \mu \times v^2 + U(r) + E \times \frac{b^2}{r^2} \quad (\text{éq. 42})$$

IV-3,1 Potentiel effectif

Le phénomène de capture collisionnelle peut être compris en terme de potentiel radial effectif $V_{\text{eff}}(r)$. Ce potentiel, ressenti par les deux particules, est la somme du potentiel central et du potentiel rotationnel:

$$V_{\text{eff}}(r) = U(r) + E \times \frac{b^2}{r^2} \quad (\text{éq. 43})$$

Par conséquent:
$$E = \frac{1}{2} \times \mu \times v^2 + V_{\text{eff}}(r) \quad (\text{éq. 44})$$

IV-3,2 Le modèle de Langevin

Ce modèle^(35,36) permet de calculer la section efficace de collision entre un ion, et une

molécule apolaire. Considérés comme des particules ponctuelles n'ayant pas d'énergie interne, l'ion et la molécule n'interagissent que par l'induction d'un dipôle dans la molécule, dont l'amplitude dépend de la polarisabilité de la molécule. L'expression du potentiel central dans la théorie de Langevin est:

$$U(r) = - \frac{\alpha \times q^2}{2 \times r^4} \quad (\text{éq. 45})$$

, où α est la polarisabilité de la molécule et q la charge de l'ion. L'expression du potentiel radial effectif devient:

$$V_{\text{eff}}(r) = - \frac{\alpha \times q^2}{2 \times r^4} + E \times \frac{b^2}{r^2} \quad (\text{éq. 46})$$

La variation de $V_{\text{eff}}(r)$ en fonction de r , pour un E_r constant, dépend du paramètre d'impact b (figure A-22).

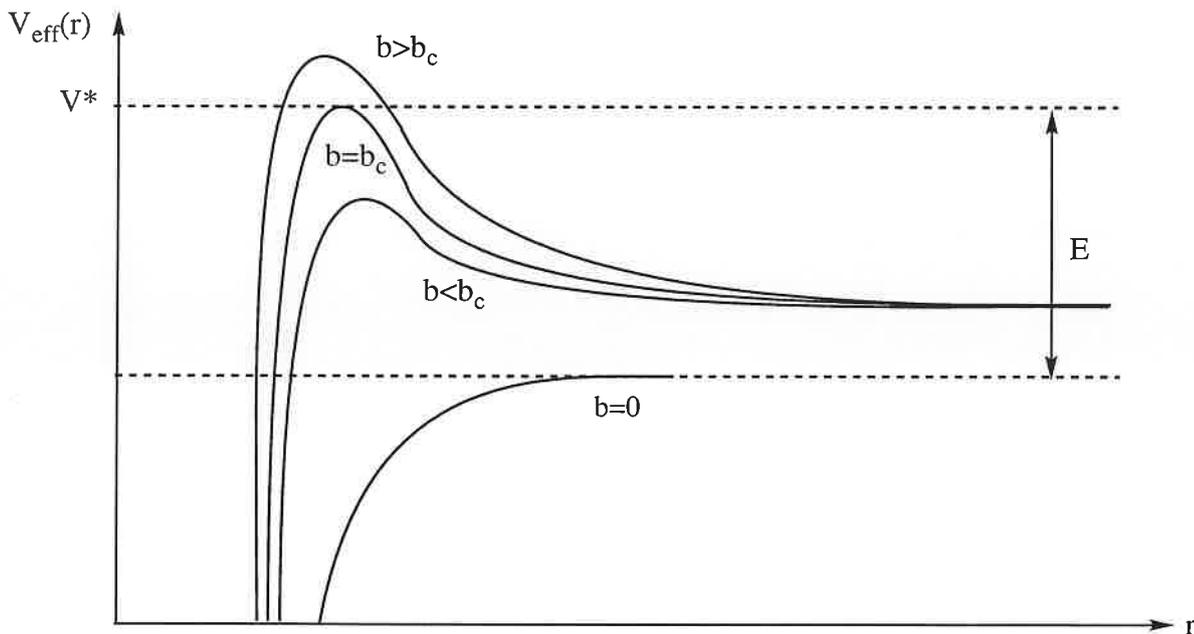


figure A-22: évolution de $V_{\text{eff}}(r)$ pour plusieurs paramètres d'impact b

Lorsque $b=0$, $V_{\text{eff}}(r)$ est attractif pour toutes les valeurs de r .

Lorsque b n'est pas nul, le terme rotationnel introduit une barrière centrifuge à la capture collisionnelle, égale à V^* , qui dépend du paramètre d'impact. Le cas critique correspond à

$V_{\text{eff}}(r)=V^*=E$. On a alors $b=b_c$ et $r=r_c$, b_c et r_c étant nommés respectivement le paramètre d'impact critique et la distance critique d'approche (figure A-23).

Si $b < b_c$, E sera supérieur à V^* . Le système pourra passer la barrière de potentiel, et la réaction entre l'ion et la molécule sera possible.

Si $b > b_c$, V^* sera supérieur à E . Il n'y aura pas de capture collisionnelle.

Si $b = b_c$, $V_{\text{eff}}(r_c) = E_r$ et d'après l'équation (44), $\frac{1}{2} \times \mu \times v^2 = 0$. Dans ce cas l'ion $[m^+]$ gravitera autour de la molécule M à une distance r_c constante.

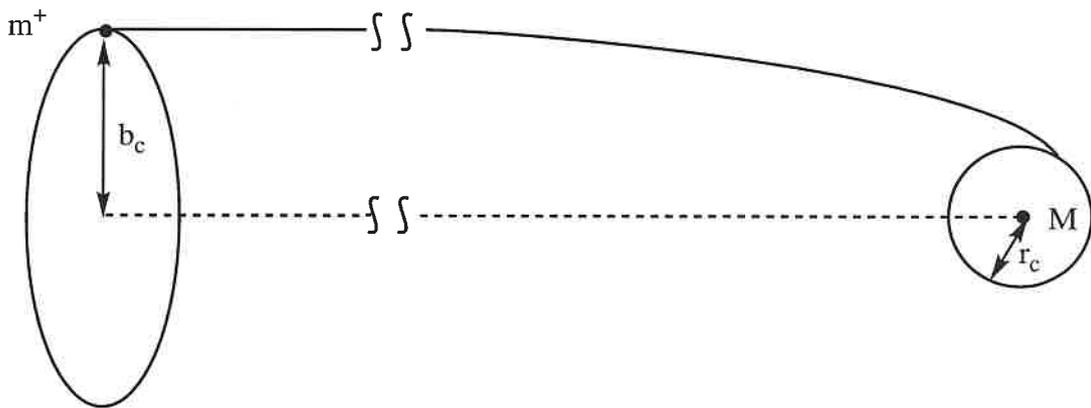


figure A-23: section efficace de capture collisionnelle

La section efficace de capture σ correspond donc au l'aire du cercle de rayon b_c (figure A-23). Calculer σ à une vitesse relative v donnée, revient à déterminer b_c , c'est à dire être dans le cas où le potentiel radial effectif est maximum. Ce cas correspond à $V_{\text{eff}}(r=r_c) = E_r$ et à $\partial V_{\text{eff}}(r)/\partial r = 0$. Après avoir dérivé $V_{\text{eff}}(r)$ par rapport à r , on obtient:

$$V^* = \frac{E \times b_c^4}{2 \times q \times \alpha}$$

$$r_c = \frac{q}{b_c} \times \sqrt{\frac{\alpha}{E}}$$

$$b_c = \left(\frac{2 \times q^2 \times \alpha}{E_r} \right)^{1/4}$$

On en déduit finalement la section efficace de collision σ .

$$\sigma(v) = \pi \times q \sqrt{\frac{2 \times \alpha}{E}} \quad (\text{éq. 47})$$

La constante de vitesse de collision de Langevin $k_{\text{Lan.}}$ est liée à la section efficace par:

$$k_{\text{Lan.}} = \int_0^{\infty} v \times \sigma(v) \times f(v) dv \quad (\text{éq. 48})$$

En remplaçant dans l'équation (48) v et $\sigma(v)$ par leur expression, on obtient:

$$k_{\text{Lan.}} = 2 \times \pi \times q \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}} \times \int_0^{\infty} f(v) dv \quad (\text{éq. 49})$$

et en normalisant l'intégrale, on aboutit finalement à l'équation (50)

$$k_{\text{Lan.}} = 2 \times \pi \times q \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}} \quad (\text{éq. 50})$$

Dans la théorie de Langevin, la constante de collision ne dépend ni de v , ni de la température.

IV-3,3 La théorie du dipôle bloqué

Les constantes de collision calculées par l'équation (50) sont bonnes lorsque les molécules sont apolaires. Dans le cas contraire, elles sont sous-estimées, car les forces ion-dipôle ne peuvent pas être ignorées. Afin d'en tenir compte, Moran et Hamill⁽³⁷⁾ ont introduit le potentiel ion-dipôle permanent V_D .

$$V_D(r) = - \frac{\mu_D \times q}{r^2} \times \cos\theta(r) \quad (\text{éq. 51})$$

où μ_D est le moment dipolaire de la molécule, et θ l'angle entre le dipôle et la ligne de centre de collision (figure A-24).

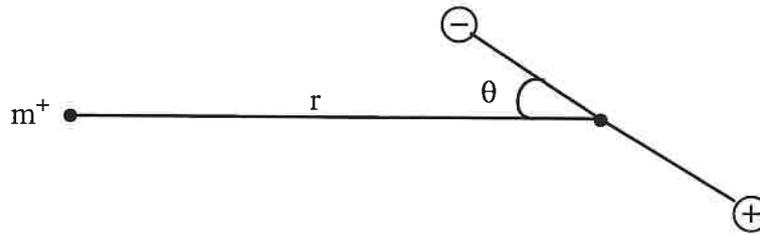


figure A-24: collision entre un ion et une molécule polaire

Ces auteurs ont supposé que l'angle θ était nul. Dans ce cas le potentiel $V_{\text{eff}}(r)$ vaut:

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{b^2}{r^2} - \frac{\alpha \times q^2}{2 \times r^4} - \frac{\mu_D \times q}{r^2} \quad (\text{éq.52})$$

En dérivant $V_{\text{eff}}(r)$ par rapport à r , on en déduit une nouvelle expression de la constante de collision, appelée ici k_{DB} (DB pour dipôle bloqué):

$$k_{\text{DB}} = 2 \times \pi \times q \left[\sqrt{\frac{\alpha}{\mu}} + \mu_D \times \sqrt{\frac{2}{\pi \times k_B \times T \times \mu}} \right] \quad (\text{éq. 53})$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T la température.

IV-3,4 La théorie ADO ou Average Dipole Orientation

Bowers et col.⁽³⁸⁾ ont montré que l'équation (53) surestimait l'effet du moment dipolaire sur les constantes de vitesse. Le dipôle n'est en fait pas bloqué. Ces auteurs ont simulé l'approche d'un ion et d'une molécule polaire. Si à $t=0$, l'ion est à une distance r de la molécule supérieure à cinquante Angströms, le dipôle peut avoir n'importe quelle orientation initiale et donc un angle θ aléatoire. Alors que r diminue, l'ion commence à subir l'influence du dipôle. Enfin, lorsque r est suffisamment faible, le mouvement rotationnel du dipôle est empêché par le champ créé par l'ion. Su et Bowers⁽³⁹⁾ ont ainsi développé le modèle ADO ou "Average Dipole Orientation". Cette théorie consiste à calculer l'angle d'orientation moyen $\bar{\theta}$ du dipôle en fonction de r . L'expression de $V_{\text{eff}}(r)$ devient:

$$V_{\text{eff}}(r) = E \times \frac{b^2}{r^2} - \frac{\alpha \times q^2}{2 \times r^4} - \frac{\mu_D \times q}{r^2} \times \cos \bar{\theta}(r) \quad (\text{éq. 54})$$

et la constante de collision est alors égale à:

$$k_{ADO} = 2 \times \pi \times q \left[\sqrt{\frac{\alpha}{\mu}} + C_D \times \mu_D \times \sqrt{\frac{2}{\pi \times k_B \times T \times \mu}} \right] \quad (\text{éq. 55})$$

Par rapport à l'équation (53) un nouveau terme apparaît: C_D , la constante de blocage du dipôle. Ce dernier sera complètement libre lorsque C_D sera nul, et totalement bloqué lorsque C_D sera égal à 1. On peut remarquer que lorsque C_D est égal à 0, ou que le moment dipolaire de la molécule est nul, on retrouve l'expression de la constante de collision de Langevin k_{Lan} . Dans la théorie ADO, C_D ne dépend que de $\mu_D/\sqrt{\alpha}$. La théorie ADO est donc paramétrée en traçant les courbes $C_D=f(\mu_D/\sqrt{\alpha})$ à différentes températures⁽⁴⁰⁾. Par conséquent, pour calculer k_{ADO} , il faut connaître le rapport $\mu_D/\sqrt{\alpha}$ et pour T donnée, déterminer C_D . Nos expériences étant effectuées à 300 K, nous avons ajusté les valeurs de C_D obtenues à cette température⁽⁴⁰⁾ (figure A-25), par un polynôme de degré 5.

$$C_D = A + B \times \frac{\mu_D}{\sqrt{\alpha}} + C \times \left(\frac{\mu_D}{\sqrt{\alpha}} \right)^2 + D \times \left(\frac{\mu_D}{\sqrt{\alpha}} \right)^3 + E \times \left(\frac{\mu_D}{\sqrt{\alpha}} \right)^4 + F \times \left(\frac{\mu_D}{\sqrt{\alpha}} \right)^5 \quad (\text{éq. 56})$$

avec: A=-0,0460192 B=0,661954 C=-0,655789
 D=0,333128 E=-0,076613 F=0,00522011

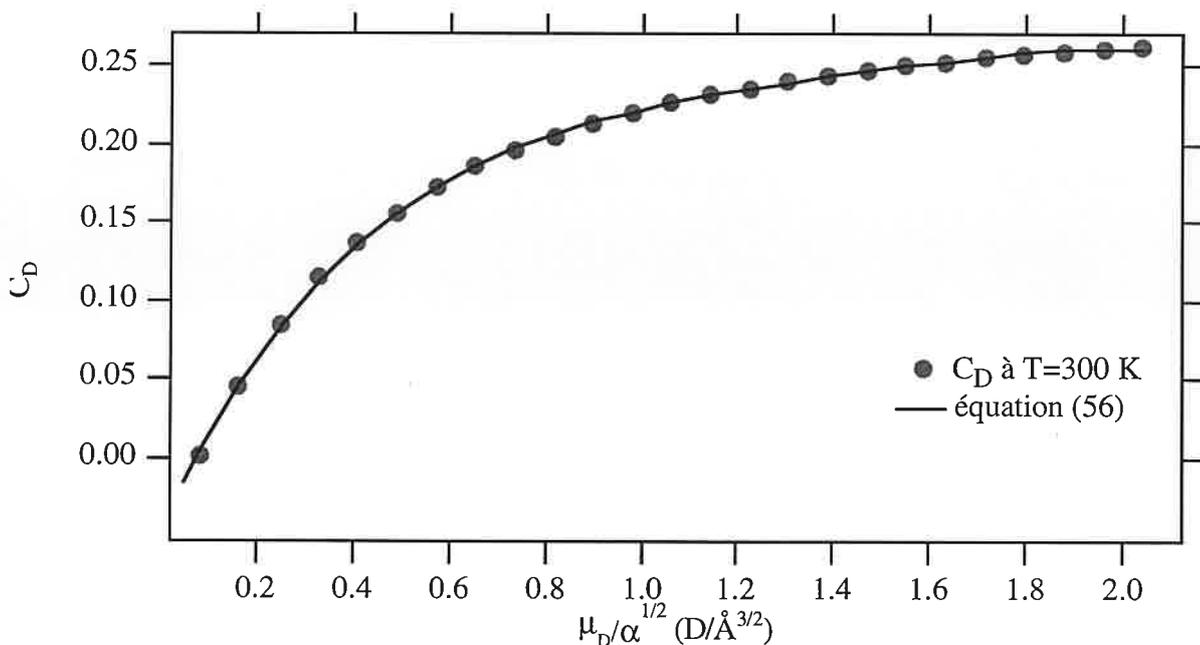


figure A-25: ajustage des points $C_D=f(\mu_D/\sqrt{\alpha})$ par l'équation (56)

Connaissant α et μ_D , on peut déterminer C_D par l'équation (56) et par conséquent en déduire k_{ADO} .

Su et Bowers ont également déterminé $\overline{\cos\theta(r)}$ ⁽⁴¹⁾ au lieu de $\bar{\theta}(r)$. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont très proches.

IV-3,5 Calculs de trajectoires de Chesnavich et col.

Chesnavich, Su et Bowers⁽⁴²⁾ ont développé une autre méthode de détermination de constantes de vitesse de capture thermiques $k_{\text{traj.}}(T)$. Ces dernières sont obtenues par des calculs de trajectoires basés sur la théorie de l'état de transition variationnel. Dans cette méthode, l'ion est considéré comme une charge ponctuelle interagissant avec une molécule polaire matérialisée par un dipôle rigide. Ces auteurs ont montré que le rapport de $k_{\text{traj.}}(T)$ sur la constante de vitesse de Langevin, dépend seulement de deux paramètres appelés T_r et I^* :

$$K_{\text{traj.}} = \frac{k_{\text{traj.}}(T)}{k_{\text{Lan.}}} = f(T_r, I^*)$$

$$\text{avec: } T_r = \frac{2 \times k_B \times T}{\mu_D^2} \quad \text{et} \quad I^* = \frac{\mu_D \times I}{\alpha \times q \times \mu}$$

, I étant le moment d'inertie de la molécule neutre.

Il a ensuite été mis en évidence⁽⁴³⁾ que pour la plupart des systèmes physiques étudiés, le paramètre $K_{\text{traj.}}$ est indépendant de I^* , et que son expression empirique dépend de la valeur de T_r :

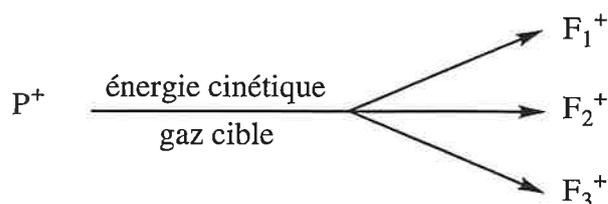
$$K_{\text{traj.}} = 0,4767 \times \frac{1}{\sqrt{T_r}} + 0,6200 \quad \text{si } \frac{1}{\sqrt{T_r}} \geq 2 \quad (\text{éq. 57})$$

$$K_{\text{traj.}} = \frac{(1/\sqrt{T_r} + 0,5090)^2}{10,526} + 0,9754 \quad \text{si } \frac{1}{\sqrt{T_r}} \leq 2 \quad (\text{éq. 58})$$

Connaissant la valeur du paramètre T_r , on peut calculer à l'aide des équations (57) ou (58) $K_{\text{traj.}}$, que l'on multiplie par $k_{\text{Lan.}}$ pour obtenir la constante de vitesse de capture $k_{\text{traj.}}(T)$.

IV-4 Dissociations induites par collision en RCI-TF

Les expériences de dissociations induites par collision (CID), au cours desquelles un ion parent P^+ est sélectionné et accéléré pour entrer en collision avec un gaz cible, en vue d'étudier ses fragmentations, sont très couramment utilisées pour déterminer la structure des ions.



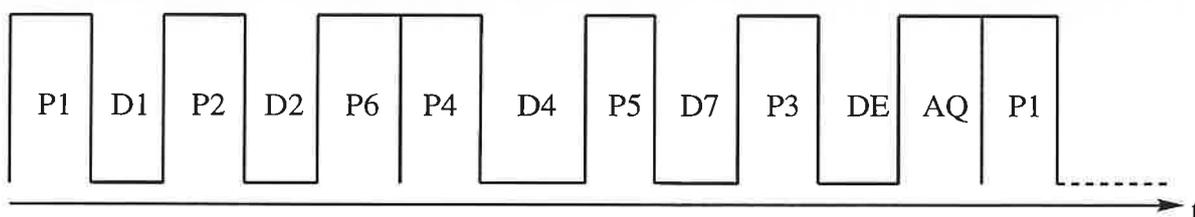
On distingue deux sortes d'expériences CID:

- les CID de haute énergie, réalisées à l'aide de spectromètres de masse multi-secteurs (magnétiques et électrostatiques), au cours desquelles les ions acquièrent une énergie cinétique de plusieurs kilos électron-volts (keV).
- les CID de basse énergie, effectuées sur des spectromètres de masse multi-quadrupolaires, et qui mettent en jeu une énergie cinétique inférieure à 100 eV.

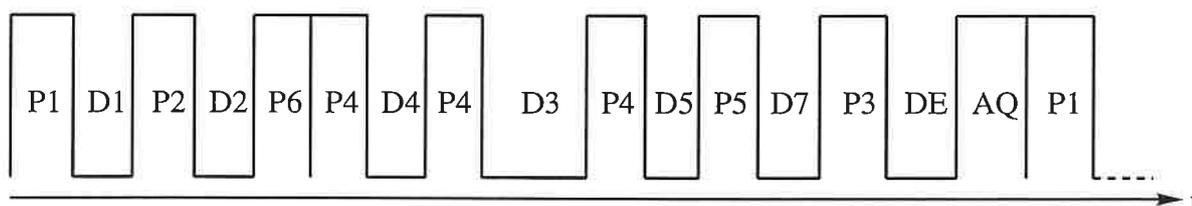
Les expériences CID sont également facilement réalisées en résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier. Il suffit d'appliquer une radiofréquence égale à la fréquence cyclotronique de l'ion dont on désire étudier la structure. L'ion ainsi excité se fragmente par collision avec le gaz cible introduit dans la cellule (généralement de l'argon).

IV-4,1 Séquences d'impulsions nécessaires à l'obtention de spectres CID

La figure (A-26) présente la séquence d'impulsions nécessaire pour obtenir le spectre CID d'un ion formé, soit dans la source externe (cas a)), soit par une réaction ion/molécule (cas b)).



cas a): l'ion $[P^+]$ est formé dans la source externe



cas b): l'ion $[P^+]$ est le produit d'une réaction ion/molécule

figure A-26: séquences d'impulsions nécessaires à l'obtention de spectres CID

Par rapport à la séquence présentée en figure (A-18), on constate l'introduction d'une nouvelle impulsion, P5, d'amplitude et de durée variables, qui permet d'exciter l'ion [P⁺] (cas a)). Si celui-ci est formé par une réaction ion/molécule (cas b)), cette impulsion est précédée d'une séquence d'isolement de [P⁺] (P4/D5). Une fois isolé et excité, l'ion [P⁺] entre en collision avec le gaz cible durant un temps D7 variable.

IV-4,2 Energie cinétique transmise aux ions au cours de l'impulsion d'activation P5

L'énergie cinétique transmise aux ions parents [P⁺] au cours de l'impulsion d'activation P5, doit être obligatoirement inférieure à celle nécessaire à leur éjection. Elle est donnée dans le référentiel du laboratoire, par l'équation (59):

$$E_{\text{cin.,lab.}} = \frac{E_{\text{rf}}^2 \times t_{\text{rf}}^2 \times q^2}{8 \times m} \quad (\text{éq. 59})$$

où E_{rf} (Volts.m⁻¹) est le champ électrique radiofréquence d'excitation, t_{rf} , la durée de l'impulsion (en seconde), q la charge de l'ion exprimée (en Coulombs) et m , sa masse (en kg). Cette équation n'est valable que si les ions sont initialement proches du centre de la cellule. Pour satisfaire cette condition, un certain temps de relaxation précède l'excitation radiofréquence.

On constate d'après cette équation, que pour un champ électrique E_{rf} donné, on pourra faire varier l'énergie cinétique transmise aux ions [P⁺] en modifiant le délai t_{rf} .

Si on suppose que les molécules de gaz cible sont fixes, l'énergie cinétique au centre de masse transférée à l'ion [P⁺] peut être estimée par l'équation (60):

$$E_{\text{cin.,cm}} = E_{\text{cin.,lab.}} \times \frac{m_{\text{cible}}}{m_{\text{cible}} + m_{\text{P}^+}} \quad (\text{éq. 60})$$

Le champ électrique E_{rf} (exprimé en Volts.m⁻¹) est calculé de la façon suivante:

$$E_{\text{rf}} = \frac{V_{\text{p-p}}}{d} \times S_{\text{cell}} \quad (\text{éq. 61})$$

où d est le diamètre de la cellule en mètre (soit 0,06 m), $V_{\text{p-p}}$ la tension crête à crête (Volts) de l'impulsion radiofréquence, et S_{cell} un facteur correctif dépendant de la géométrie de la cellule (égal à 0,90 pour la cellule Infinity Cell⁽⁴⁴⁾). La tension $V_{\text{p-p}}$ est réglée au moyen d'un facteur d'atténuation appelé JA compris entre 0 et 63. $V_{\text{p-p}}$ et JA sont reliés par:

$$V_{p-p} = 219 \times \exp\left(-\frac{JA}{7,935}\right) \quad (\text{éq. 62})$$

, relation empirique nous permettant d'évaluer V_{p-p} et donc l'énergie cinétique. Les dimensions finies de la cellule limitent l'énergie cinétique transférable aux ions $[P^+]$. D'après l'équation (59), pour un champ E_{rf} donné, l'énergie cinétique maximale $E_{cin, lab.}^{max}$ est associée à un temps d'excitation maximum: $t_{rf,max}$, lui-même relié au rayon de la cellule par la relation (63)⁽²⁴⁾:

$$t_{rf,max} = \frac{2 \times r \times B_0}{E_{rf}} \quad (\text{éq. 63})$$

où r est le rayon de la cellule exprimé en mètre, B_0 l'intensité du champ magnétique en Teslas. Les temps $t_{rf,max}$ sont généralement de l'ordre de la milliseconde. L'expression de $E_{cin, lab.}^{max}$ peut être obtenue en combinant les équations (59) et (63). On obtient:

$$E_{cin, lab.}^{max} = \frac{q^2 \times r^2 \times B_0^2}{2 \times m} \quad (\text{éq. 64})$$

$E_{cin, lab.}^{max}$ est donc indépendante du champ électrique E_{rf} , et est proportionnelle au champ magnétique, au rayon de la cellule, et inversement proportionnelle au rapport m/q de l'ion $[P^+]$. La dépendance envers ces trois termes est présentée dans le tableau (A-1). La partie grisée de ce tableau, correspond à la configuration de l'appareil du laboratoire.

[P ⁺] m/q	r=0,03 m			r=0,06m		
	B ₀ =1 T	B ₀ =4,7 T	B ₀ =7 T	B ₀ =1 T	B ₀ =4,7 T	B ₀ =7 T
10	4341	95901	212728	17366	383604	850911
50	868	19180	42546	3473	76721	170182
100	434	9590	21273	1737	38360	85091
200	217	4795	10636	868	19180	42546
500	87	1918	4255	347	7672	17018
1000	43	959	2127	174	3836	8509
10000	4	96	213	17	384	851

Tableau A-1: $E_{cin, lab.}^{max}$ (en électron-volts) transmissible aux ions $[P^+]$ pour deux rayons de cellule et trois intensités de champ magnétique

Si on considère ce tableau, on constate que l'énergie cinétique maximale transférable aux ions varie considérablement en fonction de B_0 , de r et du rapport m/q . Il apparaît que pour étudier des ions de haut rapport m/q , il est préférable de disposer de cellules larges et de champs magnétiques intenses.

En principe, on peut donc accéder aussi bien au domaine des hautes énergies qu'à celui des basses énergies. En pratique, pour une valeur de E_{rf} donnée, le temps d'irradiation est nettement inférieur à $t_{rf,max}$ (typiquement 60-100 μs), si bien que l'énergie cinétique $E_{cin.,cm}$ transférée à l'ion n'excède pas 100 eV. Les conditions énergétiques se rapprochent donc de celles rencontrées lors d'expériences CID réalisées sur les spectromètres de masses multi-quadripolaires.

Les expériences CID en RCI-TF donnent des résultats comparables à celles effectuées sur les appareils quadripolaires. De plus, la RCI-TF permet de réaliser plus aisément des expériences MS^n (c'est à dire $n-1$ expériences CID successives). Celles-ci requièrent simplement l'insertion de nouvelles impulsions sélection/excitation (alors qu'il est nécessaire avec les spectromètres de masse tandem d'ajouter de nouveaux analyseurs). Théoriquement infini, le nombre d'expériences CID successives en RCI-TF, est limité par deux facteurs. Le premier est l'éjection possible des ions au delà d'un certain nombre d'expériences, les ions excités s'approchant de plus en plus des parois de la cellule. Le deuxième facteur est la résolution. La résolution secondaire (celle des ions fragments) est nettement inférieure à la résolution principale (celle de l'ion parent). Pour éviter ce problème, on peut diminuer la pression en gaz cible dans la cellule. Mais on ne peut pas le faire indéfiniment sous peine d'altérer l'efficacité de collision. Cette difficulté peut être contournée par l'utilisation d'une vanne pulsée⁽¹⁸⁾ pour introduire le gaz cible. Celui-ci est alors introduit de façon à obtenir un pic de pression au cours de l'impulsion d'activation. Le pompage rapide du gaz cible après fermeture de la vanne permet de détecter les ions fragments à des pressions beaucoup plus faibles, et ainsi d'améliorer la résolution et le rapport signal sur bruit.

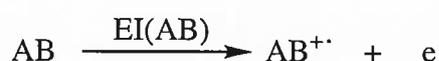
Chapitre 2: le spectromètre de masse à photoionisation CERISES

Au cours de ce travail nous avons été amenés à déterminer des enthalpies standard de formation d'ions moléculaires et d'ions fragments au moyen d'un appareil à photoionisation. Ces grandeurs sont respectivement déduites, d'une mesure d'énergie d'ionisation et d'une mesure d'énergie d'apparition, moyennant certaines précautions, que nous rappellerons avant d'aborder le principe de fonctionnement de l'appareil.

I- Mesure d'énergie d'ionisation

I-1 Définitions, principe de Franck-Condon

La première énergie d'ionisation d'une molécule AB est définie comme étant la variation d'énergie accompagnant l'arrachement d'un électron de l'orbitale occupée de plus haute énergie de la molécule:



L'ionisation de la molécule par photoionisation ou par impact électronique, est gouvernée par le principe de Franck-Condon. L'exemple d'une molécule diatomique permet d'illustrer ce processus. Les courbes d'énergie potentielle en fonction de la distance interatomique (appelées courbes de Morse), sont représentées sur la figure (A-27), pour les états électroniques fondamentaux de la molécule diatomique AB et de l'ion moléculaire [AB^{+·}].

Selon le principe de Franck-Condon, une transition électronique est beaucoup plus brève que les périodes de vibration et de rotation des atomes. La transition d'ionisation d'une molécule diatomique s'effectue, par conséquent, à distance internucléaire constante (transition "verticale"). En principe, toutes les transitions entre le niveau vibrationnel fondamental du neutre (v=0), et les différents niveaux vibrationnels de l'ion (v'=0, 1, 2, 3, ...), sont possibles. La formulation quantique de ce principe permet de calculer les probabilités d'excitation vibrationnelle lors d'une transition électronique. Ces probabilités, appelées facteurs de Franck-

Condon (figure A-27), vont dépendre fortement des différences de géométrie d'équilibre entre la molécule AB et l'ion moléculaire $[AB^+]$.

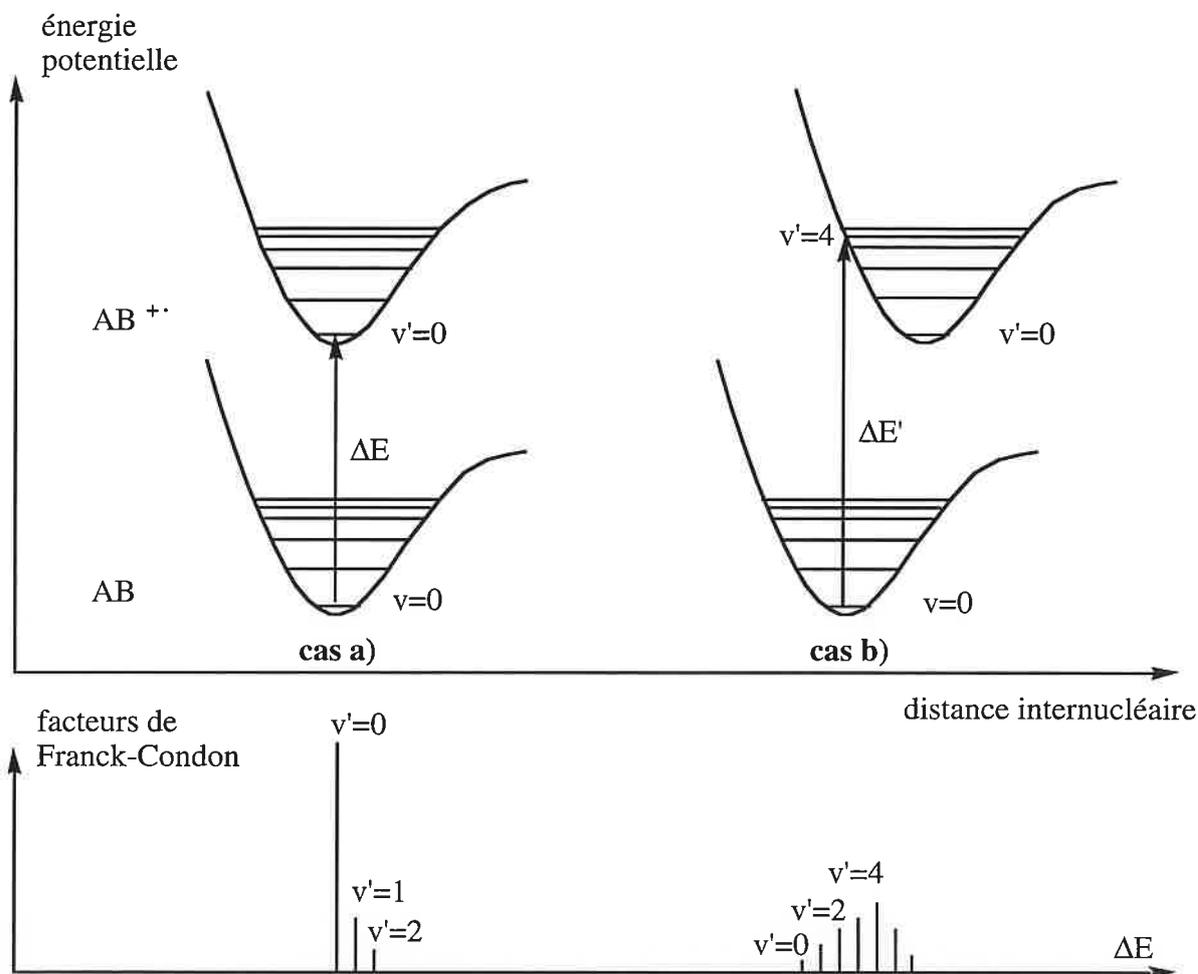


figure A-27: illustration du principe de Franck-Condon. Cas d'une molécule diatomique AB dans son état vibrationnel fondamental

I-1,1 Energie d'ionisation adiabatique

Si les géométries d'équilibre de la molécule et de l'ion moléculaire sont très proches, cas a) de la figure (A-28), la transition la plus probable à partir de l'état $v=0$, conduira à $v'=0$. La différence d'énergie ΔE correspondant à cette transition, est par définition l'énergie d'ionisation adiabatique EI_a de la molécule.

$$EI_a(AB) = \Delta E = E(v' = 0) - E(v = 0) \quad (\text{éq. 65})$$

L'énergie d'ionisation adiabatique faisant correspondre deux états vibrationnels

fondamentaux, elle peut également s'exprimer en fonction des enthalpies standard de formation à 0 K, selon:

$$EI_a(AB) = EI_0(AB) = \Delta_f H^{\circ}_0([AB^{+}]) - \Delta_f H^{\circ}_0(AB) \quad (\text{éq. 66})$$

, l'enthalpie de formation de l'électron au repos étant nulle.

Dans le cas d'une molécule polyatomique, le cas de figure (a) sera observé si l'électron arraché est un électron non liant, car ce type d'ionisation perturbe peu les distances interatomiques.

I-1,2 Energie d'ionisation verticale

Si les géométries d'équilibre de l'ion $[AB^{+}]$ et de la molécule AB sont très différentes (cas b de la figure A-27), la transition ($v=0 \rightarrow v'=0$) ne sera pas la plus probable. Ceci est observé lorsqu'on arrache un électron liant à une molécule. La probabilité de transition maximale favorisera la population d'ions à un niveau vibrationnel plus élevé (ici le niveau vibrationnel $v'=4$). La différence d'énergie $\Delta E'$ correspondant à cette transition (ici $v=0 \rightarrow v'=4$), est appelée énergie d'ionisation verticale de AB.

$$EI_v(AB) = \Delta E' = E(v' \geq 0) - E(v = 0) \quad (\text{éq. 67})$$

Dans le cas où $v'=0$, l'énergie d'ionisation verticale est égale à l'énergie d'ionisation adiabatique.

Sur la figure (A-28), on peut aussi remarquer que les facteurs de Franck-Condon sont beaucoup plus faibles dans le cas b) que dans le cas a), pour la transition $v=0 \rightarrow v'=0$. Ceci aura une influence sur la précision de la mesure de l'énergie d'ionisation adiabatique.

I-2 Détermination de l'enthalpie de formation d'un ion moléculaire à une température T

I-2,1 Détermination de l'énergie d'ionisation adiabatique

Obtenir l'enthalpie de formation d'un ion moléculaire à une température T, nécessite dans un premier temps de connaître l'énergie d'ionisation adiabatique de la molécule. Pour déterminer cette grandeur, nous avons utilisé un appareil à photoionisation, décrit dans le paragraphe III de ce chapitre. D'autres techniques d'ionisation peuvent également être employées (impact électronique, spectroscopie photoélectronique), mais elles ne seront pas abordées.

Lors d'une expérience de photoionisation, une molécule est bombardée par un faisceau de photons de longueur d'onde variable. La mesure du signal correspondant à l'ion moléculaire (ou à l'électron éjecté), en fonction de l'énergie des photons incidents, permet d'obtenir des courbes représentées par la figure (A-28).

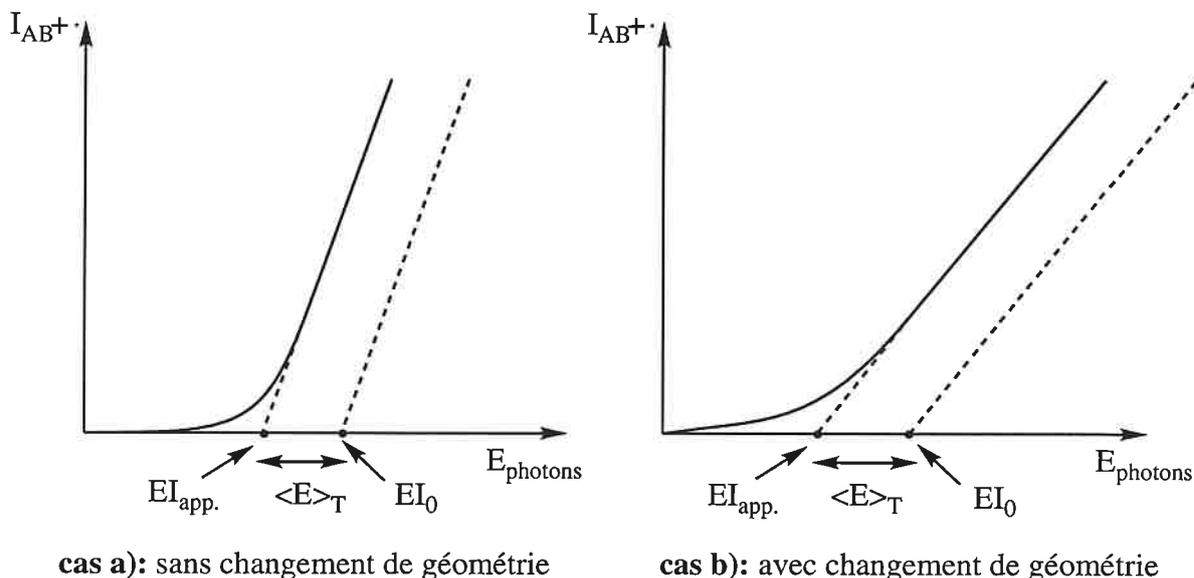


figure A-28: courbes intensité de l'ion moléculaire= $f(\text{énergie des photons})$

Cependant, l'énergie d'ionisation adiabatique ne peut pas être déduite directement des ces courbes. En effet, les expériences n'étant pas réalisées à 0 degré Kelvin, mais à une température T , les molécules présentent une certaine distribution en énergie interne. Il a été montré⁽⁴⁶⁾ que si la courbe $I_{AB^+}=f(\text{énergie de photon})$ est linéaire, une distribution de Boltzmann de l'énergie interne de la molécule cible, a pour effet d'une part, de déplacer la fonction linéaire vers une énergie plus faible d'une valeur égale à l'énergie interne thermique (vibrationnelle et rotationnelle) moyenne $\langle E \rangle_T$ de la molécule, et d'autre part, de donner une forme exponentielle à la courbe dans les régions du seuil et des basses énergies (figure A-28). La molécule de départ présente donc une certaine distribution en énergie interne, et lors de la variation de l'énergie des photons, les premiers ions moléculaires observés seront ceux correspondant au niveau vibrationnel $v'=0$. La valeur déduite de la courbe, par extrapolation linéaire sur l'axe des abscisses, sera donc une énergie d'ionisation apparente notée $EI_{app.}$ (figure A-28). Cette figure montre que l'énergie d'ionisation adiabatique et le terme $EI_{app.}$ sont liés par:

$$EI_0(AB)=EI_{app.} + \langle E \rangle_T \quad (\text{éq. 68})$$

L'énergie d'ionisation adiabatique de la molécule est supérieure à la valeur mesurée, d'une valeur précisément égale à l'énergie interne thermique moyenne $\langle E \rangle_T$. Cette grandeur est

estimée en utilisant une distribution de Boltzmann de l'énergie interne, donnée par la relation suivante:

$$U(E) = C \times N(E) \times e^{(-E/k_B T)} \quad (\text{éq. 69})$$

, où C est un coefficient de normalisation, $N(E)$ est la densité d'états rotationnels et vibrationnels de la molécule, et k_B est la constante de Boltzmann. Dans notre cas, le terme $N(E)$ a été obtenu en utilisant l'algorithme de Stein-Rabinovitch⁽⁴⁷⁾. Après avoir mesuré EI_{app} et avoir estimé $\langle E \rangle_T$, on pourra déduire l'énergie d'ionisation adiabatique de la molécule et accéder à l'aide de l'équation (66), à l'enthalpie de formation de l'ion moléculaire à 0 K, si l'enthalpie de formation à 0 K de la molécule est connue.

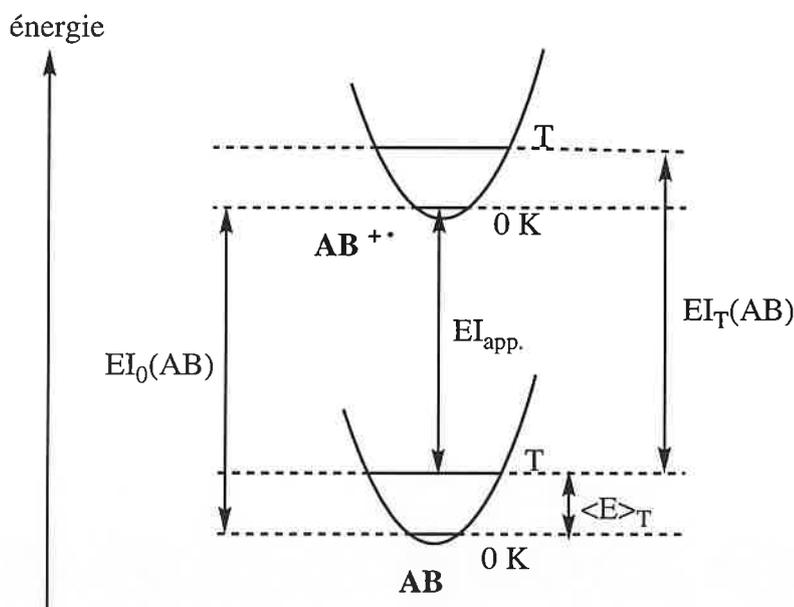
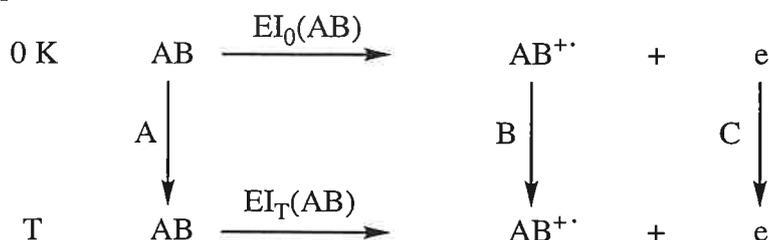


figure A-29: relation entre l'énergie d'ionisation adiabatique et la valeur mesurée EI_{app} .

I-2,2 Enthalpie de formation de l'ion moléculaire à une température T

Pour déterminer l'enthalpie de formation de l'ion $[AB^{+}]$ à une température T, on utilise le cycle thermodynamique suivant:



$$\text{avec: } A = \int_0^T C_p(AB)dT ; B = \int_0^T C_p([AB^{+\cdot}])dT ; C = \int_0^T C_p(e)dT$$

Si on adopte la convention de l'électron stationnaire, c'est à dire si on considère que l'électron est formé avec une énergie translationnelle nulle, le terme C sera nul et on aura:

$$EI_T(AB) = EI_0(AB) + B - A \quad (\text{éq. 70})$$

Enfin, si on suppose que les capacités calorifiques des espèces neutres et ionisées sont égales, les termes A et B seront égaux et on aboutira finalement à l'équation (71):

$$EI_T(AB) = EI_0(AB) = \Delta_f H^\circ_T([AB^{+\cdot}]) - \Delta_f H^\circ_T(AB) \quad (\text{éq. 71})$$

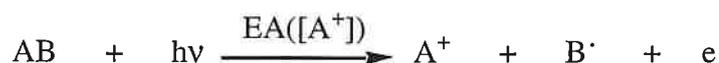
Connaissant $\Delta_f H^\circ_T(AB)$ et $EI_0(AB)$, on pourra alors déduire l'enthalpie de formation de l'ion moléculaire à la température T.

La précision sur $\Delta_f H^\circ_T([AB^{+\cdot}])$ est intimement liée à la précision sur la détermination du seuil, qui dépend elle-même de la pente de la partie linéaire de la courbe $I_{AB^{+\cdot}} = f(\text{énergie de photon})$.

II- Mesure d'énergie d'apparition

II-1 Définition de l'énergie d'apparition

L'enthalpie de formation d'un ion fragment est généralement déduite de l'énergie nécessaire pour former cet ion, à partir d'une molécule précurseur. Cette énergie, qui en photoionisation caractérise le processus:



est appelée énergie d'apparition (EA).

Mesurer une énergie d'apparition en photoionisation, consiste dans un premier temps à choisir une molécule, qui donnera par ionisation dissociative, l'ion que l'on désire étudier. Cette molécule est bombardée par un faisceau de photons dont on fait varier la longueur d'onde. On obtient des courbes représentant l'intensité de l'ion $[A^+]$ en fonction de l'énergie des photons, dont l'allure est semblable aux courbes de la figure (A-28). La démarche est alors similaire à

celle suivie pour déterminer une énergie d'ionisation. A la grandeur $EA_{app.}([A^+])$ déterminée au seuil, est ajoutée l'énergie interne thermique moyenne de la molécule précurseur, pour obtenir l'énergie d'apparition à 0 K de l'ion $[A^+]$ selon la relation:

$$EA_0([A^+]) = EA_{app.}([A^+]) + \langle E \rangle_T \quad (\text{éq. 72})$$

II-2 Seuil thermochimique, déplacement cinétique

Afin de déterminer $\Delta_f H^\circ_T([A^+])$, l'énergie interne thermique moyenne $\langle E \rangle_T$ n'est pas le seul facteur à prendre en compte. Il faut également s'assurer que la fragmentation corresponde au seuil thermochimique, et qu'elle n'est pas accompagnée d'un déplacement cinétique notable.

II-2,1 Seuil thermochimique

Soit le processus:

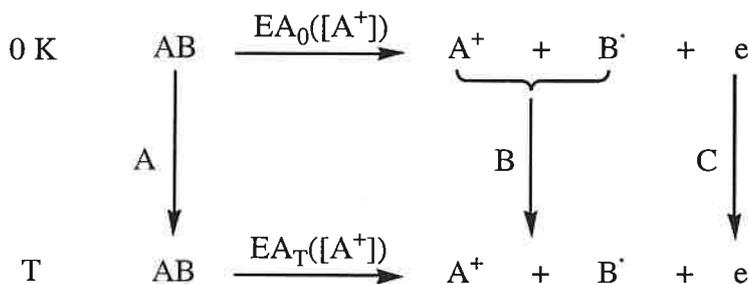


et supposons pour simplifier qu'il s'effectue à 0 Kelvin (figure A-30).

Si la fragmentation se fait sans barrière d'activation (cas a) de la figure A-30), alors l'énergie d'apparition $EA_0([A^+])$ correspondra réellement au seuil thermochimique et on aura:

$$EA_0([A^+]) = \Delta_f H^\circ_0([A^+]) - \Delta_f H^\circ_0(B^{\cdot}) - \Delta_f H^\circ_0(AB) \quad (\text{éq. 73})$$

Afin de déterminer l'enthalpie de formation de l'ion $[A^+]$ à une température T, le cycle thermodynamique suivant est utilisé:



$$\text{avec: } A = \int_0^T C_p(AB) dT ; B = \int_0^T C_p([A^+]) dT + \int_0^T C_p(B^{\cdot}) dT ; C = \int_0^T C_p(e) dT$$

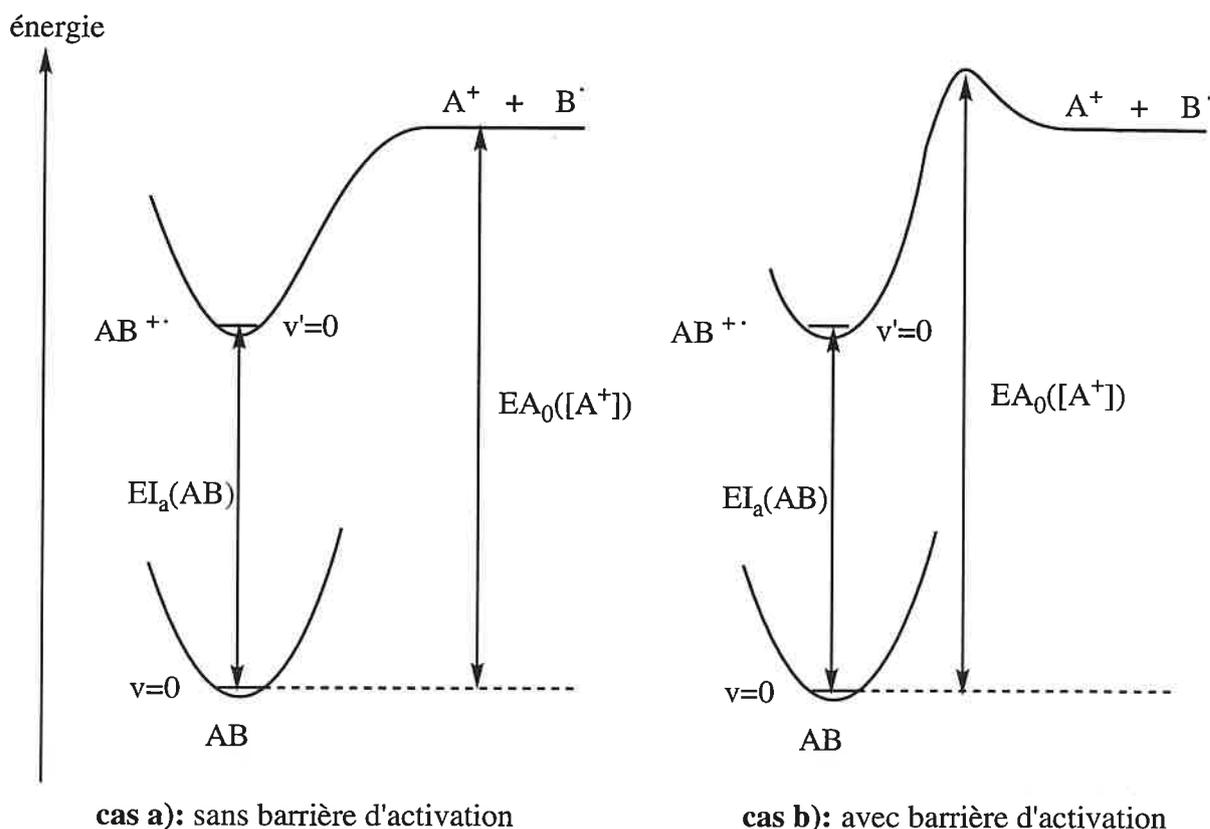


figure A-30: énergie d'apparition de l'ion $[A^+]$ avec et sans énergie d'activation retour

Si on utilise la convention de l'électron stationnaire, on obtient:

$$EA_T([A^+]) = EA_0([A^+]) + B - A \quad (\text{éq. 74})$$

Finalement, si on admet que les capacités calorifiques de la molécule de départ et des produits issus de la dissociation sont égales, on aboutit finalement à:

$$EA_T([A^+]) = EA_0([A^+]) = \Delta_f H^\circ_T([A^+]) - \Delta_f H^\circ_T(B^\cdot) - \Delta_f H^\circ_T(AB) \quad (\text{éq. 75})$$

Connaissant les enthalpies de formation de la molécule AB et du radical B^\cdot , l'enthalpie de formation de l'ion $[A^+]$ à une température T, pourra être déduite de l'énergie d'apparition $EA_0([A^+])$.

Si par contre le processus de fragmentation est tel, qu'il existe une énergie d'activation E_c pour le processus retour (cas b) de la figure A-30), l'énergie d'apparition mesurée ne correspondra pas à l'enthalpie de la réaction de fragmentation, et les équations précédentes ne pourront pas être utilisées. Dans ce cas l'énergie d'apparition fournira une limite supérieure de l'enthalpie de formation de l'ion $[A^+]$. Il en sera de même pour toute fragmentation impliquant une ou

plusieurs espèces intermédiaires d'énergie supérieure au niveau énergétique des fragments.

II-2,2 Déplacement cinétique (DC)

Soit la dissociation unimoléculaire:



, représentée par la figure (A-31).

D'après la théorie du quasi-équilibre⁽⁴⁸⁾, la constante de vitesse k de ce processus est liée à l'énergie interne E de l'ion moléculaire. Une formulation simplifiée conduit à:

$$k(E) = \nu \times \left(\frac{E - E_0}{E} \right)^{s-1} \quad (\text{éq. 76})$$

avec: E : énergie interne de l'ion moléculaire $[AB^+]$ ($E > E_0$).

E_0 : énergie d'activation de la fragmentation.

ν : facteur de fréquence: limite vers laquelle la constante de vitesse tend, lorsque E tend vers l'infini.

s : nombre d'oscillateurs (nombre de degrés de liberté internes).

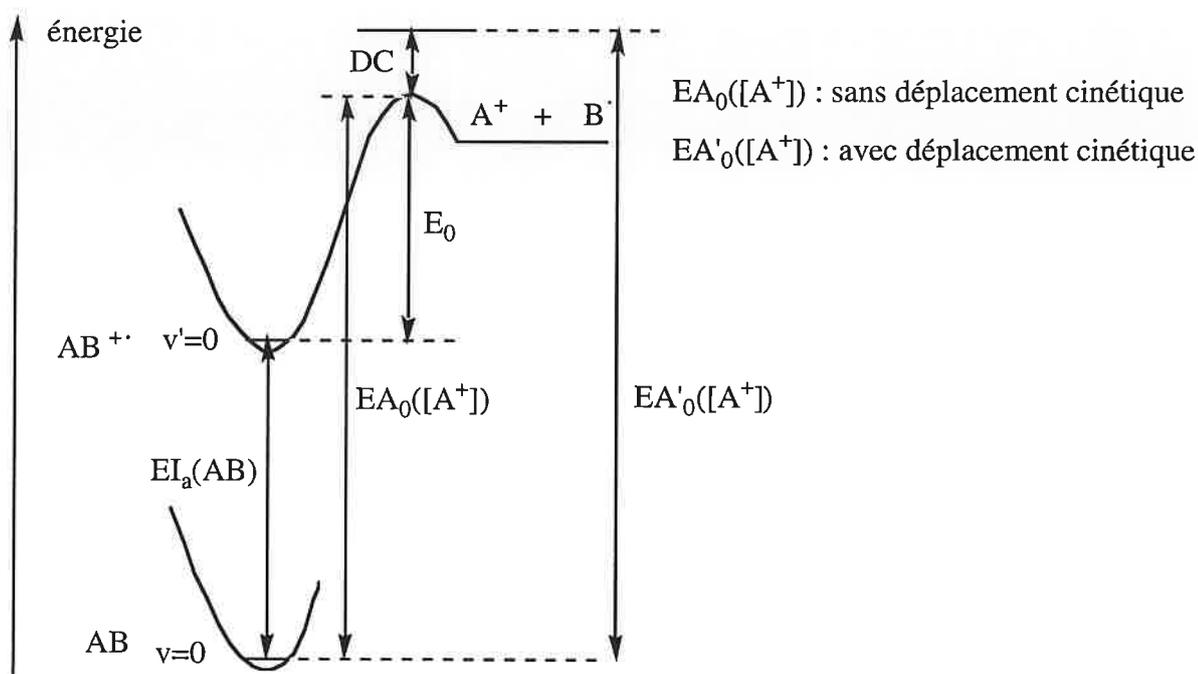


figure A-31: profil énergétique associé à la dissociation unimoléculaire $AB \rightarrow [A^+] + B$

Si E est inférieure à E_0 , il n'y a pas de dissociation unimoléculaire. Dans le cas contraire, la variation de k avec E est matérialisée par la courbe de la figure (A-32).

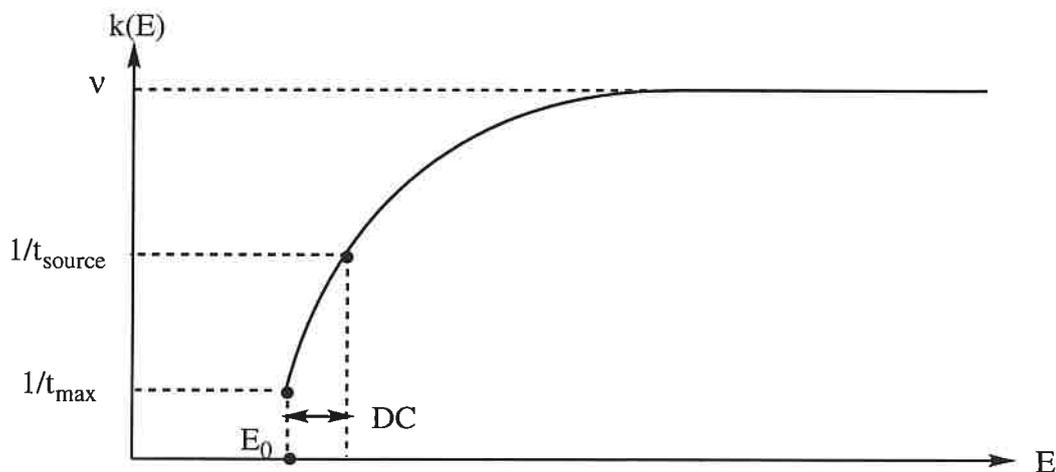


figure A-32: courbe $k=f(E)$ pour une dissociation unimoléculaire

Pour mesurer une énergie d'apparition, il faut impérativement que l'ion moléculaire $[AB^+]$ se dissocie dans la source de l'appareil. Ceci doit donc se faire en un temps t_{source} , inférieur à la durée de transit de l'ion $[AB^+]$ dans la source d'ions. L'énergie d'apparition mesurée ($E_{A'0}([A^+])$ sur la figure (A-31), peut de ce fait être supérieure à l'énergie de seuil réelle. L'ion moléculaire présente alors un excès d'énergie au moment de sa fragmentation, appelé déplacement cinétique (DC)⁽⁴⁹⁾. Celui-ci dépend de la géométrie de la source, des tensions qui lui sont appliquées, mais également comme le montre la figure (A-33), de l'énergie d'activation, de la taille de l'ion moléculaire, et du mécanisme impliqué lors de la fragmentation.

D'après l'équation (76), plus l'énergie d'activation E_0 associée à un mécanisme de fragmentation est importante, plus la constante de vitesse k sera faible pour une énergie E donnée, et moins elle évoluera rapidement. Par conséquent, le déplacement cinétique augmentera avec l'énergie d'activation.

Le déplacement cinétique varie aussi avec la taille de l'ion moléculaire. Supposons que les mécanismes de fragmentation des ions $[M_1^+]$ et $[M_2^+]$ soient caractérisés par une énergie d'activation identique. Si l'ion $[M_1^+]$ comprend davantage d'atomes que l'ion $[M_2^+]$, il présentera un plus grand nombre de degrés de liberté internes. D'après l'équation (76), la constante de vitesse k_1 associée à sa dissociation, sera moins importante et évoluera moins vite que la constante de vitesse k_2 liée à la dissociation de l'ion $[M_2^+]$. Il s'ensuit que le déplacement cinétique augmente, pour une énergie d'activation donnée, avec la taille de l'ion moléculaire.

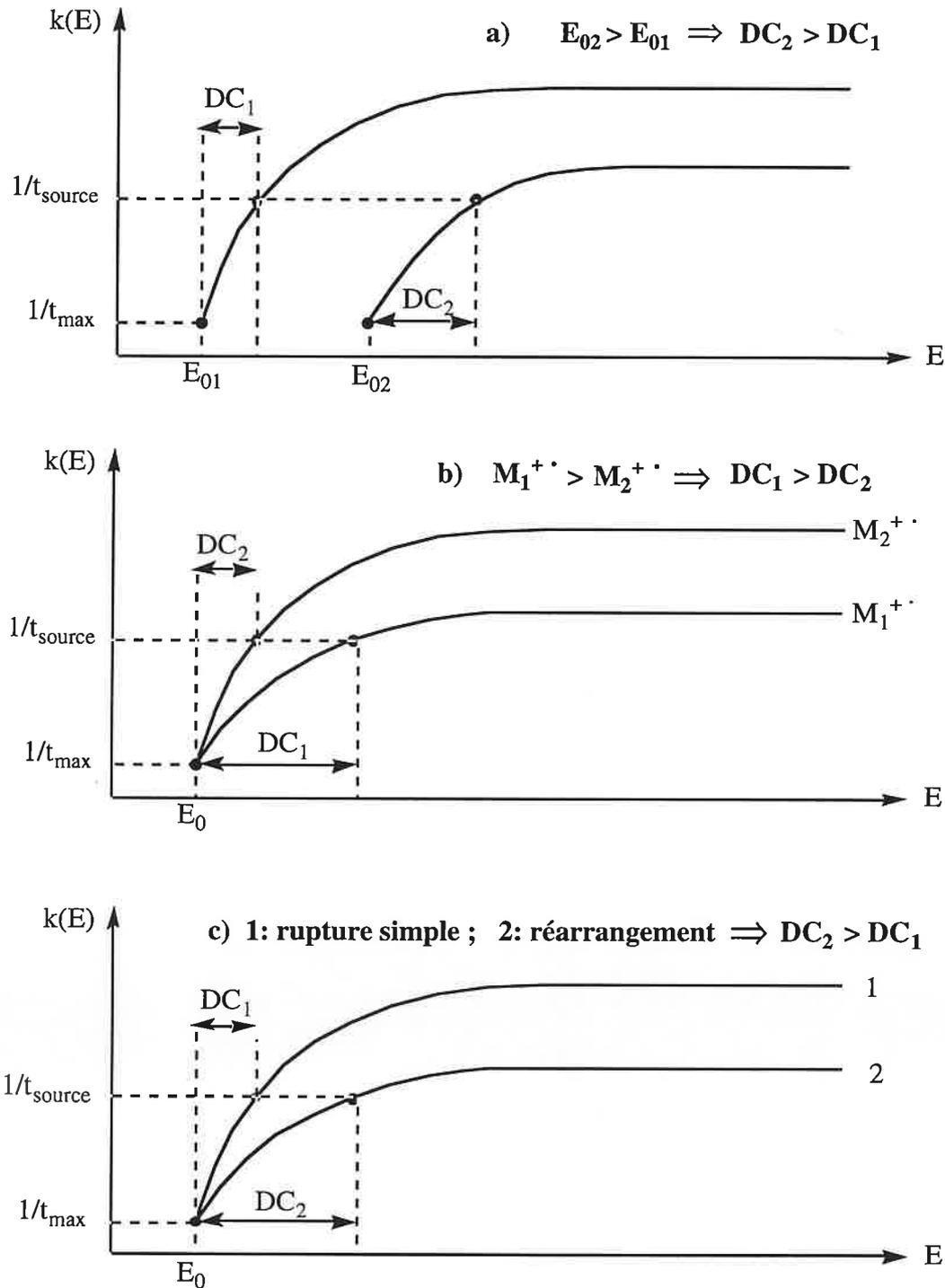


figure A-33: influence de l'énergie d'activation (a), de la taille de l'ion moléculaire (b), et du mécanisme de la fragmentation (c), sur le déplacement cinétique

Enfin le déplacement cinétique dépend aussi du mécanisme de la fragmentation. La théorie du quasi-équilibre prédit que le facteur de fréquence ν est plus faible pour un réarrangement que pour une simple dissociation. La constante de vitesse k évoluera donc moins vite avec l'énergie,

lorsque le mécanisme de fragmentation implique un réarrangement. Le déplacement cinétique sera plus important pour un réarrangement que pour une simple rupture de liaison.

Il est donc nécessaire de vérifier si il y a ou non déplacement cinétique, sinon l'utilisation de l'énergie d'apparition mesurée peut conduire à des enthalpies de formation d'ions fragments inexacts.

III- Description du spectromètre de masse à photoionisation CERISES

Les mesures d'énergie d'ionisation et d'énergie d'apparition ont été réalisées au moyen d'un appareil à photoionisation dénommé CERISES⁽⁵⁰⁻⁵²⁾, acronyme signifiant **C**ollision **E**t **R**éaction d'**I**ons **S**électionnés par **E**lectrons de **S**euil. Comme son nom l'indique, cet appareil permet non seulement de mesurer des énergies de seuil, mais aussi d'étudier des réactions ion/molécule. CERISES peut fonctionner selon deux modes: le mode "coïncidence" et le mode "continu", qui seront présentés après une description du dispositif expérimental.

III-1 Description du dispositif expérimental

III-1,1 La source de lumière

La lumière nécessaire à l'ionisation est produite par l'anneau de stockage super-ACO du laboratoire d'utilisation du rayonnement électromagnétique (LURE) de l'université d'Orsay. Le principe est le suivant: un positron soumis à une accélération centripète, perd de l'énergie par émission d'un rayonnement électromagnétique de freinage, appelé rayonnement synchrotron. Celui-ci constitue une source de lumière qui s'étend des ondes radio aux rayons X, et qui possède les qualités suivantes:

- longueur d'onde accordable (gamme étendue),
- faisceau pulsé,
- stabilité dans le temps.

En pratique, les positrons confinés dans l'anneau super-ACO, à l'intérieur duquel règne un vide très poussé (10^{-10} Torr, 1 Torr=1,33 mbar), sont accélérés à une énergie de 800 méga électron-

volts (MeV), et émettent de la lumière tangentielle à leur trajectoire.

L'anneau super-ACO est constitué de huit sections droites et de huit sections courbes. A ces dernières sont reliées des lignes optiques, permettant de distribuer la lumière émise par les positrons, aux différents postes expérimentaux.

Le cheminement de la lumière jusqu'au dispositif CERISES, est décrit par la figure (A-34).

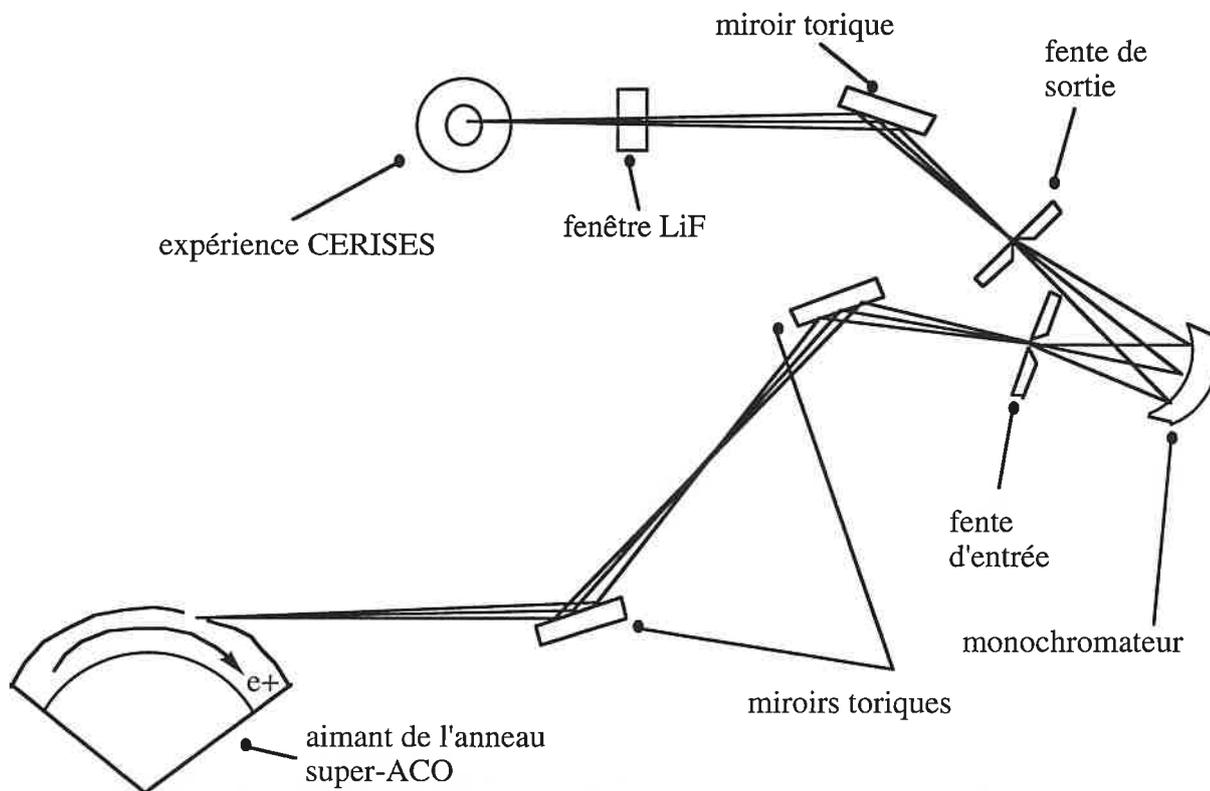


figure A-34: trajet de la lumière entre l'anneau de stockage super-ACO et le dispositif CERISES

La lumière recueillie dans la ligne de sortie, est ensuite réfléchi et focalisée par deux miroirs toriques, sur la fente d'entrée d'un monochromateur à 1200 lignes/mm, à incidence normale. Le monochromateur permet de sélectionner une longueur d'onde dans le domaine d'énergie du vide ultraviolet (VUV). Le faisceau de lumière monochromatique est ensuite réfléchi sur un dernier miroir torique, afin de le focaliser au centre de la source de l'appareil. L'utilisation d'une fenêtre amovible de fluorure de lithium (LiF), transparente aux rayons VUV d'énergie inférieure à 11,85 eV, permet de supprimer la lumière du second ordre du monochromateur.

Les fentes d'entrée et de sortie sont de largeur variable, ce qui permet de régler l'intensité de la lumière. Mais il est nécessaire de trouver un compromis, car plus la lumière est intense, moins la résolution en énergie sera bonne.

III-1,2 Le dispositif CERISES

La figure (A-35) présente le schéma de principe de l'appareil.

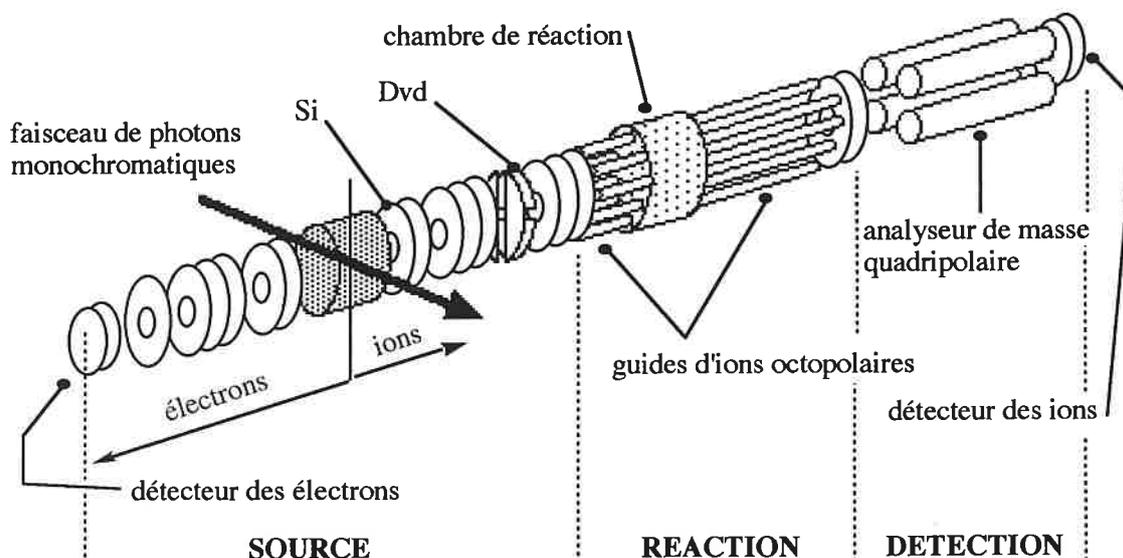


figure A-35: schéma du dispositif CERISES

Le dispositif expérimental est monté à l'intérieur d'une enceinte sous-vide dans laquelle règne une pression de l'ordre de 10^{-6} mbar. Il comprend trois parties pompées différemment, qui correspondent à la région source et aux zones de réaction et de détection.

La zone source

Le faisceau de lumière monochromatique arrive au centre de la source. Celle-ci est constituée d'un cylindre fermé à ses extrémités par deux électrodes circulaires. Les potentiels appliqués sur ces deux électrodes créent un champ électrique continu de l'ordre de 1 Volt.cm^{-1} , qui permet d'extraire les ions et les électrons formés lors de l'ionisation, dans des directions opposées. Les électrons sont accélérés par deux électrodes, puis focalisés par un système de trois électrodes consécutives formant une lentille électrostatique. Ils sont enfin détectés par un système de galettes de microcanaux. Les pressions de travail, mesurées par une jauge à ionisation, sont d'environ 1 à $2 \cdot 10^{-6}$ mbar.

La zone de réaction

Le champ électrique régnant dans la source permet également d'extraire les ions. Ceux-ci sont alors focalisés par deux lentilles électrostatiques, puis guidés et accélérés vers la chambre de réaction, par un premier guide d'ions octopolaire radiofréquence, long de 14 cm. Ce type de guide, développé par Teloy et Gerlich⁽⁵³⁾, assure une efficacité de piégeage de l'ordre de 100 %, à condition toutefois que les ions ne soient pas trop accélérés. Un tel guide est constitué de huit tiges métalliques parallèles disposées de façon à former un cylindre. Chaque tige est soumise à un potentiel continu et à une tension alternative radiofréquence (11MHz) d'amplitude 100V, deux tiges adjacentes étant en opposition de phase.

La chambre de réaction est un cylindre de 4 cm de long entourant la partie terminale du premier octopôle, dans laquelle le gaz cible est introduit lorsqu'une réaction ion/molécule est étudiée. La pression en gaz cible, mesurée au moyen d'une jauge Baratron, est typiquement d'environ 10^{-4} mbar. Les ions parents (formés dans la source) et les ions produits, sont ensuite extraits par un second octopôle long de 46 cm. La différence de potentiels entre les deux octopôles est généralement de -0,5 Volt.

La zone de détection

Les ions, à la sortie du second octopôle, sont focalisés par une lentille électrostatique avant leur entrée dans l'analyseur de masse quadripolaire. Les ions sélectionnés par le quadripôle, sont ensuite accélérés jusqu'à un système de détection analogue à celui utilisé pour les électrons. Le dispositif électronique d'acquisition permet de compter le nombre d'ions parents et d'ions produits détectés.

L'ensemble du dispositif expérimental est contrôlé par un micro-ordinateur.

III-2 Modes de fonctionnement de CERISES

CERISES permet de travailler selon deux modes de fonctionnement: le mode "coïncidence" et le mode "continu". L'utilisation de l'un ou l'autre de ces modes va dépendre de la structure temporelle du rayonnement synchrotron.

III-2,1 Structure temporelle du rayonnement synchrotron

L'anneau super-ACO présente l'avantage de délivrer un rayonnement synchrotron pulsé, car les positrons sont regroupés en paquets dans l'anneau. Deux modes sont possibles: 2 paquets et 24

paquets, fournissant respectivement une impulsion de lumière toutes les 120 ns et toutes les 10 ns. Comme nous le verrons dans le paragraphe III-2,2, le mode coïncidence nécessite de mesurer le temps de vol des électrons émis dans la source lors de l'ionisation, c'est à dire le temps séparant l'événement d'ionisation de leur détection. Un signal synchrone avec chaque impulsion de lumière permet de mesurer ce temps, à condition que celui-ci soit inférieur à la durée séparant deux impulsions de lumière. Le temps de vol des électrons étant généralement de quelques dizaines de nanosecondes, le mode coïncidence requiert que les positrons soient confinés en 2 paquets dans l'anneau. Le mode continu, qui ne nécessite pas une telle mesure, est utilisé lorsque les positrons sont regroupés en 24 paquets.

III-2,2 Le mode coïncidence

Ce mode permet de sélectionner et de détecter des ions formés dans la source, avec une énergie interne bien définie.

Principe

Soit une molécule M ionisée à l'aide d'un faisceau de photons, selon le processus:



Au cours de ce processus, l'excès d'énergie est libéré sous forme d'énergie cinétique du photoélectron éjecté, et sous forme d'énergie interne de l'ion moléculaire $[M^{+\bullet}]$. L'énergie cinétique de l'ion moléculaire est négligeable étant donné sa très grande masse comparée à celle de l'électron. La relation donnant l'énergie interne $E_{\text{int.}}$ de l'ion moléculaire est donc la suivante:

$$E_{\text{int.}}([M^{+\bullet}]) = h\nu - EI_0(M) - EC_e \quad (\text{éq. 77})$$

, EC_e étant l'énergie cinétique du photoélectron libéré.

L'équation (77) montre que l'on peut sélectionner des ions $[M^{+\bullet}]$ avec une énergie interne donnée, si l'énergie cinétique du photoélectron est connue. Pour cela, deux méthodes sont possibles:

- la méthode PEPICO (**P**hoto**E**lectron-**P**hoto**I**on **C**oïncidence) qui utilise un faisceau de photons d'énergie fixe et qui analyse l'énergie cinétique des électrons éjectés.

- la méthode TPEPICO (Threshold PhotoElectron-PhotoIon Coincidence) qui sélectionne des photoélectrons d'énergie cinétique quasi-nulle, appelés électrons de seuil, et qui nécessite un faisceau de photons d'énergie variable.

C'est la seconde méthode qui est utilisée sur CERISES. Si le terme EC_e est nul, l'équation (77) devient:

$$E_{\text{int.}}([M^{+\cdot}]) = h\nu - EI_0(M) \quad (\text{éq. 78})$$

En se fixant à une longueur d'onde donnée au moyen du monochromateur, on pourra ainsi parfaitement définir l'énergie interne des ions $[M^{+\cdot}]$. Il faut cependant pouvoir sélectionner les électrons de seuil, et ne détecter que les ions moléculaires formés avec ces électrons de seuil.

Sélection des électrons de seuil

En mode coïncidence, les électrons de seuil sont sélectionnés par la combinaison de discriminations angulaire et temporelle.

La discrimination angulaire se fait au moyen des électrodes circulaires centrées sur l'axe de détection, et qui font office de diaphragmes (figure A-35). Réglées de façon à être très peu focalisantes, ces électrodes permettent d'éliminer tous les électrons de vecteur vitesse non colinéaire à l'axe de détection.

La discrimination temporelle repose sur l'enregistrement d'un spectre de temps de vol des électrons. Ce spectre présente des pics de part et d'autre des électrons d'énergie nulle, correspondant aux électrons émis vers l'avant et vers l'arrière dans le référentiel du laboratoire au cours de l'ionisation. L'enregistrement de ce spectre fait appel à la structure temporelle du rayonnement synchrotron. Les temps de vol des électrons sont mesurés de la façon suivante. La détection d'un électron est prise en compte par un module électronique, afin de déclencher un chronomètre, qui sera stoppé par l'impulsion de lumière suivante (figure A-36).

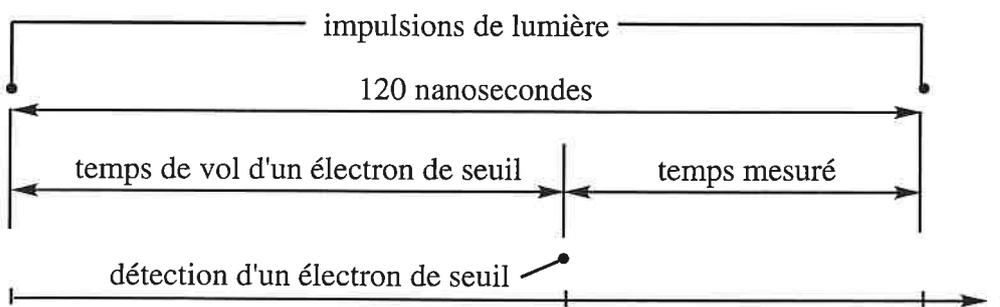


figure A-36: mesure du temps de vol des électrons

Sachant que deux impulsions de lumière, en mode 2 paquets, sont séparées par 120 ns, on en déduit facilement le temps de vol de l'électron. Enfin, en définissant une porte temporelle électronique, il est possible de sélectionner les électrons de seuil.

Spectre de temps de vol des ions corrélés aux électrons de seuil

Le temps de vol d'un ion corrélé à un électron de seuil, est le temps séparant la détection de l'électron de seuil de celle de l'ion (figure A-37).

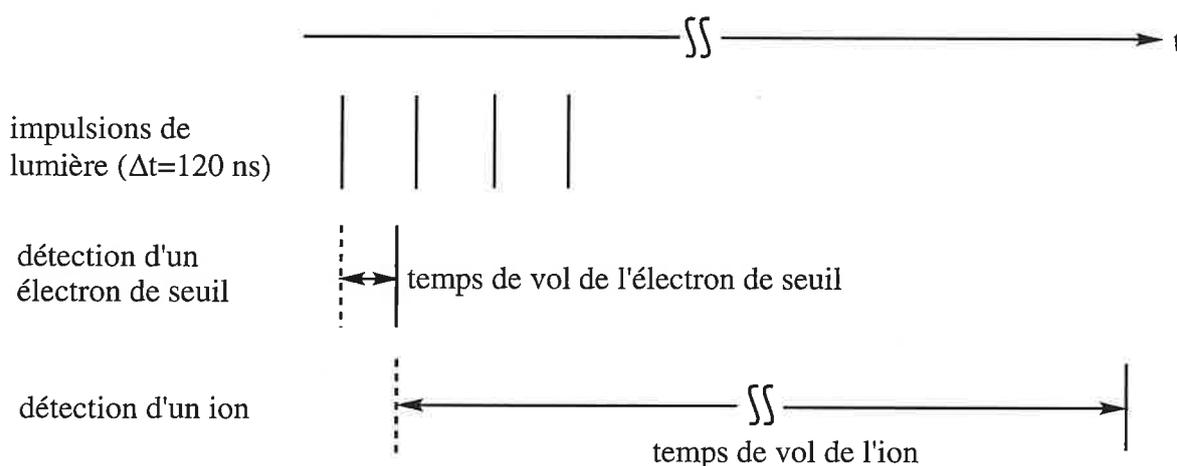


figure A-37: mesure du temps de vol d'un ion corrélé à un électron de seuil

Pour cela, l'impulsion électrique produite lors de la détection de l'électron, déclenche la mesure du temps de vol (signal "start"). Celle-ci est stoppée lorsque l'ion est détecté (signal "stop"). Le temps de vol de l'électron (quelques dizaines de nanosecondes) étant négligeable devant celui de l'ion (plusieurs centaines de microsecondes), le temps écoulé entre les signaux "start" et "stop" est une bonne mesure du temps de vol de l'ion.

Cet événement correspond à une coïncidence. L'obtention du spectre des temps de vol des ions corrélés aux électrons de seuil, se fait sur un grand nombre de coïncidences, typiquement 10000 pour les ions parents (c'est à dire ceux formés dans la source), et 200000 pour les ions formés lors d'une réaction ion/molécule.

Fausses coïncidences

Le problème des fausses coïncidences constitue la limitation majeure de la méthode TPEPICO. En effet, si le taux d'ionisation est trop important, il y aura alors un très grand nombre d'ions

dans la source. Des ions non coïncidents provenant d'événements antérieurs ou postérieurs, pourront être détectés en même temps que les ions coïncidents. Ce problème peut être en partie résolu en diminuant le taux d'ionisation, mais cela entraîne une diminution des ions coïncidents détectés, et par conséquent des temps d'accumulation très longs (plusieurs heures).

Une solution complémentaire consiste à limiter le nombre d'ions dans la source et à n'envoyer dans le premier octopôle, que les ions corrélés aux électrons de seuil. Pour cela, la plaque Si (figure A-35) est portée à un potentiel plus négatif, à chaque impulsion pour laquelle aucun électron de seuil n'a été détecté. Ceci crée un champ électrique perpendiculaire à l'axe de détection, qui dévie les ions. De plus la plaque de déflexion Dvd (constituée de deux demi-électrodes), permet de ne laisser passer que les ions corrélés aux électrons de seuil. La différence de potentiels entre les deux demi-électrodes étant de -5 Volts, un champ transversal dévie les ions. Ce champ est supprimé uniquement lorsqu'un électron de seuil est détecté, laissant passer alors les ions. Ceux-ci sont ensuite guidés vers la chambre de réaction où ils réagissent avec le gaz cible. Les ions parents et produits sont ensuite guidés par le deuxième octopôle pour finalement être analysés et détectés. En pratique, des taux de comptage de 100 électrons.s⁻¹, de 10 ions parents.s⁻¹ et de moins de 1 ion produit.s⁻¹, sont observés. Un grand nombre d'accumulations permettra d'obtenir les spectres de temps de vol des ions parents et produits.

Tirer des informations de ces spectres nécessite donc d'évaluer le taux de fausses coïncidences. Ce taux est généralement inférieur à 20 %.

Par conséquent, le dispositif CERISES permet, par la méthode TPEPICO, de sélectionner un ion en énergie interne. Une expérience de coïncidences se fait à une énergie de photons fixe. Mais elle peut être répétée à d'autres énergies de photons, et ainsi il sera possible d'étudier l'influence de l'énergie interne de l'ion formé dans la source, sur sa réactivité unimoléculaire (fragmentation) ou bimoléculaire (réaction ion/molécule).

III-2,3 Fonctionnement en mode continu

Le dispositif CERISES peut également fonctionner en mode continu. Dans ce mode, tous les ions formés dans la source sont détectés quelle que soit leur énergie interne, et les électrons de seuil sont sélectionnés uniquement par discrimination angulaire.

Le mode continu présente l'avantage de ne nécessiter aucune limitation du taux de comptage. Par rapport au mode coïncidence, on gagne ainsi un facteur 1000 sur l'intensité du signal, ce qui a pour effet de diminuer considérablement le temps d'acquisition d'un spectre.

Chapitre 3: les calculs d'orbitales moléculaires

Les calculs d'orbitales moléculaires sont utilisés pour déterminer la structure et l'énergie d'ions, de radicaux et de molécules. Ces méthodes, qui consistent à optimiser la géométrie du système étudié afin d'en minimiser l'énergie, permettent non seulement d'évaluer certaines grandeurs physico-chimiques des molécules (enthalpie de formation, moment dipolaire, etc...), mais aussi de décrire des entités non observables telles que des intermédiaires réactionnels ou des états de transition. Elles constituent par conséquent des outils de choix pour étudier la thermochimie et les mécanismes des réactions ion/molécule.

