

# Transferts de proton en phase gazeuse

G. Bouchoux

## Introduction

Parmi les réactions se produisant entre un ion et une molécule organique à l'état gazeux, le transfert de proton occupe une place prépondérante. C'est, de loin, la réaction la plus fréquente et, de ce fait, celle qui a été le plus étudiée. En spectrométrie de masse, les réactions de transfert de protons interviennent majoritairement dans les processus d'"ionisation chimique" [1]. Dans ce mode d'ionisation, une substance M conduit à des ions  $MH^+$  ("ionisation chimique positive") ou à des ions  $[M-H]^-$  ("ionisation chimique négative"). Les conditions de formation de ces ions, c'est-à-dire les conditions d'observation des transferts de protons en phase gazeuse, ont été précisées durant ces vingt dernières années. Les notions d'acidité et de basicité au sens de Brønsted, en particulier, ont été affinées. Les résultats obtenus possèdent une portée dépassant largement leur cadre initial. Ils renseignent en effet sur la réactivité intrinsèque de la molécule, comportement dépouillé de tout effet de solvant ou de l'influence éventuelle d'un contre-ion.

Le présent article a pour but de présenter les outils dont dispose le chimiste pour atteindre expérimentalement et pour interpréter les données thermochimiques et cinétiques associées aux réactions de transferts de protons en phase gazeuse entre bases neutres :



ou entre bases anioniques :



## Moyens d'étude expérimentaux

Parmi les techniques de la spectrométrie de masse, de nombreuses méthodes permettent l'étude de réactions ions-molécules en phase gazeuse [2,3]. Trois d'entre elles ont été principalement utilisées afin d'obtenir des données thermochimiques et cinétiques quantitatives. Il s'agit de la résonance cyclotronique ionique, de la spectrométrie de masse à haute pression et des systèmes à flux continu ("flowing afterglow" et "selected ion flow tube").

## Résonance cyclotronique ionique

Cette technique a été appliquée à l'étude des réactions ions-molécules dès 1967 [3] ; à partir de l'année 1974, elle a bénéficié

de l'apport de la transformée de Fourier (FT-ICR ou FT-MS) [2,4,5].

Le principe de fonctionnement d'un appareil à résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier peut se résumer de la manière suivante. Les ions sont confinés dans une cellule métallique maintenue à une faible pression (de l'ordre de  $10^{-7}$  mbar) et placée dans un champ magnétique intense ( $B \approx 4$  à 7 tesla). Un ion de masse  $m$  et de charge  $\pm ze$  décrit alors une trajectoire circulaire avec une fréquence propre particulière, appelée fréquence cyclotronique et donnée par la relation :

$$\omega_c = eB / (m/z)$$

Après leur mise en phase par une impulsion d'excitation, tous les ions de même masse produisent un courant image alternatif de fréquence  $\omega_c$ . Ce signal, fonction du temps, est alors digitalisé et converti en un signal dans le domaine des fréquences par transformation de Fourier, puis en spectre de masse après étalonnage. L'éjection sélective d'un ou de plusieurs ions de masses différentes peut être simplement réalisée en appliquant une tension d'excitation de grande amplitude à la fréquence appropriée.

Une réaction entre une molécule et un ion sélectionné par ce procédé peut être suivie en fonction du temps de réaction. On a alors accès à la constante de vitesse et, dans certains cas, à la constante d'équilibre correspondante. La figure 1 présente l'évolution des abondances ioniques en fonction du temps de réaction entre l'ion radical  $CH_3F^{+\cdot}$  et une molécule de fluorure de méthyle [6].

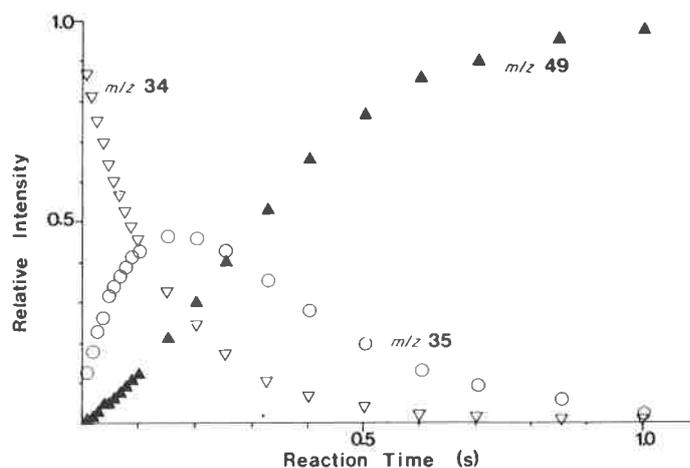
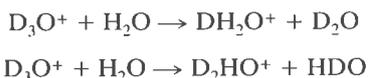


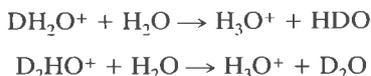
FIGURE 1. - Exemple de suivi temporel obtenu par résonance cyclotronique ionique pour la réaction  $CH_3F^{+\cdot} + CH_3F$ .



tions impliquant, soit l'ion réactif initial :



soit un ion produit :



La constante de vitesse de la réaction est déduite de la décroissance de l'abondance en ion réactif  $D_3O^+$ .

Parmi les avantages des réacteurs à flux continu, on soulignera la "thermalisation" des réactifs et un contrôle possible de la température de la réaction. En revanche, une de leurs limitations est l'impossibilité d'atteindre un état d'équilibre thermodynamique : une constante d'équilibre ne peut être évaluée qu'après avoir déterminé séparément les constantes de vitesse des réactions aller et retour.

## Thermochimie des transferts de proton en phase gazeuse

Les méthodes expérimentales présentées dans le paragraphe précédent permettent d'évaluer, et souvent avec une excellente précision, les variations d'enthalpie et d'enthalpie libre des réactions de transferts de protons en phase gazeuse. Les résultats ainsi collectés s'organisent, de manière logique, autour des notions d'acidité et de basicité au sens de Brønsted. Nous rappellerons ici les définitions précisément attachées à ces concepts avant d'examiner comment la structure moléculaire modifie les propriétés acido-basiques en phase gazeuse.

### Basicité en phase gazeuse - Affinité protonique

La basicité en phase gazeuse d'un composé B,  $BG(B)$ , est par définition la variation d'enthalpie libre standard de la réaction (1) :



$$\Delta G^\circ_1 = BG(B)$$

$$\Delta H^\circ_1 = AP(B).$$

L'affinité protonique de B,  $AP(B)$  est la variation d'enthalpie standard correspondante.

La réaction (1) est fortement endothermique ; les valeurs de  $BG$  ou de  $AP$  sont de l'ordre de plusieurs centaines de  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [8,9]. Les chiffres de  $BG$  tabulés actuellement s'échelonnent entre  $420 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $H_2, O_2, Kr$ ) et plus de  $1000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ("éponges" à protons). Il est par conséquent impossible de réaliser directement la réaction (1).

En fait, on détermine expérimentalement les basicités gazeuses en effectuant une réaction de transfert de protons entre deux composés de basicité comparable (réaction (2)) :



$$\Delta G^\circ_2 = -RT \ln K_2 = BG(B) - BG(M)$$

La constante d'équilibre  $K_2$  peut être évaluée à partir des mesu-

res des abondances en ions  $BH^+$  et  $MH^+$  et des pressions partielles des entités neutres M et B. L'incertitude sur  $\Delta G^\circ_2$  est généralement de l'ordre de  $0,5$  à  $1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ; les basicités relatives sont donc connues avec une excellente précision.

