



Caractérisation structurale du fucoïdane par spectrométrie de masse avec ionisation par électrospray et différenciation des isomères de fucoses sulfatés par MS/MS

Régis Daniel, Bérangère Tissot, L. Chevolot, M. Carrascal, Joaquin Abian, Jean-Yves Salpin, Michael Martinez, Marie-Pierre Gageot

► To cite this version:

Régis Daniel, Bérangère Tissot, L. Chevolot, M. Carrascal, Joaquin Abian, et al.. Caractérisation structurale du fucoïdane par spectrométrie de masse avec ionisation par électrospray et différenciation des isomères de fucoses sulfatés par MS/MS. 21èmes journées du Groupe Français des Glucides, 2006, Le Croisic, France. 2006. hal-00069837

HAL Id: hal-00069837

<https://hal.science/hal-00069837>

Submitted on 10 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.

CARACTÉRISATION STRUCTURALE DU FUÇOÏDANE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE AVEC IONISATION PAR ÉLECTROSPRAY ET DIFFÉRENCIATION DES ISOMÈRES DU FUCOSE SULFATE PAR MS/MS

R. Daniel¹, B. Tissot¹, L. Chevolot², M. Carrascal³, J. Abian³, J.-Y. Salpin¹, M. Martinez¹, M.-P. Gaigeot¹

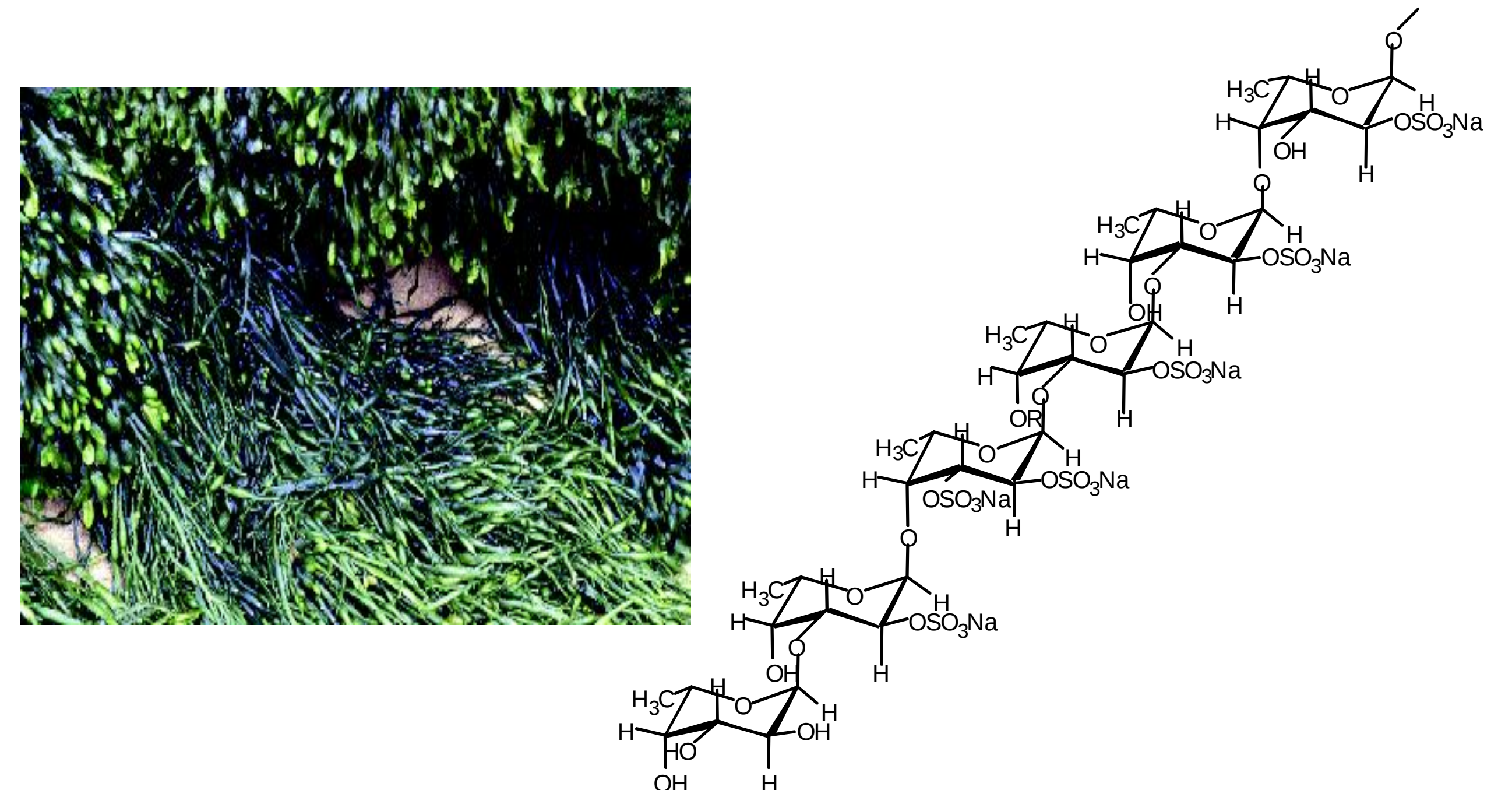
¹ Laboratoire Analyse et Environnement, CNRS UMR 8587, Université d'Evry-Val d'Essonne, 91025 Evry Cedex, France