I- Les calculs *ab initio*

I-1 Principe

L'énergie totale E d'une molécule peut être déterminée en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{éq. 79})$$

où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien, associé en mécanique quantique à l'énergie E , et Ψ est la fonction d'onde du système. L'opérateur hamiltonien, tout comme l'énergie en mécanique classique, est la somme d'une contribution cinétique et d'une contribution potentielle.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (\text{éq. 80})$$

Le terme énergie cinétique \hat{T} est lui-même séparé en deux termes, l'un concernant les électrons, l'autre les noyaux. Le terme énergie potentielle \hat{V} comprend l'attraction électrons-noyaux, la répulsion noyaux-noyaux et la répulsion électrons-électrons. L'équation (80) devient donc:

$$\hat{H} = \hat{T}_i + \hat{T}_A + \hat{V}_{iA} + \hat{V}_{AB} + \hat{V}_{ij} \quad (\text{éq. 81})$$

, les indices i et j se rapportant aux électrons et les indices A et B se rapportant aux noyaux. L'opérateur hamiltonien d'un système à N électrons et à M noyaux, s'exprime finalement en unité de masse atomique par:

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{T}_i} - \underbrace{\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2}_{\hat{T}_A} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{V}_{iA}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ij}} + \underbrace{\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\hat{V}_{AB}} \quad (\text{éq. 82})$$

$$\text{avec } \nabla^2 : \text{opérateur Laplacien} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

x , y et z étant les coordonnées spatiales, M_A et Z_A étant respectivement la masse et le numéro atomique du noyau A , r_{ij} , r_{iA} et R_{AB} étant respectivement les distances séparant, deux électrons, un électron et un noyau, et deux noyaux.

I-2 L'approximation de Born-Oppenheimer

La résolution directe de l'équation de Schrödinger reste impossible pour tout système non hydrogénoïde. Evaluer l'énergie d'un ion ou d'une molécule polyatomique, nécessite certaines approximations. L'approximation dite de Born-Oppenheimer⁽⁵⁴⁾, repose sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lents que les électrons. Ainsi, seuls les mouvements des électrons sont pris en compte, les noyaux étant considérés comme fixes. Avec cette hypothèse, le terme \hat{T}_A est négligé et le terme \hat{V}_{AB} est traité comme un paramètre. L'hamiltonien \hat{H} se réduit alors à un hamiltonien électronique \hat{H}_e qui s'écrit:

$$\hat{H}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{éq. 83})$$

\hat{H}_e dépend uniquement des coordonnées spatiales des électrons.

I-3 La méthode Hartree-Fock

I-3,1 Simplification de la fonction d'onde du système Ψ

Si on suppose que le mouvement d'un électron est indépendant de celui des autres électrons du

système, la fonction d'onde totale Ψ peut se mettre sous la forme d'un produit de fonctions d'onde monoélectroniques χ_i :

$$\Psi(1,2,\dots,i,\dots,n) = \prod_i \chi_i \quad (\text{éq. 84})$$

Cette approximation est rigoureusement incorrecte, car en réalité les mouvements des électrons sont corrélés en raison de la répulsion électrostatique. Elle est néanmoins universellement utilisée.

La fonction χ_i est appelée spin-orbitale. Elle est le produit d'une orbitale moléculaire Ψ_i (qui dépend des coordonnées spatiales), et d'une fonction de spin η_i (fonction de spin $\alpha=+1/2$, $\beta=-1/2$).

$$\chi_i = \Psi_i \times \eta_i \quad (\text{éq. 85})$$

Afin de tenir compte de l'indiscernabilité des électrons et du principe de Pauli, qui stipule que la fonction d'onde d'un système doit être antisymétrique par rapport à l'échange des électrons, Ψ est mise sous la forme d'un produit antisymétrisé de spin-orbitales monoélectroniques. Ce produit correspond au développement d'un déterminant de Slater.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \times \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \dots & \chi_n(n) \end{vmatrix}$$

Ce déterminant définit une configuration électronique.

I-3,2 Simplification de l'hamiltonien - opérateur de Fock

Soit un hamiltonien monoélectronique:

$$\hat{H}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (\text{éq. 86})$$

L'hamiltonien \hat{H}_e peut alors s'écrire:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \hat{H}(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{éq. 87})$$

Dans la méthode Hartree-Fock (HF), les termes de répulsions biélectroniques (en $1/r_{ij}$) sont remplacés par des expressions plus manipulables. On introduit ainsi un opérateur monoélectronique $\hat{F}(i)$ dit opérateur de Fock.

$$\hat{F}(i) = \hat{H}(i) + v(i)^{\text{HF}} \quad (\text{éq. 88})$$

$v(i)^{\text{HF}}$ est le potentiel moyen de l'électron i , dû à la présence des autres électrons.

La minimisation de l'énergie associée à la configuration choisie, conduit à une série d'équations monoélectroniques dites de Hartree-Fock:

$$\hat{F}(i)\chi_a(i) = \varepsilon_a \chi_a(i) \quad (\text{éq. 89})$$

où ε_a est l'énergie associée à la spin-orbitale χ_a . Ces équations définissent un ensemble de fonctions spin-orbitales χ_i , permettant de construire un déterminant de Slater qui approche au mieux la fonction d'onde totale, et par conséquent l'énergie du système.

L'équation (88) montre que la méthode Hartree-Fock traite la répulsion électronique à l'aide d'un champ moyen. La procédure utilisée pour résoudre les équations Hartree-Fock est appelée procédure du champ autocohérent ou "SCF" (Self Consistent Field). Le principe de cette méthode est assez simple. On choisit un ensemble initial de spin-orbitales qui sert à calculer $v(i)^{\text{HF}}$. On peut alors résoudre les équations HF et obtenir un nouveau jeu de spin-orbitales, à nouveau introduites dans les équations HF. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que les spin-orbitales et les valeurs propres, restent inchangées par rapport à un critère de convergence donné.

I-3,3 Energie de vibration au point zéro

Du fait de l'approximation de Born-Oppenheimer, le programme de calcul ne prend pas en compte les mouvements nucléaires. Par conséquent, l'énergie obtenue par un calcul HF est inférieure à l'énergie réelle de la molécule. L'énergie du niveau vibrationnel le plus bas des noyaux, appelée ZPVE (Zero Point Vibrational Energy) doit donc être ajoutée à l'énergie du système à noyaux fixes. L'énergie ZPVE est définie par:

$$\text{ZPVE} = \sum_{i=1}^{3M-6} \frac{1}{2} h\nu_i \quad (\text{éq. 90})$$

où h est la constante de Planck et ν_i , les $3M-6$ fréquences de vibration pour une molécule non linéaire de M atomes. Le terme ZPVE est obtenu en effectuant un calcul de fréquences

vibrationnelles au niveau HF. Etant généralement surestimé, ce terme est multiplié par un facteur correctif (0,9 par exemple au niveau HF/6-31G*(55)).

I-3,4 Approximation CLOA. Fonctions de bases

La résolution des équations Hartree-Fock n'est envisageable, que si les orbitales moléculaires Ψ_i sont exprimées comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques (CLOA) de tous les atomes constituant le système.

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^M C_{\mu i} \Phi_{\mu} \quad (\text{éq. 91})$$

Le calcul de Ψ_i se réduit alors à la détermination des coefficients $C_{\mu i}$ pour chaque orbitale atomique Φ_{μ} .

Afin de simplifier les calculs, les orbitales atomiques Φ_{μ} sont elles-mêmes décrites par des combinaisons linéaires de fonctions gaussiennes. La précision des calculs *ab initio* va dépendre de la qualité de la description des orbitales atomiques, et par conséquent du nombre de gaussiennes impliquées. Cependant plus ce nombre sera important, plus les calculs seront longs et coûteux.

Les bases de fonctions gaussiennes peuvent se répartir en plusieurs catégories:

les bases STO-NG

Ce sont les bases les plus simples. N indique ici le nombre de gaussiennes décrivant chaque orbitale atomique. N varie généralement de 3 à 6.

les bases étendues

Les bases utilisées au cours de ce travail sont les bases dites de Pople. Dans ces bases, les orbitales de valence sont dédoublées en une partie contractée et en une partie diffuse. Ces bases, de type N-mnG, sont construites de la façon suivante:

- N gaussiennes pour les orbitales de coeur,
- m gaussiennes pour la partie contractée de chaque orbitale de valence,
- n gaussiennes pour la partie diffuse de chaque orbitale de valence.

Ainsi, un atome de carbone dans la base 6-31G est décrit par six gaussiennes pour l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour la partie contractée, et une gaussienne pour la partie diffuse des orbitales 2s et 2p.

On peut également noter que dans certaines bases de Pople, les orbitales de valence sont non pas dédoublées, mais détriplées (bases du type N-mnpG).

Bases polarisées

Une amélioration de la base consiste à inclure des fonctions de polarisation, pour décrire correctement les zones les plus éloignées du noyau. Il s'agit généralement de fonctions 3d pour les atomes C, N, O (bases N-mnG*), et de fonctions 2p pour l'atome d'hydrogène (bases N-mnG**).

Bases diffuses

Certaines bases font enfin intervenir des fonctions très diffuses de type sp sur les atomes de la première période. Dans ce cas, on parle de bases N-mn+G (ou N-mn++G si une fonction diffuse est aussi ajoutée sur les hydrogènes). Ces fonctions peuvent également être utilisées en combinaison avec des fonctions de polarisation.

I-4 Défauts de la méthode Hartree-Fock. Interaction de configuration

Le problème majeur de la méthode HF est qu'elle utilise un hamiltonien inexact, imposant une répulsion moyenne entre les électrons. Il est ainsi supposé que le déplacement d'un électron ne modifie pas le champ des autres électrons. Ceci est en fait inexact. Il y a donc une corrélation entre la position des différents électrons, qui a pour effet de diminuer la probabilité que deux électrons puissent se rapprocher l'un de l'autre, c'est à dire de diminuer la répulsion électronique. La méthode Hartree-Fock surestime par conséquent la répulsion électronique et de ce fait, l'énergie calculée.

Pour rendre compte de la corrélation électronique, un terme négatif appelé énergie de corrélation, est ajouté à l'énergie HF. Ce terme est obtenu en effectuant une "interaction de configuration" (ICn), qui consiste à tenir compte des configurations excitées du système, dans le but de déterminer plus exactement l'état fondamental. Pour la plupart des systèmes étudiés, on effectue une ICn tronquée, car effectuer une ICn totale (c'est à dire tenir compte de toutes les configurations excitées possibles) n'est possible que pour des systèmes de très petite taille.

Lors d'une interaction de configuration, la fonction d'onde totale du système est définie par une combinaison linéaire de déterminants de Slater (chaque déterminant décrivant une configuration électronique donnée). Les méthodes les plus fréquemment employées pour évaluer les coefficients des différents déterminants, sont les méthodes de perturbation de Møller-Plesset⁽⁵⁶⁾. Ces méthodes sont formulées en introduisant un hamiltonien \hat{H}_λ :

$$\hat{H}_\lambda = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (\text{éq. 92})$$

, où \hat{H}_0 est la somme des opérateurs monoélectroniques de Fock, et $\lambda \hat{V}$ l'opérateur perturbation. Ce dernier est défini par:

$$\lambda \hat{V} = \lambda(\hat{H} - \hat{H}_0) \quad \text{et} \quad \hat{V} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v^{\text{HF}}(i) \quad (\text{éq. 93})$$

, où \hat{H} étant l'hamiltonien exact et λ un paramètre sans dimension compris entre 0 et 1. \hat{H}_λ coïncide avec \hat{H}_0 lorsque λ est égal à 0 et avec \hat{H} lorsque λ vaut 1. Les fonctions propres Ψ_λ de l'opérateur \hat{H}_λ , ainsi que les énergies E_λ correspondantes, sont développées comme suit:

$$\begin{aligned} \Psi_\lambda &= \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots \\ E_\lambda &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (\text{éq. 94})$$

Les méthodes de Møller-Plesset varient selon le nombre de termes considérés dans les expressions de Ψ_λ et de E_λ . Elles sont notées MPn, où n désigne l'ordre le plus élevé autorisé. Nous avons utilisé au cours de ce travail la méthode MP2, pour laquelle seules les mono- et di-excitations sont retenues. Les termes Ψ_λ et E_λ sont remplacés par leur expression dans l'équation de Schrödinger $\hat{H}_\lambda \Psi_\lambda - E_\lambda \Psi_\lambda = 0$. On obtient alors les coefficients des différents déterminants de Slater, puis l'énergie totale du système dans son état fondamental.

II- Les méthodes dites de la fonctionnelle de densité

Ces méthodes habituellement appelées DFT (**D**ensity **F**unctional **T**heory), reposent sur une approche différente des calculs *ab initio*. Elles sont fondées sur un théorème dû à Hohenberg et Kohn⁽⁵⁷⁾, qui ont démontré que toutes les propriétés d'un système dans un état fondamental non dégénéré, sont complètement déterminées par sa densité électronique $\rho(\vec{r})$. Celle-ci est

égale à la somme des densités monoélectroniques définies à partir de fonctions d'onde monoélectroniques Ψ_i telles que:

$$\rho(r) = \sum_{\text{occ}} |\Psi_i(r)|^2 \quad (\text{éq. 95})$$

Formellement, l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité. Par ailleurs, Kohn et Sham ont montré⁽⁵⁸⁾ que la fonction $\rho(\vec{r})$ exacte correspond au minimum de l'énergie. Ceci permet la recherche de solutions approchées, sous réserve que l'on sache évaluer l'énergie. Si cette dernière est décomposée en un terme d'énergie cinétique, en un terme d'interaction coulombienne des électrons entre eux et avec les noyaux, et enfin en un terme rassemblant les contributions liées aux effets d'échange et de corrélation, le problème se ramène à la recherche d'une expression approchée pour évaluer le terme d'échange-corrélation. Pour cela, plusieurs méthodes ont été développées. On peut citer notamment les méthodes SVWN⁽⁵⁹⁾, S-LYP⁽⁵⁹⁾, B3LYP⁽⁵⁹⁾.

Le succès grandissant des méthodes DFT provient du fait qu'elles ne nécessitent pas de calculs post-HF, les effets de corrélation étant pris en compte au moins partiellement. Les calculs s'avèrent ainsi moins longs qu'en *ab initio* et sont donc plus adaptés à des systèmes comprenant beaucoup d'atomes lourds.

Les calculs *ab initio* et DFT ont été réalisés respectivement au moyen des programmes GAUSSIAN 92⁽⁶⁰⁾ et GAUSSIAN 94/DFT⁽⁵⁹⁾. Pour un exposé plus complet et plus rigoureux sur les méthodes présentées ci-dessus, le lecteur pourra se rapporter à la référence (61).

III- Les méthodes semi-empiriques

Etant donné le nombre important d'intégrales biélectroniques à calculer, les méthodes *ab initio* mettent en jeu des calculs très lourds, encore réservés de nos jours aux systèmes de petite taille. C'est la raison pour laquelle des méthodes dites semi-empiriques ont été mises au point. Ces méthodes possèdent toutes un point commun qui est de diminuer considérablement le nombre d'intégrales considérées. Ainsi, les intégrales biélectroniques ne sont pas calculées, mais évaluées à partir de paramètres expérimentaux. Les temps de calcul sont de ce fait extrêmement brefs, au détriment cependant de la précision des résultats. Ces méthodes constituent néanmoins un outil de choix à chaque fois qu'il s'agit d'étudier l'évolution d'une grandeur physico-chimique au sein d'une famille de composés.

Au cours de ce travail, nous avons utilisé les méthodes AM1⁽⁶²⁾ et PM3⁽⁶³⁾, et ce pour deux raisons principales. La première est l'évaluation du moment dipolaire de certains composés (grandeur nécessaire au calcul des constantes de vitesse de collision). La seconde est l'obtention d'une première géométrie, pour les molécules comprenant un nombre important d'atomes lourds, qui constitue un point de départ pour les calculs *ab initio* ou DFT.

Ces calculs ont été réalisés au moyen du programme MOPAC v. 6.00⁽⁶⁴⁾.

Bibliographie

- (1) E. O. Lawrence, S. M. Livingston *Phys. Rev.* **40**, 19 (1932)
- (2) J. A. Hipple, H. A. Thomas, H. Sommer *Phys. Rev.* **76**, 1877 (1949)
- (3) J. A. Hipple, H. A. Thomas, H. Sommer *Phys. Rev.* **82**, 697 (1951)
- (4) D. Wobschall, J. R. Graham, D. P. Malone *Phys. Rev.* **131**, 1565 (1963)
- (5) J. D. Baldeschwieler *Science* **159**, 263 (1966)
- (6) L. R. Anders, J. L. Beauchamp, R. C. Dunbar, J. D. Baldeschwieler *J. Chem. Phys.* **45**, 1062 (1966)
- (7) R. T. McIver Jr. *Rev. Sci. Instrum.* **41**, 555 (1970)
- (8) T. B. McMahon, J. L. Beauchamp *Rev. Sci. Instrum.* **43**, 509 (1972)
- (9) M. B. Comisarow, A. G. Marshall *Chem. Phys. Lett.* **25**, 282 (1974)
- (10) M. B. Comisarow, A. G. Marshall *Chem. Phys. Lett.* **25**, 489 (1974)
- (11) M. Alleman, H. P. Kellerhals, K. P. Wanczek *Chem. Phys. Lett.* **75**, 328 (1980)
- (12) S. Guan, A. G. Marshall *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **146/147**, 261 (1995)
- (13) V. H. Vartanian, J. Scott Anderson, D. A. Laude *Mass Spectrom. Rev.* **14**, 1 (1995)
- (14) A. G. Marshall, T. C. Lin Wang, T. L. Ricca *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7893 (1985)
- (15) J. E. Bruce, X. Cheng, R. Bakhtiar, S. A. Hofstadler, G. A. Anderson, R. D. Smith *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 7839 (1994)
- (16) J. E. Bruce, G. A. Anderson, R. D. Smith *Anal. Chem.* **68**, 534 (1996)
- (17) A. G. Marshall, L. Schweikhard *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **4**, 433 (1993)
- (18) T. J. Carlin, B. S. Frieser *Anal. Chem.* **55**, 574 (1983)
- (19) R. B. Cody, J. A. Kinsinger, S. Ghaderi, I. J. Armster, F. W. McLafferty, C. E. Brown *Anal. Chim. Acta* **178**, 43 (1985)

Partie A - Bibliographie

- (20) R. T. McIver, R. L. Hunter, W. D. Bowers *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **64**, 67 (1985)
- (21) M. Alleman, H. P. Kellerhals, K. P. Wanczek, P. Kofel *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **65**, 97 (1985)
- (22) J. A. Castro, C. Köster, C. L. Wilkins *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **6**, 239 (1992)
- (23) K. D. Henry, E. V. Williams, B. H. Wang, F. W. McLafferty, J. Shabanowitz, D. F. Hunt *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **86**, 9075 (1989)
- (24) A. G. Marshall, F. R. Verdun *Fourier Transforms in NMR, Optical and Mass Spectrometry*, **Chap. 7** Elsevier New-York 1990
- (25) M. B. Comisarow *J. Chem. Phys.* **69**, 4097 (1978)
- (26) E. B. Ledford Jr, D. L. Rempel, M. L. Gross *Anal. Chem.* **56**, 2744 (1984)
- (27) M. Alleman, H. P. Kellerhals, K. P. Wanczek *Chem. Phys. Lett.* **84**, 547 (1981)
- (28) M. B. Comisarow, A. G. Marshall *J. Chem. Phys.* **64**, 110 (1976)
- (29) M. B. Comisarow, A. G. Marshall, G. Parisold *J. Chem. Phys.* **71**, 4434 (1976)
- (30) M. Alleman, H. P. Kellerhals, K. P. Wanczek, P. Kofel *Org. Mass Spectrom.* **26**, 514 (1991)
- (31) J. E. Bartmess, R. M. Georgiadis *Vacuum* **33**, 149 (1983)
- (32) K. J. Miller *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8533 (1990)
- (33) T. Su, M. T. Bowers *Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics* **12**, 347 (1973)
- (34) A. G. Harrison *Chemical Ionization Mass Spectrometry*, 1ère édition, **Chap. 2**, CRC Press, Boca Raton, Florida 1983
- (35) P. M. Langevin *Annal. Chim. Phys.* **5**, 245 (1905)
- (36) M. T. Bowers *Gas Phase Ion Chemistry*, **Vol.1**, Chap. 3, Academic Press, London 1979
- (37) T. F. Moran, W. H. Hamill *J. Chem. Phys.* **39**, 1413 (1963)

Partie A - Bibliographie

- (38) M. T. Bowers, J. B. Laudenslager *J. Chem. Phys.* **56**, 4711 (1972)
- (39) T. Su, M. T. Bowers *J. Chem. Phys.* **58**, 3027 (1973)
- (40) T. Su, M. T. Bowers *Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics* **17**, 211 (1975)
- (41) L. Bass, T. Su, M. T. Bowers *Chem. Phys. Lett.* **34**, 119 (1975)
- (42) W. J. Chesnavich, T. Su, M. T. Bowers *J. Chem. Phys.* **72**, 2641 (1980)
- (43) T. Su, W. J. Chesnavich *J. Chem. Phys.* **76**, 5183 (1980)
- (44) H. L. Sievers, H. F. Grützmacher, P. Caravatti *Int. J. Mass Spectrom Ion Processes* **157/158**, 233 (1996)
- (45) R. B. Cody, B. S. Freiser *Anal. Chem.* **54**, 96 (1982)
- (46) P. M. Guyon, J. Berkowitz *J. Chem. Phys.* **54**, 1814 (1971)
- (47) S. E. Stein, B. S. Rabinovitch *J. Chem. Phys.* **58**, 2438 (1973)
- (48) H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig, H. Eyring *Proc. Natl. Acad. Science US* **38**, 667 (1952)
- (49) P. Longevialle *Principes de la spectrométrie de masse des substances organiques*, Ed. Masson, 1981
- (50) O. Dutuit dans "*Fundamentals of Gas Phase Ion Chemistry*", NATO ASI Series C, Mathematical and Physical Sciences, **Vol. 347**, 21 (1991) édité par K. R. Jennings
- (51) C. Métayer-Zeitoun *Thèse de l'université Paris XI Orsay* 1992
- (52) O. Dutuit, C. Alcaraz, D. Gerlich, P. M. Guyon, J. Hepburn, C. Metayer-Zeitoun, J. B. Ozenne, N. Schweizer, T. Weng *Chem. Phys.* **209**, 177 (1996)
- (53) E. Teloy, D. Gerlich *Chem. Phys.* **4**, 417 (1974)
- (54) M. Born, J. R. Oppenheimer *Ann. physik* **84**, 457 (1927)
- (55) A. P. Scott, L. Radom *J. Phys. Chem.* **100**, 16502 (1996)
- (56) C. Møller, M. S. Plesset *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934)
- (57) P. Hohenberg, W. Kohn *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964)

Partie A - Bibliographie

- (58) W. Kohn, L. J. Sham *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965)
- (59) programme GAUSSIAN 94 (Revision B.2), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Peterson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewskii, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1995
- (60) programme GAUSSIAN 92, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1992
- (61) J. L. Rivail *Eléments de Chimie quantique à l'usage des chimistes*, Paris InterEditions, 1989
- (62) M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985)
- (63) J. J. P. Stewart *J. Comp. Chem.* **10**, 209 (1989)
- (64) Programme MOPAC version 6.00, F. J. Seiler, RES. LAB., US Air Force Academy, COLO. SPGS., CO. 80840

Partie B:
mise au point et application de
la méthode thermocinétique



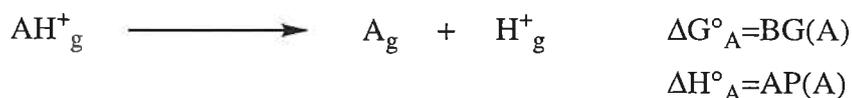
La partie B de ce manuscrit rassemble les résultats concernant l'étude de la basicité intrinsèque d'un certain nombre de composés instables. Cette partie est subdivisée en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, sont rappelées brièvement les différentes méthodes couramment utilisées pour déterminer les affinités protoniques et les basicités en phase gazeuse. Seule une de ces techniques permet l'étude de composés instables, ou de produits de réactions, mais elle est limitée par son aspect qualitatif. Par conséquent, il a été nécessaire de mettre au point une nouvelle méthode, plus précise, baptisée "méthode thermocinétique". Le développement théorique de cette méthode, présenté dans le second chapitre, conduit à une relation liant la constante de vitesse d'une réaction de transfert de proton, à sa variation d'enthalpie libre et à sa variation d'enthalpie. L'étude de la basicité de composés de référence, mais aussi l'utilisation de données de la littérature, a permis de vérifier (troisième chapitre) la validité de cette relation. Enfin, le quatrième chapitre présente l'application de cette méthode à l'étude de cinq composés appartenant à la famille des cétènes, des imines et des sulfines.

Chapitre 1: Méthodes de détermination d'affinités protoniques et de basicités en phase gazeuse

I- Définitions

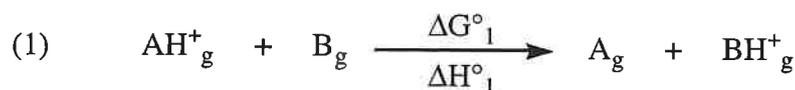
Les réactions de transfert de proton sont les réactions les plus fréquemment rencontrées en phase gazeuse. Depuis environ quarante ans^(1,2), leur étude a conduit à la détermination de grandeurs thermochimiques telles que l'affinité protonique ou la basicité en phase gazeuse, apportant ainsi une mesure de la basicité intrinsèque d'un grand nombre de molécules.

Si on considère la réaction suivante:



la basicité en phase gazeuse du composé A, notée BG(A) et l'affinité protonique de A, notée AP(A), sont respectivement les variations d'enthalpie libre standard et d'enthalpie standard de cette réaction. Par conséquent, si on étudie une réaction de transfert de proton entre deux

composés A et B,



, on aura:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_1 &= \text{BG}(\text{A}) - \text{BG}(\text{B}) \\ \Delta H^\circ_1 &= \text{AP}(\text{A}) - \text{AP}(\text{B}) \end{aligned} \quad (\text{éq. 1})$$

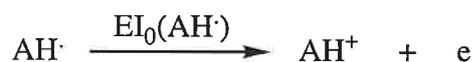
II- Méthodes de mesure d'AP et de BG

II-1 Mesures d'affinités protoniques absolues

D'après la définition de l'affinité protonique:

$$\text{AP}(\text{A}) = \Delta_f H^\circ(\text{A}) + \Delta_f H^\circ([\text{H}^+]) - \Delta_f H^\circ([\text{AH}^+]) \quad (\text{éq. 2})$$

, il est possible de déterminer cette grandeur si les enthalpies standard de formation de A et de $[\text{AH}^+]$ sont connues (l'enthalpie standard de formation du proton, à 298 K, étant de 1530 kJ.mol⁻¹(2)). On atteint de cette manière l'affinité protonique absolue de A. L'enthalpie standard de formation d'un ion $[\text{AH}^+]$, peut être déduite de mesures d'énergies de seuil. $\Delta_f H^\circ(\text{A})$ est en général plus facile d'accès. Si le radical AH^\cdot est une espèce assez stable pour être, soit introduite dans le spectromètre de masse, soit formée in situ, l'enthalpie standard de formation de l'ion $[\text{AH}^+]$ sera déduite de la mesure de l'énergie d'ionisation adiabatique du radical AH^\cdot .



$$\text{EI}_0(\text{AH}^\cdot) = \Delta_f H^\circ_{\text{T}}([\text{AH}^+]) - \Delta_f H^\circ_{\text{T}}(\text{AH}^\cdot) \quad (\text{éq. 3})$$

Les radicaux existent rarement à l'état stable. L'ion $[\text{AH}^+]$ peut cependant être formé par ionisation dissociative d'une molécule précurseur AMH appropriée.



$$\text{EA}_0([\text{AH}^+]) \approx \Delta_f H^\circ_T([\text{AH}^+]) + \Delta_f H^\circ_T(\text{M} \cdot) - \Delta_f H^\circ_T(\text{AMH}) \quad (\text{éq. 4})$$

L'enthalpie standard de formation de l'ion $[\text{AH}^+]$ est alors déduite de la mesure de son énergie d'apparition ($\text{EA}_0([\text{AH}^+])$) et de l'enthalpie standard de formation des espèces $\text{M} \cdot$ et AMH . Connaissant l'enthalpie standard de formation de la molécule A, on peut finalement accéder à l'affinité protonique absolue de A. Comme il a été indiqué dans la chapitre 2 de la partie A, un certain nombre de facteurs sont à considérer pour déduire des enthalpies standard de formation de la mesure d'énergies de seuil. Il faut tout d'abord tenir compte de l'énergie interne thermique moyenne des molécules précurseurs (ici $\text{AH} \cdot$ ou AMH). De plus, dans le cas de mesures d'énergies d'apparition, il est nécessaire de s'assurer que la fragmentation conduisant à l'ion $[\text{AH}^+]$, se fait bien au seuil thermochimique, et qu'elle n'est pas accompagnée d'un déplacement cinétique notable. Il est également préférable qu'il n'y ait pas de fragmentations compétitives, et que l'ion $[\text{AH}^+]$ ne subisse ni isomérisation, ni fragmentation. Enfin, la précision des énergies de seuil mesurées dépend également de la nature du faisceau ionisant. Les valeurs obtenues avec des techniques utilisant un faisceau de photons, sont généralement plus précises que celles obtenues au moyen d'un faisceau d'électrons, les faisceaux d'électrons ayant une moins bonne résolution en énergie.

II-2 Méthodes de mesure relatives

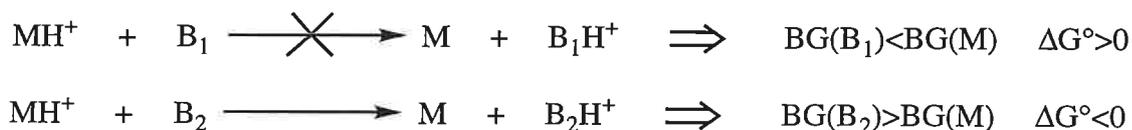
Dans ce paragraphe, sont présentées les méthodes de mesure d'AP et de BG que j'ai qualifiées de relatives, car elles font toutes intervenir des bases de référence. Ces dernières seront par convention appelées B, et le composé d'AP et de BG inconnues, sera appelé M.

II-2,1 La méthode de "Bracketing"

Cette méthode fut la première utilisée pour déterminer des AP et des BG. Développée initialement sur des spectromètres de masse haute pression (SMHP), son utilisation fut ensuite étendue à des appareils de type RCI, RCI-TF, FA (Flowing Afterglow) ou encore SIFT (Selected Ion Flow Tube).

Sachant que, généralement, une réaction de transfert de proton exergonique est un processus très rapide en phase gazeuse, la méthode de "Bracketing" est basée sur l'observation ou la non observation qualitative de réactions de transfert de proton.

Soient deux réactions de déprotonation:



Si l'ion $[\text{MH}^+]$ ne réagit pas avec la base B_1 mais réagit avec la base B_2 , alors la basicité en phase gazeuse de M sera comprise entre celle de B_1 et celle de B_2 .

Cette méthode qualitative présente l'inconvénient de donner des résultats moins fiables que les autres méthodes couramment utilisées. La principale raison est qu'il est difficile d'apprécier à partir de quand on "observe" une réaction de transfert de proton. Cela dépend du délai de réaction et de la sensibilité de détection. D'autre part, la relation entre l'observation et la grandeur thermochimique (BG ou AP), n'est pas évidente.

L'énorme avantage de la méthode de "Bracketing" réside dans le fait qu'elle est la seule méthode permettant l'étude de composés instables, qui par conséquent, ne peuvent pas être introduits dans un spectromètre de masse.

II-2,2 La méthode des équilibres

Principe

Les équilibres ion/molécule en phase gazeuse ont été initialement étudiés à l'aide d'un SMHP par Kebarle et Godbole⁽³⁾ en 1963. Les premières réactions abordées furent des équilibres de solvation. Les équilibres de transfert de proton furent exploités pour la première fois en 1971 au moyen d'un appareil RCI⁽⁴⁾. Depuis, la plupart des BG et AP connues ont été mesurées au moyen d'équilibres de transfert de proton, que ce soit par RCI, FA, SIFT ou encore SMHP. Lors d'une mesure à l'équilibre, deux composés B et M sont introduits dans la source du spectromètre de masse, et les ions $[\text{MH}^+]$ et $[\text{BH}^+]$ sont formés par auto-protonation. Il s'établit alors l'équilibre suivant:



$$\Delta G^\circ_2 = \text{BG}(\text{M}) - \text{BG}(\text{B}) = -RT \ln K_{\text{eq}} = \Delta H^\circ_2 - T \Delta S^\circ_2 \quad (\text{éq. 5})$$

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{M}] \times [\text{BH}^+]}{[\text{B}] \times [\text{MH}^+]} \quad (\text{éq. 6})$$

Au cours de ces expériences, la constante d'équilibre est déterminée en mesurant d'une part le rapport des intensités des ions $[MH^+]$ et $[BH^+]$, et d'autre part la pression des composés B et M. Connaissant K_{eq} , on peut en déduire ΔG°_2 et par conséquent, la basicité en phase gazeuse de M, puisque celle de B est connue. Le ΔG°_2 maximal mesurable dépend de la technique utilisée mais est généralement d'environ ± 10 kJ.mol⁻¹ en RCI-TF. L'incertitude sur la valeur de ΔG°_2 est habituellement de 0,5 à 1 kJ.mol⁻¹, ce qui permet d'obtenir une excellente précision sur les BG relatives mesurées. Par contre, déterminer une BG absolue nécessite de confronter M à plusieurs bases de référence.

Conditions nécessaires à l'établissement d'un équilibre

L'établissement d'un équilibre ion/molécule nécessite certaines conditions:

- les ions doivent être en équilibre thermique avec leur environnement. Le fait que les résultats obtenus avec des techniques "haute pression" (FA, SIFT, SMHP), soient identiques à ceux obtenus par des techniques "basse pression" (RCI, RCI-TF), indique clairement que les données mesurées sont bien des données d'équilibre.
- le (ou les) chemin(s) amenant les ions à l'équilibre doit (doivent) être plus rapide(s) que les autres processus affectant la concentration des ions. Lorsque les pressions sont élevées (SMHP, FA, SIFT), la formation de dimères protonés $[MHM^+]$, $[BHB^+]$ et $[MHB^+]$ peut devenir compétitive à l'établissement de l'équilibre, faussant alors les mesures. Ce problème est moins épineux en RCI-TF, les faibles pressions régnant à l'intérieur de la cellule ne permettant pas en principe la stabilisation collisionnelle de ces dimères.
- un temps d'observation suffisamment long pour que l'équilibre s'établisse. Le délai maximal d'observation des ions varie d'une technique à l'autre. En SMHP et en RCI à cellule à dérive, ce temps est de quelques millisecondes. Pour que l'équilibre s'établisse en un délai si court, il est nécessaire de travailler à de très fortes pressions (plusieurs mbars). En RCI-TF le délai maximal d'observation des ions peut atteindre plusieurs dizaines de secondes, si bien que les pressions usuelles sont généralement de 10^{-7} à 10^{-6} mbar.

Les techniques FA et SIFT ne permettent pas nécessairement l'établissement d'un équilibre chimique. La constante K_{eq} est déterminée par la mesure des constantes de vitesse des réactions de transfert de proton directe et inverse (respectivement k_d et k_i).



Mesure d'affinités protoniques

D'après l'équation (5), la constante d'équilibre varie avec la température selon la relation:

$$\ln K_{\text{eq}} = -\frac{\Delta H^\circ_2}{RT} + \Delta S^\circ_2 \quad (\text{éq. 7})$$

Les termes ΔH°_2 et ΔS°_2 peuvent par conséquent être déterminés expérimentalement, en mesurant la constante d'équilibre à plusieurs températures et en traçant des courbes de Van't Hoff. Ces expériences permettent de déduire non seulement des BG, mais aussi des AP. Pour cela, il faut disposer d'une source d'ions à température variable. Ce type de source a été essentiellement développé sur des appareils SMHP^(5,6).

A défaut d'être mesuré, le terme ΔS°_2 peut être évalué à partir des équations de la thermodynamique statistique. Si aucun changement d'état électronique n'intervient, la variation d'entropie de la réaction (2) peut être décomposée en trois termes:

$$\Delta S^\circ_2 = \Delta S^\circ_{\text{trans.}} + \Delta S^\circ_{\text{rot.}} + \Delta S^\circ_{\text{vib.}} \quad (\text{éq. 8})$$

avec:

$$\Delta S^\circ_{\text{trans.}} = \frac{3}{2} \times R \times \ln \left(\frac{M_{\text{BH}^+} \times M_{\text{M}}}{M_{\text{MH}^+} \times M_{\text{B}}} \right)$$

M_X étant la masse de l'espèce X,

$$\Delta S^\circ_{\text{rot.}} = R \times \ln \left[\sqrt{\frac{I_{\text{M}} \times I_{\text{BH}^+}}{I_{\text{MH}^+} \times I_{\text{B}}}} \times \frac{\sigma_{\text{MH}^+} \times \sigma_{\text{B}}}{\sigma_{\text{BH}^+} \times \sigma_{\text{M}}} \right]$$

I étant le moment d'inertie réduit, et σ le nombre de symétrie (c'est à dire le nombre de configurations équivalentes obtenues par σ rotations),

$$\Delta S^\circ_{\text{vib.}} = S^\circ_{\text{vib.}}([\text{BH}^+]) + S^\circ_{\text{vib.}}(\text{M}) - S^\circ_{\text{vib.}}(\text{B}) - S^\circ_{\text{vib.}}([\text{MH}^+]),$$

chacun des termes $S^\circ_{\text{vib.}}$ étant relié aux fréquences de vibration ν_j de l'espèce considérée selon:

$$S^{\circ}_{\text{vib.}} = \sum_i \left[\frac{h\nu_i / k_B T}{e^{h\nu_i / k_B T} - 1} - \ln(1 - e^{-h\nu_i / k_B T}) \right]$$

k_B étant la constante de Boltzmann.

Lorsque B et M possèdent des masses voisines, et si la protonation de B et la déprotonation de $[MH^+]$ ne font pas intervenir de profondes modifications de fréquences de vibration, les deux termes $\Delta S^{\circ}_{\text{trans.}}$ et $\Delta S^{\circ}_{\text{vib.}}$ peuvent être négligés. Il ne subsiste alors que le terme rotationnel $\Delta S^{\circ}_{\text{rot.}}$ et:

$$\Delta S^{\circ}_2 \approx \Delta S^{\circ}_{\text{rot.}} = R \times \ln \left[\sqrt{\frac{I_M \times I_{BH^+}}{I_{MH^+} \times I_B}} \times \frac{\sigma_{MH^+} \times \sigma_B}{\sigma_{BH^+} \times \sigma_M} \right] \quad (\text{éq. 9})$$

Si M et B sont de taille comparable, le rapport des moments d'inertie est proche de 1, et ΔS°_2 peut alors être estimé uniquement par:

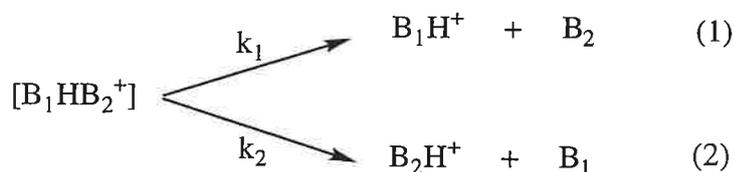
$$\Delta S^{\circ}_2 \approx R \times \ln \left[\frac{\sigma_{MH^+} \times \sigma_B}{\sigma_{BH^+} \times \sigma_M} \right] \quad (\text{éq. 10})$$

Connaissant ΔG°_2 et ΔS°_2 , on peut accéder à ΔH°_2 et par conséquent à l'affinité protonique. En résumé, la méthode des équilibres permet d'obtenir des BG et des AP avec une précision de l'ordre du kJ.mol^{-1} . De plus, si on dispose d'une source d'ions à température variable, il est possible de déterminer expérimentalement le terme ΔS°_2 . Par contre, cette méthode nécessite l'introduction de M et de B, ce qui la rend inadaptée à l'étude de composés instables. Enfin, les composés doivent être suffisamment volatils, afin de pouvoir mesurer leurs pressions.

II-2,3 La méthode cinétique

Principe

La méthode cinétique, apparue en 1981⁽⁷⁾, est basée sur les dissociations unimoléculaires compétitives de dimères protonés formés à partir de deux bases B_1 et B_2 de structure voisine.



Cette méthode contraste avec celles présentées précédemment, puisqu'elle s'appuie sur les vitesses relatives des deux voies unimoléculaires (1) et (2). Le dimère protoné $[B_1HB_2^+]$ est formé dans la source du spectromètre de masse, puis est sélectionné en vue d'étudier ses décompositions métastables ou induites par collision. Cette méthode fait par conséquent essentiellement appel à des appareils "tandem" (magnétiques, électrostatiques, quadripolaires). Son utilisation a récemment été étendue à des appareils de type FA/triple-quadripôle⁽⁸⁾ et RCI⁽⁹⁾.

Si on suppose que les voies unimoléculaires (1) et (2) présentent des enthalpies libres d'activation retour négligeables (ce qui revient à dire que le dimère protoné $[B_1HB_2^+]$ implique deux liaisons $B_1\cdots H$ et $B_2\cdots H$ faibles), le rapport des constantes de vitesse k_1 et k_2 peut s'exprimer en fonction de la différence d'enthalpie libre entre les produits, elle-même égale à la différence de basicités en phase gazeuse (pour de plus amples détails concernant les relations entre constantes de vitesse et grandeurs thermodynamiques, voir le chapitre 2).

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{BG(B_1) - BG(B_2)}{RT} \quad (\text{éq. 11})$$

Si les ions $[B_1H^+]$ et $[B_2H^+]$ ne subissent pas de dissociations secondaires, leurs intensités seront respectivement proportionnelles aux vitesses des voies (1) et (2). L'équation (11) devient alors:

$$\ln\left(\frac{I_{B_1H^+}}{I_{B_2H^+}}\right) \approx \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{BG(B_1) - BG(B_2)}{RT} \quad (\text{éq. 12})$$

Enfin, dans le cas particulier où les variations d'entropie des deux voies de dissociation sont similaires, le rapport des constantes de vitesse, et par conséquent le rapport des intensités des ions $[B_1H^+]$ et $[B_2H^+]$, pourront également être reliés à la différence d'affinités protoniques (équation 13).

$$\ln\left(\frac{I_{B_1H^+}}{I_{B_2H^+}}\right) \approx \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{AP(B_1) - AP(B_2)}{RT} \quad (\text{éq. 13})$$

Si toutes ces hypothèses sont exactes, le tracé $\ln(I_{B_1H^+}/I_{B_2H^+})$ en fonction de ΔAP sera une droite de pente $1/RT$. La mesure de simples rapports d'intensités permettra d'accéder à une échelle d'affinités protoniques relatives.

Mesure d'affinité protonique - Température effective

La mesure de l'affinité protonique de M se déroule en deux étapes. La première étape consiste à construire une droite de calibration $\ln(I_{B_1H^+}/I_{B_2H^+})=f(\Delta AP)$ en utilisant diverses bases de référence. Cette droite est caractérisée par une pente égale à $1/RT_{\text{eff}}$ où T_{eff} est une température dite effective. Dans un deuxième temps, on étudie la dissociation unimoléculaire d'un dimère protoné $[MHB^+]$. La valeur du rapport (I_{MH^+}/I_{BH^+}) , combinée à la pente de la droite de calibration, permet finalement de déduire l'affinité protonique de M.

La température effective T_{eff} n'est pas la température du dimère protoné. Ce terme donne en fait une estimation qualitative de l'énergie interne de ces dimères. En effet, des études sur la décomposition de dimères protonés d'amines⁽¹⁰⁾, a montré que la température effective T_{eff} augmentait avec l'énergie de collision et avec la pression en gaz cible. En conséquence, comme le montre la figure (B-1), la pente de la droite de calibration va varier selon que l'on étudie des décompositions métastables ou induites par collision. Dans le cas de décompositions métastables, le terme T_{eff} est faible. La droite $\ln(I_{B_1H^+}/I_{B_2H^+})=f(\Delta AP)$ est caractérisée par une forte pente. Cela implique que le rapport $I_{B_1H^+}/I_{B_2H^+}$ sera sensible à de très faibles variations d'affinité protonique. Par contre, la gamme d'affinités protoniques accessibles sera étroite. Inversement, lors de dissociations induites par collision, T_{eff} sera plus importante et par conséquent la pente de la droite de calibration sera plus faible. La méthode cinétique est alors moins sensible, mais la droite de calibration couvre un plus large domaine d'affinités protoniques.

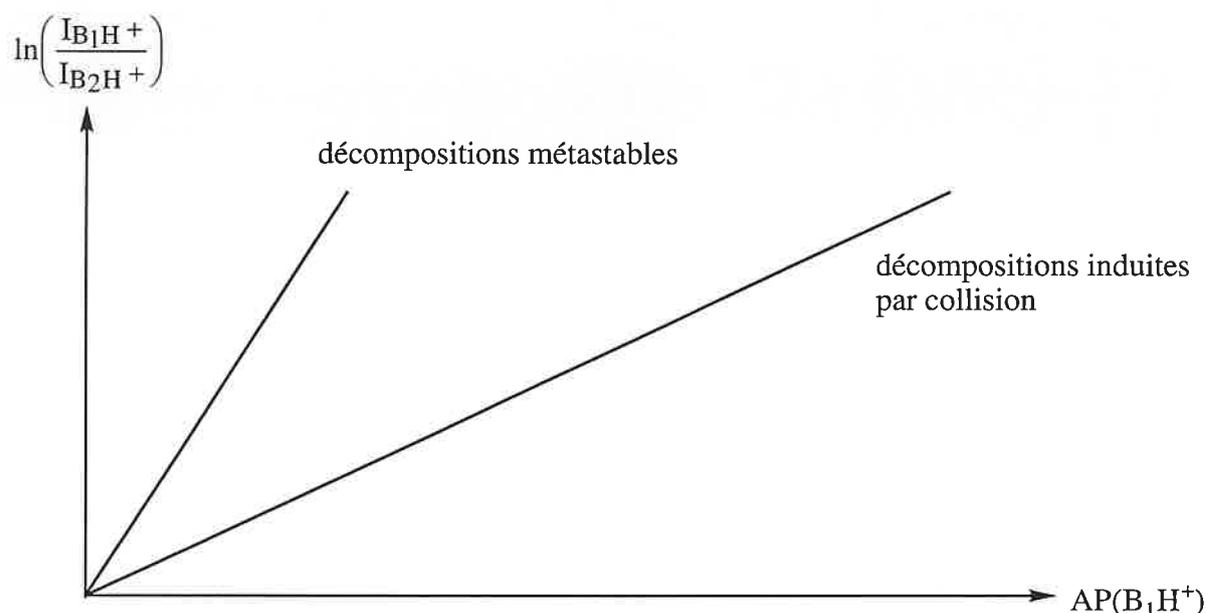


figure B-1: méthode cinétique: pente de la droite de calibration selon le mode de dissociation étudié

Avantages et inconvénients de la méthode cinétique

Outre une bonne précision (en mode métastable), la méthode cinétique présente d'autres avantages. Les affinités protoniques étant déduites d'une simple mesure de rapport d'intensités d'ions fragments, il n'est pas nécessaire de mesurer la pression des composés neutres. Ceci rend cette méthode particulièrement adaptée à l'étude de composés très peu volatils. Elle peut d'ailleurs être utilisée en combinaison avec des sources de désorption-ionisation telles que FAB (Fast Atom Bombardment), LD (Laser Desorption), LSIMS (Liquid Secondary Ion Mass Spectrometry).

La méthode cinétique a été principalement appliquée pour mesurer des affinités protoniques, mais elle peut être utilisée pour déterminer d'autres grandeurs thermochimiques⁽¹¹⁾. On peut citer notamment la mesure d'affinités électroniques, d'affinités envers divers ions organiques ou métalliques, ou plus récemment, la mesure d'énergie d'ionisation⁽¹²⁾. Malgré ce large domaine d'applications, la méthode cinétique présente certains inconvénients. Dans le dimère protoné, le proton doit être lié aux sites basiques des deux bases impliquées, par des liaisons hydrogènes faibles. Dans le cas contraire, il peut se produire des dissociations compétitives aux voies (1) et (2), faussant alors les résultats. De plus cette méthode nécessite l'introduction des composés B₁ et B₂ dans la source du spectromètre de masse, empêchant l'étude de molécules instables.

II-3 Evaluations théoriques

Les calculs d'orbitales moléculaires constituent une méthode théorique de détermination des affinités protoniques. Celles-ci sont obtenues en calculant la variation d'enthalpie accompagnant la réaction:



L'équipe de Pople a récemment introduit la théorie Gaussian-2 ou G2⁽¹³⁾ dans le but d'obtenir des énergies d'atomisation, des énergies d'ionisation, des affinités électroniques ou protoniques avec une précision d'au moins $\pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette théorie a été appliquée à la détermination de l'affinité protonique de trente et une molécules, couvrant une gamme d'affinités protoniques d'environ 500 kJ.mol^{-1} ⁽¹⁴⁾. Les valeurs calculées sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales mesurées par Szulejko et McMahon⁽⁶⁾, puisque l'écart moyen observé entre théorie et expérience est de $\pm 2,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

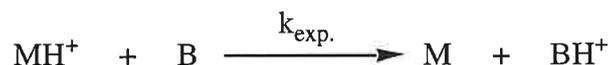
La méthode G2 présente cependant l'inconvénient d'être très coûteuse, et ne peut être appliquée qu'à des systèmes de taille assez petite. Afin de diminuer le coût et la durée des calculs, les théories G2(MP2)⁽¹⁵⁾ et G2(MP2,SVP)⁽¹⁶⁾ ont été développées. L'écart moyen sur vingt

composés, entre les résultats obtenus par ces méthodes et les valeurs expérimentales de Szulejko et McMahon, sont respectivement de 2,4 et 2,9 kJ.mol⁻¹(16). Ces deux méthodes donnent par conséquent d'excellents résultats pour un coût moindre, et peuvent de plus être appliquées à des molécules comprenant davantage d'atomes. Smith et Radom ont également évalué l'aptitude de deux méthodes DFT (BLYP, B3LYP), et de deux méthodes d'interaction de configuration (MP2,MP4) à la détermination d'affinités protoniques(17). Ces quatre méthodes, lorsqu'elles mettent en jeu de grosses bases d'orbitales atomiques (6-311+G(3df, 2p)) donnent des résultats proches des valeurs expérimentales de Szulejko et McMahon(6), mais sans toutefois atteindre la précision des théories G2. Il faut également constater que les calculs DFT dans certains cas conduisent à des erreurs importantes, pour l'instant inexplicables. En conclusion, il apparaît que les calculs d'orbitales moléculaires constituent actuellement, pour les petites molécules, une méthode de détermination d'AP d'une incertitude comparable à celle des méthodes expérimentales.

II-4 Présentation de la méthode "thermocinétique"

Ce travail ayant pour but d'étudier des composés instables, qui de ce fait, ne peuvent pas être introduits dans un spectromètre de masse, seule la méthode de "Bracketing" pouvait être utilisée. Celle-ci présente cependant l'inconvénient d'être qualitative et de conduire à des résultats peu précis.

Nous avons donc été amenés à mettre au point une nouvelle méthode, baptisée "thermocinétique", qui reprend le principe de la méthode de "Bracketing", mais lui donne un support théorique et quantitatif plus rigoureux. La détermination de la BG (ou de l'AP) d'un composé M par cette méthode, implique de faire réagir sa forme protonée [MH⁺] avec une dizaine de bases de références selon la réaction suivante:



Cependant, au lieu d'apprécier qualitativement s'il se produit ou non un transfert de proton, on mesure la constante de vitesse expérimentale $k_{\text{exp.}}$ pour chaque couple [MH⁺]/B. Ensuite, l'utilisation d'une relation liant l'efficacité de la réaction de déprotonation à sa variation d'enthalpie libre, permet de déterminer de façon quantitative la BG du composé M. L'établissement de cette relation est présentée dans le chapitre suivant.

Chapitre 2: Relation entre cinétique et thermochimie des réactions de transfert de proton

I- Surfaces d'énergie potentielle des réactions de transfert de proton

Les réactions de transfert de proton entre deux sites basiques localisés, sont supposées se produire le long d'une surface de potentiels caractérisée par un ou deux puits de potentiels.

I-1 Modèle à un puits d'énergie potentielle

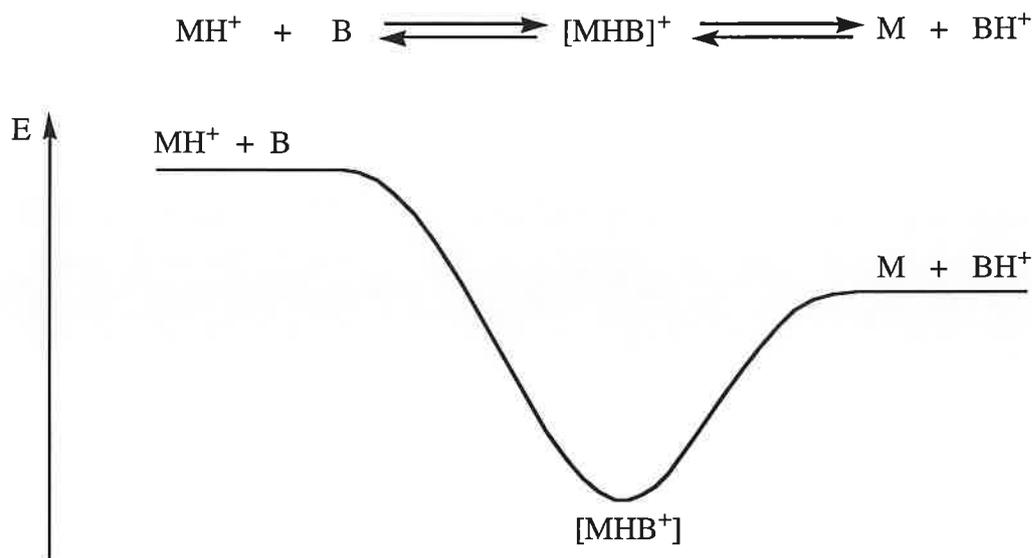


figure B-2: modèle à un puits d'énergie potentielle

Il semble, en général, que les surfaces de potentiels associées aux transferts de proton ne comportent qu'un seul puits d'énergie potentielle. En effet, les calculs *ab initio*^(18,19) démontrent (en l'absence de contraintes particulières), qu'un seul minimum est localisable pour décrire l'entité $[\text{MHB}^+]$ (figure B-2). Lorsque M et B ont des basicités différentes, le proton est lié par covalence à l'atome le plus basique, même si la différence de basicités en phase

gazeuse est faible. Dans le cas limite où les deux bases ont la même basicité, le proton occupe une position médiane. En conclusion, la plupart des réactions de transfert de proton seront décrites par ce modèle.

I-2 Modèle à deux puits d'énergie potentielle

Dans certains cas, la réaction de transfert de proton est caractérisée par la formation de deux espèces intermédiaires $[M-H^+\cdots B]$ et $[M\cdots^+H-B]$, situées à des minima locaux de la surface de potentiels⁽²⁰⁾ et séparés par une barrière d'activation E_a (figure B-3).

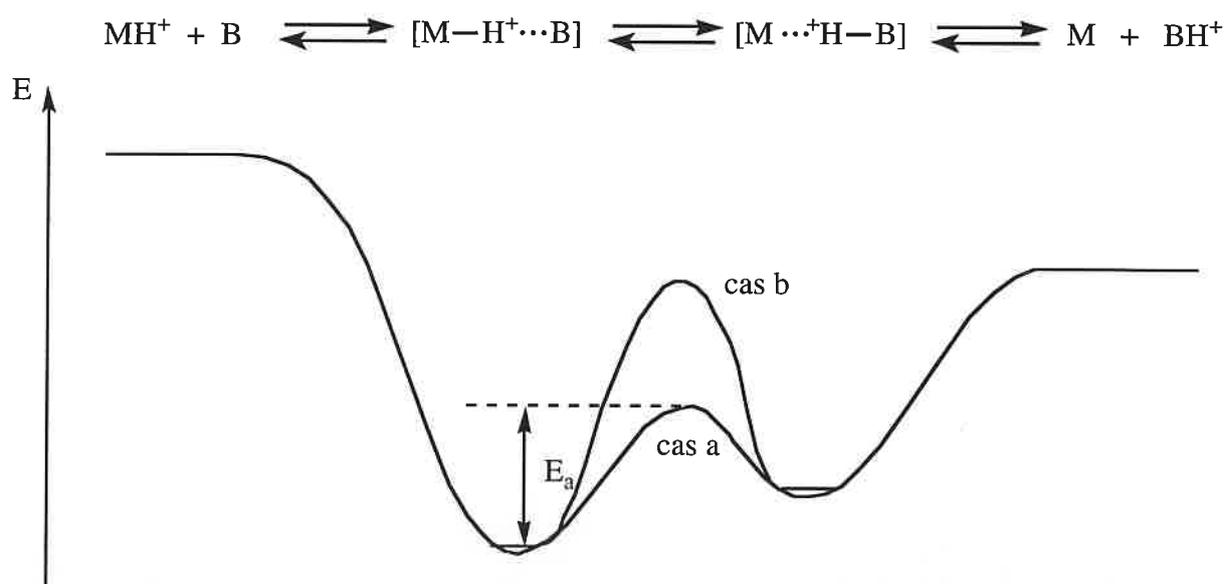


figure B-3: modèle à deux puits d'énergie potentielle

Cette barrière peut être de faible hauteur (cas a), elle n'a alors que peu d'influence sur la vitesse globale de la réaction^(21,22). Plus rarement, une haute barrière d'activation (cas b), peut séparer les entités $[M-H^+\cdots B]$ et $[M\cdots^+H-B]$, en particulier lorsque la réaction de transfert de proton s'accompagne d'une réorientation importante et/ou d'effets stériques notables^(20,23) (cas b). Dans ce cas, le traitement cinétique qui permet de rendre compte des observations expérimentales, sera plus élaboré.

En conséquence, à l'exception de ce dernier cas, le modèle à un puits d'énergie potentielle décrit bien les réactions de transfert de proton, et le traitement théorique qui suit, repose sur ce modèle.

II- Développement théorique de la méthode thermocinétique

II-1 Constante de vitesse expérimentale - Efficacité

Considérons la réaction de transfert de proton (I), décrite par un modèle à un puits d'énergie potentielle (figure B-4). Le transfert de proton est amorcé par la formation du complexe $[MHB^+]$ dont la constante de vitesse de formation n'est autre que la constante de collision $k_{coll.}$. L'entité $[MHB^+]$ peut ensuite évoluer selon deux voies unimoléculaires, caractérisées par les constantes de vitesse k_1 et k_{-1} , pour donner respectivement les produits ($M + BH^+$) et les réactifs de départ.

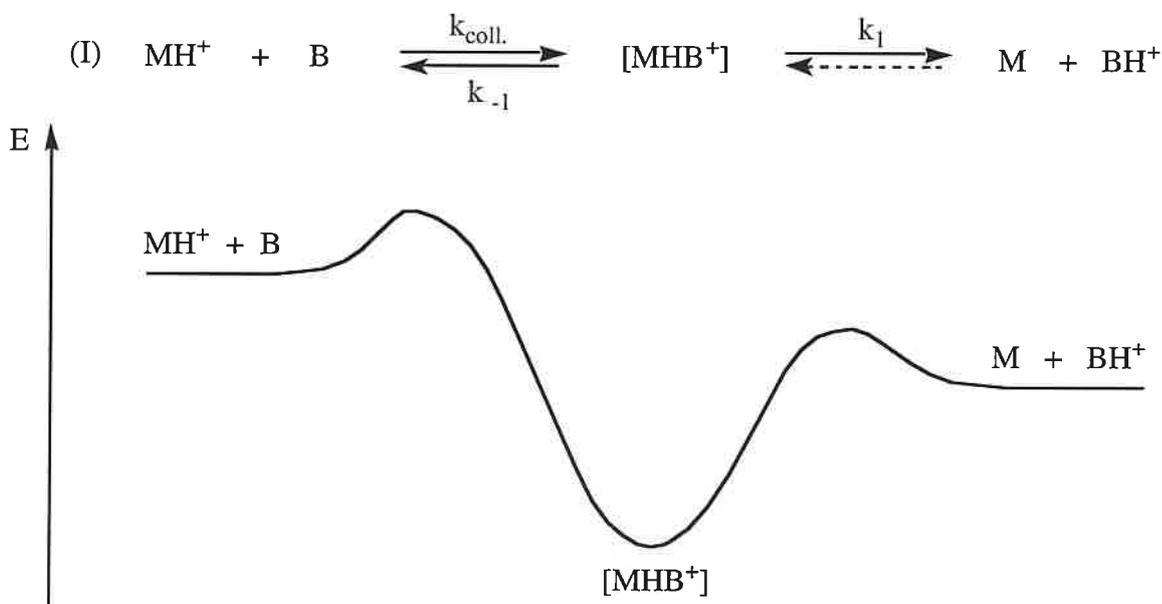


figure B-4: surface d'énergie potentielle correspondant à la réaction (I)

Dans nos conditions opératoires, la probabilité de rencontre entre $[BH^+]$ et M est infime, si bien que la voie de recombinaison symbolisée par la flèche en pointillés n'est pas considérée, le composé M étant continuellement pompé.

II-1,1 Expression de la constante de vitesse de la réaction (I)

La vitesse v de la réaction (I), est donnée par l'équation (14):

$$v = + \frac{d[\text{BH}^+]}{dt} = k_{\text{exp.}} \times [\text{MH}^+] \times [\text{B}] = k_1 \times [\text{MHB}^+] \quad (\text{éq. 14})$$

Or:
$$+ \frac{d[\text{MHB}^+]}{dt} = k_{\text{coll.}} \times [\text{MH}^+] \times [\text{B}] - k_{-1} \times [\text{MHB}^+] - k_1 \times [\text{MHB}^+]$$

Si on applique l'approximation de l'état stationnaire à l'espèce intermédiaire $[\text{MHB}^+]$, on a:

$$\frac{d[\text{MHB}^+]}{dt} = 0 \quad (\text{éq. 15})$$

Cela implique que:

$$[\text{MHB}^+] = \frac{k_{\text{coll.}}}{k_{-1} + k_1} \times [\text{MH}^+] \times [\text{B}] \quad (\text{éq. 16})$$

Si on remplace $[\text{MHB}^+]$ par son expression dans l'équation (14), on obtient finalement:

$$v = \frac{k_1 \times k_{\text{coll.}}}{k_{-1} + k_1} \times [\text{MH}^+] \times [\text{B}] = k_{\text{exp.}} \times [\text{MH}^+] \times [\text{B}] \quad (\text{éq. 17})$$

La constante de vitesse expérimentale est donc donnée par la relation suivante:

$$k_{\text{exp.}} = \frac{k_{\text{coll.}}}{1 + \frac{k_{-1}}{k_1}} \quad (\text{éq. 18})$$

II-1,2 Efficacité de la réaction (I)

L'efficacité de la réaction (I), qui sera appelée RE tout au long de ce manuscrit, et qui est égale au rapport de la constante de vitesse $k_{\text{exp.}}$ sur la constante de collision, est donnée par:

$$\text{RE} = \frac{1}{1 + \frac{k_{-1}}{k_1}} \quad (\text{éq. 19})$$

L'équation (19) ne fait apparaître que les constantes de vitesse unimoléculaires. Il reste maintenant à introduire une relation entre ces constantes, et la thermochimie de la réaction (I).

II-2 Expression des constantes de vitesse unimoléculaires k_1 et k_{-1}

Afin de faciliter la comparaison avec des grandeurs thermochimiques, les constantes de vitesse unimoléculaires k_1 et k_{-1} vont être exprimées par le biais de formulations résultant de la théorie de l'état de transition, appliquée aux transformations de l'espèce $[MHB^+]$.

II-2,1 Théorie de l'état de transition

La théorie de l'état de transition, introduite en 1935 par Eyring⁽²⁴⁾ Evans et Polyani⁽²⁵⁾, constitue la première tentative théorique de détermination de constante de vitesse absolue. Dans cette théorie, un état de transition (TS), situé au point selle de la surface de potentiel, et séparant les réactifs R des produits P (figure B-5), est défini afin d'établir l'expression de la constante de vitesse k .

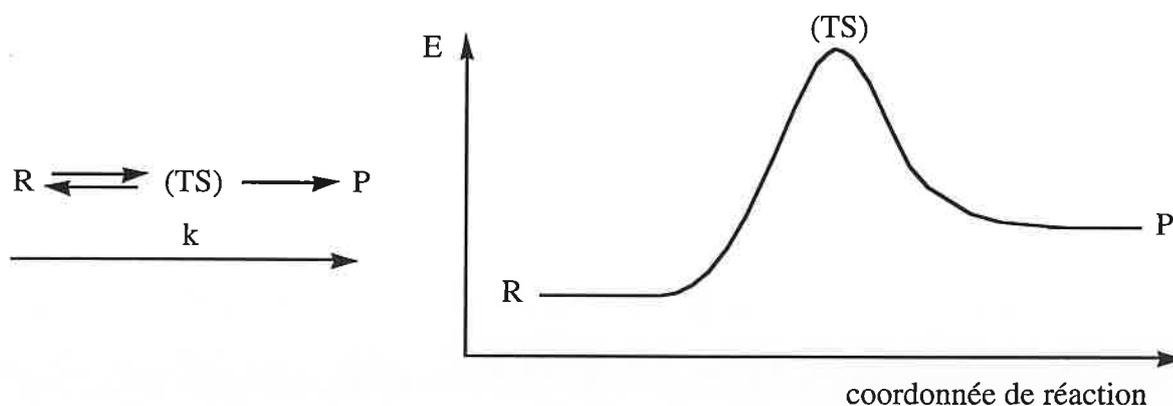


figure B-5: profil énergie-trajet réactionnel de la réaction $R \rightarrow P$

La théorie de l'état de transition repose sur un certain nombre d'hypothèses. Les deux hypothèses fondamentales sont:

- 1 la séparation des mouvements électroniques et nucléaires, équivalente à l'approximation de Born-Oppenheimer en mécanique quantique,
- 2 l'énergie des réactifs et des produits se répartit parmi leurs différents états selon une distribution de type Maxwell-Boltzmann.

D'autres hypothèses sont spécifiques à cette théorie:

- 3 les réactifs qui ont franchi l'état de transition en direction des produits, ne peuvent pas franchir de nouveau l'état de transition pour reformer les réactifs,
- 4 dans l'état de transition, le mouvement le long de la coordonnée de réaction peut être séparé des autres mouvements et traité classiquement comme une translation,
- 5 même en l'absence d'un équilibre entre les réactifs et les produits, les états de transition devenant produits sont distribués à travers leurs différents états, selon les lois de Maxwell-Boltzmann.

Cette dernière hypothèse est celle du "quasi-équilibre". Il est en effet coutumier de dériver la théorie de l'état de transition, en postulant un quasi-équilibre entre l'état de transition et les réactifs. On peut alors définir une constante d'équilibre K , égale au rapport des concentrations en état de transition et en réactif.

$$K = \frac{[\text{TS}]}{[\text{R}]} \quad (\text{éq. 20})$$

La vitesse globale de la réaction $\text{R} \rightarrow \text{P}$ est égale à:

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = v = k \times [\text{R}] \quad (\text{éq. 21})$$

v est aussi égale au nombre d'états de transition se dissociant par unité de temps et par unité de volume. Cela revient à dire que:

$$v = [\text{TS}] / \text{unité de temps} \quad (\text{éq. 22})$$

ou encore:

$$v = \nu_d \times [\text{TS}] \quad (\text{éq. 23})$$

, ν_d étant la fréquence de dissociation (ou encore fréquence de vibration dissociative).

La combinaison des équations (21) et (23) permet d'obtenir l'expression de la constante de vitesse k :

$$k = \nu_d \times \frac{[\text{TS}]}{[\text{R}]} = \nu_d \times K \quad (\text{éq. 24})$$

II-2,2 Expression de la constante d'équilibre K

D'après la thermodynamique statistique, une constante d'équilibre impliquant des entités en équilibre thermique à une température T, peut s'écrire en termes de fonctions de partition⁽²⁶⁾, selon la relation suivante:

$$K = \frac{[\text{TS}]}{[\text{R}]} = \frac{Q_{\text{TS}} \times e^{-E_{\text{TS}}/RT}}{Q_{\text{R}} \times e^{-E_{\text{R}}/RT}} = \frac{Q_{\text{TS}}}{Q_{\text{R}}} \times e^{-\Delta E/RT} \quad (\text{éq. 25})$$

où: Q_{TS} est la fonction de partition par unité de volume, à l'équilibre, des états de transition,
 Q_{R} la fonction de partition par unité de volume, à l'équilibre, des réactifs,
 ΔE l'énergie critique, c'est à dire la différence entre l'énergie fondamentale de l'état de transition (E_{TS}) et l'énergie fondamentale des réactifs (E_{R}) (figure B-6).

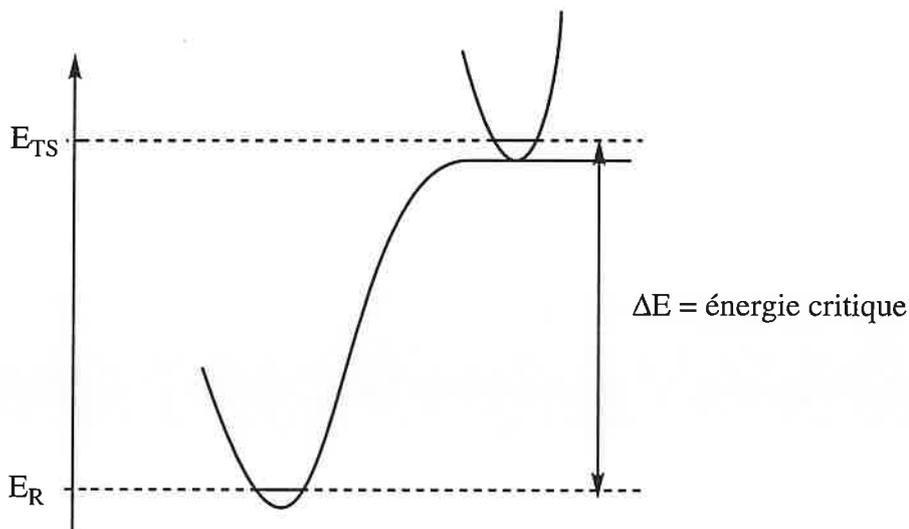


figure B-6: énergie critique de la réaction $R \rightarrow P$

En remplaçant K par son expression dans l'équation (24), on aboutit finalement à:

$$k = v_d \times \frac{Q_{\text{TS}}}{Q_{\text{R}}} \times e^{-\Delta E/RT} \quad (\text{éq. 26})$$

II-2,3 Fonction de partition d'une molécule

La fonction de partition d'un ensemble de molécules M peut s'écrire comme le produit des fonctions de partition translationnelle, vibrationnelle, rotationnelle et électronique.

$$Q = Q_{\text{trans.}} \times Q_{\text{vib.}} \times Q_{\text{rot.}} \times Q_{\text{elec.}} \quad (\text{éq. 27})$$

Considérons plus particulièrement la fonction de partition vibrationnelle. Son expression, pour une molécule non linéaire comprenant N atomes, est:

$$Q_{\text{vib.}} = \prod_{i=1}^{3N-6} [1 - e^{-h\nu_i / k_B T}]^{-1} \quad (\text{éq. 28})$$

, où k_B est la constante de Boltzmann, h la constante de Planck et ν_i la fréquence de vibration d'un mode de vibration i donné.

Un état de transition diffère d'une entité stable par son mouvement le long de la coordonnée de réaction, qui le transforme irréversiblement en produit (troisième hypothèse). Cet événement peut être considéré comme une vibration se produisant sans force de rappel. En conséquence, cette vibration doit posséder une fréquence très faible. Pour cette fréquence, qui n'est autre que ν_d , la composante correspondante de $Q_{\text{vib.}}$ tend vers $k_B T / h\nu_d$ lorsque ν_d tend vers 0.

$$\left[1 - e^{-h\nu_d / k_B T} \right]_{\nu_d \rightarrow 0}^{-1} \rightarrow \frac{k_B T}{h\nu_d} \quad (\text{éq. 29})$$

La fonction de partition vibrationnelle de l'état de transition peut alors s'écrire:

$$Q_{\text{TSvib.}} = \frac{k_B T}{h \times \nu_d} \times \prod_{i=2}^{3N-6} [1 - e^{-h\nu_i / k_B T}]^{-1} = \frac{k_B T}{h\nu_d} \times Q_{\text{TSvib.}}^{\ddagger} \quad (\text{éq. 30})$$

, et la fonction de partition globale devient:

$$Q_{\text{TS}} = \frac{k_B T}{h\nu_d} \times Q_{\text{TS}}^{\ddagger} \quad (\text{éq. 31})$$

, où Q_{TS}^{\ddagger} est la fonction de partition totale de l'état de transition hormis la contribution de la

vibration dissociative. L'expression de la constante de vitesse k devient alors:

$$k = \frac{k_B T}{h} \times \frac{Q_{TS}^\ddagger}{Q_R} \times e^{-\Delta E/RT} \quad (\text{éq. 32})$$

II-2,4 Formulation pseudo-thermodynamique

Il est commode de considérer^(26,27) que l'expression $(Q_{TS}^\ddagger/Q_R) \times \exp(-\Delta E/RT)$, correspond à une constante d'équilibre dite d'activation K^\ddagger , caractérisant la formation de l'état de transition, et qui ne prend pas en compte la vibration dissociative.

L'équation (32) devient alors:

$$k = \frac{k_B T}{h} \times K^\ddagger \quad (\text{éq. 33})$$

Or, $\Delta G^{\circ\ddagger} = -RT \ln K^\ddagger$, par conséquent,

$$k = \frac{k_B T}{h} \times e^{-\Delta G^{\circ\ddagger}/RT} \quad (\text{éq. 34})$$

Cette relation relie la constante de vitesse de la réaction à sa variation d'enthalpie libre d'activation. Elle permet d'exprimer les constantes de vitesse unimoléculaires k_{-1} et k_1 .

$$k_{-1}(T) = \frac{k_B T}{h} \times e^{-\Delta G^{\circ\ddagger}_{-1}/RT} \quad (\text{éq. 35})$$

$$k_1(T) = \frac{k_B T}{h} \times e^{-\Delta G^{\circ\ddagger}_1/RT} \quad (\text{éq. 36})$$

$\Delta G^{\circ\ddagger}_{-1}$ et $\Delta G^{\circ\ddagger}_1$ sont respectivement, les variations d'enthalpie libre d'activation des voies unimoléculaires conduisant respectivement aux réactifs et aux produits, à partir de l'intermédiaire $[MHB^+]$ (figure B-8).

II-3 Relation entre l'efficacité et la variation d'enthalpie libre des réactions de transfert de proton

II-3,1 Relation entre ΔG^{\ddagger} et ΔG°

Par définition: $\Delta G^{\ddagger} = \Delta G^{\circ} + G_a^{\circ}$ (figure B-7): (éq .37)

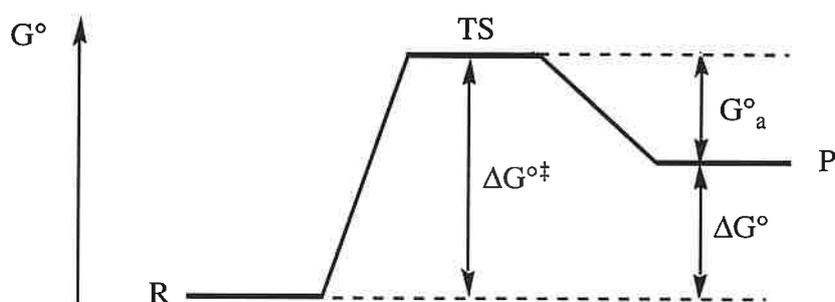


figure B-7: relation entre ΔG^{\ddagger} et ΔG

ΔG° et G_a° sont respectivement la variation d'enthalpie libre standard, et l'enthalpie libre d'activation retour, de la réaction.

II-3,2 Relation liant RE à ΔG°_1

Reprenons l'exemple de la réaction (I).

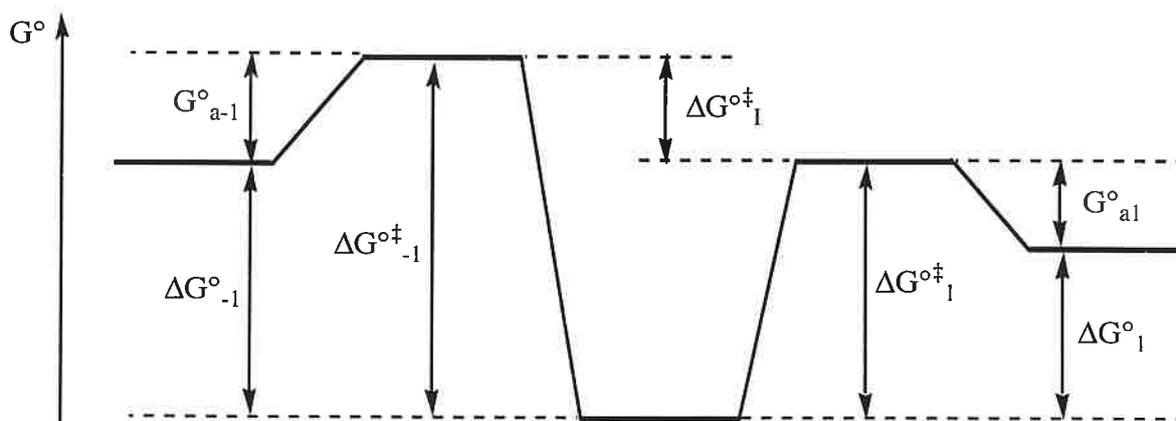
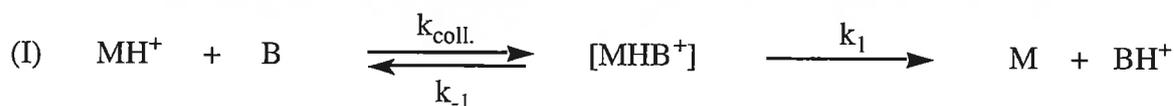


figure B-8: relation entre ΔG^{\ddagger} et ΔG pour les différentes voies unimoléculaires

L'expression du rapport $k_{-1}(T)/k_1(T)$ peut être déduite des équations (35) et (36). On obtient:

$$\frac{k_{-1}(T)}{k_1(T)} = e^{\Delta G^{\ddagger}_I / RT} \quad (\text{éq. 38})$$

avec $\Delta G^{\ddagger}_I = \Delta G^{\ddagger}_1 - \Delta G^{\ddagger}_{-1}$. ΔG^{\ddagger}_I correspond à la différence d'enthalpie libre d'activation entre les états de transition conduisant respectivement à la formation de $(M + BH^+)$ et de $(MH^+ + B)$ à partir de $[MHB^+]$ (figure B-8).

Or, $\Delta G^{\ddagger}_i = \Delta G^{\circ}_i + G^{\circ}_{ai}$ ($i=1$ ou -1). Par conséquent:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\ddagger}_I &= \Delta G^{\ddagger}_1 - \Delta G^{\ddagger}_{-1} \\ \Leftrightarrow \Delta G^{\ddagger}_I &= \Delta G^{\circ}_1 + G^{\circ}_{a1} - \Delta G^{\circ}_{-1} - G^{\circ}_{a-1} \\ \Leftrightarrow \Delta G^{\ddagger}_I &= (\Delta G^{\circ}_1 - \Delta G^{\circ}_{-1}) + (G^{\circ}_{a1} - G^{\circ}_{a-1}) \\ \Leftrightarrow \Delta G^{\ddagger}_I &= \Delta G^{\circ}_I + \Delta G^{\circ}_a \end{aligned} \quad (\text{éq. 39})$$

ΔG°_I est la variation d'enthalpie libre standard de la réaction de transfert de proton (I), et ΔG°_a est une barrière "apparente" correspondant à la différence des enthalpies libres d'activation retour des voies unimoléculaires. Le rapport $k_{-1}(T)/k_1(T)$ s'écrit par conséquent:

$$\frac{k_{-1}(T)}{k_1(T)} = e^{(\Delta G^{\circ}_I + \Delta G^{\circ}_a) / RT} \quad (\text{éq. 40})$$

, si bien que l'équation (19) donnant l'efficacité, devient finalement:

$$\boxed{RE = \frac{1}{1 + e^{[(\Delta G^{\circ}_I + \Delta G^{\circ}_a) / RT]}}} \quad (\text{éq. 41})$$

La relation (41) relie directement l'efficacité RE de la réaction (I) (terme cinétique) à sa variation d'enthalpie libre ΔG°_I . Or $\Delta G^{\circ}_I = BG(M) - BG(B)$, où BG (B) est connue puisque B est une base de référence. Par conséquent l'équation (41) va permettre la détermination de basicités en phase gazeuse. De plus $\Delta G^{\circ}_I = \Delta H^{\circ}_I - T\Delta S^{\circ}_I$. Si le terme $T\Delta S^{\circ}_I$ est connu, l'efficacité RE pourra

également être corrélée à ΔH°_I , et la détermination de l'affinité protonique de M sera également possible.

II-4 Allure des courbes $RE=f(\Delta G^\circ_I)$

La figure (B-9) présente l'allure des courbes $RE=f(\Delta G^\circ_I)$ répondant à l'équation (41):

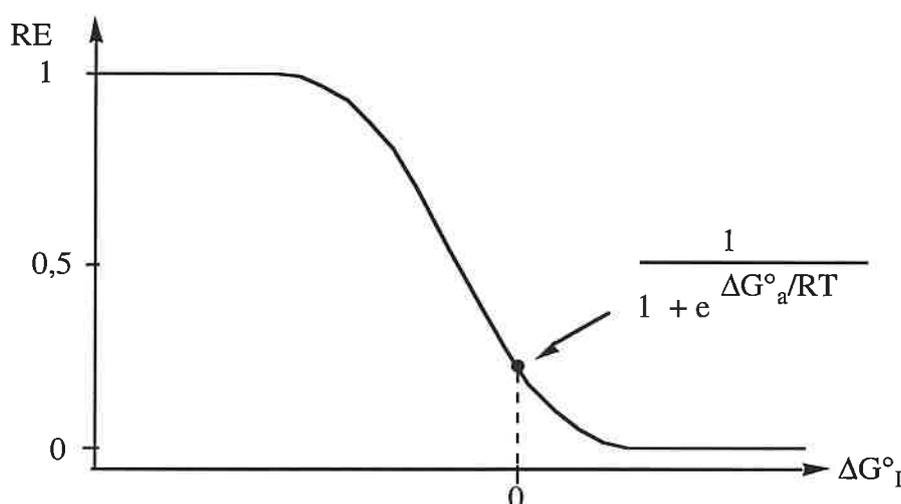


figure B-9: allure des courbes $RE=f(\Delta G^\circ_I)$ données par l'équation (41)

L'efficacité sera proche ou égale à 1 pour les réactions très exergoniques, diminuera au fur et à mesure que l'on s'approche de la thermoneutralité, pour finalement avoisiner 0 pour les réactions endergoniques. On peut constater que:

- lorsque $\Delta G^\circ_I=0$, l'efficacité de la réaction n'est pas nulle, mais est égale à $1/[1+\exp(\Delta G^\circ_a/RT)]$.
- lorsque $RE=0$, ΔG°_I n'est pas égale à 0.

Chapitre 3: Validité de la relation liant RE à ΔG°_1 et à ΔH°_1

Afin de vérifier la validité de l'équation (41), deux séries de constantes de vitesse expérimentales de réactions de transfert de proton, ont été mesurées par RCI-TF, pour des composés dont la basicité a été récemment réexaminée⁽⁶⁾. Nous avons également sélectionné dans la littérature, trois séries comprenant à la fois des grandeurs cinétiques et thermochimiques. Ces données ont été obtenues par différents techniques expérimentales: FA et SIFT⁽²⁸⁾, RCI⁽²⁹⁾ et RCI-TF⁽³⁰⁾.

I- Présentation des données

I-1 Expériences réalisées

Deux séries de réactions de transfert de proton, impliquant l'acétone protonée et le cation tertibutyle, formes protonées respectives de l'acétone et de l'isobutène, ont été étudiées par RCI-TF à 300 K. Notre choix s'est porté sur ces deux composés, car ils constituent des points de référence dans l'échelle des affinités protoniques. Leurs affinités protoniques ont de plus été récemment mesurées par Szulejko et McMahon⁽⁶⁾, comme étant égales respectivement à 810,4 et 802,1 kJ.mol⁻¹. Une valeur de 801,7 kJ.mol⁻¹ pour l'affinité protonique de l'isobutène, a également été déduite d'expériences de photoionisation⁽³¹⁾.

I-1,1 Protocole expérimental

La figure (B-10) illustre le protocole expérimental suivi lors de l'étude de réactions de déprotonation. Ce protocole se décompose en deux événements distincts:

- formation de l'espèce protonée [MH⁺]



- réaction de l'ion $[MH^+]$ avec plusieurs bases de référence B.



L'appareil RCI-TF utilisé disposant d'une source d'ions externe de type impact électronique (IE), les ions $[MH^+]$ ne peuvent pas être formés par ionisation chimique du composé M. Il est nécessaire de choisir une molécule précurseur AMH qui, une fois ionisée, conduit à la formation

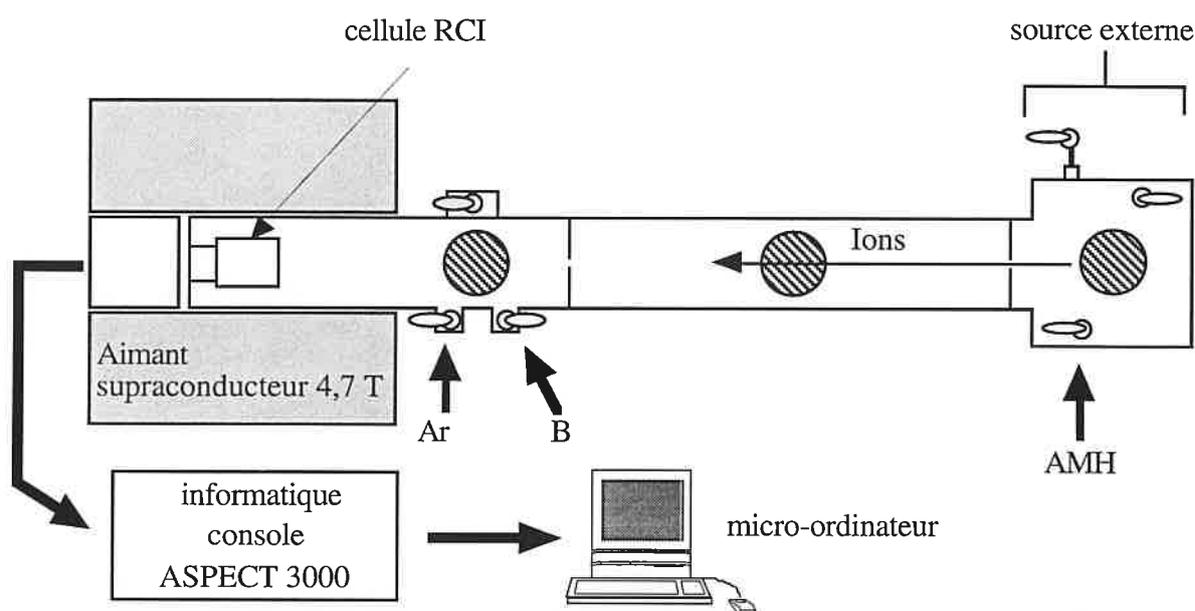


figure B-10: étude des réactions de déprotonation par RCI-TF

d'un certain nombre d'ions, dont les ions $[MH^+]$. Les ions sont ensuite guidés à l'aide de lentilles électrostatiques, vers la cellule RCI située au centre de l'aimant supraconducteur. Les ions $[MH^+]$ sont alors sélectionnés, relaxés à énergie thermique durant deux secondes, par collision avec de l'argon présent dans la cellule, puis sont admis à réagir durant différents temps de réaction, avec la base B également introduite dans la cellule. L'évolution de l'intensité de l'ion $[MH^+]$ en fonction du temps permet d'accéder à la constante de vitesse k_{exp} .

I-1,2 Formation des cations acétone protonée et tertio-butyle

Les précurseurs choisis et les conditions expérimentales utilisées pour former et thermaliser les ions $[MH^+]$, sont rassemblés dans le tableau (B-1).

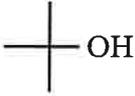
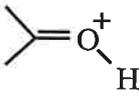
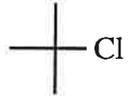
précurseur AMH	ion $[MH^+]$	radical A^\cdot	énergie des électrons	P(Ar) (mbar)
		$\cdot\text{CH}_3$	50-70 eV	$2-7 \cdot 10^{-7}$
		$\cdot\text{Cl}$	30 eV	$2-3 \cdot 10^{-7}$

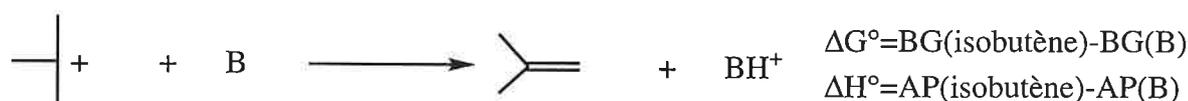
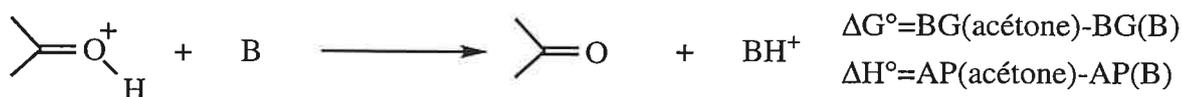
tableau B-1: conditions de formation et de relaxation des ions $[MH^+]$

L'acétone protonée est formée par perte d'un radical méthyle à partir de l'ion moléculaire du tertibutanol. L'étude des décompositions métastables⁽³²⁾ ou induites par collision⁽³³⁾, des ions $[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+]$ formés à partir des ions moléculaires de l'isopropanol et du tertibutanol, a révélé que ces ions présentaient la structure acétone protonée.

