



Réactivité en phase gazeuse des ions Ca^{2+} envers la thiourée et la sélénouree : compétition entre transfert de charge et explosions coulombiennes

Cristina Trujillo, Otilia Mó, Manuel Yáñez, Jean-Yves Salpin, Jeanine Tortajada

► To cite this version:

Cristina Trujillo, Otilia Mó, Manuel Yáñez, Jean-Yves Salpin, Jeanine Tortajada. Réactivité en phase gazeuse des ions Ca^{2+} envers la thiourée et la sélénouree : compétition entre transfert de charge et explosions coulombiennes. 1er Symposium de Chimie et Biologie Analytiques : de la molécule au protéome, 2005, Montpellier, France. 2005. <hal-00069124>

HAL Id: hal-00069124

<https://hal.science/hal-00069124v1>

Submitted on 9 Oct 2018

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.



HAL Authorization

Réactivité des ions Ca^{2+} envers la thiourée et la sélénourée : compétition entre transfert de charge et explosions coulombiennes

Cristina Trujillo¹, Otilia Mó¹, Manuel Yáñez¹, Jean-Yves Salpin² and Jeanine Tortajada²

1) Universidad Autónoma de Madrid – 2) Université d'Evry Val d'Essonne

Introduction

Les cations alcalino-terreux sont impliqués dans de nombreux processus biologiques. Ainsi, certains mécanismes de transfert de proton entre la guanine et la cytosine au sein des paires de base GC, sont induits par ces cations. Afin de mieux comprendre la réactivité de ces métaux envers de larges biomolécules telles que les nucléotides ou les protéines, une approche préliminaire est d'explorer le comportement de systèmes modèles présentant les groupements fonctionnels des nucléotides, tels que la guanidine, la formamide ou l'urée. Nous avons focalisé notre attention dans un premier temps sur les ions Ca^{2+} du fait de leur rôle dans de nombreux processus biochimiques. Après avoir exploré la réactivité avec l'urée⁽¹⁾, ce poster présente les résultats obtenus avec ses dérivés soufré (thiourée **SU**) et sélénié (sélénourée **SeU**). La réactivité de ces systèmes est étudiée en combinant expériences de spectrométrie de masse et calculs quantiques. Les résultats obtenus mettent en évidence l'influence de l'hétéroélément sur la réactivité observée. Enfin et à titre de comparaison, les premiers résultats obtenus avec la glycine sont également présentés.

Méthodologie

Spectrométrie de masse

- QSTAR Pulsar i (instrument hybride de type QqTOF; Applied Biosystems/MDS Sciex)
- Solutions aqueuses de CaCl_2 et de ligand (thiourée ou sélénourée) (10^{-4} mol.L⁻¹/10⁻⁴ mol.L⁻¹).
- Introduction par une source nanospray (tension appliquée : 750-800V)
- Expériences MS/MS avec N_2 comme gaz de collision ($P(\text{N}_2) = 10^{-5}$ Torr)

Calculs quantiques

- Calculs quantiques de type DFT.
- Géométries, fréquences vibrationnelles harmoniques et énergies de complexation obtenues au moyen de la fonctionnelle B3LYP utilisée en combinaison avec la base cc-pWVCTZ.⁽²⁾
- Caractérisation de la nature de l'interaction métal/ligand par analyse topologique.

Structure et réactivité du complexe $[\text{Ca}(\text{SU})]^{2+}$

Spectre MS/MS

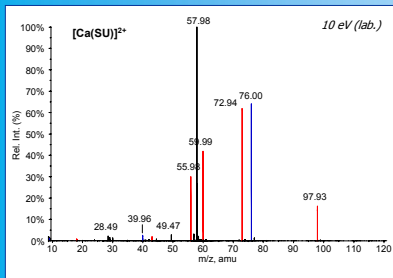
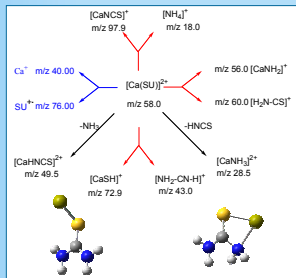