² Centre National de la Recherche Scientifique de Guyane, UPS-CNRS 2561, 97300 Cayenne, Guyane Française

³ Unidad de Espectrometria de Masas Structural y Biologica, Instituto de Investigaciones Biomedicas de Barcelona, CSIC, Barcelone, Espagne

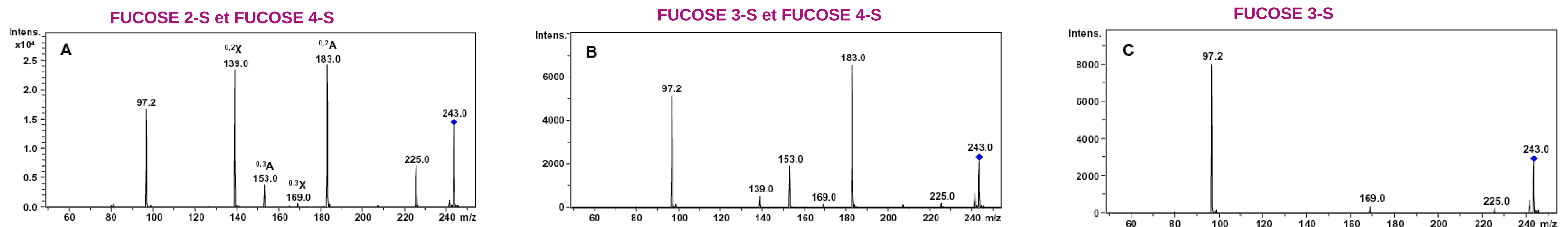
Le fucoïdane extrait d'algues brunes possède la propriété d'agir sur des systèmes biologiques majeurs intéressant la santé humaine, notamment ceux du domaine cardio-vasculaire et de l'immunité innée. Sa caractérisation structurale nécessaire à l'exploitation de ses propriétés demeure une tâche ardue en raison de la complexité de ce polysaccharide sulfaté. La spectrométrie de masse avec ionisation par électrospray (ESMS) est reconnue actuellement comme une méthode d'analyse puissante et sensible des glucides sulfatés. Néanmoins très peu de données sur l'analyse du fucoïdane par spectrométrie de masse sont disponibles.

Nous présentons ici l'analyse par ESMS en mode négatif du fucoïdane de l'algue brune *Ascophyllum nodosum*. Les analyses ont été effectuées par spectrométrie de masse en tandem (MSⁿ) avec un spectromètre à trappe d'ions.