Le cation tertibutyle est formé à partir du chlorure de tertibutyle. Les dissociations métastables ou induites par collision ne permettent pas de distinguer les carbocations. Ici, il est très probable que l'ion formé soit de type tertibutyle. La fragmentation correspond à une simple élongation de la liaison C-Cl. Des expériences de photoionisation ont montré que la rupture d'une liaison C-X^+ ($\text{X}=\text{halogène}$) est le processus le moins énergétique. Dans notre cas, la perte du radical Cl^\cdot doit conduire par conséquent à l'ion $[\text{C}_4\text{H}_9^+]$ le plus stable, c'est à dire le cation tertibutyle.

I-1,3 Choix des bases de référence

Nous avons fait réagir l'acétone protonée et le cation tertibutyle avec respectivement neuf et huit bases de référence selon les réactions suivantes:



Les bases B ont été choisies, dans la mesure du possible, parmi celles étudiées par Szulejko et McMahon⁽⁶⁾. Ces auteurs disposent d'un spectromètre de masse SMHP équipé d'une source à

température variable, qui leur a permis de déterminer la variation d'entropie de la réaction:



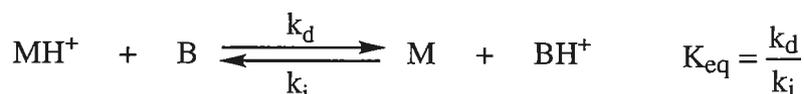
Par conséquent, quand ces bases sont utilisées, on dispose à la fois des termes ΔG° , ΔH° et ΔS° des réactions de déprotonation.

I-2 Données de la littérature

Nous avons également sélectionné dans la littérature, trois séries de mesures comprenant à la fois des données cinétiques et thermochimiques.

I-2,1 Basicité de l'isobutène

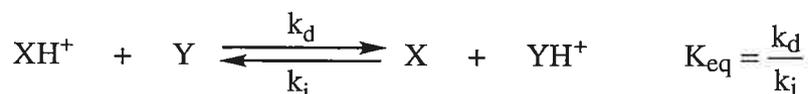
Lias et Ausloos⁽²⁹⁾ ont déterminé la constante de vitesse de réactions de transfert de proton:



, impliquant des bases B variées, et des alcènes cycliques ou acycliques. Ces expériences ont été réalisées au moyen d'un spectromètre de masse RCI à cellule de piégeage. Pour un certain nombre de réactions, les constantes de vitesse des réactions directe et inverse (respectivement k_d et k_i) ont été mesurées, permettant la détermination de la variation d'enthalpie libre ΔG° correspondante. Parmi les différentes espèces étudiées, nous avons retenu la série de données concernant l'isobutène car d'une part, c'est le composé qui a fait l'objet du plus grand nombre de mesures, et d'autre part, les réactions ont été effectuées à 315 K, température qui permet une comparaison directe avec nos résultats.

I-2,2 Basicité d'espèces mono-, di- et triatomiques

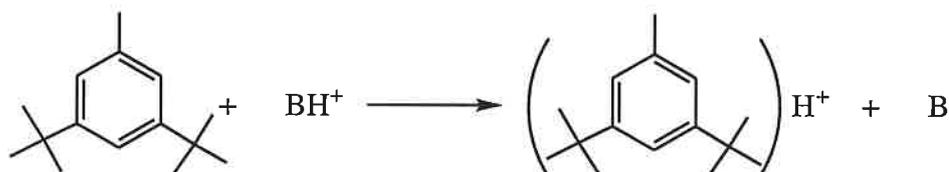
Bohme, McKay et Schiff⁽²⁸⁾ ont utilisé les techniques FA et SIFT pour étudier à 296 K, des réactions de transfert de proton entre espèces mono-, di- ou triatomiques, notées X et Y.



Les variations d'enthalpie libre des ces réactions, sont déduites des valeurs des constantes de vitesse k_d et k_i . Les termes $T\Delta S^\circ$ et ΔH° sont également donnés. Une relation entre la cinétique et la thermochimie de ces réactions a aussi été proposée.

I-2,3 Basicité du 3,5-ditertbutyl-toluène

La dernière série considérée est tirée d'une étude de Grützmacher et Bükler⁽³⁰⁾, qui ont examiné par RCI-TF à 300 K, des réactions de transfert de proton impliquant des composés aromatiques encombrés stériquement. Nous avons retenu l'ensemble des données concernant les réactions de protonation du 3,5-ditertbutyl-toluène.



De plus, une basicité en phase gazeuse de $825 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour ce composé a été déterminée par mesure à 300 K, de la constante d'équilibre de transfert de proton avec l'ammoniac.

II- Traitement des données

II-1 Dénomination des séries

Afin de clarifier la présentation de ce travail, un numéro a été attribué à chaque série de données:

- Série I:** données issues de nos expériences sur le cation acétone protonée,
- Série II:** données issues de nos expériences sur le cation tertio-butyle,
- Série III:** données de Lias et Ausloos⁽²⁸⁾ sur la basicité de l'isobutène,
- Série IV:** données de Bohme, McKay et Schiff⁽²⁹⁾ sur la basicité d'espèces mono-, di- et triatomiques,
- Série V:** données de Grützmacher et Bükler⁽³⁰⁾ sur la basicité du 3,5-ditertbutyl-toluène.

Les séries III et V donnent directement les valeurs de l'efficacité des réactions étudiées. Ces efficacités sont égales au rapport de la constante de vitesse expérimentale sur la constante de collision, calculée au moyen de la théorie ADO^(34,35).

Les séries I, II et IV mentionnent les constantes de vitesse expérimentales. Afin de pouvoir comparer les cinq séries entre elles, les constantes de collision, pour ces trois séries, ont été calculées en utilisant d'une part la théorie ADO (k_{ADO}), et d'autre part la théorie des trajectoires de Chesnavich et col. ($k_{traj.}(T)$)⁽³⁶⁾ (voir partie A, paragraphe IV-3).

Par convention, nous appellerons:

$$RE_1 = k_{exp.}/k_{ADO} \quad ; \quad RE_2 = k_{exp.}/k_{traj.}(T)$$

De plus, étant donné que seules des valeurs relatives d'efficacité de réaction ont un intérêt dans ce travail, nous avons décidé de normaliser ces quantités pour chaque jeu de données, en définissant les efficacités normalisées RE_{1n} et RE_{2n} , respectivement par:

$$RE_{1n} = [(k_{exp.}/k_{ADO}) / (k_{exp.}/k_{ADO})_{max}] \quad (\text{éq. 42})$$

$$RE_{2n} = [(k_{exp.}/k_{traj.}(T)) / (k_{exp.}/k_{traj.}(T))_{max}] \quad (\text{éq. 43})$$

II-2 Tableaux de données

Pour tous les tableaux présentés dans les parties B et C de ce manuscrit:

- les grandeurs thermochimiques (ΔG°_1 , ΔH°_1 , $T\Delta S^\circ_1$, $AP(B)$, $BG(B)$) sont données en kJ.mol^{-1} . Le terme $\Delta S^\circ_{1/2}(B)$ est exprimé en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les termes $\Delta S^\circ_{1/2}(B)$ estimés sont indiqués entre parenthèses.
- les temps de relaxation D4 et D6 sont exprimés en seconde.
- les constantes de vitesse sont exprimées en $10^{-10} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$.
- les polarisabilités $\alpha(B)$ sont exprimées en Å^3 , et les moments dipolaires $\mu_D(B)$ en Debye (D). Se reporter à l'annexe pour plus de détails sur ces grandeurs.
- les pressions sont exprimées en mbar. En ce qui concerne nos expériences, les pressions indiquées sont les pressions lues, c'est à dire non corrigées par le facteur de calibration de jauge C.

II-2,1 Cas des séries I et II

Le tableau (B-2) rassemble les données physico-chimiques des bases de références utilisées dans les réactions de déprotonation des séries I et II.

base B	formule	AP(B)	BG(B)	$\Delta S^\circ_{1/2}(B)$	$\alpha(B)$	$\mu_D(B)$
diméthyléther	$(CH_3)_2O$	793,3	766,2	18,8	5,16	1,31
isobutène	i-C ₄ H ₈	802,1	776,3	23,0	7,92	0,50
isobutyronitrile	i-C ₃ H ₇ CN	808,3	775,6	0	8,05	4,04
acétone	CH ₃ COCH ₃	810,4	783,3	18,8	6,37	2,88
acétate de méthyle	CH ₃ COOCH ₃	815,9	788,2	16,7	6,81	1,71
acétate d'éthyle	CH ₃ COOC ₂ H ₅	828,9	800,6	14,6	8,62	1,78
pentan-3-one	(C ₂ H ₅) ₂ CO	833,9	804,4	10,5	9,93	2,72
ammoniac	NH ₃	851,4	816,8	-6,3	2,26	0
diisopropylcétone	(i-C ₃ H ₇) ₂ CO	852	821,1	(6)	13,53	2,67
pyrrole	c-C ₄ H ₅ N	875,3	843,9	4,2	7,94	1,74

tableau B-2: données physico-chimiques des bases utilisées pour les séries I et II

Les affinités protoniques de toutes ces bases, à l'exception de la diisopropylcétone, ont été mesurées par Szulejko et McMahan⁽⁶⁾.

La basicité en phase gazeuse est déduite de l'affinité protonique au moyen de l'équation (44):

$$BG(B) = AP(B) + T \times [\Delta S^\circ_{1/2}(B) - S^\circ(H^+)] \quad (\text{éq. 44})$$

avec: T=300 K

$S^\circ(H^+)$: entropie du proton (109 J.mol⁻¹.K⁻¹ à 300 K⁽³⁷⁾),

$\Delta S^\circ_{1/2}(B)$: différence d'entropie standard entre [BH⁺] et B.

La BG de la diisopropylcétone (2,4-diméthyl-pentan-3-one) a été déduite de l'étude d'équilibres de transfert de proton⁽³⁸⁾. Son AP a été calculée au moyen de l'équation (44), après avoir

estimé le terme $\Delta S^\circ_{1/2}(B)$ par la relation (45):

$$\Delta S_{1/2}(B) \approx R \times \ln\left(\frac{\sigma_B}{\sigma_{BH^+}}\right) \quad (\text{éq. 45})$$

, σ étant le nombre de symétrie de l'espèce considérée.

Les grandeurs cinétiques et thermochimiques des réactions de déprotonation des séries I et II, sont respectivement regroupées dans les tableaux (B-3) et (B-4).

base B	$P_{lue}(B)$	$k_{exp.}$	k_{ADO}	$k_{traj.}(T)$	RE_1	RE_{1n}	RE_2	RE_{2n}	ΔH°_1	ΔG°_1	$-T\Delta S^\circ_1$
$(CH_3)_2O$	$4,2 \cdot 10^{-7}$	0,039	14,45	11,50	0,003	0,004	0,003	0,003	17,1	17,1	0
i-C ₄ H ₈	10^{-7}	0,74	12,71	12,57	0,058	0,078	0,059	0,060	8,3	7,0	-1,3
i-C ₃ H ₇ CN	$6,4 \cdot 10^{-8}$	1,52	27,83	16,31	0,054	0,073	0,093	0,094	2,1	7,7	5,6
CH ₃ COOCH ₃	$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,22	15,59	11,94	0,457	0,617	0,605	0,614	-5,5	-4,9	0,6
CH ₃ COOC ₂ H ₅	$1,1 \cdot 10^{-8}$	10,53	16,33	12,80	0,639	0,862	0,823	0,836	-18,5	-17,3	1,2
$(C_2H_5)_2CO$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	14,46	21,07	14,69	0,676	0,912	0,985	1	-23,5	-21,1	2,4
NH ₃	$2,2 \cdot 10^{-8}$	7,12	9,69	9,69	0,734	0,991	0,734	0,745	-41,0	-33,5	7,5
$(i-C_3H_7)_2CO$	$2,6 \cdot 10^{-8}$	15,13	22,22	15,72	0,703	0,949	0,963	0,978	-41,6	-37,8	3,8
c-C ₄ H ₅ N	$5,9 \cdot 10^{-8}$	12,54	16,76	13,07	0,741	1	0,959	0,974	-64,9	-60,6	4,3

tableau B-3: efficacité et thermochimie des réactions de transfert de proton impliquant l'acétone protonée (série I)

Remarques concernant le tableau (B-3)

$$\Delta G^\circ_1 = BG(\text{acétone}) - BG(B) \text{ avec } BG(\text{acétone}) = 783,3 \text{ kJ.mol}^{-1}(6)$$

$$\Delta H^\circ_1 = AP(\text{acétone}) - AP(B) \text{ avec } AP(\text{acétone}) = 810,4 \text{ kJ.mol}^{-1}(6)$$

$$-T\Delta S^\circ_1 = -T[\Delta S^\circ_{1/2}(B) - \Delta S^\circ_{1/2}(\text{acétone})], \Delta S^\circ_{1/2}(\text{acétone}) = 18,8 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}(6)$$

base B	$P_{\text{lue}}(\text{B})$	$k_{\text{exp.}}$	k_{ADO}	$k_{\text{traj.}}(\text{T})$	RE_1	RE_{1n}	RE_2	RE_{2n}	ΔH°_1	ΔG°_1	$-\text{T}\Delta S^\circ_1$
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	0,052	14,57	11,59	0,004	0,005	0,004	0,003	8,8	10,1	1,3
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{CN}$	$7,6 \cdot 10^{-8}$	2,03	28,09	16,46	0,070	0,090	0,123	0,105	-6,2	0,7	6,7
CH_3COCH_3	$2,2 \cdot 10^{-8}$	10,72	22,30	14,01	0,478	0,595	0,765	0,653	-8,3	-7,0	1,3
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	9,35	15,74	12,05	0,587	0,730	0,776	0,663	-13,8	-11,9	1,9
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	12,78	16,50	12,94	0,767	0,954	0,998	0,852	-26,8	-24,3	2,5
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	17,38	21,28	14,84	0,804	1	1,171	1	-31,8	-28,1	3,7
NH_3	$1,9 \cdot 10^{-8}$	7,77	9,73	9,73	0,799	0,994	0,799	0,682	-49,3	-40,5	8,8
$c\text{-C}_4\text{H}_5\text{N}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$	12,62	16,92	13,19	0,739	0,919	0,957	0,817	-73,2	-67,6	5,6

tableau B-4: efficacité et thermochimie des réactions de transfert de proton impliquant le cation tertio-butyle (série II)

Remarques concernant le tableau (B-4)

$$\Delta G^\circ_1 = \text{BG}(\text{isobutène}) - \text{BG}(\text{B}) \text{ avec } \text{BG}(\text{isobutène}) = 776,3 \text{ kJ.mol}^{-1}(6)$$

$$\Delta H^\circ_1 = \text{AP}(\text{isobutène}) - \text{AP}(\text{B}) \text{ avec } \text{AP}(\text{isobutène}) = 802,1 \text{ kJ.mol}^{-1}(6)$$

$$-\text{T}\Delta S^\circ_1 = -\text{T}[\Delta S^\circ_{1/2}(\text{B}) - \Delta S^\circ_{1/2}(\text{isobutène})], \Delta S^\circ_{1/2}(\text{isobutène}) = 23,0 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}(6)$$

II-2,2 Cas de la série IV

La polarisabilité et le moment dipolaire des différentes espèces de cette série sont regroupés dans le tableau (B-5).

atome, molécule	formule	α	μ_D
méthane	CH ₄	2,60 ^(a)	0
monoxyde de carbone	CO	1,95 ^(a)	0,13 ^(c)
azote	N ₂	1,76 ^(a)	0
dioxyde de carbone	CO ₂	2,65 ^(a)	0,18 ^(c)
protoxyde d'azote	N ₂ O	3,00 ^(a)	0,16 ^(c)
xénon	Xe	4,044 ^(b)	0
krypton	Kr	2,4844 ^(b)	0
dioxygène	O ₂	1,60 ^(a)	0
oxygène	O	0,802 ^(b)	0
dihydrogène	H ₂	0,79 ^(a)	0

tableau B-5: polarisabilité et moment dipolaire des atomes et molécules de la série IV

remarque concernant le tableau B-5

(a): polarisabilités provenant de la référence (39).

(b): polarisabilités provenant de la référence (40).

(c): moments dipolaires issus de la référence (41).

Les grandeurs cinétiques et thermochimiques provenant de cette série sont regroupées dans le tableau (B-6). Dans ce tableau, les valeurs de k_{exp} , ΔG°_I , ΔH°_I et de $-T\Delta S^\circ_I$, sont directement issues de la référence (28).

réaction	$k_{\text{exp.}}$	k_{ADO}	$k_{\text{traj.}}(T)$	RE ₁	RE _{1n}	RE ₂	RE _{2n}	ΔH°_1	ΔG°_1	$-T\Delta S^\circ_1$
H ₃ ⁺ + CH ₄	2,4±0,5	2,4	2,4	1	0,939	1	0,939	-98,7	-106,4	7,7
OH ⁺ + CO	0,82±0,16	1,00	1,02	0,81	0,761	0,80	0,751	-87,3	-104,3	17
N ₂ H ⁺ + CO	0,88±0,22	0,86	0,88	1,011	0,949	1	0,939	-86,0	-98,9	12,9
H ₃ ⁺ + N ₂	1,8±0,4	1,89	1,89	0,95	0,892	0,95	0,892	-50,6	-53,1	2,5
KrH ⁺ + N ₂	0,58±0,12	0,68	0,68	0,853	0,801	0,853	0,801	-42,6	-50,3	7,7
N ₂ H ⁺ + CO ₂	0,98±0,20	0,91	0,92	1,065	1	1,065	1	-40,1	-47,0	6,9
CH ₅ ⁺ + CO	0,99±0,20	1,00	1,02	0,98	0,920	0,97	0,911	-38,0	-45,6	7,6
XeH ⁺ + CO ₂	0,66±0,20	0,66	0,67	0,99	0,930	0,99	0,930	-30,1	-44,4	14,3
CH ₅ ⁺ + N ₂ O	0,95±0,14	1,155	1,171	0,817	0,767	0,811	0,762	-25,9	-27,2	1,3
N ₂ OH ⁺ + CO	0,5±0,1	0,785	0,796	0,633	0,594	0,628	0,590	-12,1	-18,4	6,3
N ₂ H ⁺ + Xe	0,66±0,20	0,97	0,97	0,680	0,638	0,680	0,638	-10,0	-2,6	-7,4
H ₃ ⁺ + Kr	1,1±0,2	2,2	2,2	0,50	0,469	0,50	0,469	-8,0	-2,8	-5,2
CO ₂ H ⁺ + CH ₄	0,78±0,16	1,10	1,10	0,709	0,666	0,709	0,666	-7,9	-6,3	-1,6
O ₂ H ⁺ + Kr	0,43±0,09	0,76	0,76	0,566	0,531	0,566	0,531	-6,3	-4,2	-2,1
H ₃ ⁺ + O ₂	0,67±0,13	1,79	1,79	0,374	0,351	0,374	0,351	-1,7	1,4	-3,1
OH ⁺ + N ₂	0,22±0,04	0,96	0,96	0,23	0,216	0,23	0,216	-1,3	-5,4	4,1
N ₂ H ⁺ + O	0,14±0,03	0,65	0,65	0,22	0,207	0,22	0,207	1,3	5,4	-4,1
O ₂ H ⁺ + H ₂	0,33±0,07	1,52	1,52	0,217	0,204	0,217	0,204	1,7	-1,4	3,1
KrH ⁺ + O ₂	0,037±0,007	0,615	0,615	0,06	0,056	0,06	0,056	6,3	4,2	2,1
KrH ⁺ + H ₂	0,038±0,008	1,489	1,489	0,026	0,024	0,026	0,024	8,0	2,8	5,2
XeH ⁺ + N ₂	0,011±0,008	0,646	0,646	0,017	0,016	0,017	0,016	10,0	2,6	7,4

tableau B-6: efficacité et thermochimie des réactions de transfert de proton impliquant des espèces mono-, di- et triatomiques (série IV)

II-2,3 Cas des séries III et V

Les grandeurs thermochimiques et cinétiques de ces deux séries sont regroupées dans les tableaux (B-7) et (B-8). Hormis RE_{1n}, toutes les grandeurs proviennent directement des références (29) et (30).

base B	formule	RE ₁	RE _{1n}	ΔG°_I
formate d'éthyle	HCOOC ₂ H ₅	0,011	0,014	8,0
n-butyronitrile	n-C ₃ H ₇ CN	0,044	0,058	6,7
1,4-Dioxanne	c-C ₄ H ₈ O ₂	0,021	0,028	5,0
formate de n-propyle	HCOO-n-C ₃ H ₇	0,11	0,14	2,5
formate de n-butyle	HCOO-n-C ₄ H ₉	0,15	0,20	1,7
acétone	CH ₃ COCH ₃	0,38	0,50	-6,3
acétate de méthyle	CH ₃ COOCH ₃	0,63	0,83	-10,5
tétrahydrofuranne	c-C ₄ H ₈ O	0,61	0,80	-15,9
butanone	CH ₃ COC ₂ H ₅	0,58	0,76	-17,2
propanoate de méthyle	C ₂ H ₅ COOCH ₃	0,68	0,89	-18,0
diéthyléther	(C ₂ H ₅) ₂ O	0,72	0,95	-19,2
acétate d'éthyle	CH ₃ COOC ₂ H ₅	0,72	0,95	-20,9
pentan-3-one	(C ₂ H ₅) ₂ CO	0,67	0,88	-23,4
di-n-propyléther	(n-C ₃ H ₇) ₂ O	0,67	0,88	-29,3
ammoniac	NH ₃	0,63	0,83	-32,6
diisopropyléther	(i-C ₃ H ₇) ₂ O	0,76	1	-43,1

tableau B-7: efficacité et thermochimie des réactions de transfert de proton impliquant l'isobutène (série III)

base B	formule	BG(B)	RE ₁	RE _{1n}	ΔG°_1
eau	H ₂ O	665	0,93	1	-160
méthanol	CH ₃ OH	728	0,80	0,86	-97
acétonitrile	CH ₃ CN	756	0,73	0,78	-69
formate de méthyle	HCOOC ₂ H ₅	775	0,87	0,94	-50
acétone	CH ₃ COCH ₃	790	0,79	0,85	-35
acroléine	CH ₃ CH=CHCHO	803	0,58	0,62	-22
pentan-3-one	(C ₂ H ₅) ₂ CO	810	0,51	0,55	-15
ammoniac	NH ₃	818	0,59	0,63	-7
phénate de méthyle	C ₆ H ₅ COOCH ₃	820	0,50	0,54	-5
n-méthyl-formamide	HCONHCH ₃	828	0,07	0,08	3
3-fluoro-aniline	3-F-C ₆ H ₄ NH ₂	833	0,02	0,02	8
4-fluoro-aniline	4-F-C ₆ H ₄ NH ₂	838	0,03	0,03	13

tableau B-8: efficacité et thermochimie des réactions de transfert de proton impliquant le 3,5-ditertbutyl-toluène (série V)

Remarques concernant le tableau (B-8)

Les basicités en phase gazeuse des bases B proviennent de la référence (42).

$\Delta G^\circ_1 = \text{BG}(3,5\text{-ditertbutyl-toluène}) - \text{BG}(M)$, $\text{BG}(3,5\text{-ditertbutyl-toluène}) = 825 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (30).

III- Corrélation $\text{RE} = f(\Delta G^\circ_1)$

III-1 Equation paramétrique

Afin d'étudier la corrélation entre l'efficacité RE et la variation d'enthalpie libre ΔG°_1 , on a utilisé l'équation paramétrique (46), analogue à l'équation (41):

$$RE = \frac{a}{1 + e^{[b(\Delta G^\circ_1 + c)]}} \quad (\text{éq. 46})$$

Cette équation fait intervenir trois coefficients:

a=coefficient d'ajustage,

b=1/RT,

c= ΔG°_a .

La valeur des coefficients **a**, **b** et **c** est recherchée par une procédure itérative qui minimise la quantité χ :

$$\chi = \sum \left[\frac{RE_e - RE_i}{\sigma_i} \right]^2 \quad (\text{éq. 47})$$

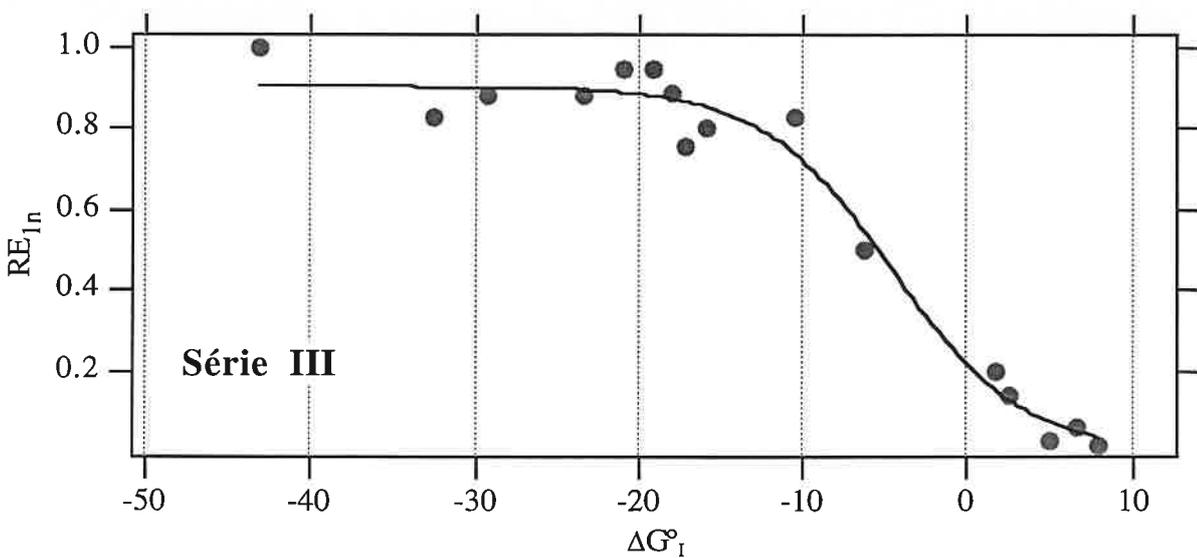
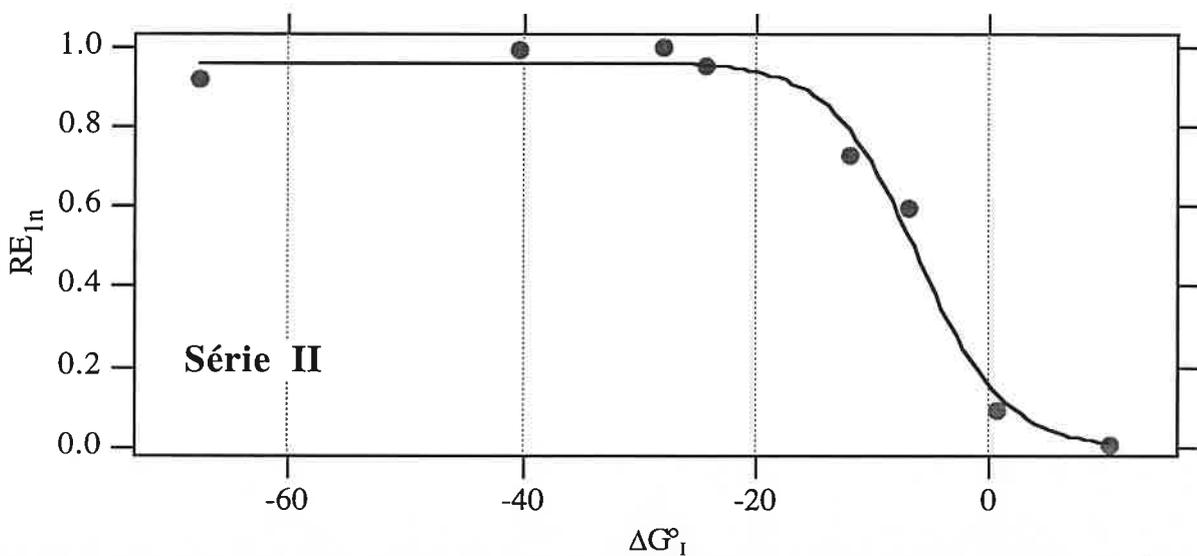
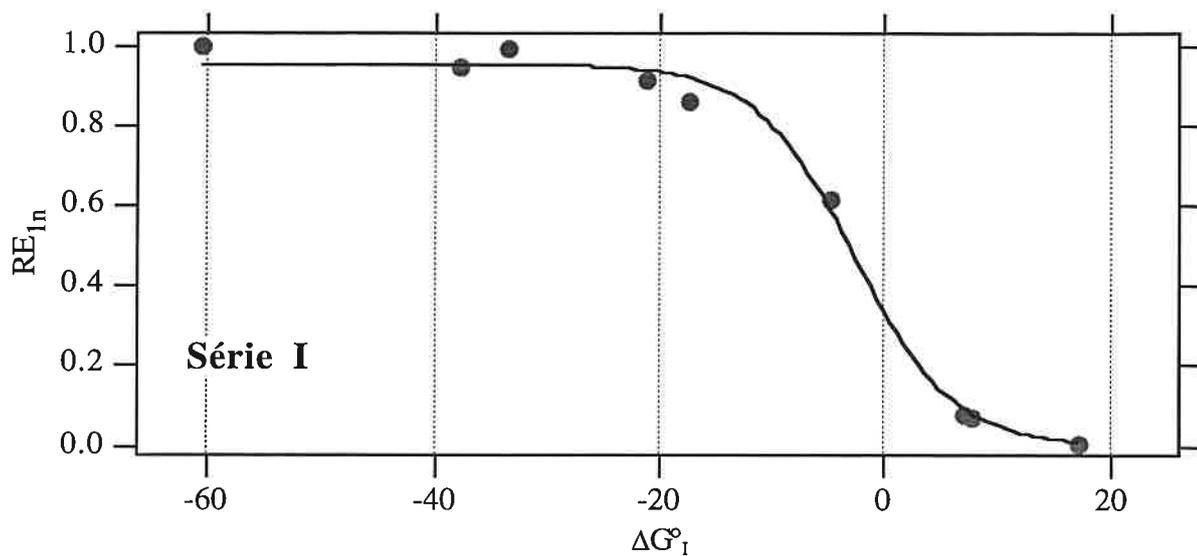
où RE_i est une valeur expérimentale de RE, RE_e est la valeur équivalente, calculée par l'équation (46) et σ_i , la déviation standard pour ce point. Le procédé utilisé est une méthode des moindres carrés itérative, non linéaire (algorithme de Levenberg-Marquardt implanté dans le logiciel IGOR de la société Wavemetrics). Il nécessite d'attribuer aux coefficients **a**, **b** et **c** un jeu de valeurs initiales. Quelles que soient ces valeurs initiales, on aboutit aux mêmes valeurs pour **a**, **b** et **c**. La corrélation sera d'autant meilleure que χ est faible. Cette méthode a été utilisée pour les cinq séries de données.

III-2 Corrélation $RE_{1n}=f(\Delta G^\circ_1)$

La figure (B-11) présente les points expérimentaux $RE_{1n}=f(\Delta G^\circ_1)$ et les courbes résultant de l'utilisation de l'équation (46), après ajustage des coefficients **a**, **b** et **c**. On peut constater que ces courbes (en trait plein) rendent bien compte des résultats expérimentaux. Les valeurs des coefficients **a**, **b** et **c**, déduites des ces ajustages et leurs erreurs statistiques, sont regroupées dans le tableau (B-9).

Les ajustages sont caractérisés par un coefficient **a** compris entre 0,86 et 0,96, et de façon plus significative, par des coefficients **b** et **c** tombant dans un domaine étroit de valeurs (respectivement 0,14-0,27 et 2,7-6,1).

Les différentes valeurs de **b** sont proches les unes des autres. D'après l'équation (46), **b** est égal à 1/RT. Par conséquent, il n'est pas surprenant de trouver des valeurs comparables pour **b**,



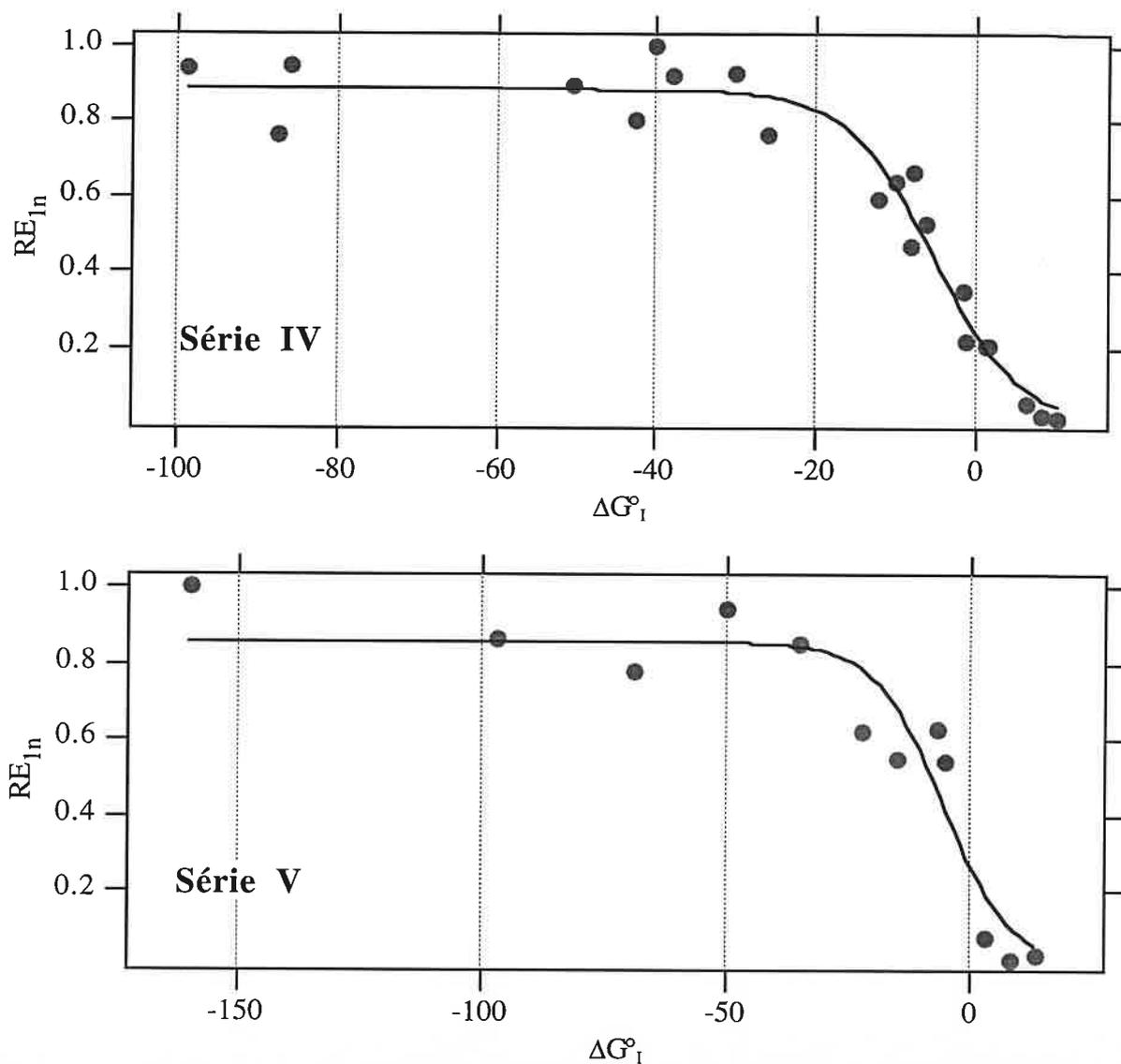


figure B-11: corrélation $RE_{In}=f(\Delta G^\circ_1)$ pour les séries I, II, III, IV et V

série	a	b (mol.kJ ⁻¹)	c (kJ.mol ⁻¹)	1/b(kJ.mol ⁻¹)	χ
I	0,96±0,02	0,23±0,03	2,7±0,7	4,3	0,009
II	0,96±0,03	0,27±0,05	6,1±0,7	3,7	0,014
III	0,91±0,03	0,25±0,03	4,5±0,9	4,0	0,054
IV	0,89±0,03	0,19±0,03	5,4±0,8	5,3	0,101
V	0,86±0,06	0,14±0,05	5,3±2,6	7,1	0,140

tableau B-9: coefficients a, b et c obtenus lors des corrélations $RE_{In}=f(\Delta G^\circ_1)$

puisque les cinq séries de mesures ont été réalisées à des températures comparables (environ 300 K). Cependant, la valeur de la température déduite de **b** est comprise entre 450 et 860 Kelvins. Cette température est en fait une température effective (T_{eff}) puisque supérieure à la température réelle. Nous sommes par conséquent dans une situation analogue à la méthode cinétique, à savoir que T_{eff} reflète l'énergie interne de l'espèce intermédiaire $[\text{MHB}^+]$, qui n'est pas en équilibre thermique avec son environnement. Cet écart était plus ou moins attendu sachant que les conditions expérimentales ne satisfont pas totalement les hypothèses faites lors de l'établissement de la relation (41). En conséquence, même si les ions sont relaxés à énergie thermique, une température effective T_{eff} doit être utilisée dans l'équation (41).

Pour toutes les séries de mesures, le coefficient **c** est positif et tombe dans un domaine limité de valeurs (2,7-6,1 kJ.mol⁻¹). Il apparaît que **c** est du même ordre de grandeur que le terme RT_{eff} . Comme nous le verrons au paragraphe VI-2, ce résultat joue un rôle crucial dans l'utilisation quantitative de l'équation (41) pour déduire des AP ou des BG, d'expériences cinétiques.

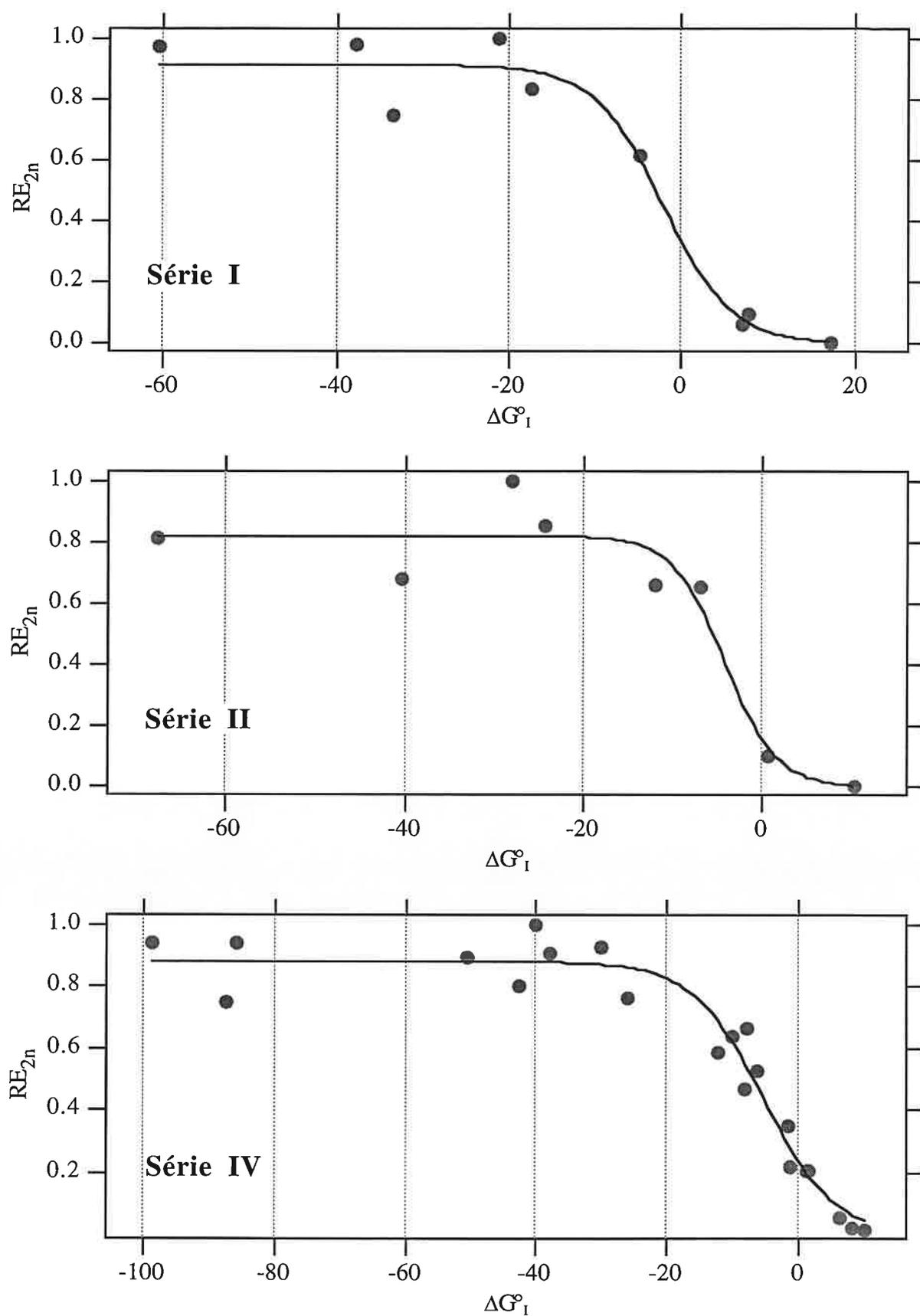
III-3 Corrélation $RE_{2n}=f(\Delta G^\circ_1)$

La figure (B-12) présente les résultats obtenus, lorsque RE est égal à RE_{2n} (c'est à dire lorsque la théorie des trajectoires de Chesnavich et col.⁽³⁶⁾ est utilisée pour calculer k_{coll}). Cette corrélation a été effectuée uniquement pour les séries permettant le calcul de RE_{2n} , c'est à dire les séries I, II et IV. Les valeurs des coefficients **a**, **b** et **c** ajustés sur l'expérience au moyen de l'équation (46), sont regroupées dans le tableau (B-10).

série	a	b (mol.kJ ⁻¹)	c (kJ.mol ⁻¹)	1/ b (kJ.mol ⁻¹)	χ
I	0,91±0,04	0,25±0,08	2,1±1,7	4	0,049
II	0,82±0,06	0,34±0,15	4,1±1,8	2,9	0,067
IV	0,88±0,03	0,19±0,03	5,3±0,8	5,3	0,104

tableau B-10: coefficients **a**, **b** et **c** obtenus par les corrélations $RE_{2n}=f(\Delta G^\circ_1)$

Par rapport à la corrélation $RE_{1n}=f(\Delta G^\circ_1)$, les paramètres **a** sont sensiblement inférieurs pour les séries I et II. Si on regarde les tableaux (B-3) et (B-4), on s'aperçoit que les constantes de vitesse de collision $k_{\text{traj.}}(T)$ sont toujours inférieures aux constantes k_{ADO} (à l'exception de l'ammoniac dont le moment dipolaire est nul). Cette différence est d'autant plus grande que le

figure B-12: corrélation $RE_{2n}=f(\Delta G^\circ_1)$ pour les séries I, II et IV

moment dipolaire de la base est important. Par rapport à la théorie ADO^(34,35), la théorie des trajectoires Chesnavich et col.⁽³⁶⁾ atténue l'influence du moment dipolaire. Elle conduit par conséquent à des efficacités plus élevées que celles obtenues avec la théorie ADO, sauf encore une fois pour l'ammoniac. Il en résulte que l'efficacité de la réaction avec l'ammoniac est nettement inférieure à celle des réactions avec la pentan-3-one ou encore le pyrrole. C'est donc le point correspondant à l'ammoniac qui est responsable d'un coefficient de normalisation plus faible pour les séries I et II. En ce qui concerne la série IV, la valeur de **a** obtenue est la même que pour la corrélation $RE_{1n}=f(\Delta G^\circ_I)$. Ceci n'est pas surprenant car le moment dipolaire des différentes espèces impliquées dans cette série, est faible voire nul. Les constantes de vitesse de collision, et a posteriori, les efficacités qui en découlent, sont de ce fait sensiblement les mêmes. Les coefficients **b** et **c** varient également selon que l'on utilise la théorie ADO ou la théorie des trajectoires. Par contre, leur incertitude ne varie pas de façon significative. On peut finalement constater que comme pour la $RE_{1n}=f(\Delta G^\circ_I)$, les trois coefficients **a**, **b** et **c** tombent dans un domaine étroit de valeurs, et qu'une fois encore, **c** est comparable à $1/b$.

IV- Corrélation $RE=f(\Delta H^\circ_I)$

Une des controverses concernant la méthode de "Bracketing" était de savoir si la grandeur mesurée est une affinité protonique ou une basicité en phase gazeuse. Il a été initialement considéré que cette méthode conduisait à des AP. Cependant les résultats de Gorman et Amster semblent montrer que la méthode de "Bracketing" est aussi sensible aux variations d'enthalpie libre^(43,44).

Nous venons de démontrer que la constante de vitesse k_{exp} , d'une réaction de transfert de proton, est directement liée à la variation d'enthalpie libre ΔG°_I correspondante. Par conséquent la méthode "thermocinétique" et sa forme qualitative, la méthode de "Bracketing" permettent de déterminer, directement, des basicités en phase gazeuse. Toutefois la relation $\Delta G^\circ_I = \Delta H^\circ_I - T\Delta S^\circ_I$ laisse supposer l'existence d'une corrélation entre RE et ΔH°_I si le terme $T\Delta S^\circ_I$ joue un rôle mineur. C'est ce que nous avons voulu vérifier.

IV-1 Equation paramétrique

Si on remplace ΔH°_I par son expression dans l'équation (41), on obtient:

$$RE = \frac{1}{1 + e^{[(\Delta H^\circ_I - T\Delta S^\circ_I + \Delta G^\circ_a)/RT]}} \quad (\text{éq. 48})$$

Cette équation peut être transformée en une équation paramétrique faisant intervenir trois coefficients **a**, **b** et **c'**.

$$RE = \frac{a}{1 + e^{[b(\Delta H^\circ_I + c')]}} \quad (\text{éq. 49})$$

, avec:

a=coefficient d'ajustage,

b=1/RT,

c'= $\Delta G^\circ_a - T\Delta S^\circ_I = c - T\Delta S^\circ_I$.

Les coefficients de l'équation (49) ont été ajustés par la procédure déjà utilisée avec l'équation (46), à partir des points expérimentaux $RE=f(\Delta H^\circ_I)$ des séries I, II et IV, seules séries mentionnant les variations d'enthalpie expérimentales.

IV-2 Corrélation $RE_{1n}=f(\Delta H^\circ_I)$

La figure (B-13) présente les résultats obtenus lorsque $RE=RE_{1n}$ pour les séries I, II et IV. La corrélation s'avère satisfaisante, avec toutefois certains points qui s'écartent des courbes données par l'équation (49). Cela se répercute immédiatement sur l'incertitude des coefficients **a**, **b** et **c'**, regroupés dans le tableau (B-11), et sur le terme χ compris ici entre 0,017 et 0,392.

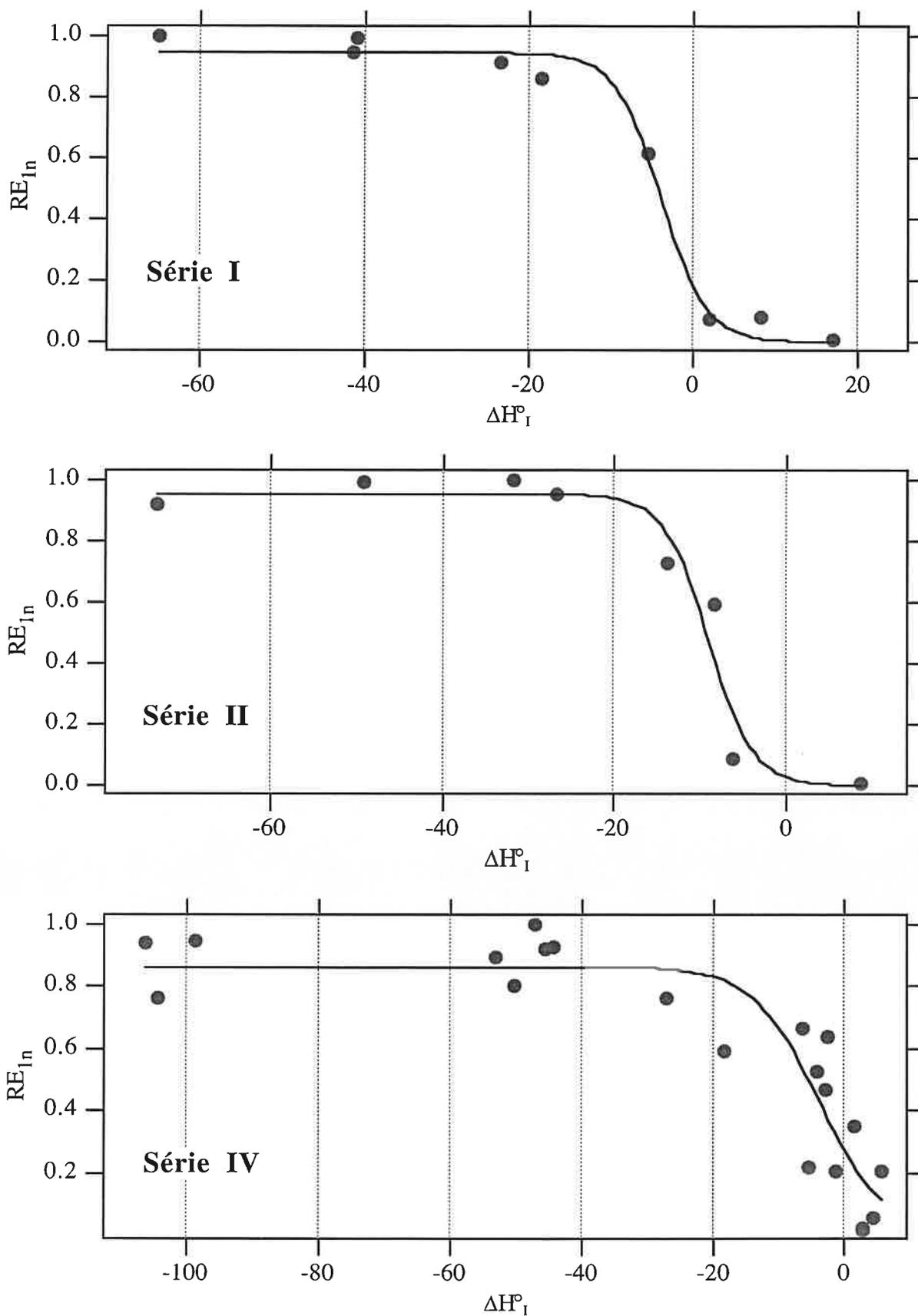


figure B-13: corrélation $RE_{In}=f(\Delta H^\circ_1)$ pour les séries I, II et IV

série	a	b (mol.kJ ⁻¹)	c' (kJ.mol ⁻¹)	χ
I	0,95±0,02	0,36±0,08	3,9±0,7	0,017
II	0,95±0,06	0,39±0,18	8,7±1,0	0,072
IV	0,87±0,05	0,20±0,07	4,5±1,8	0,392

tableau B-11: coefficients a, b et c' obtenus par les corrélations $RE_{1n}=f(\Delta H^\circ_I)$

Par rapport aux corrélations $RE=f(\Delta G^\circ_I)$, les trois coefficients tombent également dans un domaine étroit de valeurs. Les valeurs de **a** sont en accord avec celles obtenues lors de la corrélation $RE_{1n}=f(\Delta G^\circ_I)$. Par contre les coefficients **b** et **c'**, ainsi que l'incertitude sur **b**, sont supérieurs à ceux déduits des corrélations $RE_{1n}=f(\Delta G^\circ_I)$. La comparaison entre les valeurs de **c** et **c'** indique une différence **c'-c** de l'ordre de 1 ± 4 kJ.mol⁻¹. Par définition, cette différence est égale à $-T\Delta S^\circ_I$. Pour les séries I, II et IV, les valeurs moyennes de $-T\Delta S^\circ_I$ sont respectivement de $2,7\pm 2,7$ kJ.mol⁻¹, $4,0\pm 2,6$ kJ.mol⁻¹ et $3,9\pm 6,3$ kJ.mol⁻¹, ce qui est du même ordre de grandeur que **c'-c**. La grande incertitude sur les coefficients **b** et **c'** provient de la dispersion des termes $T\Delta S^\circ_I$. Ceci est particulièrement vrai dans le cas de la série IV, pour laquelle $-T\Delta S^\circ_I$ est compris entre -7,4 et 14,3 kJ.mol⁻¹, si bien que l'erreur sur **c'** est double de celle observée pour **c**. Toutefois, compte tenu de ces remarques, il est clair que la précision obtenue sur les coefficients **a**, **b** et **c'** est encore satisfaisante.

L'examen des courbes de la figure (B-13) démontre également que l'on peut parfaitement corréler RE_{1n} à ΔH°_I . La corrélation sera cependant d'autant meilleure que la variation d'entropie sera proche d'une valeur commune pour toutes les bases B utilisées. Cela revient à dire qu'il faut étudier une série de réactions homogènes, impliquant des composés de sites basiques comparables. Une dispersion des points expérimentaux sera attendue si cette condition n'est pas satisfaite. Cela se traduira par une augmentation de l'incertitude sur les coefficients **a**, **b**, **c'**, et a posteriori sur l'affinité protonique déterminée.

IV-3 Corrélation $RE_{2n}=f(\Delta H^\circ_I)$

Les points expérimentaux $RE_{2n}=f(\Delta H^\circ_I)$ et les courbes obtenues par la relation (49), pour les séries I, II et IV, sont présentés sur la figure (B-14).

Une fois encore, un bon accord est observé, avec cependant certains points s'écartant des courbes. Les résultats déduits de ces corrélations sont regroupés dans le tableau (B-12).

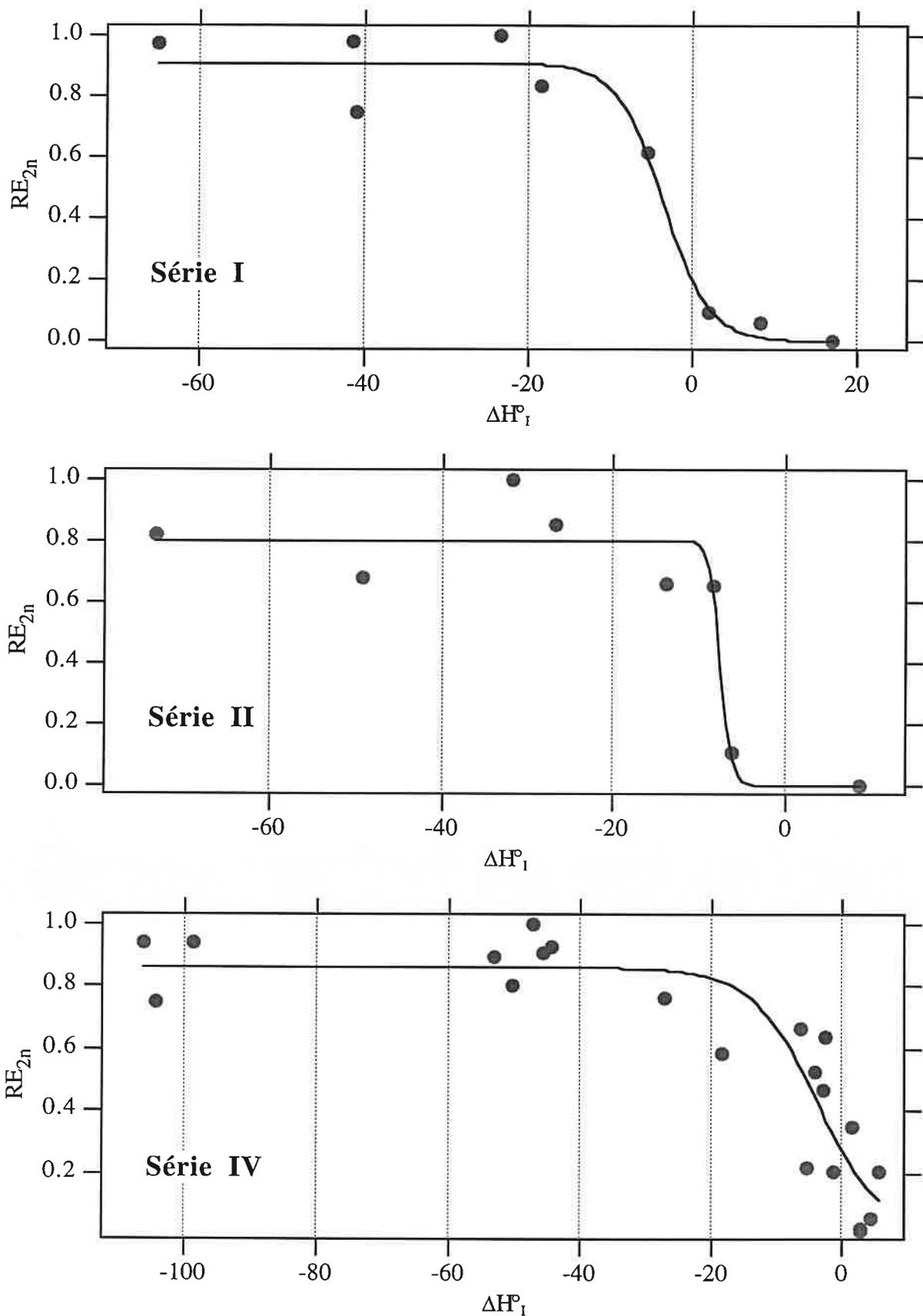


figure B-14: corrélation $RE_{2n}=f(\Delta H^\circ_1)$ pour les séries I, II et IV

série	a	b (mol.kJ ⁻¹)	c' (kJ.mol ⁻¹)	χ
I	0,91±0,04	0,35±0,14	3,5±1,2	0,051
II	0,80±0,06	1,60±0,82	7,4±0,5	0,076
IV	0,86±0,05	0,20±0,07	3,8±1,5	0,394

tableau B-12: coefficients a, b et c' obtenus par les corrélations $RE_{2n}=f(\Delta H^\circ_I)$

Les coefficients a pour les séries I et II, sont inférieurs à ceux déduits des corrélations $RE_{1n}=f(\Delta H^\circ_I)$. Tout comme pour la corrélation $RE_{2n}=f(\Delta G^\circ_I)$, ceci est imputable au point expérimental correspondant à la réaction avec l'ammoniac.

Une fois encore, du fait de la dispersion des termes $T\Delta S^\circ_I$, l'incertitude sur le coefficient b est supérieure à l'incertitude obtenue sur ce même coefficient, par la corrélation $RE_{2n}=f(\Delta G^\circ_I)$.

Les coefficients a et c tombent dans un domaine étroit de valeurs. Il n'en va pas de même pour b. Ceci est attribuable à la théorie utilisée pour calculer les constantes de collision.

V- Corrélation $\ln(RE)=f(\Delta G^\circ_I)$

Bohme, McKay et Schiff⁽²⁸⁾ ont observé que pour les réactions endergoniques, le logarithme népérien de l'efficacité variait linéairement avec ΔG° . Une corrélation entre RE et ΔG° a été obtenue par ces auteurs pour des valeurs de ΔG° supérieures ou égales à 6 kJ.mol⁻¹, en utilisant une équation du type:

$$RE = e^{(-\Delta G^\circ/RT)} \quad (\text{éq. 50})$$

Une variation linéaire de $\ln(RE)$ en fonction de ΔG°_I pour les réactions endergoniques, est également prédite par l'équation (41). En effet, lorsque $\Delta G^\circ_I \geq 6$ kJ.mol⁻¹, le terme $\exp[(\Delta G^\circ_I + \Delta G^\circ_a)/RT]$ est très largement supérieur à 1, et la relation (41) devient:

$$RE = \frac{1}{1 + e^{[(\Delta G^\circ_I + \Delta G^\circ_a)/RT]}} \approx e^{-(\Delta G^\circ_I + \Delta G^\circ_a)/RT} \quad (\text{éq. 51})$$

Cette relation peut se mettre sous la forme paramétrique suivante, déduite de l'équation (46):

$$RE \approx a \times e^{-b(\Delta G^\circ_I + c)}$$

ou encore:

$$\ln\left(\frac{RE}{a}\right) = -b(\Delta G^\circ_I + c) \quad (\text{éq. 52})$$

avec les mêmes coefficients que ceux de l'équation (46).

Un exemple de corrélation $\ln(RE_{In})=f(\Delta G^\circ_I)$, obtenue par l'équation (46), pour la série IV est donné sur la figure (B-15).

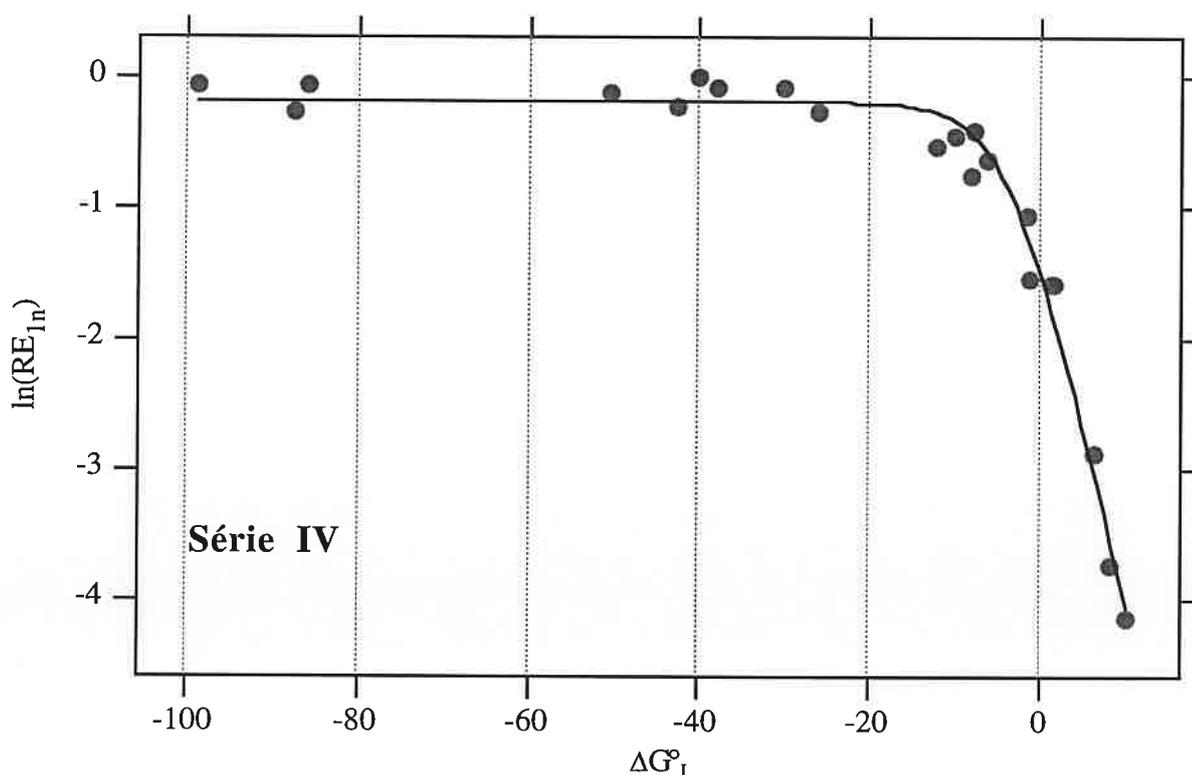


figure B-15: corrélation $\ln(RE_{In})=f(\Delta G^\circ_I)$ pour la série IV

La dépendance linéaire prédite par l'équation (52) apparaît clairement pour les valeurs positives de ΔG°_I . Ce type de corrélation peut également être employée pour obtenir les coefficients **a**, **b** et **c**. Cependant, la précision sur leur détermination est limitée par la difficulté à mesurer de très faibles constantes de vitesse, comme celles associées à des réactions endergoniques.

VI- Détermination de basicités en phase gazeuse. Corrélation RE=f(-BG(B))

VI-1 Equation paramétrique

Afin de déduire d'une série de réactions de transfert de proton, la basicité en phase gazeuse d'un composé M, un changement de variable s'impose puisque le terme ΔG°_I n'est pas connu. En remplaçant ΔG°_I par son expression en fonction des basicités de M et de B dans l'équation (41), on obtient la relation suivante:

$$RE = \frac{1}{1 + e^{[(BG(M) - BG(B) + \Delta G^\circ_a)/RT]}} \quad (\text{éq. 53})$$

L'équation paramétrique analogue à l'équation (53) est:

$$RE = \frac{a}{1 + e^{[b(c'' - BG(B))]}} \quad (\text{éq. 54})$$

avec:

a =coefficient d'ajustage,

$b=1/RT$,

$c''=BG(M) + \Delta G^\circ_a=BG(M) + c$.

VI-2 Méthodes de détermination de BG(M)

Plusieurs méthodes peuvent ensuite être utilisées pour déduire de l'équation (54), la basicité en phase gazeuse d'une molécule M.

VI-2,1 Utilisation directe des coefficients a, b et c'': méthode A

La figure (B-16) présente les ajustages obtenus par l'équation (54), lorsque RE est égal à RE_{1n}

ou RE_{2n} , pour les séries I et II. Les valeurs des différents coefficients, déduites de ces ajustages, sont regroupées dans le tableau (B-13). Les valeurs de χ sont les mêmes que celles obtenues lors des corrélations $RE=f(\Delta G^\circ)$ puisque seul un changement de variable est effectué.

paramètre, BG(M)	corrélation $RE_{1n}=f(-BG(B))$		corrélation $RE_{2n}=f(-BG(B))$	
	I M=acétone	II M=isobutène	I M=acétone	II M=isobutène
a	0,96±0,02	0,96±0,03	0,91±0,04	0,82±0,06
b (mol.kJ ⁻¹)	0,23±0,03	0,27±0,05	0,25±0,08	0,34±0,15
c'' (kJ.mol ⁻¹)	786,0±0,7	782,4±0,7	785,4±1,7	780,4±1,8
χ	0,009	0,014	0,049	0,067
BG(M) (kJ.mol ⁻¹)	781,7±1,3	778,7±1,4	781,4±3,0	777,5±3,1

tableau B-13: coefficients *a*, *b*, *c''* et BG(M) déduits des corrélations $RE=f(-BG(B))$

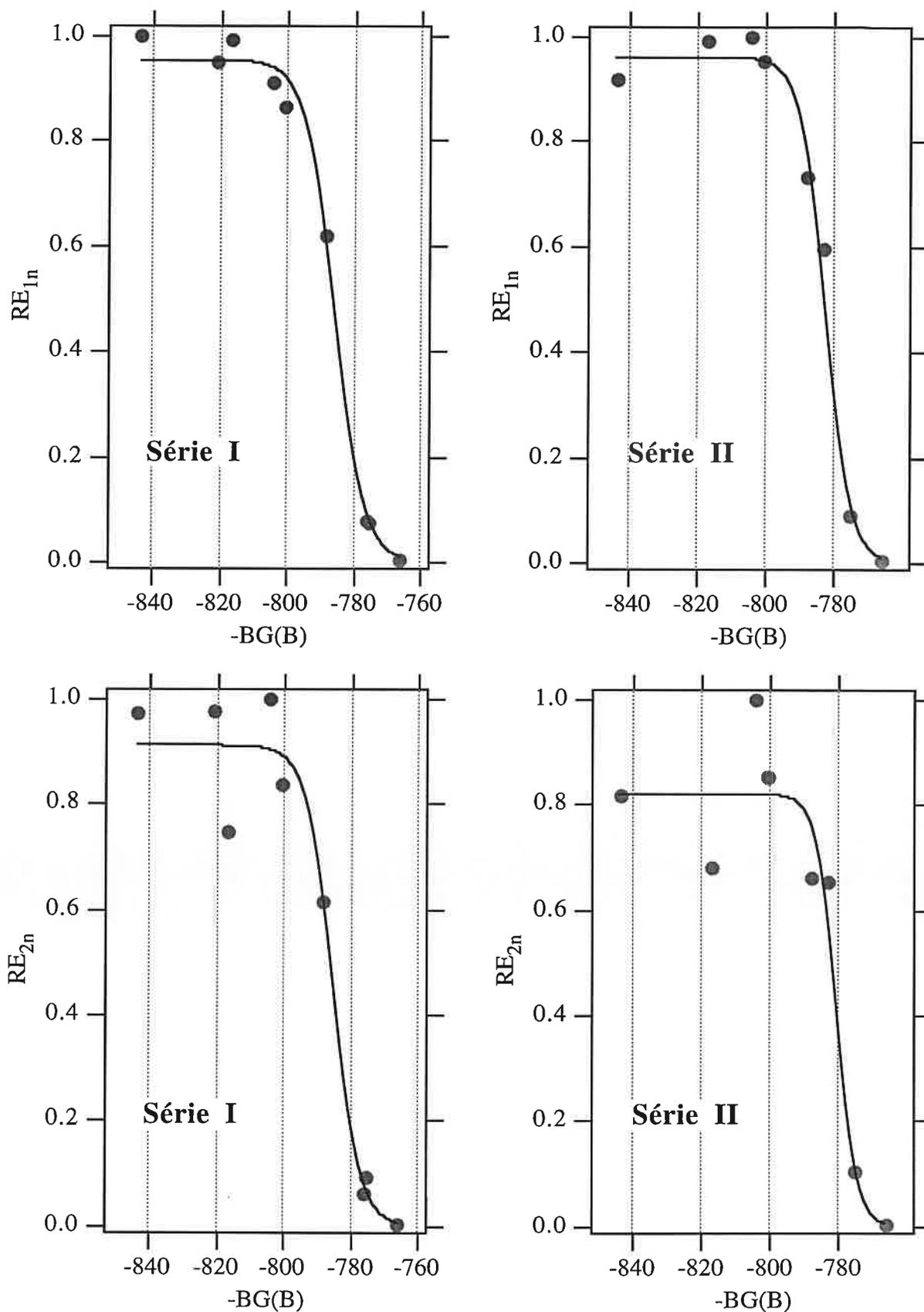
D'après l'expression du paramètre *c''*, $BG(M)=c''-c$. Il a été observé sur l'ensemble des cinq séries (voir paragraphe III), que **b** était égal à $1/RT_{eff}$ et que le paramètre **c** était du même ordre de grandeur que RT_{eff} . Par conséquent, en supposant que le terme **c** est égal à RT_{eff} (c'est à dire à $1/b$), on obtient alors:

$$\boxed{BG(M) \approx c'' - \frac{1}{b}} \quad (\text{éq. 55})$$

Les BG déduites de cette relation pour l'acétone et l'isobutène sont respectivement de $781,3 \pm 1,3$ et $778,7 \pm 1,4$ kJ.mol⁻¹ lorsque RE est égale à RE_{1n} , et respectivement de $781,4 \pm 3,0$ et $777,5 \pm 3,1$ kJ.mol⁻¹ lorsque les efficacités RE_{2n} sont utilisées. Les valeurs expérimentales déterminées par Szulejko et McMahan⁽⁶⁾ sont respectivement de $783,3 \pm 1,0$ et $776,3 \pm 1,0$ kJ.mol⁻¹.

A la vue de ces résultats, on peut constater plusieurs choses:

- la théorie utilisée pour calculer les constantes de collision semble ne pas avoir d'influence sur la valeur de la BG déterminée par cette méthode. Par contre, on s'aperçoit que l'incertitude est plus importante lorsque la théorie des trajectoires de Chesnavich et col.⁽³⁶⁾ est utilisée. Ceci n'est pas étonnant car les efficacités RE_{2n} sont plus dispersées que les efficacités RE_{1n} .

figure B-16: corrélations $RE=f(-BG(B))$ pour les séries I et II

- les résultats obtenus par l'équation (55) sont en excellent accord avec ceux provenant des mesures à l'équilibre de Szulejko et McMahon⁽⁶⁾. L'écart maximal observé n'est que de 2 kJ.mol⁻¹ pour l'acétone et 2,1 kJ.mol⁻¹ pour l'isobutène. Ceci met en évidence la précision avec laquelle les BG sont déterminées par la méthode thermocinétique.

VI-2,2 Utilisation de séries de référence: méthode B

Une deuxième méthode va consister par la suite à considérer les séries I et II comme séries de référence.

Supposons que l'on désire étudier la basicité en phase gazeuse d'une molécule M. Une fois les coefficients **a**, **b** et **c''** obtenus, la première étape va consister à calculer la grandeur **c''-1/b** pour le composé M.

Si les coefficients **a** et **b** pour la molécule M et le composé de référence sont comparables, la différence de basicité en phase gazeuse entre M et la base de référence, sera égale à la différence des termes **c''-1/b**. On calcule donc dans un deuxième temps les grandeurs ΔBG_I et ΔBG_{II} :

$$\Delta BG_I = [c'' - 1/b](M) - [c'' - 1/b](\text{acétone}) \quad (\text{éq. 56})$$

$$\Delta BG_{II} = [c'' - 1/b](M) - [c'' - 1/b](\text{isobutène}) \quad (\text{éq. 57})$$

Deux valeurs de BG sont ensuite déduites pour M:

$$BG_I = BG(\text{acétone}) + \Delta BG_I \quad \text{avec } BG(\text{acétone}) = 783,3 \pm 1,0 \text{ kJ.mol}^{-1}(6)$$

$$BG_{II} = BG(\text{isobutène}) + \Delta BG_{II} \quad \text{avec } BG(\text{isobutène}) = 776,3 \pm 1,0 \text{ kJ.mol}^{-1}(6)$$

Enfin la basicité en phase gazeuse de M sera donnée par:

$$BG(M) = \frac{BG_I + BG_{II}}{2} \quad (\text{éq. 58})$$

La méthode B apparaît plus rigoureuse car elle fait intervenir des composés de référence dont la thermochimie (BG, AP) est bien connue. Son utilisation sera illustrée ultérieurement (voir partie B chapitre 4). L'incertitude théorique liée à la méthode B sera bien entendu supérieure à celle de la méthode A, puisqu'elle est égale à la somme de deux incertitudes. Cela sera particulièrement visible lorsque les efficacités RE_{2n} seront utilisées. En pratique, la précision sur la détermination des basicités en phase gazeuse par la méthode thermocinétique sera de l'ordre de

$\pm 2-5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, puisqu'il a été observé dans le cas de la méthode A, un écart voisin de 2 kJ.mol^{-1} avec les valeurs "exactes" des basicités de l'acétone et de l'isobutène.

VI-2,3 Procédure d'extrapolation linéaire: méthode C

La dernière méthode de détermination de $BG(M)$ (qui ne sera pas employée par la suite dans ce manuscrit), implique une procédure d'extrapolation linéaire. L'efficacité décroît à peu près linéairement dans la région $RE=a/2$ (figure B-17).

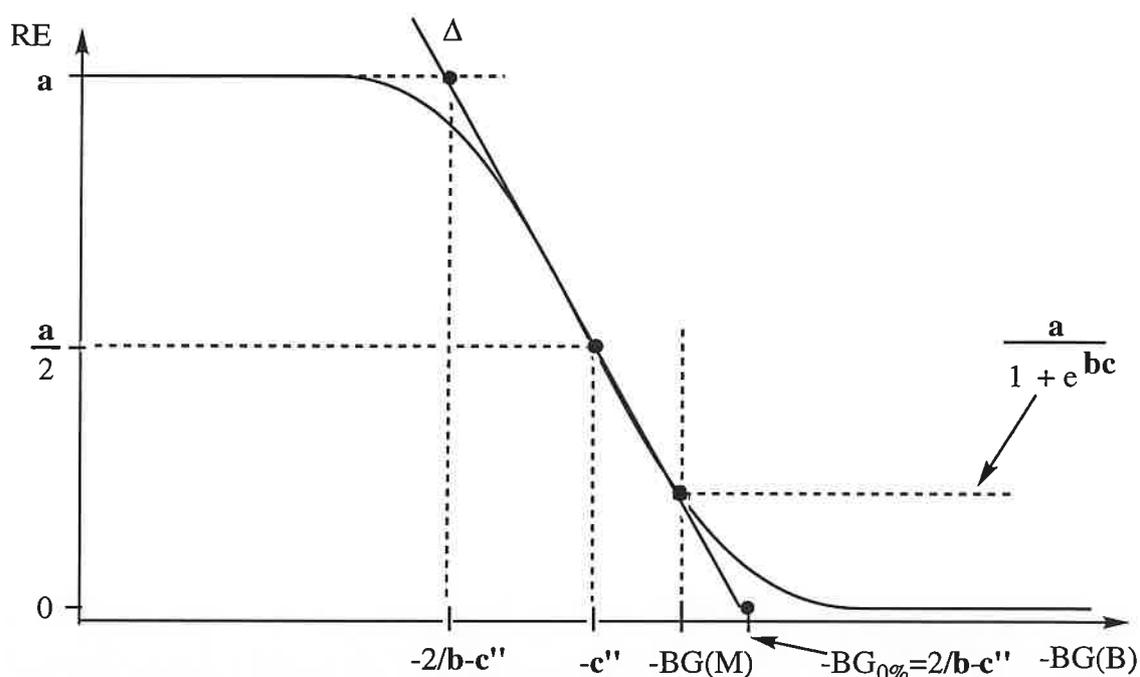


figure B-17: détermination de $BG(M)$ par une procédure d'extrapolation linéaire

La BG de M va être déduite par extrapolation linéaire, en employant la tangente Δ à la courbe $RE=f(-BG(B))$ en $RE=a/2$.

Considérons la formulation mathématique de $RE=f(-BG(B))$, donnée par l'équation (59):

$$y = f(x) = \frac{a}{1 + e^{[b(x + c'')]}} \quad (\text{éq. 59})$$

, avec $x=-BG(B)$ et $y=RE$. On peut noter que si $y=a/2$, x est égal à $-c''$. De plus si $x=-BG(M)$ (ce qui revient à dire que $BG(M)=BG(B)$), alors y sera égal à $a/[1+\exp(bc)]$.

La dérivée $f'(x)$ de la fonction $f(x)$ permet de déduire l'équation de la droite Δ , tangente à la courbe au point $(-c'', a/2)$. On a:

$$f'(x) = -\frac{a \times b \times e^{[b(x+c'')]}}{(1 + e^{[b(x+c'')]})^2} \quad (\text{éq. 60})$$

Par conséquent, $f'(-c'') = -ab/4$. La droite Δ a donc pour équation:

$$y_{\Delta} = -\frac{a \times b}{4} \times (x + c'') + \frac{a}{2} \quad (\text{éq. 61})$$

Δ coupe l'axe des abscisses en une valeur $-BG_{0\%}$ égale à:

$$-BG_{0\%} = \frac{2}{b} - c'' = \frac{2}{b} - c - BG(M) \approx \frac{2}{b} - \frac{1}{b} - BG(M)$$

Finalement, la basicité en phase gazeuse du composé M est donnée par:

$$\boxed{BG(M) \approx BG_{0\%} + \frac{1}{b}} \quad (\text{éq. 62})$$

La valeur du paramètre b peut également être déterminée graphiquement. En effet, par extrapolation linéaire à $RE=a$, on obtient:

$$y_{\Delta} = a \Leftrightarrow -BG_{a\%} = -\frac{2}{b} - c'' \quad \text{et} \quad -BG_{0\%} - (-BG_{a\%}) = 4/b.$$

VII- Détermination d'affinités protoniques. Corrélation $RE=f(-AP(B))$

VII-1 Equation paramétrique

Afin de déduire l'affinité protonique d'un composé M, d'une série de réactions de transfert de proton impliquant l'espèce $[MH^+]$, il est également nécessaire d'effectuer un changement de

variable. Sachant que $\Delta G^\circ_I = AP(M) - AP(B) - T\Delta S^\circ_I$, l'équation (41) devient:

$$RE = \frac{1}{1 + e^{[(AP(M) - AP(B) - T\Delta S^\circ_I + \Delta G^\circ_a)/RT]}} \quad (\text{éq. 63})$$

Sa forme paramétrique est:

$$RE = \frac{a}{1 + e^{[b(c''' - AP(B))]}} \quad (\text{éq. 64})$$

avec:

a=coefficient d'ajustage,

b=1/RT,

c'''=AP(M) - T ΔS°_I + ΔG°_a =AP(M) - T ΔS°_I + c.

VII-2 Méthodes de détermination de AP(M)

Les trois méthodes présentées lors du paragraphe VI-2 permettent également de déduire l'affinité protonique inconnue AP(M), des corrélations RE=f(-AP(B)).

VII-2,1 Utilisation directe des coefficients a, b et c''': méthode A

Les ajustages des coefficients **a**, **b** et **c'''** à partir des points expérimentaux des séries I et II par l'équation (64), avec RE égal à RE_{1n} ou RE_{2n}, sont présentés sur la figure (B-18). Les coefficients **a**, **b** et **c'''** qui en découlent sont rassemblés dans le tableau (B-14). Pour chaque série, la valeur de χ est identique à celle obtenue lors des corrélations RE=f(ΔH°).

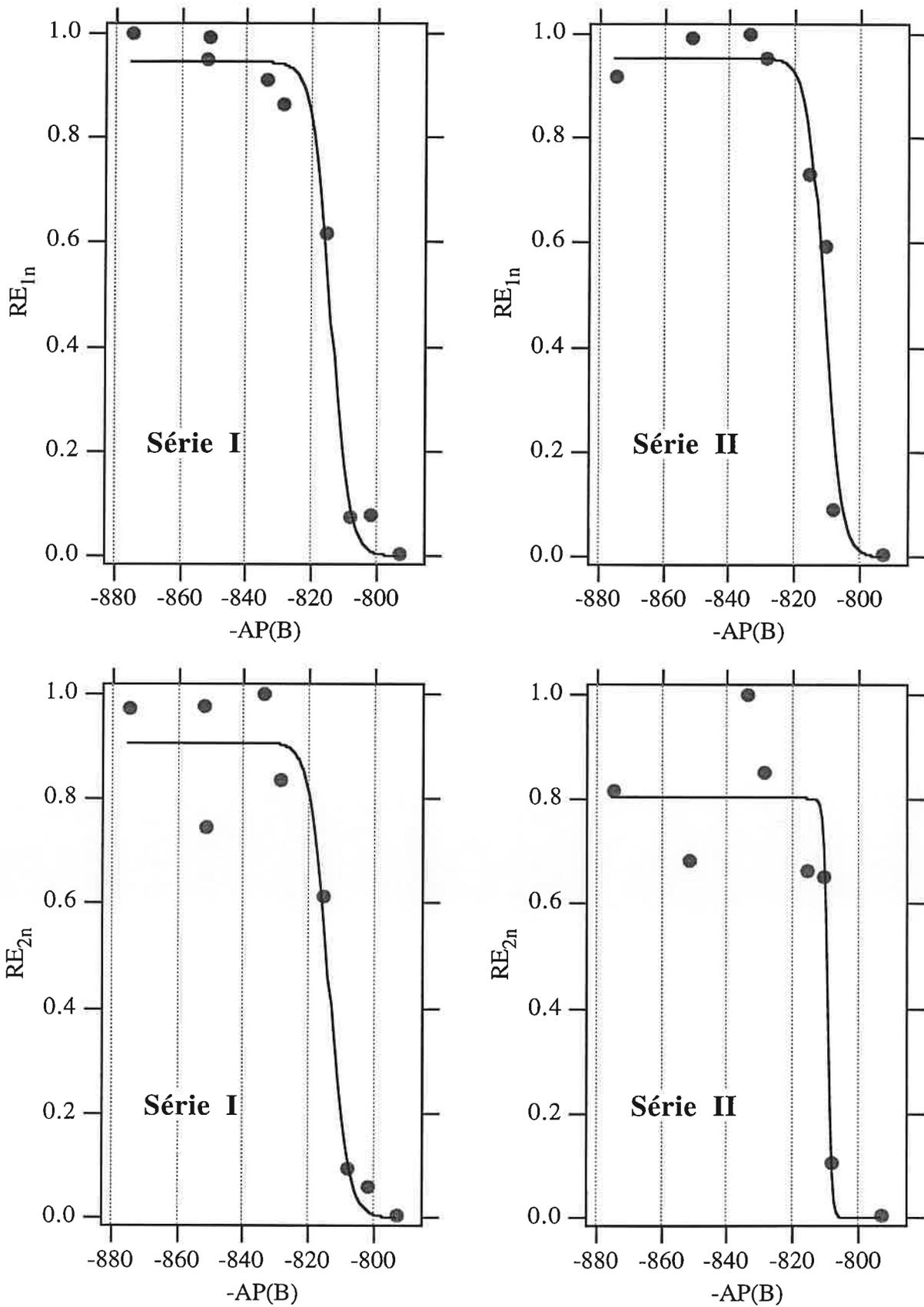


figure B-18: corrélations $RE=f(-AP(B))$ pour les séries I et II

paramètres, AP(M)	corrélation $RE_{1n}=f(-AP(B))$		corrélation $RE_{2n}=f(-AP(B))$	
	I M=acétone	II M=isobutène	I M=acétone	II M=isobutène
a	0,95±0,02	0,95±0,06	0,91±0,04	0,80±0,06
b (mol.kJ ⁻¹)	0,36±0,09	0,39±0,18	0,35±0,14	1,60±0,82
c''' (kJ.mol ⁻¹)	814,3±0,7	811,0±1,1	813,9±1,2	809,5±0,5
χ	0,017	0,072	0,051	0,076
$\overline{T\Delta S^\circ_I}$ (kJ.mol ⁻¹)	-2,7±2,7	-4,0±2,6	-2,7±2,7	-4,0±2,6
AP(M) (kJ.mol ⁻¹)	808,8±4,1	804,4±4,9	808,3±5,0	804,9±3,4

tableau B-14: coefficients *a*, *b*, *c'''* et AP(M) déduits des corrélations $RE=f(-AP(B))$

D'après l'expression du paramètre *c'''*, l'affinité protonique de M sera égale à:

$$AP(M) = c''' + T\Delta S^\circ_I - c$$

Si on suppose que $c \approx 1/b$, et que l'on considère une valeur moyenne pour tous les termes $T\Delta S^\circ_I$ d'une série, l'affinité protonique de M sera finalement donnée par l'équation (65).

$$AP(M) \approx c''' - \frac{1}{b} + \overline{T\Delta S^\circ_I} \quad (\text{éq. 65})$$

Les AP déduites au moyen de cette équation, pour l'acétone et l'isobutène, sont respectivement de 808,8±4,1 et 804,4±4,9 kJ.mol⁻¹ lorsque RE=RE_{1n}, et respectivement de 808,3±5,0 et 804,9±3,4 kJ.mol⁻¹ lorsque RE=RE_{2n}. Les valeurs déterminées par la méthode des équilibres sont respectivement de 810,4±1,0 et 802,1±1,0 kJ.mol⁻¹(6). A la vue de ces résultats plusieurs constatations peuvent être faites:

- à cause de la dispersion des termes $T\Delta S^\circ_I$, l'incertitude sur les affinités protoniques est plus importante que l'incertitude sur les basicités en phase gazeuse.
- la théorie utilisée pour calculer les constantes de collision n'a semble-t-il, pas d'influence sur la valeur de l'AP déterminée par cette méthode. Les résultats obtenus sur l'acétone et l'isobutène ne permettent pas pour l'instant d'affirmer si l'une ou l'autre des théories conduit à des incertitudes plus importantes.

- les résultats obtenus par l'équation (65) sont en excellent accord avec ceux provenant des mesures à l'équilibre de Szulejko et McMahon⁽⁶⁾. L'écart maximal observé est légèrement supérieur que dans le cas des BG. Il est de 2,1 kJ.mol⁻¹ pour l'acétone et de 2,7 kJ.mol⁻¹ pour l'isobutène. On notera que ces écarts sont bien inférieurs à l'incertitude théorique. La méthode thermocinétique permet par conséquent de déterminer des AP avec une bonne précision.

VII-2,2 Utilisation de séries de référence: méthode B

Comme pour la corrélation $RE=f(-BG(B))$, les séries I et II pourront constituer des séries de référence. Connaissant les coefficients **a**, **b** et **c'''** correspondant au composé M, on calcule dans un premier temps la grandeur $c''' - 1/b + \overline{T\Delta S^\circ_1}$.