Schéma de dissociation



Energie de complexation = 447 kJ.mol⁻¹

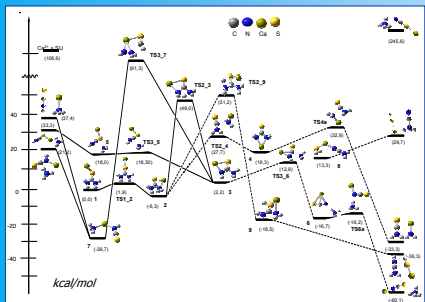
Interaction essentiellement électrostatique.

Contrairement à ce qui est observé avec l'urée, les ions issus de la perte de fragments neutres ont une très faible intensité du fait de l'importante barrière d'activation associée à leur formation (TS3_7).

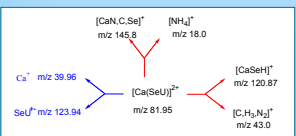
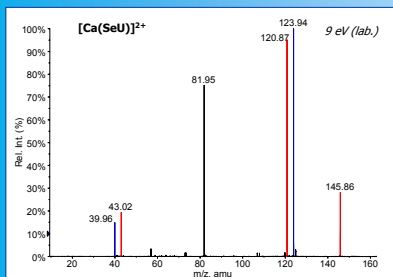
Le remplacement de l'oxygène par le soufre implique une diminution importante du potentiel d'ionisation du ligand. Cela se traduit sur le spectre MS/MS du complexe par deux ions (m/z 39.96 et 76.00) issus d'un processus de transfert de charge.

La surface de potentiels (provisoire) présentée ci-contre permet de déterminer la structure de certains ions fragments et de rendre compte des observations expérimentales.

Mécanismes de fragmentation



Réactivité du complexe $[\text{Ca}(\text{SeU})]^{2+}$



La réactivité est globalement comparable à celle observée avec la thiourée. Néanmoins, l'élimination de fragments neutres n'est plus observée, alors que le processus de transfert de charge devient particulièrement favorisé. La surface de potentiels associée à ces voies de dissociation est actuellement explorée.

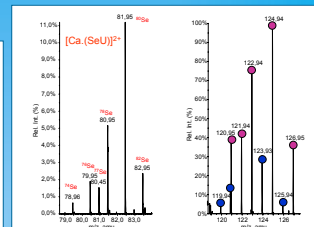
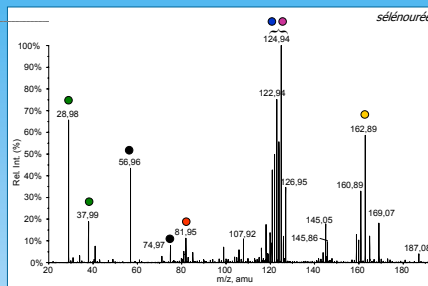
- Comme pour l'urée, les ions fragments les plus légers formés lors d'une explosion coulombienne ont une intensité plus faible de part leur vitesse plus élevée à l'issue de la fragmentation, induisant une certaine instabilité de leur trajectoire au sein de l'instrument.
- La réactivité des ions $[\text{Ca}(\text{ligand})\text{-H}]^+$ a également été abordée. Quel que soit le ligand, la seule fragmentation observée correspond à l'élimination d'une molécule d'ammoniac.

Bibliographie

- (1) Corral, I.; Salpin, J.Y.; Tortajada, J.; Mó, O.; Yáñez, M.; Scott, A. P.; Radom, L. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10080-10088.
- (2) Corral, I.; Mó, O.; Yáñez, M.; Scott, A. P.; Radom, L. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 10456-10461.

