



A. Le Padellec

Irradiation de biomolécules:

Aspect expérimental 1^{ère} partie

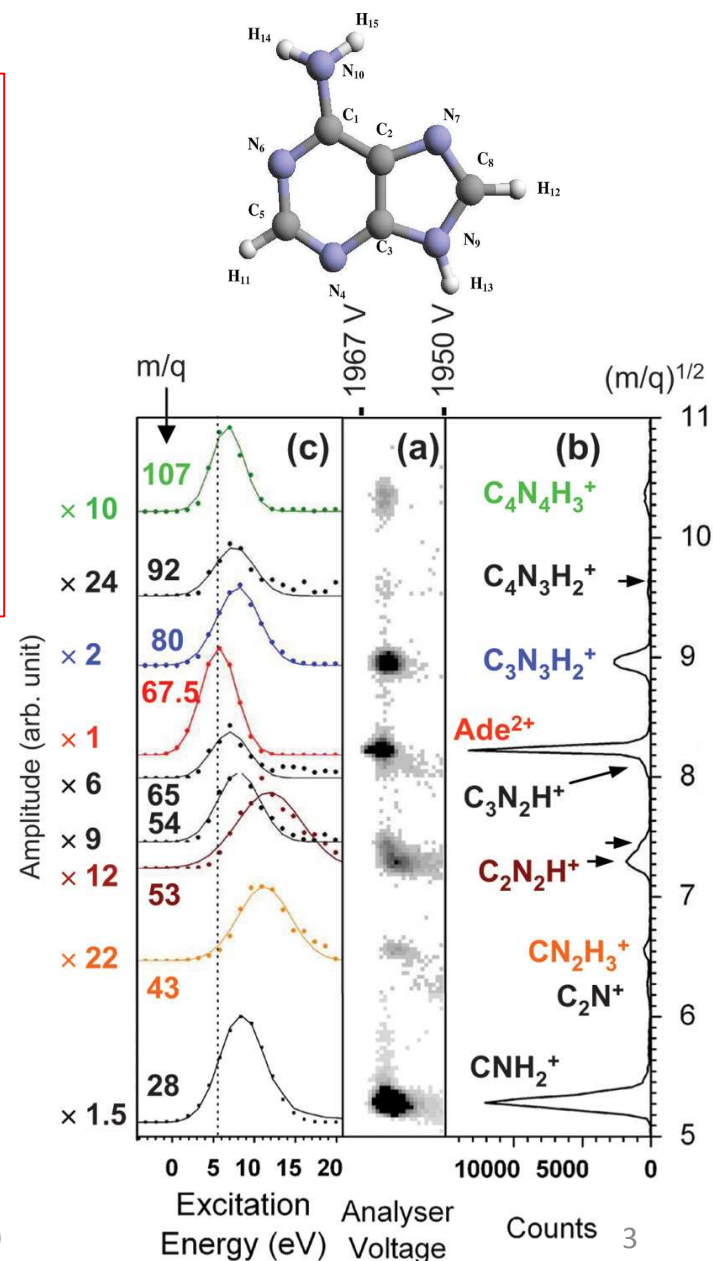
Interactions d'ions simplement (ou multi-) chargés avec des biomolécules