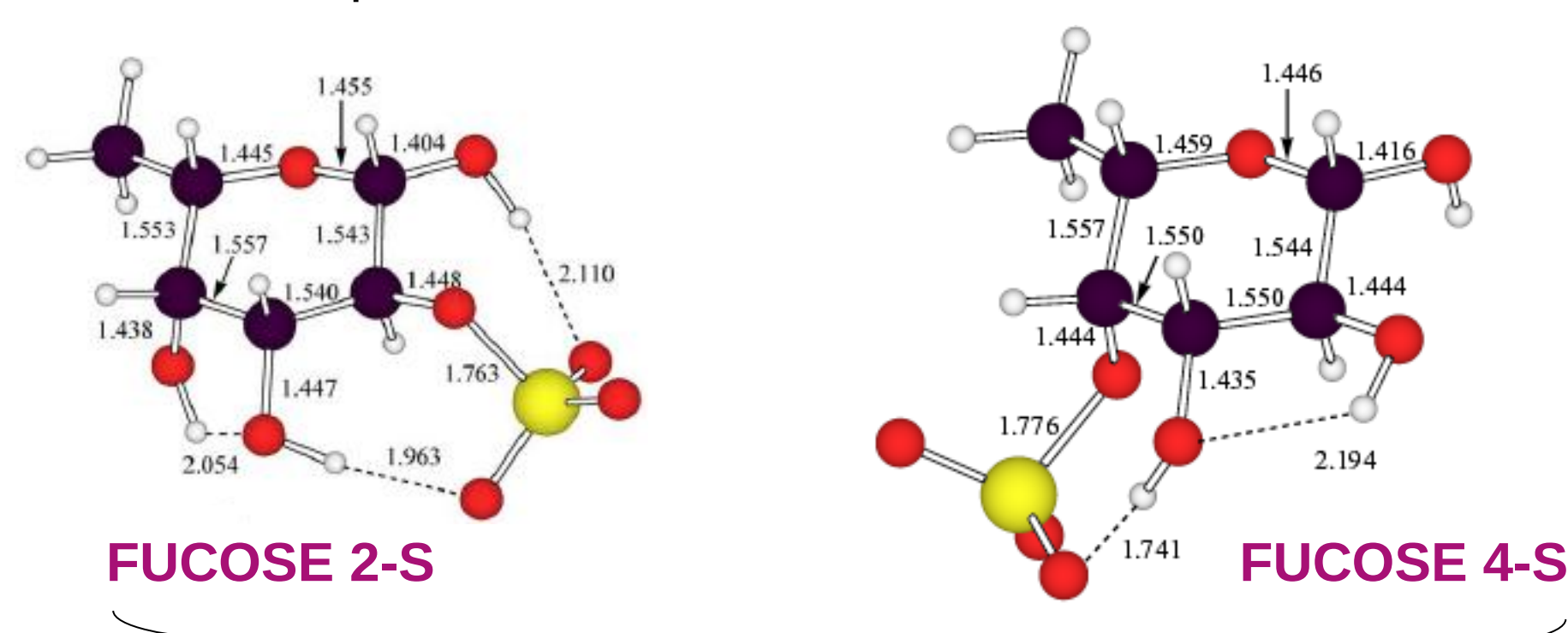
FRAGMENTATION ESI/MS/MS DES DIFFÉRENTS ISOMÈRES MONO-SULFATÉS DU FUCOSE (m/z = 243.0)

Les isomères de positions du fucose sulfaté (2-O, 3-O et 4-O sulfate) constitutifs du fucoïdane peuvent être distingués par leurs spectres de fragmentation MS/MS (ionisation négative)

