



**HAL**  
open science

## Spectres IR de complexes acides aminés/ $\text{Na}^+$ produits par MALDI dans un spectromètre de masse FT-ICR

Catherine Kapota, Philippe Maitre, Joël Lemaire, Gilles Ohanessian

► **To cite this version:**

Catherine Kapota, Philippe Maitre, Joël Lemaire, Gilles Ohanessian. Spectres IR de complexes acides aminés/ $\text{Na}^+$  produits par MALDI dans un spectromètre de masse FT-ICR. 8ème Université d'été de Physico Chimie Théorique, Aug 2003, Ambleteuse, France. hal-04216327

**HAL Id: hal-04216327**

**<https://hal.science/hal-04216327>**

Submitted on 24 Sep 2023

**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.

# Spectres IR de complexes acides aminés/Na<sup>+</sup> produits par MALDI dans un spectromètre de masse FT-ICR

C. Kapota,<sup>a</sup> P. Maître,<sup>b</sup> J. Lemaire,<sup>b,c</sup> G. Ohanessian<sup>a</sup>

kapota@dcmr.polytechnique.fr, <sup>a</sup> Laboratoire des Mécanismes Réactionnels, DCMR. Ecole Polytechnique. 91128 Palaiseau Cedex. France.

<sup>b</sup> Laboratoire de Chimie Physique, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay CEDEX, France,

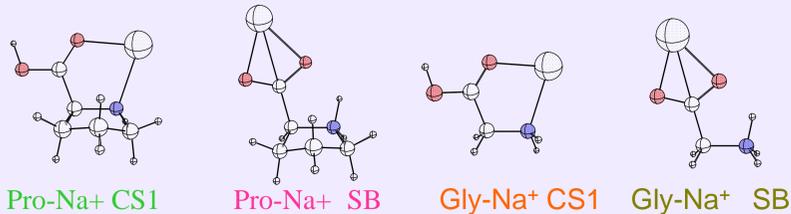
<sup>c</sup> Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique, Université de Paris-Sud, CLIO-BP34, 91405 Orsay CEDEX, France.

## Introduction

- **En phase condensée** : les acides aminés (AA) sont sous forme zwitterionique dans une large gamme de pH
- **En phase gazeuse** :
  - les AA sont sous forme neutre (sans charge partielle)
  - certains AA coordonnés à Na<sup>+</sup> peuvent présenter une forme zwitterionique SB (Ex : Pro [1]) ou une forme neutre CS1 (Ex: Gly [2]) comme isomère de plus basse énergie

	CS1	SB
Pro-Na <sup>+</sup> (Kcal/mol)	5.6	0.0
Gly-Na <sup>+</sup> (Kcal/mol)	0.0	2.7

B3LYP/6-311+G(2d,2p)//B3LYP/6-31G\*



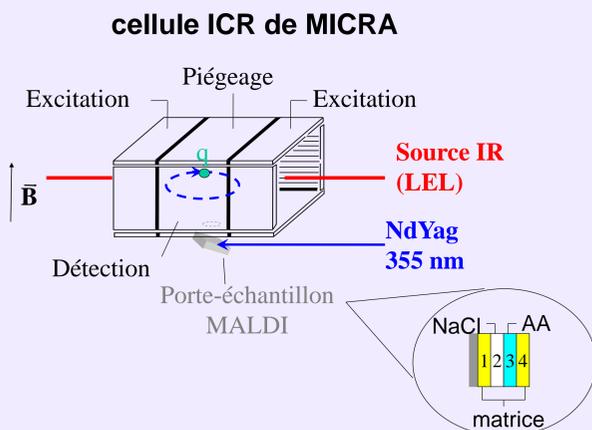
⇒ L'objectif est donc d'identifier la structure des complexes

Gly-Na<sup>+</sup> et Pro-Na<sup>+</sup> en phase gazeuse par spectroscopie infrarouge, grâce à une expérience couplant un spectromètre de masse de résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (FT-ICR) et un laser à électrons libres (LEL) [3]