Le passage à une valeur absolue de la basicité  $BG$  nécessite l'ancrage sur une ou plusieurs valeur(s) de référence. Cette question reste encore délicate comme en font état deux revues récentes [9, 10]. Plusieurs références sont utilisées de manière à couvrir le large éventail de valeurs de  $BG$  connues à ce jour, il s'agit de l'isobutène ( $BG = 784 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), du propène ( $BG = 718 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), de l'éthylène ( $BG = 651 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), du monoxyde de carbone ( $BG = 562 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), du dioxyde de carbone ( $BG = 520 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), de l'oxygène atomique ( $BG = 463 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )... L'ammoniac, souvent cité comme référence en raison de sa position centrale dans l'échelle des  $BG$ , possède en réalité une basicité assez mal connue ( $BG = 818 \pm 12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). D'une manière générale, après alignement sur ces références, la précision obtenue sur  $BG$  est de l'ordre de  $3$  à  $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Pour atteindre une affinité protonique,  $AP$ , il reste à effectuer le passage d'une enthalpie libre standard à une enthalpie standard :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3)$$

Ceci peut être réalisé de deux manières :

Si l'expérience permet de mesurer la constante d'équilibre à diverses températures, un tracé de Van't Hoff est réalisable. Un

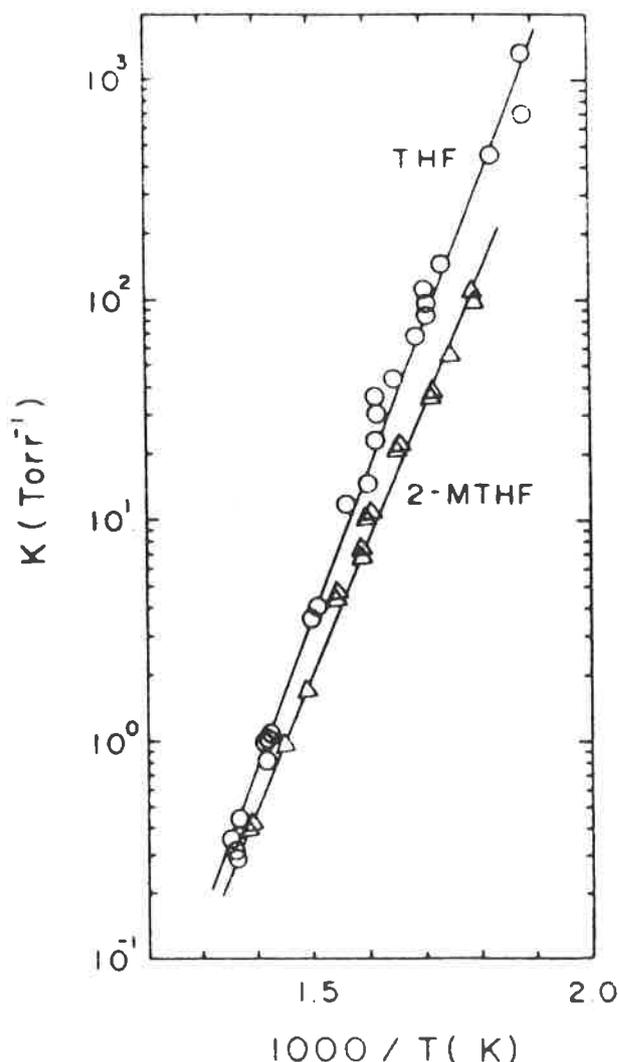


FIGURE 4. - Tracés de Van't Hoff associés aux réactions  $XH^+ + X \rightarrow X_2H^+$  avec  $X = THF$  ou  $2-MTHF$ .

exemple de ce type de tracé est présenté sur la figure 4. Il concerne les réactions de condensation :



où THF = tétrahydrofurane et 2-MTHF = méthyl-2-tétrahydrofurane [11].

A partir de ces mesures, effectuées par spectrométrie de masse à haute pression, on obtient les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  des réactions correspondantes.

Le second procédé consiste à utiliser la relation (3) après avoir évalué  $\Delta S^\circ$  au moyen de la thermodynamique statistique [12]. Ce traitement peut s'appliquer à la réaction de transfert de proton (2) ou encore à la réaction (1).

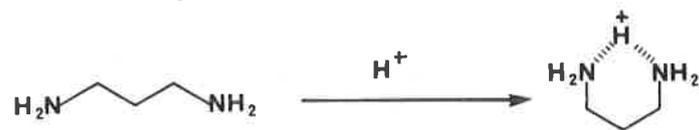
Le calcul précis des composantes d'un  $\Delta S$  :

$$\Delta S = \Delta S_{\text{translation}} + \Delta S_{\text{vibration}} + \Delta S_{\text{rotation}}$$

nécessite la connaissance de nombreux paramètres dynamiques et géométriques des réactifs et produits. Il est rare d'être dans cette situation et on a nécessairement recours à certaines approximations. Ainsi, dans le cas de la réaction (2), si B et M sont de taille appréciable, le terme de translation :

$$\Delta S_{\text{trans}} = (3/2) \cdot R \cdot \ln(m_{BH} \cdot m_M / m_B \cdot m_{MH})$$

pourra être négligé. De la même manière, le terme de vibration est souvent ignoré, il convient toutefois de le prendre en compte dans certaines circonstances. Ainsi, le blocage d'une rotation interne sous l'effet de la protonation de M conduit à un abaissement :  $\Delta S_{\text{vib}} \approx -30 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . De la même manière une cyclisation, comme par exemple :



se traduit par  $\Delta S_{\text{vib}} = -60 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Dans la plupart des cas, l'approximation consiste à ne considérer que le  $\Delta S$  de rotation :

$$\Delta S_{\text{rotation}} = (1/2) \cdot R \cdot \ln(I_B \cdot I_{MH} / I_M \cdot I_{BH}) (\sigma_M \cdot \sigma_{BH} / \sigma_{MH} \cdot \sigma_B)$$

où I désigne le moment d'inertie réduit et  $\sigma$  le nombre de symétrie de l'espèce considérée. Lorsque B et M sont de tailles comparables et appréciables, le rapport des moments d'inertie est proche de l'unité et, en conséquence, le  $\Delta S$  peut être estimé uniquement par :

$$\Delta S \approx (1/2)R \cdot \ln(\sigma_M \cdot \sigma_{BH} / \sigma_{MH} \cdot \sigma_B)$$

Une manière courante de passer de BG à AP consiste, plus simplement, à évaluer la variation d'entropie de la réaction (1) puisque :

$$BG(B) = AP(B) - T\Delta S^\circ_1$$

Dans ce cas, la contribution essentielle à  $\Delta S^\circ_1$  est l'abaissement d'entropie dû à la disparition des modes de translation du proton. A la température de 298 K,  $T\Delta S^\circ_1 = -TS^\circ_{\text{trans}}(H^+)$  est égal à  $-32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## Acidité en phase gazeuse

L'acidité en phase gazeuse d'un composé AH,  $\Delta G^\circ_{\text{acide}}(AH)$ , est définie par la variation d'enthalpie libre standard de la réaction (4) :



$$\Delta G^\circ_4 = \Delta G^\circ_{\text{acide}}(AH) = BG(A^-)$$

$$\Delta H^\circ_4 = \Delta H^\circ_{\text{acide}}(AH) = AP(A^-)$$

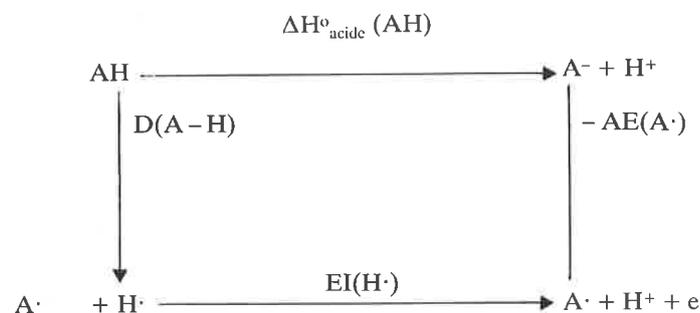
La variation d'enthalpie standard correspondante,  $\Delta G^\circ_{\text{acide}}(AH)$ , ne possède pas de dénomination particulière. On notera que l'acidité de AH est strictement égale à la basicité de la base conjuguée  $A^-$ .