Si les coefficients **a** et **b** pour la molécule M et le composé de référence sont comparables, la différence d'affinités protoniques entre M et la base de référence, sera égale à la différence des termes $c''' - 1/b + \overline{T\Delta S^\circ_1}$. On calcule donc dans un deuxième temps les grandeurs ΔAP_I et ΔAP_{II} :

$$\Delta AP_I = [c''' - 1/b + \overline{T\Delta S^\circ_1}](M) - [c''' - 1/b + \overline{T\Delta S^\circ_1}](\text{acétone}) \quad (\text{éq. 66})$$

$$\Delta AP_{II} = [c''' - 1/b + \overline{T\Delta S^\circ_1}](M) - [c''' - 1/b + \overline{T\Delta S^\circ_1}](\text{isobutène}) \quad (\text{éq. 67})$$

Deux valeurs d'AP sont ensuite déduites pour M:

$$AP_I = AP(\text{acétone}) + \Delta AP_I \quad \text{avec } AP(\text{acétone}) = 810,4 \pm 1,0 \text{ kJ.mol}^{-1(6)}$$

$$AP_{II} = AP(\text{isobutène}) + \Delta AP_{II} \quad \text{avec } AP(\text{isobutène}) = 802,1 \pm 1,0 \text{ kJ.mol}^{-1(6)}$$

Enfin l'affinité protonique de M sera donnée par:

$$\boxed{AP(M) = \frac{AP_I + AP_{II}}{2}} \quad (\text{éq. 68})$$

Tout comme dans le cas des BG, les incertitudes théoriques obtenues par la méthode B seront nettement supérieures à celles déduites par la méthode A, puisque ces incertitudes sont égales à la somme de deux incertitudes. La précision pratique sur la détermination des affinités protoniques de l'acétone et de l'isobutène par la méthode thermocinétique est en fait nettement meilleure, puisqu'il a été observé dans le cas de la méthode A, un écart maximum d'environ 3 kJ.mol⁻¹ avec les valeurs mesurées par équilibre⁽⁶⁾. Si par ailleurs, on utilise une série de

réactions présentant une faible dispersion de valeurs du terme $T\Delta S^\circ_I$, alors l'incertitude sur $AP(M)$ sera de l'ordre de $\pm 3-6 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

VII-2,3 Procédure d'extrapolation linéaire: méthode C

L'affinité protonique d'une molécule M peut enfin être déduite par une procédure d'extrapolation linéaire faisant intervenir la droite Δ' , tangente à la courbe $RE=f(-AP(B))$ en $RE=a/2$ (figure B-19).

On peut montrer que la droite Δ' coupe l'axe des abscisses en un point $-AP_{0\%}$ égal à:

$$-AP_{0\%} = \frac{2}{b} - c''' = \frac{2}{b} - AP(M) - c + T\Delta S^\circ_I$$

En calculant une valeur moyenne pour $T\Delta S^\circ_I$ et en supposant que $c \approx 1/b$, l' $AP(M)$ peut finalement être déduite de $-AP_{0\%}$ par:

$$AP(M) \approx AP_{0\%} + \frac{1}{b} + \overline{T\Delta S^\circ_I} \quad (\text{éq. 69})$$

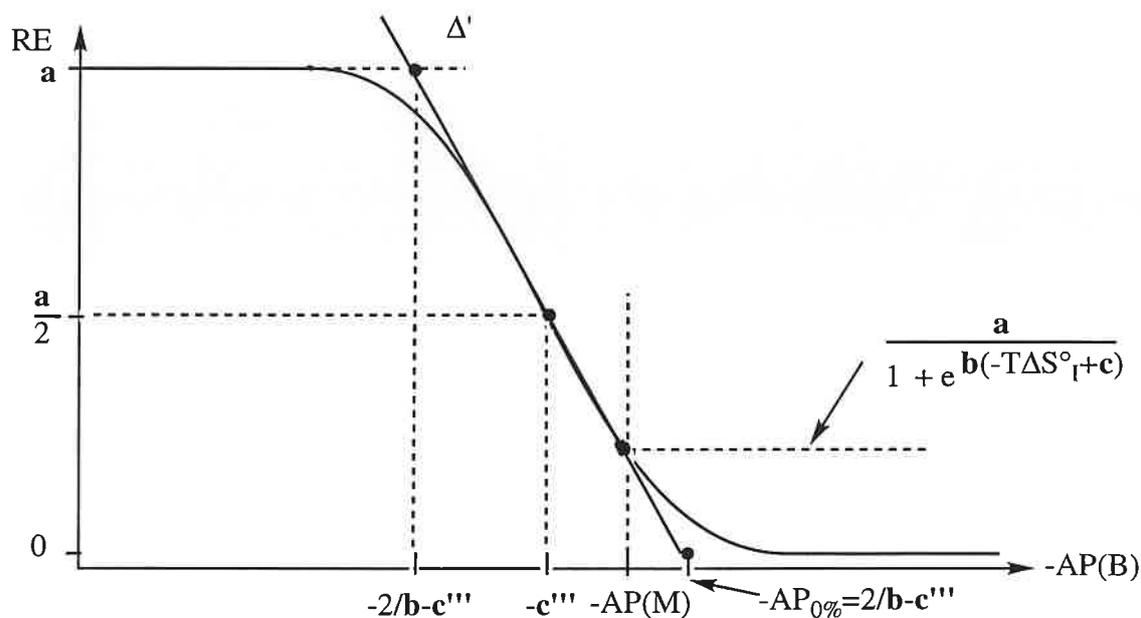


figure B-19: détermination de $AP(M)$ par une procédure d'extrapolation linéaire

Cette méthode est présentée uniquement à titre indicatif. Elle ne sera pas utilisée dans ce manuscrit.

VIII- Conclusion

Nous avons vu au cours de ce chapitre, que pour une série de réactions de transfert de proton donnée, l'efficacité de ces réactions était parfaitement corrélée à leur variation d'enthalpie libre. Nos résultats confirment ainsi les observations de Gorman et Amster^(43,44). Mais, l'efficacité RE de ces réactions peut être également corrélée à leur variation d'enthalpie, à condition cependant que les termes $T\Delta S^\circ_1$ soient comparables. Les différentes corrélations ont été effectuées en employant une forme paramétrique de l'équation (41), faisant intervenir trois coefficients: **a**, **b**, ainsi que **c**, **c'**, **c''** ou **c'''** selon le type de corrélation effectuée. Les valeurs obtenues pour le coefficient **b** révèlent que la température intervenant dans l'équation (41) n'est pas la température expérimentale (ici environ 300 K), mais une température dite effective, qui reflète l'énergie interne de l'espèce intermédiaire [MHB⁺]. L'ensemble des corrélations $RE=f(\Delta G^\circ_1)$ a également montré que **c** était comparable à **1/b**. Ce résultat est utilisé lors des corrélations $RE=f(-BG(B))$ et $RE=f(-AP(B))$ pour déduire d'une série de réactions de transfert de proton, respectivement des basicités en phase gazeuse et des affinités protoniques. Pour cela, trois procédures peuvent être indifféremment employées.

Les résultats obtenus pour l'acétone et l'isobutène s'avèrent en très bon accord avec ceux provenant de mesures à l'équilibre. L'écart maximum observé est de $\pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour les BG, et de $\pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour les AP. Il semble que la constante de collision utilisée n'influe pas sur les valeurs déterminées. L'incertitude sur les BG est de l'ordre de $\pm 2-5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ selon la méthode employée. Elle est inférieure à l'incertitude sur les AP ($\pm 3-6 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

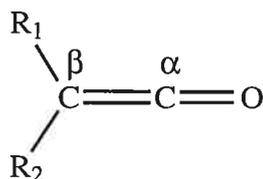
Chapitre IV: Etude de composés instables par la méthode thermocinétique

Nous avons vu au cours du chapitre précédent, que la méthode thermocinétique permettait de déterminer des basicités en phase gazeuse et des affinités protoniques avec une bonne précision (quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). De plus la réalisation de réactions de déprotonation d'ions $[\text{MH}^+]$, rend cette méthode particulièrement adaptée à l'étude de composés instables, puisqu'il n'est pas nécessaire d'introduire le composé M dans le spectromètre de masse. La forme protonée de M doit cependant être parfaitement décrite (structure, enthalpie standard de formation).

Nous avons ainsi étudié la basicité intrinsèque de composés instables appartenant aux famille chimiques des cétènes, des imines et des sulfines. Pour chaque composé, la même démarche a été suivie. Avant de présenter les différentes réactions de déprotonation effectuées, les diverses formes protonées possibles du composé seront rappelées, et le choix de la molécule précurseur conduisant par ionisation dissociative à sa forme protonée la plus stable, sera discuté.

I- Etude de la basicité de cétènes

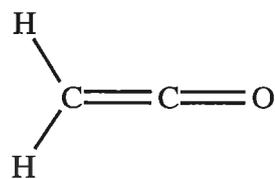
Les cétènes, de formule générale:



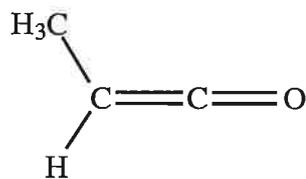
constituent des intermédiaires réactifs dans de nombreuses réactions chimiques. Ils sont rarement isolés et caractérisés, en raison de leur très haute réactivité. On les laisse généralement réagir in situ au fur et à mesure de leur formation.

Les cétènes sont les dérivés d'acide carboxyliques les plus réactifs. Ils interviennent dans l'acylation des cycles aromatiques, et réagissent avec les amines (primaires et secondaires), les alcools et les acides carboxyliques pour conduire respectivement à des amides, des esters

et des anhydrides d'acide. Deux cétones ont été étudiés au cours de ce travail: le cétène et le méthylcétène.



cétène

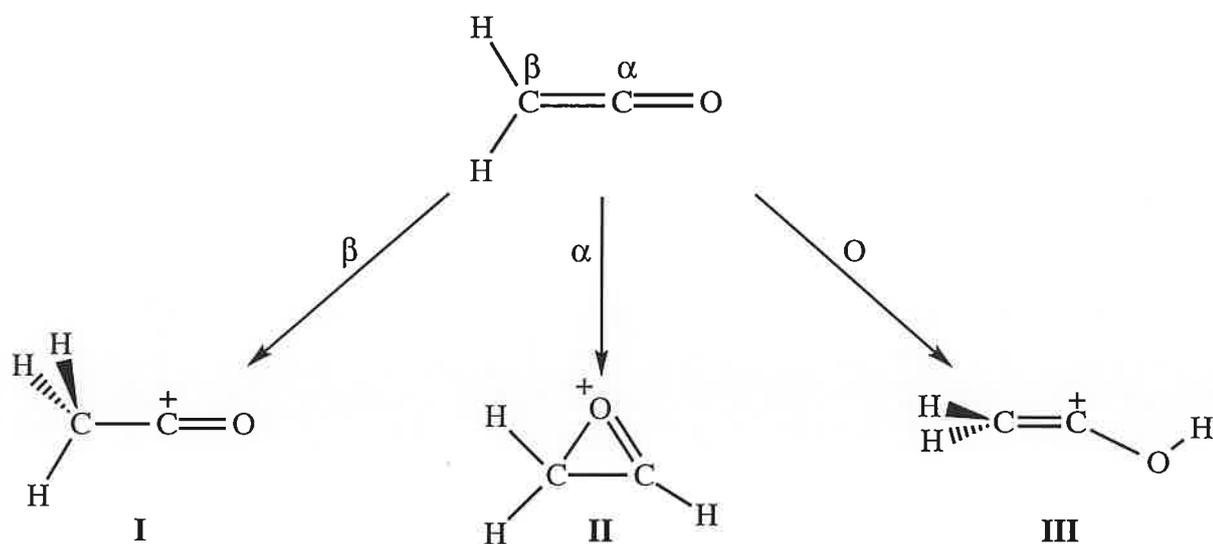


méthylcétène

I-1 Basicité en phase gazeuse et affinité protonique du cétène

I-1,1 Sites de protonation du cétène

Le cétène présente trois sites de protonation possibles, les carbones α , β , et l'oxygène.



Les énergies relatives des structures **I**, **II** et **III** ont été calculées à différentes reprises⁽⁴⁵⁻⁴⁷⁾. Les valeurs obtenues, exprimées en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, sont regroupées dans le tableau (B-15).

référence	niveau de calcul	I	II	III
45	MP3/6-31G**//HF/4-31G*	0	+244	+181
46	HF/3-21G	0	+317	+157
47	HF/6-31G*	0	—	+142

tableau B-15: énergies relatives des différentes formes protonées du cétène

Toutes ces études démontrent que le cétène se protone, sous contrôle thermodynamique, sur le carbone β , conduisant à l'ion acétyle $[\text{CH}_3\text{CO}^+]$, puisque la structure I est de loin la plus stable. L'enthalpie standard de formation de cet ion étant connue⁽⁴⁸⁾, l'enthalpie de formation du cétène peut être évaluée sans qu'il soit nécessaire de l'introduire dans le spectromètre de masse.

Le terme $\Delta S^\circ_{1/2}(\text{M})$ du cétène a été estimé au moyen de la relation (45):

$$\Delta S_{1/2}(\text{M}) \approx R \times \ln\left(\frac{\sigma_{\text{M}}}{\sigma_{\text{MH}^+}}\right) \quad (\text{éq. 45})$$

Les nombres de symétrie σ_{M} et $\sigma_{[\text{MH}^+]}$ sont, pour le cétène, respectivement égaux à 2 et 3. La valeur de $\Delta S^\circ_{1/2}(\text{M})$ ainsi trouvée est de $-3,4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

I-1,2 Etudes antérieures

Hautement réactive, la molécule de cétène a également été détectée dans le milieu interstellaire⁽⁴⁹⁾. Sa basicité a déjà fait l'objet d'un certain nombre d'études. Celles-ci seront brièvement résumées, avant d'aborder l'impact de la récente révision de l'échelle des basicités, sur les valeurs mesurées.

Lias et Ausloos⁽⁵⁰⁾ ont étudié au moyen d'un appareil RCI à cellule de piégeage, l'équilibre de transfert de proton entre l'acétone et le cétène. De la mesure à 350 K de la constante d'équilibre et de l'estimation de la variation d'entropie, ils ont conclu que l'affinité protonique du cétène était supérieure à celle de l'acétone de $0,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, soit une valeur de $810 \pm 4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Au moyen d'un appareil analogue, Vogt et col.⁽⁵¹⁾ ont mesuré les variations d'enthalpie libres accompagnant des équilibres de transfert de proton impliquant d'une part le cétène, et d'autre part le tétrahydrofurane, l'acétate de méthyle et l'acétone, pour proposer finalement une affinité protonique du cétène de $820 \pm 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La basicité du cétène a également été étudiée au moyen d'un spectromètre de masse haute pression, à une température de 600 K⁽⁵²⁾. Les équilibres de transfert de proton impliquant le cétène et quatre bases de référence (le diméthyléther, l'isobutène, l'acétone et le formate d'éthyle), conduisent à une AP de $816 \pm 6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Enfin, la basicité du cétène a été abordée au moyen d'un spectromètre de masse à trappe ionique⁽⁵³⁾. L'affinité protonique du cétène, mesurée par la méthode de "Bracketing",

s'est avérée comprise entre celle du diméthyléther et celle de l'isopropanol, ce qui conduit à une valeur de $807 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Les valeurs obtenues lors de ces quatre études sont assez différentes. Toutefois, il faut noter que les affinités protoniques des bases de référence proviennent de sources différentes. De plus, les valeurs proposées impliquent l'estimation de la variation d'entropie des réactions étudiées, puisqu'aussi bien la méthode des équilibres que la méthode de "bracketing", conduisent à la mesure de basicités en phase gazeuse. Il apparaît par conséquent nécessaire de reconsidérer la gamme de basicité en phase gazeuse du cétène, en utilisant l'échelle de BG de Szulejko et McMahan⁽⁶⁾. Le tableau (B-16) résume les variations d'enthalpie libre mesurées au cours de ces différentes études, ainsi que les valeurs de la basicité en phase gazeuse du cétène qui en découlent, lorsque les BG des bases de références proviennent de l'échelle de Szulejko et McMahan.

référence	méthode	base B	ΔG° (a)	BG(B)(b)	BG(CH ₂ CO)
50	"Equilibre" (RCI/T=350 K)	acétone	+0,8	783,3	784,1
		isobutène	+8,1	776,3	784,4
51	"Equilibre" (RCI/T=298 K)	tétrahydrofuranne	-5,0	795,3 ^(c)	790,3
		acétate de méthyle	+1,7	788,2	789,9
		acétone	+4,6	783,3	787,9
52	"Equilibre" (SMHP/T=600 K)	diéthyléther	-14,6	800,6	786,0
		acétone	+0,8	783,3	784,1
		isobutène	+7,1	776,3	783,4
		formate d'éthyle	+15,1	771,2	786,3
53	"Bracketing" (Trappe/T=?)	diméthyléther	—	766,2	767±2
		isopropanol	+	767,8 ^(c)	

tableau B-16: valeurs de basicité en phase gazeuse du cétène déduites de travaux antérieurs

Remarques concernant le tableau (B-16)

(a) $\Delta G^\circ = \text{BG}(\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}) - \text{BG}(\text{B})$.

(b) données issues de la référence (6).

(c) Les basicités en phase gazeuse du tétrahydrofuranne (THF) et de l'isopropanol ont été obtenues, en combinant les variations d'enthalpie libre d'équilibres de transfert de proton impliquant ces composés et certaines bases de références⁽⁴²⁾, aux BG de ces mêmes bases de référence, mesurées par Szulejko et McMahon⁽⁶⁾. Ainsi:

pour le THF:



$$B = \text{ammoniac} \quad \Delta G^\circ = -20,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{BG}(\text{NH}_3) = 816,8 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \Rightarrow \text{BG}(\text{THF}) = 796,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$B = \text{ammoniac} \quad \Delta G^\circ = -19,7 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{BG}(\text{NH}_3) = 816,8 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \Rightarrow \text{BG}(\text{THF}) = 797,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$B = \text{acétone} \quad \Delta G^\circ = +16,8 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{BG}(\text{acétone}) = 783,3 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \Rightarrow \text{BG}(\text{THF}) = 793,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$B = \text{isobutène} \quad \Delta G^\circ = +11,3 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{BG}(\text{isobutène}) = 776,3 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \Rightarrow \text{BG}(\text{THF}) = 794,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Soit une valeur moyenne de 795,3 kJ.mol⁻¹.

pour l'isopropanol:



$$\Delta G^\circ = -49,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{BG}(\text{NH}_3) = 816,8 \text{ kJ.mol}^{-1} \Rightarrow \text{BG}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH}) = 767,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

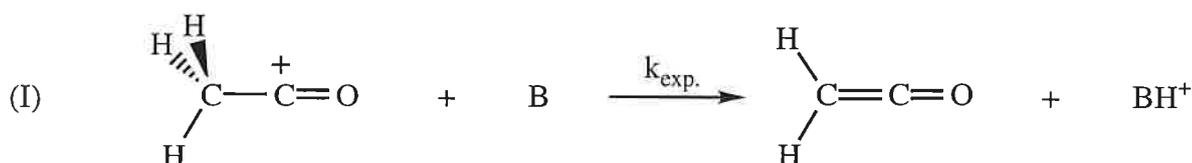
Si on considère le tableau (B-16), on peut constater que la basicité en phase gazeuse du cétène est comprise entre 767 et 790 kJ.mol⁻¹. Cependant, les neuf valeurs obtenues par mesure à l'équilibre, sont remarquablement proches d'une valeur moyenne de 786±2 kJ.mol⁻¹. La valeur déduite des expériences de "Bracketing", effectuées sur le spectromètre de masse à trappe ionique, apparaît par conséquent sérieusement sous-estimée.

I-1,3 Choix de la molécule précurseur

Afin d'étudier la basicité du cétène sans avoir à l'introduire dans l'appareil, il est nécessaire de trouver un précurseur qui, une fois ionisé par impact électronique, se fragmente pour donner l'ion $[\text{CH}_3\text{CO}^+]$. Au début des années quatre-vingts, des expériences de dissociations induites par collision (CID) ont été réalisées dans le but d'identifier la structure des ions $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+]$ (m/z 43) formés à partir de diverses molécules^(54,55). Les spectres CID des ions $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+]$ comprennent de nombreux ions fragments dont $[\text{CO}^+]$ (m/z 28) et $[\text{HCO}^+]$ (m/z 29). Le rapport de l'intensité de ces deux ions s'est avéré être un critère permettant l'identification de l'ion $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+]$. Il ressort de ces études que les ions m/z 43 produits à partir des ions moléculaires $[\text{M}^+]$ de composés de formule R-COCH_3 , sont des cations acétyles $[\text{CH}_3\text{CO}^+]$. Nous avons retenu comme molécule précurseur l'acétone, pour deux raisons. La première est sa grande volatilité. La seconde est sa structure symétrique, qui se traduit par un spectre d'impact électronique d'une très grande simplicité, dont le pic de base (m/z 43) correspond aux ions $[\text{CH}_3\text{CO}^+]$. La sélection de ce cation n'entraîne ainsi qu'une faible diminution du signal.

I-1,4 Expériences réalisées.

Huit réactions de déprotonation de l'ion $[\text{CH}_3\text{CO}^+]$ ont été réalisées, au moyen du spectromètre de masse RCI-TF. Le protocole suivi, illustré par la figure (B-10) (page 111), est le suivant. L'acétone est vaporisée puis introduite dans la source externe de l'appareil, où elle est ionisée par un faisceau d'électrons (énergie des électrons: 70 eV). Les ions formés sont transférés dans la cellule RCI. Les ions $[\text{CH}_3\text{CO}^+]$ sont ensuite sélectionnés par éjection de tous les ions indésirables, relaxés à énergie thermique ($T \approx 300$ K) par collision avec de l'argon introduit dans la cellule, puis finalement admis à réagir avec une base B durant différents temps de réaction, en vue de déterminer la constante de vitesse expérimentale k_{exp} de la réaction.



Les données physico-chimiques des bases utilisées ainsi que les conditions de thermalisation (pression totale P_{tot} c'est à dire argon+base, et temps de relaxation D4), sont regroupées dans le tableau (B-17), et les données cinétiques dans le tableau (B-18) (se référer à l'encadré de la page 115 pour l'unité des différentes grandeurs).

base B	AP(B)	BG(B)	$\Delta S^{\circ}_{1/2}(B)$	$\alpha(B)$	$\mu_D(B)$	P(B)	P_{tot}	D4
diméthyléther	793,3	766,2	18,8	5,16	1,31	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	6
isobutène	802,1	776,3	23,0	7,916	0,50	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	2
isobutyronitrile	808,3	775,6	0	8,05	4,04	$8 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-7}$	6
acétone	810,4	783,3	18,8	6,37	2,88	$1 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	2
acétate de méthyle	815,9	788,2	16,7	6,81	1,71	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$	2
acétate d'éthyle	828,9	800,6	14,6	8,62	1,78	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$	2
pentan-3-one	833,9	804,4	10,5	9,93	2,72	$1 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	2
diisopropylcétone	852±1	821,1	(6)	13,53	2,67	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$	2

tableau B-17: données physico-chimiques des bases de référence et conditions de thermalisation utilisées lors des réactions de déprotonation du cation acétyle

base B	$k_{exp.}$	k_{ADO}	$k_{traj.}(T)$	RE ₁	RE _{1n}	RE ₂	RE _{2n}
diméthyléther	0,057	15,71	12,41	0,004	0,005	0,005	0,004
isobutène	0,16	13,85	13,66	0,011	0,014	0,012	0,011
isobutyronitrile	0,38	30,52	17,87	0,012	0,015	0,021	0,018
acétone	1,48	24,17	15,11	0,061	0,076	0,098	0,086
acétate de méthyle	4,19	17,33	13,11	0,242	0,301	0,320	0,281
acétate d'éthyle	12,15	18,22	14,16	0,667	0,831	0,858	0,755
pentan-3-one	18,45	23,63	16,23	0,781	0,973	1,137	1
diisopropylcétone	19,28	24,03	17,54	0,803	1	1,099	0,967

tableau B-18: données cinétiques des réactions de déprotonation du cation acétyle

A l'exception de la diisopropylcétone (2,4-diméthyl-pentan-3-one), les bases ont été choisies parmi celles étudiées par Szulejko et McMahon⁽⁶⁾.

I-1,5 Résultats

Basicité en phase gazeuse du cétène

La figure (B-20) présente les points expérimentaux $RE=f(-BG(B))$ et les courbes résultant de l'équation (54), après ajustage des coefficients **a**, **b** et **c''**. Ces coefficients, mais aussi le terme χ et les BG déterminées par les méthodes A et B, sont regroupés dans le tableau (B-19).

coefficients, BG	corrélacion $RE_{1n}=f(-BG(B))$	corrélacion $RE_{2n}=f(-BG(B))$
a	1,01±0,03	1,00±0,05
b (mol.kJ ⁻¹)	0,23±0,02	0,21±0,04
c'' (kJ.mol ⁻¹)	792,6±0,7	793,3±1,4
χ	0,004	0,015
BG (méthode A)	788,3±1,1	788,5±2,3
BG (méthode B)	787,9±3,5	788,9±6,4

tableau B-19: *coefficients a, b, c'' et basicités en phase gazeuse déduits des corrélacions $RE=f(-BG(B))$ pour le cétène*

En ce qui concerne la méthode A, la même valeur de BG est obtenue avec RE_{1n} et RE_{2n} . Par contre, l'incertitude est plus importante avec RE_{2n} . Dans le cas de la méthode B, les BG obtenues sont légèrement différentes, et l'incertitude obtenue avec RE_{2n} ($\pm 6,4$ kJ.mol⁻¹) est nettement supérieure à celle accompagnant la valeur obtenue avec RE_{1n} ($\pm 3,5$ kJ.mol⁻¹). Compte tenu des remarques faites lors du paragraphe VI-2 du précédent chapitre, on peut finalement proposer une valeur de 788 ± 2 kJ.mol⁻¹ pour la basicité en phase gazeuse du cétène. Cette valeur est en excellent accord avec celles déduites des mesures à l'équilibre (tableau B-16), et confirme par conséquent que la valeur obtenue par la méthode de "Bracketing", dans une trappe ionique, est largement sous-évaluée. March et col.⁽⁵³⁾ n'observent pas de réaction de transfert de proton entre le diméthyléther protoné et le cétène. Ceci est surprenant puisque d'après nos résultats et ceux obtenus par équilibre, la réaction est normalement exergonique d'une vingtaine de kJ.mol⁻¹. Ceci est peut être dû à un temps maximal d'observation des ions insuffisant sur le spectromètre de masse à trappe ionique, ou aussi à une thermalisation insuffisante des ions réactifs.

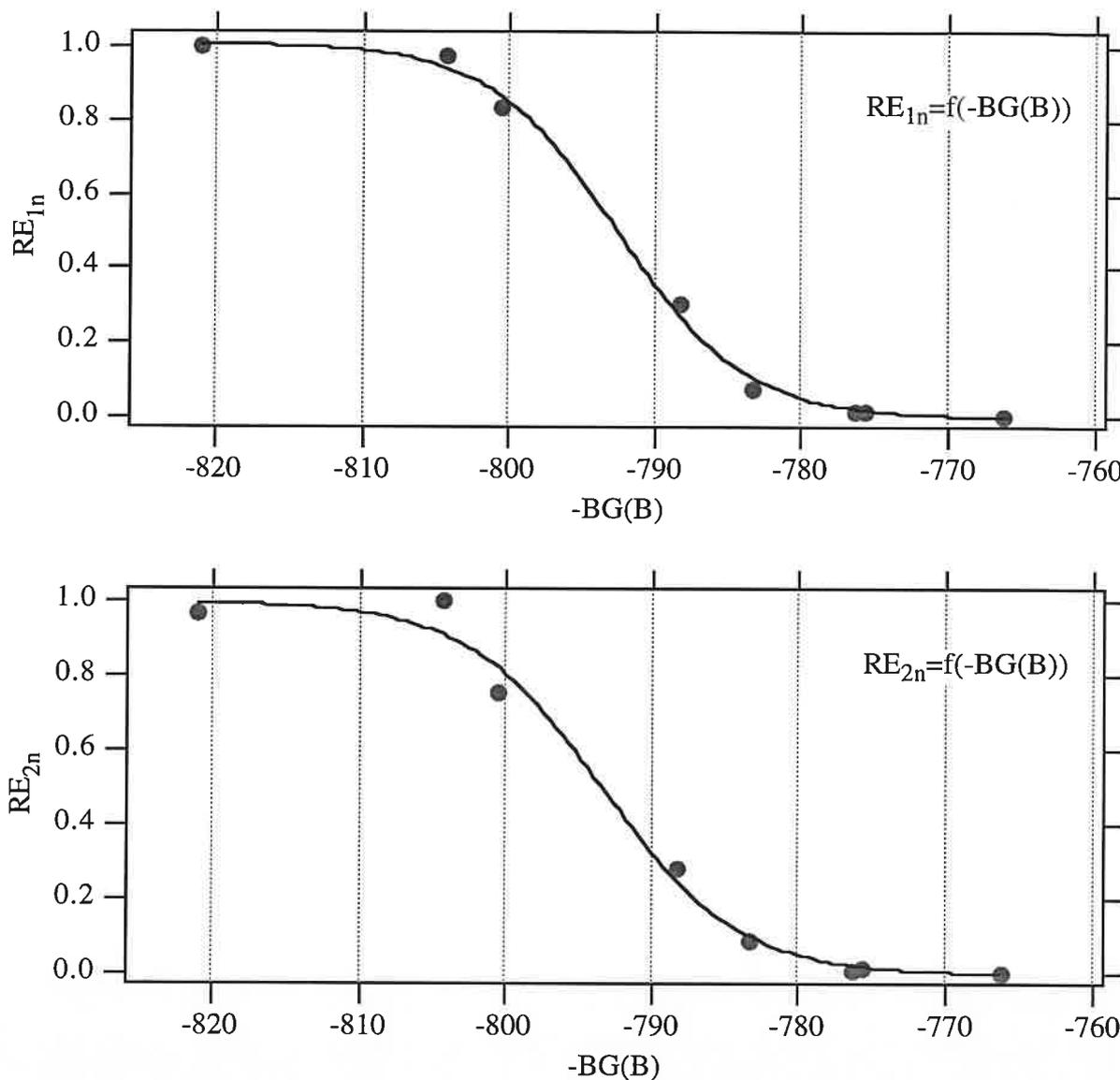


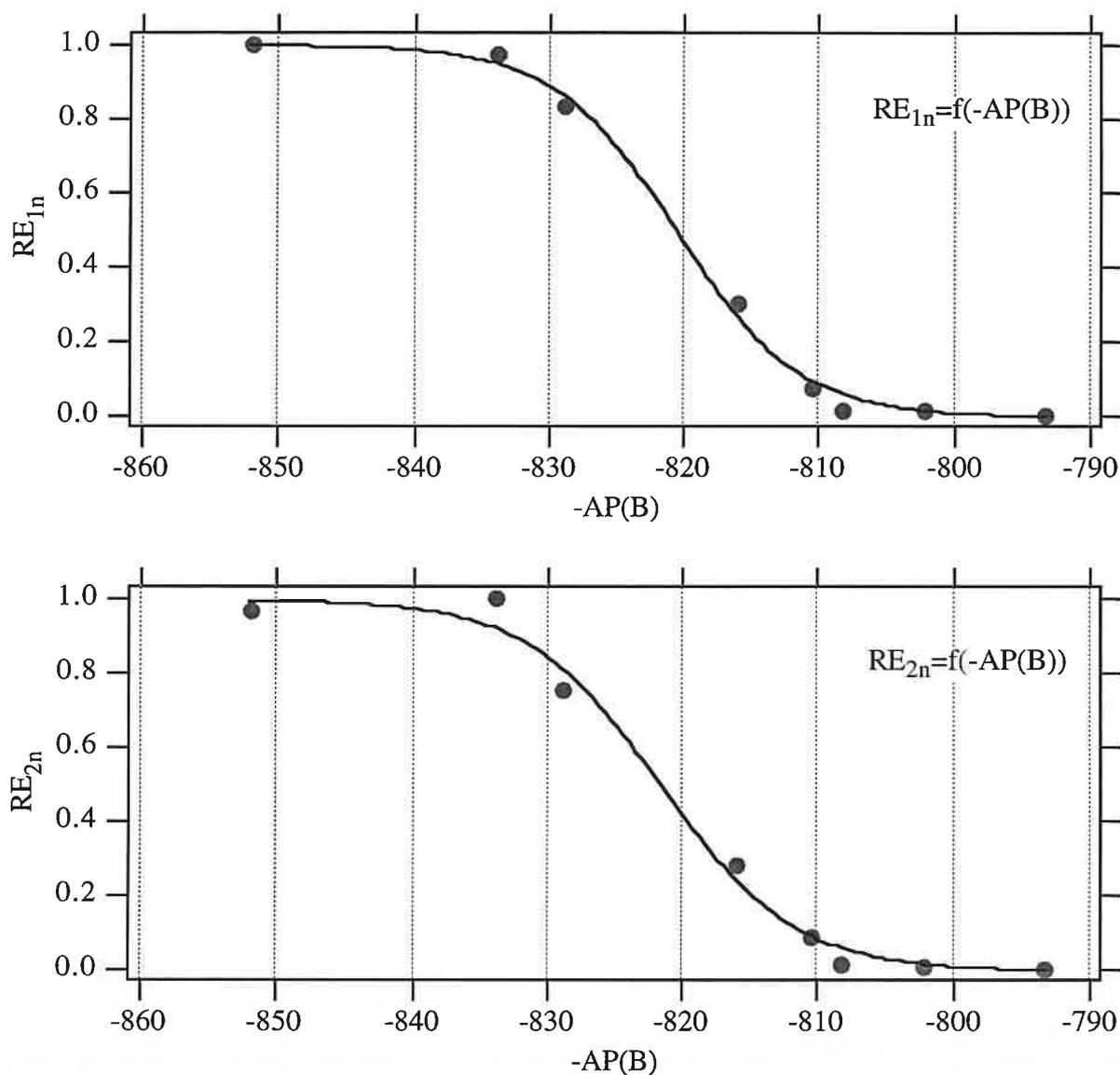
figure B-20: corrélations $RE=f(-BG(B))$ pour le cétène

Affinité protonique du cétène

Les points expérimentaux $RE=f(-AP(B))$ et les courbes résultant de l'utilisation de l'équation (64), après ajustage des coefficients a , b et c''' , sont regroupés sur la figure (B-21). Les grandeurs déduites de ces corrélations sont rassemblées dans le tableau (B-20).

Le terme $\overline{T\Delta S^\circ_I}$ est calculé pour une température de 300 K, par la relation (70):

$$\overline{T\Delta S^\circ_I} = T \times [\overline{\Delta S^\circ_{1/2}(B)} - \Delta S^\circ_{1/2}(\text{CH}_2=\text{C}=\text{O})] \quad (\text{éq. 70})$$

figure B-21: corrélations $RE=f(-AP(B))$ pour le cétène

coefficients, AP	corrélacion $RE_{1n}=f(-AP(B))$	corrélacion $RE_{2n}=f(-AP(B))$
a	$1,00 \pm 0,03$	$1,00 \pm 0,05$
b (mol.kJ ⁻¹)	$0,22 \pm 0,02$	$0,20 \pm 0,03$
c''' (kJ.mol ⁻¹)	$820,5 \pm 0,9$	$821,5 \pm 1,4$
χ	0,006	0,014
$\overline{T\Delta S^\circ_1}$ (kJ.mol ⁻¹)	$5,1 \pm 2,1$	
AP (méthode A)	$821,1 \pm 3,4$	$821,6 \pm 4,3$
AP (méthode B)	$820,8 \pm 8,9$	$821,3 \pm 9,5$

tableau B-20: coefficients *a*, *b*, *c'''* et affinités protoniques déduits des corrélations $RE=f(-AP(B))$ pour le cétène

A la vue de ces résultats, on peut constater que les quatre valeurs obtenues sont très proches les unes des autres. La théorie des collisions utilisée n'influe donc pas sur l'affinité protonique déterminée. Par contre, l'incertitude est sensiblement plus importante lorsqu'on emploie les efficacités RE_{2n} . On remarque enfin que l'incertitude associée à l'affinité protonique est plus importante que l'incertitude associée à la basicité en phase gazeuse, du fait du terme $T\Delta S^\circ_I$. En tenant compte des remarques faites lors du paragraphe VII-2 du précédent chapitre, on obtient une valeur de $821\pm 4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour l'affinité protonique du cétène. Cette valeur est en très bon accord avec la valeur de $822 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, déduite de la BG mesurée, à l'aide de l'équation (44) (voir page 116).

Enthalpie standard de formation du cétène

L'enthalpie standard de formation du cétène ($-52\pm 6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dérivée de l'AP mesurée, en utilisant une enthalpie standard de formation à 300 K de $657\pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour l'ion $[\text{CH}_3\text{CO}^+]$ ⁽⁴⁸⁾ (valeur déduite de l'énergie d'apparition de cet ion, mesurée par photoionisation), et de $1530 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le proton⁽²⁾, est en bon accord avec la valeur expérimentale de Nuttal et col.⁽⁵⁶⁾ ($-47,7\pm 1,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), et avec la valeur calculée par Smith et Radom⁽⁵⁷⁾ au niveau G2 ($-47\pm 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

I-1,6 Bilan

Les valeurs déterminées pour le cétène sont les suivantes:

$$\text{BG}(\text{CH}_2=\text{CO}) = 788\pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

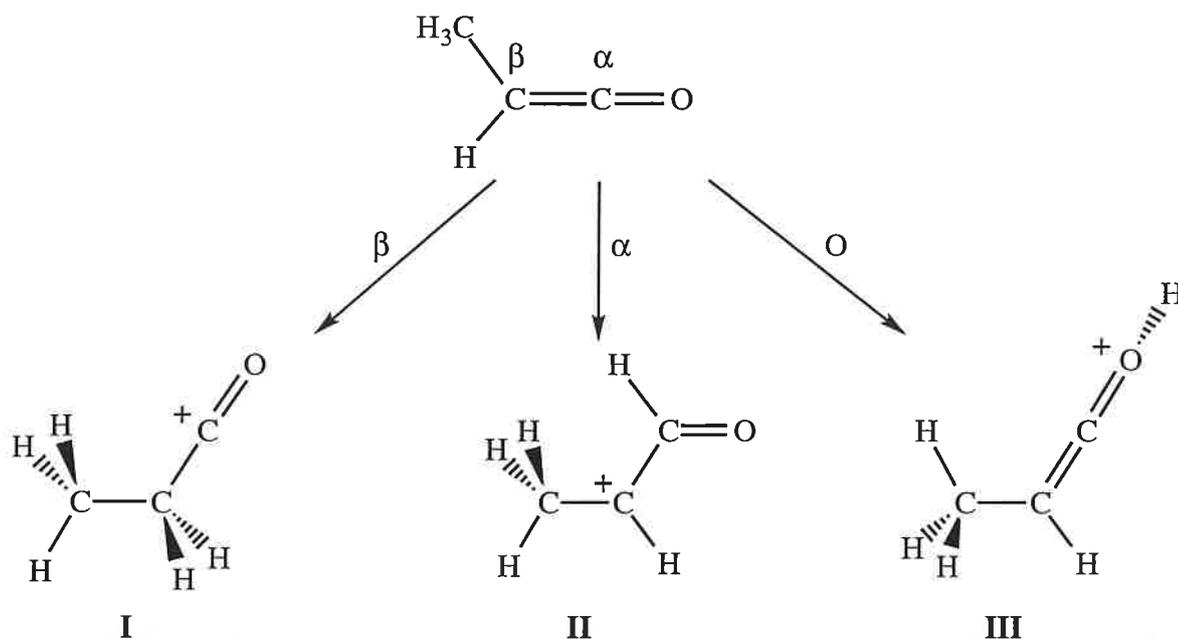
$$\text{AP}(\text{CH}_2=\text{CO}) = 821\pm 4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ_{300}(\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}) = -52\pm 6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

I-2 Basicité en phase gazeuse et affinité protonique du méthylcétène

I-2,1 Sites de protonation du méthylcétène

Le méthylcétène présente également trois sites de protonation, les carbones α et β , ainsi que l'oxygène. Les énergies relatives des trois formes protonées ont été évaluées au moyen de calculs *ab initio*, au niveau CIPSI/4-31G (58).



Il ressort de cette étude que la structure **I** est la plus stable, suivie de la structure **III** (+173 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), et enfin de la structure **II** (+246 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). De même que le cétène, la protonation du méthylcétène se fait, sous contrôle thermodynamique, sur le carbone β , conduisant à une forme protonée qui n'est autre que le cation propanoyle [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+$].

La grandeur $\Delta S^\circ_{1/2}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O})$ du méthylcétène, estimée au moyen de la relation (45), est égale à 0, les nombres de symétrie σ_{M} et $\sigma_{[\text{MH}^+]}$ étant égaux à 1.

I-2,2 Etudes antérieures

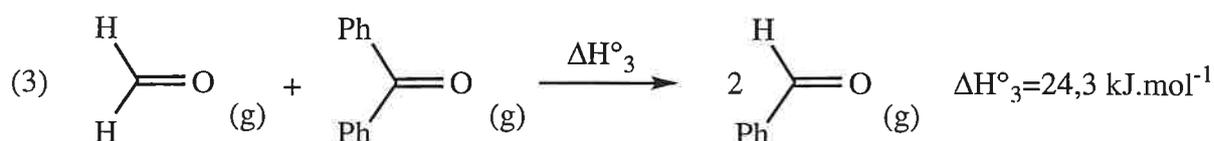
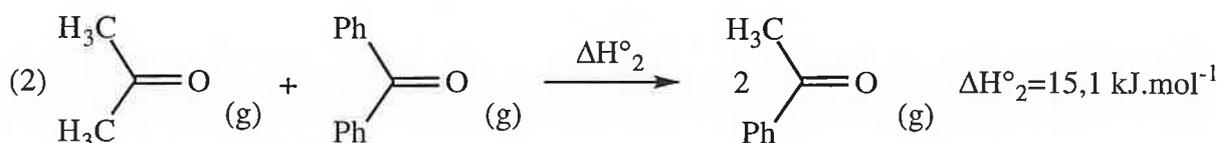
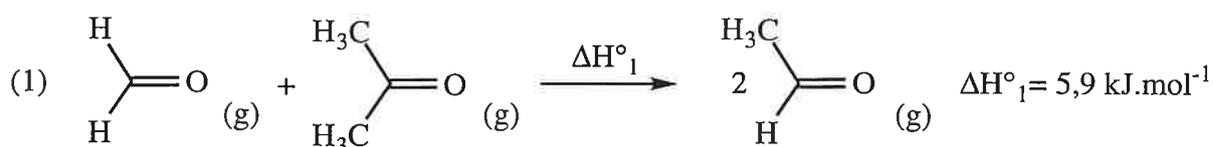
La basicité du méthylcétène a été uniquement étudiée au moyen d'un spectromètre de masse à trappe ionique(59). Les auteurs ont mesuré à 320 K, la constante d'équilibre de la réaction:



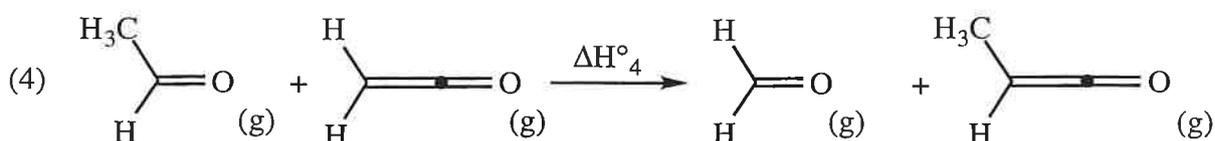
et en ont déduit une variation d'enthalpie libre standard égale à $-6,5 \pm 3,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. En se basant sur les nombres de symétrie de rotation, les auteurs ont considéré que la variation d'entropie standard de cette réaction était nulle, pour finalement proposer, en association avec une affinité protonique de l'acétate de méthyle de 839 kJ.mol^{-1} , une valeur de $845 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour l'affinité protonique du méthylcétène. Toutefois, en utilisant les valeurs récentes de BG et d'AP de l'acétate de méthyle⁽⁶⁾ (respectivement $788,2$ et $815,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$), la basicité en phase gazeuse et l'affinité protonique du méthylcétène déduites de cet équilibre, sont en fait respectivement de $794,7 \pm 3,2$ et $822,4 \pm 3,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

I-2,3 Enthalpie de formation du méthylcétène

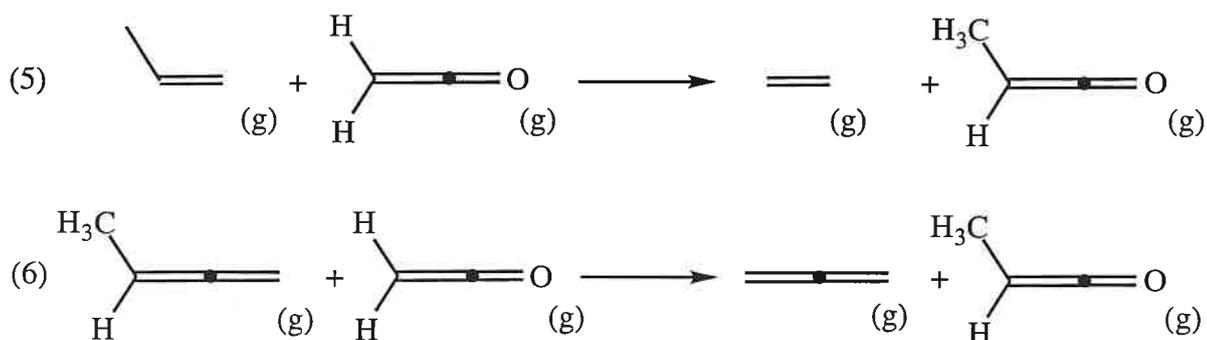
Il n'existait pas à notre connaissance, de valeur expérimentale pour l'enthalpie standard de formation du méthylcétène. La valeur tabulée (-105 kJ.mol^{-1} ⁽²⁾) est une estimation effectuée par Deming et Wulff⁽⁶⁰⁾. Ces auteurs ont constaté que les variations d'enthalpie accompagnant des réactions de redistribution de substituants sur un carbone sp^2 , sont proches de la thermoneutralité, et citent en exemple les réactions suivantes:



Ainsi, en supposant que la variation d'enthalpie de la réaction de redistribution du groupement méthyle entre le cétène et l'éthanal est nulle ($\Delta H^\circ_4 = 0$),

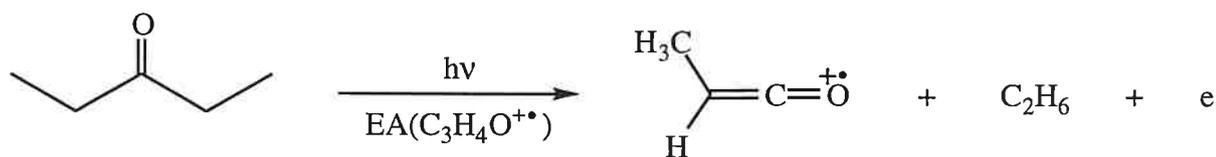


et en utilisant $\Delta_f H^\circ_{300}(\text{CH}_2\text{C}=\text{O}) = -48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (2,56), $\Delta_f H^\circ_{300}(\text{CH}_3\text{CHO}) = -166 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (2,61) et $\Delta_f H^\circ_{300}(\text{H}_2\text{CO}) = -109 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (2,61), ils proposent une valeur de $-105 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour l'enthalpie standard de formation du méthylcétène. L'hypothèse faite est un peu grossière puisqu'à la vue même des exemples cités, la variation d'enthalpie de ces réactions n'est pas toujours négligeable. De plus, pour la réaction (4), le groupement méthyle passe d'un carbone de carbonyle à un carbone éthylénique. L'hypothèse d'un ΔH° nul est certainement plus rigoureuse dans le cas des réactions isodesmiques (5) et (6):



pour lesquelles la substitution ne met en jeu que des carbones éthyléniques sp^2 (une réaction isodesmique étant une réaction telle que les réactifs et les produits impliquent le même nombre et le même type de liaisons chimiques). En utilisant $\Delta_f H^\circ_{300}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2) = 162 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (2), $\Delta_f H^\circ_{300}(\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2) = 191 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (2), $\Delta_f H^\circ_{300}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2) = 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (2) et $\Delta_f H^\circ_{300}(\text{CH}_2\text{CH}_2) = 52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (2), on obtient une enthalpie standard de formation du méthylcétène de -80 et $-77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, à partir respectivement des réactions (5) et (6).

Une valeur peut également être indirectement déduite d'expériences de photoionisation. Traeger et col. ont en effet mesuré l'énergie d'apparition à 300 K, de l'ion $[\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O}^+]$ à partir de la pentan-3-one(62).



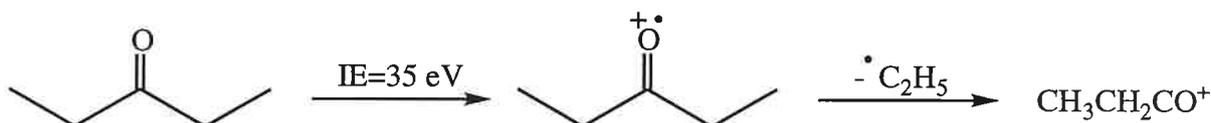
Cette valeur (9,67 eV), combinée aux enthalpies standard de formation de l'éthane et de la pentan-3-one permet d'obtenir, après avoir tenu compte de l'énergie interne thermique initiale de la cétone, un $\Delta_f H^\circ_{300}([\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O}^+])$ de $778 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette valeur, associée à l'énergie d'ionisation du méthylcétène (8,95 eV)(2), permet finalement de déduire une enthalpie standard de formation de $-86 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Enfin, une enthalpie de formation de -65 kJ.mol^{-1} a également été calculée au moyen de la théorie G2 par Scott et Radom⁽⁶³⁾.

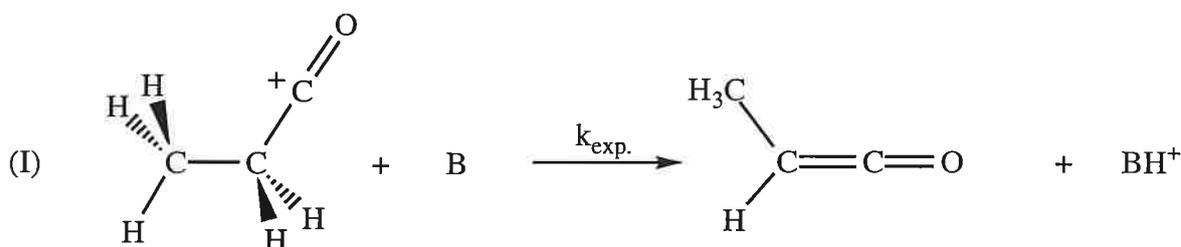
Les différentes valeurs proposées sont par conséquent très dispersées. Or, sachant que l'enthalpie standard de formation du cation propanoyle est aujourd'hui connue avec précision, nous avons entrepris de mesurer l'affinité protonique du méthylcétène par la méthode thermocinétique, afin d'en déduire son enthalpie standard de formation.

I-2,4 Expériences réalisées

Le précurseur choisi pour former dans la source externe l'ion $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+]$, est la pentan-3-one. L'ion moléculaire de ce composé conduit par une simple rupture de liaison à l'ion propanoyle. C'est ion ne s'isomérise pas car c'est l'ion $[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+]$ le plus stable⁽⁵⁸⁾. D'autres ions $[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+]$ pourraient être formés si la pentan-3-one ionisée avait le temps de s'isomériser en sa forme énolique⁽⁶⁴⁾. Or les ions $[\text{pentan-3-one}^+]$ formés dans la source externe sont trop énergétiques et perdent un radical éthyle avant toute isomérisation.



Une fois admis dans la cellule, les ions propanoyles sont sélectionnés par éjection de tous les autres ions au moyen d'une séquence d'impulsions appropriée. Ils sont ensuite relaxés à énergie thermique par collision avec de l'argon, et enfin admis à réagir avec une base B selon la réaction (I):



La variation du temps de réaction permet la mesure de la constante de vitesse expérimentale $k_{\text{exp.}}$ de cette réaction.

Le cation propanoyle a été mis en présence de sept bases de référence, dont quatre étudiées par Szulejko et McMahon⁽⁶⁾. Les données physico-chimiques des bases, ainsi que les conditions de thermalisation utilisées au cours de ces réactions, sont regroupées dans le tableau (B-21), alors que les grandeurs cinétiques sont rassemblées dans le tableau (B-22).

base B	AP(B)	BG(B)	$\Delta S^\circ_{1/2}(B)$	$\alpha(B)$	$\mu_D(B)$	P(B)	P_{tot}	D4
acétone	810,4	783,3	18,8	6,37	2,88	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	2
pentan-3-one	833,9	804,4	10,5	9,93	2,72	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-7}$	2
benzylacétone	845,6	809,7	-10,5	15,99	2,72	$6,4 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-7}$	2
diisopropylcétone	852±1	821,1	(6)	13,53	2,67	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-7}$	2
cyclohex-2-èn-1-one	862±2	829,3	(0)	10,89	3,75	$7,3 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	2
oxyde de mésityle	879±1	845,9	(0)	11,62	3,9	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-7}$	4
tert-butylamine	934,7	899,5	-8,4	9,51	1,29	$4,1 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-7}$	4

tableau B-21: données physico-chimiques des bases de référence et conditions de thermalisation utilisées lors des réactions de déprotonation du cation propanoyle

base B	$k_{exp.}$	k_{ADO}	$k_{traj.}(T)$	RE ₁	RE _{1n}	RE ₂	RE _{2n}
acétone	0,15	22,40	14,01	0,007	0,008	0,011	0,008
pentan-3-one	0,86	21,61	14,84	0,040	0,048	0,058	0,044
benzylacétone	7,91	22,31	16,67	0,354	0,423	0,474	0,362
diisopropylcétone	13,06	21,78	15,90	0,600	0,717	0,821	0,628
cyclohex-2-èn-1-one	19,32	26,19	16,40	0,738	0,882	1,178	0,901
oxyde de mésityle	22,20	27,17	16,98	0,817	0,976	1,308	1
tert-butylamine	13,10	15,66	13,59	0,837	1	0,964	0,737

tableau B-22: données cinétiques des réactions de déprotonation du cation propanoyle

Tout comme la diisopropylcétone, les basicités en phase gazeuse de la cyclohex-2-èn-1-one⁽³⁸⁾ et de l'oxyde de mésityle (4-méthyl-3-pentèn-2-one)⁽⁶⁵⁾ sont déduites de mesures à l'équilibre. Leurs affinités protoniques ont été calculées au moyen de l'équation (44) (voir page 116), après avoir estimé le terme $\Delta S^\circ_{1/2}(B)$ par la relation (45).

I-2,5 Résultats

Basicité en phase gazeuse du méthylcétène

La figure (B-22) présente les points expérimentaux $RE=f(-BG(B))$ ainsi que les courbes obtenues par l'équation (54), après ajustage des coefficients a , b et c'' . Les résultats sont rassemblés dans le tableau (B-23).

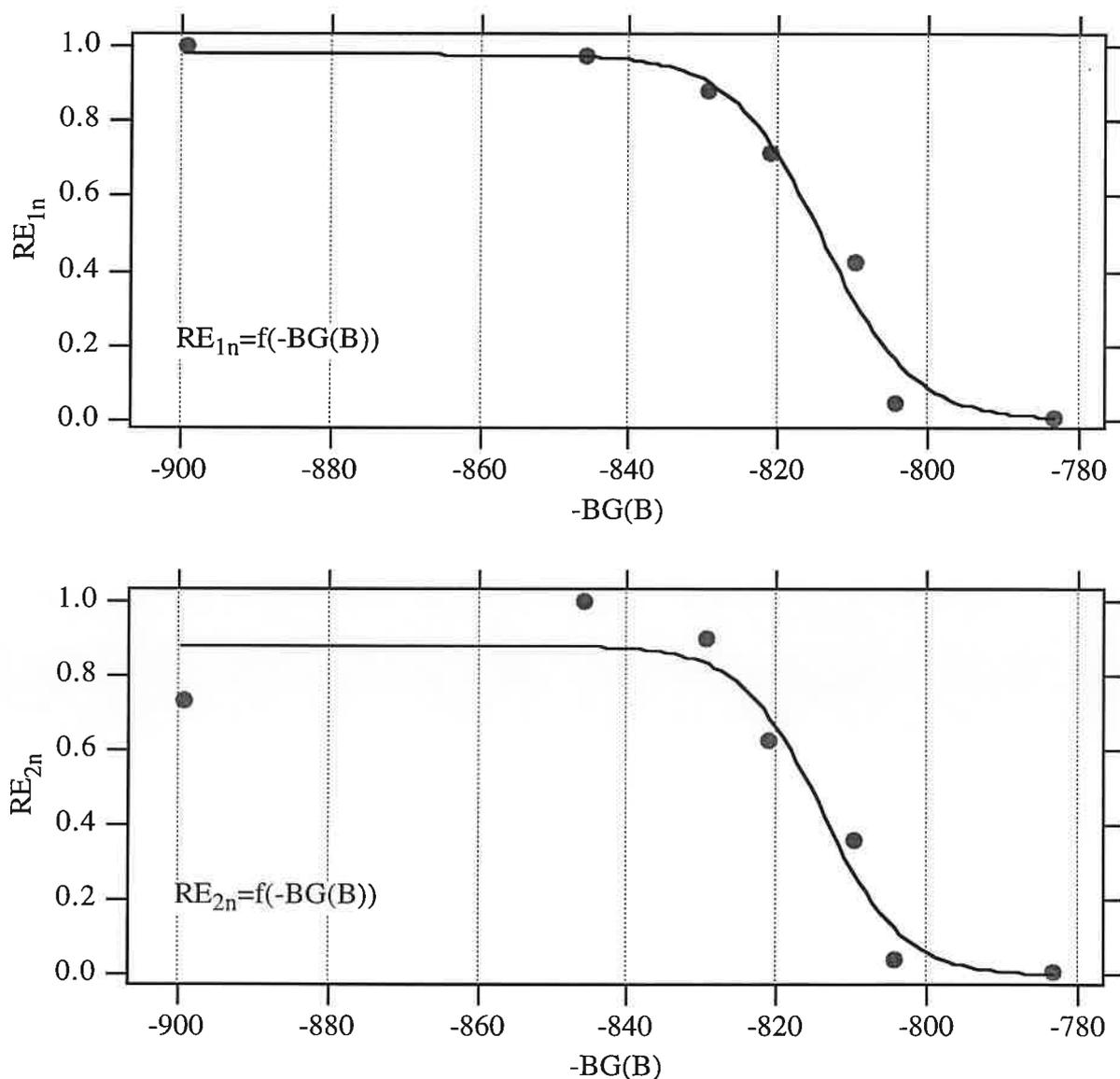


figure B-22: corrélations $RE=f(-BG(B))$ pour le méthylcétène

coefficients, BG	corrélation $RE_{1n}=f(-BG(B))$	corrélation $RE_{2n}=f(-BG(B))$
a	0,98±0,06	0,88±0,08
b (mol.kJ ⁻¹)	0,16±0,04	0,19±0,08
c'' (kJ.mol ⁻¹)	814,0±1,9	813,9±3,0
χ	0,026	0,059
BG (méthode A)	807,8±3,5	808,6±5,2
BG (méthode B)	807,4±5,9	809,0±9,3

tableau B-23: coefficients *a*, *b*, *c''* et basicités en phase gazeuse déduits des corrélations $RE=f(-BG(B))$ pour le méthylcétène

Une fois encore, les deux méthodes conduisent à des valeurs voisines. La théorie utilisée pour le calcul des constantes de collision n'influe pas sur la valeur de BG. Par contre les incertitudes sont plus importantes lorsque $RE=RE_{2n}$.

Les quatre valeurs obtenues conduisent à une basicité en phase gazeuse du méthylcétène de 808 ± 4 kJ.mol⁻¹. Cette valeur est supérieure à celle mesurée par March et col.⁽⁵⁹⁾ de près de 14 kJ.mol⁻¹, confirmant ainsi que les expériences réalisées au moyen d'une trappe ionique, peuvent conduire à des basicités en phase gazeuse sous-évaluées, comme cela avait été observé au cours de l'étude du cétène.

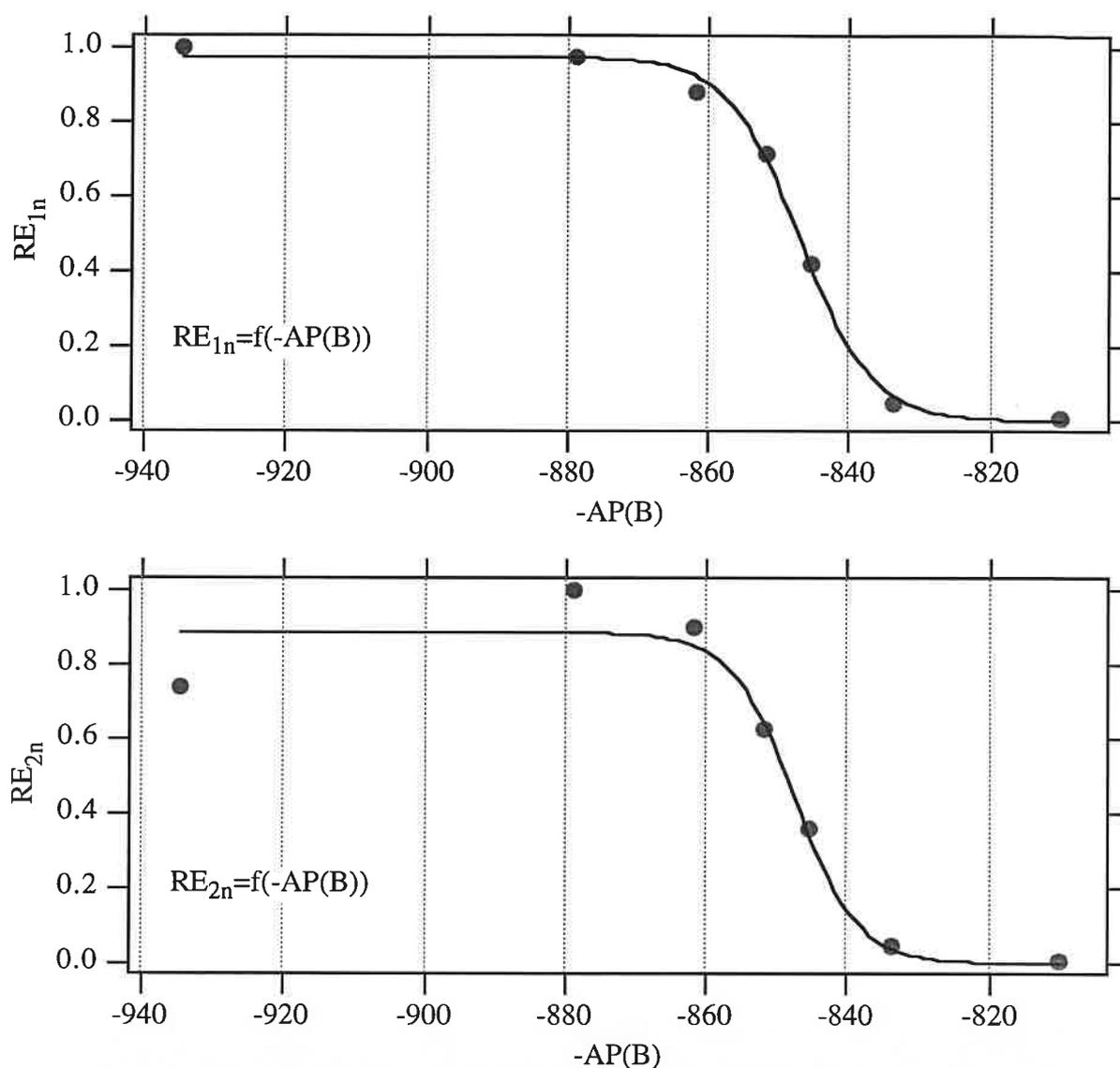
Affinité protonique du méthylcétène

Les points expérimentaux $RE=f(-AP(B))$ ($RE=RE_{1n}$ ou RE_{2n}) et les courbes obtenues au moyen de l'équation (64), après ajustage des coefficients *a*, *b* et *c'''*, sont présentés sur la figure (B-23). Les grandeurs déduites de ces corrélations sont rassemblées dans le tableau (B-24).

Le terme $\overline{T\Delta S^\circ_I}$ est calculé pour une température de 300 K, par la relation (71):

$$\overline{T\Delta S^\circ_I} = T \times [\overline{\Delta S^\circ_{1/2}(B)} - \Delta S^\circ_{1/2}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O})] \quad (\text{éq. 71})$$

Les deux méthodes donnent une fois de plus des résultats comparables (un écart de 0,3 kJ.mol⁻¹ est observé, que se soit avec RE_{1n} ou RE_{2n}). Pour une méthode donnée, un écart de 1,2 kJ.mol⁻¹ est observé, selon que l'on utilise RE_{1n} ou RE_{2n} . Les incertitudes sont de nouveau plus importantes avec RE_{2n} .

figure B-23: corrélations $RE=f(-AP(B))$ pour le méthylcétène

coefficients, AP	corrélacion $RE_{1n}=f(-AP(B))$	corrélacion $RE_{2n}=f(-AP(B))$
a	$0,97 \pm 0,02$	$0,89 \pm 0,06$
b (mol.kJ ⁻¹)	$0,19 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,10$
c''' (kJ.mol ⁻¹)	$847,1 \pm 0,5$	$847,5 \pm 1,8$
χ	0,003	0,038
$\overline{T\Delta S^\circ_I}$ (kJ.mol ⁻¹)	$1,2 \pm 2,5$	
AP (méthode A)	$843,0 \pm 3,6$	$844,2 \pm 6,3$
AP (méthode B)	$842,7 \pm 9,1$	$843,9 \pm 11,5$

tableau B-24: coefficients *a*, *b*, *c'''* et affinités protoniques déduits des corrélations $RE=f(-AP(B))$ pour le méthylcétène

Ces résultats conduisent à une affinité protonique du méthylcétène de $843 \pm 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur est d'une part en très bon accord avec la valeur de 841 kJ.mol^{-1} , déduite de la BG mesurée, à l'aide de l'équation (44) (voir page 116), et d'autre part supérieure à celle mesurée par March et col.⁽⁵⁹⁾, de 22 kJ.mol^{-1} .

Enthalpie standard de formation du méthylcétène

L'enthalpie standard de formation du cation propanoyle a été déterminée à l'aide d'expériences de photoionisation⁽⁶²⁾, par la mesure de son énergie d'apparition à partir de différents composés carbonylés. En combinant cette valeur ($591,2 \pm 2,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$) à l'enthalpie de formation du proton ($1530 \text{ kJ.mol}^{-1(2)}$), on peut déduire de l'affinité protonique déterminée, la première valeur expérimentale de l'enthalpie standard de formation du méthylcétène: $-96 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur est proche de l'estimation basée sur l'énergie d'ionisation du méthylcétène ($-86 \text{ kJ.mol}^{-1(62)}$), mais elle est par contre assez éloignée de la valeur calculée au niveau G2 par Scott et Radom⁽⁶³⁾ (-65 kJ.mol^{-1}). Ceci est surprenant, car la théorie G2 conduit habituellement à des enthalpies de formation avec une précision de l'ordre de $\pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Très récemment, alors que notre travail venait d'être publié, une seconde évaluation expérimentale de $\Delta_f H^\circ_{300}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O})$, a été obtenue par impact électronique à énergie résolue⁽⁶⁶⁾. Elle confirme totalement notre mesure puisque la valeur mesurée est de -95 kJ.mol^{-1} . Il semble donc que la théorie G2 ne soit pas totalement adaptée à la description de systèmes de type cumulènes. Un autre exemple de dérive de la théorie G2 par rapport à l'expérience, sera apporté par la sulfine (voir page 202).

I-2,6 Bilan

Les expériences réalisées conduisent aux valeurs suivantes:

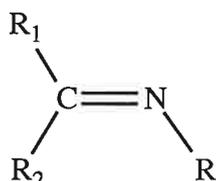
$$\text{BG}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CO}) = 808 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{AP}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CO}) = 843 \pm 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

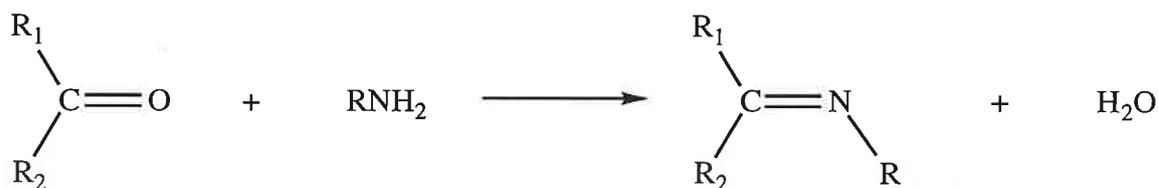
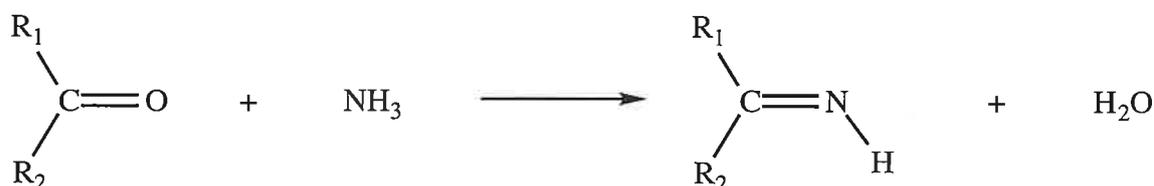
$$\Delta_f H^\circ_{300}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O}) = -96 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

II- Etude de la basicité d'imines

Les imines, composés de formule générale:

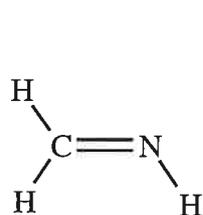


sont les équivalents azotés des aldéhydes et des cétones. Elles sont généralement préparées par réaction entre un aldéhyde ou une cétone, et l'ammoniac ou une amine primaire.

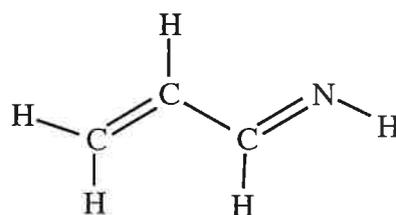


Les imines portant un hydrogène sur l'azote sont très instables, et n'existent que comme intermédiaires réactionnels. Par contre les imines portant un groupement R (R=alkyle ou aryle) sur l'azote, sont suffisamment stables pour être isolées.

Deux imines ont été étudiées au cours de ce travail, la formaldimine qui est la molécule la plus élémentaire de cette famille chimique, et la propènimine, l'imine conjuguée la plus simple.



formaldimine

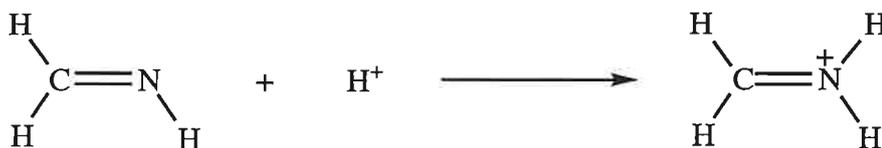


propènimine

II-1 Basicité en phase gazeuse et affinité protonique de la formaldimine

II-1,1 Site de protonation de la formaldimine

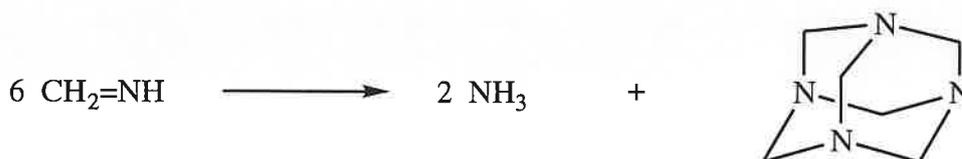
La formaldimine se protone sur l'azote pour conduire à l'ion immonium $[\text{CH}_2=\text{NH}_2^+]$.



Le terme $\Delta S^\circ_{1/2}(\text{CH}_2=\text{NH})$ de la formaldimine est estimé égal à $-5,8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ au moyen de la relation (45), les nombres de symétrie σ_{M} et $\sigma_{[\text{MH}^+]}$ étant respectivement égaux à 1 et 2.

II-1,2 Mesures antérieures de l'enthalpie standard de formation de la formaldimine

La formaldimine est une molécule très instable. A des températures supérieures à -80°C , elle se condense rapidement sur elle-même avec perte d'ammoniac, pour former un composé inhabituel, l'hexaméthylènetétramine.

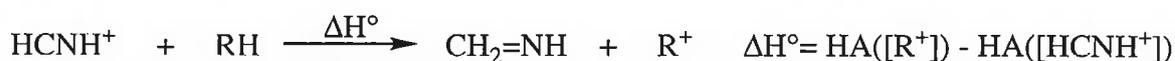


La formaldimine a été détectée dans le milieu interstellaire où il règne une température de quelques dizaines de Kelvins. Sa grande instabilité rend impossible son étude par la méthode des équilibres ou encore la méthode cinétique. Néanmoins, son enthalpie standard de formation à 300 K, a déjà été déterminée à plusieurs reprises, aussi bien expérimentalement que par calculs *ab initio*. Les résultats (exprimés en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) de ces différentes études, sont rassemblés dans le tableau (B-25) et sont brièvement commentés.

référence	année	méthode	$\Delta_f H^\circ_{300}(\text{CH}_2=\text{NH})$
67	1978	Méthode de "Bracketing"/Transfert d'hydrure	135±13
68	1986	Photoionisation/Energies de seuil	88±16
69	1988	Cinétique de réaction	105±13
70	1992	RCI-TF/Méthode de "Bracketing"/Transfert de proton	69±8
71	1992	Impact électronique à énergie résolue/Energies de seuil	92±3
72	1992	Calculs <i>ab initio</i> /G2	86±10
73	1993	Calculs <i>ab initio</i> /MP3/6-311+G**//MP2/6-31G*	86±10

tableau B-25: mesures antérieures de l'enthalpie standard de formation de la formaldimine

En 1978, Defrees et col.⁽⁶⁷⁾ ont mesuré à l'aide d'un appareil RCI, par la méthode de "Bracketing", l'affinité envers l'ion hydrure (notée HA) de l'ion $[\text{HCNH}^+]$, en effectuant une série de réactions:

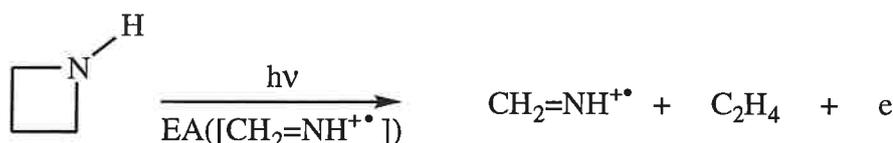


En se basant sur l'observation ou l'absence des ions $[\text{R}^+]$, les auteurs ont mesuré une valeur de $970 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Etant donné la définition de la grandeur $\text{HA}([\text{HCNH}^+])$:

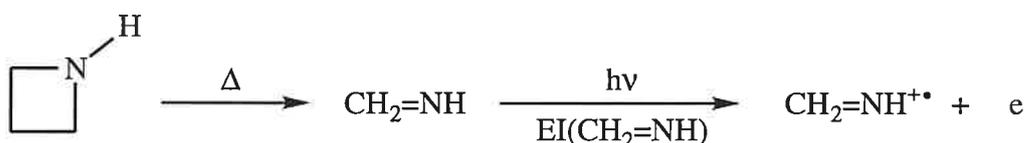
$$\text{HA}([\text{HCNH}^+]) = \Delta_f H^\circ([\text{H}^-]) + \Delta_f H^\circ([\text{HCNH}^+]) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_2=\text{NH})$$

, et connaissant les valeurs des enthalpies standard de formation des ions hydrure et $[\text{HCNH}^+]$, les auteurs ont proposé une enthalpie standard de formation à 298 K, de $111 \pm 13 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur peut cependant être révisée à $135 \pm 13 \text{ kJ.mol}^{-1}$, en utilisant des valeurs plus récentes d'enthalpies de formation et de $\text{HA}([\text{R}^+])$.

En 1986, Tarasenko et col.⁽⁶⁸⁾ ont mesuré par photoionisation l'énergie d'apparition de l'ion $[\text{CH}_2=\text{NH}^+]$ ($10,32 \pm 0,08 \text{ eV}$), formé à partir de l'azétidine:



, ainsi que l'énergie d'ionisation de la formaldimine ($9,88 \pm 0,07$ eV), préparée in situ par pyrolyse de l'azétidine.



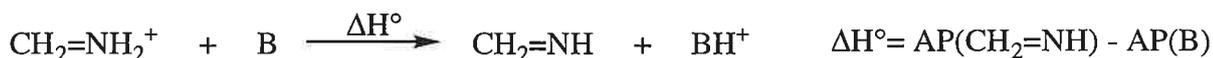
Les deux valeurs mesurées conduisent à une enthalpie standard de formation de la formaldimine de 88 ± 16 kJ.mol⁻¹ à 298 K. Un travail similaire, effectué par impact électronique à énergie résolue en 1992⁽⁷¹⁾, conduit à une valeur de 92 ± 13 kJ.mol⁻¹.

En 1988, Grela et Colussi⁽⁶⁹⁾ ont étudié la décomposition thermique du radical $\text{CH}_3\text{NH}^{\bullet}$:



et ont déduit de la variation d'enthalpie de cette réaction effectuée à 300 K, une enthalpie de formation de $\text{CH}_2=\text{NH}$ de 105 ± 13 kJ.mol⁻¹.

La formaldimine a aussi été étudiée par RCI-TF. En effet, Peerbom et col.⁽⁷⁰⁾ ont mesuré par la méthode de "Bracketing" l'affinité protonique de la formaldimine en réalisant une série de réactions de déprotonation de l'ion $[\text{CH}_2=\text{NH}_2^+]$ par différentes bases B.



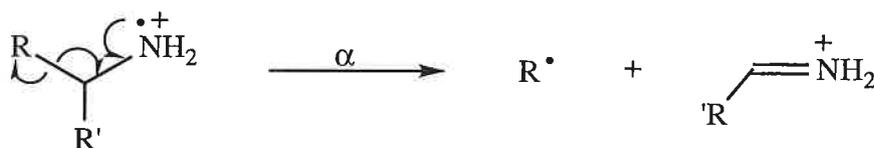
L'affinité protonique de la formaldimine a été mesurée égale à celle de l'ammoniac, soit 854 ± 8 kJ.mol⁻¹, ce qui permet de proposer une enthalpie de formation de 69 ± 8 kJ.mol⁻¹. On peut noter qu'en utilisant la valeur mesurée par Szulejko et McMahan⁽⁶⁾ pour l'affinité protonique de l'ammoniac ($851,4$ kJ.mol⁻¹), l'enthalpie standard de formation déduite est alors de 67 ± 8 kJ.mol⁻¹.

Enfin, deux études théoriques^(72,73), basées sur le calcul de la variation d'enthalpie de différentes réactions impliquant la formaldimine, conduisent à une même valeur de l'enthalpie standard de formation, soit 86 ± 10 kJ.mol⁻¹.

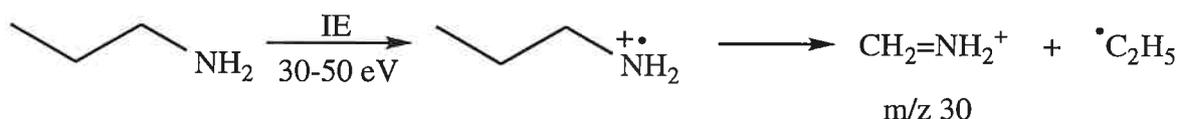
Les différentes déterminations couvrent un large domaine de valeurs (69-135 kJ.mol⁻¹), Mesurer l'enthalpie de formation de CH₂=NH est donc toujours d'actualité. Or la forme protonée de la formaldimine étant bien décrite (structure, enthalpie de formation), l'étude d'une série de réactions de déprotonation de l'ion [CH₂=NH₂⁺], combinée à l'utilisation de la méthode thermocinétique, constitue une méthode particulièrement adaptée à cette mesure.

II-1,3 Expériences réalisées

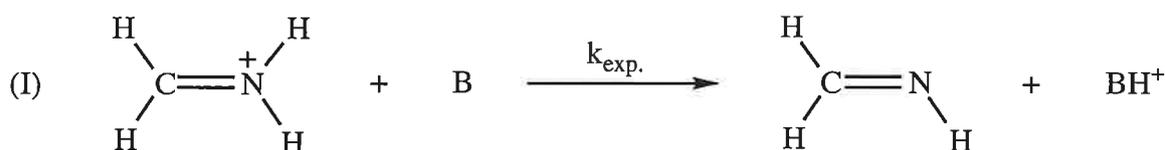
Les amines aliphatiques saturées, une fois ionisées par impact électronique, se fragmentent principalement par rupture de la liaison en α de l'azote, pour conduire à des ions immoniums.



L'amine primaire choisie pour produire dans la source externe l'ion [CH₂=NH₂⁺], est la n-propylamine, en raison de la simplicité de son spectre d'impact électronique.



La démarche suivie est ensuite analogue à celle déjà présentée. Une fois sélectionnés et relaxés à énergie thermique ($P_{\text{tot}}=2 \cdot 10^{-7}$ mbar, $D_4=2$ secondes), les ions [CH₂=NH₂⁺] ont réagi avec huit bases de référence B, selon la réaction (I):



Les bases de référence utilisées et leurs données physico-chimiques, sont répertoriées dans le tableau (B-26). Les constantes de vitesse expérimentales et les efficacités des réactions étudiées, sont données dans le tableau (B-27).

base B	AP(B)	BG(B)	$\Delta S^\circ_{1/2}(B)$	$\alpha(B)$	$\mu_D(B)$	P(B)
cyclohexanone	837±2	806,1	(6)	11,11	2,87	2,5 10 ⁻⁸
diisopropylcétone	852±1	821,1	(6)	13,53	2,67	3 10 ⁻⁸
diisopropyléther	861±1	828,3	(0)	12,37	1,13	6,5 10 ⁻⁸
penta-2,4-dione	869,4	838,0	4,6	10,11	3,03	3,3 10 ⁻⁸
pyrrole	875,3	843,9	4,2	7,94	1,74	2 10 ⁻⁸
oxyde de mésityle	879	845,9	(0)	11,62	3,9	2 10 ⁻⁸
méthylamine	901,2	864,7	-12,6	3,98	1,30	1,5 10 ⁻⁸
tert-butylamine	934,7	899,5	-8,4	9,51	1,29	2 10 ⁻⁸

tableau B-26: données physico-chimiques et pression des bases de références utilisées lors des réactions de déprotonation de l'ion $[CH_2=NH_2^+]$

base B	$k_{exp.}$	k_{ADO}	$k_{traj.}(T)$	RE ₁	RE _{1n}	RE ₂	RE _{2n}
cyclohexanone	0,90	27,88	19,16	0,032	0,044	0,047	0,041
diisopropylcétone	1,60	27,55	20,11	0,058	0,079	0,080	0,070
diisopropyléther	2,39	19,46	17,90	0,123	0,167	0,134	0,118
penta-2,4-dione	13,30	28,15	18,69	0,472	0,642	0,712	0,625
pyrrole	10,66	20,83	16,08	0,512	0,697	0,663	0,582
oxyde de mésityle	24,15	33,90	21,18	0,712	0,969	1,140	1
méthylamine	12,41	17,62	13,37	0,704	0,958	0,928	0,814
tert-butylamine	14,14	19,24	16,68	0,735	1	0,848	0,744

tableau B-27: données cinétiques associées aux réactions de déprotonation de l'ion $[CH_2=NH_2^+]$

II-1,5 Résultats

Basicité en phase gazeuse de la formaldimine

La figure (B-24) présente les points expérimentaux $RE=f(-BG(B))$ et les courbes résultant de l'utilisation de l'équation (54), après ajustage des coefficients **a**, **b** et **c''**.

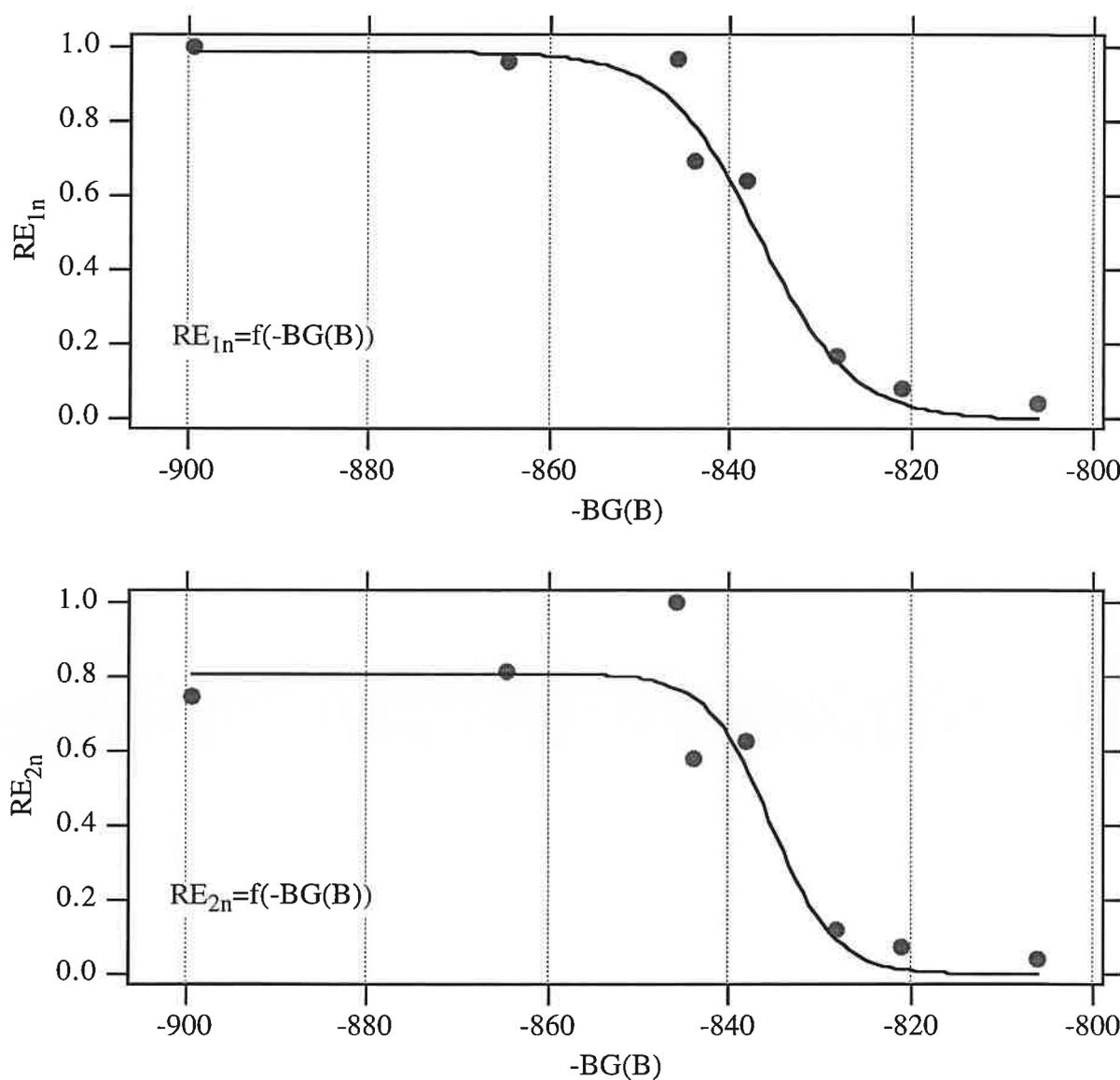


figure B-24: *corrélations $RE=f(-BG(B))$ pour la formaldimine*

Le tableau (B-28) rassemble ces coefficients, leurs erreurs statistiques, et les BG déterminées par les méthodes de détermination A et B.

coefficients, BG	corrélation $RE_{1n}=f(-BG(B))$	corrélation $RE_{2n}=f(-BG(B))$
a	0,99±0,05	0,81±0,08
b (mol.kJ ⁻¹)	0,19±0,04	0,28±0,14
c'' (kJ.mol ⁻¹)	835,6±1,5	834,1±2,8
χ	0,031	0,089
BG (méthode A)	830,3±2,6	830,5±4,6
BG (méthode B)	829,9±5,0	830,9±8,7

tableau B-28: coefficients *a*, *b*, *c''* et basicités en phase gazeuse déduits des corrélations $RE=f(-BG(B))$ pour la formaldimine

Les méthodes A et B conduisent par conséquent à des valeurs voisines, qui permettent d'obtenir une basicité en phase gazeuse de la formaldimine de 830 ± 4 kJ.mol⁻¹.

