

DIFFERENCIATION DES CIS ET TRANS 2- PAR DES IONS META

Nadine Marchandé, Sylvie Breton,

G.R.E.F.C.O.- Chimie Physique Orga
Faculté des Sciences, Parc Val

DIASTEREOISOMERIQUE METHYLCYCLOHEXANOLS LIQUES DE TERRES RARES

Michèle Decouzon et Serge Gëribaldi

nique ,Université de Nice-Sophia Antipolis
rose, 06108 Nice Cedex 2, France

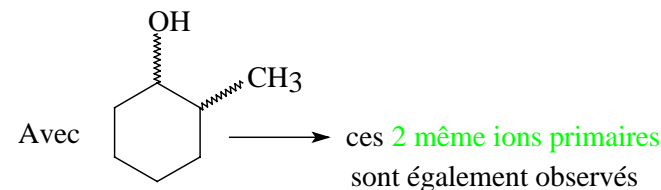
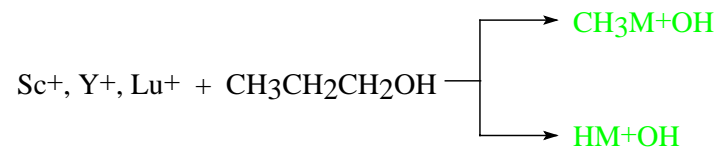
INTRODUCTION

Lors d'une étude, l'ion métallique nu Sc^+ a montré un potentiel analytique en tant qu'agent d'ionisation chimique pour la différenciation d'isomères en phase gazeuse par spectrométrie de masse FT-ICR [1].

Dans ce travail, nous étendons et approfondissons cette étude afin d'aboutir à une différenciation diastéréoisomérique.

En nous basant sur la réactivité des ions isoélectroniques Sc^+ , Y^+ et Lu^+ avec le n-propanol [2], nous avons choisi d'étudier les cis et trans-2-méthylcyclohexanols dont une partie de la molécule possède un enchaînement hydroxycarboné similaire

RESULTATS

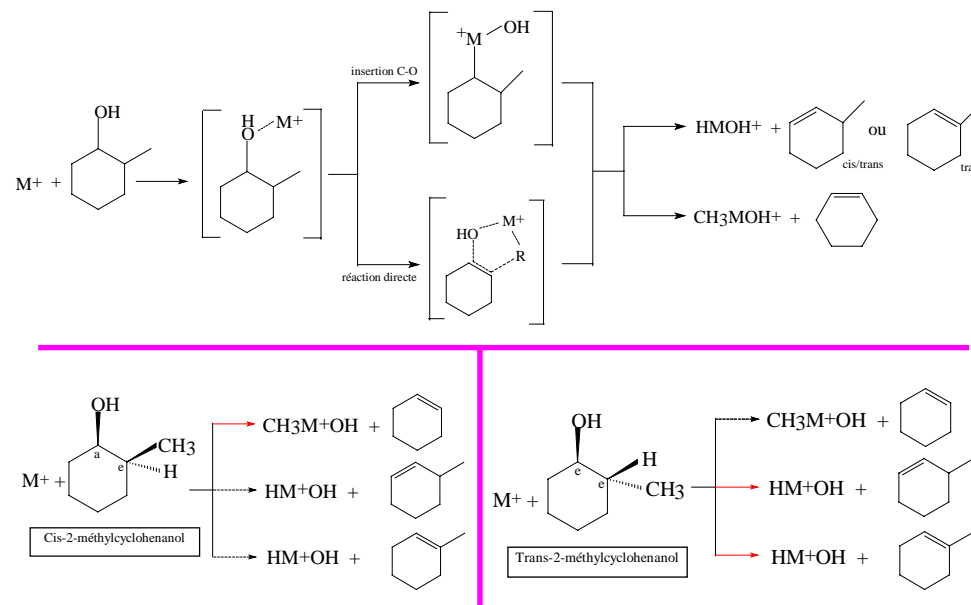


- * Réactions exothermiques
- * Insertion dans la liaison C-O favorisée avec Sc^+ et Y^+ , mécanisme direct avec Lu^+ [2]

Tableau : Intensités relatives des ions primaires formés
($P = 4.10^{-7}$ mbar).