Fragmentation de l'adénine sous contrôle d'énergie Brédy *et al* THE JOURNAL OF

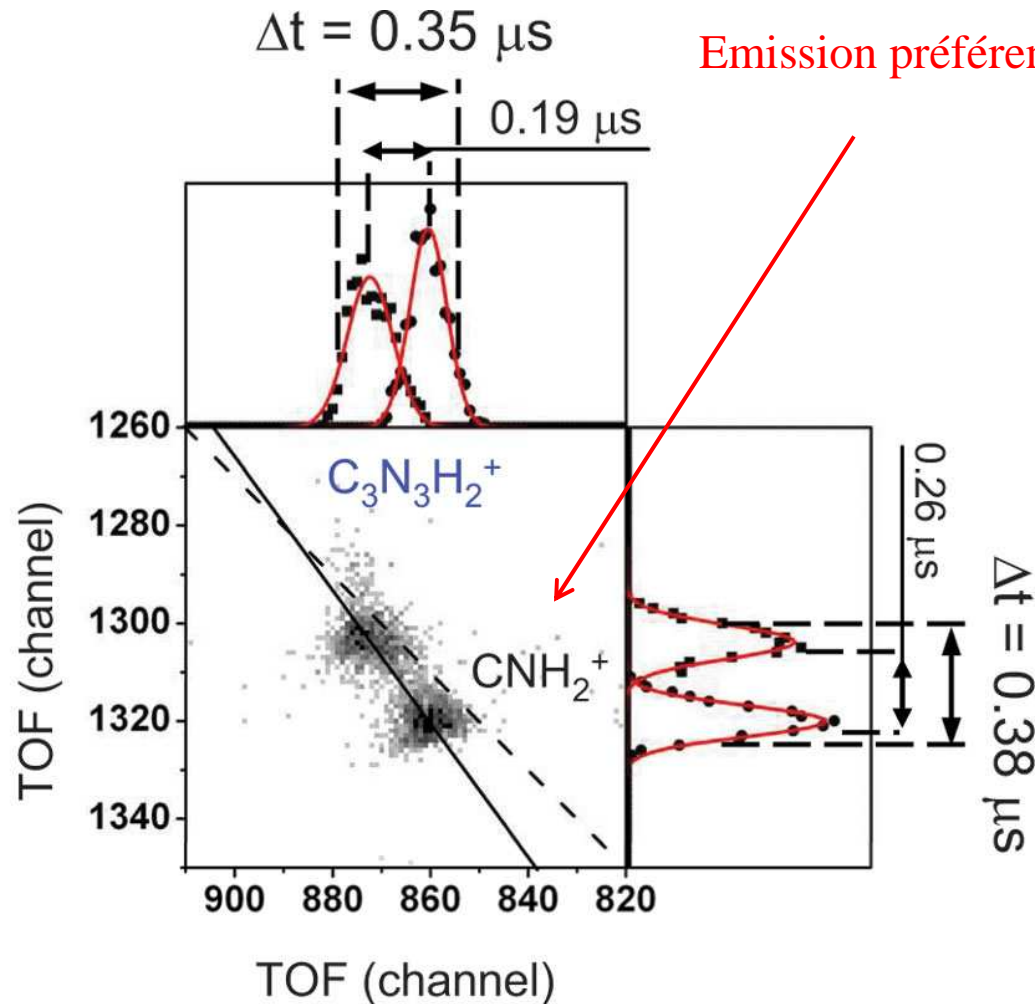
CHEMICAL PHYSICS 130, 114305 (2009)

La méthode CIDEC combine deux techniques bien maîtrisées, la spectroscopie à double transfert de charges ainsi que la spectrométrie de masse \Rightarrow la fragmentation du dication d'adénine est étudiée en fonction de l'énergie d'excitation de la molécule. La méthode est basée sur la mesure de la perte d'énergie cinétique de l'anion projectile Cl^- diffusé et qui est formé par double transfert d'électrons lors de l'interaction avec la molécule.

En (a), le spectre de masse en fonction de la tension de l'analyseur, aboutissant à la **carte de l'énergie interne des molécules parentes ade^{2+}** . (b) montre le spectre de masse intégré selon la tension de l'analyseur. (c) représente la **distribution de la population des ions parents ade^{2+} en fonction de l'énergie d'excitation** pour chaque pic du spectre en masse, et obtenue par projection sur l'axe horizontal de (a).