Affinité protonique de la formaldimine

Les points expérimentaux $RE=f(-AP(B))$ ($RE=RE_{1n}$ ou RE_{2n}) et les courbes obtenues au moyen de l'équation (64), sont présentés sur la figure (B-25). Les termes *a*, *b*, *c'''*, χ ainsi que les AP déterminées, sont rassemblés dans le tableau (B-29).

coefficients, AP	corrélation $RE_{1n}=f(-AP(B))$	corrélation $RE_{2n}=f(-AP(B))$
a	0,98±0,05	0,81±0,08
b (mol.kJ ⁻¹)	0,20±0,04	0,29±0,15
c''' (kJ.mol ⁻¹)	867,6±1,4	866,3±2,4
χ	0,028	0,086
$\overline{T\Delta S^\circ_I}$ (kJ.mol ⁻¹)		1,7±2,0
AP (méthode A)	864,3±4,4	864,6±6,2
AP (méthode B)	864,0±9,9	864,3±11,4

tableau B-29: coefficients *a*, *b*, *c'''* et affinités protoniques déduits des corrélations $RE=f(-AP(B))$ pour la formaldimine

Le terme $\overline{T\Delta S^\circ_1}$ est calculé pour une température de 300 K, par la relation (72):

$$\overline{T\Delta S^\circ_1} = T \times [\overline{\Delta S^\circ_{1/2}(B)} - \Delta S^\circ_{1/2}(\text{CH}_2=\text{NH})] \quad (\text{éq. 72})$$

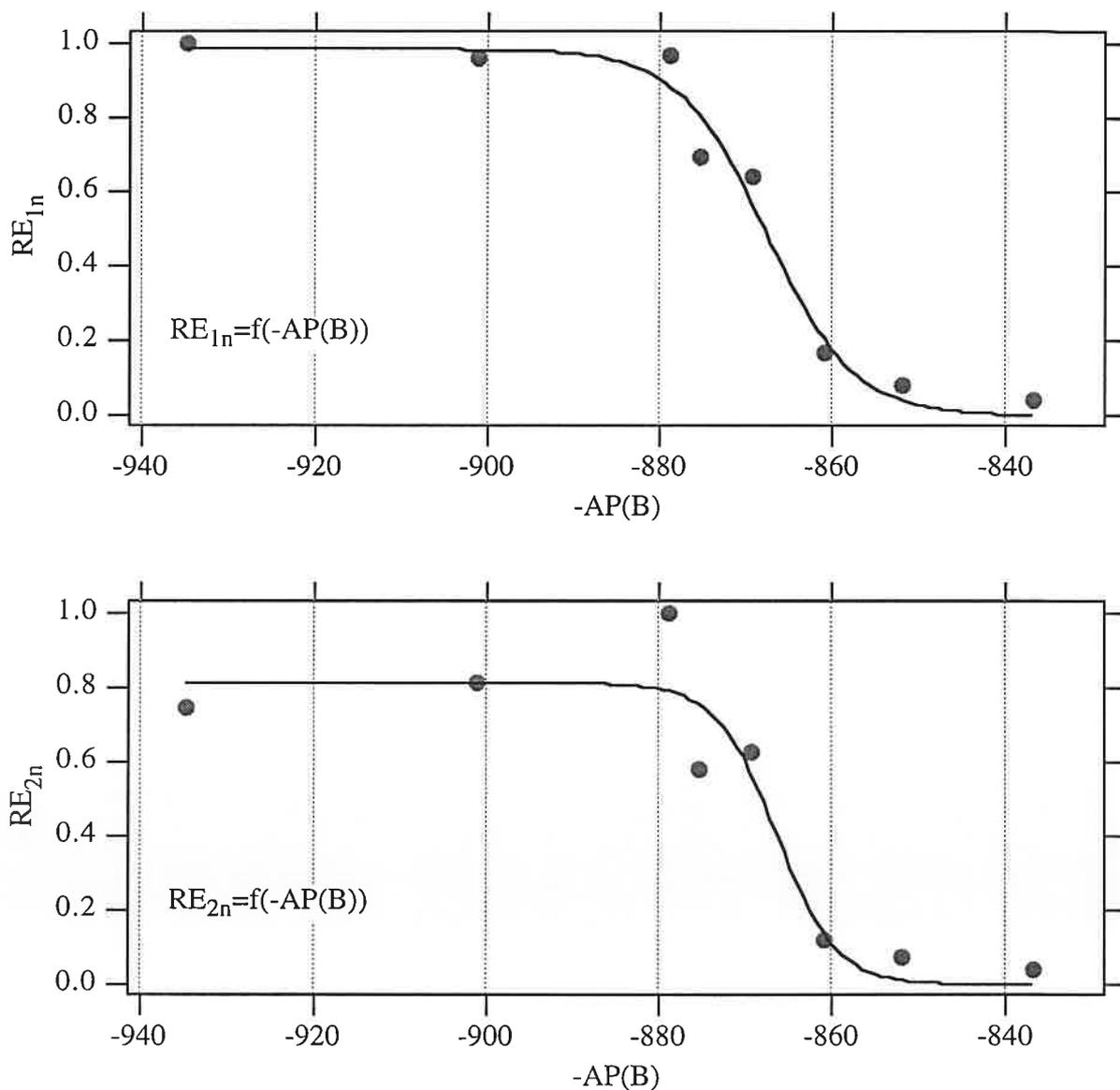


figure B-25: corrélations $RE=f(-AP(B))$ pour la formaldimine

Les quatre valeurs obtenues sont remarquablement proches les unes des autres et permettent de déduire une affinité protonique de $864 \pm 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour la formaldimine. Cette valeur est en excellent accord avec la valeur calculée au niveau G2 par González et col.⁽⁷⁴⁾ ($862,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$) mais par contre diffère de celle déterminée par Peerbom et col.⁽⁷⁰⁾ ($854 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$) au moyen de la méthode de "Bracketing". Ceci n'est pas surprenant car d'après la relation

(64), l'affinité protonique du composé M étudié ne correspond pas à une efficacité nulle (comme l'on supposé Peerbom et col.). D'ailleurs dans le cas particulier de la formaldimine, prendre la valeur à RE=0% aurait conduit à une sous-estimation d'environ 10 kJ.mol^{-1} de l'affinité protonique, et par conséquent à une valeur égale à celle déterminée par Peerbom et col.(70).

Enthalpie standard de formation de la formaldimine

Une valeur de 745 kJ.mol^{-1} pour $\Delta_f H^\circ_{300}([\text{CH}_2=\text{NH}_2^+])$, a été déduite de la mesure de son énergie d'apparition à partir de différentes amines, par impact électronique à énergie résolue(75). En utilisant cette valeur et $\Delta_f H^\circ_{300}([\text{H}^+])=1530 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (2), on peut déduire de l'affinité protonique déterminée, une enthalpie standard de formation de $79 \pm 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour la formaldimine. Cette valeur et les mesures antérieures, sont regroupées sur la figure (B-26).

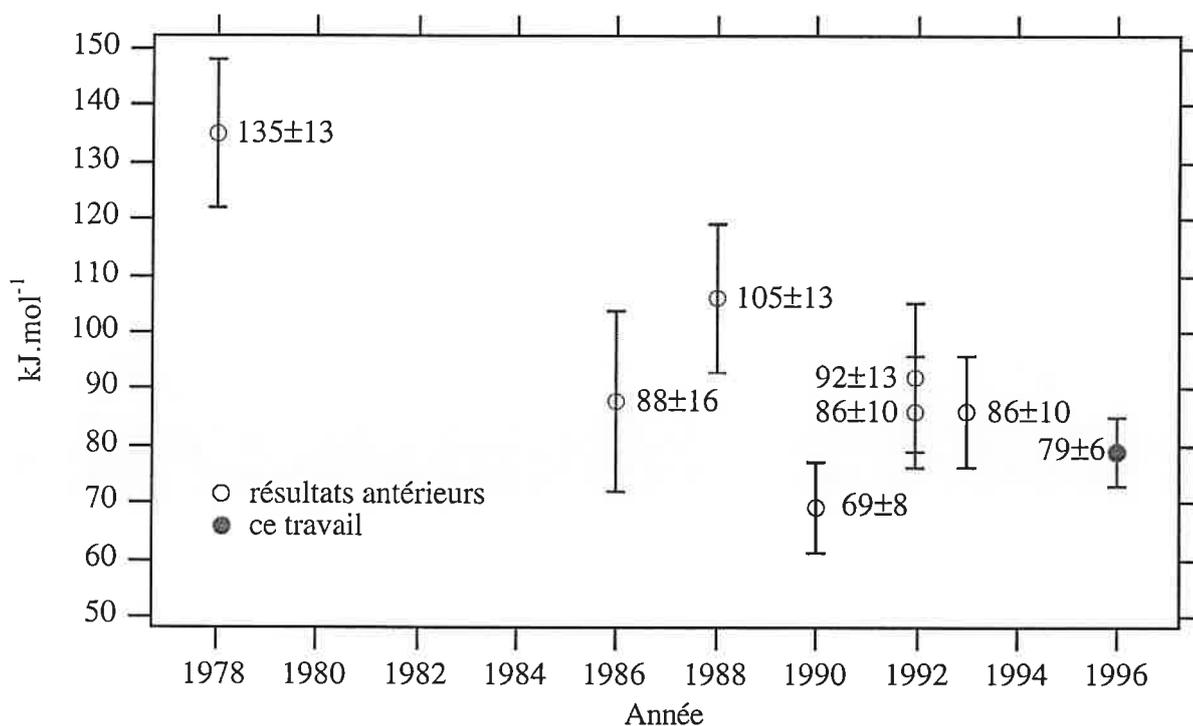


figure B-26: bilan des mesures de l'enthalpie standard de formation de la formaldimine

D'après cette figure, un consensus se dégage pour une enthalpie de formation comprise entre 70 et 90 kJ.mol^{-1} . La valeur déduite de nos expériences est ainsi proche de celle mesurée par Tarasenko et col.(68) ($88 \pm 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et des valeurs calculées (72,73) ($86 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$). La plus ancienne mesure apparaît par contre sérieusement surévaluée.

II-1,5 Bilan

Les valeurs déterminées pour la formaldimine sont les suivantes:

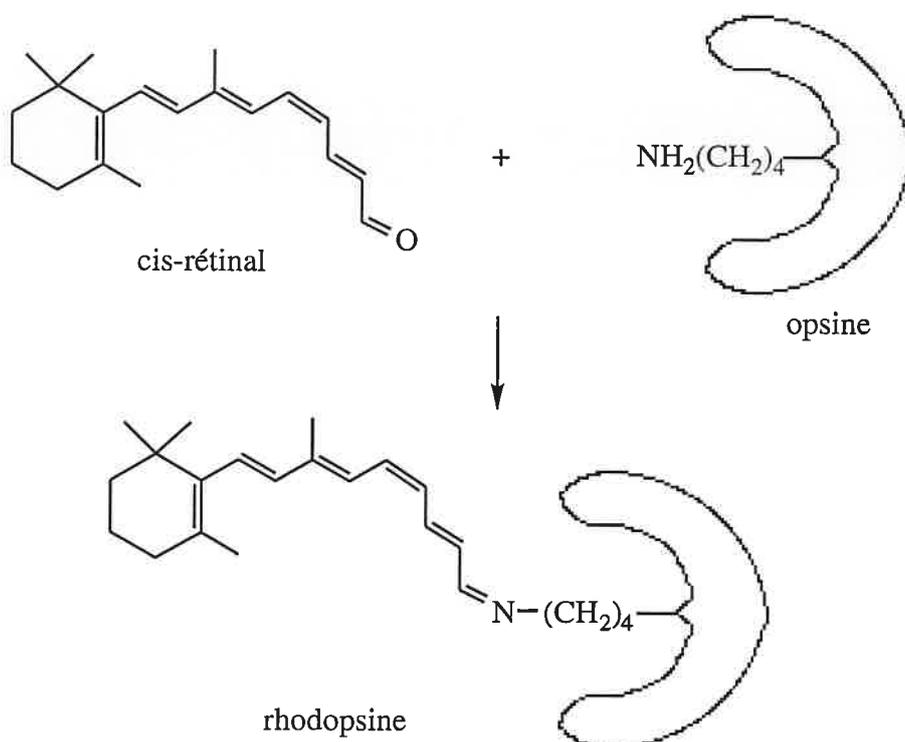
$$\text{BG}(\text{CH}_2=\text{NH}) = 830 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{AP}(\text{CH}_2=\text{NH}) = 864 \pm 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ_{300}(\text{CH}_2=\text{NH}) = 79 \pm 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

II-2 Basicité en phase gazeuse et affinité protonique de la propènimine

La seconde imine étudiée au cours de ce travail est l'imine conjuguée la plus simple: la propènimine. Le motif imine conjugué joue un rôle fondamental dans le processus de la vision. Il est en effet rencontré dans la rhodopsine,

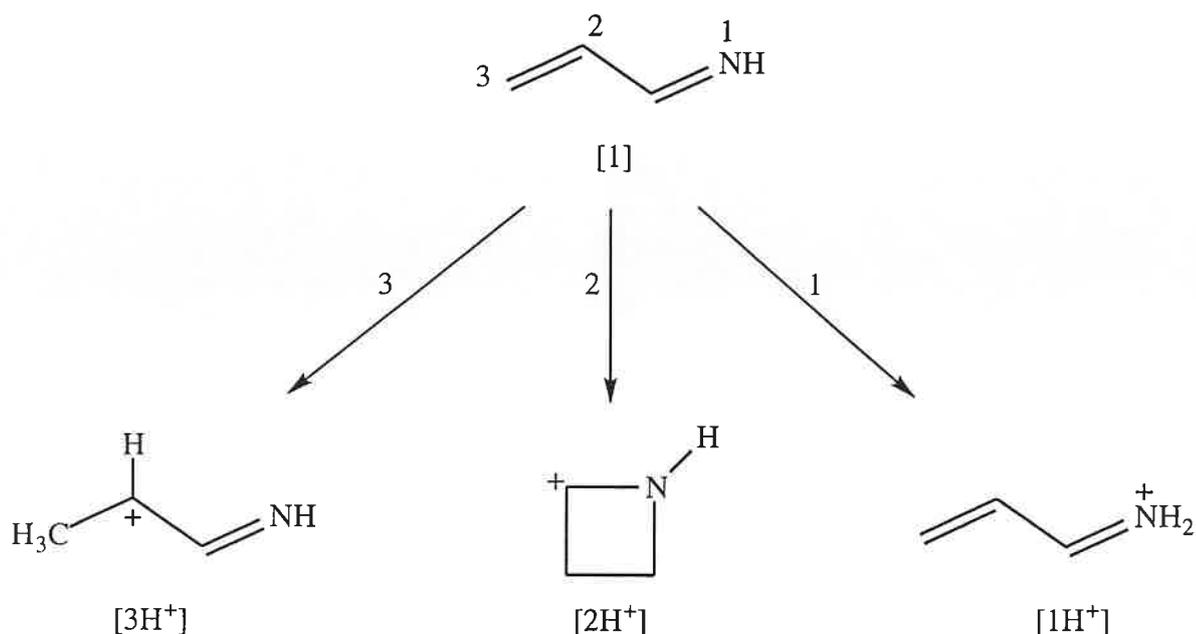


l'entité chimique photosensible de la rétine. La rhodopsine est formée par emboîtement du cis-rétinal dans le site actif d'une protéine, l'opsine. Lorsqu'un proton atteint la rhodopsine, le fragment cis-rétinal s'isomérisé en quelques secondes en l'isomère trans. Cette isomérisation provoque une énorme modification géométrique qui semble désorganiser l'ajustage précis du rétinol dans la cavité protéique. En quelques nanosecondes, la formation de nouveaux intermédiaires provoque des changements conformationnels et finalement l'hydrolyse du rétinol mal emboîté. Cette séquence de transformations est à l'origine de l'influx nerveux produit sous l'effet de la lumière.

La propènimine est un composé dont on ne connaît ni la basicité en phase gazeuse, ni l'affinité protonique, ni l'enthalpie standard de formation. Ces grandeurs pourraient être déterminées par notre méthode, à condition cependant que la forme protonée de cette molécule soit bien décrite.

II-2,1 Sites de protonation de la propènimine

La propènimine peut se protoner sur trois sites:



Les énergies relatives des différentes formes protonées de la propènimine, ont été évaluées par calcul *ab initio*, au niveau MP3/6-31G**//HF/3-21G⁽⁷⁶⁾. Il ressort de cette étude que l'ion $[1\text{H}^+]$ est le plus stable, suivi de l'ion $[2\text{H}^+]$ (+63 kJ.mol⁻¹), et enfin de l'ion $[3\text{H}^+]$ (+322 kJ.mol⁻¹). Ces résultats démontrent que la propènimine se protonne, sous contrôle

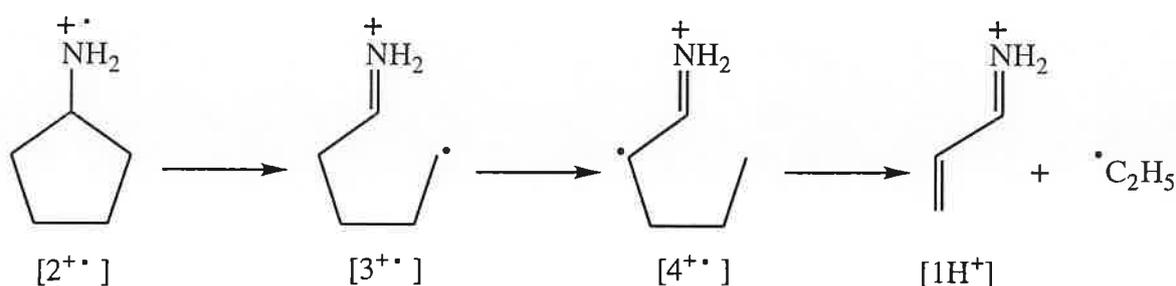
thermodynamique, sur l'azote, pour conduire à l'ion vinylimmonium $[1H^+]$. Dans ces conditions, le terme $\Delta S^\circ_{1/2}(M) = S^\circ([1H^+]) - S^\circ([1])$ est nul puisque les nombres de symétrie $\sigma_{[1]}$ et $\sigma_{[1H^+]}$ sont égaux à 1.

La structure la plus probable de la forme protonée de la propènimine est donc $[1H^+]$. Cependant, l'enthalpie standard de formation de l'ion $[1H^+]$ n'était pas connue. Ce travail a donc consisté dans un premier temps à déterminer cette grandeur, au moyen d'un spectromètre de masse à photoionisation. La valeur obtenue, combinée à l'affinité protonique de la propènimine, a permis finalement de proposer la première valeur expérimentale de l'enthalpie standard de formation de la propènimine. Ces résultats ont ensuite été comparés aux valeurs obtenues par calculs *ab initio*.

II-2,2 Enthalpie standard de formation du cation vinylimmonium $[1H^+]$

Les expériences de photoionisation ont été réalisées sur le dispositif CERISES (voir partie A-chapitre 2), en mode continu, la sélection des électrons de seuil se faisant alors uniquement par discrimination angulaire.

Les cycloalkylamines ionisées se dissocient de façon prédominante en éliminant un radical alkyle^(77,78). Le mécanisme de cette réaction implique une ouverture de cycle, suivie du transfert d'un atome d'hydrogène, puis de la rupture d'une liaison simple C-C. Ce processus permet la formation du cation $[1H^+]$, à partir de la cyclopentylamine ionisée.



Ainsi, la détermination de l'énergie d'apparition de l'ion $[1H^+]$ permet, en principe, d'obtenir son enthalpie de formation. Il faut cependant :

- tenir compte de l'énergie interne thermique moyenne $\langle E \rangle_T$ de la cyclopentylamine,
- s'assurer que ce processus correspond au seuil thermochimique et qu'il n'est pas accompagné d'un déplacement cinétique notable.

Ces deux points seront discutés plus loin.

L'énergie d'ionisation apparente à 300 K de la cyclopentylamine, $EI_{app.}([2])$, a été déterminée par extrapolation linéaire sur l'axe des abscisses, de la première portion croissante de la courbes des photoélectrons de seuil (figure B-27).

L'intensité des photoélectrons de seuil a été préférée à l'intensité des ions $[2^{+\cdot}]$, afin d'avoir une meilleure sensibilité de mesure. La valeur mesurée est de $8,70 \pm 0,05$ eV.

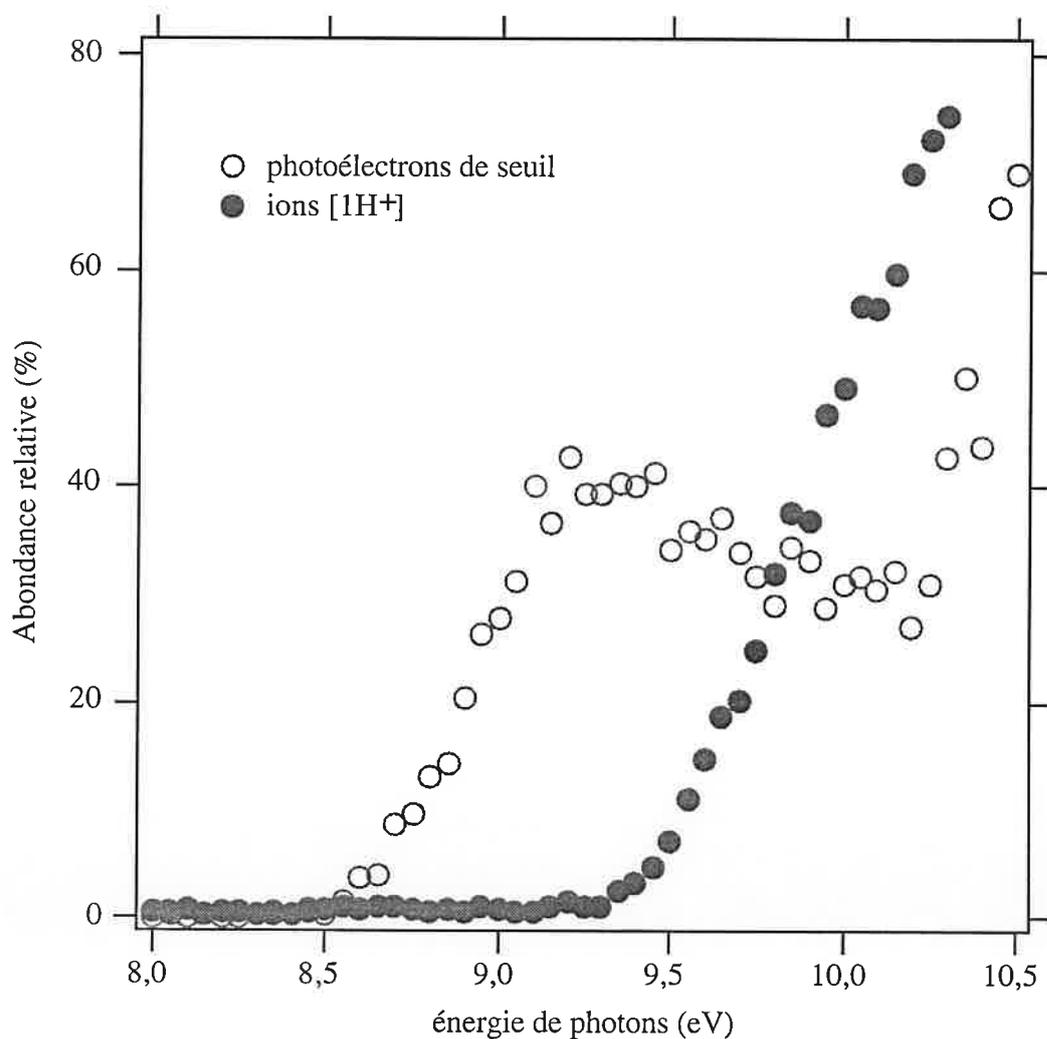
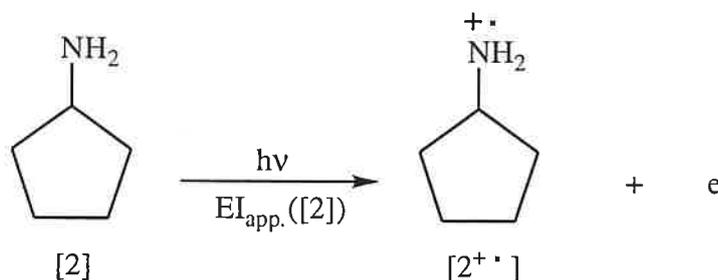
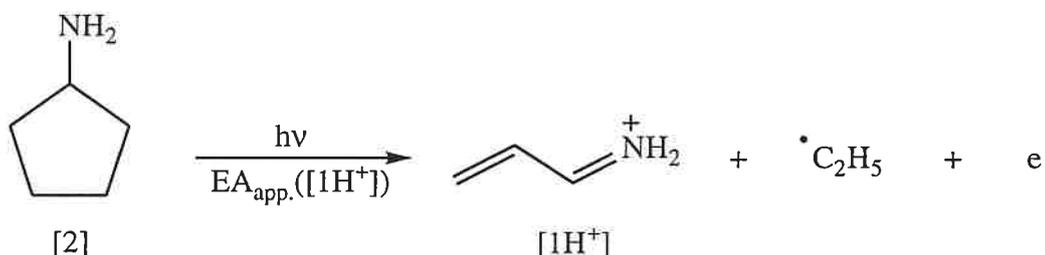


figure B-27: abondance des photoélectrons de seuil et des ions $[1H^+]$ en fonction de l'énergie des photons



L'énergie d'apparition de l'ion $[1H^+]$, a quant à elle été déterminée par extrapolation linéaire sur l'axe des abscisses, de la portion croissante de la courbe d'intensité des ions $[1H^+]$ en fonction de l'énergie des photons (figure B-27). La valeur apparente, mesurée à 300 K est de $9,42 \pm 0,05$ eV.



Correction en énergie thermique

Il a été établi⁽⁷⁹⁻⁸¹⁾ que les énergies de photoionisation de seuil à une température T , sont inférieures à celles à 0 K, d'une quantité qui correspond, si on suppose une loi d'efficacité de photoionisation linéaire, à l'énergie interne thermique moyenne $\langle E \rangle_T$ de la molécule précurseur (ici la cyclopentylamine). La correction en énergie thermique peut être réalisée en utilisant une distribution de Boltzmann de l'énergie interne, donnée par:

$$U(E) = C \times N(E) \times e^{(-E/k_B T)} \quad (\text{éq. 73})$$

, où C est un coefficient de normalisation, $N(E)$ est la densité d'états rotationnels et vibrationnels de la molécule et k_B est la constante de Boltzmann. Le terme $N(E)$ est évalué en utilisant l'algorithme de Stein-Rabinovitch⁽⁸²⁾, avec les fréquences de vibration de la cyclopentylamine, obtenues par calculs *ab initio* au niveau HF/6-31G* et corrigées par un facteur égal à 0,9⁽⁸³⁾. L'énergie interne thermique ainsi obtenue pour la cyclopentylamine est de 0,11 eV, si bien que les énergies de seuil à 0 K sont égales à:

$$EI_0([2]) = 8,81 \pm 0,05 \text{ eV}$$

$$EA_0([1H^+]) = 9,53 \pm 0,05 \text{ eV}$$

L'enthalpie standard de formation à 300 K du cation vinyliminium peut alors être déduite de $EA_0([1H^+])$, en utilisant la convention de l'électron stationnaire, et en supposant que les capacités calorifiques des espèces neutres et ionisées sont identiques.

$$EA_0([1H^+]) = \Delta_f H^\circ_{300}([1H^+]) + \Delta_f H^\circ_{300}(C_2H_5) - \Delta_f H^\circ_{300}([2]) \quad (\text{éq. 74})$$

En utilisant $\Delta_f H^\circ_{300}([2]) = -55 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ⁽⁸⁴⁾ et $\Delta_f H^\circ_{300}(\text{C}_2\text{H}_5) = 118 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ⁽²⁾, on déduit ainsi $\Delta_f H^\circ_{300}([1\text{H}^+]) = 747 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Enfin, on peut également déduire l'enthalpie standard de formation de l'ion $[2^{+\cdot}]$ à l'aide de l'expression suivante:

$$EI_0([2]) = \Delta_f H^\circ_{300}([2^{+\cdot}]) - \Delta_f H^\circ_{300}([2]) \quad (\text{éq. 75})$$

La valeur obtenue est de $791 \pm 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Seuil thermochimique

Afin de pouvoir utiliser les équations (74) et (75), il faut préalablement s'assurer que le processus $[2] \rightarrow [2^{+\cdot}] \rightarrow [1\text{H}^+] + \cdot\text{C}_2\text{H}_5$ correspond au seuil thermochimique, et qu'il n'est pas accompagné d'un déplacement cinétique notable.

La dissociation de l'ion moléculaire $[2^{+\cdot}]$, décrite comme un processus multi-étapes (figure B-28), implique deux ions intermédiaires $[3^{+\cdot}]$ et $[4^{+\cdot}]$.

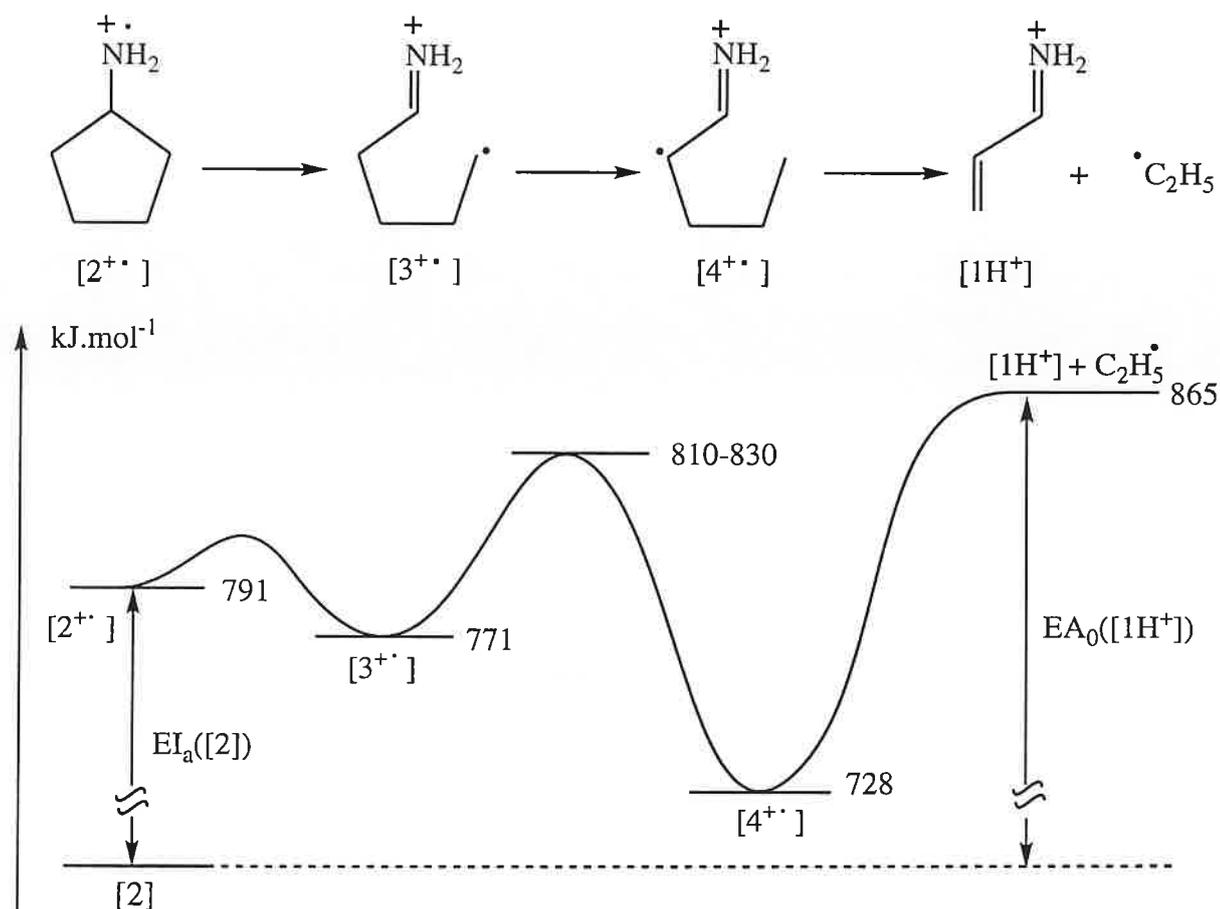


figure B-28: profil énergétique du processus $[2^{+\cdot}] \rightarrow [1\text{H}^+] + \cdot\text{C}_2\text{H}_5$

Les enthalpies de formation de ces ions peuvent être estimées à l'aide de la méthode d'incrémentation de Benson⁽⁸⁵⁾.

$$\Delta_f H^\circ_{300}([3^{+\cdot}]) = \Delta_f H^\circ_{300}([\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHNH}_2^+]) + \Delta H^\circ_{\text{B300}}$$

$$\Delta_f H^\circ_{300}([4^{+\cdot}]) = \Delta_f H^\circ_{300}([\text{CH}_3\text{-CH=CH-NH}_2^+]) + 2\Delta H^\circ_{\text{B300}}$$

$$\text{avec : } \Delta H^\circ_{\text{B300}} = \text{incrément C-(H)}_2\text{(C)}_2 = -21 \text{ kJ.mol}^{-1}\text{(85)}$$

L'enthalpie de formation de l'ion distonique $[\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHNH}_2^+]$ (un ion distonique étant un ion tel que la charge et le radical ne sont pas localisés sur le même atome), a été estimée égale à 792 kJ.mol^{-1} ⁽⁸⁶⁾, si bien que $\Delta_f H^\circ_{300}([3^{+\cdot}]) = 771 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

L'enthalpie de formation de $[\text{CH}_3\text{-CH=CH-NH}_2^+]$ peut être estimée à partir de $\Delta_f H^\circ_{300}([\text{CH}_2=\text{CH-NH}_2^+]) = 838 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ⁽⁸⁶⁾, laquelle, corrigée par substitution isodesmique⁽⁸⁷⁾ conduit à $\Delta_f H^\circ_{300}([\text{CH}_3\text{-CH=CH-NH}_2^+]) = 770 \text{ kJ.mol}^{-1}$. On en déduit alors $\Delta_f H^\circ_{300}([4^{+\cdot}]) = 728 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Par conséquent, les intermédiaires $[3^{+\cdot}]$ et $[4^{+\cdot}]$ sont plus bas en énergie que l'ion moléculaire de la cyclopentylamine, et que les fragments.

Les étapes d'isomérisation $[2^{+\cdot}] \rightarrow [3^{+\cdot}] \rightarrow [4^{+\cdot}]$ ne sont théoriquement pas associées à de larges barrières d'activation. La première étape est une simple élongation de liaison, et la seconde est une migration 1,4 d'un atome d'hydrogène, dont on sait que la barrière d'activation n'excède pas $40\text{-}60 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ⁽⁸⁸⁾. Enfin, l'étape $[4^{+\cdot}] \rightarrow [1\text{H}^+] + \cdot\text{C}_2\text{H}_5$ correspond également à une simple élongation de liaison et ne doit pas non plus être associée à une haute barrière d'activation retour. Une preuve indirecte est fournie par l'observation d'un pic métastable fin ($T_{0,5} = 11 \text{ meV}$) pour la fragmentation $[2^{+\cdot}] \rightarrow [1\text{H}^+] + \cdot\text{C}_2\text{H}_5$.

En conclusion, la fragmentation s'effectue probablement à son seuil thermochimique, et l'énergie d'apparition de l'ion $[1\text{H}^+]$ peut être utilisée afin de déduire l'enthalpie standard de formation de l'ion $[1\text{H}^+]$.

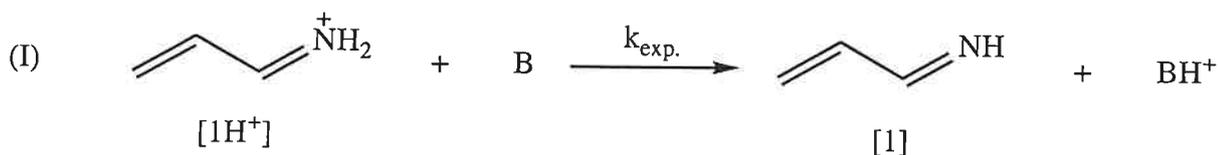
Déplacement cinétique

Dans les conditions expérimentales utilisées, le temps passé par les ions parents $[2^{+\cdot}]$ entre la zone d'ionisation et le détecteur est égal à 450 ± 100 microsecondes. Il a été démontré que dans le domaine de la milliseconde, on mesure de vrais seuils thermochimiques, y compris dans le cas de processus de dissociation impliquant des espèces contenant plus de cinquante modes de vibration et ayant une énergie d'activation aussi élevée que 3 eV ⁽⁸⁹⁾. Dans notre cas, l'énergie d'activation associée à la dissociation $[4^{+\cdot}] \rightarrow [1\text{H}^+] + \cdot\text{C}_2\text{H}_5$ est de l'ordre $1,4 \text{ eV}$ (137 kJ.mol^{-1}). On peut donc raisonnablement exclure la participation d'un déplacement cinétique au cours de la mesure de l'énergie d'apparition de l'ion $[1\text{H}^+]$.

II-2,3 Basicité en phase gazeuse et affinité protonique de la propènimine

Expériences réalisées

La BG et l'AP de la propènimine ont été déterminées à l'aide de la méthode thermocinétique, en réalisant une série de réactions de déprotonation de l'ion $[1H^+]$:



Les ions $[1H^+]$ sont formés dans la source externe du spectromètre de masse RCI-TF, par ionisation dissociative de la cyclopentylamine (énergie des électrons ionisants: 30 eV). Le protocole expérimental est ensuite analogue à celui déjà présenté pour les cétènes et la formaldimine. Les données physico-chimiques des onze bases de référence utilisées, ainsi que les conditions de thermalisation, sont rassemblées dans le tableau (B-30). Les constantes de vitesse expérimentales et théoriques des réactions de déprotonation effectuées, sont regroupées dans le tableau (B-31).

base B	AP(B)	BG(B)	$\Delta S^\circ_{1/2}(B)$	$\alpha(B)$	$\mu_D(B)$	P(B)	P_{tot}	D4
acétate d'éthyle	828,9	800,6	14,6	8,62	1,78	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	2
diisopropyléther	861 ± 1	828,3	(0)	12,37	1,13	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	2
méthylvinyléther	867,8	835,1	(0)	6,64	0,96	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	2
hexa-2,5-dione	891,6	849,5	-31,3	11,94	0,02	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	2
méthylamine	901,2	864,7	-12,6	3,98	1,30	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	2
allylamine	902,7	870,0	(0)	7,46	0,90	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$	2
éthylamine	908,4	875,7	(0)	5,82	1,11	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	2
n-propylamine	911,4	878,7	(0)	7,70	1,35	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	2
pyridine	923,7	891,0	(0)	9,25	2,20	$6,9 \cdot 10^{-8}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$	2
diméthylamine	930,9	896,3	-6,3	7,21	1,01	$2 \cdot 10^{-8}$	$5,5 \cdot 10^{-7}$	2
pyrrolidine	942,4	908,0	(-6)	8,77	1,56	$7,2 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-7}$	2

tableau B-30: données physico-chimiques des bases de référence et conditions de thermalisation utilisées lors des réactions de déprotonation de l'ion $[CH_2=CH-CH=NH_2^+]$

base B	$k_{\text{exp.}}$	k_{ADO}	$k_{\text{traj.}}(T)$	RE_1	RE_{1n}	RE_2	RE_{2n}
acétate d'éthyle	0,03	16,74	13,01	0,002	0,002	0,002	0,001
diisopropyléther	0,21	15,58	14,33	0,013	0,012	0,015	0,010
méthylvinyléther	0,01	13,38	11,93	0,001	0,001	0,001	0,001
hexa-2,5-dione	0,15	13,19	13,22	0,012	0,011	0,012	0,008
méthylamine	0,03	15,40	11,69	0,002	0,002	0,002	0,001
allylamine	0,39	13,76	12,60	0,029	0,027	0,031	0,021
éthylamine	3,65	14,35	12,14	0,255	0,237	0,301	0,207
n-propylamine	7,70	15,71	13,08	0,490	0,461	0,588	0,404
pyridine	20,57	19,35	14,15	1,063	1	1,454	1
diméthylamine	15,19	14,94	13,30	1,017	0,957	1,142	0,785
pyrrolidine	17,54	16,59	13,49	1,057	0,994	1,300	0,894

tableau B-31: données cinétiques associées aux réactions de déprotonation de l'ion $[CH_2=CH-CH=NH_2^+]$

Basicité en phase gazeuse de la propènimine

La figure (B-29) présente les points expérimentaux $RE=f(-BG(B))$, ainsi que les courbes obtenues au moyen de l'équation (54). Les résultats déduits de ces corrélations sont donnés dans le tableau (B-32).

coefficients, BG	corrélacion $RE_{1n}=f(-BG(B))$	corrélacion $RE_{2n}=f(-BG(B))$
a	0,99±0,01	0,89±0,03
b (mol.kJ ⁻¹)	0,37±0,03	0,41±0,14
c'' (kJ.mol ⁻¹)	879,0±0,2	879,0±0,7
χ	0,002	0,025
BG (méthode A)	876,3±0,4	876,5±1,6
BG (méthode B)	875,9±2,8	876,9±5,7

tableau B-32: coefficients *a*, *b*, *c''* et basicités en phase gazeuse déduits des corrélations $RE=f(-BG(B))$ pour la propènimine

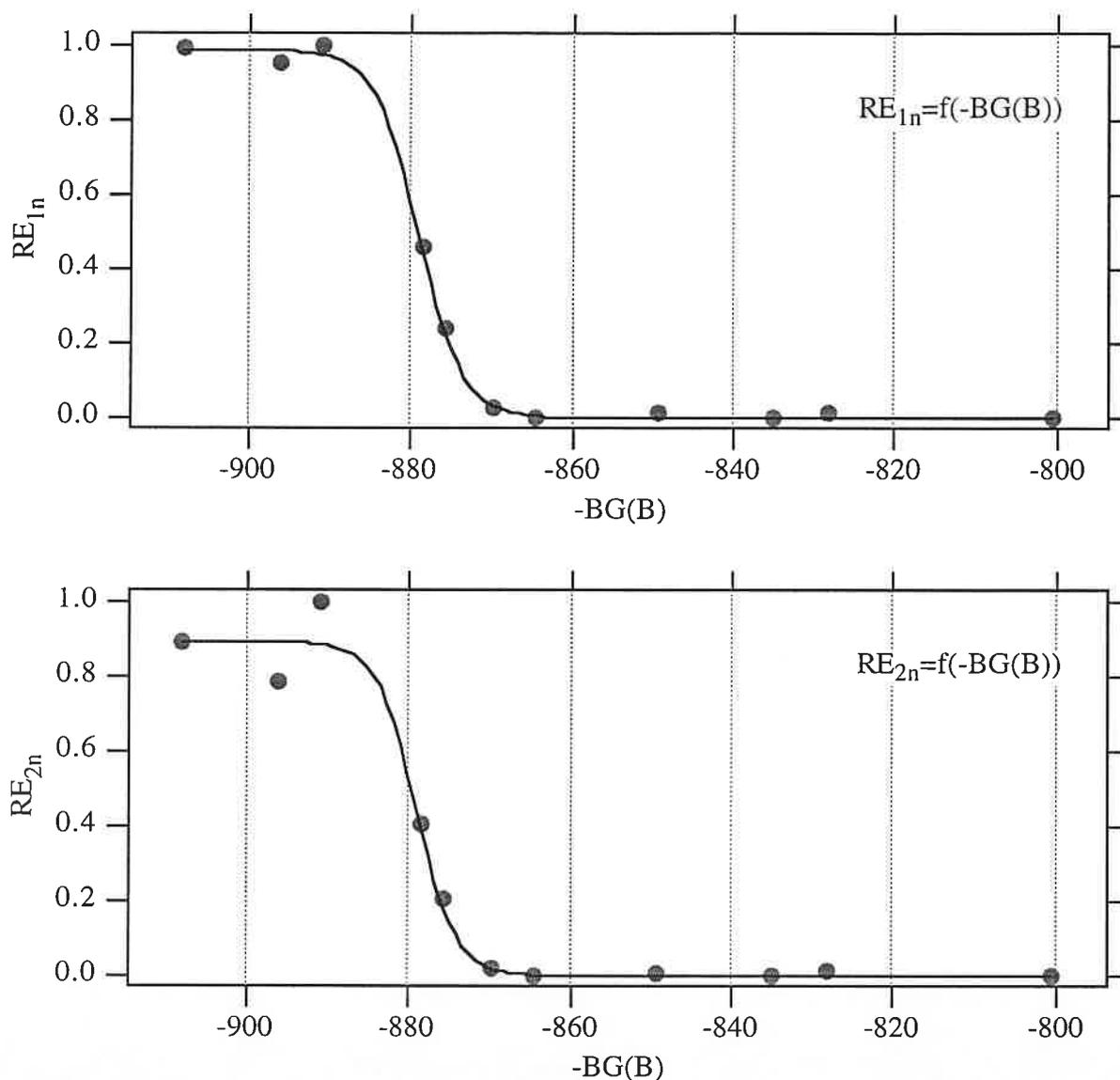


figure B-29: corrélations $RE=f(-BG(B))$ pour la propènimine

Les quatre valeurs de BG obtenues sont quasiment identiques (écart maximal de $1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et conduisent à une basicité en phase gazeuse de la propènimine de $876 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Affinité protonique de la propènimine

La figure (B-30) présente les points expérimentaux $RE=f(-AP(B))$ et les courbes obtenues au moyen de l'équation (64), après ajustage des coefficients **a**, **b** et **c'''**. Ceux-ci sont regroupés dans le tableau (B-33), avec le terme χ et les AP déterminées.

coefficients, AP	corrélation $RE_{1n}=f(-AP(B))$	corrélation $RE_{2n}=f(-AP(B))$
a	$0,99\pm 0,01$	$0,89\pm 0,03$
b (mol.kJ ⁻¹)	$0,38\pm 0,03$	$0,40\pm 0,13$
c''' (kJ.mol ⁻¹)	$911,7\pm 0,2$	$911,7\pm 0,7$
χ	0,002	0,026
$\overline{T\Delta S^\circ_I}$ (kJ.mol ⁻¹)		$-1,1\pm 3,2$
AP (méthode A)	$908,0\pm 3,6$	$908,1\pm 4,7$
AP (méthode B)	$908,1\pm 9,1$	$907,8\pm 9,9$

tableau B-33: coefficients *a*, *b*, *c'''* et affinités protoniques déduits des corrélations $RE=f(-AP(B))$ pour la propènimine

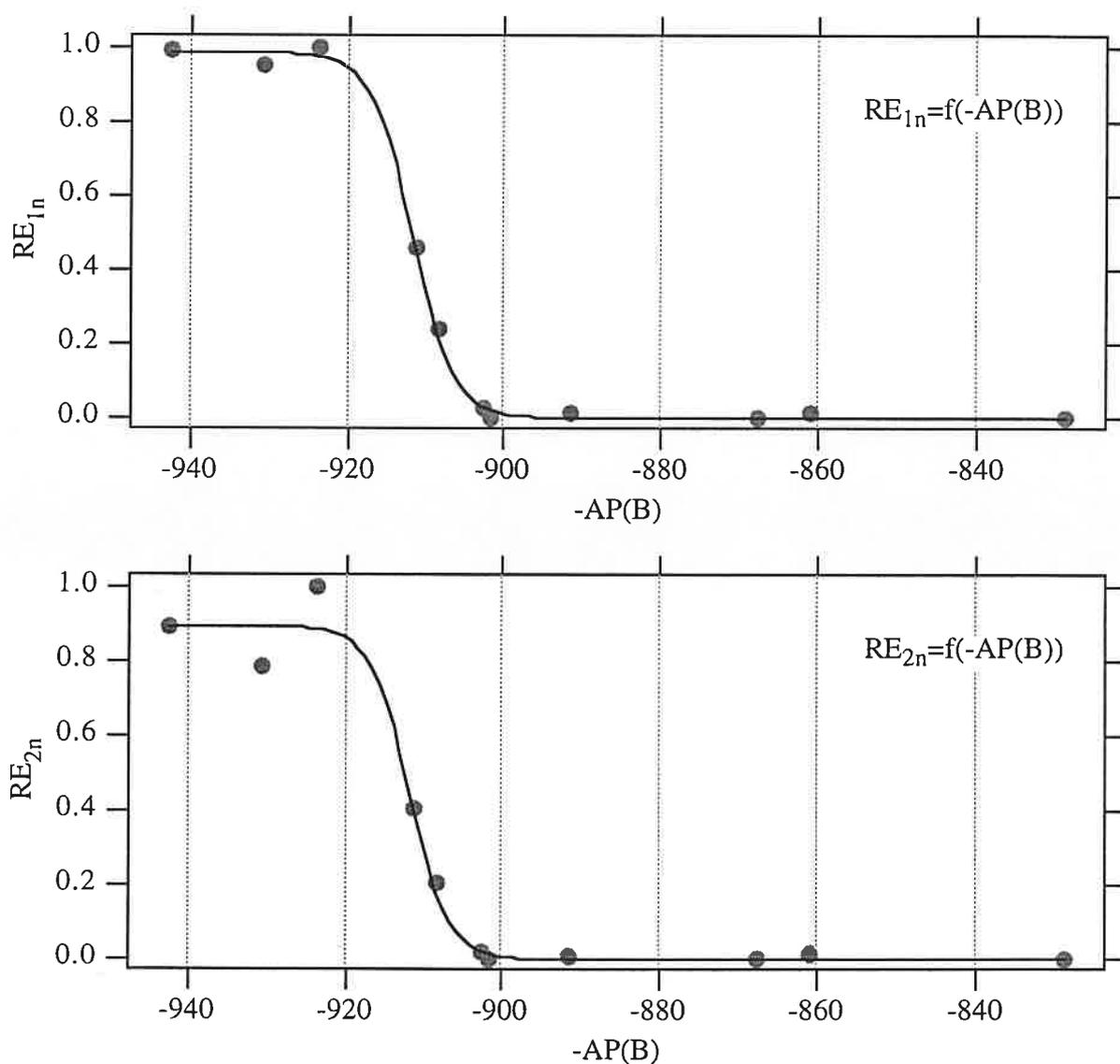


figure B-30: corrélations $RE=f(-AP(B))$ pour la propènimine

Le terme $\overline{T\Delta S^\circ_I}$ est calculé pour une température de 300 K, par la relation (73):

$$\overline{T\Delta S^\circ_I} = T \times [\overline{\Delta S^\circ_{1/2}(B)} - \Delta S^\circ_{1/2}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{NH})] \quad (\text{éq. 73})$$

L'incertitude associée aux affinités protoniques est sensiblement supérieure à l'incertitude associée aux basicités en phase gazeuse. Ceci est dû à une dispersion importante des termes $\Delta S^\circ_{1/2}(B)$ (compris entre -31 et +15 J.mol⁻¹.K⁻¹).

A la vue de ces résultats, on peut conclure à une affinité protonique de la propènimine égale à 908±5 kJ.mol⁻¹. Cette valeur est en excellent accord avec la valeur de 909 kJ.mol⁻¹, déduite de la BG déterminée, au moyen de l'équation (44) (voir page 116).

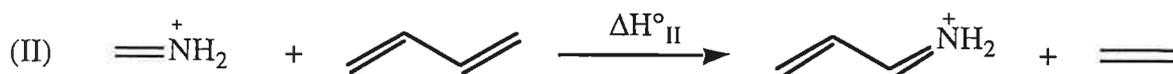
II-2,4 Enthalpie standard de formation de la propènimine

A notre connaissance, l'enthalpie standard de formation de la propènimine n'était pas connue. Or, l'affinité protonique déterminée (908±5 kJ.mol⁻¹), peut être utilisée en combinaison avec l'enthalpie de formation du cation [1H⁺] (747±10 kJ.mol⁻¹), et $\Delta_f H^\circ_{300}([H^+]) = 1530 \text{ kJ.mol}^{-1}$. On obtient alors $\Delta_f H^\circ_{300}([1]) = 125 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

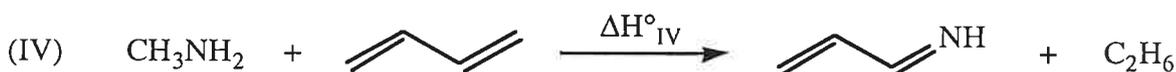
II-2,5 Calculs *ab initio*

Afin de compléter l'étude expérimentale, les enthalpies de formation de la propènimine et de sa forme protonée, ont été estimées par calculs *ab initio*. Pour cela, nous avons choisi des réactions chimiques formelles, pour lesquelles seule l'enthalpie standard de formation à déterminer est inconnue. Ces réactions sont:

- pour l'ion [CH₂=CH-CH=NH₂⁺]:



- pour la propènimine:

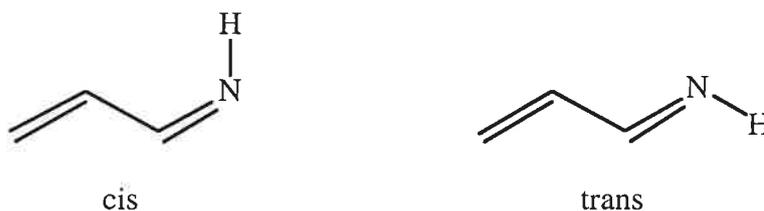


Les calculs *ab initio* ont été réalisés au moyen du programme GAUSSIAN 92⁽⁹⁰⁾. Les géométries des différentes structures ont dans un premier temps été optimisées au niveau HF/6-31G*. Les fréquences vibrationnelles harmoniques ont été calculées à ce niveau, puis multipliées par un facteur correctif égal à 0,9⁽⁸³⁾, afin d'estimer les énergies de vibration au point zéro (ZPVE). Des géométries améliorées ont ensuite été obtenues au niveau MP2/6-31G*. Enfin, les énergies relatives des différentes structures ont été affinées au niveau MP2/6-311++G**//MP2/6-31G*. Ce niveau de calcul conduit normalement à des enthalpies de formation précises à ± 10 kJ.mol⁻¹^(91,92). Les énergies totales (en Hartree) des différentes structures, leurs enthalpies de formation expérimentales⁽²⁾ (en kJ.mol⁻¹), et les énergies ZPVE (en kJ.mol⁻¹) sont données dans le tableau (B-34).

composé	HF/6-31G*	MP2/6-31G*	MP2/6-311+G** //MP2/6-31G*	MP2/6-311++G** //MP2/6-31G*	ZPVE	$\Delta_f H^\circ_{300}$
CH ₂ =CH ₂	-78,031718	-78,294286	-78,383676	-78,383926	129	52
[CH ₂ =NH ₂] ⁺	-94,383176	-94,667588	-94,760517	-94,760735	138	745
CH ₂ =CH-CH=CH ₂	-154,919654	-155,441712	-155,601813	-155,602077	216	110
[1H ⁺]	-171,296908	-171,837854	-171,999625	-172,000071	224	—
CH ₂ =NH	-94,028462	-94,323078	-94,418401	-94,418587	102	79 \pm 6*
CH ₃ NH ₂	-95,209829	-95,514439	-95,631615	-95,631882	163	-23
CH ₂ =CH-CH=NH	-170,920524	-171,474035	-171,639740	-171,640105	189	—
C ₂ H ₆	-79,228755	-79,503969	-79,609267	-79,609495	188	-84

tableau B-34: énergies totales, énergie ZPVE et enthalpie de formation des espèces impliquées dans les réactions (II), (III) et (IV) (*: ce travail)

Dès le niveau HF/6-31G*, il s'avère que la conformation trans de la propènimine est plus stable que la conformation cis. Seule la conformation trans a par la suite été considérée.



Enthalpie de formation du cation [1H⁺]

Les énergies calculées $\Delta E_{II} + \Delta ZPVE_{II}$ associées à la réaction isodesmique (II) (voir la définition page 160), et l'enthalpie de formation $\Delta_f H^\circ_{300II}([CH_2=CH-CH=NH_2^+])$ qui en découle, sont regroupées dans le tableau (B-35).

niveau de calcul	$\Delta E_{II} + \Delta ZPVE_{II}$	$\Delta_f H^\circ_{300II}([CH_2=CH-CH=NH_2^+])$
HF/6-31G*//HF/6-31G*	-68,2	735
MP2/6-31G*//MP2/6-31G*	-61,0	742
MP2/6-311+G**//MP2/6-31G*	-56,1	747
MP2/6-311++G**//MP2/6-31G*	-56,6	746

tableau B-35: *énergies associées à la réaction isodesmique (II)*

Le terme $\Delta E_{II} + \Delta ZPVE_{II}$ conduit en principe à une enthalpie de la réaction (II) à 0 K. Cependant, pour les réactions isodesmiques, la différence des capacités calorifiques des réactifs et des produits est en principe négligeable. On peut par conséquent considérer que $\Delta E_{II} + \Delta ZPVE_{II}$ représente une bonne approximation de la variation d'enthalpie ΔH°_{II} . En combinant $\Delta E_{II} + \Delta ZPVE_{II}$ aux enthalpies de formation à 300 K, du 1,3-butadiène, de l'éthène et de $[CH_2=NH_2^+]$ (tableau B-34), on obtient $\Delta_f H^\circ_{300}([CH_2=CH-CH=NH_2^+]) = 746 \pm 10$ kJ.mol⁻¹, ce qui est en excellent accord avec la valeur expérimentale. Il est intéressant de constater, que le terme $\Delta E_{II} + \Delta ZPVE_{II}$ n'est pas beaucoup affecté par l'introduction de fonctions de polarisation, ou d'effets de corrélations électroniques (tableau B-35). Ceci suggère une faible erreur sur l'enthalpie de formation estimée.

Enthalpie standard de formation de la propènimine

Les énergies calculées pour les réactions (III) et (IV), respectivement $\Delta E_{III} + \Delta ZPVE_{III}$ et $\Delta E_{IV} + \Delta ZPVE_{IV}$, et les enthalpies de formation de la propènimine qui en découlent, sont rassemblées dans le tableau (B-36). Les valeurs sont exprimées en kJ.mol⁻¹.

niveau de calcul	$\Delta E_{\text{III}} + \Delta ZPE_{\text{III}}$	$\Delta E_{\text{IV}} + \Delta ZPE_{\text{IV}}$	$\Delta_f H^\circ_{300\text{III}}([1])$	$\Delta_f H^\circ_{300\text{IV}}([1])$
HF/6-31G**//HF/6-31G*	-10,8	-54,0	126	117
MP2/6-31G**//MP2/6-31G*	-9,3	-59,4	128	112
MP2/6-311+G**//MP2/6-31G*	-8,4	-42,9	129	128
MP2/6-311++G**//MP2/6-31G*	-8,8	-43,1	128	128

tableau B-36: énergies associées aux réactions (III) et (IV)

Pour la réaction (IV), l'introduction de fonctions de polarisation et d'effets de corrélation électronique, est nécessaire, et les calculs convergent finalement vers $\Delta_f H^\circ_{300}([1]) = 128 \pm 10$ kJ.mol⁻¹.

Le terme $\Delta E_{\text{III}} + \Delta ZPVE_{\text{III}}$ varie peu avec le niveau de calcul. La réaction isodesmique (III) permet d'estimer $\Delta_f H^\circ_{300}([1])$ à 128 ± 16 kJ.mol⁻¹, lorsque l'enthalpie standard de formation que nous avons déterminée pour la formaldimine (79 ± 6 kJ.mol⁻¹), est utilisée. La comparaison des résultats obtenus pour les réactions (III) et (IV):

- suggère par conséquent que l'enthalpie de formation calculée, de la propènimine, est de 128 ± 10 kJ.mol⁻¹, ce qui est en excellent accord avec la valeur expérimentale déduite de l'affinité protonique (125 ± 15 kJ.mol⁻¹),
- et confirme que l'enthalpie standard de formation de la formaldimine est de l'ordre de 80 kJ.mol⁻¹.

II-2,6 Bilan

Les enthalpies standard de formation de la propènimine et de sa forme protonée, ont été obtenues pour la première fois, en combinant des expériences de photoionisation, et des réactions de transfert de proton réalisées sur un spectromètre de masse RCI-TF. les valeurs expérimentales déterminées sont résumées ci-dessous:

$$\text{BG}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{NH})= 876\pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{AP}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{NH})= 908\pm 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

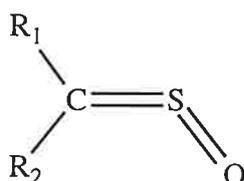
$$\Delta_f H^\circ_{300}([\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{NH}_2^+])= 747\pm 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ_{300}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{NH})= 125\pm 15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Les enthalpies de formation expérimentales sont reproduites de façon satisfaisante par les calculs *ab initio*, au niveau MP2/6-311++G**//MP2/6-31G*.

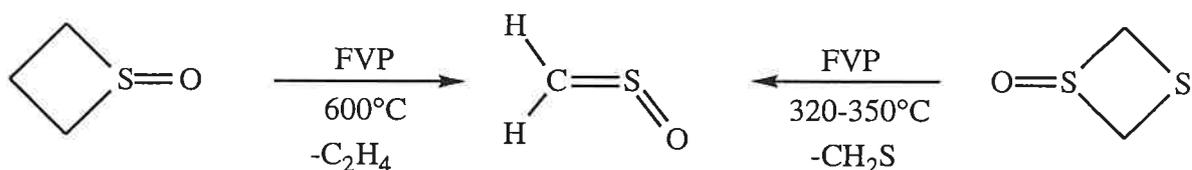
III- Etude de la basicité de la sulfine

Les sulfines sont des composés de formule générale:



Beaucoup de sulfines ont été préparées, et la plupart d'entre elles sont des espèces stables⁽⁹³⁾, qui peuvent être présentes à l'état naturel. Par exemple, le Z-thiopropional-S-oxyde (ou éthylsulfine, $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{Et}$), est l'agent lachrymatoire des oignons. Il fallut cependant attendre 1976 pour que la molécule la plus élémentaire de cette famille chimique, le thioformaldéhyde-S-oxyde, ou sulfine ($\text{CH}_2=\text{S}=\text{O}$), soit préparée en phase gazeuse, par pyrolyse flash sous vide

(FVP), du thiéthane-S-oxyde ou du 1,3-dithiétane-S-oxyde⁽⁹⁴⁾,

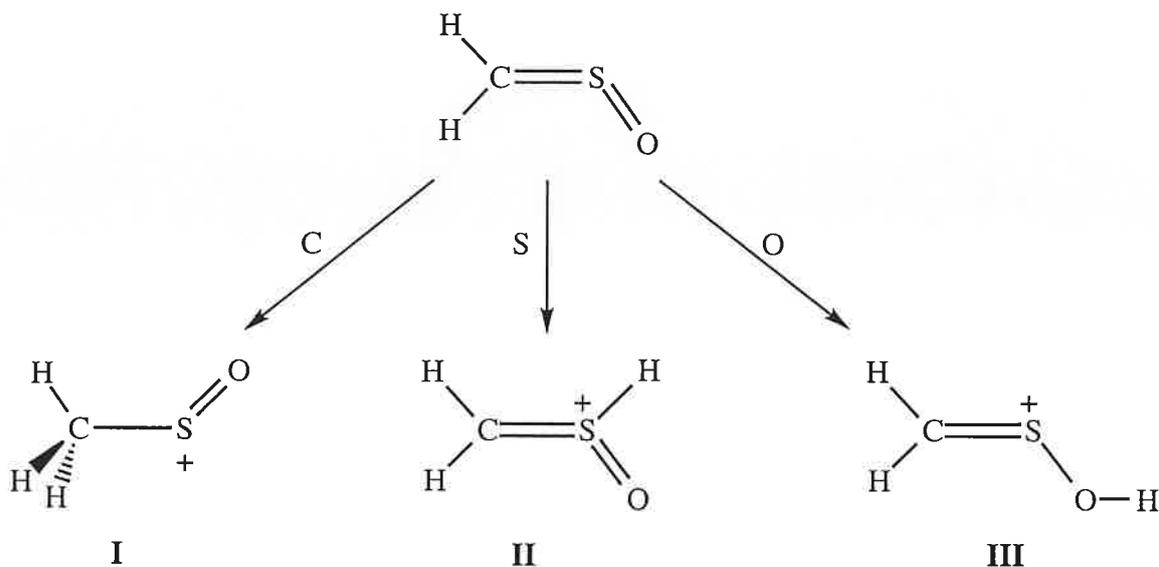


et caractérisée par ses spectres micro-onde⁽⁹⁴⁾ et photoélectrons⁽⁹⁵⁾.

La sulfine a une géométrie plane mais coudée, avec un angle CSO de 114,7°, et un moment dipolaire de 2,994 Debye. Ce composé a une courte durée de vie ($t_{1/2}$ =30-60 minutes), si bien que la plupart de ses propriétés physico-chimiques, dont l'enthalpie standard de formation, sont inconnues. Il en va de même pour sa basicité intrinsèque, c'est à dire sa basicité en phase gazeuse et son affinité protonique. Ces trois grandeurs pourraient cependant être déterminées par la méthode thermocinétique, à condition cependant que la forme protonée de la sulfine soit parfaitement caractérisée.

III-1 Sites de protonation de la sulfine

La sulfine présente trois sites de protonation: le carbone, le soufre et l'oxygène.



Les énergies relatives des structures I, II et III, obtenues par calculs *ab initio*, sont regroupées dans le tableau (B-37).

référence	niveau de calcul	I	II	III
96	MP2/6-31G*//MP2/6-31G*	+83	+217	0
97	MR-SDCI//CASSCF/DZPP + f(s)	+99	—	0
ce travail	G2	+94	+196	0

tableau B-37: énergies relatives des différentes formes protonées de la sulfine

Ces calculs montrent que la sulfine, sous contrôle thermodynamique, se protonera sur l'oxygène, pour conduire à la structure **III**. En conséquence, la détermination de la basicité de la sulfine impliquera le couple acide /base $[\text{CH}_2=\text{S}-\text{OH}^+]/\text{CH}_2=\text{S}=\text{O}$. Le terme $\Delta S^\circ_{1/2}(\text{CH}_2=\text{S}=\text{O})$ de la sulfine a été évaluée au moyen de la relation (45). La valeur ainsi estimée est nulle puisque le nombre de symétrie de $[\text{CH}_2=\text{S}-\text{OH}^+]$ et de $\text{CH}_2=\text{S}=\text{O}$ est égal à 1.

III-2 Enthalpie de formation de l'ion $[\text{CH}_2=\text{S}-\text{OH}^+]$

Récemment, Zha et col.⁽⁹⁸⁾, ont mesuré, au moyen de la méthode TPEPICO, l'énergie d'apparition de l'ion $[\text{C}, \text{H}_3, \text{S}, \text{O}^+]$. La valeur obtenue ($10,64 \pm 0,07$ eV) a permis de déduire une enthalpie de formation de 736 ± 8 kJ.mol⁻¹ pour l'ion $[\text{C}, \text{H}_3, \text{S}, \text{O}^+]$, supposé par les auteurs, être le cation $[\text{CH}_3\text{SO}^+]$.

En 1994, une étude sur les dissociations induites par collision des ions $[\text{C}, \text{H}_3, \text{S}, \text{O}^+]$ formés à partir de l'ion moléculaire de diméthylsulfoxyde (DMSO)⁽⁹⁹⁾, indique que l'enthalpie de formation déterminée par Zha et col., est en fait celle de l'ion $[\text{CH}_2=\text{S}-\text{OH}^+]$. En effet, cette étude, réalisée sur un appareil multi-secteurs, montre que:

- les ions moléculaires du DMSO, ayant une forte énergie interne (c'est à dire se fragmentant dans la source), produisent des ions $[\text{CH}_3-\text{SO}^+]$ par rupture directe d'une liaison C-S, le spectre CID de ions des ions $[\text{CH}_3-\text{SO}^+]$ présentant les pics caractéristiques suivant:

m/z 15:	$[\text{CH}_3^+]$
m/z 48:	$[\text{SO}^+]$

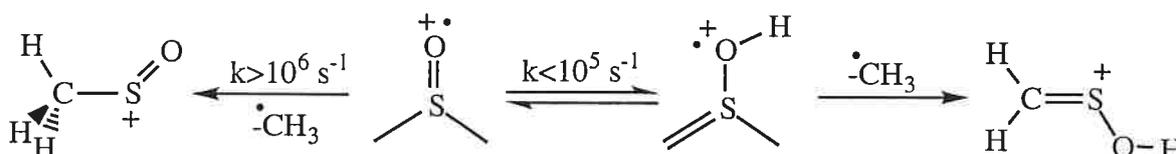
- les ions $[\text{DMSO}^+]$ de faible énergie interne (ions métastables se dissociant dans la première région libre de champ) produisent exclusivement des ions $[\text{CH}_2=\text{S}-\text{OH}^+]$,

après isomérisation en la forme tautomère $[\text{CH}_2\text{S}(\text{OH})\text{CH}_3^+]$. Le spectre CID des ions $[\text{CH}_2=\text{S}-\text{OH}^+]$ présente des pics caractéristiques:

m/z 14:	$[\text{CH}_2^+]$
m/z 17:	$[\text{OH}^+]$
m/z 31,5:	$[\text{CH}_2=\text{S}-\text{OH}^{++}]$
m/z 46:	$[\text{CH}_2\text{S}^+]$
m/z 49:	$[\text{SOH}^+]$

Les ions $[\text{CH}_3^+]$ et $[\text{SO}^+]$ ne sont pas observés.

Ces résultats sont schématisés ci-dessous:

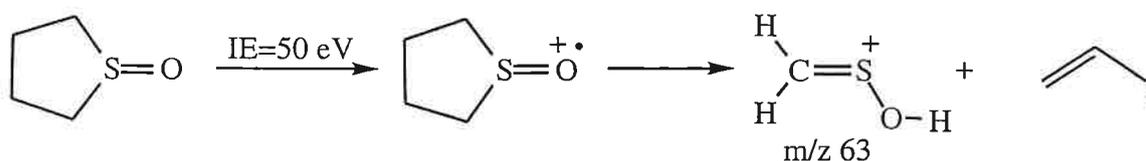


Les ions moléculaires métastables de DMSO conduisent par conséquent exclusivement aux ions $[\text{CH}_2=\text{S}-\text{OH}^+]$. L'énergie d'apparition mesurée par Zha et col.⁽⁹⁸⁾ est donc celle des ions $[\text{CH}_2=\text{S}-\text{OH}^+]$, et non celle des ions $[\text{CH}_3-\text{SO}^+]$, si bien que $\Delta_f H^\circ_{300}([\text{CH}_2=\text{S}-\text{OH}^+]) = 736 \pm 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ceci a été récemment confirmé par calculs *ab initio*⁽⁹⁷⁾, puisqu'une enthalpie de formation de $739 \pm 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à été obtenue pour l'ion $[\text{CH}_2=\text{S}-\text{OH}^+]$, contre $838 \pm 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour l'ion $[\text{CH}_3-\text{SO}^+]$.

L'enthalpie de formation et la structure de la forme protonée de la sulfine, sont donc connues. L'enthalpie standard de formation de la sulfine peut de ce fait être déterminée expérimentalement, par le biais de son affinité protonique.

III-3 Choix de la molécule précurseur

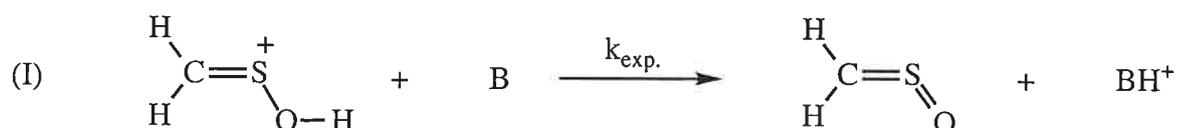
Le DMSO ne peut pas être utilisé. On vient en effet de voir que sa fragmentation dans la source d'un spectromètre de masse, conduit à des ions $[\text{CH}_3-\text{SO}^+]$. Notre choix s'est porté sur le thiolane-S-oxyde, qui, ionisé dans la source externe par un faisceau d'électrons, se fragmente pour conduire exclusivement aux ions $[\text{CH}_2=\text{S}-\text{OH}^+]$.



Ceci est confirmé par le spectre CID des ions m/z 63 ainsi formés, dans la source du spectromètre de masse tandem (BE) VG-ZAB 2F de notre laboratoire. Ce spectre comporte tous les pics caractéristiques de la structure $[\text{CH}_2=\text{S-OH}^+]$, notamment m/z 14 $[\text{CH}_2^+]$, m/z 17 $[\text{OH}^+]$, m/z 49 $[\text{SOH}^+]$ et enfin m/z 31,5 $[\text{CH}_2=\text{S-OH}^{++}]$.

III-4 Expériences réalisées

Une fois formés, les ions $[\text{CH}_2=\text{S-OH}^+]$ sont transférés dans la cellule RCI. Ils sont alors sélectionnés, relaxés à énergie thermique par collision avec de l'argon durant deux secondes, et enfin admis à réagir avec une base B selon la réaction:



Les bases utilisées, et les conditions de thermalisation (P_{tot}), sont présentées dans le tableau (B-38), alors que les données cinétiques sont regroupées dans le tableau (B-39).

base B	AP(B)	BG(B)	$\Delta S^\circ_{1/2}(\text{B})$	$\alpha(\text{B})$	$\mu_{\text{D}}(\text{B})$	P(B)	P_{tot}
1,1,1-trifluoroacétone	725,9	693,8	2,1	6,37	2,98	$0,8 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
méthanol	760,2	726,9	-2,1	3,23	1,68	$0,9 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
acétonitrile	780,0	747,3	(0)	4,48	3,96	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$
formate de méthyle	787,0	754,9	2,1	5,05	1,77	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$
diméthyléther	793,3	766,2	18,8	5,16	1,31	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
isobutène	802,1	776,3	23,0	7,92	0,50	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$
acétone	810,4	783,3	18,8	6,37	2,88	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$
pentan-3-one	833,9	804,3	10,5	9,93	2,72	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
diisopropylcétone	852 ± 1	821,1	(6)	13,53	2,67	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$

tableau B-38: données physico-chimiques des bases de référence et conditions de thermalisation utilisées lors des réactions de déprotonation de l'ion $[\text{CH}_2=\text{S-OH}^+]$

base B	$k_{\text{exp.}}$	k_{ADO}	$k_{\text{traj.}}(T)$	RE_1	RE_{1n}	RE_2	RE_{2n}
1,1,1-trifluoroacétone	0,054	19,35	11,97	0,003	0,004	0,005	0,004
méthanol	0,019	16,41	10,96	0,001	0,001	0,002	0,001
acétonitrile	1,55	28,88	15,91	0,052	0,064	0,097	0,073
formate de méthyle	2,31	15,46	10,96	0,150	0,178	0,211	0,158
diméthyléther	7,89	14,36	11,34	0,550	0,652	0,696	0,521
isobutène	9,00	12,55	12,37	0,717	0,851	0,727	0,549
acétone	18,25	21,85	13,67	0,835	0,991	1,335	1
pentan-3-one	17,69	20,99	14,41	0,843	1	1,228	0,920
diisopropylcétone	17,15	21,08	15,39	0,814	0,966	1,115	0,835

tableau B-39: données cinétiques des réactions de déprotonation de l'ion $[CH_2=S-OH^+]$

III-5 Résultats

III-5,1 Basicité en phase gazeuse de la sulfine

La figure (B-31) regroupe les points expérimentaux $RE=f(-BG(B))$ correspondant aux différentes réactions étudiées, ainsi que les courbes obtenues après ajustage des coefficients a , b et c'' . Les grandeurs associées à ces corrélations sont données dans le tableau (B-40).

coefficients, BG	corrélacion $RE_{1n}=f(-BG(B))$	corrélacion $RE_{2n}=f(-BG(B))$
a	$0,98 \pm 0,02$	$0,91 \pm 0,08$
b (mol.kJ ⁻¹)	$0,18 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,04$
c'' (kJ.mol ⁻¹)	$762,9 \pm 0,6$	$766,0 \pm 3,2$
χ	0,005	0,071
BG (méthode A)	$757,3 \pm 1,2$	$758,3 \pm 5,6$
BG (méthode B)	$756,9 \pm 3,6$	$758,7 \pm 9,7$

tableau B-40: coefficients a , b , c'' et basicités en phase gazeuse déduits des corrélations $RE=f(-BG(B))$ pour la sulfine

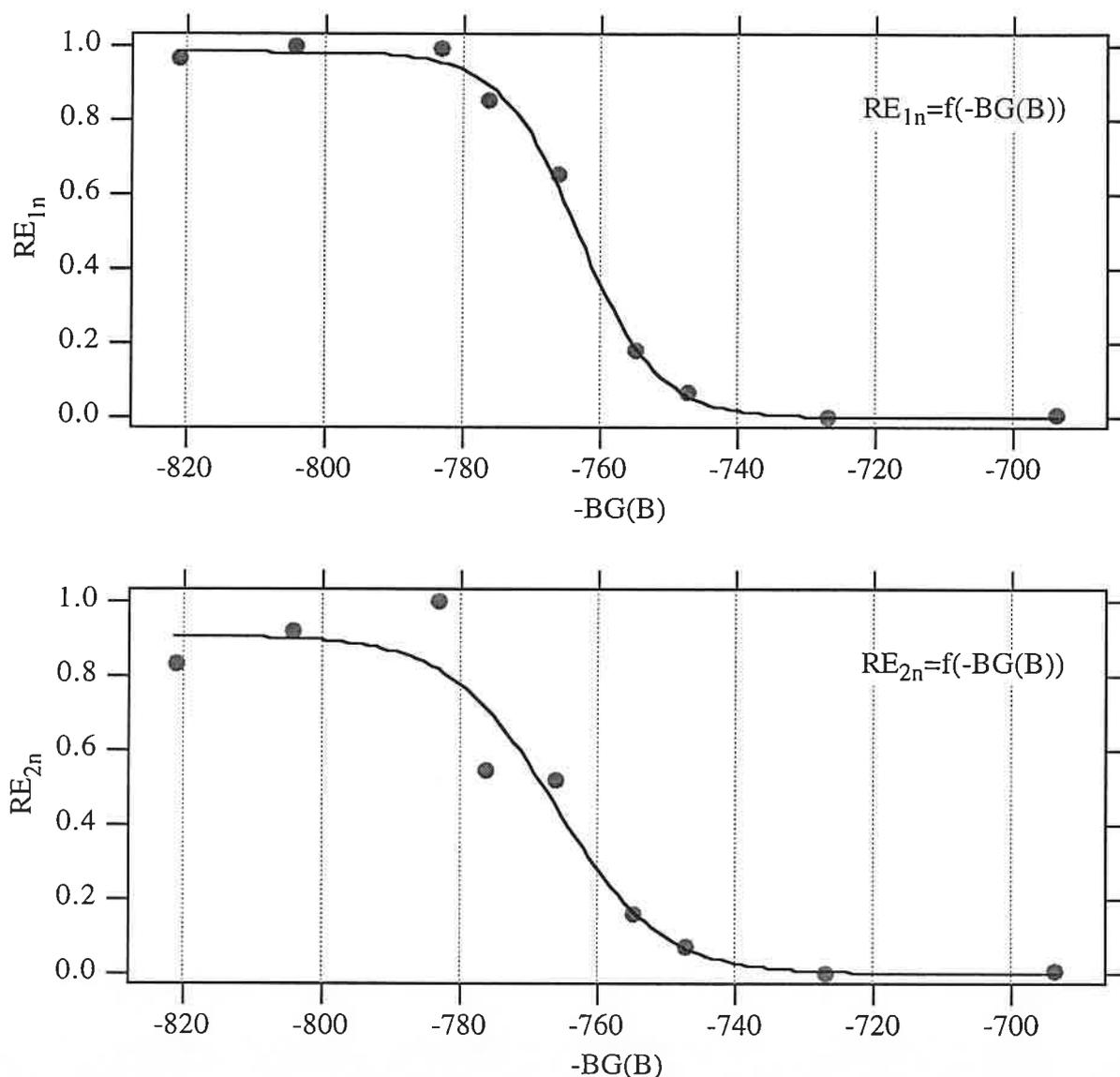


figure B-31: corrélations $RE=f(-BG(B))$ pour la sulfine

Les quatre valeurs déduites des corrélations permettent de proposer une basicité en phase gazeuse de la sulfine de $758 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$. On peut cependant constater, que pour cette molécule, l'utilisation de l'une ou l'autre des théories des collisions, conduit à des valeurs légèrement différentes de BG . Les incertitudes obtenues avec RE_{2n} , sont une fois encore nettement plus importantes, en raison de la dispersion des points expérimentaux correspondant aux efficacités élevées.

III-5,2 Affinité protonique de la sulfine

Les points expérimentaux $RE=f(-AP(B))$ correspondant aux neuf réactions de déprotonation

étudiées, et les courbes provenant de l'équation (64) sont présentés sur la figure (B-32). Les valeurs déduites des corrélations, sont données dans le tableau (B-41).

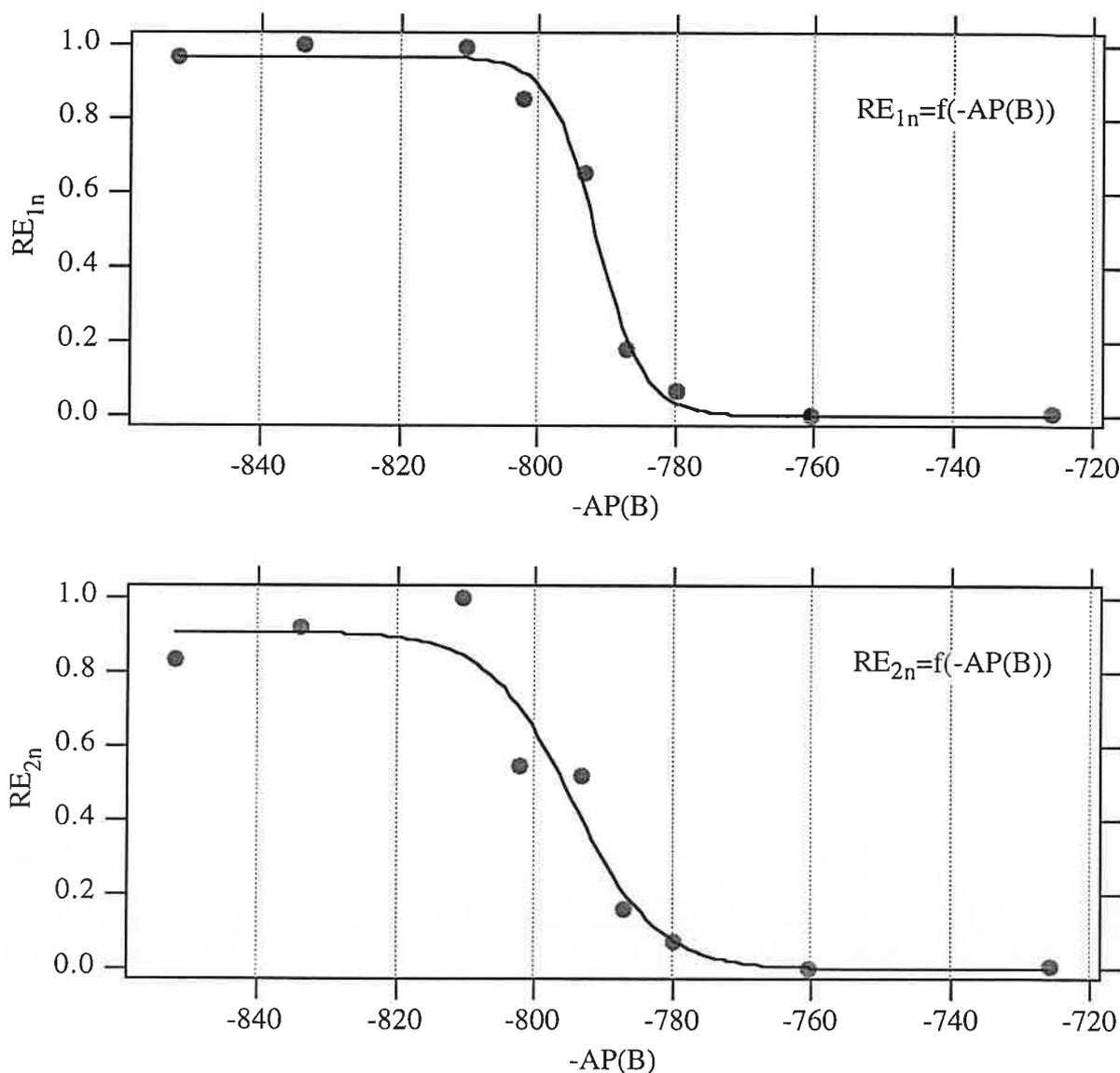


figure B-32: corrélations $RE=f(-AP(B))$ pour la sulfine

Le terme $\overline{T\Delta S^\circ_1}$ est calculé pour une température de 300 K, par la relation (74):

$$\overline{T\Delta S^\circ_1} = T \times [\overline{\Delta S^\circ_{1/2}(B)} - \Delta S^\circ_{1/2}(\text{CH}_2=\text{S}=\text{O})] \quad (\text{éq. 74})$$

Contrairement à ce qui avait été observé pour la basicité en phase gazeuse, les quatre valeurs sont remarquablement proches les unes des autres, et conduisent à une affinité protonique de la sulfine de $790 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur est en excellent accord avec celle déduite de la BG

coefficients, AP	corrélation $RE_{1n}=f(-AP(B))$	corrélation $RE_{2n}=f(-AP(B))$
a	0,97±0,02	0,91±0,07
b (mol.kJ ⁻¹)	0,29±0,04	0,16±0,05
c''' (kJ.mol ⁻¹)	791,4±0,6	795,4±2,4
χ	0,011	0,071
$\overline{T\Delta S^\circ_I}$ (kJ.mol ⁻¹)		2,6±2,6
AP (méthode A)	790,6±3,7	790,8±7,0
AP (méthode B)	790,3±9,2	790,5±12,2

tableau B-41: coefficients *a*, *b*, *c'''* et affinités protoniques déduits des corrélations $RE=f(-AP(B))$ pour la sulfine

mesurée, au moyen de l'équation (44) (791 kJ.mol⁻¹), et avec celle récemment estimée par calculs *ab initio* au niveau MR-SDCI//CASSCF/DZPP + f(s) (787±10 kJ.mol⁻¹)⁽¹⁰⁰⁾.

III-5,3 Enthalpie standard de formation de la sulfine

L'enthalpie standard de formation de la sulfine peut être déduite de l'affinité protonique déterminée, et de l'enthalpie standard de formation de l'ion [CH₂=S-OH⁺] (736±8 kJ.mol⁻¹). La valeur ainsi obtenue, -4±13 kJ.mol⁻¹, est remarquablement proche de la récente valeur calculée au niveau MR-SDCI//CASSCF/DZPP + f(s) (-9±14 kJ.mol⁻¹)⁽¹⁰⁰⁾. Cet accord souligne le fait que la valeur tabulée⁽²⁾, estimée par Benson⁽¹⁰¹⁾ (-51±22 kJ.mol⁻¹), est largement sous-estimée.

III-6 Bilan

Les valeurs déterminées pour la sulfine sont:

$$BG(\text{CH}_2=\text{S}=\text{O}) = 758 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$AP(\text{CH}_2=\text{S}=\text{O}) = 790 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ_{300}(\text{CH}_2=\text{S}=\text{O}) = -4 \pm 13 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

IV- Bilan sur la méthode thermocinétique

Les sept séries de réactions de déprotonation examinées (acétone, isobutène, cétène, méthylcétène, formaldimine, propènimine, sulfine) permettent de dresser un bilan sur les performances de la méthode thermocinétique. L'efficacité RE des réactions de transfert de proton est parfaitement corrélée à leur variation d'enthalpie libre ΔG° , mais aussi à leur variation d'enthalpie ΔH° (à condition toutefois que l'ensemble des termes $T\Delta S^\circ$ au sein d'une série soient peu dispersés).

La méthode thermocinétique conduit à des résultats comparables à ceux déduits de mesures à l'équilibre. La précision sur les BG et les AP n'est que de quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (incertitude légèrement supérieure sur les AP du fait du terme $T\Delta S^\circ$).

Parmi les trois méthodes de détermination de BG et d'AP présentées lors du chapitre 3 de cette partie, deux ont été utilisées (méthode A: utilisation directe des coefficients des équations paramétriques; méthode B: utilisation des séries de mesures sur l'acétone et l'isobutène comme séries de référence). Il ressort de l'ensemble des résultats, que ces deux méthodes conduisent globalement à des résultats identiques.

Deux théories des collisions (théorie ADO et théorie des trajectoires de Chesnavich et col.) ont été employées. Les résultats montrent que la constante de collision utilisée n'a pas d'influence sur les valeurs de BG et d'AP déterminées. Il en va tout autrement pour les incertitudes associées aux grandeurs, qui sont sensiblement plus importantes lorsque les efficacités RE_{2n} sont employées. Ceci est dû à une plus grande dispersion des points, dans le domaine des efficacités élevées, lorsque la théorie des trajectoires de Chesnavich et col. est utilisée.

Il est également possible de déduire de l'affinité protonique déterminée, l'enthalpie standard de formation du composé étudié. Ce travail a ainsi permis de proposer la première valeur expérimentale de l'enthalpie standard de formation du méthylcétène, de la propènimine et de la sulfine. De façon générale, les enthalpies de formation déduites sont en accord avec les autres valeurs expérimentales et/ou théoriques, à l'exception cependant du méthylcétène. Pour ce composé, un écart d'environ $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ est observé entre la valeur que nous proposons, et celle estimée au niveau G2⁽⁶³⁾. Un élément de réponse peut être apporté par les observations de Ruttink et col., lors de l'étude théorique de la sulfine⁽¹⁰⁰⁾. Ces auteurs ont constaté que l'optimisation de géométrie au niveau G2, ne reproduit pas correctement la structure expérimentale de la sulfine. Ainsi, l'enthalpie standard de formation à 298 K de la sulfine, est de $-24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ au niveau G2, et de $-37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ au niveau G2(MP2), soit une différence

d'environ 20-30 kJ.mol⁻¹ avec leur propre estimation, mais aussi avec notre valeur. Il pourrait ainsi en être de même pour le méthylcétène.

