

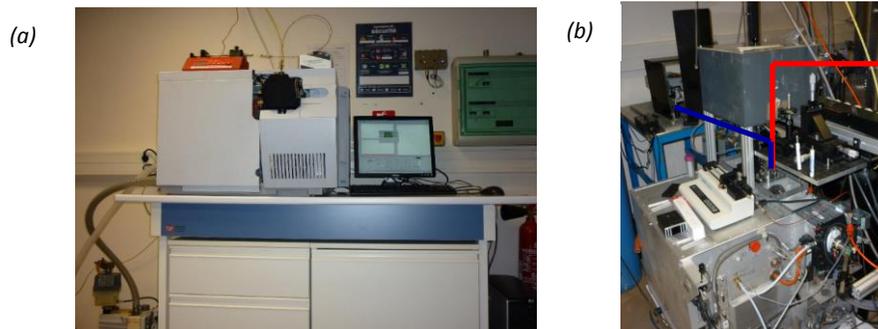
Interactions lumière - matière pour l'analyse de la structure, la réactivité et les propriétés des molécules et des nanomatériaux / partie spectrométrie de masse

Ce projet a permis de financer un spectromètre de masse type piège à ions (piège de Paul) pour la caractérisation de la structure de petites molécules d'intérêt biologique par couplage de la spectrométrie de masse tandem et spectroscopie IR.

Formation concernée : Master international Serp-Chem, M1 de Chimie voie FJC et Magistère de Physicochimie Moléculaire, Université Paris Sud

Ce projet n'a finalement financé que la partie spectrométrie de masse du projet « Interactions lumière – matière pour l'analyse de la structure, la réactivité et les propriétés des molécules et des nanomatériaux » portée par Debora Scuderi.

La spectrométrie de masse est reconnue comme une technique analytique de pointe. Cette technique a connu des développements technologiques importants ces dernières années, notamment en ce qui concerne l'efficacité du transfert en phase gazeuse d'échantillons peu volatils. La spectrométrie de masse tandem (MS^2) est particulièrement intéressante car elle permet d'isoler un composé chargé puis de le fragmenter par collision avec un gaz pour déterminer sa structure. Depuis quelques années, le Laboratoire de Chimie Physique (LCP) développe et exploite une plateforme expérimentale couplant la spectrométrie de masse tandem et la spectroscopie infrarouge (Plateforme SMAS : Spectrométrie de masse, Analyse et Spectroscopies).



*Figure : (a) Spectromètre de masse de type Piège de Paul acquis grâce au financement PALM/LCP/Département de Chimie.
(b) Modifications apportées au piège de Paul pour permettre l'accès de photons*

Les conditions de basse pression des pièges à ions sont idéales pour manipuler et isoler des espèces moléculaires éventuellement très réactives, et de sonder leur structure via une spectroscopie IR dite d'action : une impulsion laser infrarouge permet d'induire la fragmentation des ions suite à l'absorption résonante de plusieurs photons, et l'on parle de spectroscopie IRMPD (InfraRed Multiple Photon Dissociation). Pour pouvoir exploiter cette technique, il est néanmoins nécessaire de disposer d'un spectromètre de masse de type « trappe à ion » grâce auquel les ions peuvent être piégés pour un temps suffisamment long (environ 1s). C'est le cas du piège de Paul dont nous avons acquis un modèle d'occasion grâce à un cofinancement PALM (20 kE)/LCP(15 kE) /Département de chimie. Ce type d'instrument (Piège de Paul, Bruker Esquire 3000+) permet la spectrométrie de masse MS^n et est facilement modifiable en perçant l'électrode annulaire pour permettre l'accès de photons IR ou UV (Figure b). L'instrument est utilisé depuis la rentrée 2015 en enseignement pour les TP de spectrométrie de masse en M1 de chimie voie FJC et en Master international Serp-Chem (environ 50 étudiants au total).

Les Travaux pratiques de SM concernent l'étude de différents peptides.

Dans un premier TP, deux dipeptides Trp-Met et Tyr-Met et un pentapeptide (leucine-enkephaline) sont étudiés en mode positif. Les étudiants au cours du TP optimisent les différents paramètres pour la mise en phase gazeuse et l'ionisation des échantillons ainsi que la transmission et le piégeage des ions étudiés. Au cours du TP les étudiants peuvent mettre à profit leurs connaissances théoriques acquises sur les sources à ions, les analyseurs de masse et les méthodes d'activations des ions en trappe à ions. Une caractérisation structurale est effectuée par spectrométrie de masse tandem.

Dans un second TP, deux dipeptides de séquence inversée, Val-Met et Met-Val, sont donnés aux étudiants sous forme d'échantillons inconnus. Les étudiants, à partir de la connaissance de la nature des acides aminés contenus dans les peptides et grâce à la spectrométrie de masse tandem sont capables d'attribuer à chaque composé son spectre de fragmentation MS^2 et donc identifier les solutions inconnues.

Plusieurs formes d'activations des ions sont illustrées. Les peptides sont fragmentés par collision avec un gaz inerte (CID : collisional induced dissociation) à plusieurs énergies. L'absorption de lumière IR (spectroscopie IRMPD) est sondée également en fragmentant les peptides avec un laser à CO_2 à $10,6 \mu m$ et/ou un laser OPO/OPA ($2500-4000 \text{ cm}^{-1}$). Dans les deux activations, un spectre de fragmentation du peptide sélectionné en masse est enregistré.

Environ 16 étudiants du Master international Serp-Chem (M1 serp-Chem : Chim 484 : Experimental method), 25 étudiants du M1 de chimie voie FJC (CI411 Méthodes physico-chimiques d'analyse) et 6 étudiants du M2 de Chimie Physique (UE 3 au choix : Grands instruments et plateformes expérimentales) sont concernés par les travaux pratiques de SM et des visites (M2, environ 3 h) exploitent cet appareil.

Références ou liens éventuels :

- D. Scuderi, M. T. Ignasiak, X. Serfaty, P. de Oliveira and C. Houée Levin "Tandem mass spectrometry and infrared spectroscopy as a help to identify peptide oxidized residues" *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, 17, 25998-26007.
- D. Scuderi, V. Lepere, G. Piani, A. Bouchet and A. Zehnacker-Rentien "Structural Characterization of the UV-Induced Fragmentation Products in an ion Ion Trap by Infra-Red Multiple Photon Dissociation spectroscopy" *Journal of Physical Chemistry Letters*, **2014**, 5, 56-61.

Résultats obtenus dans le cadre du TP-ILM financé par le thème Formation-Diffusion du LabEx PALM et porté par **Marie Erard**.