	2-méthyl- cyclohexanol	HMOH ⁺	CH ₃ MOH ⁺
Sc⁺	Cis	20	80
	Trans	56	44
Y⁺	Cis	59	41
	Trans	92	8
Lu⁺	Cis	45	55
	Trans	52	48

Schémas



DISCUSSION

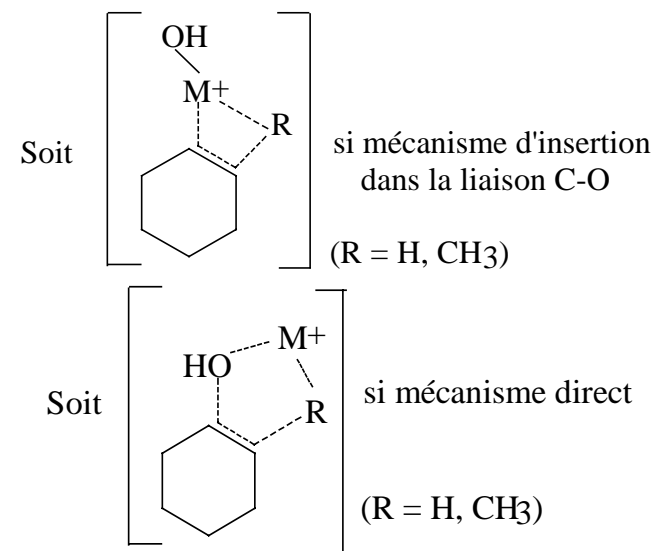
Les diastéréoisomères cis et trans-2-méthylcyclohexanols ont pour conformation préférentielle en phase gazeuse, (ae) et (ee) respectivement [3].

On admet que l'interaction de l'ion métallique ne ne modifie pas la conformation des alcools.

Le tableau montre que quel que soit le métal utilisé :

HM⁺OH majoritaire / à CH₃M⁺OH avec le trans-2-méthylcyclohexanol.

Or ces ions peuvent être issus d'un même intermédiaire réactionnel :



CONCLUSION

Leur évolution dépendra de la configuration de l'alcool. En effet, avec le diastéréoisomère cis, le méthyle et le métal sont du même côté du plan de la molécule favorisant ainsi la formation de l'ion $\text{CH}_3\text{M}^+\text{OH}$, alors qu'avec le diastéréoisomère trans, c'est l'ion HMOH^+ qui est obtenu majoritairement (schéma).

La réaction entre l'ion métallique nu M^+ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}$) avec les cis et trans 2-méthylcyclohexanols conduit à la formation compétitive de deux ions primaires HMOH^+ et $\text{CH}_3\text{M}^+\text{OH}$.

La comparaison de leurs intensités relatives a permis de mettre en évidence que :

- HMOH^+ majoritaire avec le trans-2-méthylcyclohexanol,
- $\text{CH}_3\text{M}^+\text{OH}$ majoritaire avec le cis-2-méthylcyclohexanol,

Ainsi, l'étude de la réactivité des ions métalliques nus en phase gazeuse se révèle être un **outil novateur** pour la **différenciation diastéréoisomérique**.

Bibliographie :

- 1- Forbes, R.A.; Tews, E.C.; Huang, Y.; Freiser, S.B.; Perone, S.P. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 1938.
- 2- Geribaldi, S.; Breton, S.; Decouzon, M.; Azzaro, M. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1996**, *7*, 1151.
- 3- Majumdar, T.K.; Clairet, F.; Tabet, J.-C.; Cooks, R.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2897.