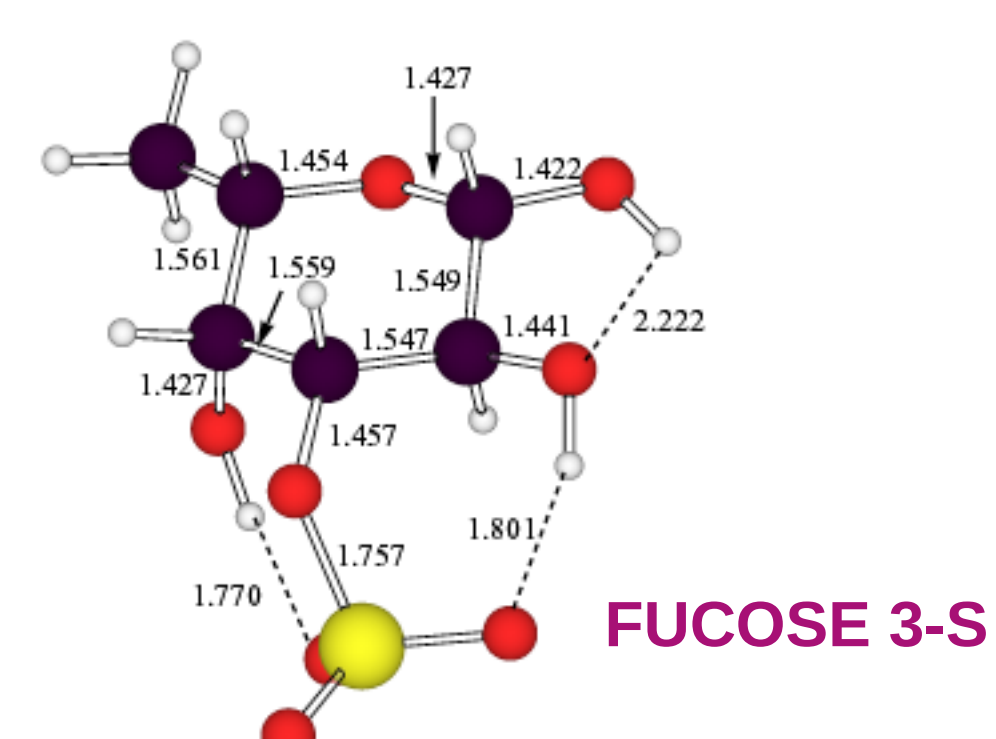


La fragmentation du fucose 3-O-sulfate ne conduit qu'à la perte du groupement sulfate (formation de l'anion hydrogénosulfate HSO₄⁻, m/z 97), alors que celle des deux autres isomères 2-O- et 4-O sulfate conduit en outre à la scission du cycle osidique formant respectivement les ions fragments caractéristiques ^{0,2}X (m/z 139) et ^{0,2}A (m/z 183).