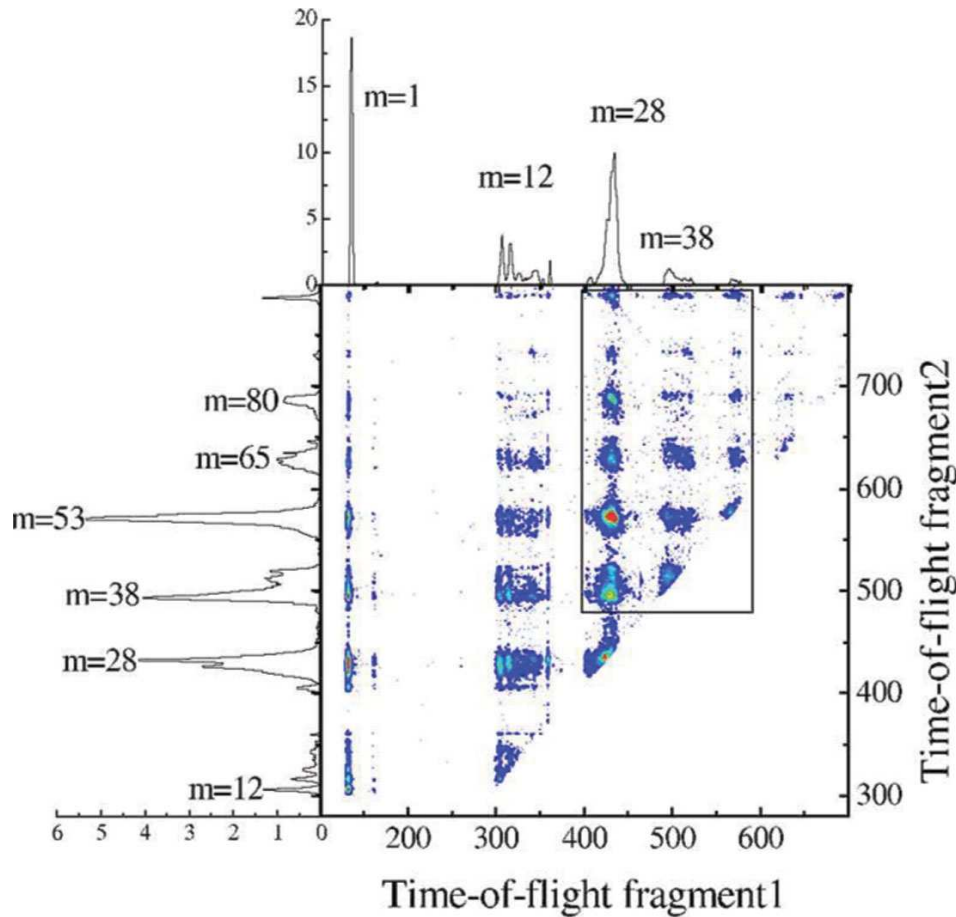
⇒ l'analyse du spectre de masse de corrélation et la mesure du KER donnent des informations sur le mode de fragmentation de la molécule



Îlot de corrélation correspondant aux fragments $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_2^+$ ($m/q = 80$) et CNH_2^+ ($m/q = 28$) avec projection en x sur le panneau supérieur et en y sur le panneau de droite. La ligne pointillée correspond à une pente de 1 selon une fragmentation à deux corps. La ligne pleine correspond à la pente -1,36003, ce qui semble indiquer un processus en deux étapes: émission de CNH_2^+ suivie par l'évaporation de HCN.

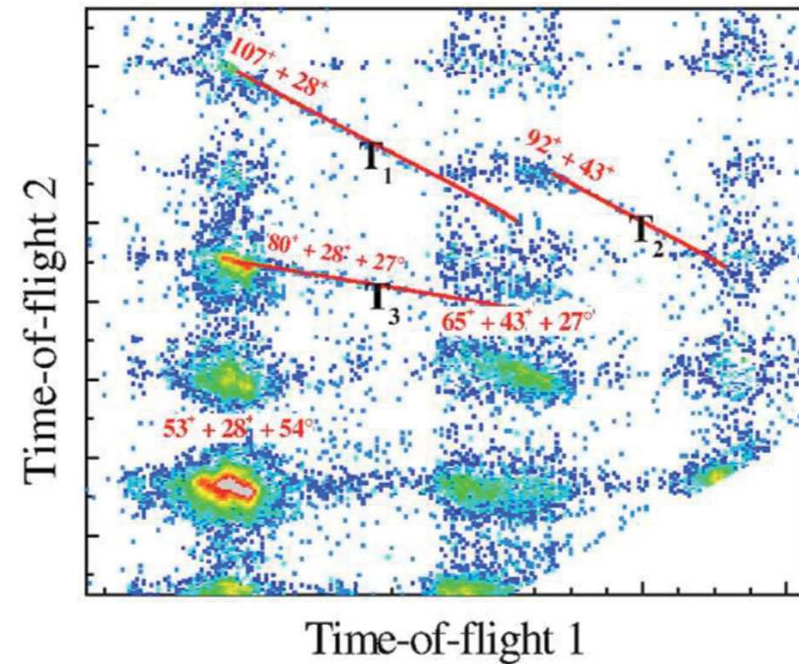
Δt : différence de temps d'arrivée entre les fragments émis vers l'avant et vers l'arrière pour la mesure du KER.

Energétique et métastabilité du dication d'adénine observées dans les interactions proton - adénine Moretto-Capelle *et al* THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 127, 234311 2007



(a)

(a) Spectre complet de corrélation à deux ions par temps de vol.