Résultats

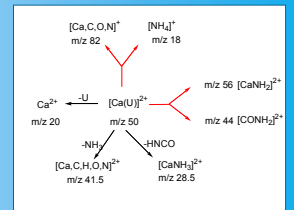
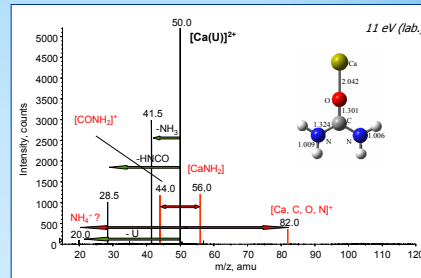
Spectre electrospray en mode positif (sélénourée)



- $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_m]^{2+}$ (m=1-2)
- $[\text{Ca}(\text{SeU})\text{-H}]^+$
- $[\text{CaOH}(\text{H}_2\text{O})_x]^+$ (x=0,1)
- $[(\text{SeU})\text{-H}]^+$
- $[\text{Ca}(\text{SeU})]^{2+}$
- $(\text{SeU})^{+}$

Rappel : structure et réactivité du complexe $[\text{Ca}(\text{U})]^{2+}$

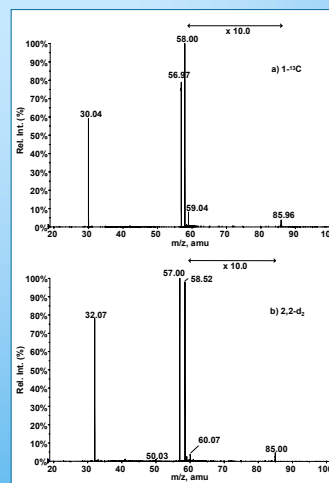
Spectre MS/MS



Energie de complexation = 453 kJ.mol⁻¹

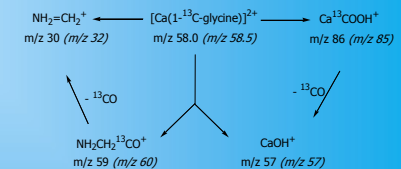
Exemple d'un acide aminé : la glycine.

- L'ion $[\text{Ca}(\text{glycine})]^{2+}$ a un rapport m/z (57.49) proche de l'ion CaOH^+ (m/z 56.96). L'utilisation de réactif marqué est donc nécessaire afin de permettre une sélection propre de l'ion dichargé par le premier analyseur.



A première vue, la réactivité de cet acide aminé semble sensiblement différente de celle observée avec l'urée et ses dérivés soufré et sélénié. En fait, après examen des données, il apparaît que l'intensité des ions observée est notamment gouvernée par la très haute affinité des ions Ca^{2+} envers l'anion hydroxyle.

Ce complexe se fragmente également selon 2 processus d'explosions coulombiennes, comme le montre le schéma ci-dessous.



Cependant, la première génération d'ions fragments se dissocie immédiatement par perte de monoxyde de carbone. Ceci permet notamment de rendre compte de l'intensité particulièrement élevée des ions m/z 30 (ou 32) par rapport aux ions m/z 86 (ou 85).

Conclusion

- La réactivité en phase gazeuse des ions $[\text{Ca}(\text{SU})]^{2+}$ et $[\text{Ca}(\text{SeU})]^{2+}$ est comparable à celle observée pour l'ion $[\text{Ca}(\text{Urée})]^{2+}$, car dominée par les mêmes processus d'explosions coulombiennes. Cependant, remplacer l'oxygène par le soufre puis le sélénium se traduit par la disparition de l'élimination de molécules neutres. La présence de soufre ou de sélénium induit également une importante réaction de transfert de charge conduisant aux ions Ca^+ et SU^+ ou SeU^+ , suggérant la possibilité de formation des cations radicalaires (hautement réactifs) lors de l'interaction de Ca^{2+} avec des biomolécules tels que les sélénoprotéines. Les surfaces d'énergie potentielle associées à ces fragmentations sont actuellement explorées et seront complétées par l'étude des aspects énergétiques associés au transfert de charge.

Les explosions coulombiennes sont également observées avec la glycine. L'étude des acides aminés sera prochainement étendue aux cystéine et sélénocystéine.