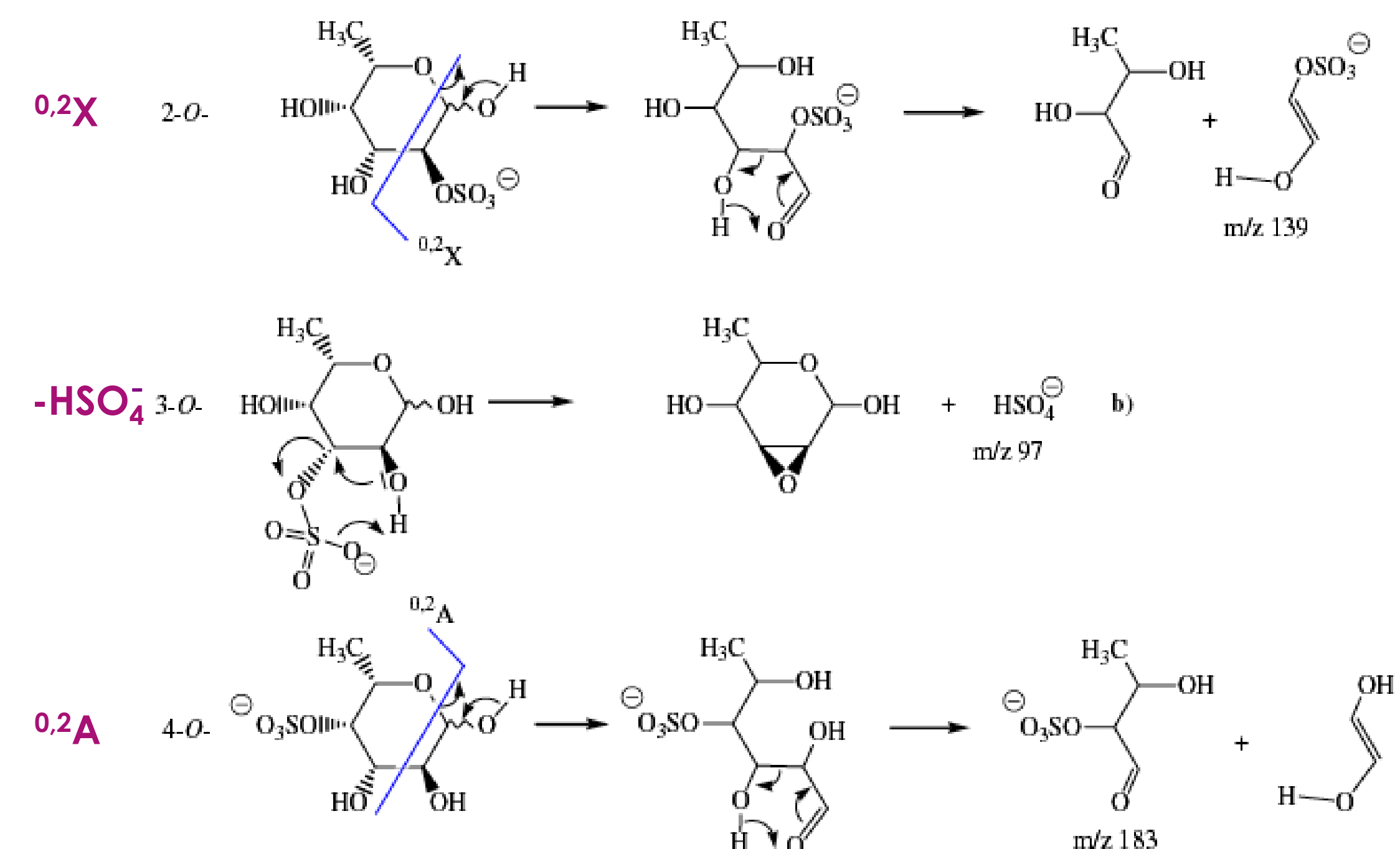
La modélisation moléculaire (DFT/BLYP/6-31++G(d,p)) de chacun de ces isomères a été entreprise afin de rationaliser les bases moléculaires de cette réactivité.