Ici encore, la réaction (4) est fortement endothermique [8,9]. Les valeurs de  $\Delta G^\circ_{\text{acide}}$  mesurées se situent, pour le moment, entre  $1670 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ) et  $1293 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (HI). On ne peut accéder expérimentalement qu'à des valeurs relatives de  $\Delta G^\circ_{\text{acide}}$  en réalisant une réaction de transfert de proton :



$$\Delta G^\circ_5 = RT \ln K_5 = \Delta G^\circ_{\text{acide}}(AH) - \Delta G^\circ_{\text{acide}}(M)$$

La mesure de la constante d'équilibre  $K_5$  permet d'atteindre l'acidité relative de AH et de M. Une échelle de  $\Delta G^\circ_{\text{acide}}$  est ensuite construite en prenant appui sur des chiffres de référence précisément établis, exactement de la même manière que lors de l'établissement de l'échelle des basicités. Enfin, le passage  $\Delta G^\circ_{\text{acide}} \rightarrow \Delta H^\circ_{\text{acide}}$  est réalisé moyennant des hypothèses identiques à celles qui ont été présentées dans le paragraphe précédent. L'ancrage des valeurs absolues de  $\Delta G^\circ_{\text{acide}}$  peut toutefois être obtenu d'une autre manière. Le  $\Delta H^\circ_{\text{acide}}$  peut être relié à d'autres grandeurs thermochimiques connues dans certains cas avec précision. Il suffit de considérer le cycle :



avec :

$D(A-H)$  = enthalpie standard de dissociation homolytique de la liaison  $A-H$

$EI(H\cdot)$  = énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène ( $1312 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$AE(A\cdot)$  = affinité électronique du radical A

d'où l'on déduit :

$$\Delta H^\circ_{\text{acide}}(AH) = D(A-H) + EI(H\cdot) - AE(A\cdot) \quad (6)$$

Un travail d'ajustage de l'échelle d'acidité, exploitant la relation (6) sur une vingtaine de points d'ancrage a été réalisé récemment [9].

Inversement, la relation (6) peut être utilisée pour évaluer  $D(A-H)$  ou  $AE(A\cdot)$ . Une illustration récente de ce procédé est apportée par l'évaluation des  $D(C-H)$  de l'éthylène et de l'acétylène [13]. Ces quantités sont en effet mal connues ; les chiffres tabulés pour  $D(\text{CH}_2\text{CH-H})$  oscillent entre 418 et  $488 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et entre 530 et  $552 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour  $D(\text{HCC-H})$  [14]. L'utilisation de l'expression (6) afin de déterminer les  $D(C-H)$  nécessite la connaissance de  $\Delta H^\circ_{\text{acide}}(AH)$  et de  $AE(A\cdot)$ . Ces deux quantités ont fait l'objet de deux séries de déterminations expérimentales [13] :

- le  $\Delta H^\circ_{\text{acide}}$  a été déduit de mesures de constantes de vitesse de transfert de proton par la technique SIFT ;

- l'affinité  $AE(A\cdot)$  a été déterminée à partir de la mesure de

l'énergie cinétique des électrons éjectés lors du processus :  $A^- + h\nu \rightarrow A + e^-$  (photodétachement). Les auteurs en déduisent :

$$D(\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}-\text{H}) = 459 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$D(\text{HC}\equiv\text{C}-\text{H}) = 549 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

chiffres confortés par des estimations théoriques (calculs d'orbitales moléculaires de type "generalized valence bond") effectuées indépendamment [14].

## Rôle de la structure moléculaire sur l'acidité et la basicité

### Acidité et basicité intrinsèque

Le grand nombre de valeurs expérimentales de BG et de  $\Delta G^{\circ}_{\text{acide}}$  permet de se faire une idée de l'influence d'un atome ou d'un groupe d'atomes sur la basicité ou l'acidité d'une molécule à l'état gazeux. Les effets électroniques ou stériques exercés par les substituants peuvent être chiffrés à partir de ces données. Mieux encore, les résultats obtenus en phase gazeuse sont plus appropriés si l'on veut connaître l'effet intrinsèque exercé par le substituant sur le site réactif puisque ces mesures ont été faites en l'absence de solvant ou de contre-ion. On est donc en mesure d'approcher les effets électroniques spécifiques dans de bien meilleures conditions en phase gazeuse qu'en phase condensée. Il n'est donc pas surprenant que certaines interprétations traditionnelles, déduites de résultats obtenus en solution, aient été réajustées après examen des données obtenues en phase gazeuse. La remise en question la plus notable est probablement celle de l'"effet inductif" des groupes alkyles, point sur lequel nous reviendrons à la fin de ce chapitre.

À côté de l'expérience, un second moyen d'approche des acidités et basicités intrinsèques consiste à utiliser les méthodes de calcul de la chimie quantique. Les géométries des entités neutres (AH, B) et ionisées ( $A^-$ ,  $BH^+$ ) peuvent être "optimisées" afin d'identifier les structures les plus stables. Ces renseignements sont parfois indispensables à une interprétation correcte de l'expérience : les structures stables en phase gazeuse ne coïncident pas toujours avec celles de la chimie en solution. Ainsi, en phase gazeuse, la structure  $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$  des acides  $\alpha$ -aminés est plus stable que la structure zwitterionique [15], les  $\beta$ -dicétones aliphatiques ou alicycliques sont plus stables sous forme cétonoliques [16], les composés aliphatiques comportant deux sites basiques se cyclisent sous l'effet de la protonation...

Si les calculs d'orbitales moléculaires apportent des indications précieuses sur la structure des réactifs et des produits, ils peuvent aussi, a priori, fournir des valeurs de  $\Delta H^{\circ}_{\text{acide}}$  et d'affinités protoniques. En pratique, ces évaluations nécessitent le déploiement complet des techniques de calculs les plus élaborées si l'on cherche à atteindre une précision comparable à la précision expérimentale. Le calcul précis d'une affinité protonique ou, pire, d'un  $\Delta H^{\circ}_{\text{acide}}$  est en conséquence actuellement limité à des molécules de petite taille [10, 17].

### Effets de substituants

Un atome, ou un groupe d'atomes, exerce nécessairement sur son environnement une perturbation électrostatique. D'après les lois de l'électrostatique, cet effet sera plus intense s'il s'exerce sur un centre porteur d'une charge électrique. Les effets de substituants sur l'acidité ou la basicité peuvent être interprétés qualitativement à l'aide de cet argument.

Reprenons la réaction (1) qui nous a servi à définir la basicité :



Un substituant stabilisant une charge positive (électrodonneur)

stabilisera  $BH^+$ , l'affinité protonique de B sera augmentée, la basicité de B sera augmentée, la réaction (1) sera défavorisée.

Une argumentation analogue peut s'appliquer à la réaction (2) :



Un substituant stabilisant la charge négative (électroattracteur) stabilise  $A^-$ , diminuera  $\Delta H^{\circ}_{\text{acide}}$  et donc l'acidité de AH en favorisant la réaction (2).

Les effets électroniques classiquement répertoriés sous les rubriques "inductifs" et "mésomères" peuvent avoir pour origine la polarisabilité du substituant, sa polarisation permanente ou sa conjugaison avec un système d'électrons  $\pi$  déjà existant dans la molécule. Ces trois contributions peuvent être appréciées de diverses manières.

Les versions modernes des relations de type Hammett introduisent trois ensembles de paramètres [18-20]. La variation d'enthalpie libre associée à la basicité ou à l'acidité d'une molécule à l'état gazeux peut se mettre sous la forme :

$$\Delta G^{\circ} = \text{Cste} + \rho_{\alpha} \sigma_{\alpha} + \rho_{\text{F}} \sigma_{\text{F}} + \rho_{\text{R}} \sigma_{\text{R}} \quad (7)$$

où les lettres  $\rho$  et  $\sigma$  désignent les constantes de réaction et les constantes de substituants ; les indices,  $\alpha$ , F et R se rapportent aux effets dus à la polarisabilité, à la polarisation permanente et à la résonance. Les participations des trois phénomènes peuvent être dégagées à l'aide de ce type de corrélation. Les autres moyens englobent les calculs d'orbitales moléculaires et, s'il n'existe aucune ambiguïté, sur les structures des ions et des neutres, la comparaison avec des analogues structuraux.

À titre d'exemple, ces divers moyens ont été utilisés pour apporter une réponse à la question suivante : pourquoi les acides carboxyliques sont-ils plus acides que les alcools ? [20, 21]. Pour la plus large part, il semble que ce soit l'effet inductif du groupe carbonyle et non une meilleure délocalisation des électrons  $\pi$  dans l'ion carboxylate qui donne au groupe COOH son caractère acide. Ceci peut être chiffré par la méthode de Taft [20] :

$$\Delta G^{\circ}_{\text{acide}}(\text{AH}) = \Delta G^{\circ}_{\text{acide}}(\text{H}_2\text{O}) + \rho_{\alpha} \sigma_{\alpha} + \rho_{\text{F}} \sigma_{\text{F}} + \rho_{\text{R}} \sigma_{\text{R}}$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{acide}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \Delta G^{\circ}_{\text{acide}}(\text{H}_2\text{O}) - 48 - 0 - 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{acide}}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = \Delta G^{\circ}_{\text{acide}}(\text{H}_2\text{O}) - 54 - 80 - 51$$

Il apparaît dans ces égalités que le terme  $\rho_{\text{F}} \sigma_{\text{F}}$  l'emporte sur le terme  $\rho_{\text{R}} \sigma_{\text{R}}$  (sans que ce dernier soit toutefois négligeable), dans le cas de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ . On notera également l'importance du terme de polarisabilité  $\rho_{\alpha} \sigma_{\alpha}$ . Cette remarque mérite un plus long développement.