Enfin, les résultats présentés dans la partie B soulignent la grande aptitude de la méthode thermocinétique à l'étude de composés instables. Nous verrons dans la partie C, que cette méthode constitue également un outil de choix pour identifier les ions formés au cours de réactions ion/molécule.

Bibliographie

- (1) D. H. Aue, M. T. Bowers *Gas Phase Ion Chemistry Vol.2*, Chap. 9, M. T. Bowers Editions, Academic Press, New York (1979)
- (2) S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. H. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, Suppl. 1 (1988)
- (3) P. Kebarle, E. W. Godbole *J. Chem. Phys.* **39**, 1131 (1963)
- (4) M. T. Bowers, D. H. Aue, H. M. Webb, R. T. McIver *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4314 (1971)
- (5) R. Yamdagni, P. Kebarle *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3504 (1973)
- (6) J. E. Szulejko, T. B. McMahon *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 7839 (1993)
- (7) S. A. McLuckey, R. G. Cooks *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1313 (1981)
- (8) S. T. Graul, M. E. Schnute, R. R. Squires *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Processes* **96**, 181 (1990)
- (9) K. Zhang, G. M. Zimmerman, A. Chung Phillips, C. J. Cassidy *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 10812 (1993)
- (10) S. A. McLuckey, R. G. Cooks, J. Fulford *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Processes* **52**, 163 (1983)
- (11) R. G. Cooks, J. S. Patrick, T. Kotiaho, S. A. McLuckey *Mass Spectrom. Rev.* **13**, 287 (1994)
- (12) P. S. H. Wong, S. Ma, R. G. Cooks *Anal. Chem.* **68**, 4254 (1996)
- (13) L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople *J. Chem. Phys.* **94**, 7221 (1991)
- (14) B. J. Smith, L. Radom *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 4885 (1993)
- (15) L. A. Curtiss, K. Raghavachari, J. A. Pople *J. Chem. Phys.* **98**, 1293 (1993)
- (16) B. J. Smith, L. Radom *J. Phys. Chem.* **99**, 6468 (1995)

Partie B - Bibliographie

- (17) B. J. Smith, L. Radom *Chem. Phys. Letters* **231**, 345 (1994)
- (18) G. Bouchoux, N. Choret, soumis pour publication (1997)
- (19) E. Uggerud *Mass Spectrom. Rev.* **11**, 389 (1992)
- (20) W. E. Farneth, J. L. Brauman *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7891 (1976)
- (21) S. Scheiner *Acc. Chem. Res.* **18**, 174 (1985).
- (22) M. Mautner, S. C. Smith *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 862 (1991)
- (23) W. N. Olmstead, J. L. Brauman *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4219 (1977).
- (24) H. Eyring *J. Chem. Phys.* **3**, 107 (1935)
- (25) M. G. Evans, M. Polanyi *Trans. Faraday Soc.* **31**, 875 (1935)
- (26) J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*, Prentice Hall, London 1989
- (27) R. G. Gilbert, S. C. Smith, *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions*, Blackwell Scientific Publications Oxford, 1990
- (28) D. K. Bohme, G. I. McKay, H. I. Schiff *J. Chem. Phys.* **73**, 4976 (1980)
- (29) S. G. Lias, D. M. Shold, P. Ausloos *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2540 (1980)
- (30) H. H. Büker, H. F. Grützmacher *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **109**, 95 (1991)
- (31) R. C. Traeger *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **10**, 119 (1996)
- (32) C. W. Tsang, F. W. McLafferty *Org. Mass Spectrom.* **7**, 1377 (1973)
- (33) F. W. McLafferty, I. Sakai *Org. Mass Spectrom.* **7**, 971 (1973)
- (34) T. Su, M. T. Bowers *J. Chem. Phys.* **58**, 3027 (1973)
- (35) T. Su, M. T. Bowers *Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics* **17**, 211 (1975)
- (36) W. J. Chesnavich, T. Su, M. T. Bowers *J. Chem. Phys.* **72**, 2641 (1980)
- (37) A. Loewenschuss, Y. Marcus *Chem. Rev.* **84**, 89 (1984)

Partie B - Bibliographie

- (38) G. Bouchoux, D. Leblanc, D. Drancourt, M. Yáñez, O. Mó *New J. Chem.* **19**, 1243 (1995)
- (39) K. J. Miller *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8533 (1990)
- (40) *Hanbook of Chemistry and Physics*, 67ème édition, CRC Press, 1987
- (41) A. C. McClellan, W. H. Freeman *Table of Experimental Dipole Moment*, vol. 1, Freeman, San Fransisco CA. 1963; Vol. 2, Rahara Enterprises, El Cerrito CA., 1973
- (42) S. G. Lias, J. F. Liebman, R. D. Levin *J. Phys. Chem. Ref. Data* **13**, 695 (1984)
- (43) G. S. Gorman, I. J. Amster *Org. Mass Spectrom.* **26**, 227 (1991)
- (44) G. S. Gorman, I. J. Amster *Org. Mass Spectrom.* **28**, 1602 (1993)
- (45) R. H. Nobes, W. J. Bouma, L. Radom *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 309 (1983)
- (46) R. Leung Toung, M. R. Peterson, T. T. Tidwell, I. G. Csizmadia *J. Molec. Struct. (Theochem)* **183**, 319 (1989)
- (47) J. L. Brauman, T. H. Osterheld *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 10311 (1993)
- (48) J. C. Traeger, R. G. McLoughlin, A. J. C. Nicholson *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5318 (1982)
- (49) D. Smith *Chem. Rev.* **92**, 1473 (1992)
- (50) P. Ausloos, S. G. Lias *Chem Phys. Letters* **51**, 53 (1977)
- (51) J. Vogt, D. Williamson, J. L. Beauchamps *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3478 (1978)
- (52) W. R. Davidson, Y. K. Lau, P. Kebarle *Can. J. Chem.* **56**, 1016 (1978)
- (53) G. B. Debrou, J. E. Fulford, E. G. Lewars, R. E. March *Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics* **26**, 353 (1978)
- (54) J. K. Terlouw, W. Heerma, J. L. Holmes *Org. Mass Spectrom.* **16**, 306 (1981)
- (55) P. C. burgers, J. L. Holmes, J. E. Szulejko, A. A. Mommers, J. K. Terlouw *Org. Mass Spectrom.* **18**, 254 (1983)
- (56) R. L. Nuttall, A. H. Laufer, M. V. Kilday *J. Chem. Thermodyn.* **31**, 167 (1971)

Partie B - Bibliographie

- (57) B. J. Smith, L. Radom *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 36 (1992)
- (58) G. Bouchoux, J. P. Flament, Y. Hoppilliard *Nouv. J. Chim.* **7**, 385 (1983)
- (59) M. A. Armitage, M. J. Higgins, E. G. Lewars, R. E. March *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5064 (1980)
- (60) R. L. Deming, C. A. Wulff *The chemistry of ketenes, allenes and related compounds*, Part 1, S.Patai (Ed.), p. 155; Wiley: Chichester 1980
- (61) J. B. Pedley, J. Rylance, *Sussex NPL Computer analysed Thermochemical Data*; Organic and organometallic compounds, University of Sussex, 1977
- (62) J. C. Traeger *Org. Mass Spectrom.* **20**, 223, (1985)
- (63) A. P. Scott, L. Radom *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **160**, 73 (1997)
- (64) G. Bouchoux *Mass Spectrom. Rev.* **7**, 203 (1988)
- (65) G. Bouchoux, J. Y. Salpin, résultat non publié
- (66) C. Aubry, J. L. Holmes, J. K. Terlouw, soumis pour publication (1997)
- (67) D. J. Defrees, W. J. Hehre *J. Phys. Chem.* **82**, 391 (1978)
- (68) N. A. Tarasenko, A. A. Tishenkov, V. G. Zaïkin, V. V. Volkova, L. E. Gusel'nikov *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* 2397 (1986)
- (69) M. A. Grela, A. J. Colussi *Int. J. Chem. Kinet.* **20**, 713 (1988)
- (70) J. A. Peerboom, S. Ingemann, N. M. M. Nibbering, J. F. Liebman *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* 1825 (1990)
- (71) J. L. Holmes, F. P. Lossing, P. M. Mayer *Chem. Phys. Letters* **198**, 211 (1992)
- (72) B. J. Smith, J. A. Pople, L. A. Curtiss, L. Radom *Aust. J. Chem.* **45**, 285 (1992)
- (73) K. B. Wiberg, D. Nakaji *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 10658 (1993)
- (74) A. I. González, O. Mó, M. Yáñez, E. León, J. Tortajada, J. P. Morizur, I. Leito, P. C. Maria, J. F. Gal *J. Phys. Chem.* **100**, 10490 (1996)
- (75) F. P. Lossing, Y. T. Lam, A. Maccoll *Can. J. Chem.* **59**, 2228 (1981)

Partie B - Bibliographie

- (76) G. Bouchoux, J. P. Flament, Y. Hoppilliard, J. Tortajada, R. Flammang, A. Maquestiau *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 5560 (1989)
- (77) H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams "Mass spectrometry of organic compounds", Holden-Day, San Fransisco (1967).
- (78) O. Lefèvre, N. Mollova, P. Longevialle *Org. Mass Spectrom.* **27**, 589 (1992)
- (79) W. A. Chupka *J. Chem. Phys.* **54** , 1936 (1971)
- (80) P. M. Guyon, J. Berkowitz *J. Chem. Phys.* **54** , 1814 (1971)
- (81) J. Berkowitz, G. Barney Ellison, D. Gutman *J. Phys. Chem.* **98** , 2744 (1994)
- (82) S. E. Stein, B. S. Rabinovitch *J. Chem. Phys.* **58**, 2438 (1973)
- (83) A. P. Scott, L. Radom *J. Phys. Chem.* **100**, 16502 (1996)
- (84) J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby, "Thermochemical Data of Organic Compounds", 2nd Ed, Chapman & Hall,1986
- (85) S. W. Benson "Thermochemical Kinetics", 2nd Ed., 1976, Wiley
- (86) G. Bouchoux, C. Alcaraz, O. Dutuit, M. T. Nguyen *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **137**, 93 (1994)
- (87) G. Bouchoux, F. Penaud-Berruyer *Org. Mass Spectrom.* **28**, 271 (1993)
- (88) E. A. Hardwidge, C. W. Larson, B. S. Rabinovitch *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3278 (1970)
- (89) C. Lifshitz *Mass Spectrom. Rev.* **1**, 309 (1982)
- (90) programme GAUSSIAN 92, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1992
- (91) B. J. Smith, J. A. Pople, L. A. Curtiss, L. Radom *Aust. J. Chem.* **86** ,443 (1992)
- (92) M. Sana, M. T. Nguyen *Chem. Phys. lett.* **196** , 390 (1992)
- (93) B. Zwanenburg *Recl. Trav. Chim.* **101**, 1 (1982)

Partie B - Bibliographie

- (94) E. Block, R. E. Penn, R. J. Olsen, P. F. Sherwin *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1264 (1976)
- (95) E. Block, H. Bock, S. Mohmand, P. Rosmus, B. Solouki *Angew. Chem. Int. Ed.* **15**, 383 (1976)
- (96) F. C. Gozzo, M. N. Eberlin *J. Mass Spectrom.* **30**, 1553 (1995)
- (97) P. J. A. Ruttink, P. C. Burgers, J. K. Terlouw *Chem. Phys. Lett.* **229** 495 (1994)
- (98) Q. Zha, T. Nishimura, G. G. Meisels *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **83**, 1 (1988)
- (99) G. A. McGibbon, P. C. Burgers, J. K. Terlouw *Chem. Phys. Lett.* **218**, 499 (1994)
- (100) P. J. A. Ruttink, P. C. Burgers, J. T. Francis, J. K. Terlouw *J. Phys. Chem.* **100**, 9694 (1996)
- (101) S. W. Benson *Chem. Rev.* **78**, 23 (1978)

Partie C:
réactions péricycliques de
cations radicaux



La partie B de ce manuscrit illustre l'aptitude de la méthode thermocinétique à l'étude de composés instables. Nous allons voir au cours de la partie C que cette méthode permet également d'identifier des espèces formées in situ, par une réaction ion/molécule. Nous l'avons ainsi utilisé afin de caractériser des ions produits lors de réactions péricycliques de cations radicaux.

Les réactions péricycliques impliquent la formation et la rupture de liaisons chimiques, et possèdent en phase condensée pour des réactifs neutres, les propriétés suivantes:

- elles sont concertées: toutes les ruptures et les formations de liaisons se font simultanément,
- elles impliquent un état de transition cyclique,
- elles ne sont pas nécessairement synchrones: dans l'état de transition, les liaisons se rompent ou se forment simultanément, mais pas obligatoirement à la même vitesse.

Il existe différents types de réactions péricycliques:

- les réactions de cycloaddition,
- les réactions électrocycliques,
- les transpositions sigmatropiques,
- les réactions chélotropiques.

Leur compréhension a conduit à l'élaboration de nouvelles voies synthétiques et à la préparation d'un nombre considérable de composés organiques. Pour plus de détails sur cette classe de réactions, le lecteur pourra se reporter aux références (1), (2) et (3).

Les réactions péricycliques impliquant en solution un cation radical, ont récemment connu un certain développement^(4,5). Elles ont par contre été relativement peu abordées en phase gazeuse⁽⁶⁾. Il est pourtant intéressant d'étudier l'influence d'une lacune électronique sur la réactivité, en l'absence de solvant. La dernière partie de ce manuscrit rassemble les résultats obtenus lors de l'étude des réactions péricycliques de deux cations radicaux. Les chapitres 1 et 2 seront respectivement consacrés, à la réactivité de l'ion [1,3-butadiène⁺] envers l'éthène et l'éthyne. Enfin, dans le dernier chapitre, les réactions observées entre le cation [vinylamine⁺] et des alcènes isomères, seront présentées.

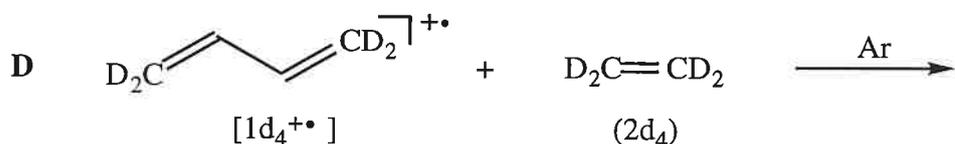
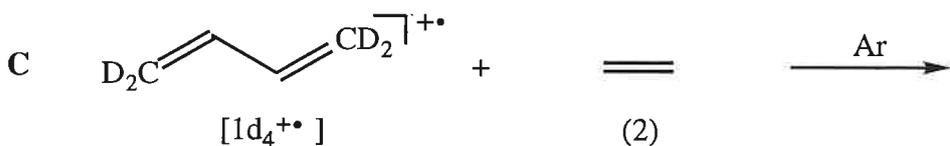
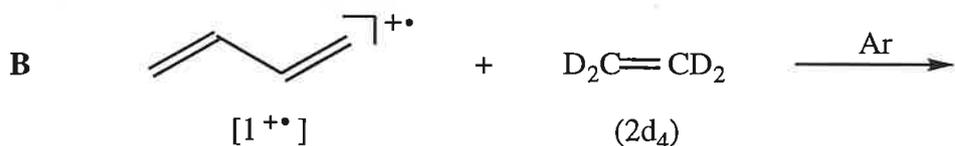
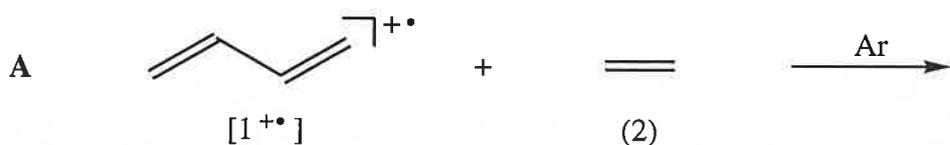
Chapitre 1: système [1,3-butadiène^{+•}] / éthène

Bien que la réactivité du cation radical 1,3-butadiène envers certaines molécules neutres, ait déjà été abordée⁽⁶⁾, le système simple [1,3-butadiène^{+•}] / éthène n'avait, à notre connaissance, jamais été étudié expérimentalement. Nous avons donc entrepris une étude expérimentale et théorique de ce système.

I- Expériences réalisées

I-1 Réactions étudiées

En plus du 1,3-butadiène et de l'éthène, deux réactifs deutérés, le 1,1,4,4-butadiène-d₄ et l'éthène-d₄, ont été employés. Quatre réactions, notées **A**, **B**, **C** et **D**, ont ainsi pu être réalisées.



I-2 Protocole expérimental

Les réactions **A**, **B**, **C** et **D** ont été réalisées selon le protocole expérimental suivant. Les ions réactifs ([1⁺] ou [1d₄⁺]) sont formés par impact électronique, dans la source externe du spectromètre de masse RCI-TF. Une fois formés, ces ions sont transférés vers la cellule RCI, dans laquelle de l'éthène est introduit, à une pression de 10⁻⁷ mbar. Les ions réactifs sont alors sélectionnés par éjection de tous les ions indésirables, et relaxés à énergie thermique (T=300 K), par collision durant deux secondes, avec de l'argon également introduit dans la cellule (la pression totale régnant dans la cellule est de 10⁻⁶ mbar). Les ions réactifs réagissent ensuite avec l'éthène, durant différents temps de réaction, afin de mesurer la constante de vitesse expérimentale de la réaction.

II- Résultats expérimentaux

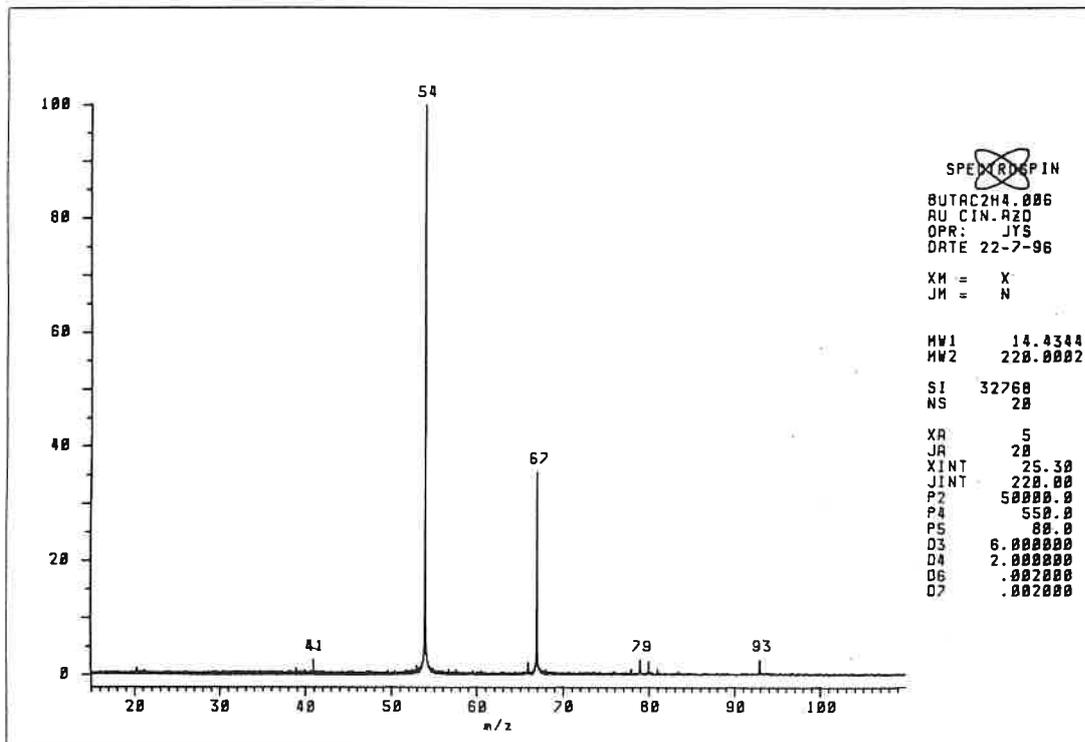
II-1 Voies réactionnelles observées

La figure (C-1) rassemble quatre spectres de masse obtenus lors des réactions **A**, **B**, **C** et **D**, pour un temps de réaction proche du temps de demi-réaction. Les abondances relatives (exprimées en %) des pics provenant de la réaction, sont regroupées dans le tableau (C-1).

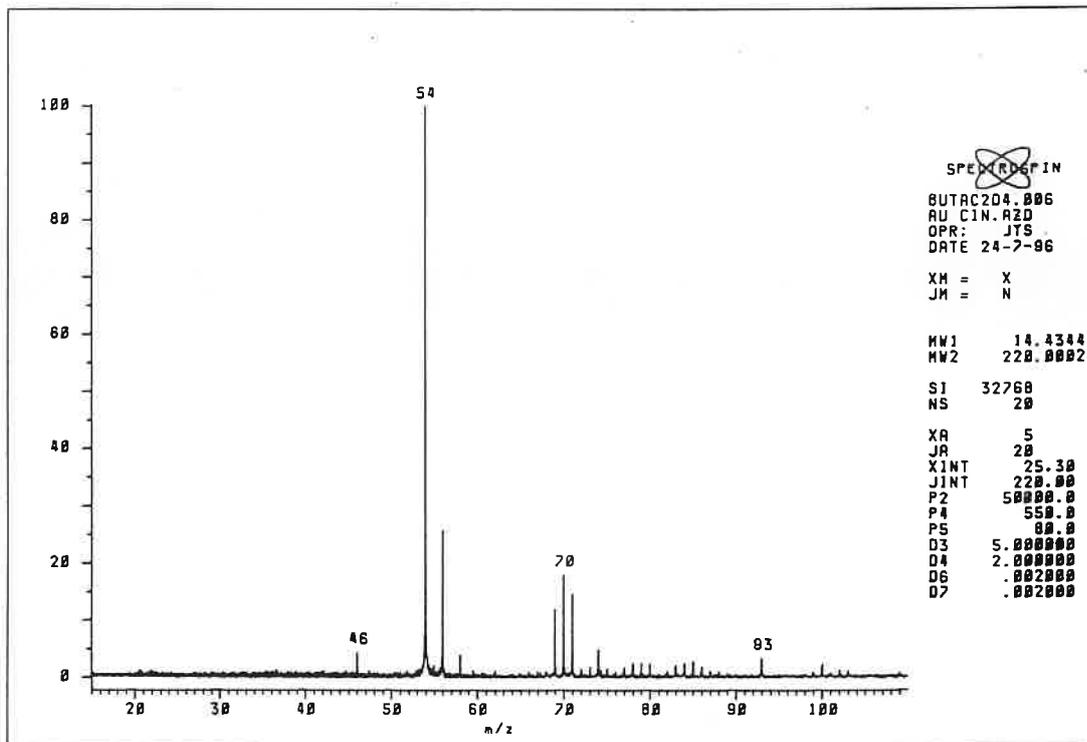
réaction	m/z	54	55	56	57	58	67	68	69	70	71	72	73	74
A		73,8					26,2							
B		56,2	1,1	14,6	0	2,3		0,5	6,8	10,2	8,3			
C		1,6	0,6	13,3	3,4	55,2		1,8	9,3	10,4	4,5			
D						71,3						10,1	12,2	6,4

tableau C-1: abondances relatives des ions réactifs et produits, observés lors des réactions **A**, **B**, **C** et **D**, pour un temps proche du temps de demi-réaction

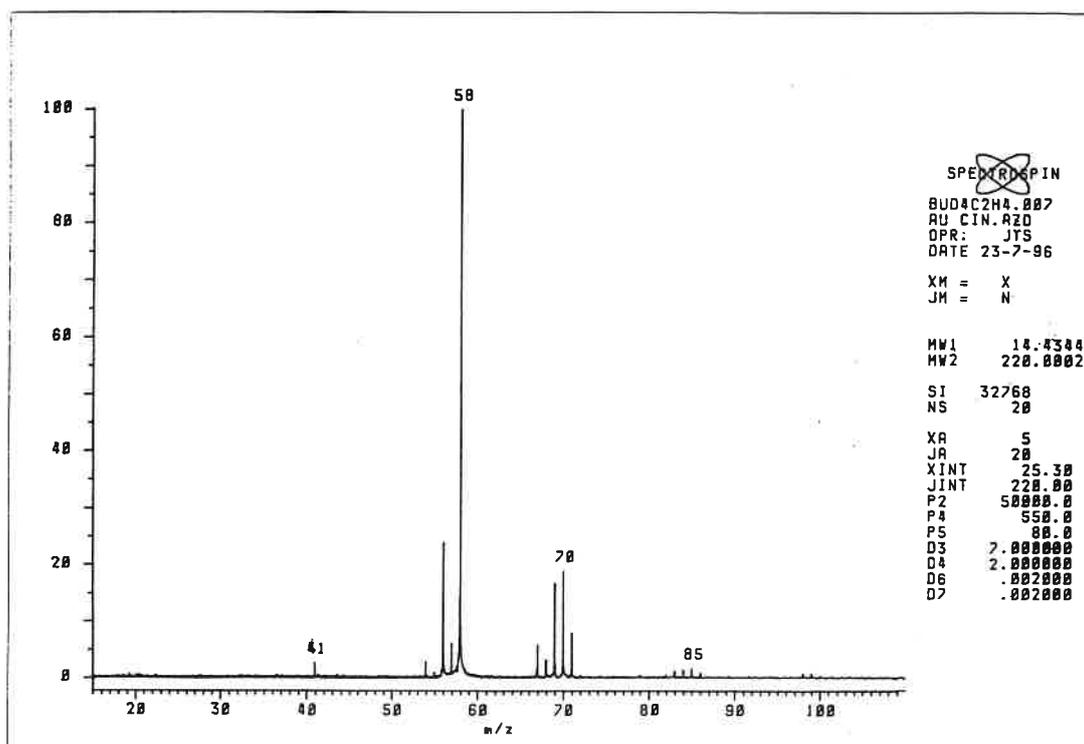
Les spectres obtenus montrent clairement que l'ion [CH₂=CH-CH=CH₂⁺] réagit avec l'éthène selon deux voies réactionnelles, conduisant respectivement à la perte d'un radical méthyle, et à



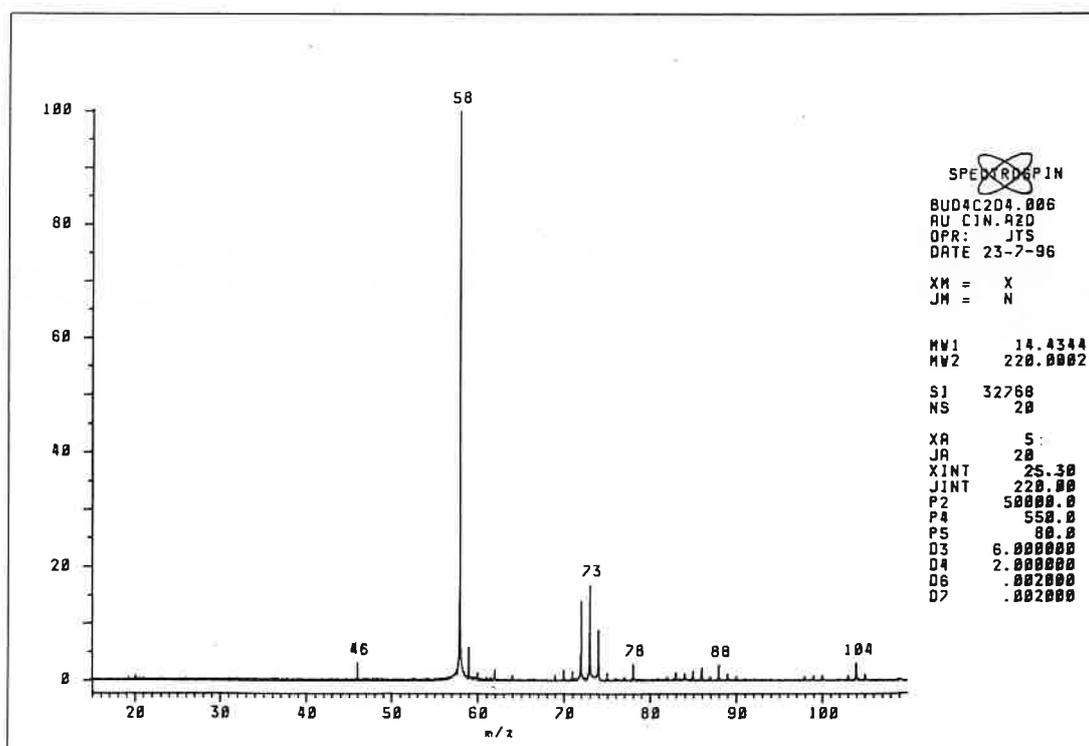
C-1a: réaction A, temps de réaction de 6 secondes



C-1b: réaction B, temps de réaction de 5 secondes



C-1c: réaction C, temps de réaction de 7 secondes



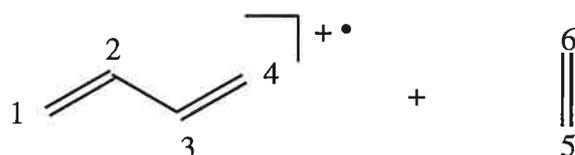
C-1d: réaction D, temps de réaction de 6 secondes

figure C-1: spectres de masse obtenus au cours des réactions A, B, C et D

l'élimination d'une molécule d'éthène, à partir du complexe de collision.

II-1,1 Elimination d'une molécule d'éthène

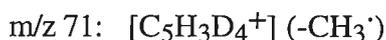
Une seconde voie réactionnelle, uniquement détectable lors des réactions **B** et **C** (figures C-1b et C-1c), conduit à la formation d'un ion [C₄H₂D₄⁺] au rapport m/z 56, par perte d'une molécule d'éthène. Or, on peut remarquer que les pics m/z 55, 57, 58 pour la réaction **B**, et m/z 54, 55, 57 pour la réaction **C**, ont une très faible intensité. L'élimination de la molécule d'éthène à partir de l'adduit intermédiaire, se fait donc sans échange appréciable des atomes d'hydrogène et de deutérium. Le marquage isotopique permet par conséquent de conclure que la molécule d'éthène éliminée implique exclusivement un groupement méthylène de l'ion réactif (atome de carbone 1 ou 4), et un groupement méthylène de l'éthène de départ (atome de carbone 5 ou 6).



II-1,2 Formation d'un ion [C₅H₇⁺] (m/z 67)

Le pic m/z 67 présent sur la figure (C-1a), correspond à la perte d'un radical méthyle à partir du complexe de collision. Ce complexe n'est pas observé, car la pression régnant à l'intérieur de la cellule, n'est pas assez forte pour qu'il puisse être stabilisé et par conséquent détecté.

Lorsqu'on remplace l'éthène par son équivalent marqué (réaction **B**), cette voie réactionnelle conduit alors à quatre ions, dont les formules brutes ont été déterminées par haute résolution.



Il en est de même pour la réaction **C**. Enfin, dans le cas de la réaction **D**, seuls trois pics sont observés, la perte du radical CH₃' n'étant pas possible. L'utilisation des réactifs marqués révèle ainsi que cette voie réactionnelle est précédée d'un important brassage des atomes d'hydrogène. Les intensités relatives des pics correspondant à la perte d'un radical méthyle, pour les trois

réactions faisant intervenir des réactifs marqués, sont regroupées dans le tableau (C-2), en regard des pourcentages théoriques associés à un brassage statistique des dix atomes de deutérium et d'hydrogène (indiqués entre parenthèses).

ion produit m/z	structure	réaction		
		B (H6D4)	C (H6D4)	D (H2D8)
68	[C ₅ H ₆ D ⁺]	2 % (3 %)	7 % (3 %)	—
69	[C ₅ H ₅ D ₂ ⁺]	26 % (30 %)	36 % (30 %)	—
70	[C ₅ H ₄ D ₃ ⁺]	40 % (50 %)	40 % (50 %)	—
71	[C ₅ H ₃ D ₄ ⁺]	32 % (17 %)	17 % (17 %)	—
72	[C ₅ H ₂ D ₅ ⁺]	—	—	35 % (47 %)
73	[C ₅ HD ₆ ⁺]	—	—	43 % (47 %)
74	[C ₅ D ₇ ⁺]	—	—	22 % (7 %)

tableau C-2: intensités relatives des pics [C₅H_xD_{7-x}⁺] formés par perte d'un radical méthyle

A la vue du tableau (C-2), on s'aperçoit que les intensités relatives des ions produits, correspondent à une situation dans laquelle les trois atomes d'hydrogène du radical méthyle éliminé, sont choisis parmi une distribution proche de la distribution statistique. Certaines divergences sont néanmoins observées. Dans le cas de la réaction **D**, l'intensité de l'ion m/z 74 est également due à un processus d'autoprotonation de l'éthène-d₄. Un tel processus se manifeste également dans le cas de la réaction **C** par la présence d'un ion [C₅H₇⁺] au rapport m/z 67. De plus, dans le cas des réactions **B** et **C**, la présence respective des ions m/z 58 et m/z 54, indique que l'ion [C₄H₂D₄⁺] réagit à son tour avec l'éthène, pour conduire à des ions [C₅H_xD_{7-x}⁺] (1 ≤ x ≤ 7), ce qui influe sur l'intensité des pics m/z 68 à m/z 73. Les divergences observées ne sont donc pas incompatibles avec une distribution statistique des atomes d'hydrogène et de deutérium.

II-1,3 Rapport de branchement des deux voies réactionnelles

La compétition entre les deux voies réactionnelles n'est observable que dans le cas des réactions **B** et **C**, seules réactions permettant de distinguer l'ion réactif de l'ion formé par perte d'éthène. La figure (C-2) présente pour ces deux réactions, l'évolution en fonction du temps de l'abondance des ions réactifs et des ions produits.

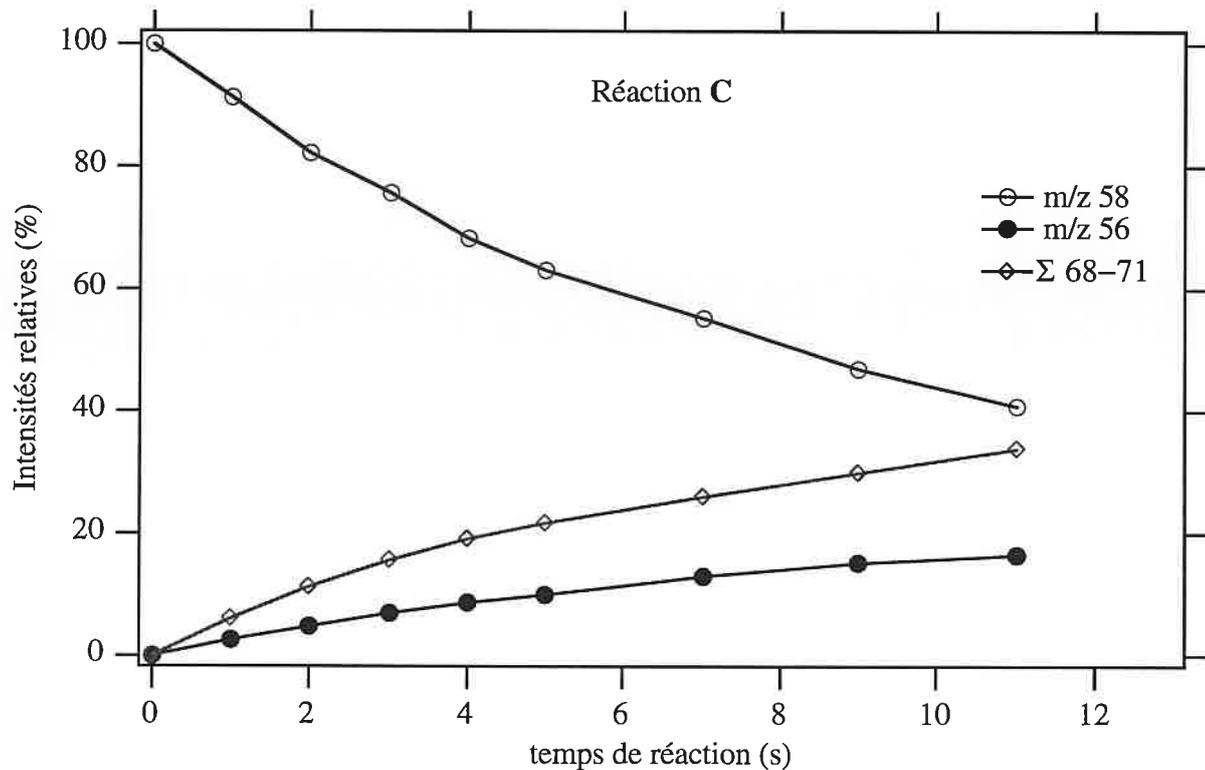
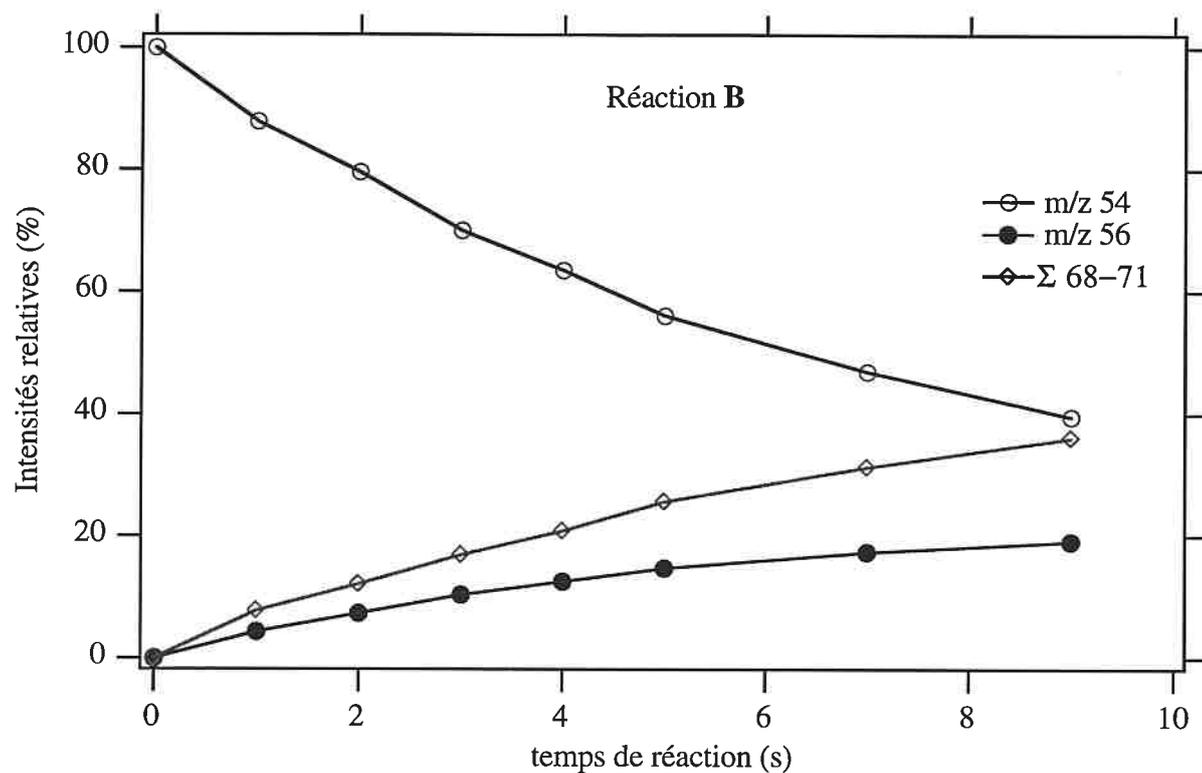


figure C-2: abondance des ions réactifs et produits, en fonction du temps de réaction, pour les réactions B et C

Il apparaît que la perte du radical méthyle (Σ 68-71) est la voie réactionnelle majoritaire. Le rapport de branchement ($-\text{CH}_3'/-\text{C}_2\text{H}_4$) ne varie pas avec le temps de réaction, et est de l'ordre de 65 % / 35 % pour les deux réactions.

II-2 Constantes de vitesse expérimentales des réactions A, B, C et D

Les constantes de vitesse expérimentales, les constantes de collision (calculées ici à l'aide de la théorie de Langevin^(7,8) puisque le moment dipolaire de l'éthène est nul⁽⁹⁾), et les efficacités RE ($\text{RE} = k_{\text{exp.}}/k_{\text{Lan.}}$), sont rassemblées dans le tableau (C-3). Les constantes de vitesse sont exprimées en $10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, et ont été obtenues en utilisant une polarisabilité de $4,26 \text{ \AA}^3$ pour l'éthène⁽¹⁰⁾.

réaction	$k_{\text{exp.}}$	$k_{\text{Lan.}}$	RE
A	0,17	11,26	0,015
B	0,45	10,78	0,042
C	0,35	11,12	0,032
D	0,21	10,64	0,019

tableau C-3: constante de vitesse expérimentale et efficacité des réactions A, B, C, et D

Les constantes de vitesse des réactions B et C sont supérieures aux constantes de vitesse des réactions A et D. En effet, pour ces deux dernières réactions, l'élimination de la molécule d'éthène constituée d'un méthylène de chaque réactif, conduit à un ion isobare à l'ion réactif. Il n'en est pas de même pour les réactions B et C. Par conséquent, les constantes de vitesse de ces deux réactions correspondent réellement à la vitesse de disparition du cation radical 1,3-butadiène, et conduisent à la valeur moyenne suivante:

$$k_{\text{exp.}} = 0,40 \pm 0,05 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1},$$

ce qui correspond à une très faible efficacité (environ 4 %).

III- Structure des ions formés au cours de la réaction

Afin de proposer un mécanisme pour les réactions observées, nous avons dans un premier temps déterminé la structure des ions produits.

Il est tout d'abord utile de rappeler qu'une pression en gaz tampon (ici l'argon) près de dix fois supérieure à la pression en éthène, doit amener les deux espèces réactives à un équilibre thermique. Dans ces conditions, seules des réactions conduisant à des produits dont la somme des enthalpies de formation est inférieure ou égale à :

$$\Delta_f H^\circ_{300}([1,3\text{-butadiène}^{\bullet+}]) + \Delta_f H^\circ_{300}(\text{C}_2\text{H}_4) = 1037 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (\text{éq. 1})$$

, avec $\Delta_f H^\circ_{300}([1,3\text{-butadiène}^{\bullet+}]) = 985 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (11) et $\Delta_f H^\circ_{300}(\text{C}_2\text{H}_4) = 52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (11), seront en principe observées.

III-1 Structure de l'ion [C₄H₆^{•+}] formé par élimination d'une molécule d'éthène

D'après l'équation (1), l'enthalpie standard de formation de l'ion [C₄H₆^{•+}] formé par élimination d'une molécule d'éthène (réaction A), est nécessairement inférieure à 985 kJ.mol⁻¹. Cette limitation thermochimique implique que l'ion formé est obligatoirement un cation radical 1,3-butadiène, les ions [CH₂=C=CHCH₃^{•+}], [cyclo-CH₂CH₂CH=CH^{•+}] et [CH₃-C≡C-CH₃^{•+}] ayant des enthalpies standard de formation égales respectivement à 1033, 1067 et 1068 kJ.mol⁻¹(11).

III-2 Structure de l'ion [C₅H₇⁺] formé par perte d'un radical méthyle

Sachant que l'enthalpie standard de formation du radical méthyle est de 146 kJ.mol⁻¹(11), celle de l'ion [C₅H₇⁺] doit être impérativement inférieure ou égale 891 kJ.mol⁻¹. L'ion formé au cours de la réaction doit donc normalement être de type cyclopentényle. Cependant, il est mentionné dans de nombreux ouvrages, que le cation radical cyclohexène, qui est susceptible d'intervenir dans ce système, conduit par perte d'un radical méthyle, à un ion pentadiényle. Nous avons donc retenu deux structures possibles pour l'ion [C₅H₇⁺] : le cation cyclopentényle et le cation pentadiényle (tableau C-4, valeurs données en kJ.mol⁻¹).

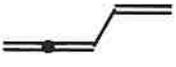
cation [C ₅ H ₇ ⁺]	$\Delta_f H^\circ_{300}([C_5H_7^+])$	molécule C ₅ H ₆ correspondante	AP(C ₅ H ₆)
	839 ⁽¹²⁾		822 ⁽¹²⁾
cyclopentényle		1,3-cyclopentadiène	
	920±10 ⁽¹¹⁾		862±10 ⁽¹¹⁾
pentadiényle		vinylallène	

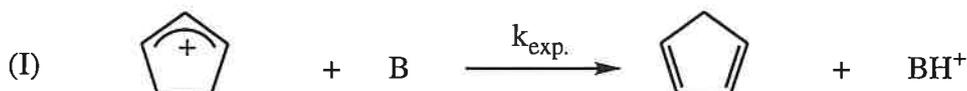
tableau C-4: enthalpie de formation et énergie de déprotonation des cations cyclopentényle et pentadiényle

Ces deux ions présentent des énergies de déprotonation différentes (l'énergie de déprotonation d'un ion [C_xH_n⁺] étant égale à l'affinité protonique de la molécule C_xH_{n-1} correspondante). Nous nous sommes appuyés sur cette différence pour déterminer la structure de l'ion [C₅H₇⁺] formé au cours de la réaction. Nous avons ainsi mesuré en employant la méthode thermocinétique, d'une part, l'énergie de déprotonation des ions [C₅H₇⁺] formés par ionisation dissociative du cyclopentène, molécule précurseur de la structure cyclopentényle, et d'autre part, l'énergie de déprotonation des ions [C₅H₇⁺] formés au cours de la réaction.

III-2,1 Energie de déprotonation des ions [C₅H₇⁺] formés à partir du cyclopentène

Expériences réalisées

L'énergie de déprotonation de l'ion cyclopentényle (ou encore l'affinité protonique du 1,3-cyclopentadiène) a été déterminée en effectuant une série de réactions de déprotonation telles que la réaction (I).



Le protocole expérimental est le suivant. Les ions cyclopentényles sont formés dans la source externe du spectromètre de masse RCI-TF, par ionisation dissociative du cyclopentène

base B	AP(B)	BG(B)	$\Delta S^\circ_{1/2}(B)$	$\alpha(B)$	$\mu_D(B)$	P(B)	P_{tot}	D4
diméthyléther	793,3	766,2	18,8	5,16	1,31	10^{-7}	10^{-6}	4
isobutène	802,1	776,3	23,0	7,92	0,50	10^{-7}	$5 \cdot 10^{-7}$	4
acétone	810,4	783,3	18,8	6,37	2,88	$6,4 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-7}$	4
acétate de méthyle	815,9	788,2	16,7	6,81	1,71	$5,4 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-7}$	6
acétate d'éthyle	828,9	800,6	14,6	8,62	1,78	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-7}$	4
pentan-3-one	833,9	804,4	10,5	9,93	2,72	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-7}$	4
cyclohexanone	837±2	806,1	(6)	11,11	2,87	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-7}$	4
cyclopropylméthylcétone	854,4	824,2	8,4	9,28	2,83	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-7}$	6
penta-2,4-dione	869,4	838,0	4,6	10,11	3,03	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-7}$	4

tableau C-5: données physico-chimiques des bases de référence et conditions de thermalisation utilisées lors des réactions de déprotonation de l'ion cyclopentényle

base B	$k_{exp.}$	k_{ADO}	$k_{traj.}(T)$	RE ₁	RE _{1n}	RE ₂	RE _{2n}
diméthyléther	0,01	14,18	11,20	0,001	0,001	0,001	0,001
isobutène	0,17	12,37	12,20	0,014	0,018	0,014	0,012
acétone	0,18	21,54	13,47	0,009	0,012	0,014	0,012
acétate de méthyle	1,82	15,24	11,53	0,119	0,154	0,158	0,138
acétate d'éthyle	8,81	15,88	12,34	0,555	0,717	0,714	0,625
pentan-3-one	15,96	20,62	14,16	0,774	1	1,127	0,987
cyclohexanone	16,26	21,18	14,56	0,768	0,992	1,117	0,978
cyclopropylméthylcétone	15,15	20,90	14,00	0,725	0,937	1,083	0,948
penta-2,4-dione	16,19	21,36	14,18	0,758	0,979	1,142	1

tableau C-6: grandeurs cinétiques associées aux réactions de déprotonation de l'ion cyclopentényle

(énergie des électrons ionisants: 20 eV). Un fois transférés dans la cellule RCI où ils sont sélectionnés et relaxés à énergie thermique par collision avec de l'argon, ces ions sont admis à réagir durant un temps de réaction variable, avec la base de référence B, de façon à mesurer la constante de vitesse expérimentale de la réaction. Les données physico-chimiques des neuf bases utilisées, ainsi que les conditions de thermalisation (pression totale, temps de relaxation D4), sont regroupées dans le tableau (C-5). Les grandeurs cinétiques associées aux réactions de déprotonation effectuées, sont rassemblées dans le tableau (C-6). Les constantes de collision ont été estimées à l'aide de deux théories: la théorie ADO^(13,14) et la théorie des trajectoires de Chesnavich et col.⁽¹⁵⁾ (se reporter à l'encadré de la page 115 pour l'unité des différentes grandeurs, et à l'annexe pour davantage informations sur ces valeurs).

Basicité en phase gazeuse du 1,3-cyclopentadiène

La figure (C-3) présente les points expérimentaux $RE=f(-BG(B))$ ($RE=RE_{1n}$ ou RE_{2n}), ainsi que les courbes résultant de l'utilisation de l'équation (2):

$$RE = \frac{a}{1 + e^{[b(c'' - BG(B))]}} \quad (\text{éq. 2})$$

, après ajustage des coefficients a , b et c'' . Les grandeurs déduites de ces ajustages sont rassemblées dans le tableau (C-7).

coefficients, BG	corrélation $RE_{1n}=f(-BG(B))$	corrélation $RE_{2n}=f(-BG(B))$
a	0,99±0,04	1,01±0,05
b (mol.kJ ⁻¹)	0,28±0,05	0,30±0,09
c'' (kJ.mol ⁻¹)	795,5±1,3	797,6±1,4
χ	0,002	0,003
BG (méthode A)	791,9±1,9	794,3±2,4
BG (méthode B)	791,5±4,3	794,7±6,5

tableau C-7: coefficients a , b , c'' , χ et BG déduits des corrélations $RE=f(-BG(B))$ pour le 1,3-cyclopentadiène

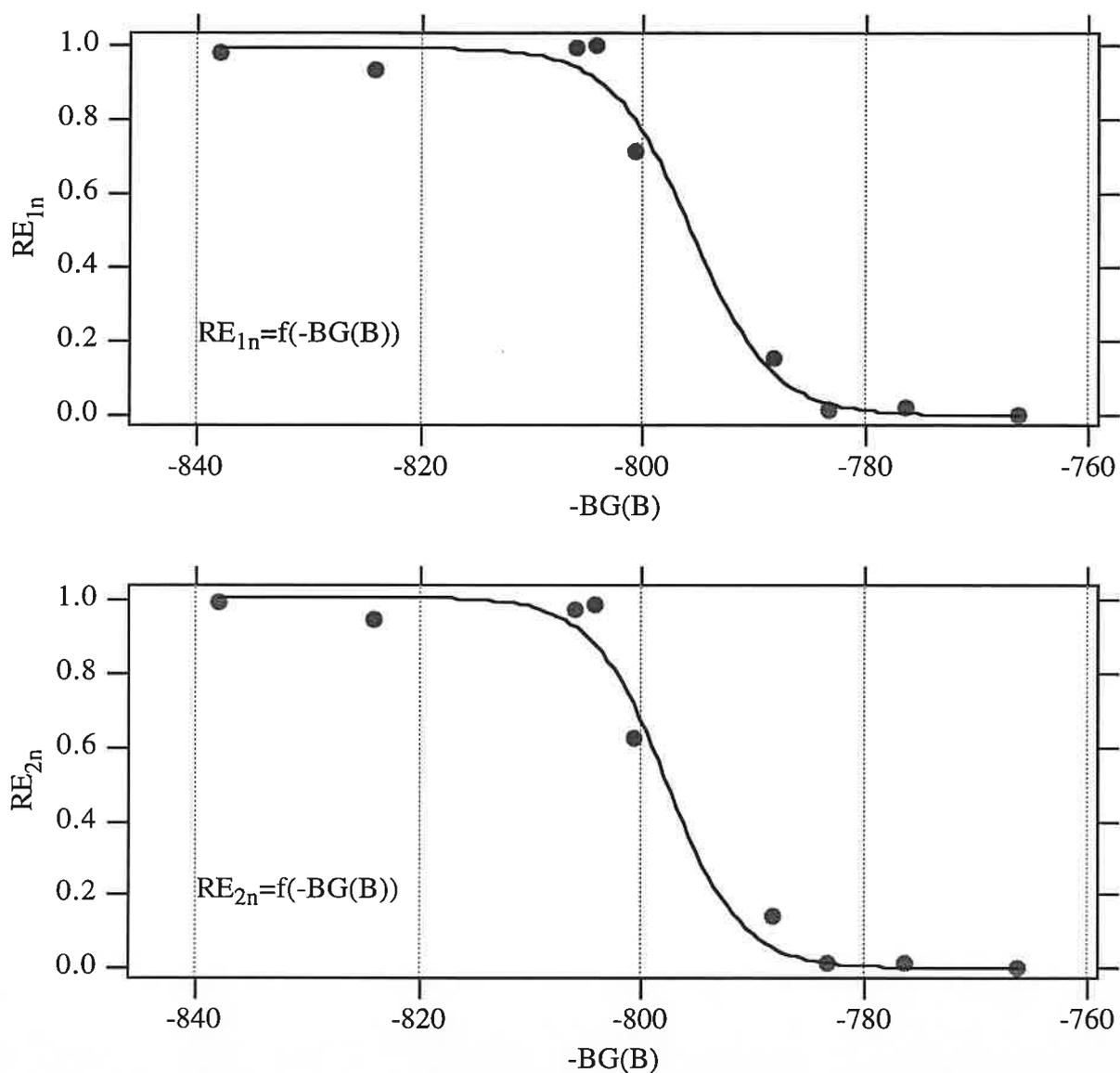


figure C-3: corrélations $RE=f(-BG(B))$ pour le 1,3-cyclopentadiène

Les deux méthodes conduisent à des basicités en phase gazeuse voisines. Un écart est toutefois constaté selon que l'on utilise l'une ou l'autre des théories des collisions. L'incertitude est une fois encore, plus importante lorsque les efficacités RE_{2n} sont utilisées.

Ces quatre valeurs permettent de proposer une basicité en phase gazeuse du 1,3-cyclopentadiène de $793 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Affinité protonique du 1,3-cyclopentadiène

Sont présentés sur la figure (C-4), les points expérimentaux $RE=f(-AP(B))$ ($RE=RE_{1n}$ ou RE_{2n}) et les courbes résultant de l'utilisation de l'équation (3):

$$RE = \frac{a}{1 + e^{[b(c''' - AP(B))]}} \quad (\text{éq. 3})$$

, après ajustage des coefficients **a**, **b** et **c'''**. Les grandeurs associées à ces corrélations, sont regroupées dans le tableau (C-8).

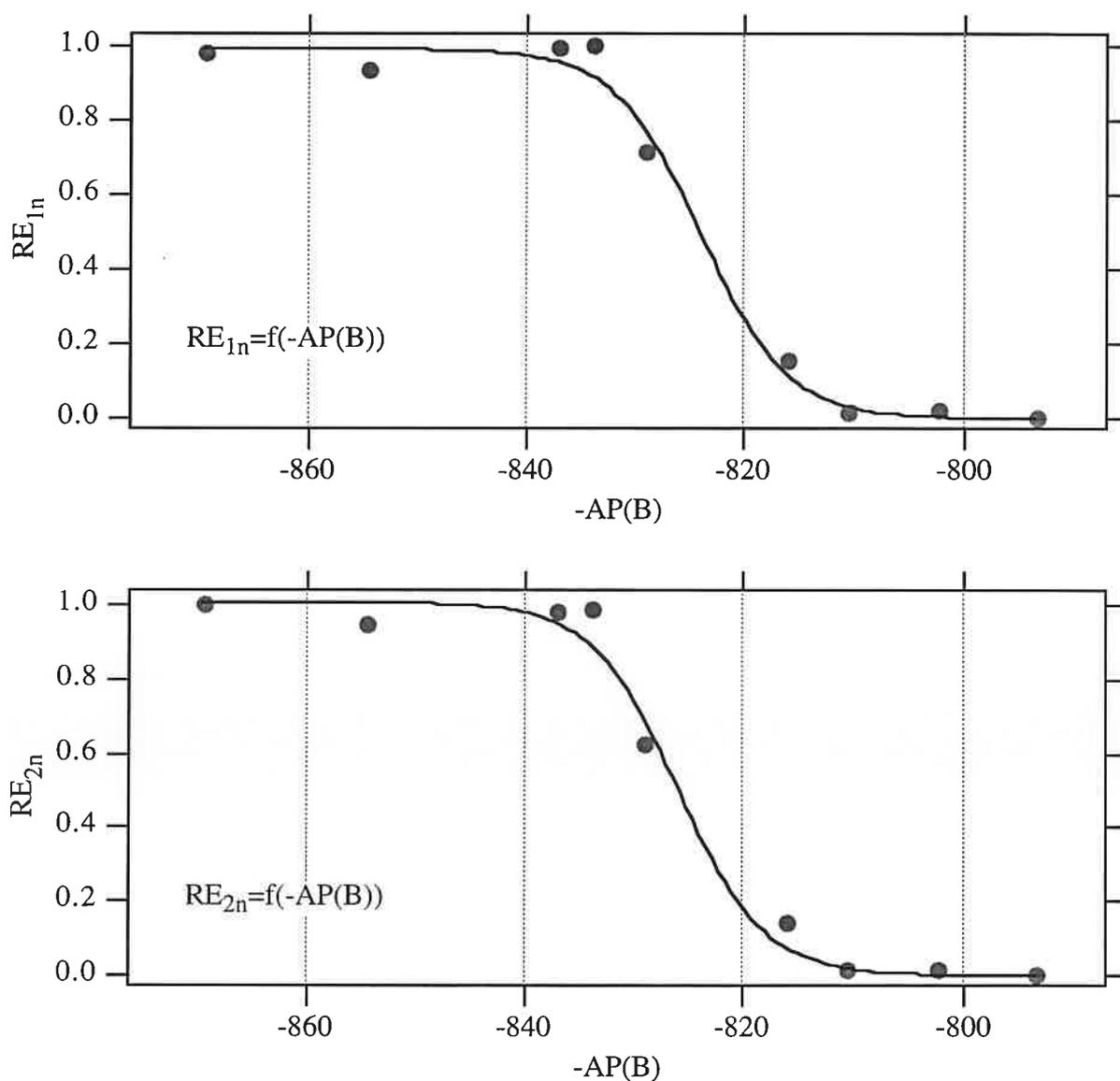


figure C-4: corrélations $RE=f(-AP(B))$ pour le 1,3-cyclopentadiène

coefficients, AP	corrélation RE _{1n} =f(-AP(B))	corrélation RE _{2n} =f(-AP(B))
a	0,99±0,03	1,01±0,04
b (mol.kJ ⁻¹)	0,25±0,04	0,25±0,06
c''' (kJ.mol ⁻¹)	823,8±1,1	825,8±1,2
χ	0,016	0,022
$\overline{T\Delta S^\circ_I}$ (kJ.mol ⁻¹)		4,0±1,8
AP (méthode A)	823,8±3,5	825,8±4,0
AP (méthode B)	823,5±9,0	825,5±9,2

tableau C-8: coefficients *a*, *b*, *c'''* et affinités protoniques déduits des corrélations RE=f(-AP(B)) pour le 1,3-cyclopentadiène

Le terme $\overline{T\Delta S^\circ_I}$ est calculé pour une température de 300 K, par la relation suivante:

$$\overline{T\Delta S^\circ_I} = T \times [\overline{\Delta S^\circ_{1/2}(B)} - \Delta S^\circ_{1/2}(1,3\text{-cyclopentadiène})] \quad (\text{éq. 4})$$

Le terme $\Delta S^\circ_{1/2}(1,3\text{-cyclopentadiène})$ est nul étant donné que les nombres de symétrie σ_M et $\sigma_{[MH^+]}$ sont égaux (voir équation page 117).

L'affinité protonique déduite des quatre valeurs obtenues (825±4 kJ.mol⁻¹) est en excellent accord avec la valeur de 826 kJ.mol⁻¹, dérivée à T=300 K de la BG mesurée, au moyen de la relation (5).

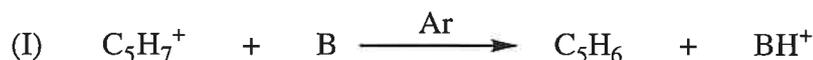
$$AP(M) = BG(M) - T \times [\Delta S^\circ_{1/2}(M) - S^\circ(H^+)] \quad (\text{éq. 5})$$

L'AP déterminée par la méthode thermocinétique est comparable à la valeur mentionnée dans la récente base de données de Mallard et col.⁽¹²⁾, et confirme que l'ancienne valeur tabulée (835 kJ.mol⁻¹⁽¹¹⁾) était surévaluée de plus de 10 kJ.mol⁻¹.

III-2,2 Energie de déprotonation des ions [C₅H₇⁺] formés au cours de la réaction entre le cation radical 1,3-butadiène et l'éthène

Expériences réalisées

Mesurer l'énergie de déprotonation des ions [C₅H₇⁺] formés au cours de la réaction entre le cation radical 1,3-butadiène et l'éthène, implique d'effectuer deux réactions successives:



Pour réaliser une telle séquence, le protocole expérimental utilisé comporte les étapes suivantes:

- 1 - le 1,3-butadiène est introduit dans la source externe, où il est ionisé par impact électronique (énergie des électrons ionisants: 23 eV),
- 2 - les ions formés lors du processus d'ionisation, sont transférés dans la cellule RCI, dans laquelle sont introduits préalablement la base de référence et l'argon,
- 3 - les ions [CH₂=CH-CH=CH₂⁺] sont sélectionnés et relaxés à énergie thermique par collision avec de l'argon durant un temps D6 de 2 secondes,
- 4 - l'éthène est introduit dans la cellule au moyen de la vanne pulsée. La quantité d'éthène introduite dépend du délai d'ouverture de la vanne pulsée. la réaction entre [CH₂=CH-CH=CH₂⁺] étant très peu efficace, un temps d'ouverture compris entre 10 et 20 millisecondes a été utilisé afin d'obtenir un pic de pression dans la cellule de l'ordre de 10⁻⁵ mbar, et ainsi de former suffisamment d'ions [C₅H₇⁺],
- 5 - l'éthène est ensuite pompé durant un délai compris entre 1,25 et 2 secondes. La séquence 4+5 peut être répétée plusieurs fois,
- 6 - les ions [C₅H₇⁺] formés sont à leur tour sélectionnés et relaxés à énergie thermique par collision avec de l'argon durant un temps D4 de 2 secondes,
- 7 - les ions [C₅H₇⁺] réagissent ensuite avec la base de référence B durant un temps de réaction variable, afin de mesurer la constante de vitesse expérimentale de la réaction (I).

Les huit bases de référence utilisées sont présentées dans le tableau (C-5). La pression totale P_{tot} régnant dans la cellule est de 2 10⁻⁷ mbar, à l'exception toutefois des réactions avec le diméthyléther et l'acétone, pour lesquelles P_{tot} est respectivement de 3 10⁻⁷ mbar et de 4 10⁻⁷ mbar. Les données cinétiques des huit réactions de déprotonation, sont rassemblées dans le tableau (C-9).

base B	P(B)	k _{exp.}	k _{ADO}	k _{traj.} (T)	RE ₁	RE _{1n}	RE ₂	RE _{2n}
diméthyléther	1,1 10 ⁻⁷	0,02	14,18	11,20	0,002	0,003	0,002	0,002
acétone	7.10 ⁻⁸	0,15	21,54	13,47	0,007	0,009	0,011	0,009
acétate de méthyle	4,5 10 ⁻⁸	0,78	15,24	11,53	0,051	0,065	0,068	0,058
acétate d'éthyle	2,2 10 ⁻⁸	9,44	15,88	12,34	0,594	0,759	0,765	0,648
pentan-3-one	1,5 10 ⁻⁸	14,22	20,62	14,16	0,672	0,858	0,977	0,828
cyclohexanone	2 10 ⁻⁸	15,25	21,18	14,56	0,720	0,920	1,047	0,887
cyclopropylméthylcétone	1,5.10 ⁻⁸	15,55	20,90	14,00	0,744	0,950	1,111	0,942
penta-2,4-dione	1,2.10 ⁻⁸	16,73	21,35	14,17	0,783	1	1,180	1

tableau C-9: grandeurs cinétiques associées aux réactions de déprotonation des ions [C₅H₇⁺] formés lors de la réaction entre le cation radical 1,3-butadiène et l'éthène

Basicité en phase gazeuse du composé C₅H₆ correspondant à l'ion [C₅H₇⁺] formé au cours de la réaction

La figure (C-5) présente les points expérimentaux RE=f(-BG(B)) correspondant aux différentes réactions étudiées, ainsi que les courbes obtenues au moyen de l'équation (2), après ajustage des coefficients **a**, **b** et **c''**. Les résultats déduits de ces corrélations sont regroupés dans le tableau (C-10).

coefficients, BG	corrélacion RE _{1n} =f(-BG(B))	corrélacion RE _{2n} =f(-BG(B))
a	0,97±0,01	0,97±0,01
b (mol.kJ ⁻¹)	0,30±0,02	0,29±0,02
c'' (kJ.mol ⁻¹)	796,6±0,5	798,1±0,4
χ	0,002	0,002
BG (méthode A)	793,3±0,7	794,7±0,6
BG (méthode B)	792,9±3,1	795,0±3,2

tableau C-10: coefficients **a**, **b**, **c''** et basicités en phase gazeuse déduits des corrélations RE=f(-BG(B)) pour la base associée aux ions produits [C₅H₇⁺]

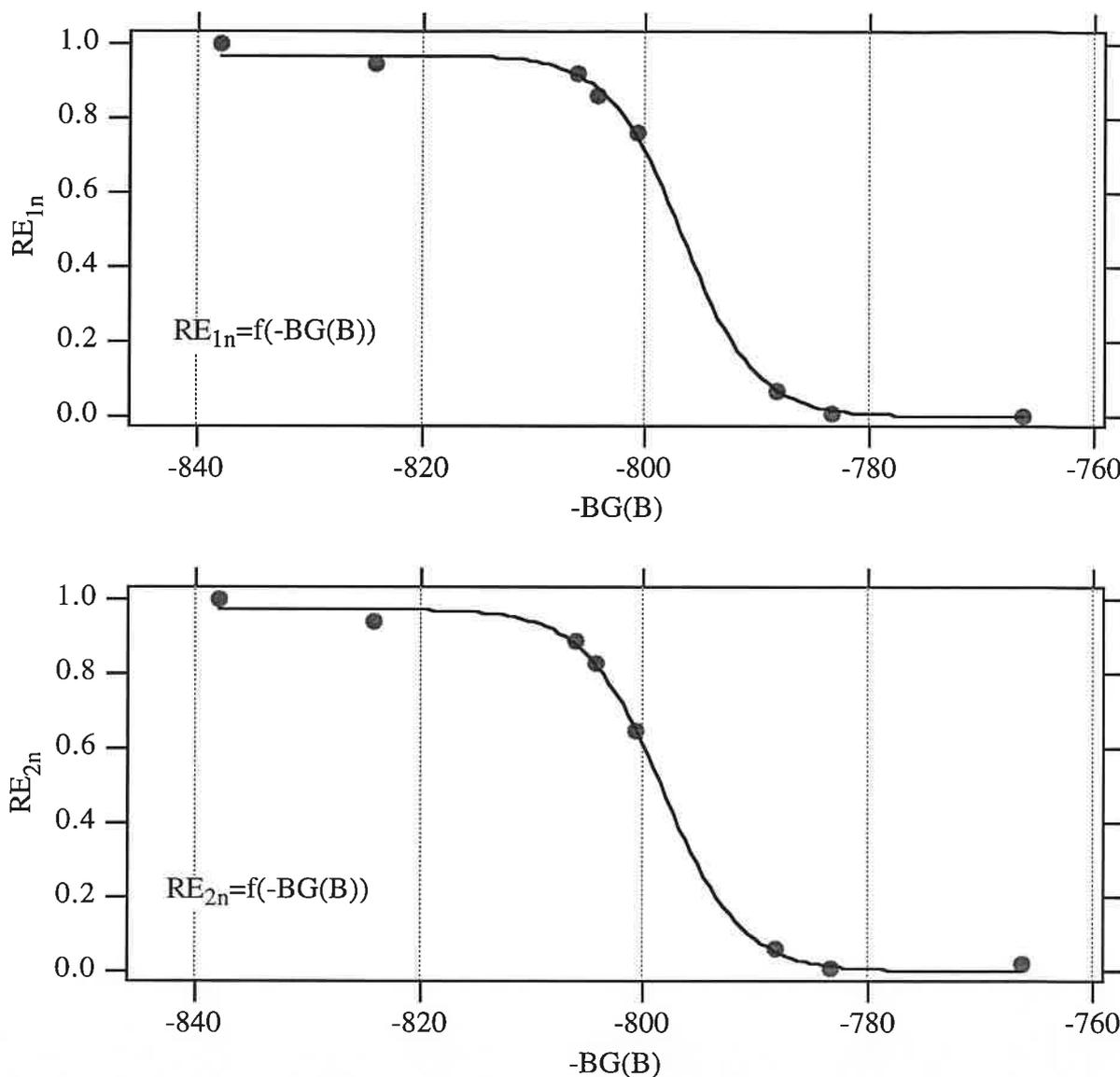


figure C-5: corrélations $RE=f(-BG(B))$ pour la base associée aux ions produits $[C_5H_7^+]$

On constate que pour un type d'efficacité donné (RE_{1n} ou RE_{2n}), les deux méthodes conduisent aux mêmes valeurs de basicité en phase gazeuse. Utiliser l'une ou l'autre des efficacités, engendre un écart sur la BG déterminée, mais n'influe pas sur l'incertitude. De ces quatre valeurs, nous pouvons déduire une basicité en phase gazeuse de $794 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Ce résultat démontre que la molécule C_5H_6 , issue de la déprotonation des ions $[C_5H_7^+]$, formés par réaction entre le cation radical 1,3-butadiène et l'éthène, est le 1,3-cyclopentadiène. Par conséquent les ions $[C_5H_7^+]$ sont bien de type cyclopentényle. Ceci est évidemment confirmé par la détermination de l'énergie de déprotonation.

Affinité protonique du composé C₅H₆ correspondant à l'ion [C₅H₇⁺] formé au cours de la réaction

La figure (C-6) regroupe les points expérimentaux $RE=f(-AP(B))$ correspondant aux huit réactions de déprotonation étudiées, et les courbes provenant de l'utilisation de l'équation (3). Les coefficients **a**, **b** et **c'''** sont rassemblés dans le tableau (C-11), avec le terme χ et les AP déterminées.

coefficients, AP	corrélacion RE _{1n} =f(-AP(B))	corrélacion RE _{2n} =f(-AP(B))
a	0,96±0,02	0,96±0,02
b (mol.kJ ⁻¹)	0,28±0,03	0,25±0,02
c''' (kJ.mol ⁻¹)	824,6±0,6	826,3±0,5
χ	0,004	0,003
$\overline{T\Delta S^\circ_I}$ (kJ.mol ⁻¹)		3,7±1,6
AP (méthode A)	824,7±2,6	826,0±2,4
AP (méthode B)	824,4±8,1	825,7±7,2

tableau C-11: coefficients **a**, **b**, **c'''** et affinités protoniques déduits des corrélations $RE=f(-AP(B))$ pour la base associée aux ions produits [C₅H₇⁺]

Ces coefficients étant très proches de ceux obtenus lors de la déprotonation du cation cyclopentényle, le terme $\overline{T\Delta S^\circ_I}$ a été calculé pour une température de 300 K, par l'équation (4). Contrairement à toutes les séries étudiées jusqu'à présent, l'incertitude est plus importante lorsque la théorie ADO est employée.

L'affinité protonique déduite de ces résultats est de 825±3 kJ.mol⁻¹. Cette valeur est identique à l'affinité protonique du 1,3-cyclopentadiène, mesurée par la méthode thermocinétique. On conclut par conséquent que le cation radical 1,3-butadiène réagit avec l'éthène pour conduire, par perte d'un radical méthyle, à un ion cyclopentényle.



Cette réaction est donc exothermique de 52 kJ.mol⁻¹.

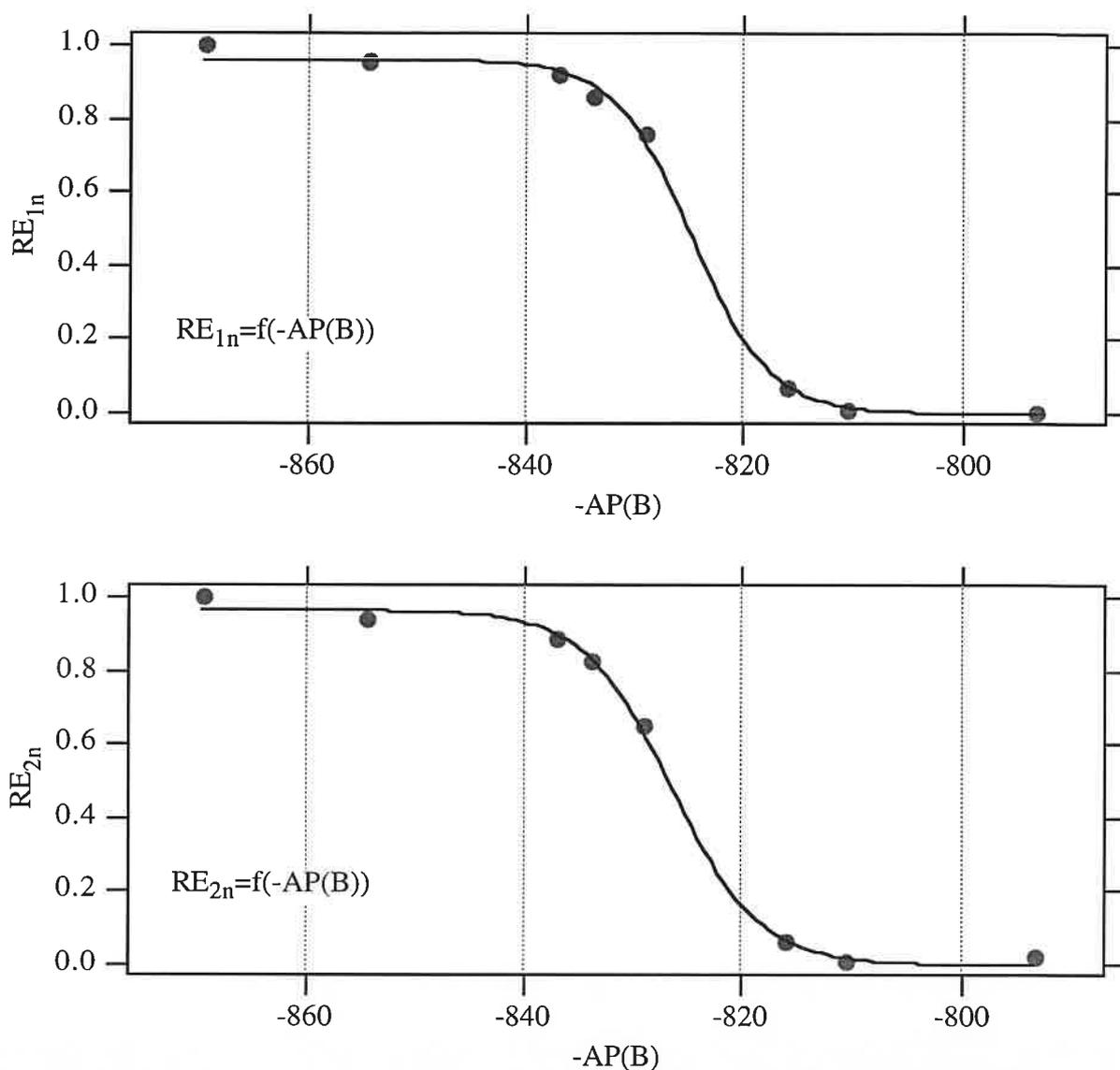


figure C-6: corrélations $RE=f(-AP(B))$ pour la base associée aux ions produits $[C_5H_7^+]$

Ces résultats sont confirmés par des expériences de dissociations induites par collision, les spectres CID des ions $[C_5H_7^+]$ produits par la réaction A, étant identiques à ceux des ions $[C_5H_7^+]$ produits à partir du cyclopentène.

IV- Mécanisme des deux voies réactionnelles

Connaissant la structure des ions produits, nous avons proposé un mécanisme pour chaque voie réactionnelle, en vue d'expliquer les résultats expérimentaux. Ces mécanismes sont présentés ci-dessous (figure C-7).

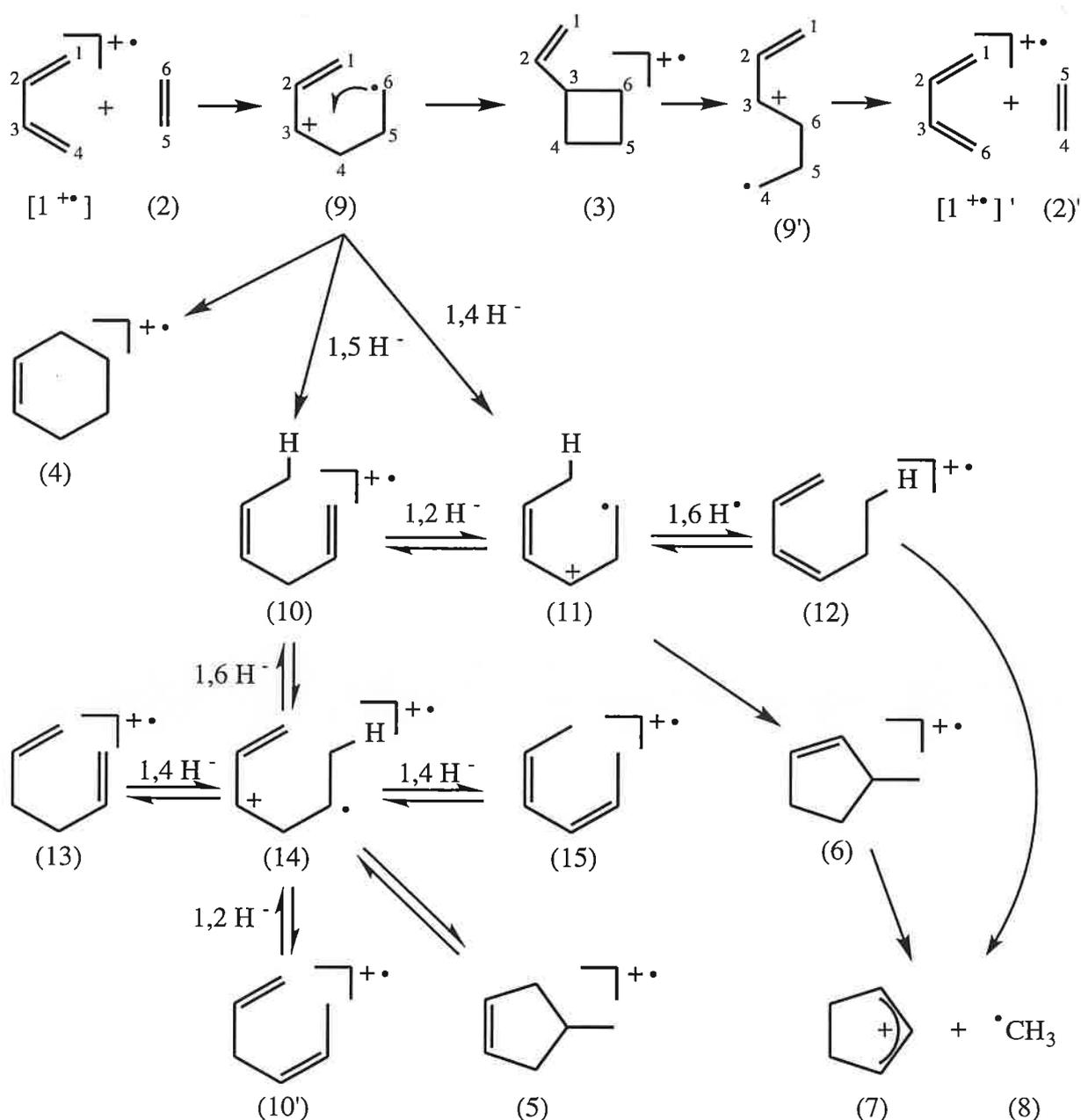


figure C-7: mécanisme des deux voies réactionnelles

Les énergies relatives des différents intermédiaires réactionnels, ont été estimées au moyen de calculs d'orbitales moléculaires. Devant le nombre important d'atomes impliqués dans ce système, nous avons eu recours à la théorie de la fonctionnelle de densité, qui permet de mener des calculs sur des gros systèmes, en un temps raisonnable. Parmi les différentes fonctionnelles disponibles, nous avons retenu les fonctionnelles de Becke, qui à la lumière des résultats obtenus ces dernières années, donnent les meilleures descriptions des structures électroniques et des propriétés des molécules⁽¹⁶⁾. Les géométries des différentes structures ont été optimisées au niveau B3LYP/6-31G*, à l'aide du programme GAUSSIAN 94⁽¹⁷⁾. Les fréquences de vibration ont été calculées à ce même niveau, puis multipliées par un facteur correctif de 1,01⁽¹⁸⁾, afin d'estimer l'énergie vibrationnelle au point zéro (ZPVE). L'énergie totale (en Hartrees), l'énergie ZPVE (en kJ.mol⁻¹), et l'enthalpie de formation expérimentale⁽¹¹⁾ (en kJ.mol⁻¹) des différentes structures sont regroupées dans le tableau (C-12).

structure	E (B3LYP/6-31G*)	ZPVE	$\Delta_f H^\circ_{300}$
[1 ⁺]	-155,680989	226	985
(2)	-78,587457	136	52
[1 ⁺] + (2)	-234,268446	362	1037
(3)	-234,292097	379	< 1010
(4)	-234,336277	382	858
(5)	-234,329772	377	—
(6)	-234,331224	378	871
(7)	-194,442425	278	839 ⁽¹²⁾
(8)	-39,838292	79	146
(7) + (8)	-234,280717	357	985
(9)	-234,294344	378	—
(10)	-234,308992	369	950
(11)	-234,299781	367	—
(12)	-234,334997	377	878
(13)	-234,295022	374	980
(14)	-234,296335	366	—
(15)	-234,353918	375	832

tableau C-12: énergie et enthalpie de formation des espèces impliquées dans les mécanismes de la figure (C-7)

Les énergies relatives calculées ($\Delta E + \Delta ZPVE$), et déduites des enthalpies de formation expérimentales (ΔH°), sont rassemblées dans le tableau (C-13), le niveau 0 correspondant aux réactifs de départ.

structure	$\Delta E + \Delta ZPVE$	ΔH°
[1 ⁺] + (2)	0	0
(3)	-45	< -27
(4)	-158	-179
(5)	-146	—
(6)	-149	-166
(7) + (8)	-37	-52
(9)	-51	—
(10)	-99	-87
(11)	-78	—
(12)	-159	-159
(13)	-58	-72
(14)	-69	—
(15)	-211	-205

tableau C-13: *énergies relatives des différentes structures*

Nous suggérons que dans une première étape, le cation [CH₂=CH-CH=CH₂⁺] et l'éthène réagissent pour former l'ion distonique (9) (voir définition page 183). Une étude théorique a montré que cette étape se fait sans énergie d'activation⁽¹⁹⁾. L'ion (9) est proposé comme étant l'intermédiaire clé de l'ensemble des processus d'addition/élimination. Comme le montre la figure (C-7), cet ion peut constituer le point de départ de trois réactions:

- une cycloaddition de Diels-Alder de type [3+2] conduisant à l'ion moléculaire de cyclohexène (structure 4),
- une cycloaddition [1+2] donnant naissance à l'ion moléculaire de vinylcyclobutane (structure 3),
- des migrations 1,n d'hydrure, qui conduisent aux ions (10) et (11).

IV-1 Elimination d'une molécule d'éthène via une cycloaddition [1+2]

L'ion (9) produit, par formation de la liaison C₃-C₆, l'ion moléculaire de vinylcyclobutane (3). Les étapes [1⁺] + (2) → (9) → (3) correspondent à une cycloaddition [1+2]. La structure (3) peut ensuite, soit redonner les réactifs de départ, soit conduire à un nouvel ion distonique (9') par rupture de la liaison C₃-C₄. Enfin, la rupture de la liaison C₅-C₆ conduit à l'élimination d'une molécule d'éthène impliquant spécifiquement un méthylène du cation de départ (C₄H₂) et un méthylène de l'éthène de départ (C₅H₂). Ce mécanisme permet d'expliquer la formation de l'ion m/z 56 lorsqu'un seul des deux réactifs est deutéré.

La figure (C-8) présente le diagramme énergie-trajet réactionnel associé à ce mécanisme.

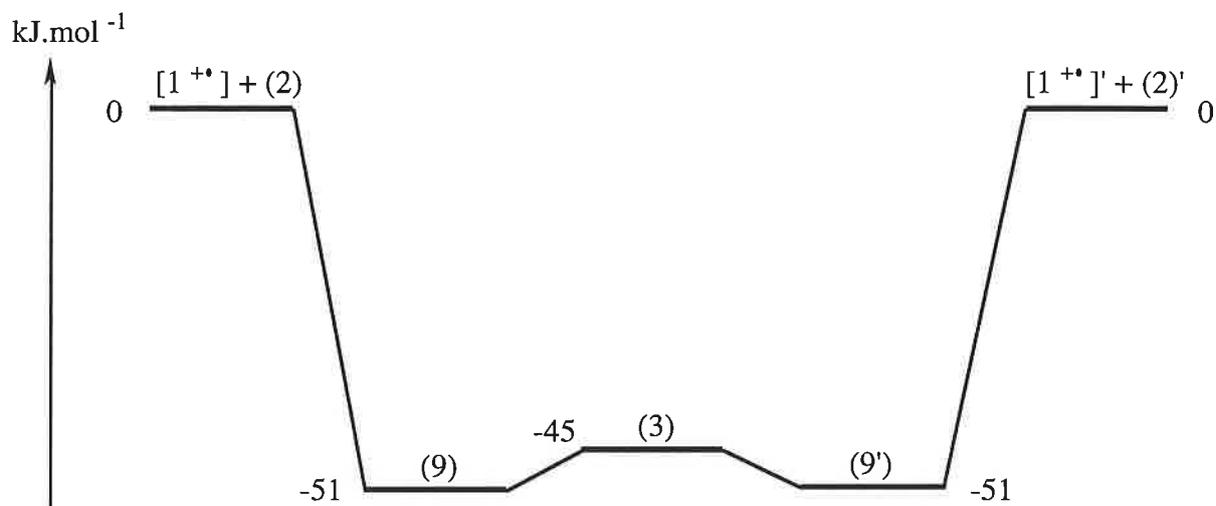


figure C-8: diagramme énergie-trajet réactionnel associé à l'élimination d'éthène

On peut constater que l'ion moléculaire de vinylcyclobutane (structure 3), est situé, d'après les calculs B3LYP/6-31G*, 6 kJ.mol⁻¹ au dessus des ions (9) et (9').

IV-2 Formation de l'ion cyclopentényle

L'ion distonique (9) peut évoluer selon des migrations 1,4 ou 1,5 d'hydrure, pour donner respectivement naissance aux ions (10) et (11). Ces ions subissent ensuite diverses migrations réversibles d'hydrogènes et d'hydrures, qui permettent d'expliquer le brassage statistique constaté. Il est important de souligner que les étapes (9) → (10) et (9) → (11) sont certainement irréversibles, car dans le cas contraire, la perte de molécule d'éthène serait aussi caractérisée par un brassage des atomes d'hydrogène. Le trajet le plus simple aboutissant à la formation de l'ion

cyclopentényle, fait intervenir l'ion moléculaire de 3-méthyl-cyclopent-1-ène (6)^(20,21), et comporte les étapes $[1^{+}] + (2) \rightarrow (9) \rightarrow (11) \rightarrow (6) \rightarrow (7) + (8)$.

La figure (C-9) présente le diagramme énergie-trajet réactionnel associé à ce mécanisme (les énergies relatives indiquées sont celles estimées par le calcul).