Liaison C1-O5 plus longue



Liaison C3-O3 plus longue
Liaison O3-S plus courte



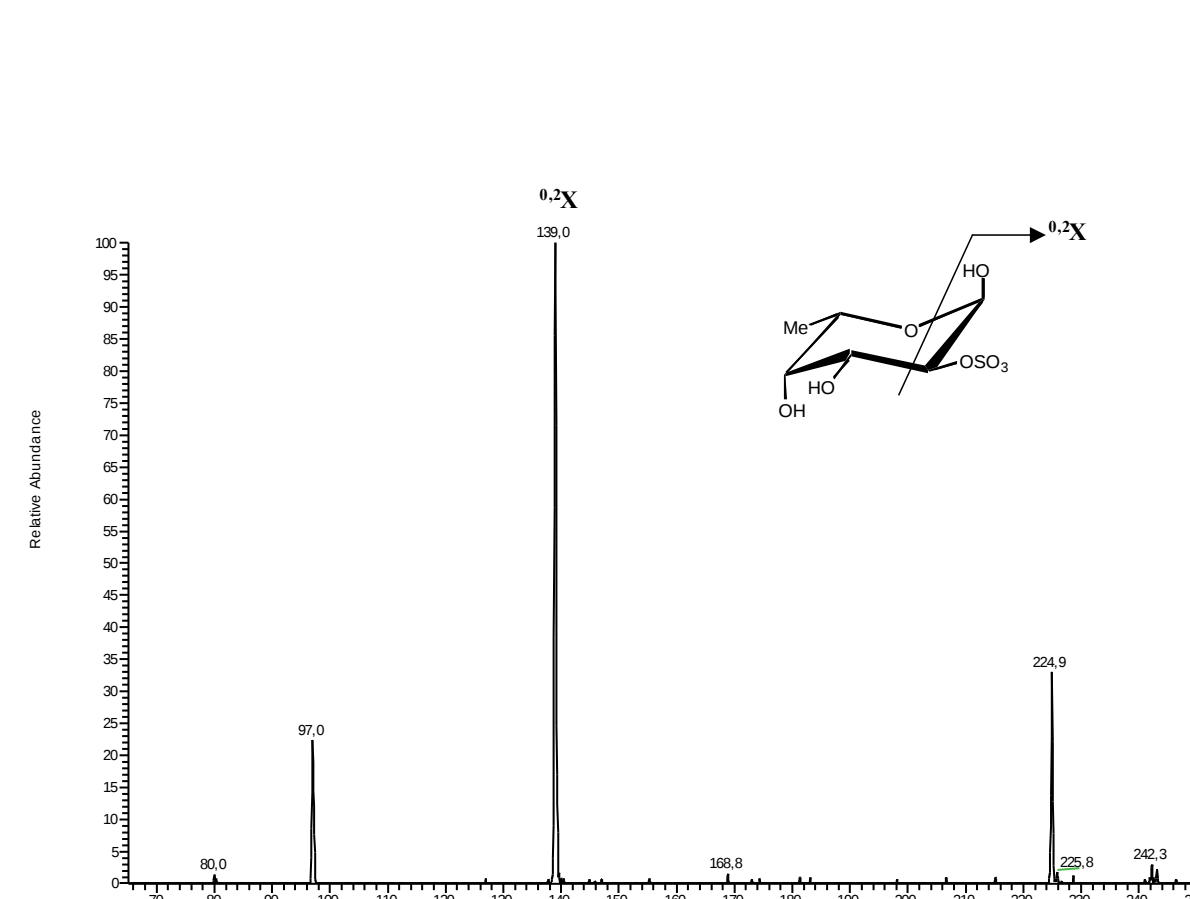
ANALYSE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE ELECTROSPRAY D'OLIGOSACCHARIDES DE FUÇOÏDANE

Principaux oligosaccharides observés par ESIMS

après hydrolyse du fucoïdane d'*A. nodosum*
et chromatographie d'exclusion (Biogel P4)

