

Association des techniques RPE/MS : caractérisation structurale de nitroxydes et élucidation de mécanismes réactionnels

Mathilde Triquigneaux • Béatrice Tuccio • Robert Lauricella • Laurence Charles

Laboratoire Chimie Provence, UMR 6264, Équipe Spectrométries Appliquées à la Chimie Structurale, Campus de St Jérôme, Marseille

La combinaison de la spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) et de la résonance paramagnétique électronique (RPE) est particulièrement appropriée pour la caractérisation de nitroxydes et de leurs dérivés diamagnétiques, ainsi que l'élucidation des mécanismes réactionnels. Alors que la RPE permet d'accéder à des informations de façon spécifique et sensible sur la fonction nitroxyde, la mise en place d'expériences MS/MS après ionisation electrospray révèle les structures dans leur globalité. La combinaison RPE/MS permet également d'apporter des informations cruciales sur les mécanismes faisant intervenir des nitroxydes, lors de réactions de spin trapping, de Forrester-Hepburn, ou de spin trapping inversé par exemple. En effet, la variation des conditions expérimentales permet la détection d'intermédiaires réactionnels clé, caractéristiques des mécanismes radicalaires mis en jeu.

A travers différents exemples, nous montrerons que l'association RPE/MS peut être un outil performant pour l'élucidation de mécanismes réactionnels. L'étude de la réaction d'autoxydation spontanée d'un diénol illustre l'efficacité de l'association spin trapping/RPE/MS qui a permis l'identification d'intermédiaires radicalaires de courte durée de vie. Alors que la RPE définit précisément la nature et la position des radicaux piégés sur des composés nitroxyde, des expériences en MS/MS ont conduit à une caractérisation des nitroxydes formés. Dans une seconde étude, la réactivité d'un composé nitroso MNP vis-à-vis de divers nucléophiles thiols, amines, acides carboxyliques et phosphites, a également permis de mettre en exergue l'efficacité de la méthode RPE/MS. Dans le cas des thiols, deux mécanismes réactionnels ont pu être distingués pour la formation de thio- et oxy-nitroxydes consistant en une réaction de Forrester-Hepburn et de spin trapping inversé, respectivement.