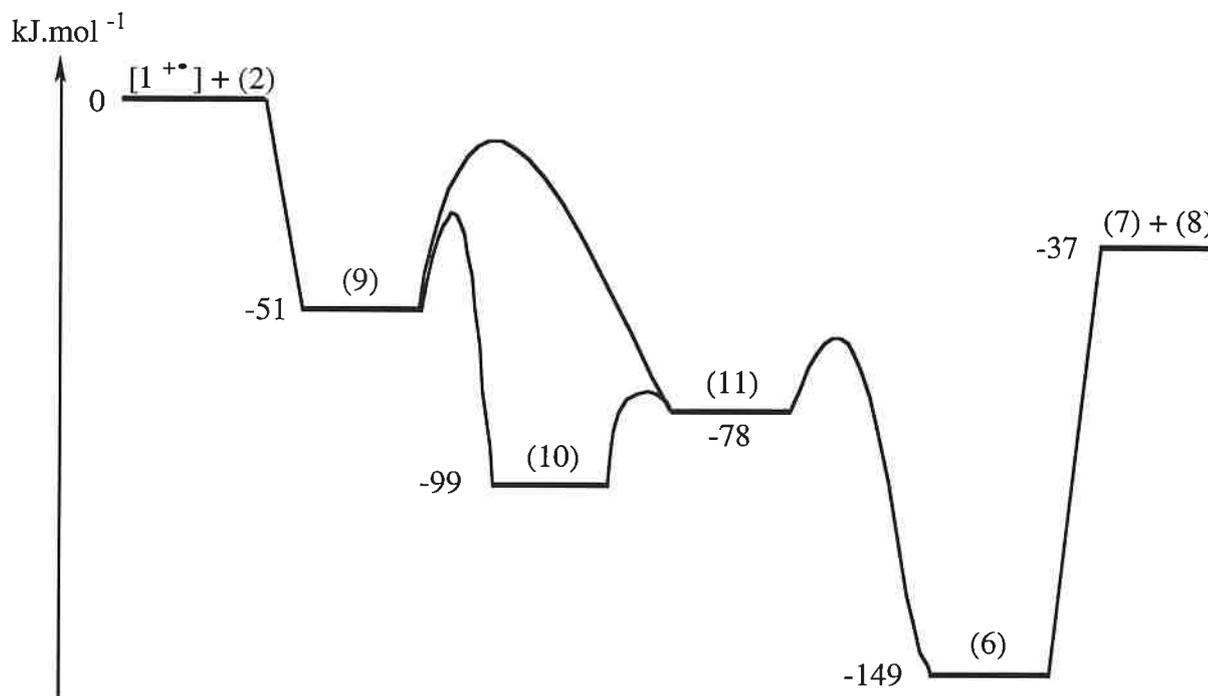


figure C-9: diagramme énergie-trajet réactionnel associé au mécanisme de formation de l'ion cyclopentényle

Les énergies des différentes espèces intermédiaires sont nettement inférieures à celle des réactifs de départ, et sont proches les unes des autres, ce qui est en accord avec le brassage statistique observé. Les énergies d'activation associées aux différentes étapes d'isomérisation et de cyclisation, sont en cours d'estimation. Des approximations peuvent cependant être faites. Il est connu qu'en chimie des cations radicalaires, les migrations 1,4 et 1,5 d'ion hydruce sont des processus faciles, avec des énergies d'activation inférieures à 40 kJ.mol⁻¹^(22,23). Par conséquent, à partir de l'ion (9), qui est situé 51 kJ.mol⁻¹ en dessous des réactifs de départ, ces processus sont attendus. De plus, les migrations 1,2 d'hydruce se produisent généralement sans barrière d'activation⁽²⁴⁾, le passage (10) \rightleftharpoons (11) est donc facile.

IV-3 Formation de l'ion moléculaire du cyclohexène

L'ion (9) conduit, par création de la liaison C₆-C₁, à l'ion moléculaire du cyclohexène. Les

étapes [1⁺] + (2) → (9) → (4) correspondent à une cycloaddition de Diels-Alder [3+2] non synchrone. La structure (4) est située selon les estimations, entre 158 et 179 kJ.mol⁻¹ en dessous du niveau énergétique des réactifs de départ. La cyclisation (9) → (4) se fait probablement avec une énergie d'activation très faible. Cette voie semble représenter un cul de sac dans le processus réactionnel. Elle n'induit pas de migration d'hydrogène.

V- Conclusion

Cette étude a mis en évidence que le cation radical [1,3-butadiène⁺] réagit avec l'éthène selon deux voies réactionnelles:

- une voie exothermique conduisant à la formation d'un ion cyclopentényle par perte d'un radical méthyle, la structure cyclopentényle ayant été mise en évidence au moyen de la méthode thermocinétique. L'élimination du radical méthyle est précédée d'un brassage statistique de tous les atomes d'hydrogène, résultant de la formation d'une multitude d'espèces intermédiaires, par migration d'hydrogène et d'hydrure,
- une voie thermoneutre, conduisant à la formation d'un cation radical 1,3-butadiène via une cycloaddition [1+2], et à l'élimination d'une molécule d'éthène constituée exclusivement d'un groupement méthylène CH₂ de chaque réactif de départ.

On ne peut rigoureusement pas exclure une cycloaddition de type [3+2], aboutissant à la formation de l'ion moléculaire de cyclohexène, même si la pression régnant à l'intérieur de la cellule ne permette pas sa stabilisation collisionnelle et donc sa détection.

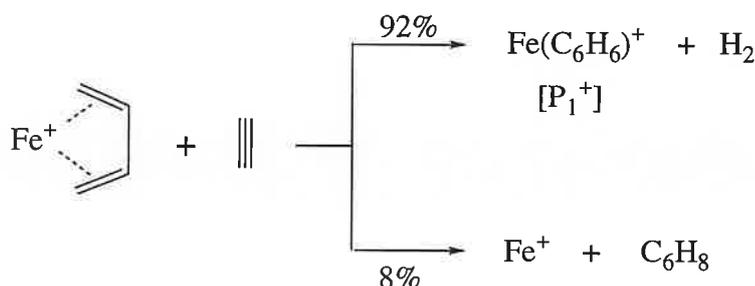
Nous proposons que l'intermédiaire clé des deux voies réactionnelles est l'ion distonique (9). Les énergies relatives des espèces intermédiaires intervenant dans les mécanismes proposés, ont été estimées au moyen de la fonctionnelle de densité B3LYP, et sont en accord avec les observations expérimentales. Les énergies d'activation associées aux différentes étapes, sont actuellement en cours de détermination.

Chapitre 2: système [1,3-butadiène⁺] / éthyne

Les réactions impliquant le 1,3-butadiène et l'éthyne ont été récemment abordées en spectrométrie de masse, mais uniquement en présence de cations métalliques [M⁺]^(25,26). Ces études seront brièvement rappelées, avant de présenter nos résultats concernant la réactivité de l'ion [1,3-butadiène⁺] envers l'éthyne.

I- Réactivité du système [M(C₄H₆)⁺] + éthyne

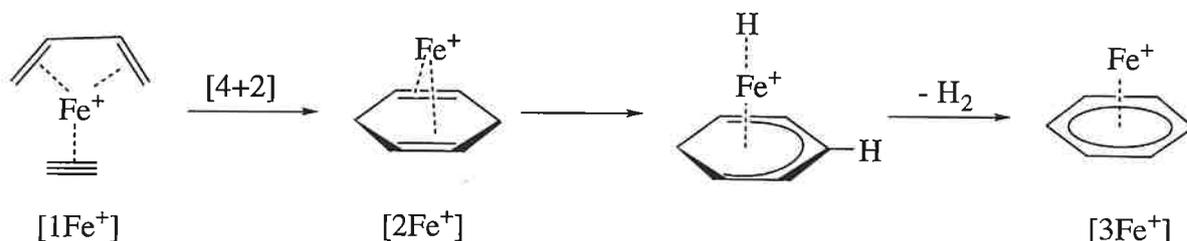
En 1992, Bakhtiar et col.⁽²⁵⁾ ont étudié la réactivité de l'ion [Fe(1,3-butadiène)⁺] envers l'éthyne, au moyen d'un spectromètre de masse RCI-TF. Cet ion réagit avec l'éthyne selon deux voies réactionnelles, conduisant respectivement à la formation d'un ion produit [P₁⁺] de structure [Fe(C₆H₆)⁺] (voie prépondérante), et à la formation du cation [Fe⁺].



Cette réaction se produit quasiment à la vitesse de collision (efficacité de 95 %).

Afin d'identifier la structure des ions [P₁⁺], les auteurs ont réalisé des expériences de dissociations induites par collision. Quelle que soit l'énergie de collision, le spectre CID de ces ions s'est avéré d'une part, identique au spectre CID des ions [Fe(benzène)⁺], et d'autre part, différent des spectres CID des ions [Fe(1,3,5-cycloheptatriène)⁺] et [Fe(bicyclo-[2,2,1]-hepta-2,5-diène)⁺]. De plus, l'ion [P₁⁺] présente envers l'éthyne, une réactivité spécifique des ions [Fe(arène)⁺] (formation d'adduits). Ces différentes expériences ont permis aux auteurs d'attribuer à l'ion [P₁⁺], la structure [Fe(benzène)⁺].

Les résultats de Schroeter et col.⁽²⁶⁾, obtenus par RCI-TF et au moyen d'un spectromètre de masse tandem de type BEBE, ont permis de compléter cette étude. Le mécanisme suivant, basé sur l'étude des dissociations métastables et induites par collisions des ions [1Fe⁺], [2Fe⁺ - H₂] et [3Fe⁺], et de leurs équivalents marqués (au moyen du 1,1,4,4-butadiène-d₄ et de l'éthyne-d₂), a pu être proposé.

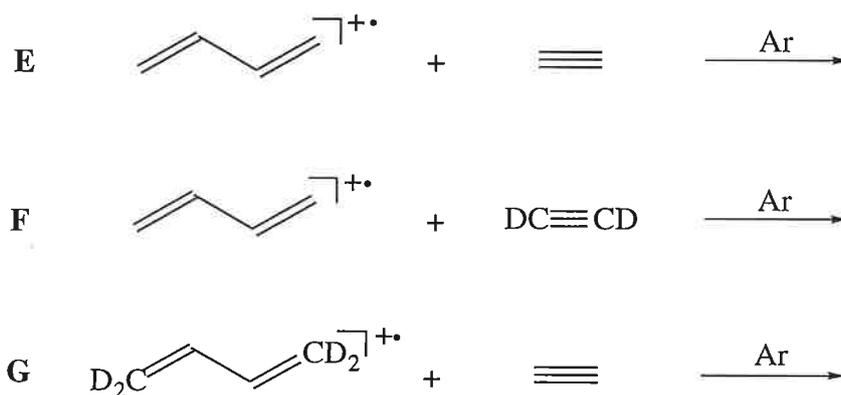


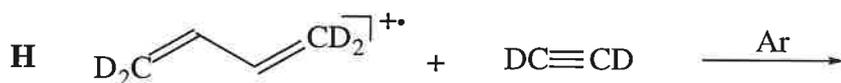
La constante de vitesse, mesurée par RCI-TF, est en accord avec celle déterminée par Bakhtiar et col.⁽²⁵⁾. L'efficacité de la réaction diminue lorsque d'autres cations métalliques sont utilisés. Elle est respectivement de 45 %, 25 % et 5 % avec [Co⁺], [Mn⁺] et [Cr⁺], alors qu'avec [Cu⁺], il ne se produit pas de cycloaddition [4+2]. La diminution de l'efficacité est corrélée à la structure électronique des cations métalliques dans leur état fondamental.

II- Etude du système [1,3-butadiène⁺] + éthyne

II-1 Réactions étudiées

L'emploi de 1,3-butadiène, d'éthyne, et de leurs équivalents deutérés, a permis de réaliser quatre réactions ion/molécule différentes.





Le protocole expérimental suivi est analogue à celui utilisé pour étudier le système [1,3-butadiène⁺] + éthène. Les ions réactifs sont thermalisés durant quatre secondes par collision avec de l'argon (la pression totale régnant dans la cellule étant d'environ $6 \cdot 10^{-7}$ mbar).

II-2 Voies réactionnelles observées

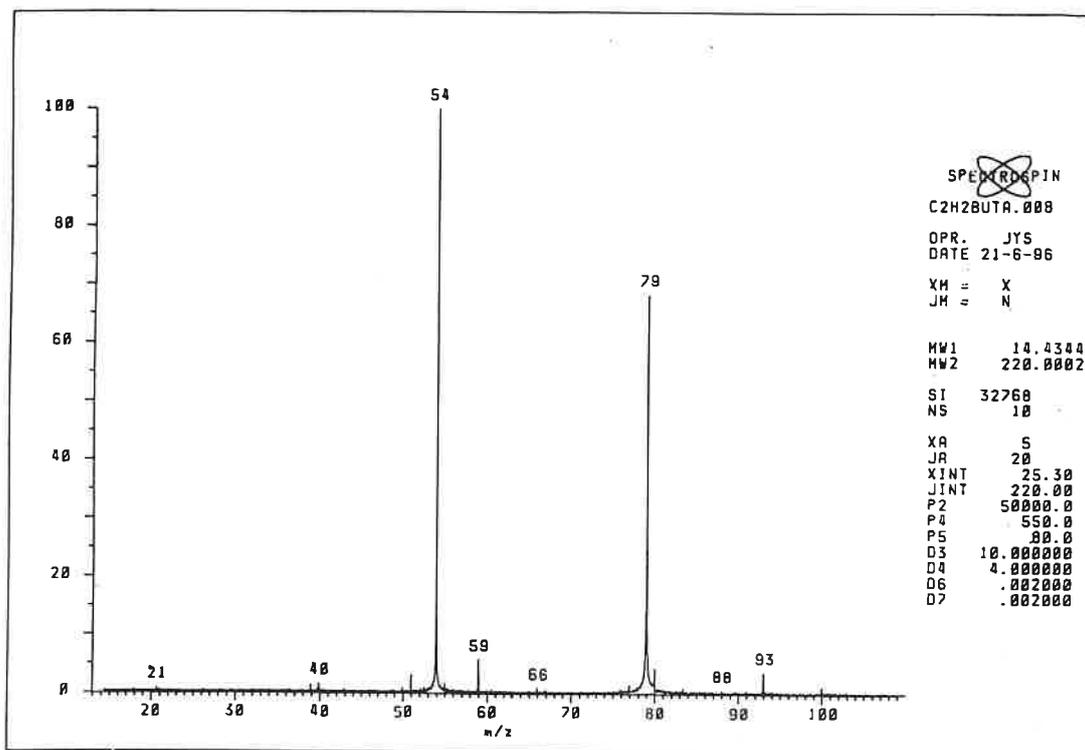
Quatre spectres de masse, obtenus lors des réactions **E**, **F**, **G** et **H**, pour un temps de réaction proche du temps de demi-réaction, sont rassemblés sur la figure (C-10).

Si on considère la figure (C-10e), on constate que le cation radical 1,3-butadiène réagit avec l'éthyne pour former un ion de formule $[\text{C}_6\text{H}_7^+]$ au rapport m/z 79, correspondant à la perte d'un atome d'hydrogène à partir du complexe de collision. Ce spectre comporte un pic m/z 93, dû à une réaction parasite entre l'ion [1,3-butadiène⁺] et du butadiène provenant de la source externe, ainsi qu'un ion au rapport m/z 59 provenant de la protonation de l'acétone, qui sert à stabiliser l'éthyne dans les bouteilles de deux cents bars.

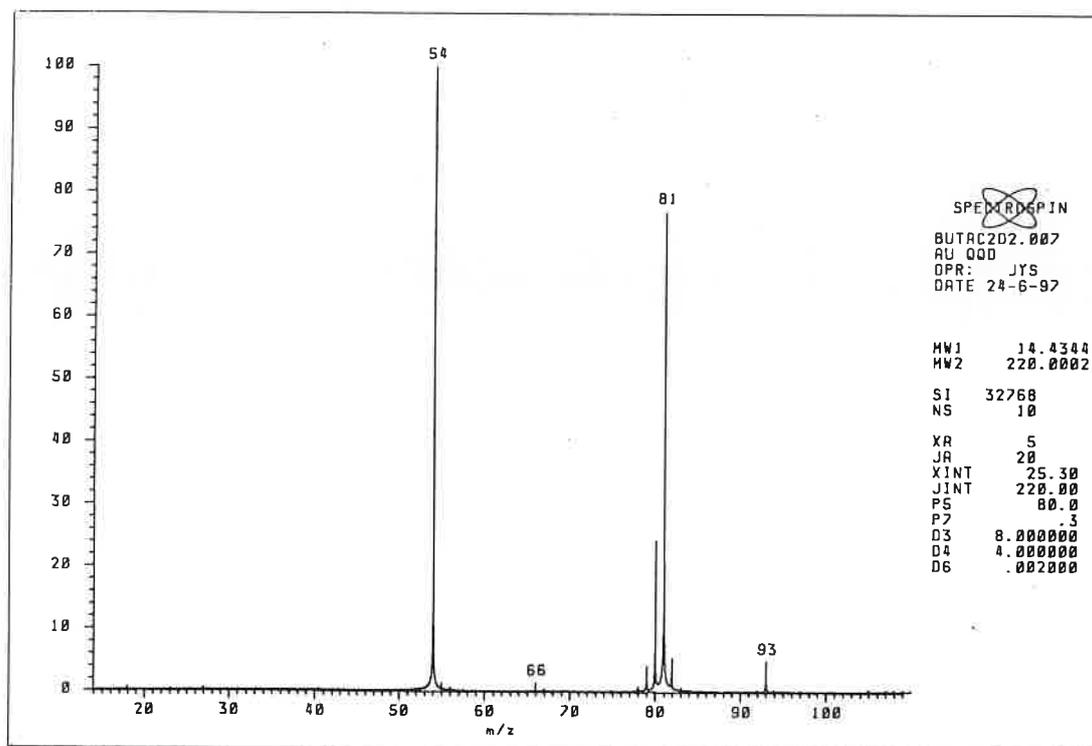
Lorsqu'on remplace l'éthyne par l'éthyne- d_2 (figure C-10f), on constate que cette voie réactionnelle conduit à deux ions, dont les structures ont été déterminées par haute résolution.



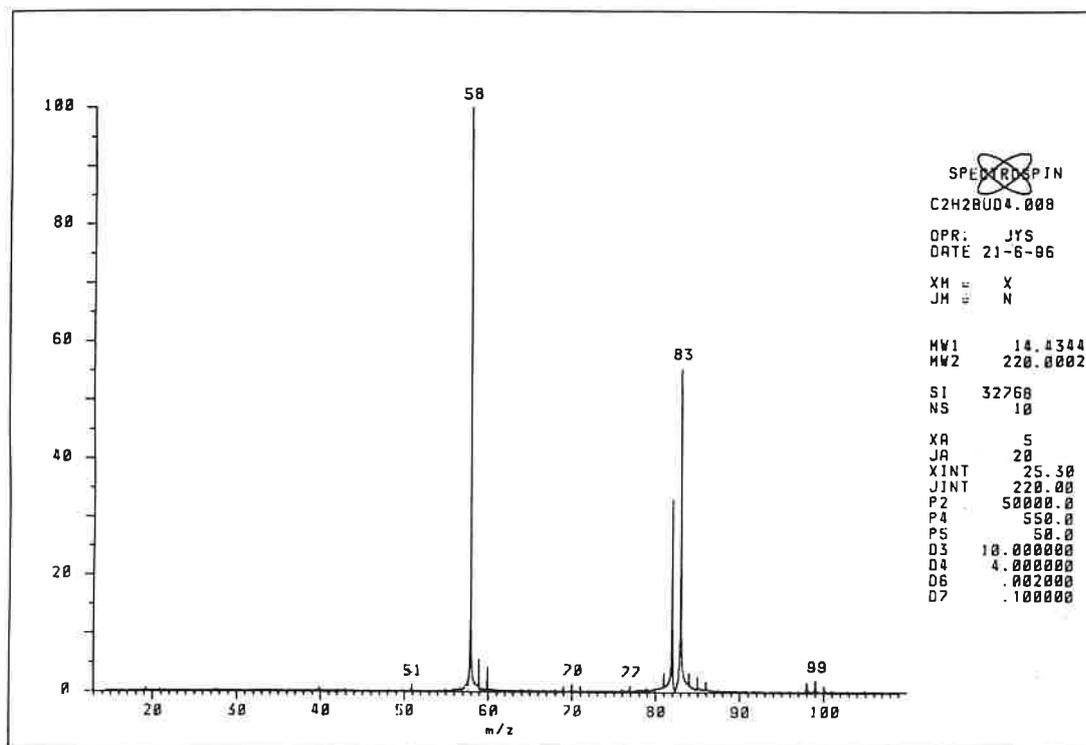
La formation de l'ion $[\text{C}_6\text{H}_7^+]$ est donc précédée d'un brassage des atomes d'hydrogène, comme le confirment les spectres correspondant aux réactions **G** et **H** (figures C-10g et C-10h). Les intensités relatives des ions produits lors des réactions **F**, **G** et **H**, et les pourcentages théoriques (indiqués entre parenthèses) associés à un brassage statistique des huit atomes d'hydrogène et de deutérium, sont regroupés dans le tableau (C-14). Ces intensités relatives ne varient pas avec le temps de réaction.



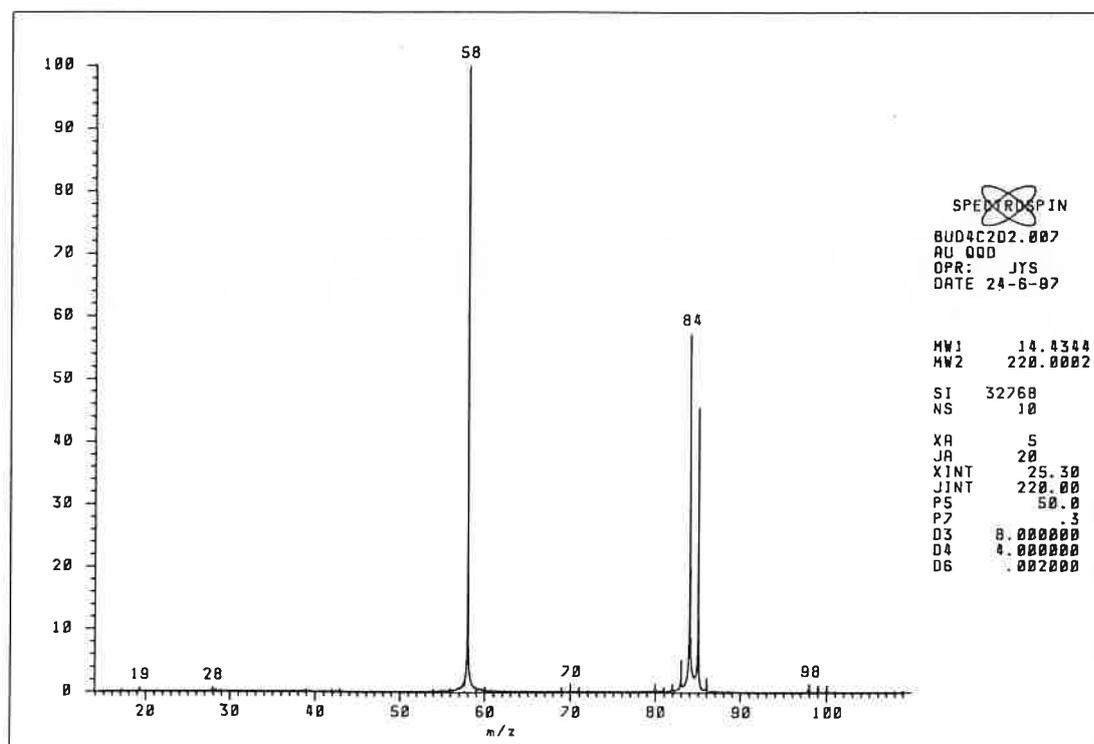
C-10e: réaction E, temps de réaction de 10 secondes



C-10f: réaction F, temps de réaction de 8 secondes



C-10g: réaction G, temps de réaction de 10 secondes



C-10h: réaction H, temps de réaction de 8 secondes

figure C-10: spectres de masse obtenus lors des réactions E, F, G et H

ion produit m/z	structure	réaction		
		F (H6D2)	G (H4D4)	H (H2D6)
80	[C ₆ H ₆ D ⁺]	23 % (25 %)	—	—
81	[C ₆ H ₅ D ₂ ⁺]	77 % (75 %)	—	—
82	[C ₆ H ₄ D ₃ ⁺]	—	37 % (50 %)	—
83	[C ₆ H ₃ D ₄ ⁺]	—	63 % (50 %)	—
84	[C ₆ H ₂ D ₅ ⁺]	—	—	56 % (75 %)
85	[C ₆ HD ₆ ⁺]	—	—	44 % (25 %)

tableau C-14: intensités relatives des ions [C₆H_xD_{7-x}⁺] formés par perte d'un atome d'hydrogène

Les réactions **F**, **G** et **H** correspondent à des systèmes statistiques différents (respectivement H6D2, H4D4 et H2D6). A la vue du tableau (C-14), les résultats sont contradictoires. On peut difficilement conclure à un brassage statistique de tous les atomes d'hydrogène. Le brassage semble statistique pour la réaction **F**, mais il en est autrement pour les réactions **G** et **H**. Ces deux réactions semblent privilégier la perte d'un atome d'hydrogène des positions 2 et 3 du 1,3-butadiène.

En résumé, l'utilisation des réactifs marqués a mis en évidence que le cation [1,3-butadiène⁺] réagissait avec l'éthyne selon une seule voie réactionnelle, conduisant après un brassage non statistique des atomes d'hydrogène, à la formation d'un ion [C₆H₇⁺] par perte d'un atome d'hydrogène.

II-3 Constantes de vitesse expérimentales des réactions E, F, G et H

L'éthyne a une polarisabilité de 3,33 Å¹⁰ et un moment dipolaire nul⁽⁹⁾. Les efficacités des quatre réactions ont donc été calculées au moyen de la théorie de Langevin^(7,8), et sont regroupées dans le tableau (C-15).

réaction	P(C ₂ H ₂) (mbar)	k _{exp.}	k _{Lan.}	RE
E	2,8 10 ⁻⁸	0,73	10,20	0,071
F	2,7 10 ⁻⁸	0,90	9,95	0,090
G	3,2 10 ⁻⁸	0,87	10,09	0,086
H	3,0 10 ⁻⁸	0,98	9,83	0,100

tableau C-15: constante de vitesse expérimentale et efficacité des réactions **E**, **F**, **G** et **H**

Les quatre valeurs permettent de proposer une constante de vitesse expérimentale moyenne de:

$$k_{\text{exp.}} = 0,87 \pm 0,09 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

, ce qui correspond à une efficacité d'environ 9 %. Cette efficacité est nettement moins importante que celle observée en présence du cation [Fe⁺], mais est cependant deux fois supérieure à celle de la réaction [1,3-butadiène⁺] + éthène.

II-4 Structures possibles de l'ion [C₆H₇⁺] formé au cours de la réaction

Les réactions **E**, **F**, **G** et **H** ont été réalisées avec une pression en gaz tampon (argon) environ vingt fois supérieure à la pression en éthyne. Dans ces conditions, les espèces réactives sont en équilibre thermique, si bien que les réactions observées sont en principe exothermiques. De ce fait, les produits formés seront tels que:

$$\Delta_f H^\circ_{300}(\text{produits}) < \Delta_f H^\circ_{300}([1,3\text{-butadiène}^{\cdot+}]) + \Delta_f H^\circ_{300}(\text{C}_2\text{H}_2) = 1213 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

, avec $\Delta_f H^\circ_{300}([1,3\text{-butadiène}^{\cdot+}]) = 985 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (11) et $\Delta_f H^\circ_{300}(\text{C}_2\text{H}_2) = 228 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (11).

Sachant que l'enthalpie standard de formation à 300 K de l'atome d'hydrogène est de 218 kJ.mol⁻¹(11), on en déduit que l'enthalpie de formation de l'ion [C₆H₇⁺] doit impérativement être inférieure ou égale à 995 kJ.mol⁻¹. Ce critère thermodynamique autorise plusieurs structures pour l'ion produit. Elles sont regroupées dans le tableau (C-16). Ce tableau mentionne également leur enthalpie de formation, ainsi que la variation d'enthalpie ΔH°_E correspondante.

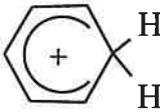
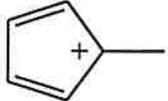
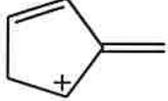
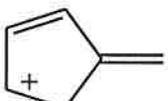
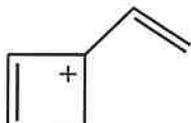
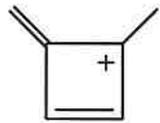
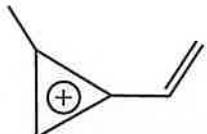
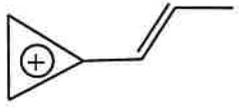
	[C ₆ H ₇ ⁺]	$\Delta_f H^\circ_{300}$ (kJ.mol ⁻¹)	ΔH°_E (kJ.mol ⁻¹)
a		854 ⁽¹¹⁾	-141
b		1013 ⁽²⁷⁾ (992/1000)	+18 (-3/+5)
c		(965/967)	(-30/-28)
d		895 ⁽²⁸⁾ (893/894)	-100 (-102/-101)
e		(1015/1019)	(+20/+24)
f		979 ⁽²⁸⁾	-16
g		992 ⁽²⁷⁾	-3
h		929 ⁽²⁸⁾	-66

tableau C-16: structure et enthalpie de formation des ions [C₆H₇⁺] susceptibles de se former au cours de la réaction E, variation d'enthalpie correspondante (entre parenthèses, valeurs calculées respectivement aux niveaux B3LYP/6-31G* et B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*)

Les enthalpies de formation expérimentales des ions **a**, **b** et **g** sont connues. Les enthalpies de formation des autres ions ont été estimées par Lias et Ausloos⁽²⁸⁾ et/ou lors de ce travail, par calculs théoriques.

Les structures **f**, **g** et **h** peuvent être raisonnablement exclues, car leur formation nécessiterait des réarrangements importants, certainement associés à des barrières d'activation très élevées.

Les énergies relatives des structures **a-e**, du benzène, du fulvène, du 1,3-butadiène et du cation butényle, ont été évaluées au moyen du programme GAUSSIAN 94⁽¹⁷⁾. Leur géométrie a dans un premier temps été optimisée au niveau B3LYP/6-31G*. Les fréquences de vibration ont été calculées à ce même niveau, puis multipliées par un facteur correctif égal à 1,01⁽¹⁸⁾, afin d'estimer l'énergie vibrationnelle au point zéro (ZPVE). Les énergies relatives ont enfin été affinées au niveau B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*. Les énergies totales (en Hartrees) des différentes structures et les énergies ZPVE (en kJ.mol⁻¹), sont regroupées dans le tableau (C-17).

structure	B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-31G*	ZPVE
a	-232,609807	-232,556292	295
b	-232,554318	-232,500019	285
c	-232,566711	-232,512010	290
d	-232,594642	-232,540588	293
e	-232,546898	-232,493329	291
benzène	-232,308512	-232,248657	268
fulvène	-232,251914	-232,191325	261
1,3-butadiène	-156,038424	-155,992137	227
butényle	-156,356643	-156,317115	257

tableau C-17: énergie totale et énergie ZPVE des différentes structures

Les énergies relatives des structures **a-e** (exprimées en kJ.mol⁻¹), évaluées aux deux niveaux de calculs, sont rassemblées dans le tableau (C-18), avec les enthalpies de formation à 300 K $\Delta_f H^\circ_{\text{est}}$, déduites (il a été supposé que les capacités calorifiques des ions, mais aussi du benzène et du fulvène, étaient égales).

On peut constater que les deux niveaux de calcul conduisent à des énergies relatives voisines. L'ion benzénium (structure **a**) est le plus stable, suivi dans l'ordre, des ions **d**, **c**, **b** et **e**. Les enthalpies de formation $\Delta_f H^\circ_{\text{est}}$ et les termes ΔH°_E qui en découlent, sont indiqués entre parenthèses dans le tableau (C-16).

structure	$\Delta_f H^\circ_{\text{exp.}}^{(11)}$	B3LYP/6-31G* + ZPVE		B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*	
		$\Delta E^{(a)}$	$\Delta_f H^\circ_{\text{est.}}$	$\Delta E^{(b)}$	$\Delta_f H^\circ_{\text{est.}}$
a	854	0	—	0	—
b	—	+138	992	+146	1000
c	—	+111	965	+113	967
d	—	+39	893	+40	894
e	—	+161	1015	+165	1019

tableau C-18: énergies relatives, enthalpie de formation estimée des structures **a**, **b**, **c**, **d** et **e**

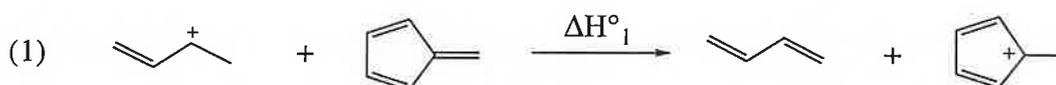
remarques concernant le tableau (C-18)

(a): $\Delta E = E(x) - E(a) + ZPVE(x) - ZPVE(a)$, $x = b, c, d$ et e , 1 Hartree = 2625,50 kJ.mol⁻¹

(b): $\Delta E' = E(x) - E(a)$, $x = b, c, d$ et e

D'après les enthalpies de formation expérimentales, la formation de l'ion **b** correspond à une réaction endothermique ($\Delta H^\circ_E = +18$ kJ.mol⁻¹).

Les énergies relatives calculées aboutissant à des résultats divergents selon le niveau de calcul ($\Delta H^\circ_E = -3/+5$ kJ.mol⁻¹), l'enthalpie de formation de la structure **b** a également été estimée au moyen de la réaction isodesmique (1) (voir définition page 160):



On peut raisonnablement considérer que le terme $\Delta E_1 + \Delta ZPVE_1$ associé à cette réaction (+37 kJ.mol⁻¹, niveau B3LYP/6-31G*), est une bonne approximation de ΔH°_1 , car pour les réactions isodesmiques, la différence des capacités calorifiques des réactifs et des produits est en principe négligeable. En combinant ΔH°_1 à $\Delta_f H^\circ_{300}(1,3\text{-butadiène}) = 110$ kJ.mol⁻¹(11), $\Delta_f H^\circ_{300}(\text{fulvène}) = 224$ kJ.mol⁻¹(11), et $\Delta_f H^\circ_{300}([\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3^+]) = 845$ kJ.mol⁻¹(11), on obtient finalement une enthalpie de formation de l'ion **b** de 996 kJ.mol⁻¹ au niveau B3LYP/6-31G*, soit une réaction **E** endothermique ($\Delta H^\circ_E = +1$ kJ.mol⁻¹). Il en est de même au niveau B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G* ($\Delta E'_1 = +40$ kJ.mol⁻¹ et $\Delta H^\circ_E = +4$ kJ.mol⁻¹), car l'enthalpie de formation déduite de la réaction isodesmique est de 999 kJ.mol⁻¹. Les différentes estimations permettent par conséquent d'écarter la structure **b**.

Les similitudes observées entre les valeurs déduites des énergies relatives et celles calculées au moyen de la réaction isodesmique (1), indiquent que les énergies relatives des cations estimées, sont correctes. Cela est également vrai pour les composés neutres. Ainsi la différence entre les enthalpies de formation du benzène et du fulvène (141 kJ.mol⁻¹) est bien reproduite (144 kJ.mol⁻¹ au niveau B3LYP/6-31G* + ZPVE).

Les réactions de formation des ions **c** et **e** seraient d'après nos calculs, respectivement exothermique et endothermique. Enfin, un accord est constaté entre notre estimation et celle de Lias et Ausloos, en ce qui concerne la structure **d**. En conclusion, trois structures nous semblent susceptibles de se former au cours de la réaction **E**:

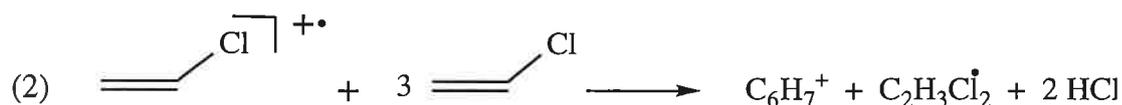
- l'ion benzénium **a**, qui est la forme protonée la plus stable du benzène,
- les ions **c** et **d**, qui sont les deux formes protonées les plus stables du fulvène.

Afin d'identifier le (ou les) ion(s) [C₆H₇⁺] produit(s) au cours de la réaction **E**, nous avons effectué des expériences de dissociations induites par collision, et des réactions de déprotonation.

II-5 Expériences CID

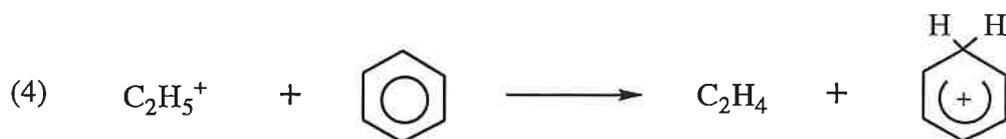
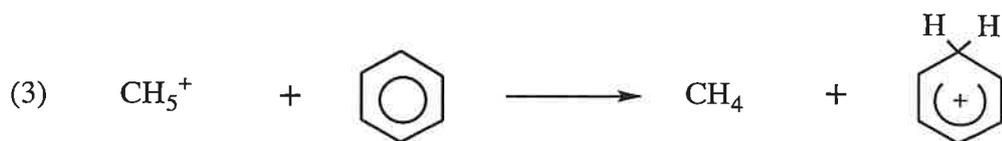
II-5,1 Données de la littérature

Afin d'étudier les dissociations induites par collision de l'ion [C₆H₇⁺], nous nous sommes appuyés sur un travail de Herman et col.⁽²⁹⁾, qui ont étudié la structure de l'ion [C₆H₇⁺] formé au cours de la réaction entre l'ion [CH₂=CH-Cl⁺] et le chlorure de vinyle.



Les auteurs ont effectué une série d'expériences CID sur des ions [C₆H₇⁺] formés de trois façons différentes:

- A:** par la réaction ion/molécule (2),
- B:** par ionisation chimique du benzène (gaz réactif: méthane),



les réactions (3) et (4) doivent en principe produire exclusivement des ions $[\text{C}_6\text{H}_7^+]$ de type benzénium,

C: par une réaction de transfert d'hydrure entre le cation éthyle et le 1,3,5-hexatriène.



les spectres CID ont été enregistrés en transmettant aux ions m/z 79, une énergie cinétique au centre de masse de 16 eV, et après collision durant 0,15 secondes avec de l'argon (pression en argon de $3 \cdot 10^{-8}$ mbar). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (C-19).

méthode de formation	ions fragments (m/z)			
	27	39	51	77
A	-	-	+	+
B	+	+	+	+
C	+	+	+	+

tableau C-19: spectres CID d'ions $[\text{C}_6\text{H}_7^+]$, issus de la référence (29)

Il ressort de cette étude que les ions benzéniums (voie **B**) seraient caractérisés par un fragment au rapport m/z 27. Le spectre CID des ions formés à partir du 1,3,5-hexatriène est très similaire à ceux produits par le voix **B**. Il est proposé qu'une grande proportion des ions produits par la voie **C** présentent la structure benzénium, d'autant plus que d'après Lias et Ausloos⁽²⁸⁾, le 1,3,5-hexatriène, ionisé par un faisceau d'électrons d'énergie cinétique égale à 40 eV, conduit par perte d'atome d'hydrogène, à 87 % d'ions benzéniums.

Les spectres CID des ions $[\text{C}_6\text{H}_7^+]$ formés par la voie **A** ne présentant pas le fragment au rapport m/z 27, les auteurs ont conclu que ces ions n'étaient pas de type benzéniums, et ont

suggéré une structure de type fulvène protoné.

Il faut cependant remarquer que les spectres CID ont été enregistrés à une pression en argon de $3 \cdot 10^{-8}$ mbar, pression qui semble insuffisante pour assurer une bonne thermalisation. De plus les réactions (3) et (4) sont respectivement exothermiques de 210 et 80 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, excès d'énergie qui est à répartir entre l'ion benzénium [C_6H_7^+] et les molécules neutres. Par conséquent les conditions expérimentales sont telles qu'il est possible que les ions [C_6H_7^+] s'isomérisent avant de se fragmenter.

II-5,2 Expériences CID effectuées au cours de ce travail

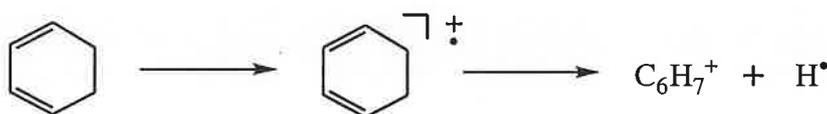
Les spectres CID d'ions [C_6H_7^+] produits de quatre façons différentes, ont été comparés. Les méthodes de formation des ions m/z 79 sont les suivantes:

α : par la réaction E,



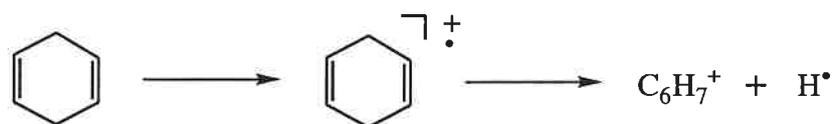
, les ions m/z 79 étant isolés après un délai de réaction de huit secondes.

β : par ionisation dissociative du 1,3-cyclohexadiène.



D'après Lias et Ausloos⁽²⁸⁾, 91% des ions formés, avec des électrons ionisants d'énergie cinétique égale à 40 eV, correspondent à la structure benzénium. Ces auteurs ont aussi montré que la proportion d'ions benzéniums augmente alors que l'énergie apportée aux ions moléculaires diminue. On peut donc raisonnablement penser qu'avec des électrons ionisants d'énergie cinétique égale à 15 eV, les ions [C_6H_7^+] formé par cette méthode, seront exclusivement de type benzénium, et ce d'autant plus que cette fragmentation correspond à une simple élongation d'une liaison C-H.

γ : par ionisation dissociative du 1,4-cyclohexadiène.



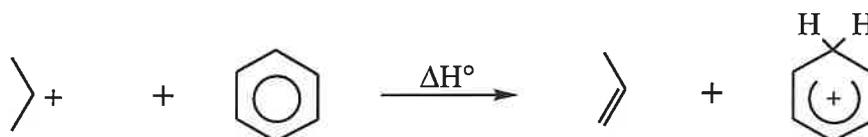
Ce processus conduirait à 40 eV, à 46 % d'ions benzéniums⁽²⁸⁾. Mais il a été constaté une augmentation sensible de cette proportion alors que l'énergie apportée lors de l'ionisation diminue. Nous avons donc utilisé un faisceau d'électrons ionisants à 15 eV. Nous avons de plus réalisé les expériences CID à deux pressions en argon:

$$\gamma_1: P(\text{Ar})=5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$$

$$\gamma_2: P(\text{Ar})=6 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$$

, afin d'étudier l'influence de celle-ci sur les spectres obtenus.

δ : par réaction de transfert de proton entre le cation isopropyle et le benzène.



Le cation isopropyle est formé par perte du radical méthyle à partir de l'isobutane. La variation d'enthalpie ΔH° de cette réaction est de $-7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, les affinités protoniques du propène et du benzène étant respectivement de 746 et $753 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ⁽³⁰⁾. Les ions benzéniums ainsi formés ont peu d'énergie interne et ne devraient pas s'isomériser avant de se dissocier. Ces ions sont sélectionnés après un temps de réaction de cinq secondes.

Quelle que soit la méthode employée, nous avons enregistré plusieurs spectres, en faisant varier, l'énergie cinétique transmise aux ions. La durée de collision a par contre été maintenue constante (200 millisecondes). La figure (C-11) présente deux spectres, provenant de l'utilisation des méthodes γ_1 et γ_2 . Ces spectres, et ceux obtenus par l'intermédiaire des autres méthodes, sont résumés dans le tableau (C-20).

méthode de formation	énergie des électrons	P(Ar)	D4	ions fragments (m/z)			
				27	39	51	77
α	30 eV	$6 \cdot 10^{-7}$	4	-	-	+	+
β	15 eV	$6 \cdot 10^{-7}$	4	-	-	+	+
$\gamma 1$	15 eV	$5 \cdot 10^{-8}$	4	+	+	+	+
$\gamma 2$	15 eV	$6 \cdot 10^{-7}$	4	-	-	+	+
δ	20 eV	$5 \cdot 10^{-7}$	4	-	-	+	+

tableau C-20: spectres CID des ions m/z 79, réalisés au cours de ce travail

Quatre pics voient leur intensité augmenter lorsque l'énergie cinétique transmise aux ions m/z 79 augmente:

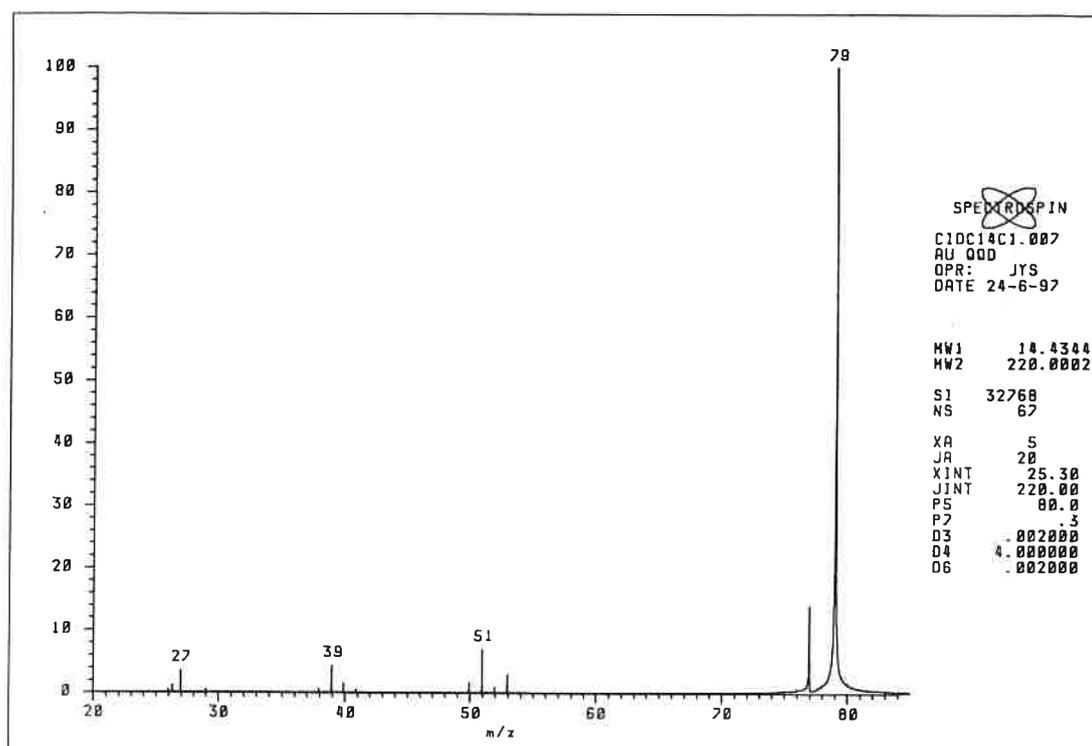
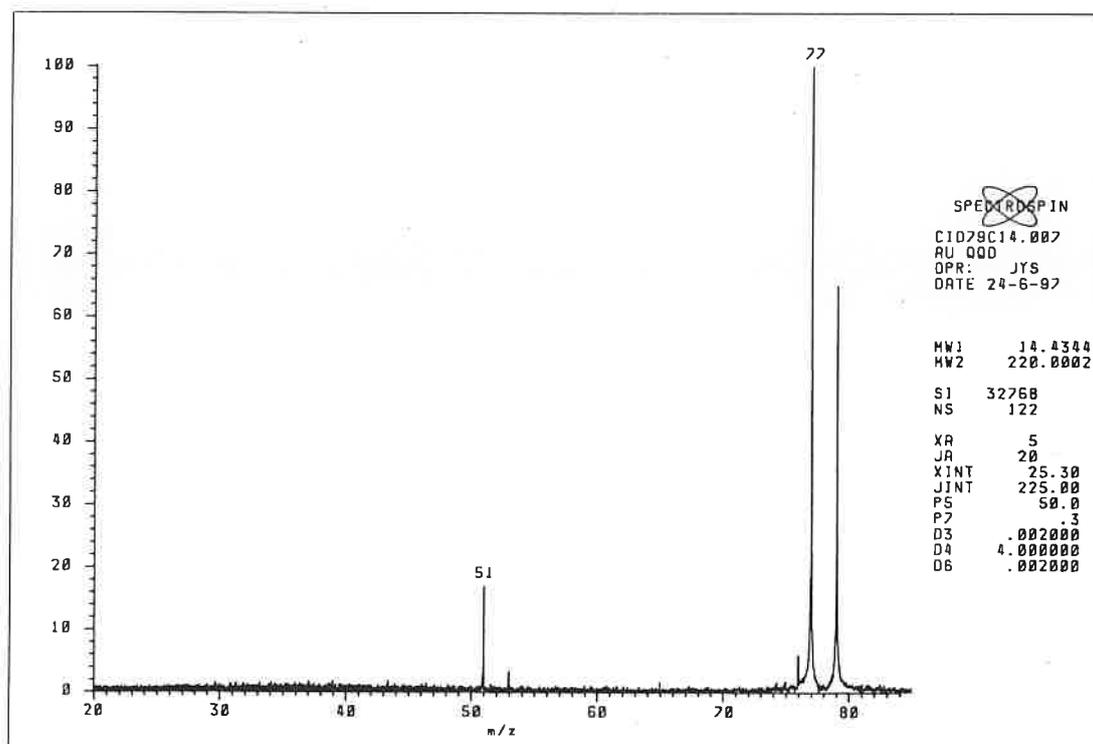
m/z 77: [C₆H₅⁺], fragmentation principale,

m/z 51: [C₄H₃⁺],

m/z 39: [C₃H₃⁺],

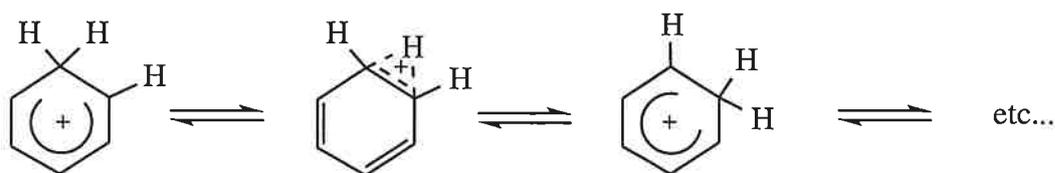
m/z 27: [C₂H₃⁺].

La figure (C-11) illustre parfaitement l'influence de la pression en argon. Les pics m/z 27 et 39 sont observés lorsque la pression en argon est faible, ce qui est en accord avec les résultats d'Herman et col.⁽²⁹⁾. Cependant, ces deux pics disparaissent lorsque la pression en argon, et par conséquent, l'efficacité de collision, augmentent. Le spectre CID obtenu dépend donc considérablement de la pression en argon et des conditions de thermalisation, si bien que la présence de l'ion m/z 27 n'est pas forcément caractéristique de la structure benzénium. En effet, le spectre CID des ions benzéniums (voie δ), enregistré à $5 \cdot 10^{-7}$ mbar, ne comporte pas d'ions au rapport m/z 27. De plus, pour une pression en argon de $5-6 \cdot 10^{-7}$ mbar, les spectres CID sont identiques, quelle que soit la méthode utilisée pour produire les ions [C₆H₇⁺]. Cependant, étant donné le faible nombre d'ions fragments à cette pression, ces expériences ne permettent pas d'identifier la structure des ions produits lors de la réaction E. Par contre, elles indiquent clairement que l'absence de l'ion m/z 27, ne permet pas d'exclure la structure benzénium.

C-11 γ 1: spectre CID de l'ion $[C_6H_7^+]$, méthode de formation γ 1C-11 γ 2: spectre CID de l'ion $[C_6H_7^+]$, méthode de formation γ 2figure C-11: spectres CID des ions $[C_6H_7^+]$ formés à partir du 1,4-cyclohexadiène

II-5,3 Spectres CID des ions produits deutérés

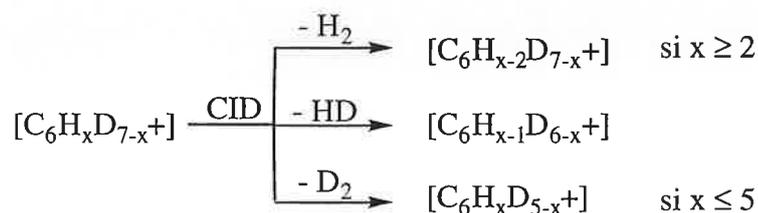
Nous venons de voir que la perte de dihydrogène est, en CID, la fragmentation principale des ions $[C_6H_7^+]$. L'étude des décompositions métastables de ions benzéniums et de leurs équivalents deutérés $[C_6H_xD_{7-x}^+]$, a montré que la perte de dihydrogène est la seule fragmentation observée à faible énergie⁽³¹⁾, et qu'elle est précédée d'un brassage statistique de tous les atomes d'hydrogène, selon le mécanisme suivant:



, confirmant les résultats observés en milieu superacide⁽³²⁾ et en phase gazeuse⁽³³⁾.

L'énergie d'activation associée à la migration 1,2 d'hydrure a été estimée égale à $34,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ au niveau G2(MP2)⁽³⁴⁾

Bien que les conditions énergétiques soient différentes, nous avons voulu vérifier si la perte de H_2 , observée sur les spectres CID des ions produits par la réaction entre le cation radical 1,3-butadiène et l'éthyne, était précédée d'un brassage statistique des atomes d'hydrogène. Nous avons pour cela réalisé les spectres CID des six ions $[C_6H_xD_{7-x}^+]$ produits lors des réactions **F**, **G** et **H**. Selon le nombre d'atomes d'hydrogène et de deutérium, ces ions peuvent perdre H_2 , HD ou D_2 .



Nous avons enregistré des spectres CID à plusieurs énergies de collision, et il s'avère que l'énergie cinétique transmise aux ions n'influe pas sur la proportion $-H_2/-HD/-D_2$. Ceci autorise une comparaison directe avec les études de dissociations métastables. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (C-21). Les abondances relatives correspondant à un brassage statistique des hydrogènes et des deutériums, sont mentionnées en italique et entre parenthèses.

réaction	ion produit	- H ₂	-HD	- D ₂
F	[C ₆ H ₆ D ⁺]	72 % (72 %)	28 % (28 %)	—
	[C ₆ H ₅ D ₂ ⁺]	46 % (48 %)	49 % (48 %)	5 % (4 %)
G	[C ₆ H ₄ D ₃ ⁺]	41 % (28 %)	45 % (57%)	14 % (15 %)
	[C ₆ H ₃ D ₄ ⁺]	16 % (15 %)	62 % (57 %)	22 % (28 %)
H	[C ₆ H ₂ D ₅ ⁺]	6 % (4 %)	46 % (48 %)	48 % (48 %)
	[C ₆ HD ₆ ⁺]	—	28 % (28 %)	72 % (72 %)

tableau C-21: *abondances relatives des ions provenant de la perte de H₂, observés sur les spectres CID des ions [C₆H_xD_{7-x}⁺] produits par les réactions F, G et H*

A la vue de ce tableau, on peut constater que la perte de dihydrogène observée sur les spectres CID des ions produits, est précédée d'un mélange statistique de tous les atomes d'hydrogène. Ces résultats sont en accord, d'une part, avec les études de décompositions métastables d'ions benzéniums deutérés⁽³¹⁾, et d'autre part, avec une étude récente de Depuy et col.⁽³⁵⁾, au cours de laquelle les spectres CID de ces mêmes ions, formés par un mélange D₂O/benzène ou H₂O/benzène-d₆, ont été réalisés sur un appareil SIFT/triple-quadripôle. Ces résultats semblent par conséquent indiquer la formation d'ions benzéniums lors de la réaction entre l'ion [1,3-butadiène⁺] et l'éthyne, mais ne permettent pas d'écarter la formation d'ions présentant une autre structure.

II-6 Etude de la déprotonation des ions [C₆H₇⁺]

Mesurer l'énergie de déprotonation des ions [C₆H₇⁺] produits lors de la réaction E, est la seule méthode susceptible de mettre en évidence si ces ions correspondent à une ou plusieurs structures. En effet, les ions [C₆H₇⁺] réagiront efficacement par transfert de proton, avec une base neutre B (réaction I):



, si leur énergie de déprotonation (c'est à dire l'affinité protonique du composé C₆H₆ correspondant) est inférieure à l'affinité protonique de la base B.

Seule l'énergie de déprotonation de l'ion benzénium (structure a) est connue, l'affinité protonique du benzène étant égale à 753 kJ.mol⁻¹⁽³⁰⁾. Les énergies de déprotonation des ions c

et **d** (formes protonées du fulvène), ont donc été estimées en prenant comme référence l'affinité protonique du benzène. Pour cela, les écarts d'affinité protonique, notés ΔAP , ont été calculés et ajoutés à l'affinité protonique du benzène.

L'affinité protonique de l'espèce C_6H_6 (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), qui correspond à la variation d'enthalpie ΔH°_6 de la réaction (6):



, est calculée au niveau B3LYP/6-31G* + ZPVE, au moyen de l'équation (6):

$$AP(C_6H_6) = \Delta H^\circ_6 = \Delta E + \Delta PV + \frac{3}{2}RT = \Delta E + RT + \frac{3}{2}RT = \Delta E + \frac{5}{2}RT \quad (\text{éq. 6})$$

avec $\Delta E = E(C_6H_6) - E([C_6H_7^+]) + ZPVE(C_6H_6) - ZPVE([C_6H_7^+])$,

$\frac{3}{2}RT$: énergie translationnelle du proton.

La même équation est utilisée au niveau B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*. Les résultats sont indiqués en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le tableau (C-22).

M	[MH ⁺]	B3LYP/6-31G* + ZPVE			
		ΔH°_6	ΔAP	$AP_{\text{exp.}}$	$AP_{\text{est.}}$
benzène	a	787	—	753	—
fulvène	c	820	+33	—	786
fulvène	d	891	+104	—	857
B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*					
benzène	a	797	0	753	—
fulvène	c	833	+36	—	789
fulvène	d	906	+109	—	862

tableau C-22: énergies de déprotonation relatives des structures **a**, **c** et **d**

D'après les valeurs estimées, les trois structures présentent des énergies de déprotonation sensiblement différentes, et peuvent donc en principe, être distinguées par réaction de transfert de proton avec une base appropriée.

Nous avons fait réagir les ions $[C_6H_7^+]$ avec différentes bases de référence. Le protocole expérimental est analogue à celui suivi lors de la déprotonation des ions cyclopentényles formés par réaction entre le cation radical 1,3-butadiène et l'éthène (voir page 229).

II-6,1 Réactivité des ions $[C_6H_7^+]$ envers des bases de référence d'affinité protonique inférieure ou égale à $810,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

La figure (C-12) présente l'évolution en fonction du temps de l'intensité des ions m/z 79, lors de la réaction avec l'acétonitrile, dont l'affinité protonique (780 kJ.mol^{-1}) est supérieure à celle du benzène, mais inférieure à celle(s) du fulvène.

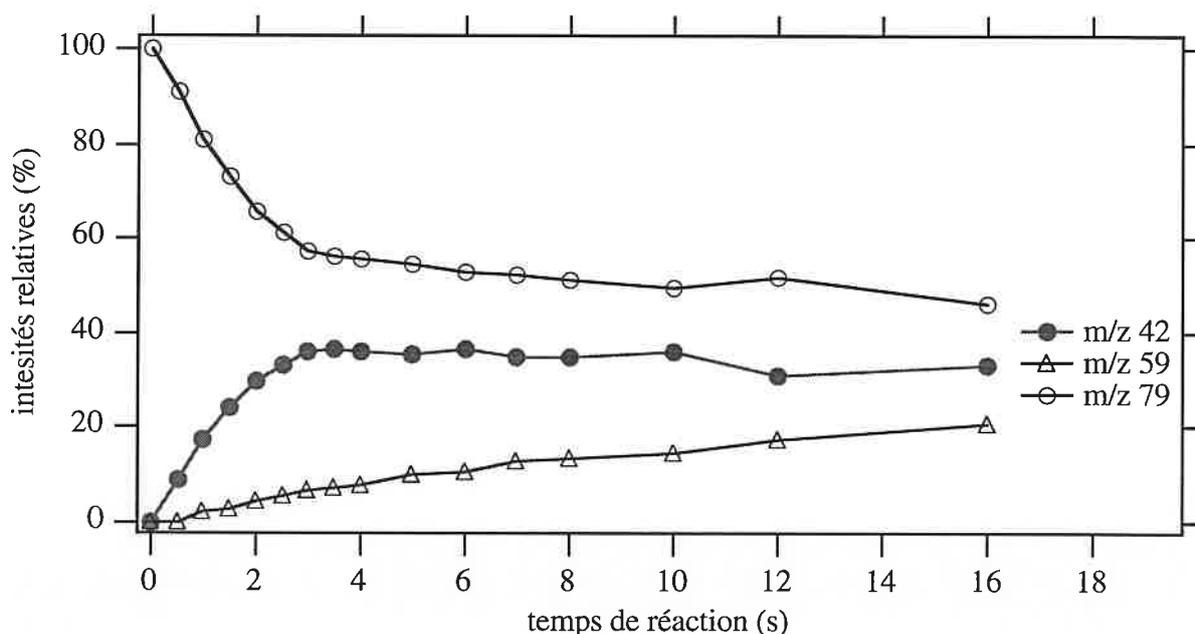


figure C-12: évolution de l'intensité des ions m/z 79, 42 et 59 en fonction du temps de réaction, lors de la réaction entre les ions $[C_6H_7^+]$ et l'acétonitrile

L'intensité des ions m/z 79 décroît tout d'abord rapidement, jusqu'à un temps de réaction d'environ trois secondes, et se stabilise ensuite à une intensité proche de 50 %. L'intensité de l'ion $[CH_3-C\equiv N-H^+]$ au rapport m/z 42, suit une évolution similaire, c'est à dire une intensité augmentant brutalement pour ensuite rester constante. Il faut également noter la présence d'acétone protonée (l'acétone servant à stabiliser l'éthyne dans les bouteilles de 200 bars), dont l'intensité augmente régulièrement, et qui provient vraisemblablement de plusieurs réactions de transfert de proton, dont une impliquant les ions $[C_6H_7^+]$.

L'évolution de l'intensité des ions m/z 79 révèle qu'il y a en fait au moins deux populations d'ions $[C_6H_7^+]$. Une évolution identique a été observée avec quatre autres bases de référence:

le propène, le méthanol, le formate de méthyle et l'acétone. Pour ces cinq réactions de déprotonation, une régression exponentielle de l'intensité des ions m/z 79, a été réalisée au moyen de l'équation (7):

$$I_{[C_6H_7^+]} = A_1 \times e^{-k' t} + A_2 \quad (\text{éq. 7})$$

La constante A_2 , qui donne la proportion d'ions $[C_6H_7^+]$ non réactifs, est reportée dans le tableau (C-23).

base B	A_1	k'	A_2	AP(B)
propène	746,4	716,2	41 %	746,4
méthanol	760,2	726,9	44 %	760,2
acétonitrile	780,0	747,3	50 %	780,0
formate de méthyle	787,0	754,9	41 %	787,0
acétone	810,4	783,3	52 %	810,4

tableau C-23: pourcentage des ions $[C_6H_7^+]$ non réactifs, en fonction de l'affinité protonique des bases de référence (affinité protonique inférieure ou égale à 810,4 kJ.mol⁻¹)

La proportion moyenne d'ions non réactifs déduite de ces cinq expériences, est de 46±5 %. En conséquence, la réaction E produit 54±5 % d'ions $[C_6H_7^+]$ qui constituent une population appelée **P1**, dont l'énergie de déprotonation est inférieure à 800 kJ.mol⁻¹.

II-6,2 Energie de déprotonation des ions $[C_6H_7^+]$ de la population P1

Il ne se produit pas de réaction de transfert de proton lorsque la 1,1,1-trifluoroacétone, dont l'affinité protonique est de 725,9 kJ.mol⁻¹(30), est utilisée. Cette expérience, et les cinq réactions de déprotonation précédemment présentées, ont permis d'identifier au moyen de la méthode thermocinétique, la structure des ions $[C_6H_7^+]$ constituant la population **P1**. Les réactions ont été réalisées avec des temps de relaxation D4 et D6 de deux secondes, et avec une pression totale dans la cellule de 2 10⁻⁷ mbar. Les données physico-chimiques des six bases de référence sont rappelées dans le tableau (C-24).

base B	AP(B)	BG(B)	$\Delta S^\circ_{1/2}(B)$	$\alpha(B)$	$\mu_D(B)$	P(B)
1,1,1-trifluoroacétone	725,9	693,8	2,1	6,37	2,98	$1,9 \cdot 10^{-8}$
propène	746,4	716,2	8,4	6,08	0,35	$1,9 \cdot 10^{-8}$
méthanol	760,2	726,9	-2,1	3,23	1,68	$2,3 \cdot 10^{-8}$
acétonitrile	780,0	747,3	(0)	4,48	3,96	$1,8 \cdot 10^{-8}$
formate de méthyle	787,0	754,9	2,1	5,05	1,77	$1,7 \cdot 10^{-8}$
acétone	810,4	783,3	18,8	6,37	2,88	$1,6 \cdot 10^{-8}$

tableau C-24: données physico-chimiques des bases de référence utilisées

La constante de vitesse expérimentale déduite du terme k' ($k_{\text{exp.}}=k'/[B]$), les constantes de collision $k_{\text{ADO}}^{(13,14)}$ et $k_{\text{traj.}(T)}^{(15)}$, et les efficacités associées à ces réactions, sont regroupées dans le tableau (C-25).

base B	$k_{\text{exp.}}$	k_{ADO}	$k_{\text{traj.}(T)}$	RE_1	RE_{1n}	RE_2	RE_{2n}
1,1,1-trifluoroacétone	—	18,05	11,16	0	0	0	0
propène	2,05	11,59	11,32	0,176	0,209	0,181	0,134
méthanol	5,94	15,84	10,58	0,375	0,444	0,562	0,416
acétonitrile	14,11	27,71	15,27	0,509	0,603	0,924	0,684
formate de méthyle	12,19	14,67	10,41	0,830	0,983	1,171	0,867
acétone	17,53	20,77	12,99	0,844	1	1,350	1

tableau C-25: données cinétiques associées aux réactions de déprotonation des ions $[C_6H_7^+]$ de la population *PI*

*Basicité en phase gazeuse du composé C_6H_6 correspondant aux ions de la population *PI**

Les points expérimentaux $RE=f(-BG(B))$ ($RE=RE_{1n}$ ou RE_{2n}) et les courbes obtenues au moyen de l'équation (2), après ajustage des coefficients **a**, **b** et **c''**, sont présentés sur la figure (C-13). Les grandeurs déduites de ces ajustages sont rassemblées dans le tableau (C-26).

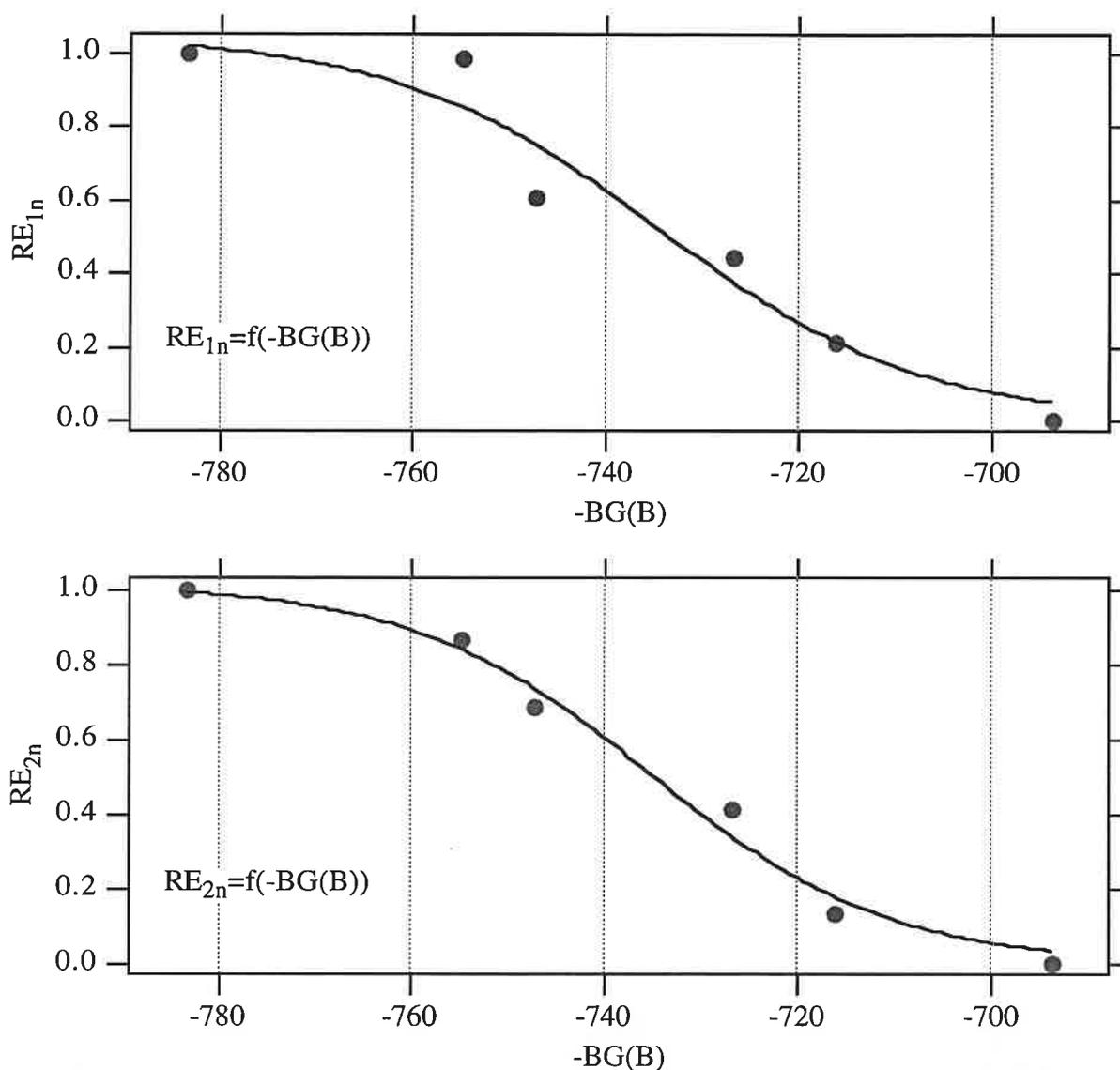


figure C-13: corrélations $RE=f(-BG(B))$ pour la base associée aux ions $[C_6H_7^+]$ de la population **PI**

coefficients, BG	corrélacion $RE_{1n}=f(-BG(B))$	corrélacion $RE_{2n}=f(-BG(B))$
a	$1,05 \pm 0,16$	$1,02 \pm 0,08$
b (mol.kJ ⁻¹)	$0,07 \pm 0,03$	$0,08 \pm 0,02$
c'' (kJ.mol ⁻¹)	$734,6 \pm 7,2$	$735,1 \pm 3,4$
χ	0,046	0,012
BG (méthode A)	$720,9 \pm 12,8$	$722,6 \pm 6,5$
BG (méthode B)	$720,9 \pm 15,2$	$723,0 \pm 10,6$

tableau C-26: coefficients **a**, **b**, **c''** et basicités en phase gazeuse déduits des corrélations $RE=f(-BG(B))$ pour la base associée aux ions $[C_6H_7^+]$ de la population **PI**

On peut constater une lente augmentation de l'efficacité avec la basicité en phase gazeuse. D'après la figure (C-13) et les coefficients obtenus, une meilleure corrélation est observée lorsque les efficacités RE_{2n} sont utilisées. De plus, le faible nombre de points expérimentaux entraîne une augmentation de l'incertitude. La BG déduite de ces corrélations est de 722 ± 10 kJ.mol⁻¹. Cette valeur est proche de la basicité en phase gazeuse du benzène (727 kJ.mol⁻¹(30)), ce qui permet d'attribuer la structure benzénium (structure **a**) aux ions $[C_6H_7^+]$ constituant la population **P1**. Ceci est confirmé par la mesure de leur énergie de déprotonation.

Affinité protonique de la base associée aux ions $[C_6H_7^+]$ de la population P1

La figure (C-14) illustre les corrélations $RE_{1n}=f(-AP(B))$ et $RE_{2n}=f(-AP(B))$. Les coefficients associés à ces corrélations, sont présentés dans le tableau (C-27).

coefficients, AP	corrélation $RE_{1n}=f(-AP(B))$	corrélation $RE_{2n}=f(-AP(B))$
a	1,07±0,19	1,03±0,08
b (mol.kJ ⁻¹)	0,07±0,03	0,08±0,01
c''' (kJ.mol ⁻¹)	767,8±8,2	768,1±3,2
χ	0,046	0,009
$\overline{T\Delta S^\circ_I}$ (kJ.mol ⁻¹)		-5,0±2,2
AP (méthode A)	749,5±16,5	750,6±7,0
AP (méthode B)	749,5±22,0	750,3±11,2

tableau C-27: coefficients **a**, **b**, **c'''** et affinités protoniques déduits des corrélations $RE=f(-AP(B))$ pour la base associée aux ions $[C_6H_7^+]$ constituant la population **P1**

Le terme $T\Delta S^\circ_I$ a été évalué à $T=300$ K, en supposant que la base associée aux ions de la population **P1**, est le benzène (équation 8).

$$\overline{T\Delta S^\circ_I} = T \times [\overline{\Delta S^\circ_{1/2}(B)} - \Delta S^\circ_{1/2}(\text{benzène})] \quad (\text{éq. 8})$$

$$\text{avec } \Delta S^\circ_{1/2}(\text{benzène}) = 20,9 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}(30).$$

L'affinité protonique déduite de ces corrélations est de 750 ± 12 kJ.mol⁻¹, valeur qui, malgré l'incertitude importante, est comparable à l'affinité protonique du benzène (753 kJ.mol⁻¹).

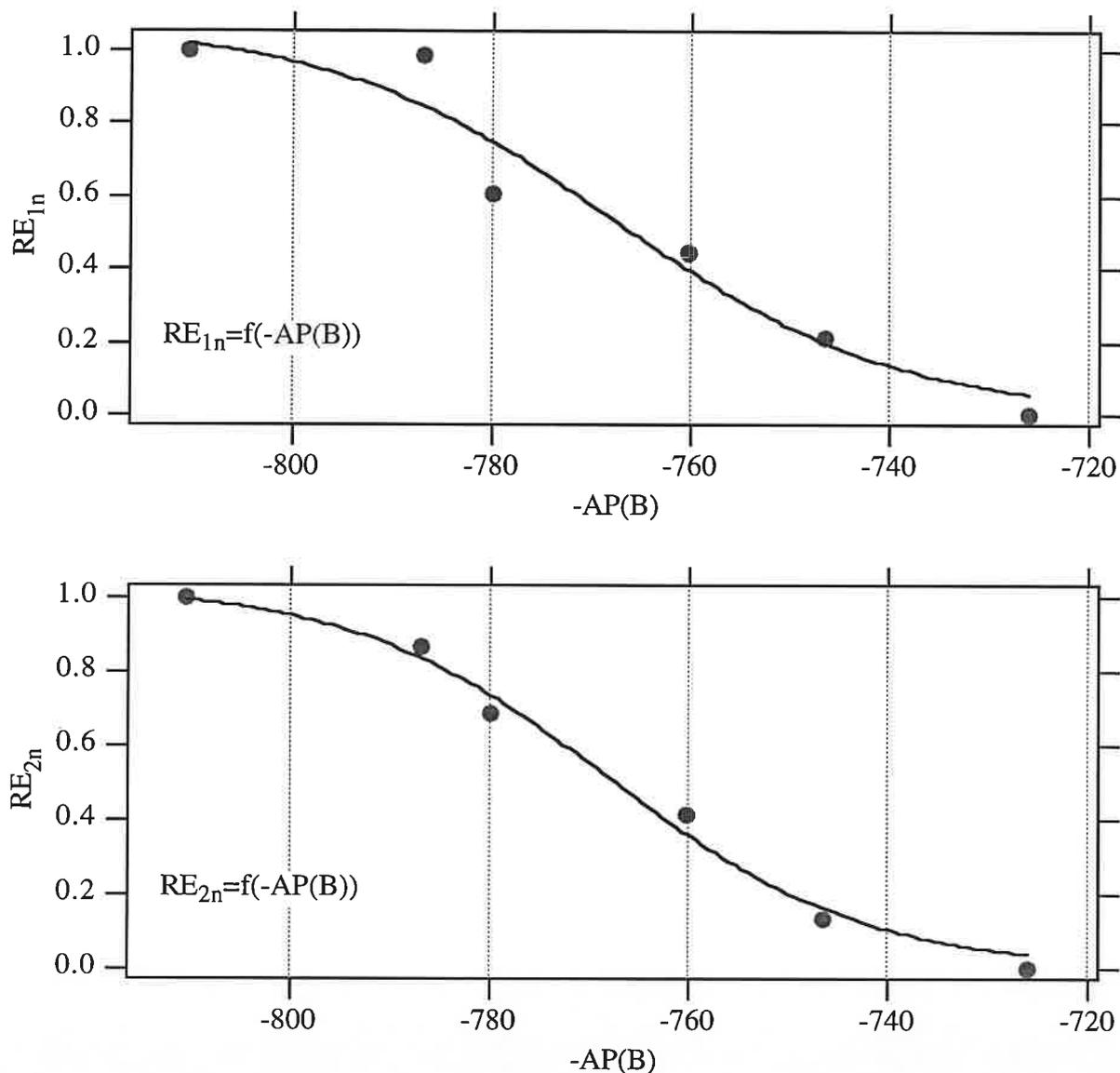


figure C-14: corrélations $RE=f(-AP(B))$ pour la base associée aux ions $[C_6H_7^+]$ de la population **P1**

L'AP et la BG déterminées permettent par conséquent de conclure que les ions $[C_6H_7^+]$ constituant la population **P1**, sont des ions benzéniums (structure **a**).

II-6,3 Réactivité des ions $[C_6H_7^+]$ envers des bases de référence d'affinité protonique supérieure à 810,4 kJ.mol⁻¹

Lorsque des bases d'affinité protonique supérieure à celle de l'acétone sont employées, on constate, comme l'illustre la figure (C-15), une évolution différente de l'intensité des ions m/z

79. Celle-ci ne stagne plus à une valeur d'environ 45-50 %, mais diminue régulièrement. Ce comportement différent met en évidence une seconde population P2 d'ions [C₆H₇⁺], ayant une énergie de déprotonation supérieure à celle de l'acétone.

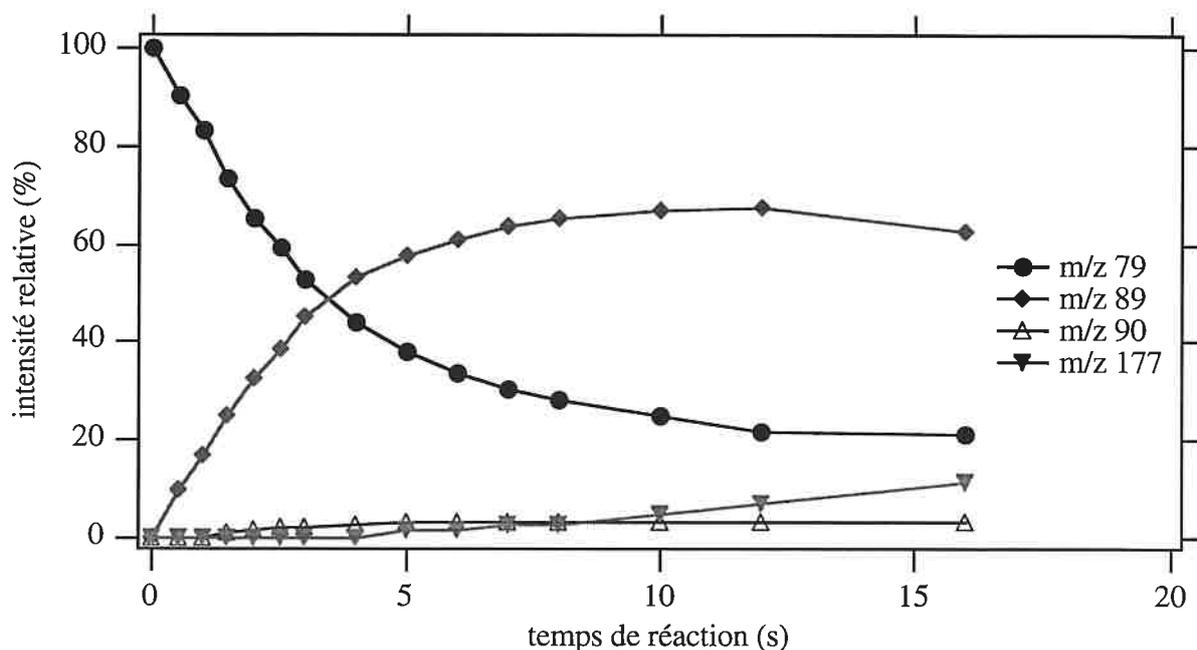
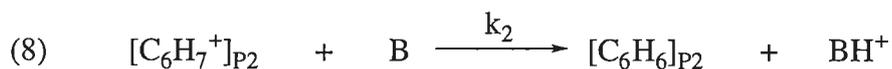


figure C-15: évolution de l'intensité des ions m/z 79, 89, 90 et 177 en fonction du temps de réaction, lors de la réaction entre les ions [C₆H₇⁺] et l'acétate d'éthyle

L'intensité globale à un instant t des ions m/z 79 dépend alors de deux réactions différentes:



A un instant t, $[\text{C}_6\text{H}_7^+] = [\text{C}_6\text{H}_7^+]_{\text{P1}} + [\text{C}_6\text{H}_7^+]_{\text{P2}}$

Si on suppose que la concentration de la base, [B], reste constante, les réactions (7) et (8) sont du pseudo-premier ordre, et la concentration totale des ions m/z 79 est donnée par:

$$[\text{C}_6\text{H}_7^+] = B_1 \times e^{-k'_1 t} + B_2 \times e^{-k'_2 t} + B_3 \quad (\text{éq. 8})$$

avec: $B_1 = [\text{C}_6\text{H}_7^+]_{\text{P1},0}$ = proportion des ions benzéniums (54 %) à t=0,

$B_2 = [\text{C}_6\text{H}_7^+]_{\text{P2},0}$ = proportion des ions de la seconde population à t=0,

B_3 =proportion des ions non réactifs.

Quatre bases d'affinité protonique supérieure à 810,4 kJ.mol⁻¹, ont été utilisées. Pour chacune de ces réactions, une régression impliquant une double exponentielle (équation 8) a été effectuée, en fixant B_1 à 54 %, et en considérant k'_1 égal à $k_{\text{coll.}} \times [B]$ (les réactions de déprotonation des ions benzéniums par des bases d'AP supérieure à 810,4 kJ.mol⁻¹ devant normalement se produire à la vitesse de collision). La constante de collision $k_{\text{traj.}}(T)$ a été préférée à la constante k_{ADO} , car nous avons vu que la théorie des trajectoires de Chesnavich et col.⁽¹⁵⁾ conduit dans le cas des ions benzéniums, à de meilleures corrélations. Les résultats déduits de ces régressions sont rassemblés dans le tableau (B-28).

base B	AP(B)	P(B)	B_1	k'_1	B_2	k'_2	B_3
acétate de méthyle	815,9	1,5 10 ⁻⁸	54 %	0,2532	19 %	0,3280	29 %
acétate d'éthyle	828,9	1,8 10 ⁻⁸	54 %	0,2619	28 %	0,4501	20 %
pentan-3-one	833,9	1,7 10 ⁻⁸	54 %	0,2496	29 %	0,2893	20 %
penta-2,4-dione	869,4	1,0 10 ⁻⁸	54 %	0,2163	43 %	0,5410	15 %

tableau C-28: évolution du pourcentage des ions [C₆H₇⁺] non réactifs, en fonction de l'affinité protonique des bases de référence (affinité protonique supérieure à 810,4 kJ.mol⁻¹)

Lorsque l'affinité protonique des bases de référence passe de 810,4 à 815,9 kJ.mol⁻¹, la proportion d'ions [C₆H₇⁺] non réactifs passe de 46 % à 29 %, pour ensuite se stabiliser vers 20 %. Les ions [C₆H₇⁺] de la population **P2** ont par conséquent une énergie de déprotonation de l'ordre de 820 kJ.mol⁻¹. Cette valeur est différente de celles estimées par le calcul pour **c** et **d** (tableau C-22, page 256). Néanmoins, d'après l'ordre des énergies de déprotonation, la population **P2** doit correspondre aux ions de structure **c**. La proportion non nulle d'ions non réactifs semble indiquer la présence d'une troisième population qui correspondrait aux ions **d**, mais une avarie de la vanne pulsée n'a pas permis d'utiliser une base très forte (AP≈900 kJ.mol⁻¹), et par conséquent de les détecter.

L'ensemble des réactions de déprotonation effectuées a par conséquent mis en évidence que le cation radical 1,3-butadiène réagit avec l'éthyne pour former environ 55 % d'ions benzéniums, et 45 % d'un mélange des deux formes protonées les plus stables du fulvène (structures **c** et **d**).

III- Mécanisme de formation des ions produits

La figure (C-17) présente un mécanisme expliquant de façon simple la formation des différents ions [C₆H₇⁺].

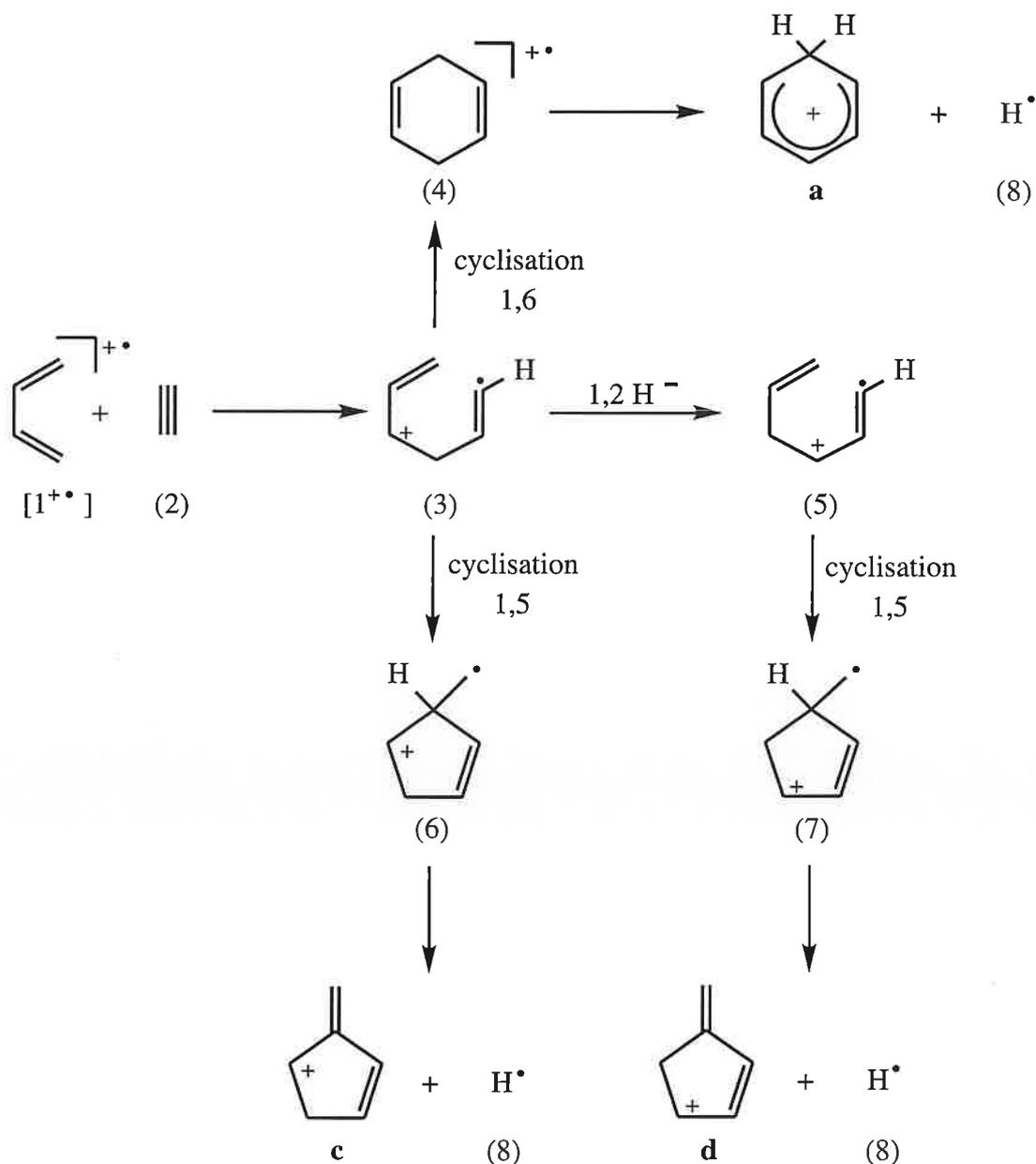


figure C-17: mécanisme proposé pour la formation des ions *a*, *c* et *d*

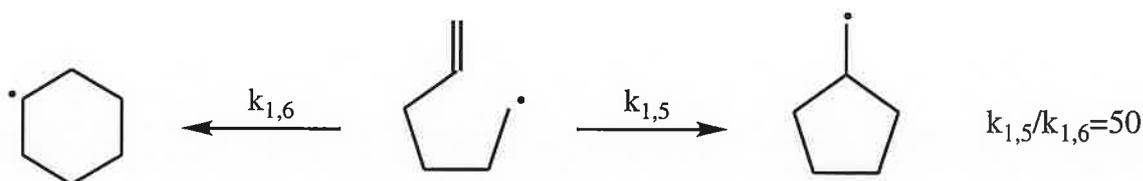
Nous suggérons qu'au cours d'une première étape l'ion [1,3-butadiène⁺] réagit avec l'éthyne pour former l'ion distonique (3), qui évolue ensuite selon trois processus réactionnels:

- une cyclisation 1,6 conduisant à l'ion moléculaire du 1,4-cyclohexadiène (structure 4), puis après diverses migrations d'hydrogène, à la structure benzénium (structure **a**),
- une cyclisation 1,5, provoquant la formation de la structure **c** via l'ion (6),
- une migration 1,2 d'hydruure permettant la formation de l'ion (5), qui conduit par l'intermédiaire d'une cyclisation 1,5, à l'ion (7) puis à la structure **d**.