### Rôle de la polarisabilité du substituant

Parmi les améliorations apportées aux descriptions des effets électroniques figure la prise en compte de la polarisabilité du substituant. Son rôle a été mis en évidence grâce aux mesures d'acidité et de basicité en phase gazeuse, son importance est primordiale pour les substituants alkyle.

Considérons les valeurs d'affinité protonique, AP(M), portées sur le tableau I, il apparaît clairement une augmentation de la basicité lorsqu'on passe de  $\text{H}_2\text{O}$  à  $\text{CH}_3\text{OH}$  puis à  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ .

TABLEAU I. - Valeurs de AP(M) et  $\Delta H^{\circ}_{\text{acide}}(M)$  ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ).

M	AP(M)	$\Delta H^{\circ}_{\text{acide}}(M)$
$\text{H}_2\text{O}$	697	1635
$\text{CH}_3\text{OH}$	761	1595
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	810	1566

Ce résultat est aisément interprété par un effet stabilisant croissant des groupes  $\text{CH}_3$  et t-butyle sur la forme protonée  $\text{MH}^+$ .

Les valeurs de  $\Delta H^{\circ}_{\text{acide}}$  se prêtent à une interprétation similaire. De  $\text{H}_2\text{O}$  à  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ , l'acidité augmente : les groupes  $\text{CH}_3$  et t-butyle exercent un effet stabilisant croissant sur la forme déprotonée  $[\text{M}-\text{H}]^-$ .

D'une manière générale, un groupe alkyle stabilise une entité ionique, que sa charge soit positive ou négative. Cette stabilisation résulte d'une interaction électrostatique du type ion-dipôle induit entre le site chargé et le groupe alkyle, entité polarisable. Le gain d'énergie  $\Delta E$  du système est de la forme :

$$\Delta E = -\alpha \cdot q^2 / r^4$$

où  $q$  est la charge permanente,  $\alpha$  le coefficient de polarisabilité du groupe alkyle et  $r$  leur distance de séparation.

Cette polarisation du groupe alkyle peut être visualisée dans le cas du méthanol et de l'ion méthanolate à l'aide des résultats de calculs d'orbitales moléculaires ab-initio (6-311 ++ G\*\*) publiés dernièrement [22]. La répartition des charges nettes, calculée pour les deux espèces est la suivante :



L'arrachement du proton se traduit par une augmentation de la charge négative sur l'oxygène qui induit l'apparition d'un excédent de charge positive sur le carbone et de charges négatives sur les atomes d'hydrogène. La polarisation du méthyle implique ici un déplacement des électrons en direction des atomes d'hydrogène.

Une corrélation selon le procédé de Taft [20] conduit à :

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ}_{\text{acide}}(\text{CH}_3\text{OH}) &= \Delta G^{\circ}_{\text{acide}}(\text{H}_2\text{O}) + \rho_{\alpha} \sigma_{\alpha} + \rho_{\text{F}} \sigma_{\text{F}} + \rho_{\text{R}} \sigma_{\text{R}} \\ &= \Delta G^{\circ}_{\text{acide}}(\text{H}_2\text{O}) \quad -34 \quad -0 \quad -9 \\ &\quad \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

où le terme de polarisabilité l'emporte largement sur le terme d'hyperconjugaison  $\rho_{\text{R}} \sigma_{\text{R}}$ .

## Cinétique des transferts de proton en phase gazeuse

Les réactions ions-molécules exothermiques ou thermoneutres sont généralement des processus extrêmement rapides qui ne semblent pas posséder d'énergie d'activation appréciable. Les transferts de proton n'échappent pas à cette règle. Ce chapitre est destiné à montrer comment il est possible de juger de la rapidité (ou de l'efficacité) d'une réaction de transfert de proton en phase gazeuse et pourquoi certains transferts font exception au comportement général.

### Constante de vitesse

#### Constante de vitesse de collision

D'un point de vue dynamique, l'interaction entre un ion et une molécule peut être traitée par la mécanique classique. Si l'on est capable de traduire la nature des forces s'exerçant entre l'ion et la molécule, on pourra évaluer leurs chances de rencontre. On

obtiendra ainsi une "constante de vitesse de collision" :

$$k_{\text{coll}} = \int_0^{\infty} v \cdot \sigma(v) f(v) dv$$

où  $v$  est la vitesse relative des deux particules,  $f(v)$  la distribution en vitesse  $v$  et  $\sigma$  la section efficace de collision. Cette dernière est la surface que semblent présenter les particules lors de leur collision, elle est en général nettement plus grande que les dimensions des particules elles-mêmes. L'évaluation de  $\sigma(v)$  dépend du type d'interaction ion-molécule envisagé. Le modèle le plus simple est constitué d'une charge ponctuelle en interaction avec une sphère polarisable (modèle de Langevin). La prise en compte d'un moment dipolaire permanent dans l'espèce neutre conduit à des modèles plus réalistes ("Average Dipole Orientation", ADO, et ses versions améliorées) [3].

Les valeurs de  $k_{\text{coll}}$  calculées pour des couples ion-molécule de taille moyenne de situent aux alentours de  $10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (soit  $\approx 10^{12} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

#### Constante de vitesse expérimentale

Les techniques décrites dans la première partie de cet article permettent d'atteindre la constante de vitesse expérimentale de disparition des réactifs,  $k_{\text{exp}}$ .

Il est intéressant de comparer  $k_{\text{exp}}$  au chiffre théorique  $k_{\text{coll}}$  afin d'apprécier l'efficacité ( $= k_{\text{exp}} / k_{\text{coll}}$ ) de la réaction. En ce qui concerne les transferts de proton, deux situations doivent être distinguées :

(a) un transfert de proton entre deux sites basiques localisés se fait à une vitesse proche de la vitesse de collision :

$$k_{\text{exp}} / k_{\text{coll}} \approx 1$$

tant que la réaction est exothermique [1, 9, 23]. Lorsque la réaction s'approche de la thermoneutralité, son efficacité chute brutalement comme l'indiquent les courbes présentées sur la figure 5.

La majorité des réactions de transferts de proton connues actuellement évoluent de cette manière avec une efficacité proche de l'unité. Chaque collision est réactive, mais il existe des exceptions.

(b) Certains transferts de proton, impliquant des sites basiques délocalisés [9, 24] ou encombrés [25], sont des réactions lentes :

$$k_{\text{exp}} / k_{\text{coll}} \ll 1$$

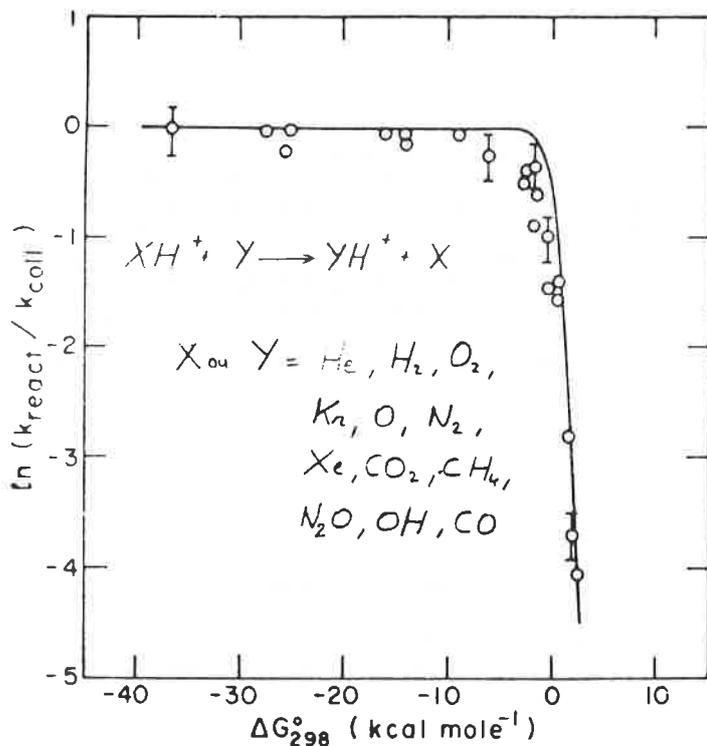
Ce phénomène est sensible si la réaction est thermoneutre ou faiblement exothermique ( $\Delta G^{\circ} \geq -40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Si la réaction est fortement exothermique, l'efficacité tend à nouveau vers l'unité.