## I- Obtention du spectre IR

### 1- formation et piégeage des ions:

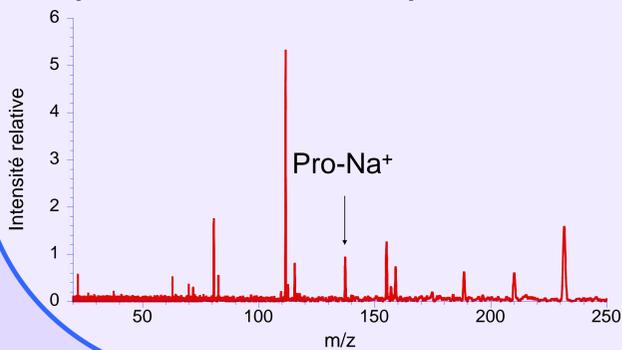
Les ions sont formés par MALDI en focalisant un Laser YAG triplé sur l'échantillon MALDI puis piégés dans la cellule du FT-ICR



### Echantillon MALDI de type sandwich

		1	2	3	4	matrice
		matrice	NaCl	AA	matrice	
Pro-Na <sup>+</sup>	solvant	acétone/eau (1/1)	eau	eau	acétone/eau (1/1)	α-HCCA
	[ ] (mol/L)	3.75 10 <sup>-2</sup>	2.5 10 <sup>-2</sup>	2.5 10 <sup>-2</sup>	3.75 10 <sup>-2</sup>	
	V (μL)	15	5	10	15	
	équivalent molaire	4.5	1	2	4.5	
Gly-Na <sup>+</sup>	solvant	eau	eau	eau	eau	
	[ ] (mol/L)	3.75 10 <sup>-2</sup>	2.5 10 <sup>-2</sup>	2.5 10 <sup>-2</sup>	3.75 10 <sup>-2</sup>	
	V (μL)	15	5	10	15	
	équivalent molaire	4.5	1	2	4.5	

### Spectre de masse obtenu pour ProNa<sup>+</sup>

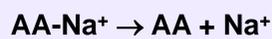


### 2- irradiation par le LEL

Impossible de faire une mesure directe de l'absorption infrarouge car la densité d'ions est trop faible

⇒ On induit une réaction chimique qui va être la signature de l'absorption infrarouge par IRMPD (Infra-Red Multi Photon Dissociation) en focalisant le LEL (laser IR accordable) sur les ions

Le processus d'IRMPD provoque la dissociation de plus basse énergie, dans notre cas:

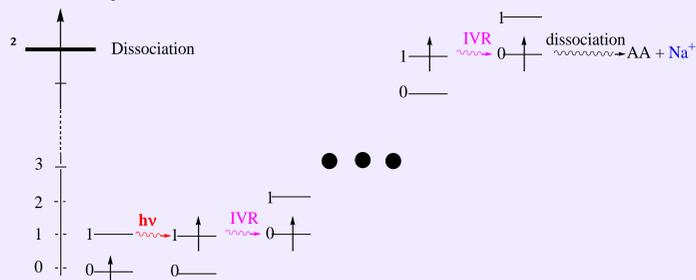


⇒ L'apparition de l'ion Na<sup>+</sup> (masse 23 uma) correspond à une bande IR

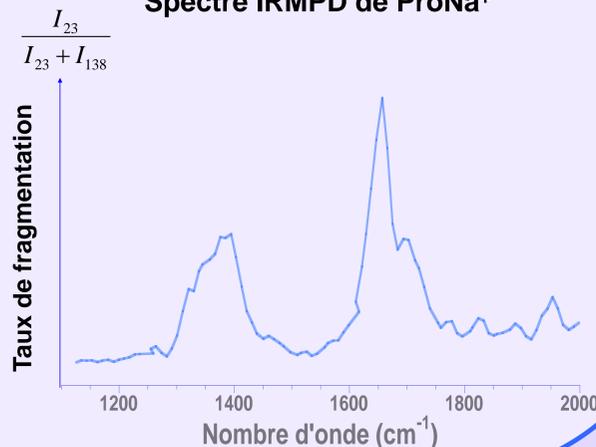
### Principe de l'IRMPD

Considérons l'absorption d'un mode particulier

Energie interne de la molécule (en nombre de photon)