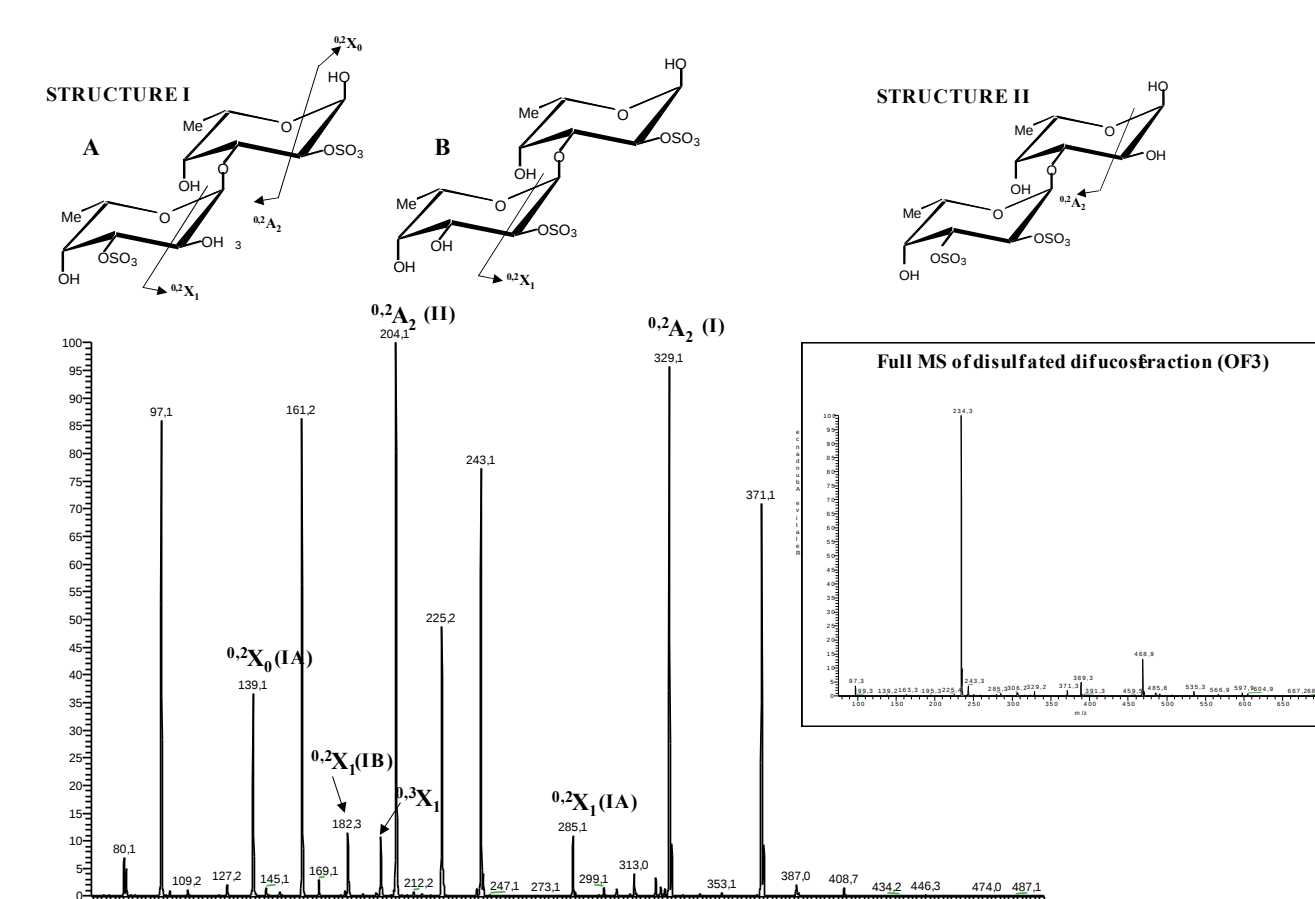
Oligosaccharides	[M-H] ⁻	[M-2H] ²⁻	[M-3H] ³⁻	Sodium adduct
Monosulfated fucose	243.01			
Disulfated fucose		160.98		
Monosulfated difucose	389.07			
Disulfated difucose	469.03	234.01		
Trisulfated difucose	548.90	273.99	182.32	284.98 [M-3H+Na] ²⁻ 592.95 [M-3H+2Na] ⁻
Monosulfated trifucose	535.13			
Disulfated trifucose	615.09	307.04		637.07 [M-H+Na] ⁻
Trisulfated trifucose				358.01 [M-3H+Na] ²⁻
Trisulfated tetrafucose	841.10			431.03 [M-3H+Na] ²⁻
Tetrasulfated tetrafucose	921.06	460.02		
Pentasulfated tetrafucose		500.00	333.00	
Tetrasulfated pentafucose		533.05	355.03	
Pentasulfated pentafucose		573.03	381.68	