A titre d'exemple, le transfert de proton entre le 3-trifluorométhyltoluène et l'anion benzyle possède une efficacité de  $0,07 \pm 0,01$  [24] ; le transfert de proton entre la 2,6-ditertiobutyle pyridine et l'ion 2,6-diisopropyle pyridinium possède une efficacité inférieure à  $10^{-2}$  [25].

Les raisons de ce comportement singulier résident dans le profil énergie-trajet réactionnel de ces réactions.

#### Surface de potentiel

L'une des principales caractéristiques des réactions ions-molécules en phase gazeuse est le fait que les intermédiaires réactionnels sont plus bas en énergie que les réactifs. Ce phénomène, qu'il est possible de chiffrer, possède des conséquences cinétiques importantes.



### Stabilité des intermédiaires réactionnels

L'attraction entre un ion et une molécule fait intervenir des forces ion-dipôle permanent et ion-dipôle induit. En l'absence d'autres interactions, une association (un "complexe") formée à partir de ces entités est nécessairement plus stable que ses constituants séparés. Le gain d'énergie  $\Delta E$  est fonction de la distance de séparation  $r$  selon :

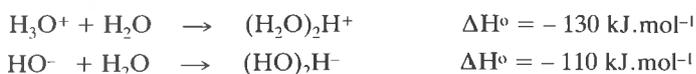
$$\Delta E = -q \cdot \mu_D / r^2 - q^2 \cdot \alpha / r^4$$

Dans le cas d'une réaction de transfert de proton, il n'est pas rare de former des complexes assurant leur stabilité par des liaisons hydrogènes. L'énergie de complexation  $\Delta E$  est alors généralement renforcée.

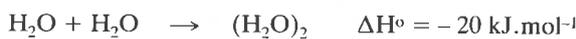
De nombreuses mesures d'énergies de complexation ont été effectuées ces dernières années [7, 11, 26] à partir des valeurs des constantes d'équilibre (8) :



Un tracé de Van't Hoff associé à ce genre de réaction a été présenté sur la figure 4. D'une manière générale, la création d'une liaison hydrogène entre un ion  $\pm$  et une molécule se traduit par un abaissement d'enthalpie qui souvent dépasse 100 kJ.mol<sup>-1</sup>. Ainsi par exemple [11, 26] :



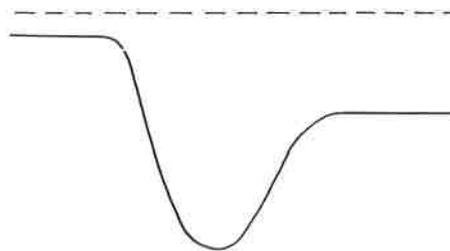
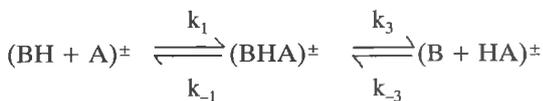
la stabilisation est considérablement plus élevée que pour la réaction analogue n'impliquant que des entités neutres [27] :



Il apparaît inéluctable que l'approche d'un ion  $\pm$  et d'une molécule aboutisse à une association fortement stabilisée. C'est à partir de ce complexe que se déroulera éventuellement le transfert de proton si la suite du trajet réactionnel lui est favorable.

### Modèle à un puits de potentiel

Considérons la courbe d'énergie potentielle schématisée ci-dessous. Le transfert de proton est amorcé par la formation du com-



plexe  $(BHA)^\pm$  dont la constante de vitesse de formation,  $k_1$ , n'est autre, en théorie, que la constante de vitesse de collision  $k_{coll}$ . Dans les conditions opératoires usuelles, les chances de rencontre entre B et HA sont infimes, la recombinaison  $(B + HA)^\pm \rightarrow (BHA)^\pm$  n'est donc pas envisagée.

Le complexe  $(BHA)^\pm$  possède deux voies de disparition dont les constantes de vitesse  $k_{-1}$  et  $k_{-3}$  peuvent être évaluées par la théorie des réactions unimoléculaires [28].

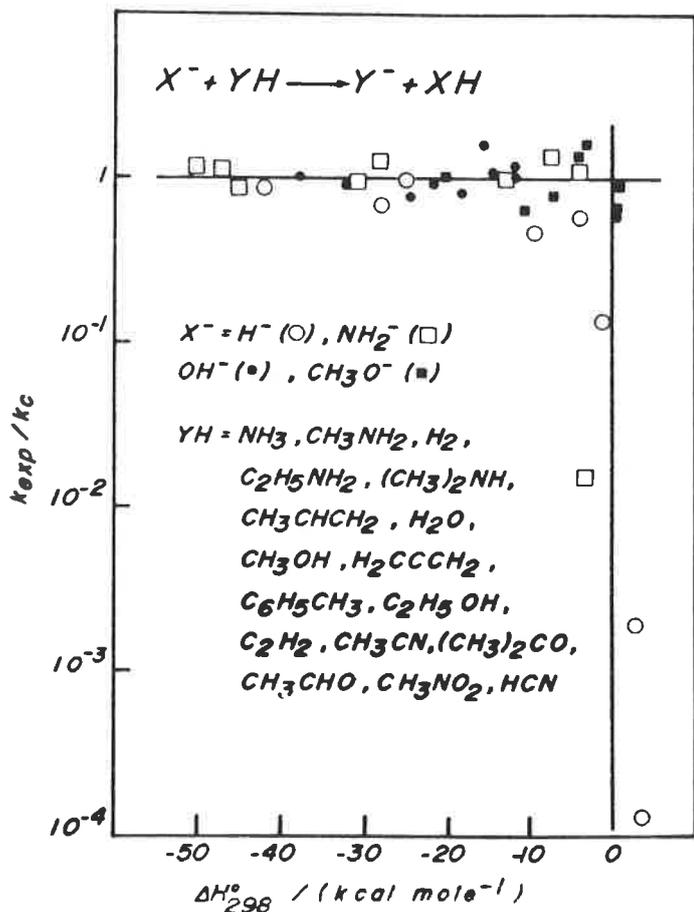


FIGURE 5. - Efficacité du transfert de proton en fonction de l'enthalpie standard (ou de l'enthalpie libre, le terme  $T\Delta S^\circ$  étant ici inférieur à 3 kJ.mol<sup>-1</sup>) de la réaction.

Si l'on applique l'hypothèse de l'état stationnaire au complexe (BHA)<sup>±</sup>, la constante de vitesse globale de disparition des réactifs sera de la forme :

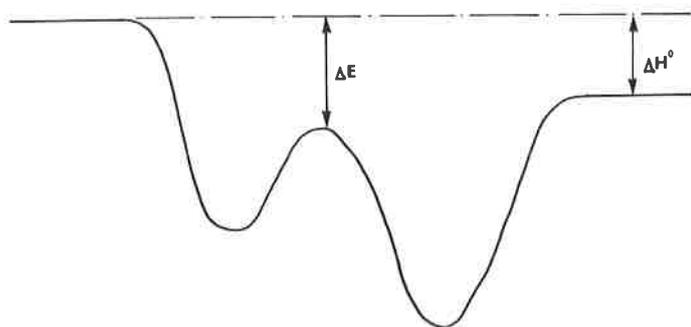
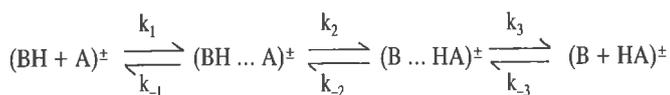
$$k_{\text{exp}} = k_1 \cdot k_3 / (k_{-1} + k_3)$$

Lorsque les réactifs ont peu, ou pas, d'énergie interne (comme indiqué en pointillés sur le schéma), on a nécessairement  $k_3 > k_{-1}$ . Cette inégalité sera du reste d'autant plus marquée que l'exothermicité de la réaction sera importante. En conséquence, pour cette tranche d'énergie interne :  $k_{\text{exp}} \approx k_{\text{coll}}$ , l'efficacité du transfert de proton sera voisine de l'unité.