Les énergies relatives des espèces impliquées dans ces mécanismes sont actuellement en cours d'évaluation.

Un calcul de densités d'états vibrationnels au moyen des fréquences de vibration des ions **a**, **c** et **d**, donne une proportion **a/d/c** de $100/1/10^{-7}$, en désaccord avec les observations expérimentales. De plus, si on suppose que les trois structures sont en équilibre thermique, les rapports **d/a** et **c/d** seraient respectivement égaux à $7 \cdot 10^{-8}$ et $2 \cdot 10^{-13}$. Les proportions expérimentales indiquent par conséquent qu'il n'y a pas équilibre entre ces structures et de ce fait pas d'isomérisations faciles entre elles. Les processus de formation des ions **a**, **c** et **d** seraient donc distincts et irréversibles (comme l'indique la figure (C-17)).

Il a été observé en chimie radicalaire⁽³⁶⁾ que la cyclisation 1,5 du radical hex-5-ényle est à 333 K, cinquante fois plus rapide que la cyclisation 1,6.



Un facteur cinétique similaire pourrait par conséquent être à l'origine de la proportion importante des ions **c** et **d** par rapport aux ions benzéniums **a**.

IV-Conclusion

Ce travail met en évidence que le cation radical 1,3-butadiène réagit avec l'éthyne pour former, par perte d'un atome d'hydrogène, trois ions $[C_6H_7^+]$: 54 ± 5 % d'ions benzéniums et 46 ± 5 % d'un mélange des deux formes protonées les plus stables du fulvène. La proportion importante

de ces dernières semble indiquer que les trois structures ne sont pas en équilibre thermique et qu'elles ne s'isomérisent pas entre elles. Un mécanisme faisant intervenir une première étape commune, est proposé pour ces processus. Des calculs DFT sont actuellement effectués en vue d'estimer les énergies relatives des différentes espèces intermédiaires.

Chapitre 3: Système $[\text{CH}_2=\text{CH-NH}_2^{+\cdot}]$ / octènes

La distinction d'isomères d'alcènes par spectrométrie de masse est un problème délicat. Leurs spectres de masse, obtenus en impact électronique ou en ionisation chimique conventionnelle (méthane, isobutane), sont très similaires, car les ions moléculaires et les formes protonées des oléfines, s'isomérisent aisément en une ou plusieurs structures communes. Afin de contourner cette difficulté, plusieurs équipes ont développé ces vingt dernières années, l'utilisation de réactifs d'ionisation chimique particuliers, qui permettent de localiser par réaction ion/molécule, les doubles liaisons le long d'une chaîne carbonée.

Un processus élégant, utilisant l'ion moléculaire du méthylvinyléther, $[\text{CH}_3=\text{CH-OCH}_3^{+\cdot}]$, a été décrit pour la première fois en 1976⁽³⁷⁾. Dans ce procédé, les ions $[\text{CH}_3=\text{CH-OCH}_3^{+\cdot}]$ (ou $[\text{MVE}^{+\cdot}]$), réagissent avec les alcènes selon le mécanisme suivant (figure C-18):

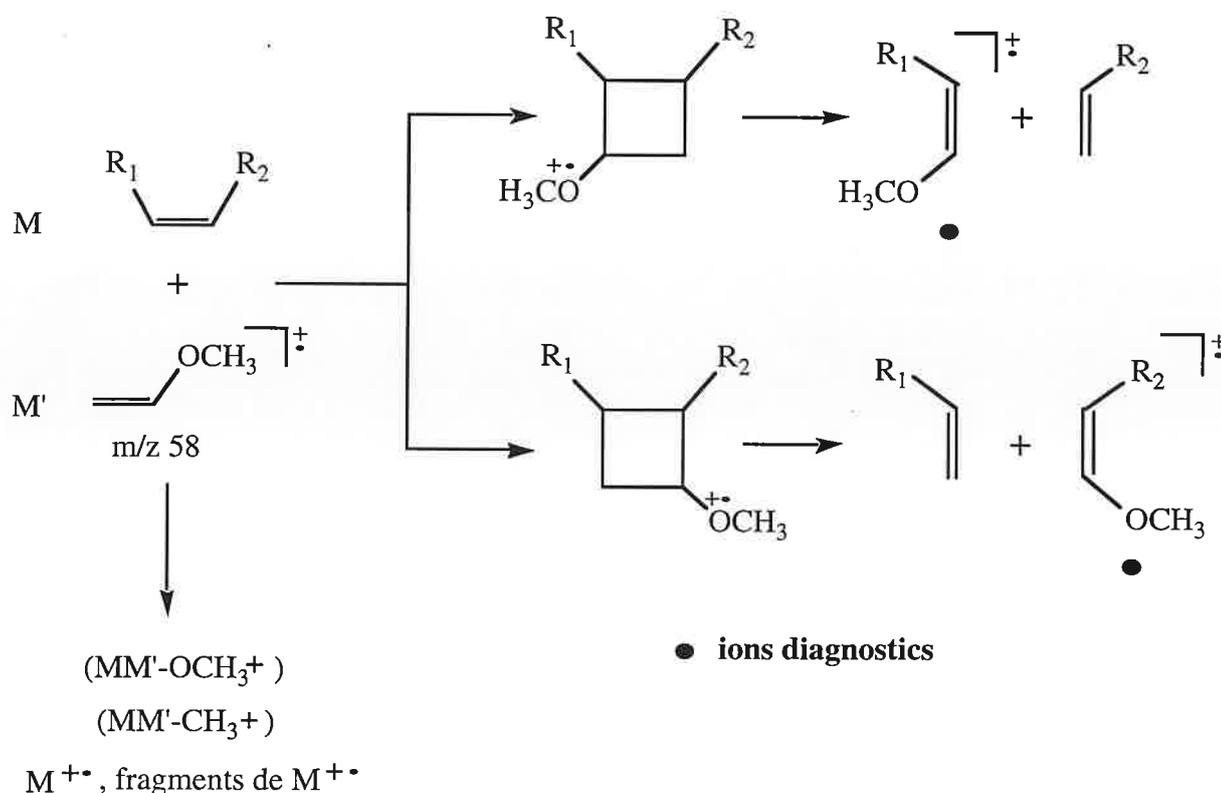
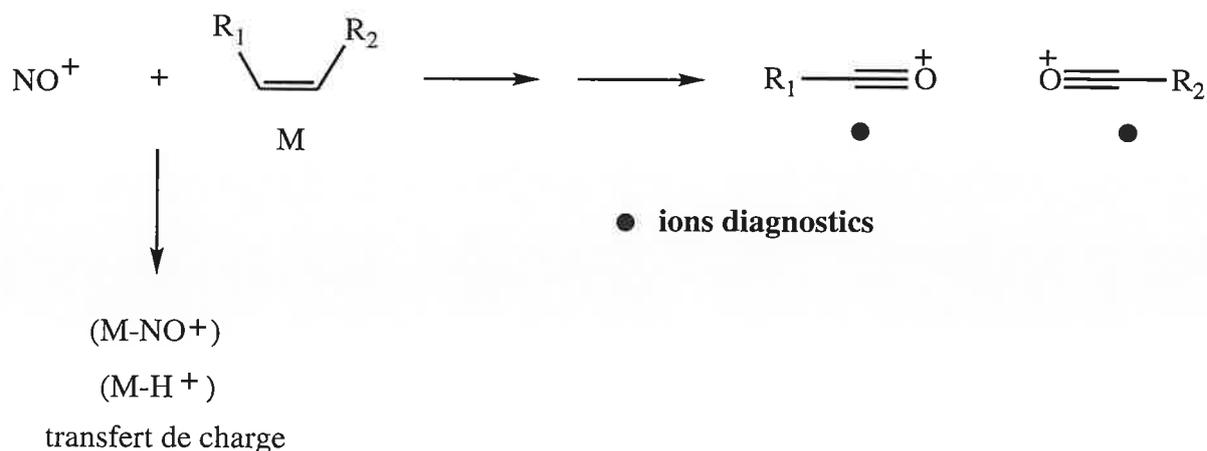


figure C-18: réactions observées entre l'ion $[\text{MVE}^{+\cdot}]$ et les alcènes

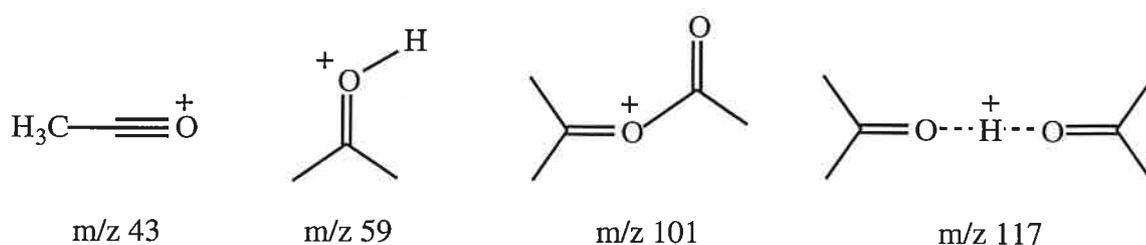
Initialement, le méthylvinyléther était introduit dans la source haute pression, avec le composé à analyser, en proportion 100/1. Cependant, ces conditions expérimentales entraînaient la formation d'espèces polymériques protonées par réaction de l'ion $[\text{MVE}^+]$ sur l'éther, provoquant d'une part, une diminution importante du nombre d'ions réactifs, et d'autre part, une complication des spectres dans la région des basses masses. Des améliorations ont été apportées, en produisant les ions réactifs par une réaction de transfert de charge, tout d'abord avec CO_2 , puis avec un mélange CS_2/N_2 . Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un mélange 75% / 20% / 5% de $\text{N}_2/\text{CS}_2/\text{MVE}$ (38,39), les ions $[\text{MVE}^+]$ représentant alors environ 60 % du courant ionique total. Malgré ces améliorations, les spectres obtenus comportent de nombreux pics non diagnostics, parmi lesquels des pics dus à une réaction de transfert de charge entre l'éther et les alcènes, les énergies d'ionisation de la MVE et des oléfines étant voisines (respectivement 8,93 eV et 8,3 à 10,5 eV(11)). Cette méthode a également été employée dans des conditions de basses pressions en RCI-TF(40), et lors de l'analyse de pentènes, les ions diagnostics représentaient environ 10 % des ions.

Dans les années quatre-vingt dix, d'autres réactifs d'ionisation chimique ont été utilisés. Ainsi, Einhorn et Malosse ont développé l'utilisation du monoxyde d'azote NO (41). Ces auteurs ont constaté que l'ion $[\text{NO}^+]$ réagit avec les alcènes pour conduire à des ions acyliums.



Cependant, l'intensité de ces ions diagnostics diminue lorsque la pression en oléfine dans la source IC (ionisation chimique) augmente. De plus, les spectres obtenus comportent également de nombreux pics parasites.

L'ionisation chimique à l'acétone a également été employée pour analyser les alcènes(42). L'introduction d'acétone dans une source IC, à une pression d'environ $4 \cdot 10^{-5}$ mbar, conduit à la formation d'un plasma comportant quatre ions.



En présence d'alcène (M), il se forme un ion $[\text{M} + 43^+]$ (le motif CH_3CO serait transféré par l'ion $\text{m/z } 101$). Cette méthode permet de distinguer aisément les alcènes terminaux, pour lesquels un pic $[\text{M} + 43 - \text{H}_2\text{O}]$ est observé (des expériences de deutération ont montré que les hydrogènes de l'eau éliminée proviennent de l'alcène). La localisation des doubles liaisons internes n'est par contre pas directe. Elle est basée sur des spectres CID différents, pour les pics $[\text{M} + 43^+]$. De plus, les spectres comportent une grande majorité d'ions issus de processus compétitifs (à titre d'exemple, le pic $[\text{M} + 43 - \text{H}_2\text{O}]$ du 1-heptène représente seulement 15 % du courant ionique total).

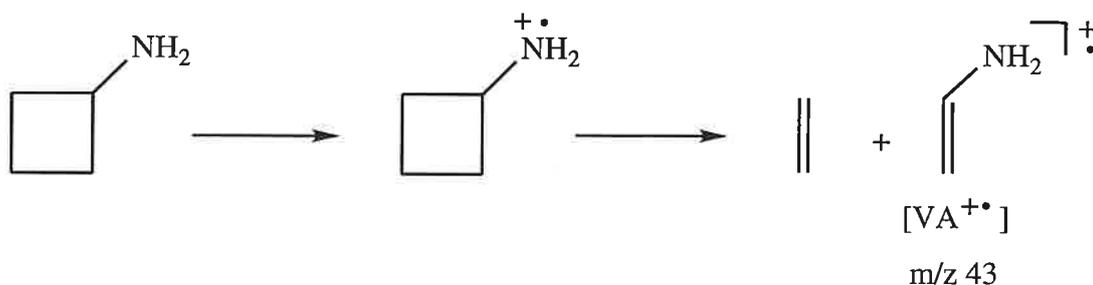
L'ion moléculaire du cétène, $[\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}^+]$, a également été utilisé comme réactif d'ionisation chimique des oléfines⁽⁴³⁾. Le protocole expérimental est analogue à celui suivi avec le méthylvinyléther. L'ion réactif est formé par transfert de charge avec CS_2 (mélange $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}/\text{CS}_2$ en proportion 1/10). Le mécanisme des réactions observées est le même que celui proposé pour la MVE (figure C-18). La pression totale dans la source ($\approx 0,1$ Torr) est telle que les adduits sont détectés, et les spectres CID de ceux-ci permettent de localiser les doubles liaisons. Néanmoins, cette méthode présente les mêmes inconvénients que celle de Jennings et col^(37,38), c'est à dire la présence de nombreux pics parasites, et la nécessité de conditions expérimentales rigoureuses, accentuées par l'instabilité du cétène.

Des travaux antérieurs dans notre laboratoire^(44,45) ont montré que l'ion moléculaire de la vinylamine, $[\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}_2^+]$ (ou encore $[\text{VA}^+]$), réagit avec les oléfines par une cycloaddition [1+2] comparable à celle qui a été observée avec l'ion $[\text{MVE}^+]$ (figure C-18). L'utilisation de l'ion $[\text{VA}^+]$ peut donc constituer une méthode simple et efficace pour localiser la position des doubles liaisons le long d'une chaîne carbonée. Cette méthode, qui fait l'objet de ce chapitre, a été utilisée afin de distinguer les isomères d'octènes linéaires. Les principales caractéristiques de cette méthode seront rappelées, avant d'aborder les résultats concernant les octènes.

I- Réactivité de l'ion $[\text{VA}^{+\cdot}]$ envers les alcènes

I-1 Formation de l'ion $[\text{VA}^{+\cdot}]$

Il a été montré⁽⁴⁶⁾ que l'ion $[\text{VA}^{+\cdot}]$ pouvait être obtenu par ionisation dissociative de la cyclobutylamine, ionisée par impact électronique.



La formation de l'ion $[\text{VA}^{+\cdot}]$ correspond à la fragmentation la moins énergétique. Le pic m/z 43 est le pic de base du spectre d'impact électronique de la vinylamine, et correspond, lorsque les électrons ionisants ont une énergie cinétique de 30 eV, à environ 70 % du courant ionique total. L'ionisation par impact électronique permet donc de produire des ions réactifs en quantité importante. Les conditions expérimentales sont par conséquent nettement plus simples que celles employées en ionisation chimique pour obtenir une quantité équivalente d'ions $[\text{MVE}^{+\cdot}]$.

I-2 Propriétés de la vinylamine

I-2,1 Energie d'ionisation de la vinylamine

L'énergie d'ionisation de la vinylamine est de 8,2 eV⁽⁴⁷⁾. Cette valeur est sensiblement inférieure à l'énergie d'ionisation du méthylvinyléther (8,93 eV⁽¹¹⁾), si bien qu'en principe, les réactions de transfert de charge avec les alcènes seront dans la plupart des cas limitées.

I-2,2 Energie de déprotonation de l'ion $[\text{VA}^{+\cdot}]$

L'énergie de déprotonation ΔH°_d de l'ion $[\text{VA}^{+\cdot}]$, est égale à la variation d'enthalpie de la réaction suivante:



$$\Delta H^\circ_d = \Delta_f H^\circ_{300}(\text{CH}_2=\text{CH-NH}^\bullet) + \Delta_f H^\circ_{300}([\text{H}^+]) - \Delta_f H^\circ_{300}([\text{VA}^+])$$

L'énergie associée à l'apparition de l'ion $[\text{VA}^+]$ à partir de la cyclobutylamine, a été mesurée par photoionisation, sur le dispositif CERISES⁽⁴⁸⁾. Cette valeur ($8,60 \pm 0,03$ eV), combinée à $\Delta_f H^\circ_{300}(\text{CH}_2=\text{CH}_2) = 52 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ⁽¹¹⁾ et à $\Delta_f H^\circ_{300}(\text{cyclobutylamine}) = 46 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ⁽⁴⁹⁾, permet d'estimer $\Delta_f H^\circ_{300}([\text{VA}^+])$ à $838 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

L'enthalpie de formation du radical $\text{CH}_2=\text{CH-NH}^\bullet$ a été évaluée par un calcul *ab initio* au niveau G2, en utilisant les énergies d'atomisation et les enthalpies standard de formation des éléments. La valeur obtenue est de 227 kJ.mol^{-1} , avec une erreur probable de $\pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (voir partie B, chapitre 1). Ceci permet d'estimer l'affinité protonique ΔH°_d de ce radical, à $919 \pm 13 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur est largement supérieure à l'affinité protonique des oléfines ($\leq 850 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Par conséquent, l'ion $[\text{VA}^+]$ ne doit pas réagir par transfert de proton avec les alcènes.

On voit donc que l'ion $[\text{VA}^+]$ est d'une part facile à former, et d'autre part présente des caractéristiques physico-chimiques telles, que les réactions de transfert de charge et de transfert de proton avec les oléfines seront limitées. L'utilisation de cet ion réactif constitue donc en principe une méthode de choix pour localiser une insaturation le long d'une chaîne carbonée.

I-3 Réactions observées

Les études antérieures ont montré que le cation $[\text{VA}^+]$ réagit avec les alcènes selon deux voies réactionnelles (figure C-19):

- transfert d'un atome d'hydrogène (TAH), conduisant à la formation de l'ion $[\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+]$ au rapport m/z 44,
- cycloaddition [1+2] et cycloréversion (CC1 et CC2), impliquant un mécanisme similaire à celui proposé par Jennings et col.^(37,38), et conduisant à la formation d'ions $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}^+]$, caractéristiques de la position de la double liaison.

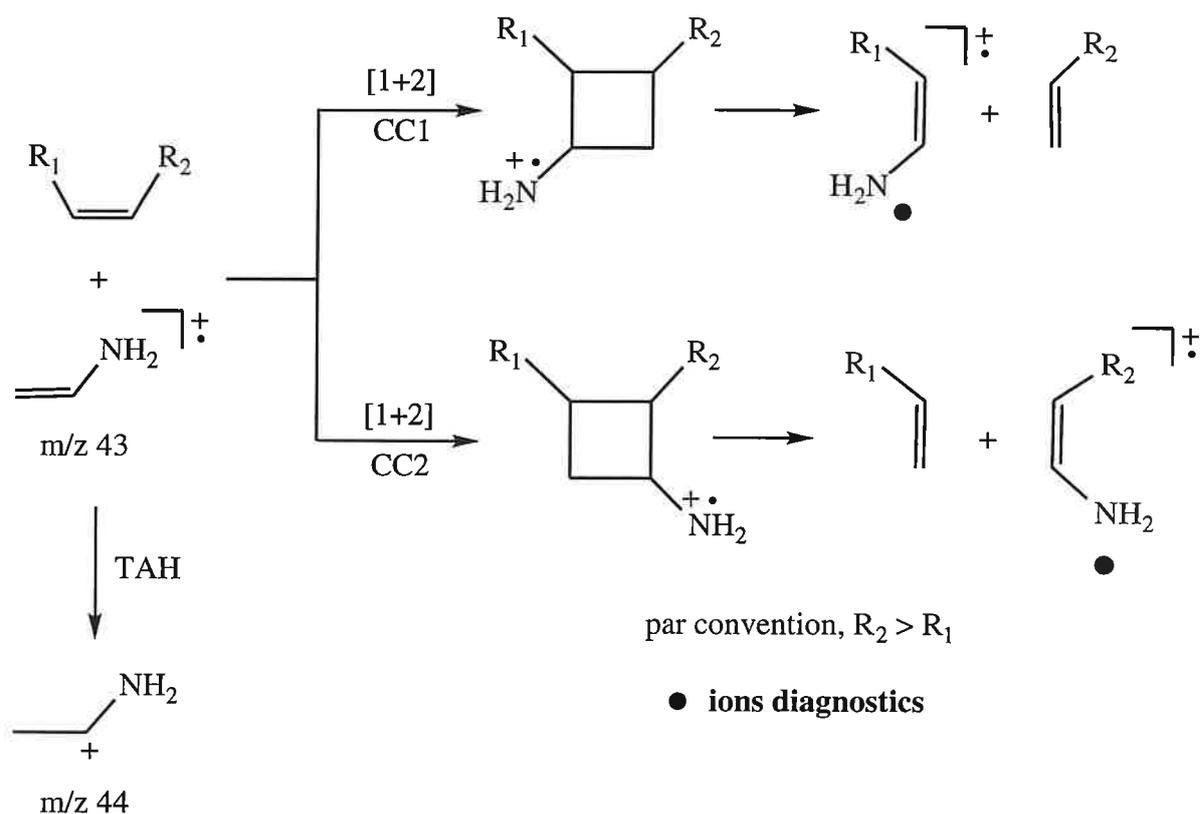
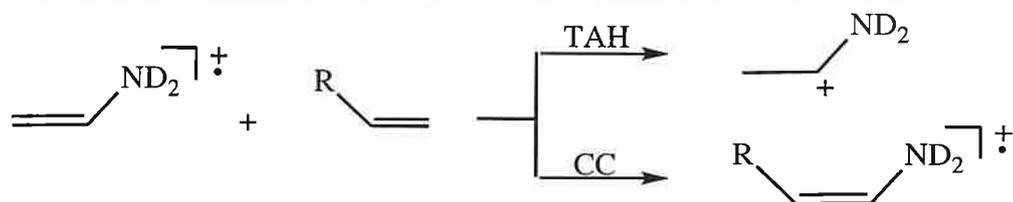


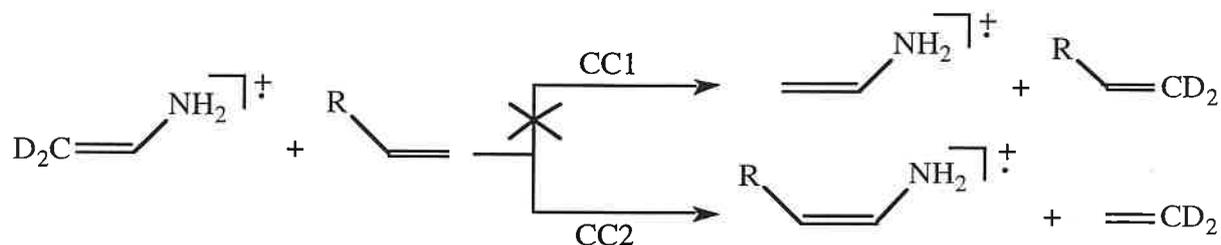
figure C-19: réactions observées entre l'ion $[\text{VA}^+]$ et les alcènes

Différentes expériences de deutération ont montré:

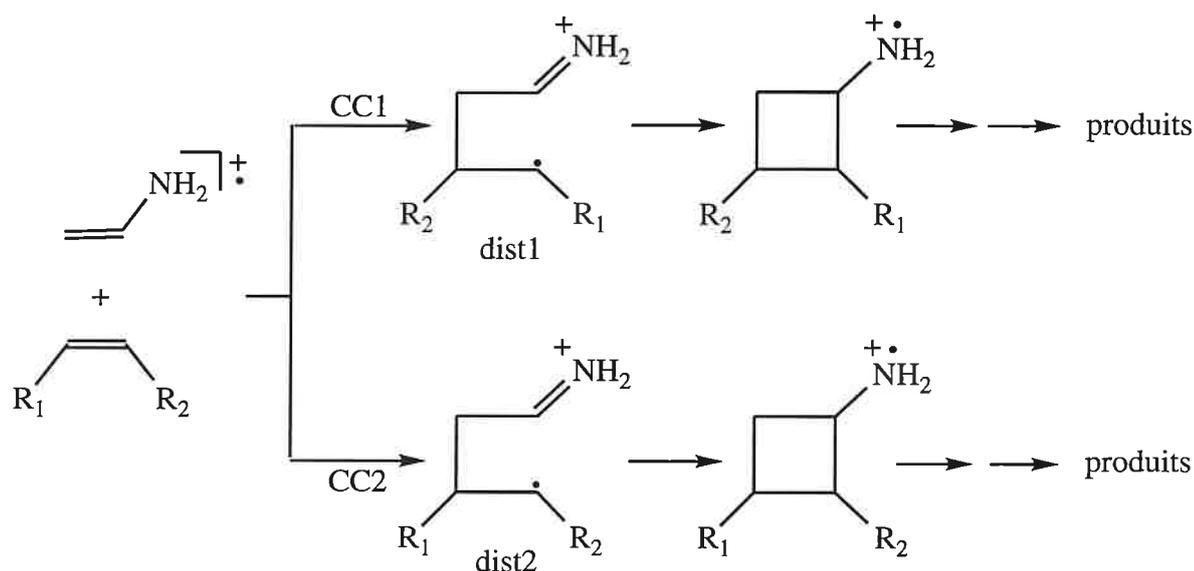
- qu'il n'y avait pas d'échange H/D au niveau de la fonction amino,



- que les voies thermoneutres ne sont pas observées.



Dans le cas où l'une des voies (CC) est thermoneutre, la réaction est donc régiospécifique. Lorsque les deux voies sont exothermiques, la réaction (CC) reste régiosélective, la voie (CC2), conduisant à l'ion $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}^{\bullet+}]$ le plus gros, étant favorisée. Une interprétation orbitale permet d'expliquer cette régiosélectivité. Des calculs *ab initio*⁽⁴⁴⁾ ont montré que le site radicalaire du cation $[\text{VA}^+]$ est principalement localisé sur l'atome de carbone terminal, et que la première étape de la réaction (CC) est la création d'une liaison C-C, par attaque du site radicalaire sur la double liaison, pour conduire à la formation d'un ion distonique.



Il est connu que les additions nucléophiles de radicaux libres sur les alcènes, sont régiosélectives. Le radical attaque le carbone le moins substitué de l'oléfine, pour conduire au radical le plus stable. Cette régiosélectivité est interprétée par la théorie des orbitales frontières⁽¹⁾: le site oléfinique préférentiel est celui dont le coefficient dans la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) est le plus grand (c'est à dire le carbone le moins substitué).

Il a enfin été constaté que le rapport de branchement $\text{RB} = \frac{\%(\text{TAH})}{\%(\text{CC})}$ augmente alors que la double liaison se déplace vers l'intérieur de la chaîne carbonée.

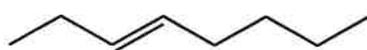
Au cours de ce travail, nous avons utilisé l'ion moléculaire de la vinylamine afin d'analyser les quatre isomères d'octènes linéaires:



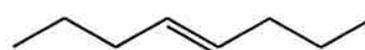
1-octène



(E)-2-octène



(E)-3-octène



(E)-4-octène

Les résultats sont présentés ci-dessous.

II- Réactivité de l'ion $[\text{VA}^+]$ envers les octènes

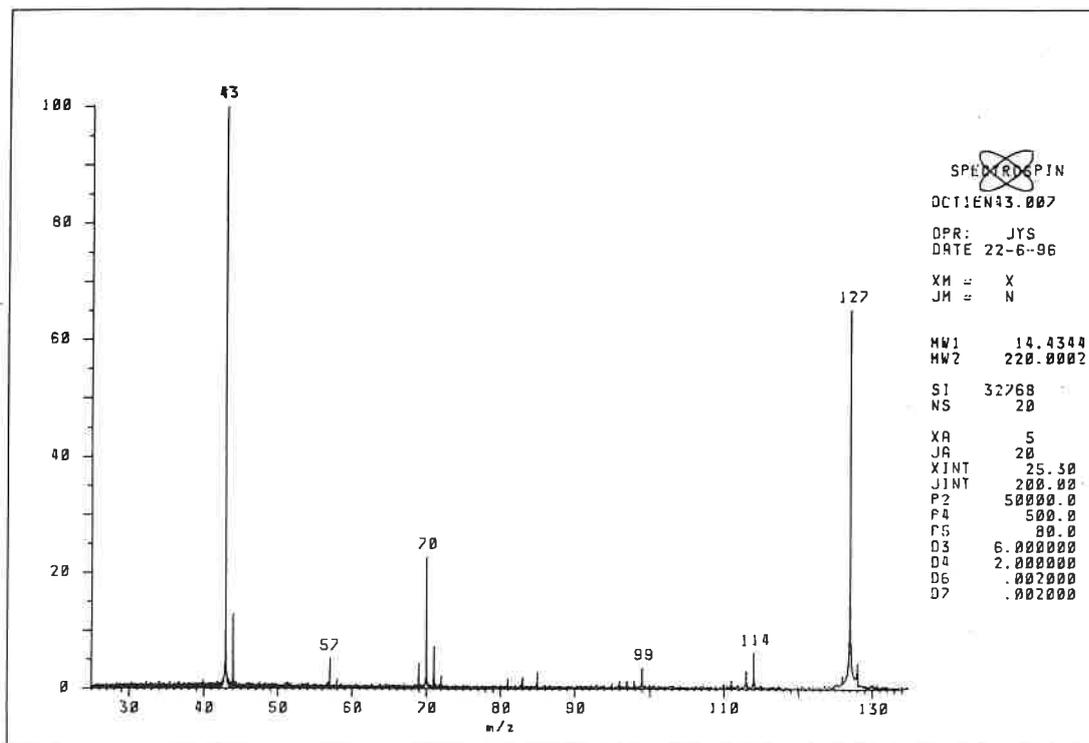
II-1 Conditions expérimentales

Les expériences ont été réalisées sur le spectromètre de masse RCI-TF. Les ions $[\text{VA}^+]$ sont produits dans la source externe, par ionisation dissociative de la cyclobutylamine (énergie des électrons ionisants: 30 eV). Tous les ions formés au cours du processus d'ionisation, sont transférés dans la cellule RCI. Les ions $[\text{VA}^+]$ sont alors sélectionnés, relaxés à énergie thermique, par collision durant deux secondes avec de l'argon introduit dans la cellule (la pression totale dans la cellule est de $2 \cdot 10^{-7}$ mbar). Les ions $[\text{CH}=\text{CH-NH}_2^+]$ sont enfin admis à réagir durant un temps de réaction variable, avec l'octène étudié, introduit à une pression constante dans la cellule ($1-3 \cdot 10^{-8}$ mbar). Les constantes de vitesse bimoléculaires k_{exp} des réactions ont été déduites de l'évolution en fonction du temps de l'intensité des ions $[\text{VA}^+]$.

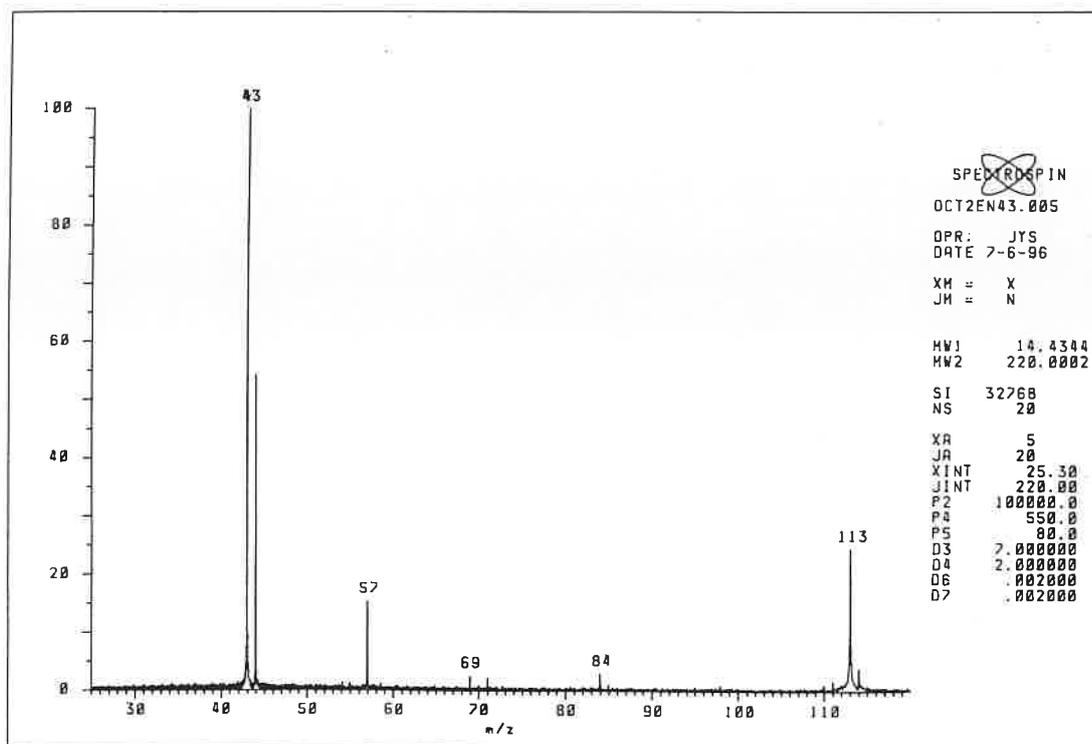
II-2 Réactions observées

La figure (C-20) regroupe les spectres de masse obtenus avec les quatre isomères étudiés, pour un temps de réaction proche du temps de demi-réaction.

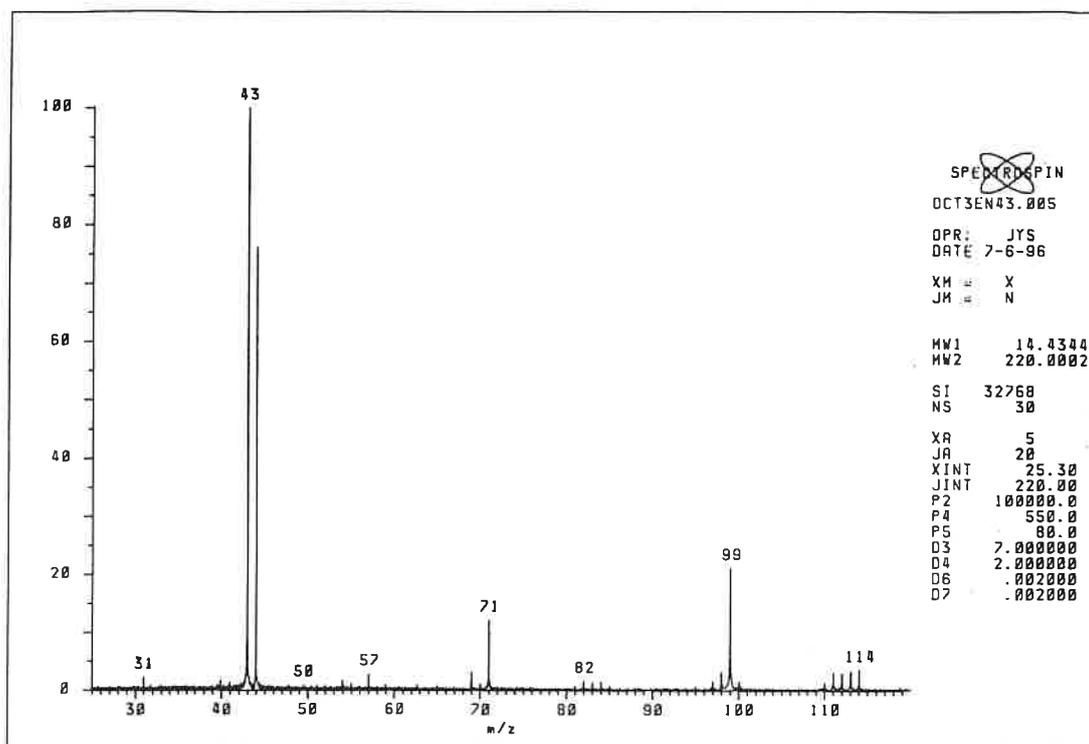
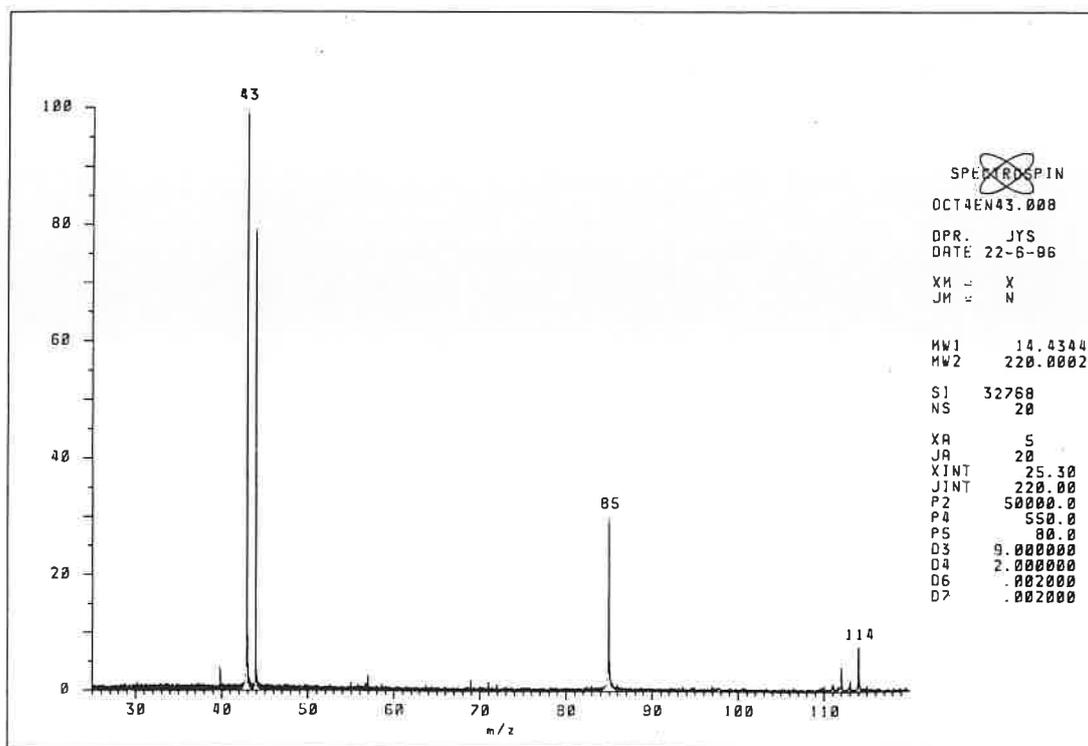
On constate que les spectres sont très différents, permettant ainsi de localiser sans ambiguïté, la position de la double liaison le long de la chaîne carbonée. Ces spectres comportent peu de pics parasites (ceux-ci représentent en fin de réaction, selon le composé étudié, seulement 14 à 20 % du courant ionique total). Les principaux ions résultent des réactions (TAH) et (CC). Les réactions de transfert de charge sont ici limitées, l'énergie d'ionisation des octènes étudiés étant comprise entre 8,83 et 9,43 eV⁽¹¹⁾. Les ions formés au cours de ces réactions, et le rapport de branchement $\text{RB} = \%(\text{TAH}) / \%(\text{CC})$, sont regroupés dans le tableau (C-29).



C-20a: réaction $[VA^+]$ + 1-octène, temps de réaction de 6 secondes



C-20b: réaction $[VA^+]$ + (E)-2-octène, temps de réaction de 7 secondes

C-20c: réaction $[\text{VA}^+]$ + (E)-3-octène, temps de réaction de 7 secondesC-20d: réaction $[\text{VA}^+]$ + (E)-4-octène, temps de réaction de 9 secondesfigure C-20: spectres de masse obtenus entre l'ion $[\text{VA}^+]$ et les quatre octènes

alcène	TAH [C ₂ H ₆ N ⁺]	CC1 [R ₁ CHCHNH ₂ ⁺]	CC2 [R ₂ CHCHNH ₂ ⁺]	% TAH	%CC	RB
1-octène	m/z 44	R ₁ =H —	R ₂ =n-C ₆ H ₁₃ m/z 127	8 %	43 %	0,2
(E)-2-octène	m/z 44	R ₁ =CH ₃ m/z 57 (10 %)	R ₂ =n-C ₅ H ₁₁ m/z 113 (19 %)	41 %	29 %	1,4
(E)-3-octène	m/z 44	R ₁ =C ₂ H ₅ m/z 71 (6 %)	R ₂ =n-C ₄ H ₉ m/z 99 (13 %)	45 %	19 %	2,4
(E)-4-octène	m/z 44	R ₁ =R ₂ =n-C ₃ H ₇	m/z 85	41 %	16 %	2,6

tableau C-29: structure, intensité en fin de réaction des ions formés lors des réactions (CC) et (TAH), et rapport de branchement $RB = \%(TAH) / \%(CC)$

Des expériences de haute résolution ont montré que les pics diagnostics m/z 57 et 71 (obtenus respectivement avec le (E)-2-octène et le (E)-3-octène), contiennent à de faibles temps de réaction, une proportion non négligeable d'ions alkyles (respectivement [C₄H₉⁺] et [C₅H₁₁⁺]). Cette proportion diminue lorsque le temps de réaction augmente, pour devenir très faible voire nulle en fin de réaction. Les intensités des pics m/z 57 et 71 ont par conséquent été corrigées, afin de calculer les pourcentages reportés dans le tableau (C-29) (ces pourcentages sont ceux obtenus en fin de réaction).

Les ions diagnostics (formés au cours des réactions (CC1) et (CC2), représentent à la fin de la réaction, respectivement 43 %, 29 %, 19 % et 16 % du courant ionique total, pour le 1-octène, le (E)-2, le (E)-3 et le (E)-4-octène. Ceci est meilleur que ce qui est obtenu avec les autres réactifs d'ionisation chimique présentés au début de ce chapitre, d'autant plus que les réactions parasites sont limitées.

II-2,1 Ions diagnostics

1-octène

Le spectre de masse résultant de la réaction avec le 1-octène (figure C-20a), comprend un ion majeur au rapport m/z 127, dont la formule brute déterminée par haute résolution est C₈H₁₇N. La réaction avec l'ion [CH=CH-ND₂⁺] (m/z 45) conduit à un déplacement du pic m/z 44 (réaction (TAH)) à m/z 46, et du pic m/z 127 en m/z 129 (C₈H₁₇D₂N). Ces observations sont

en accord avec la formation d'un ion m/z 127 de structure $[\text{n-C}_6\text{H}_{13}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}_2^+]$ via la voie (CC) (figure C-19). Une preuve supplémentaire est apportée par le spectre CID de ces ions m/z 127, présenté ci-dessous (figure C-21).

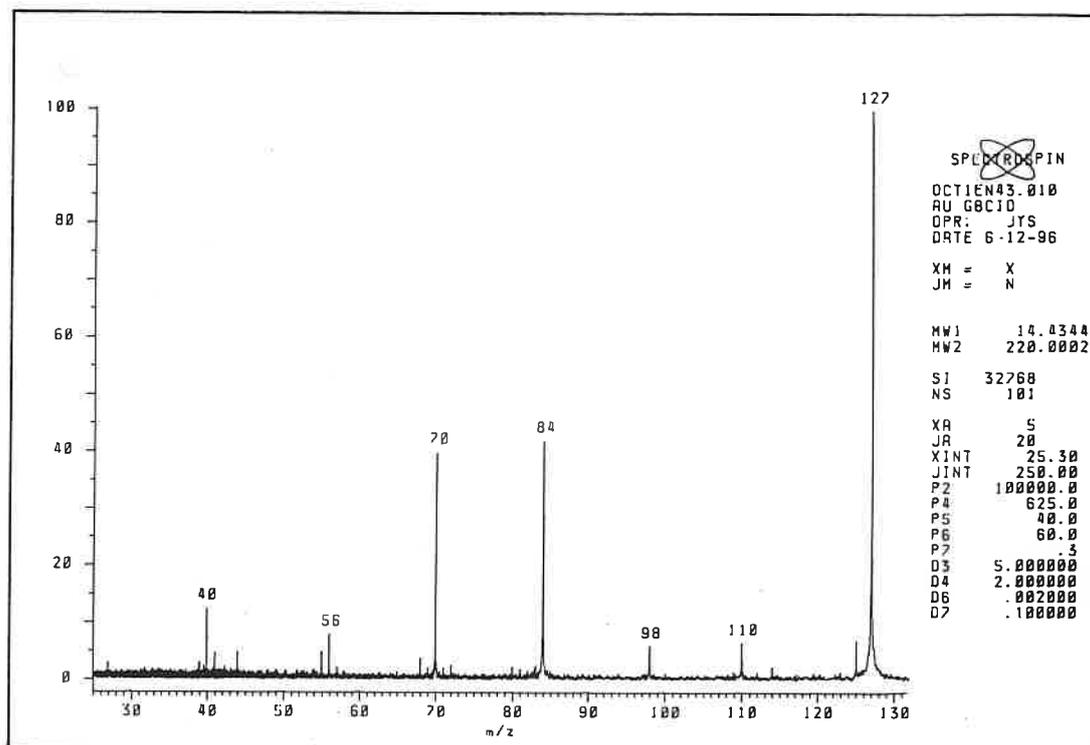


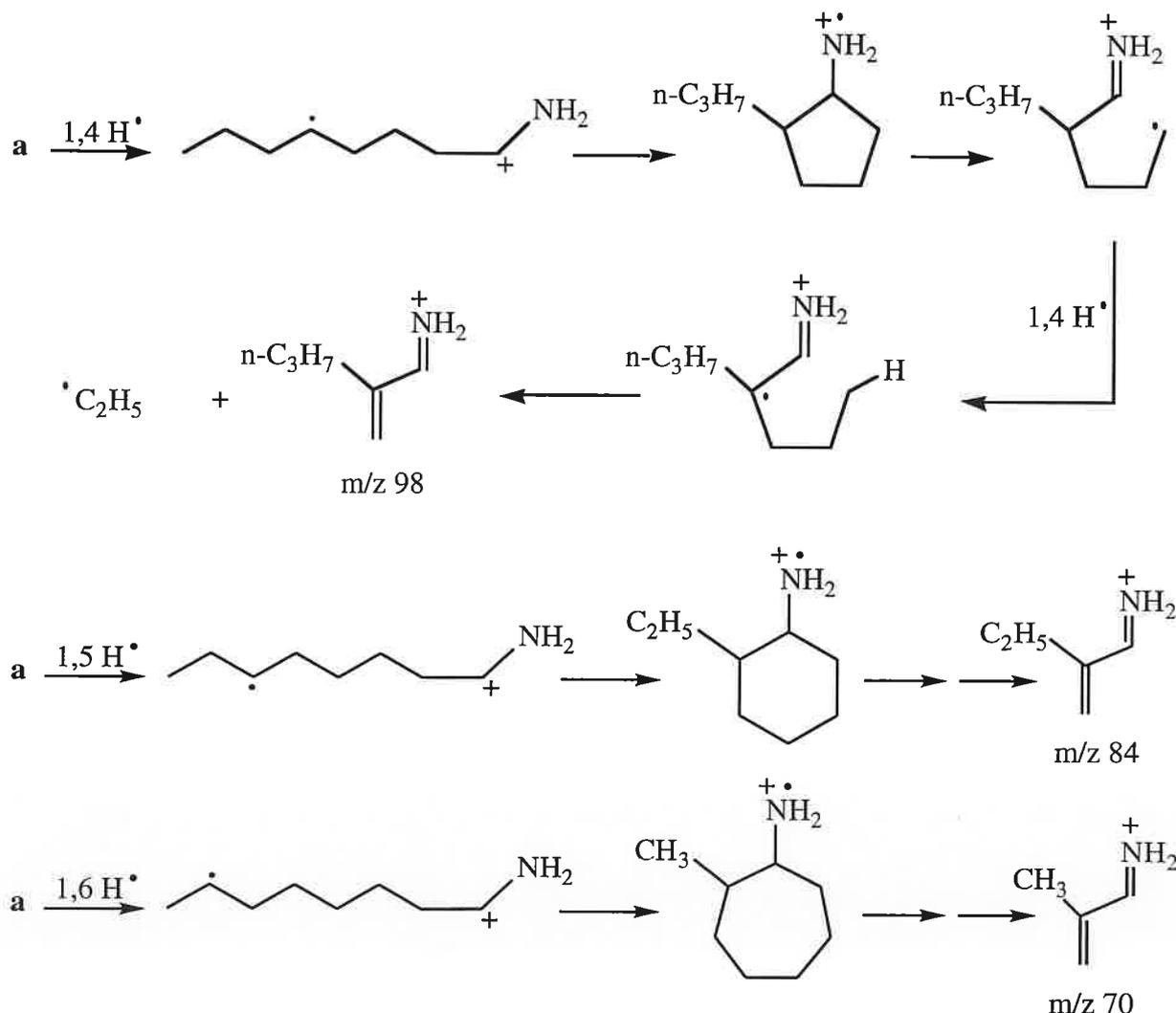
figure C-21: spectre CID de l'ion $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}^+]$ (m/z 127)

Ce spectre a été enregistré à une pression totale dans la cellule de $2 \cdot 10^{-7}$ mbar (le gaz cible étant l'argon), après un temps de réaction de 5 secondes, (temps d'irradiation: 80 microsecondes, $E_{\text{cin.,cm}} \approx 10$ eV, durée de collision: 100 millisecondes). L'ion m/z 127 se dissocie pour donner plusieurs fragments, aux rapports m/z 110, 98, 84, 70 et 56. Ces ions confortent l'hypothèse d'une structure énamine terminale. Il est en effet connu que les ions tels que **a**, éliminent des groupements alkyles, pour conduire à des ions immoniums conjugués, après transferts d'atomes d'hydrogène et d'un cation radical aminocarbène $[\text{HCNH}_2^+]$ (50).

La structure initiale **a** peut perdre directement un radical pentyle, pour produire l'ion fragment m/z 56.



Les autres voies de fragmentation sont amorcées par une migration 1,n d'atome d'hydrogène, suivie d'une fermeture/ouverture de cycle (ce qui correspond à un transfert de $[\text{HCNH}_2^+]$), et conduisent, après une migration 1,4 d'hydrogène et une rupture d'une liaison C-C, aux ions immoniums.



La perte d'ammoniac est une voie de fragmentation également observée pour les ions de type **a**. Elle conduit dans le cas présent, à l'ion m/z 110. On peut finalement noter que sur la figure (C-20a), l'ion m/z 70 (comprenant 80% d'ions $[\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+]$ et 20% d'ions $[\text{C}_5\text{H}_{10}^+]$) est très probablement dû, pour la composante $[\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+]$, à une dissociation spontanée d'ions m/z 127 vibrationnellement excités.

(E)-2-octène, (E)-3-octène, (E)-4-octène

Ces trois alcènes se comportent de la même manière que l'alcène terminal. La voie réactionnelle

(CC) donne les ions diagnostics suivants:

(E)-2-octène: $[\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}_2^+]$ (m/z 57) et $[\text{n-C}_5\text{H}_{11}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}_2^+]$ (m/z 113),

(E)-3-octène: $[\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}_2^+]$ (m/z 71) et $[\text{n-C}_4\text{H}_9-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}_2^+]$ (m/z 99),

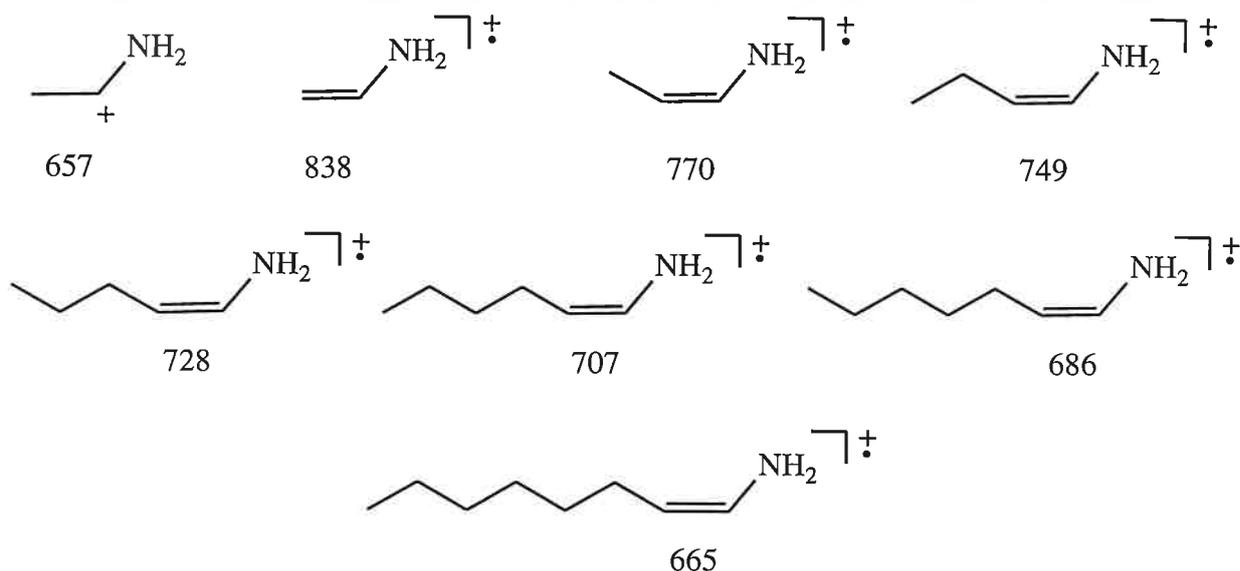
(E)-4-octène: $[\text{n-C}_3\text{H}_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}_2^+]$ (m/z 85).

Ces pics diagnostics représentent entre 28 % et 41 % des ions produits. Une fois encore, l'utilisation de l'ion $[\text{CH}=\text{CH}-\text{ND}_2^+]$ se traduit par un déplacement total des produits de réaction, de deux unités de masse, soulignant la structure énamine terminale de ces ions.

II-2,2 Evolution du rapport de branchement RB (TAH/CC) avec la position de la double liaison

La proportion d'ions diagnostics est sensible à l'importance de la réaction (TAH). Si on considère le tableau (C-29), on constate que le rapport de branchement RB est de 0,2 dans le cas du 1-octène, alors qu'il est supérieur à 1 dès que la double liaison est doublement substituée. Afin d'expliquer cette inversion, nous avons estimé les variations d'enthalpie des réactions (TAH) et (CC). Il a été supposé que les radicaux formés lors de la réaction (TAH), étaient de type allylique. Les enthalpies de formation (exprimées en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) des espèces formées au cours des différentes réactions, sont indiquées ci-dessous.

Enthalpie de formation des ions azotés



L'enthalpie de formation du cation radical $[\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}_2^{\cdot+}]$ a été déduite de $\Delta_f H^\circ_{300}([\text{VA}^{\cdot+}]$, à l'aide de calculs *ab initio*(44).

Les enthalpies de formation des ions $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}_2^{\cdot+}]$ ont été estimés par la relation suivante:

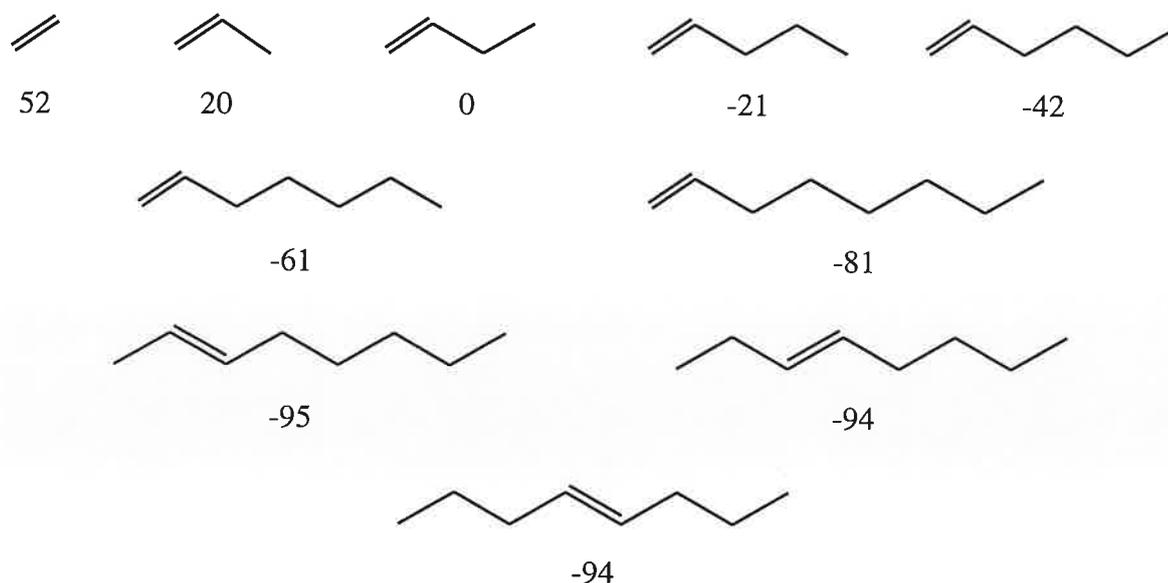
$$\Delta_f H^\circ_{300}[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}_2^{\cdot+}] = \Delta_f H^\circ_{300}[\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}_2^{\cdot+}] + n \times \Delta H^\circ_{\text{B300}}$$

avec $\Delta H^\circ_{\text{B300}}$ = incrément de Benson $\text{C}-(\text{H})_2(\text{C})_2 = -21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (51).

L'enthalpie de formation de $[\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^{\cdot+}]$ a été déduite de son énergie d'apparition, mesurée par impact électronique à énergie résolue(52).

Enthalpie de formation des alcènes

Les enthalpies de formation des alcènes proviennent toutes de la référence (11).



Enthalpie de formation des radicaux allyliques

Les enthalpies de formation des radicaux allyliques ont été estimées à l'aide de la méthode d'incrémentation de Benson(51), en ajoutant aux enthalpies de formation des radicaux "allyl1"(11) et "allyl2"(11), le nombre adéquat d'incrément $\Delta H^\circ_{\text{B300}}$.





allyl4 29



allyl5 29

Variation d'enthalpie des réactions (TAH) et (CC)

Les variations d'enthalpie (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) des réactions (TAH), (CC1), (CC2) sont regroupées dans le tableau (C-30).

réaction	$\Delta H^\circ_{\text{TAH}}$	$\Delta H^\circ_{\text{CC1}}$	$\Delta H^\circ_{\text{CC2}}$	RB=TAH/CC
$[\text{VA}^{+\cdot}] + 1\text{-octène}$	-51	—	-40	0,2
$[\text{VA}^{+\cdot}] + (\text{E})\text{-2-octène}$	-57	-34	-37	1,4
$[\text{VA}^{+\cdot}] + (\text{E})\text{-3-octène}$	-57	-36	-36	2,4
$[\text{VA}^{+\cdot}] + (\text{E})\text{-4-octène}$	-58	-37	-37	2,6

tableau C-30: variation d'enthalpie des réactions (TAH), (CC1) et (CC2)

Toutes les réactions observées sont exothermiques d'au moins $34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les valeurs obtenues permettent d'expliquer en partie l'inversion du rapport de branchement RB. On constate en effet que RB s'inverse alors que la différence d'exothermicité entre les voies (TAH) et (CC), augmente. L'argument thermochimique est en accord avec l'inversion brutale observée entre le 1-octène et le (E)-2-octène, et avec l'identité de comportement des (E)-3 et (E)-4-octène. Il n'est cependant pas suffisant pour expliquer la différence entre les (E)-2 et (E)-3-octène. On notera que le faible rapport de branchement pour le 1-octène, est également lié au nombre limité d'hydrogènes allyliques de cette molécule.

II-3 Régiosélectivité de la réaction (CC)

A partir des données obtenues pour les (E)-2-octène et (E)-3-octène, on observe, quel que soit le temps de réaction, une claire préférence pour la voie (CC2), qui correspond à l'élimination de l'alcène le plus petit. Après avoir pris en compte la contribution alkyle des pics m/z 57 et 71, les rapports (CC2) / (CC1), en fin de réaction, sont les suivants:

(E)-2-octène: $(\text{CC}2) / (\text{CC}1)=1,9$

(E)-3-octène: $(\text{CC}2) / (\text{CC}1)=2,1$

La régiosélectivité observée confirme les observations antérieures (voir paragraphe I-3). Le site radicalaire de l'ion $[\text{VA}^+]$ étant localisé sur l'atome de carbone terminal, la régiosélectivité s'explique par le fait que le site radicalaire attaque préférentiellement le carbone le moins encombré de la double liaison.

La réaction du 3-octène avec l'ion moléculaire du méthylvinyléther a été étudiée par Chai et Harrison, dans des conditions d'ionisation chimique haute pression⁽³⁹⁾. Les auteurs ont observé deux pics caractéristiques, aux rapports m/z 86 ($[\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{OCH}_3^+]$) et m/z 114 ($[\text{n-C}_4\text{H}_9-\text{CH}=\text{CH}-\text{OCH}_3^+]$), qui peuvent être facilement expliqués par le mécanisme de la figure (C-18). Le rapport des intensités (m/z 114) / (m/z 86) est égal à 1,8. Cette régiosélectivité similaire est à rapprocher du fait que le site radicalaire est localisé sur l'atome de carbone terminal de ces deux ions réactifs.

II-4 Efficacité des réactions

Les efficacités des quatre réactions ont été déduites des constantes de vitesse expérimentales k_{exp} . Les quatre octènes ont la même polarisabilité ($15,28 \text{ \AA}^3$, voir en annexe). Seul le 1-octène a un moment dipolaire non nul ($0,34 \text{ D}^{(9)}$). Celui-ci étant faible, les efficacités RE ont été calculées en utilisant la théorie des collisions de Langevin^(7,8). Les résultats sont regroupés dans le tableau (C-31).

alcène	P(alcène)	k_{exp}	k_{Lan}	RE
1-octène	$3,3 \cdot 10^{-8}$	5,86	16,42	0,358
(E)-2-octène	$1,9 \cdot 10^{-8}$	8,24	16,42	0,502
(E)-3-octène	$1,6 \cdot 10^{-8}$	8,29	16,42	0,505
(E)-4-octène	$1,6 \cdot 10^{-8}$	7,34	16,42	0,447

tableau C-31: constante de vitesse expérimentales et efficacité des réactions entre l'ion $[\text{VA}^+]$ et les octènes

Les efficacités sont particulièrement élevées pour des réactions impliquant la formation et la rupture de liaisons entre atomes lourds. Ceci est dû à la grande exothermicité des voies (TAH)

et (CC) (tableau C-30). Une grande efficacité de réaction est bien entendu d'une importance capitale en vue d'applications analytiques.

III- Conclusion

Les résultats obtenus au cours de ce travail démontrent la grande efficacité de l'utilisation de cation $[\text{VA}^+]$ pour distinguer des isomères d'alcènes. Produire des ions $[\text{VA}^+]$ en abondance est d'une grande simplicité, et les réactions (CC) observées permettent de localiser une double liaison le long d'une chaîne carbonée. De plus, les processus parasites (transfert de charge, transfert de proton) sont limités. La clarté des spectres, couplée à la grande efficacité des réactions, rendent prometteur le développement analytique de cette méthode. Celui-ci sera d'autant mieux réalisé si les ions $[\text{VA}^+]$ sont formés avant toute réaction avec le composé neutre, c'est à dire au moyen d'appareils tandem (multi-secteurs, multi-quadrupôles), ou encore de dispositifs à trappe ionique couplés à une source externe.

Bibliographie

- (1) R. B. Woodward, R. Hoffmann *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969)
- (2) I. Fleming "*Frontier Orbitals and Chemical Reactions*", Wiley & Sons, 9ème édition, Chichester 1994
- (3) G. B. Gill, M. R. Willis "*Pericyclic Reactions*", Wiley-Halstad, New-York 1974
- (4) N. L. Bauld, D. J. Bellville, B. H. Harirchian, K. T. Lorenz, P. A. Pabon, D. W. Reynolds, D. D. Wirth, H. S. Chiou, B. K. Marsh *Acc. Chem. Res.* 371 (1987)
- (5) N. L. Bauld *Tetrahedron* **45**, 5307 (1989)
- (6) C. Dass *Mass Spectrom. Rev.* **9**, 1 (1990)
- (7) P. M. Langevin *Annal. Chim. Phys.* **5**, 245 (1905)
- (8) M. T. Bowers *Gas Phase Ion Chemistry*, **Vol.1**, Chap. 3, Academic Press, London 1979
- (9) A. C. McClellan, W. H. Freeman *Table of Experimental Dipole Moment*, **vol. 1**, Freeman, San Fransisco CA. 1963; **Vol. 2**, Rahara Enterprises, El Cerrito CA., 1973
- (10) K. J. Miller *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8533 (1990)
- (11) S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. H. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, Suppl. 1 (1988)
- (12) *NIST Standard Reference Data n°69*, février 1997, Editions W.G. Mallard et P. J. Linstrom, National Institute of Standard and Technology, Gatheisburg MD, 208900 (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>)
- (13) T. Su, M. T. Bowers *J. Chem. Phys.* **58**, 3027 (1973)
- (14) T. Su, M. T. Bowers *Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics* **17**, 211 (1975)
- (15) W. J. Chesnavich, T. Su, M. T. Bowers *J. Chem. Phys.* **72**, 2641 (1980)
- (16) H. Chermette *L'actualité Chimique* **7**, 10 (1996)

Partie C - Bibliographie

- (17) programme GAUSSIAN 94 (Revision B.2), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Peterson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewskii, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1995
- (18) A. P. Scott, L. Radom *J. Phys. Chem.* **100**, 16502 (1996)
- (19) N. L. Bauld *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 5800 (1992)
- (20) P. Wolkoff, J. L. Holmes *Can. J. Chem.* **57**, 348 (1979)
- (21) P. Wolkoff, J. L. Holmes, F. P. Lossing *Can. J. Chem.* **58**, 241 (1980)
- (22) A. Fish *Quart. Rev.* **18**, 263 (1964)
- (23) G. Bouchoux *Mass Spectrom. Rev.* **7**, 1 (1988)
- (24) H. Saunders, J. Chandrasekhar, P. V. R. Schleyer *Rearrangemets in Ground and Excited States*, Vol. 1, De Mayo Editions, Academic Press, New-York, 1980
- (25) R. Bakhtiar, J. D. Drader, D.B. Jacobson *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 8304 (1992)
- (26) K. Schroeter, C. A. Schalley, R. Wesendrup, D. Schröder, H. Schwarz *Organometallics* **16**, 986 (1997)
- (27) S. E. Stein *Combust. Flame* **51**, 357 (1983)
- (28) S. G. Lias, P. Ausloos *J. Chem. Phys.* **82**, 3613 (1985)
- (29) J. A. Herman, K. Herman, T. B. McMahon *Can. J. Chem.* **69**, 2038 (1991)
- (30) J. E. Szulejko, T. B. McMahon *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 7839 (1993)
- (31) D. Kuck, J. Schneider, H. F. Grützmacher *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **689** (1985)
- (32) G. A. Olah, J. S. Staral, G. Ascencio, G. Liang, D. A. Forsyth, G. D. Mateescu *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6299 (1978)
- (33) A. P. Bruins, N. M. M. Nibbering *Org. Mass Spectrom.* **11**, 950 (1976)

Partie C - Bibliographie

- (34) M. N. Glukhovtsev, A. Pross, A. Nicolaidis, L. Radom *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2347 (1995)
- (35) C. H. Depuy, R. Gareyev, S. Fornarini *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **161**, 41 (1997)
- (36) T. V. RajanBabu *Acc. Chem. Res.* **24**, 139 (1991)
- (37) A. J. V. Ferrer-Correia, K. R. Jennings, D. K. Sharma *Org. Mass Spectrom.* **11**, 867 (1976)
- (38) R. J. Greathead, K. R. Jennings *Org. Mass Spectrom.* **15**, 431 (1980)
- (39) R. Chai, A. G. Harrison *Anal. Chem.* **53**, 34 (1981)
- (40) S. Ghaderi, P. S. Kulkarni, E. B. Ledford, C. L. Wilkins, M. L. Gross *Anal. Chem.* **53**, 428 (1981)
- (41) C. Malosse, J. Einhorn *Org. Mass Spectrom.* **25**, 49 (1990)
- (42) M. Vairanami, K. V. Siva Kumar, G. K. Viswanadha Rao *Org. Mass Spectrom.* **27**, 363 (1992)
- (43) C. Dass *Org. Mass Spectrom.* **28**, 940 (1993)
- (44) G. Bouchoux, F. Penaud-Berruyer *Org. Mass Spectrom.* **28**, 271 (1993)
- (45) G. Bouchoux, F. Penaud-Berruyer *Org. Mass Spectrom.* **29**, 366 (1994)
- (46) J. H. Holmes, J. K. Terlouw *Can. J. Chem.* **54**, 1007 (1981)
- (47) B. Albrecht, M. Allan, E. Haselbach, L. Neuhaus *Helv. Chim. Acta* **67**, 220 (1984)
- (48) G. Bouchoux, O. Dutuit, C. Alcaraz, M. T. Nguyen *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **137**, 93 (1994)
- (49) J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby *"Thermochemical Datas of Organic Coumpounds"*, 2nd édition, Chapman & Hall 1986
- (50) N. Mollova, P. Longevialle *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1**, 238 (1990)
- (51) S. W. Benson *"Thermochemical Kinetics"*, 2nd Ed., 1976, Wiley
- (52) F. P. Lossing, Y. T. Lam, A. Maccoll *Can. J. Chem.* **59**, 2228 (1981)

Conclusion générale



Conclusion générale

Ce travail a mis en évidence que l'efficacité des réactions de transfert de proton peut être corrélée aussi bien à la variation d'enthalpie libre, qu'à la variation d'enthalpie de ces réactions. La méthode thermocinétique que nous avons développée, conduit à des mesures de basicités en phase gazeuse et d'affinités protoniques, identiques à celles déduites de mesures à l'équilibre ou de l'utilisation de la méthode cinétique. La précision sur ces grandeurs n'est que de quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Les différentes réactions de déprotonation étudiées, ont montré que la méthode thermocinétique était parfaitement adaptée à l'étude de composés instables, à condition cependant que la structure et l'enthalpie standard de formation de leur forme protonée soient connues. Cinq composés instables ont été étudiés. Les résultats obtenus pour le cétène sont en accord avec les différentes mesures à l'équilibre. Nos résultats sur la formaldimine, couplés à d'autres études, permettent d'affiner la valeur de l'enthalpie de formation de ce composé. Enfin, ce travail a permis de proposer les premières valeurs expérimentales de basicité en phase gazeuse, d'affinité protonique, et d'enthalpie de formation, de trois molécules: le méthylcétène, la propènimine et la sulfine.

Deux théories des collisions ont été employées pour calculer les efficacités des réactions de transfert de proton. Le choix entre ces deux théories ne présente pas d'influence notable sur la détermination de BG et d'AP. Par contre, les incertitudes sont globalement moins importantes lorsque la théorie ADO est employée. En effet, la théorie des trajectoires de Chesnavich et col., en atténuant l'effet du moment dipolaire sur la constante de collision calculée, conduit à une plus grande dispersion des points expérimentaux dans le domaine des efficacités élevées.

Ce travail a également démontré la grande aptitude de la méthode thermocinétique à la caractérisation d'ions produits lors de réactions ion/molécule. Elle a ainsi permis d'attribuer la structure cyclopentényle aux ions $[\text{C}_5\text{H}_7^+]$ formés lors de la réaction entre le cation radical 1,3-butadiène et l'éthène. L'utilisation de produits deutérés a montré qu'en fait, ces deux réactifs réagissent selon deux voies réactionnelles.

- formation d'ions cyclopentényles par perte d'un radical méthyle, précédée d'un brassage statistique de tous les atomes d'hydrogène,
- élimination d'une molécule d'éthène impliquant exclusivement un méthylène CH_2 de chaque réactif de départ, via une cycloaddition [1+2].

Un mécanisme impliquant une première étape commune, a été proposé pour chaque voie réactionnelle. Les énergies relatives des différents intermédiaires réactionnels, obtenues par

Conclusion générale

calculs théoriques, sont en accord avec les observations expérimentales. Les états de transition associés à ces mécanismes sont actuellement en cours de détermination.

Le cation radical 1,3-butadiène réagit avec l'éthyne pour former par perte d'un atome d'hydrogène, trois ions $[C_6H_7^+]$: environ 55 % d'ions benzéniums (structure identifiée au moyen de la méthode thermocinétique), et 45 % d'un mélange des deux formes protonées les plus stables du fulvène. Un mécanisme est proposé pour la formation de ces trois ions. Des calculs théoriques sont en cours afin d'estimer les énergies relatives des différentes espèces intermédiaires mises en jeu.

Enfin, l'étude des réactions impliquant l'ion moléculaire de la vinylamine et quatre octènes linéaires, souligne la grande aptitude de cet ion réactif à la localisation d'une double liaison le long d'une chaîne carbonée. Les ions indicatifs de la position de l'insaturation, résultent d'un processus de cycloaddition [1+2]-cycloreversion. Cette méthode d'ionisation chimique est caractérisée par une formation facile des ions réactifs, et par la quasi-absence sur les spectres de masse, d'ions dus à des réactions parasites (transfert de charge ou de proton).

**Annexe: polarisabilité,
moment dipolaire et basicité
des bases de référence**



Cette annexe regroupe, pour les bases de référence utilisées, les grandeurs physico-chimiques nécessaires d'une part, au calcul des constantes de vitesse expérimentales et des constantes de collision associées aux réactions étudiées, et d'autre part, à l'utilisation de la méthode thermocinétique. Ces grandeurs sont regroupées dans le tableau suivant. Elles proviennent de différentes sources, qui sont détaillées à la suite du tableau.

base de référence	$\alpha(\text{Å}^3)$	source	$\mu_D(D)$	source	AP	BG	$\Delta S^\circ_{1/2}$	source
1,1,1-trifluoroacétone	6,37	calc.	2,98	AM1	725,9	693,8	2,1	S-M
propène	6,08	calc.	0,35	Mc-F.	746,4	716,2	8,4	S-M
méthanol	3,23	exp.	1,68	Mc-F.	760,2	726,9	-2,1	S-M
acétonitrile	4,48	exp.	3,96	Mc-F.	780,0	747,3	(0)	Lias
formate de méthyle	5,05	exp.	1,77	Mc-F.	787,0	754,9	2,1	S-M
diméthyléther	5,16	exp.	1,31	Mc-F.	793,3	766,2	18,8	S-M
isobutène	7,92	calc.	0,50	Mc-F.	802,1	776,3	23,0	S-M
isobutyronitrile	8,05	exp.	4,04	PM3	808,3	775,6	0	S-M
acétone	6,37	exp.	2,88	Mc-F.	810,4	783,3	18,8	S-M
acétate de méthyle	6,88	exp.	1,71	Mc-F.	815,9	788,2	16,7	S-M
acétate d'éthyle	8,62	exp.	1,78	Mc-F.	828,9	800,6	14,6	S-M
pentan-3-one	9,93	exp.	2,72	AM1	833,9	804,3	10,5	S-M
cyclohexanone	11,11	calc.	2,87	Mc-F.	837±2	806,1	(6)	équi1.
benzylacétone	15,99	calc.	2,72	AM1	845,6	809,7	-10,5	S-M
ammoniac	2,26	exp.	0	*	851,4	816,8	-6,3	S-M
diisopropylcétone	13,53	exp.	2,67	AM1	852±1	921,1	(6)	équi1.
cyclopropylméthylcétone	9,28	calc.	2,83	Mc-F.	854,4	824,2	8,4	S-M
diisopropyléther	12,37	calc.	1,13	Mc-F.	861±2	828,3	(0)	équi1.
cyclohex-2-èn-1-one	10,89	calc.	3,75	Mc-F.	862±2	829,3	(0)	équi1.
méthylvinyléther	6,64	calc.	0,96	Mc-F.	867,8	835,1	(0)	Giant
penta-2,4-dione	10,11	calc.	3,03	Mc-F.	869,4	838,0	4,6	S-M*
pyrrole	7,94	exp.	1,74	Mc-F.	875,3	843,9	4,2	S-M
oxyde de mésityle	11,62	calc.	3,9	**	879	845,9	(0)	équi2.

base de référence	$\alpha(\text{\AA}^3)$	source	$\mu_D(D)$	source	AP	BG	$\Delta S^\circ_{1/2}$	source
hexa-2,5-dione	11,94	calc.	0,02	AM1	891,6	849,5	-31,3	S-M
méthylamine	3,98	calc.	1,30	Mc-F.	901,2	864,7	-12,6	S-M
allylamine	7,46	calc.	0,90	Mc-F.	902,7	870,0	(0)	Lias
éthylamine	5,82	calc.	1,11	Mc-F.	908,4	875,7	(0)	Lias
n-propylamine	7,70	exp.	1,35	Mc-F.	911,4	878,7	(0)	Lias
pyridine	9,25	exp.	2,20	Mc-F.	923,7	891,0	(0)	Lias
diméthylamine	7,21	exp.	1,01	Mc-F.	930,9	896,3	-6,3	S-M
tert-butylamine	9,51	calc.	1,29	Mc-F.	934,7	899,5	-8,4	S-M
pyrrolidine	8,77	calc.	1,56	Mc-F.	942,4	908,0	(-6)	Lias

Polarisabilités

Les valeurs utilisées au cours de ce travail sont soit expérimentales, soit évaluées par la méthode d'additivité proposée par K. J. Miller dans l'article:

K. J. Miller *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8533 (1990)

Elles sont respectivement repérées par "exp." et "calc." dans le tableau de données.

La polarisabilité d'une molécule peut être mise sous la forme additive donnée par l'équation (1):

$$\alpha(\text{ahc}) = \frac{4}{N_{\text{él.}}} \times \left(\sum_A \tau_{\text{ahc}}(A) \right)^2 \quad (\text{éq. 1})$$

, où $N_{\text{él.}}$ est le nombre total d'électrons de la molécule, et τ_{ahc} est un paramètre atomique fonction de l'état d'hybridation de l'atome considéré (A).

Les polarisabilités de plus de quatre cents composés ont été calculées au moyen de cette équation, et comparées aux polarisabilités expérimentales. Un excellent accord est observé, puisque l'écart moyen entre les valeurs expérimentales et calculées, est de 2,2 %. Les valeurs expérimentales sont également issues de cet article.

Les composantes τ_{ahc} utilisées sont indiquées ci-dessous:

$$\tau_{ahc}(H) = 0,313 \text{ \AA}^{3/2}$$

$$\tau_{ahc}(F) = 1,089 \text{ \AA}^{3/2}$$

$$\tau_{ahc}(Csp^3) = 1,294 \text{ \AA}^{3/2}$$

$$\tau_{ahc}(Csp^2) = 1,433 \text{ \AA}^{3/2}$$

$$\tau_{ahc}(Osp^3) = 1,249 \text{ \AA}^{3/2}$$

$$\tau_{ahc}(Osp^2) = 1,216 \text{ \AA}^{3/2}$$

$$\tau_{ahc}(Nsp^3) = 1,373 \text{ \AA}^{3/2}$$

Moments dipolaires

Les valeurs expérimentales en phase gazeuse, des moments dipolaires (repérées par "Mc-F." dans le tableau), sont issues des références suivantes:

A. C. McClellan, W. H. Freeman *Table of experimental dipole moments*, Vol. 1, Freeman, San Fransisco CA. 1963

A. C. McClellan, W. H. Freeman *Table of experimental dipole moments*, Vol. 2, Rahara Enterprises, El Cerrito CA. 1973

Les valeurs manquantes ont été estimées à partir de calculs d'orbitales moléculaires semi-empiriques AM1 ou PM3. Dans un premier temps, nous avons déterminé l'écart moyen entre le moment dipolaire calculé, et le moment dipolaire expérimental, pour une série de composés de la même famille chimique que le composé étudié. La valeur $\Delta\mu_D$ ainsi obtenue, est ensuite ajoutée au moment dipolaire calculé pour le composé étudié. Les moments dipolaires ainsi estimés sont repérés par "AM1" ou "PM3" dans le tableau de données, selon l'hamiltonien utilisé.

Cas particuliers:

*: Le moment dipolaire de l'ammoniac est pris égal à 0, du fait de l'inversion incessante de la configuration pyramidale de l'azote.

** : le moment dipolaire de l'oxyde de mésityle a été pris égal à celui de la 3-pentèn-2-one, lui-même issu des tables précédemment citées.

Basicités en phase gazeuse et affinités protoniques

Les basicités en phase gazeuse (BG) et les affinités protoniques (AP) sont données dans le tableau en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces deux grandeurs sont liées entre elles par l'équation (2):

$$\text{BG}(\text{B}) = \text{AP}(\text{B}) + T \times [\Delta S^\circ_{1/2}(\text{B}) - S^\circ(\text{H}^+)] \quad (\text{éq. 2})$$

avec: $T = 300 \text{ K}$

$S^\circ(\text{H}^+)$: entropie du proton ($109 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300 K),

$\Delta S^\circ_{1/2}(\text{B})$: différence d'entropie standard entre la forme protonée $[\text{BH}^+]$ et la forme neutre B.

Le terme $\Delta S^\circ_{1/2}(\text{B})$ est exprimé en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Ce terme est indiqué entre parenthèses dans le tableau lorsqu'il est estimé au moyen de l'équation (3):

$$\Delta S_{1/2}(\text{B}) \approx R \times \ln\left(\frac{\sigma_{\text{B}}}{\sigma_{\text{BH}^+}}\right) \quad (\text{éq. 3})$$

, σ étant le nombre de symétrie de l'espèce considérée.

Les valeurs d'AP et de BG utilisées proviennent de cinq sources différentes:

S-M: J. E. Szulejko, T. B. McMahon *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 7839 (1993)

équi1.: G. Bouchoux, D. Drancourt, D. Leblanc, M. Yáñez, O. Mó *New. J. Chem.* **19** 1243 (1995)

équi2.: mesure de la variation d'enthalpie libre associée à l'équilibre de transfert de proton entre l'oxyde de mésityle et le pyrrole:



La valeur mesurée par nos soins ($+2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), combinée à $\text{BG}(\text{pyrrole}) = 843,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, permet de déduire la BG de l'oxyde de mésityle, puis l'AP au moyen de l'équation (2).

Giant: Gas Phase Ion And Neutral Thermochemistry table

S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. H. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, Suppl. 1 (1988)

Lias: soit M la base de référence dont on cherche la BG. La BG de M est estimée en combinant les variations d'enthalpie ΔG° des réactions:



, mesurées à 300-320 K et issues de la référence suivante:

S. G. Lias, J. F. Liebman, R. D. Levin *J. Phys. Chem. Ref. Data* **13**, 695 (1984),

, aux grandeurs BG(B), mesurées par Szulejko et McMahon (à l'exception de la triméthylamine, dont la BG est issue de la référence ci-dessus). Les résultats (exprimés en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), sont présentés dans le tableau suivant.

base M	base B	ΔG°	BG(M)
acétonitrile	isobutène	- 29,0	747,3
allylamine	ammoniac	+51,5	868,3
	ammoniac	+50,2	867,0
	méthylamine	+10,0	874,7
	moyenne		870,0
éthylamine	ammoniac	+53,6	870,4
	ammoniac	+53,1	869,9
	méthylamine	+9,2	873,9
	méthylamine	+11,3	876,0
	méthylamine	+12,6	877,3
	moyenne		873,5
n-propylamine	ammoniac	+59,0	875,8
	ammoniac	+58,2	875,0
	méthylamine	+18,4	883,1
	méthylamine	+16,3	881,0
	moyenne		878,7

Annexe

base M	base B	ΔG°	BG(M)
pyridine	ammoniac	74,1	890,9
	ammoniac	71,1	887,9
	méthylamine	26,8	891,4
	méthylamine	28,9	893,5
	moyenne		891,0
pyrrolidine	méthylamine	+43,5	908,2
	triméthylamine	-1,3	907,7
	moyenne		908,0

L'affinité protonique de M est ensuite déduite de la BG ainsi estimée, au moyen de l'équation (2), après avoir évalué le terme $\Delta S^\circ_{1/2}(M)$ au moyen de la relation (3).

Liste des publications



Liste des publications

Le travail présenté dans ce manuscrit a fait l'objet de plusieurs publications dans des revues internationales:

- 1- "Cycloaddition reactions between 1,3-butadiene radical cation and ethene in the gas phase"
G. Bouchoux, J. Y. Salpin *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **8**, 325 (1994)
- 2- "Proton affinity and heat of formation of the vinylimine $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{NH}$ "
G. Bouchoux, J. Y. Salpin, O. Dutuit, H. Palm., C. Alcaraz *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **9**, 1195 (1995)
- 3- "A relationship between the kinetics and the thermochemistry of proton transfer reactions in the gas phase"
G. Bouchoux, J. Y. Salpin, D. Leblanc *Int. J. of Mass Spectrom. Ion Processes* **153**, 37 (1996)
- 4- "Gas phase basicity and heat of formation of sulfine $\text{CH}_2=\text{S}=\text{O}$ "
G. Bouchoux, J. Y. Salpin *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 6516 (1996)
- 5- "Thermokinetic determination of gas phase basicities. Application to formalimine, ketene and methylketene"
G. Bouchoux, J. Y. Salpin *J. Phys. Chem.* **100**, 16555 (1996)
- 6- "Ionized vinylamine. A specific reagent for the determination of olefinic bond position by ion/molecule reactions"
G. Bouchoux, J. Y. Salpin *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **11**, 1001 (1997)

Résumé

Cette thèse présente plusieurs applications de la spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier, à l'étude de réactions ion/molécule en phase gazeuse.

Les méthodes expérimentales et théoriques utilisées au cours de ce travail (résonance cyclotronique, vitesse de réaction, photoionisation, calculs d'orbitales moléculaires) sont d'abord rappelées dans une première partie. La seconde partie regroupe l'ensemble des résultats concernant l'élaboration et l'utilisation d'une nouvelle méthode de détermination de basicités en phase gazeuse. Cette méthode, dite "thermocinétique", s'appuie sur la corrélation observée entre la vitesse et la thermochimie des réactions de transfert de proton. Elle permet de mesurer des basicités en phase gazeuse et des affinités protoniques avec une précision de quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les basicités intrinsèques de cinq molécules instables: le cétène, le méthylcétène, la formaldimine, la propènimine et la sulfine, ont été déterminées par ce procédé.

La troisième partie rassemble trois études de réactions péricycliques impliquant les cations radical [1,3-butadiène⁺] et [CH₂=CH-NH₂⁺]. Le cation [1,3-butadiène⁺] a été mis en présence d'éthène et d'éthyne. L'utilisation de réactifs deutérés et de la méthode thermocinétique démontre que ce cation réagit avec l'éthène pour former des ions cyclopentényles ([c-C₅H₇⁺]) et des cations radical 1,3-butadiène impliquant spécifiquement un méthylène de chaque réactif de départ. Avec l'éthyne, seuls des ions [C₆H₇⁺] sont formés. Ceux-ci correspondent à un mélange de trois structures (benzène et fulvène protonés). Enfin, les réactions de cycloaddition-cycloréversion observées entre l'ion [CH₂=CH-NH₂⁺] et les isomères d'octènes linéaires, permettent de localiser sans ambiguïté la position d'une double liaison le long d'une chaîne aliphatique.

Abstract

The present thesis describes several applications of Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry to the study of gas phase ion/molecule reactions.

The theoretical and experimental methods used during this work are first described. The second part puts together the results concerning the formulation and the application of a new method of determination of gas phase basicities. This so called "thermokinetic" method, is based upon the correlation observed between the rate and the thermochemistry of proton transfer reactions. It allows the determination of gas phase basicities and proton affinities with an accuracy of a few $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. So, this method has been used to study the basicity of five unstable compounds: ketene, methylketene, formaldimine, propenimine and sulfine.

The last part of this work is about pericyclic reactions involving radical cations [1,3-butadiene⁺] and [CH₂=CH-NH₂⁺]. The first one was allowed to react with ethene and ethyne. Combined use of deuterated reactant and of the thermokinetic method, reveals that this ion reacts with ethene to produce cyclopentenyl ions ([c-C₅H₇⁺]) and 1,3-butadiene radical cations which specifically involve a methylene group from each reactant. With ethyne, only [C₆H₇⁺] ions are formed. These ions correspond to a mixture of three different structures (protonated benzene and fulvene). Finally, the cycloaddition-cycloreversion processes observed between [CH₂=CH-NH₂⁺] ion and isomeric linear octenes, unambiguously allow the double bond location along an aliphatic chain.