

Énergétique en spectrométrie de masse tandem : développements analytiques et études fondamentales.

La spectrométrie de masse (MS) est une technique d'analyse moléculaire, en phase gaz, à la fois sélective, sensible et très spécifique permettant d'obtenir très rapidement des informations d'une grande fiabilité. Elle permet à la fois une analyse structurale des substances en présence, mais aussi, par le couplage avec les techniques chromatographiques, une analyse quantitative de ces substances également dans des échantillons d'une grande complexité, notamment biologiques. Ces performances remarquables ont été rendues possibles en particulier avec l'avènement de la source d'ionisation par électronébulisation d'échantillons liquides (ESI) et la conception de spectromètres de masse avec analyseurs en tandem (MS/MS). Cette dernière innovation permet, en effet, de sélectionner très précisément des composés suivant leur rapport masse/charge et leur faire subir des collisions avec un gaz inerte afin de générer des ions fragments caractéristiques de leurs structures. Elle est dénommée Dissociation Induite par Collisions ou CID-MS/MS.

Après avoir analysé, à la fois expérimentalement et à l'aide d'outils de modélisation par chimie quantique, l'influence du nombre de degrés de liberté moléculaire sur la fragmentation de composés polymères synthétiques dans le cadre d'expériences de CID-MS/MS, mes travaux ont consisté: d'une part, en l'utilisation de cette technique à des fins de développements analytiques pour l'analyse de composés de masses très proches voire identiques, et d'autre part, en l'étude de mécanismes en phase gaz de processus chimiques catalysés par des complexes métalliques ioniques.

Concernant le développement de nouvelles méthodes analytiques, j'ai pu montrer que la CID-MS/MS résolue en énergie (c'est-à-dire en faisant varier l'énergie des collisions), et le suivi du taux d'ions survivants cette excitation, permet de réaliser de manière univoque l'analyse structurale et la quantification de composés isomères et isobares (mêmes nombres de masse) en mélanges avec d'excellentes performances. L'optimisation de cette méthode et son application à une plus grande diversité de situations de complexité croissante, constitue la première partie de mes recherches.

Concernant l'étude des mécanismes réactionnels de complexes métalliques, la mise en place et la modification d'instruments dédiés m'ont permis de réaliser des réactions catalysées en phase gaz (Collision Activated Reaction, CAR ou CAR⁻-MS/MS) dans des conditions énergétique et de pureté très bien contrôlées et ainsi d'étudier et de reproduire le cycle catalytique complet de la très populaire réaction de chimie « clic » (CuAAC) démontrant sa faisabilité par des complexes bis-cuivre. L'analyse mécanistique qualitative menée jusqu'ici sera complétée par une analyse quantitative utilisant les techniques de modélisation moléculaire par chimie quantique et de la cinétique hors-équilibre thermique des processus d'excitation collisionnelle afin d'en extraire les données thermochimiques et de structures moléculaire et électronique les plus pertinentes. Mes travaux à venir seront focalisés sur l'étude des mécanismes d'oxydation de substrats organiques par des complexes au cuivre potentiellement biomimétiques. Il s'agira ainsi, d'en déceler les aspects les plus essentiels pour mieux en contrôler et en optimiser les performances à la fois à des fins de production industrielle de substances d'intérêt, de bioremédiation, voire de l'analyse à l'échelle moléculaire des mécanismes de stress oxydant dans certaines pathologies mettant enjeu des complexes métalliques à base de cuivre.