Ce modèle simple permet par conséquent d'interpréter une partie des observations expérimentales, mais il est incapable de prévoir des baisses d'efficacité allant jusqu'à  $k_{\text{exp}} / k_{\text{coll}} = 10^{-2}$ , un autre modèle est nécessaire.

### Modèle à deux puits de potentiel

Considérons cette fois une courbe d'énergie potentielle possédant un double minimum :



Les complexes (BH<sub>m</sub>A)<sup>±</sup> et (B<sub>m</sub>HA)<sup>±</sup> représentent des entités résultant d'une simple attraction électrostatique entre leurs constituants. Les états de transition associés aux étapes 1 et 3 sont donc "souples". En revanche, l'état de transition de l'étape 2 doit posséder une énergie d'activation et un caractère "bloqué" notables pour que le modèle fonctionne. En d'autres termes, le transfert de proton doit impliquer des contraintes à la fois enthalpique et entropique.

L'hypothèse de l'état stationnaire appliquée aux deux complexes intermédiaires conduit à :

$$k_{\text{exp}} = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 / [k_{-1} \cdot k_2 + (k_{-1} + k_2) \cdot k_3]$$

Pour une réaction exothermique, on aura toujours  $k_3 \gg k_{-2}$  et par conséquent  $k_{\text{exp}} \approx k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2)$ .

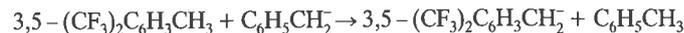
Deux situations peuvent alors se présenter :

- $\Delta E$  est grand ; dans ce cas, malgré la différence de nature des états de transition 1 et 2,  $k_2$  sera supérieur à  $k_{-1}$  et alors :  $k_{\text{exp}} \approx k_{\text{coll}}$ .
- $\Delta E$  est petit ; alors, pour une énergie interne déterminée,  $k_2$  pourra être inférieur à  $k_{-1}$  en raison du caractère "bloqué" de l'état de transition 2 et par conséquent :  $k_{\text{exp}} < k_{\text{coll}}$ .

Un freinage de la réaction de transfert de proton est observé si  $\Delta E$  est petit et si l'état de transition 2 est "bloqué".

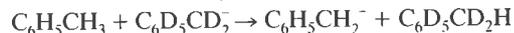
Bien souvent  $\Delta E$  et  $\Delta H^\circ$  évoluent de concert, il n'est en conséquence pas surprenant d'observer des transferts de proton rapides lorsque la réaction est fortement exothermique. A titre

d'exemple, pour la réaction :



la variation d'enthalpie est  $\Delta H^\circ = -83 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , la valeur de  $\Delta E$  calculée est égale à  $49 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour une efficacité :  $k_{\text{exp}} / k_{\text{coll}} = 0,68$  [24].

A l'autre extrémité, on citera la réaction thermoneutre :



pour laquelle  $\Delta E$  vaut  $22 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et l'efficacité :  $k_{\text{exp}} / k_{\text{coll}} = 0,004$  [24].

Certaines réactions de transfert de proton peuvent être freinées par une réaction compétitive, cette dernière peut même être transparente à certaines techniques expérimentales. C'est, par exemple, le cas de la réaction :



pour laquelle une constante de vitesse  $k_{\text{exp}} = 3.10^{-12} \text{ cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$  a été mesurée. Une étude récente [29] dévoile qu'il se produit compétitivement la réaction :



avec une constante de vitesse :  $k'_{\text{exp}} = 4.6.10^{-10} \text{ cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . Pour le spectrométriste de masse, il pourrait s'agir d'une "non-réaction", puisque  $\text{HCN}^{+\cdot}$  et  $\text{HNC}^{+\cdot}$  sont indiscernables par leur masse. Un moyen d'identification élégant est l'usage de réactions ion-molécule spécifiques. Ainsi,  $\text{HCN}^{+\cdot}$  est le seul isomère à réagir avec  $\text{CF}_4$ . Avec  $\text{SF}_6$  comme réactif neutre,  $\text{HCN}^{+\cdot}$  conduit à  $\text{SF}_5^+$ , tandis que  $\text{HNC}^{+\cdot}$  conduit à  $\text{HNC}^+\text{F}^+$ .

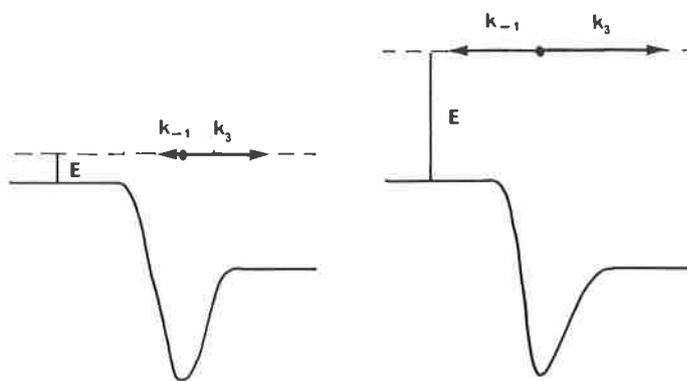
Il est intéressant de signaler que la réaction (10) est en réalité un transfert de proton impliquant intermédiairement les complexes  $(\text{NCH} \dots \text{CO})^{+\cdot}$  et  $(\text{CNH} \dots \text{CO})^{+\cdot}$ .

### Effet de température sur les transferts de proton

Contrairement aux réactions en solution, certaines réactions ion-molécule se déroulant en phase gazeuse sont ralenties lorsque la température augmente. C'est généralement le cas des réactions dont l'efficacité est inférieure à l'unité, leur constante de vitesse peut se mettre sous la forme :

$$k = \text{cste} \cdot T^{-x}$$

avec  $x$  de l'ordre de 0,5 à 10 [3]. Les réactions dont l'efficacité est proche de 1 sont beaucoup moins sensibles à la température. Ce phénomène peut être expliqué aisément à partir du modèle le plus simple de profil énergie-trajet réactionnel :



Lorsque les réactifs possèdent peu d'énergie interne  $E$ , il a été établi précédemment que l'efficacité de la réaction était voisine de l'unité puisque  $k_{-1}$  est négligeable devant  $k_3$ . Quand l'énergie interne des réactifs augmente, la constante de vitesse  $k_{-1}$  croît plus vite que  $k_3$  (à énergie infinie, les deux constantes tendent vers la même limite). En conséquence, l'efficacité de la réaction

diminue lorsque E (ou la température) augmente.

Dans le cas d'une réaction fortement exothermique, l'inégalité  $k_3 > k_{-1}$  subsistera sur une plus large gamme d'énergie interne. L'efficacité de la réaction restera voisine de l'unité quelle que soit la température.

## Transferts de proton en phase gazeuse : solvation et réactivité unimoléculaire

Deux aspects de la réactivité acido-basique en phase gazeuse seront présentés dans ce chapitre. Ils illustreront, d'une part le rôle de la solvation sur les propriétés thermochimiques et cinétiques des transferts de proton et, d'autre part, les rapports entre chimies ioniques bimoléculaire et unimoléculaire.

### Du gaz au solvant

Une réaction ion-molécule, un transfert de proton en particulier, ne nécessite pas d'énergie d'activation appréciable en phase gazeuse. Si l'on considère la même réaction effectuée dans un solvant, la surface d'énergie potentielle du système est fortement perturbée (figure 6).