MS² monosaccharide sulfaté



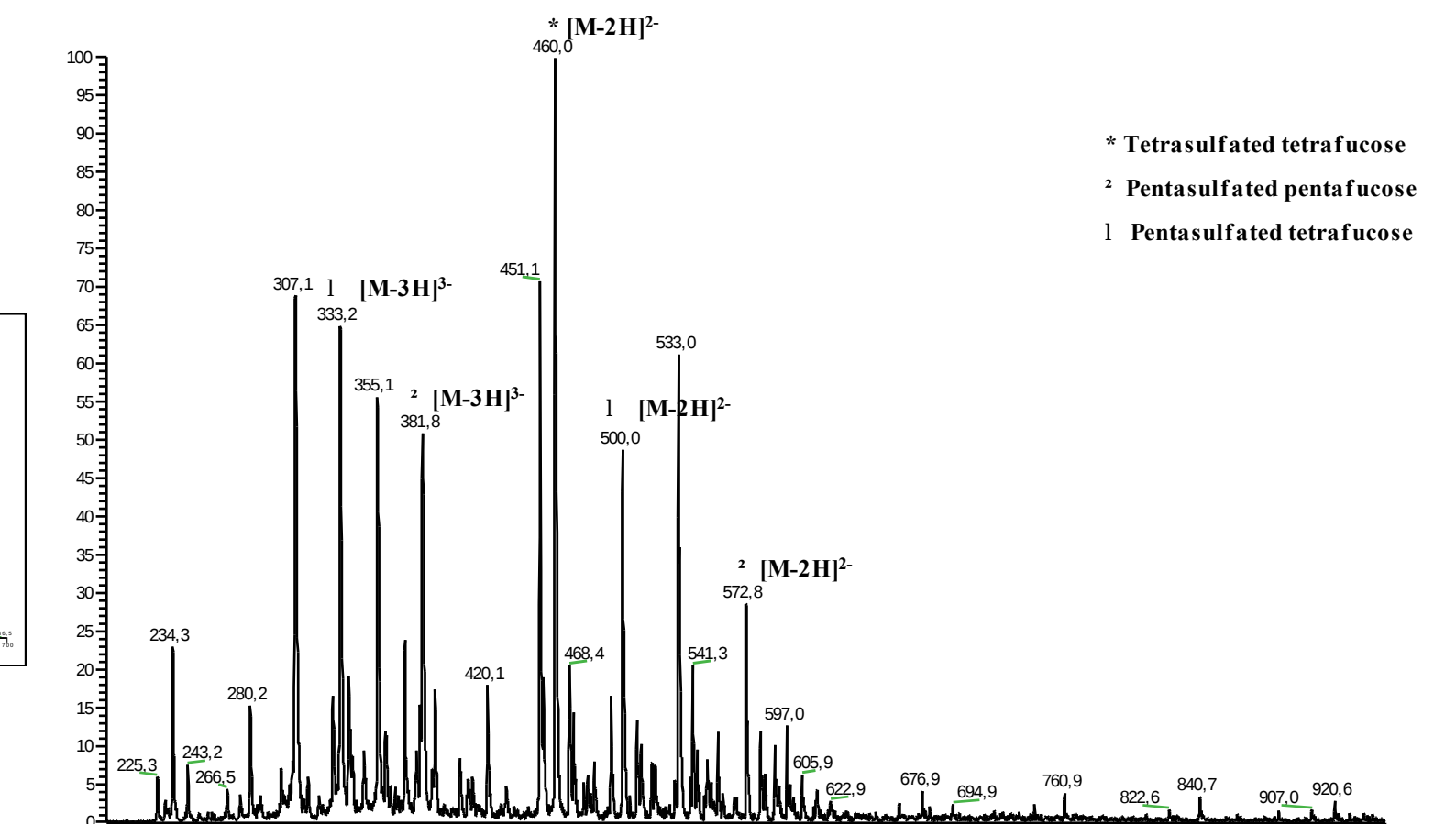
Fragment ^{0,2}X
Fucose 2-O-sulfate majoritaire

MS² disaccharide disulfaté



Liaison α(1→3)
Fucose disulfaté
2- & (2,3) O-sulfate

Spectre MS fraction penta/tetrafucose sulfaté



* Tetrasulfated tetrafucose
† Pentasulfated pentafucose
‡ Pentasulfated tetrafucose

PERSPECTIVES :

- Analyse par spectrométrie de masse MSⁿ/marquage ¹⁸O, ²H
- Détermination de la distribution des groupements sulfate, relations structure-activité
- Identification de marqueurs structuraux chimiotaxonomiques, fonction de l'origine de l'algue (fucale, laminariale)