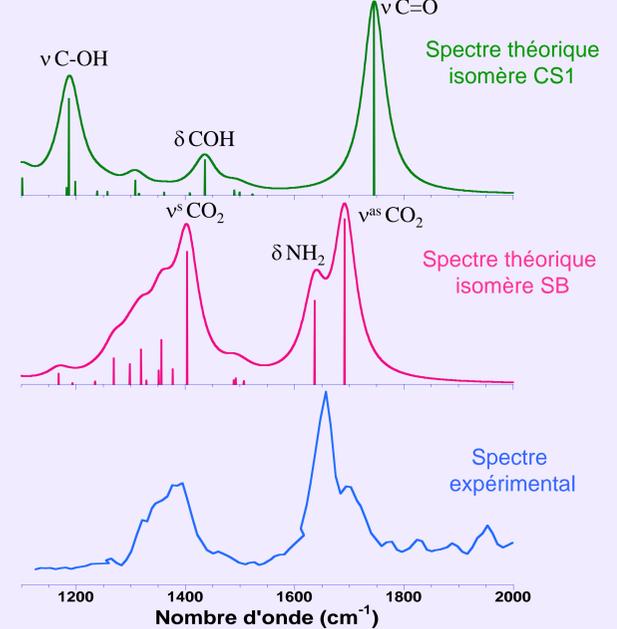
### Spectre IRMPD de ProNa<sup>+</sup>



## II- Assignation des Spectres IR

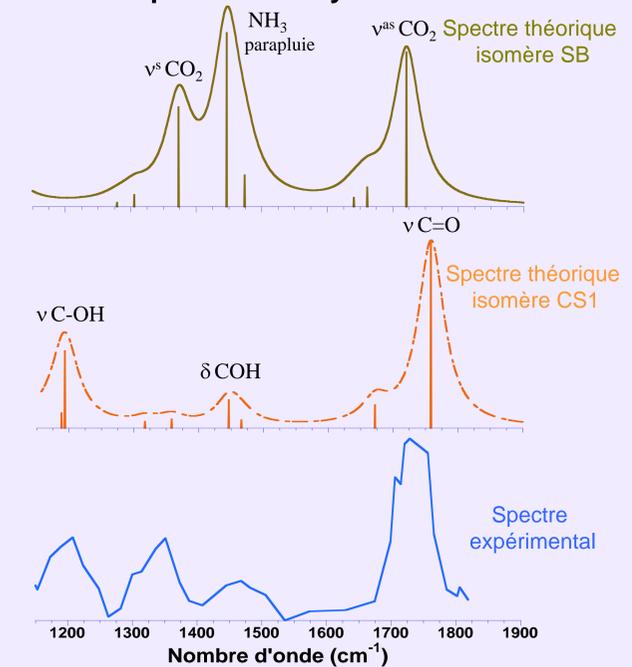
Pour assigner les spectres expérimentaux, il est nécessaire de les comparer aux spectres calculés (B3LYP/6-31G\*) pour les différents isomères

### Spectres de Pro-Na<sup>+</sup>



⇒ Présence exclusive de l'isomère zwitterionique pour Pro-Na<sup>+</sup>

### Spectres de Gly-Na<sup>+</sup>



⇒ Présence de l'isomère neutre pour Gly-Na<sup>+</sup>

## Outils théoriques

<b>Bases</b>	Optimisations et fréquences 6-31G* Energies 6-311+G(2d,2p)
<b>Méthodes</b>	DFT B3LYP; <i>Ab initio</i> MP2
<b>Scaling factor des fréquences</b>	0.98 pour B3LYP/6-31G* 0.96 pour MP2/6-31G*
<b>Programme</b>	Gaussian 98

## Conclusion

- Mise en évidence expérimentale de la forme :
  - \* zwitterionique de Pro dans le complexe Pro-Na<sup>+</sup>
  - \* neutre de Gly dans le complexe Gly-Na<sup>+</sup>
 en accord avec les calculs
- Les ions formés par la méthode MALDI sont les isomères les plus bas en énergie

## Bibliographie

- [1] T. Marino, N. Russo, M. Toscano, J. Phys. Chem. B 2003, 107, 2588.
- [2] S. Hoyau, G. Ohanessian, Chem. Eur. J. 1998, 4, 1561.
- [3] J. Lemaire, P. Boissel, M. Heninger, G. Mauclair, G. Bellec, H. Mestdagh, A. Simon, S. LeCaër, J. M. Ortega, F. Glotin, P. Maitre, Phys. Rev. Lett. 2002, 89, 273002-1