La solvation des réactifs et des produits se traduit par une forte stabilisation, surtout si la charge est localisée. Au stade de l'état de transition, la solvation apporte une stabilisation moins conséquente, car la charge est généralement plus dispersée. Le résultat de ces solvations différentes est l'apparition d'une barrière d'énergie séparant réactifs et produits lorsque la réaction est effectuée en solution. On conçoit aisément que des différences de réactivité notables apparaissent lorsque l'on passe de la phase gazeuse à la phase solvatée. Ces différences peuvent se

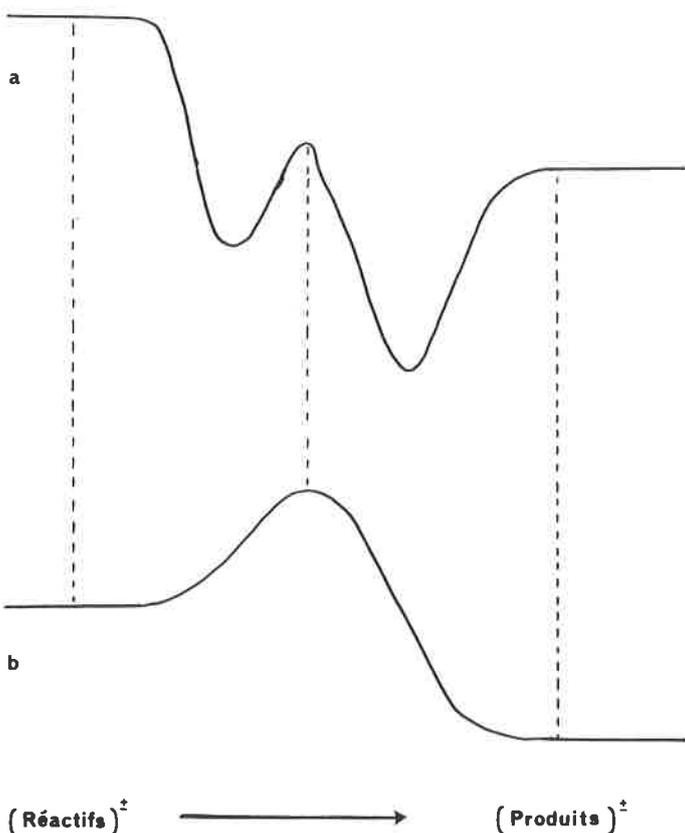


FIGURE 6. - Profil énergie-trajet réactionnel d'une réaction de transfert de proton réalisée (a) en phase gazeuse et (b) en solution.

manifeste de diverses manières. La situation la plus défavorable est celle où la barrière d'activation inhibe la réaction en solution [30]. L'ion méthanolate, par exemple, réagit sur l'acrylonitrile pour donner  $\text{CH}_2\text{CCN}^-$  en phase gazeuse et  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CN}^-$  en solution. Dans d'autres cas, c'est le site du transfert de proton qui est différent : certaines bases azotées se protonent sur le noyau aromatique en phase gazeuse et sur l'atome d'azote en solution...

### Effet de solvant sur l'acidité et la basicité

Le rôle du solvant sur la thermochimie des réactions (11) et (12) se déduit facilement d'un cycle thermodynamique impliquant les réactions (1) ou (2) :



et les solvations des entités correspondantes. Si l'on s'en tient aux variations d'enthalpie, on obtiendra :

$$\Delta H_{11}^0 = \Delta H_{01}^0 + \Delta H_{\text{solv}}^0 (\text{B}) + \Delta H_{\text{solv}}^0 (\text{H}^+) - \Delta H_{\text{solv}}^0 (\text{BH}^+)$$

$$\Delta H_{12}^0 = \Delta H_{02}^0 + \Delta H_{\text{solv}}^0 (\text{A}^-) + \Delta H_{\text{solv}}^0 (\text{H}^+) - \Delta H_{\text{solv}}^0 (\text{AH})$$

où  $\Delta H_{\text{solv}}^0 (\text{X})$  représente l'enthalpie standard de solvation de X gazeux. En règle générale, les termes  $\Delta H_{\text{solv}}^0$  les plus grands en valeur absolue sont associés aux espèces chargées, et ce d'autant plus que la charge est plus fortement localisée. Le  $\Delta H_{\text{solv}}^0$  de l'ion  $\text{H}^+$  dans l'eau vaut  $-1136 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [31] tandis que pour la plupart des ions polyatomiques, cette quantité est située entre  $-200$  et  $-400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [3].

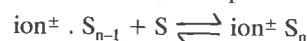
De manière qualitative, si l'on considère l'acidité, la stabilisation apportée par la solvation de  $\text{A}^-$  et  $\text{H}^+$  aura pour effet de diminuer  $\Delta H_{12}^0$  par rapport à  $\Delta H_{02}^0$ , soit :  $\Delta H_{\text{acid}}^0 (\text{AH})$ . La solvation a donc pour effet d'augmenter l'acidité de AH (un exemple :  $\Delta H_{02}^0 (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = 1460 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\Delta H_{12}^0 (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = -15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

En ce qui concerne la basicité, des considérations analogues amènent à conclure que  $\Delta H_{11}^0$  est inférieur à  $\Delta H_{01}^0$ , c'est-à-dire à AP (B). La solvation a pour effet de diminuer la basicité de B (un exemple :  $\Delta H_{01}^0 (\text{NH}_3) = 860 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\Delta H_{11}^0 (\text{NH}_3) = 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Parallèlement à ces fortes variations d'acidité et de basicité, le rôle de la polarisabilité des substituants s'estompe : c'est le solvant qui assure la dispersion des charges induites.

### Solvation progressive

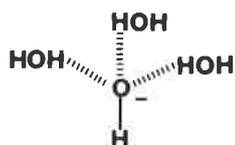
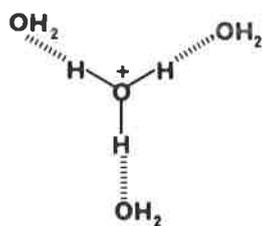
Une approche intéressante du phénomène de solvation consiste à suivre les effets de l'addition progressive de molécules de solvant autour de l'ion étudié. Les caractéristiques thermodynamiques de ces associations sont, le plus souvent, déterminées à partir des mesures de constantes d'équilibre des réactions :



où S représente une molécule de solvant.

Les enthalpies de solvation progressive des ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  par  $\text{H}_2\text{O}$  sont portées sur la figure 7 en fonction du nombre n de molécules d'eau [32].

On constate tout d'abord un tassement progressif des valeurs de  $-\Delta H_{n-1,n}^0$  : la solvation par une première molécule de solvant disperse la charge rendant ainsi moins bénéfique la solvation par la seconde molécule de solvant... Une question importante, qui ne semble pas trouver de réponse claire à partir de ces figures, est de connaître la structure de la cage de solvant. L'infléchissement soupçonné par certains auteurs pour  $n = 3$  et attribuable aux structures :



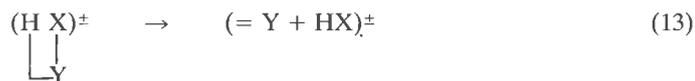
n'est pas évident.

Il apparaît en tout cas prometteur d'étendre ce genre d'étude aux modifications de réactivité occasionnées par la solvation progressive. Il suffit parfois d'une molécule de solvant pour "simuler" la solvation. Citons à nouveau l'action de  $\text{CH}_3\text{O}^-$  sur l'acrylonitrile qui, en phase gazeuse, se traduit par un échange de proton mais qui, en solution ou même en phase gazeuse mais après solvation par une molécule de méthanol, conduit à un produit de condensation [30]. Le changement profond de réactivité induit par la complexation par une molécule de solvant a été également constatée récemment durant la déshydratation acidocatalysée de l'éthanol [33].

## Réactivité unimoléculaire ou bimoléculaire ?

Ce paragraphe est destiné à montrer comment la réactivité *unimoléculaire* de certains ions en phase gazeuse peut être décrite par des processus *bimoléculaires* parmi lesquels le transfert de proton occupe, bien entendu, une place prépondérante.

A titre d'exemple, les dissociations d'un grand nombre d'ions organiques gazeux impliquent formellement une élimination 1,2 :



Une réaction concertée, passant par un état de transition tendu à quatre centres, possède une énergie d'activation élevée. Cela ne semble pas être le cas des réactions (13) qui, au contraire, constituent souvent des processus se produisant exclusivement à partir d'ions précurseurs de faible énergie interne. Par ailleurs, ces réactions sont parfois précédées de nombreux échanges d'hydrogène. Ces deux raisons, parmi d'autres, amènent à la conclusion que les réactions (13) ne sont pas de simples éliminations 1,2 [34, 35].

L'alternative proposée est la suivante : la réaction (13) débute par l'élongation de la liaison Y-X jusqu'à former un complexe intermédiaire  $(\text{=Y} \dots \text{H} \dots \text{X})^\pm$  assurant sa cohésion par des forces électrostatiques. La dissociation intervient ensuite, après transfert de proton au sein du complexe. On notera que ce dernier est strictement identique au complexe qui résulterait de l'approche des entités séparées  $(\text{=Y} + \text{HX})^\pm$ . La réaction unimoléculaire (13) est traitée comme une réaction "rétro-bimoléculaire".

Quelques exemples de réaction de ce type sont indiqués ci-dessous [34-36] :

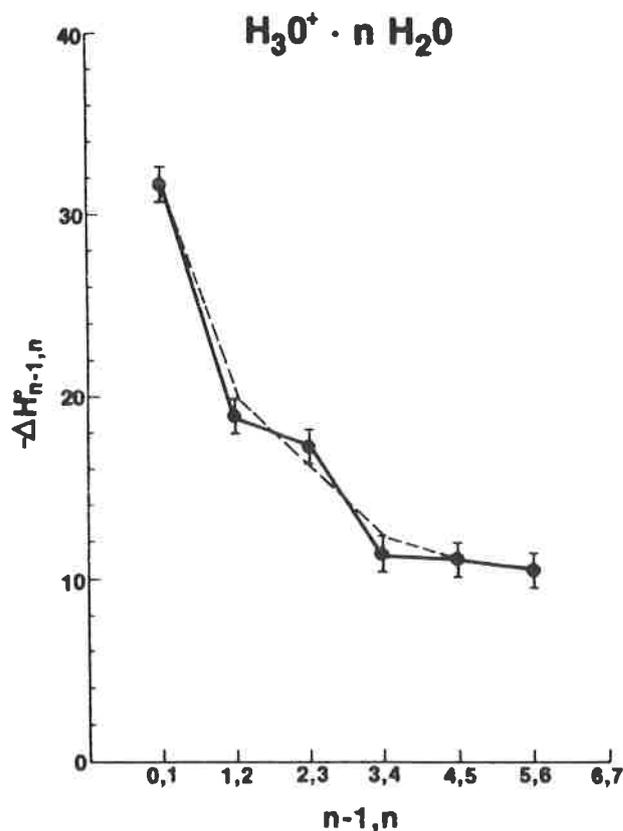
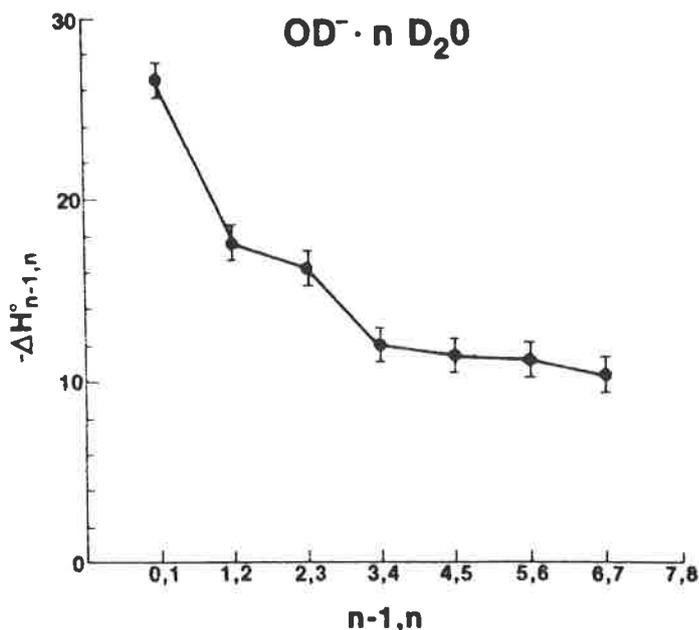
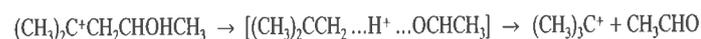
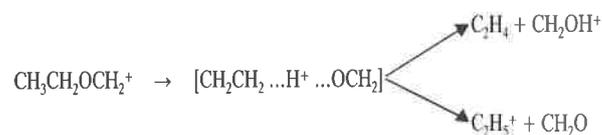
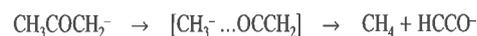
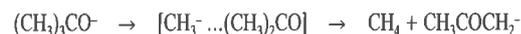
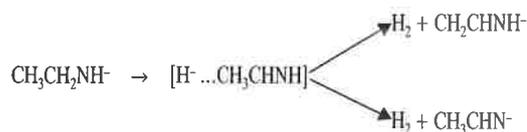


FIGURE 7. - Enthalpies standard des réactions de solvation :  
 $\text{OD}^- \cdot (\text{D}_2\text{O})_{n-1} + \text{D}_2\text{O} \rightarrow \text{OD}^- \cdot (\text{D}_2\text{O})_n$   
 $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$





Signalons, pour conclure, que ce type d'interprétation n'est pas limité aux réactions (13), le transfert de proton à l'intérieur du complexe peut faire intervenir des sites basiques initialement très éloignés.

## Références bibliographiques

- [1] Harrison A.G., "Chemical Ionisation Mass Spectrometry", CTRC Press, Boca Raton, 1983.  
 [2] Farrar J.M., Saunders W.H. Jr. (Ed), "Techniques for the Study of Ion-Molecule Reactions", Wiley, New York, 1988.  
 [3] Bowers M.T. (Ed), "Gas-phase Ion Chemistry", 3 volumes, Academic Press, New York, 1979.  
 [4] Wilkins C.L., Chowdhury A.K., Nuwaysir L.M., Coates M.L., *Mass Spectrom. Rev.*, **1989**, 8, 67.  
 [5] Gal J.F., *L'Actualité Chimique*, **1985**, 15.  
 [6] Houriet R., Rolli E., Flammang R., Maquestiau A., Bouchoux G., *Org. Mass Spectrom.*, **1987**, 22, 770.  
 [7] Kebarle P., Dillon G.W., Paul G.J.C., *Adv. Mass Spectrom.*, **1989**, 11, 506.  
 [8] Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F., Holmes J.L., Levin R.D., Mallard W.C., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1988**, 17, Supplément 1.  
 [9] Bartmess J.E., *Mass Spectrom. Rev.*, **1989**, 8, 297.  
 [10] Dixon D.A., Lias S.G. in "Molecular Structures and Energetics", vol. 2, VCH, New York, 1987.  
 [11] Hiraoka K., Takimoto H., Yamabe S., *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 5910.  
 [12] Loewenschuss A., Marcus Y., *Chem. Rev.*, **1984**, 84, 89.  
 [13] Ervin K.M., Groner S., Barlow S.E., Gilles M.K., Harri-

- son A.G., Bierbaum V.M., Depuy C.H., Lineberger W.C., Ellison G.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5750.  
 [14] Wu C.J., Carter E.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5893.  
 [15] Locke M.J., Mc Iver R.T. Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 4226.  
 [16] Bouchoux G., Hoppilliard Y., Houriet R., *Nouv. J. Chim.*, **1987**, 11, 225.  
 [17] Hehre W.J., Radom L., Schleyer P v R., Pople J.A., "Ab-initio molecular orbital theory", Wiley, New York, 1986.  
 [18] Taft R.W., *Prog. Phys. Org. Chem.*, **1983**, 14, 247.  
 [19] Taft R.W., Abboud J.L.M., Anuia F., Berthelot M., Fujio M., Gal J.F., Headley A.D., Henderson W.G., Koppel I., Qian J.H., Mishima M., Taagepera M., Ueji S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 1797.  
 [20] Taft R.W., Koppel I.A., Tupsom R.D., Anuia F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2047.  
 [21] Siggel M.R.F., Streitwieser A. Jr., Thomas T.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 8022.  
 [22] Wiberg K.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 3379.  
 [23] Scheiner S., Latajka Z., *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 724.  
 [24] Han C.C., Brauman J.I., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 6491.  
 [25] Jasinski J.M., Brauman J.I., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 2906.  
 [26] Mautner M., Sieck L.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 7525.  
 [27] Curtiss L.A., Blander M., *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 827.  
 [28] Forst W., "Theory of unimolecular reactions", Academic Press, London, 1973.  
 [29] Petrie S., Freeman C.G., Mautner M., Mc Ewan M.J., Ferguson E.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 7121.  
 [30] Bohme D.K., Rakshit A.B., Mackay G.I., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 1100.  
 [31] Klots C.E., *J. Phys. Chem.*, **1981**, 85, 3585.  
 [32] Mautner M., Speller C.V., *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 6616.  
 [33] Bouchoux G., Hoppilliard Y., *J. Am. Chem. Soc.*, sous presse (1990).  
 [34] Mc Adoo D.J., *Mass Spectrom. Rev.*, **1988**, 7, 363.  
 [35] Bouchoux G., *Adv. Mass Spectrom.*, **1989**, 11, 812.  
 [36] Bowie J.H., *Mass Spectrom. Rev.*, **1990**, 9, 349.