(b)

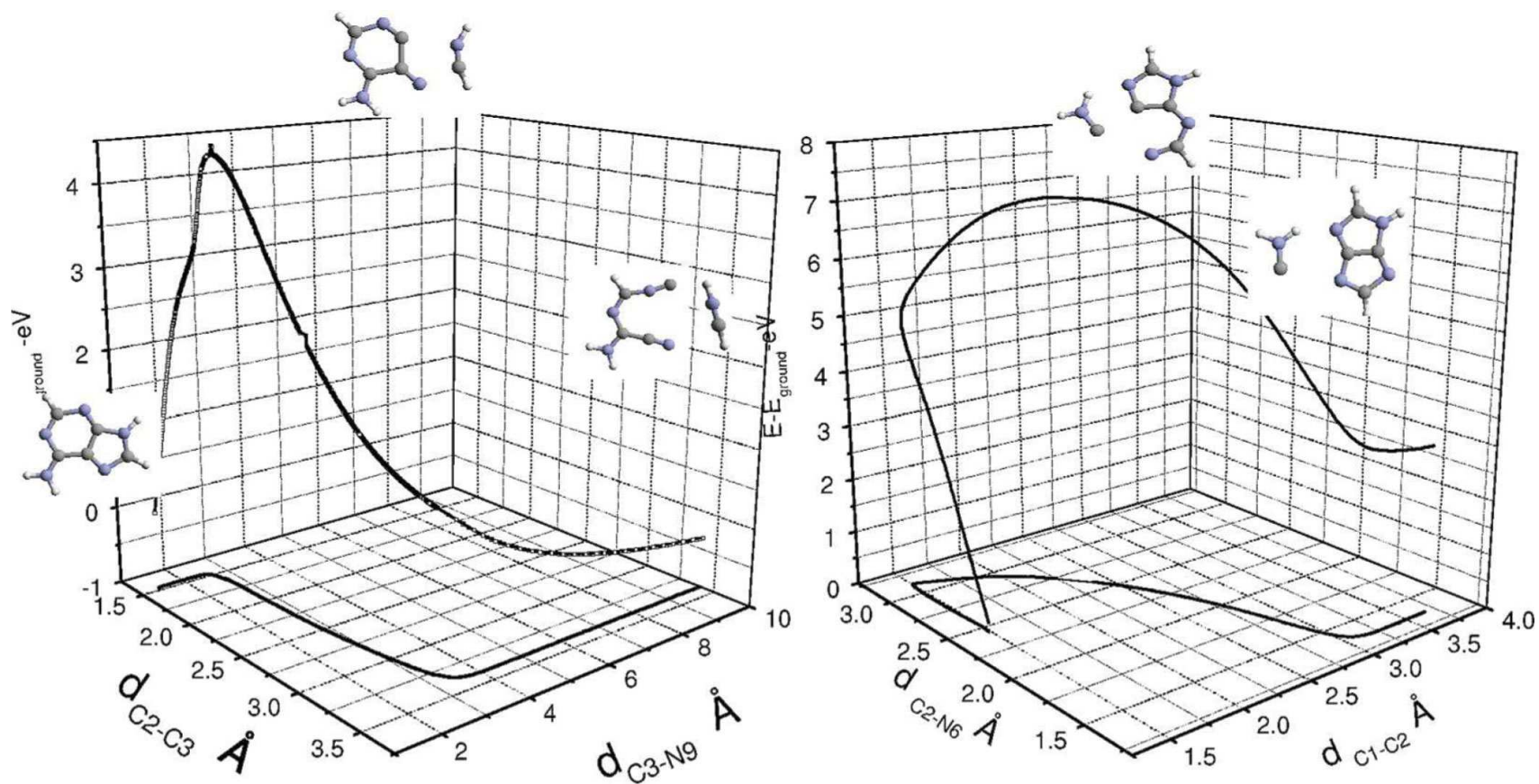
(b) Zoom de la région d'intérêt

⇒ les **valeurs des KER** ont été mesurées pour plusieurs canaux. En combinant ces résultats avec les calculs du code GAMESS, des **énergies d'activation** ont été déduites pour la fragmentation à trois corps, dans la gamme **5 - 6,5 eV** par rapport à l'état fondamental du dication d'adénine

⇒ observation d'états à 'longues' durées de vie, **métastabilité** dans la gamme 100-200 ns

⇒ dans le cas spécifique de la fragmentation à deux corps impliquant la masse 28, les **états de transition ainsi que les barrières de fission** pour les deux voies concurrentes ont pu être identifiés, avec émission préférentielle de l'ion H-C-N-H + plutôt que C-N-H₂⁺.

⇒ estimation de la température interne de la molécule d'adénine à partir des données de durées de vie via la théorie de l'état de transition

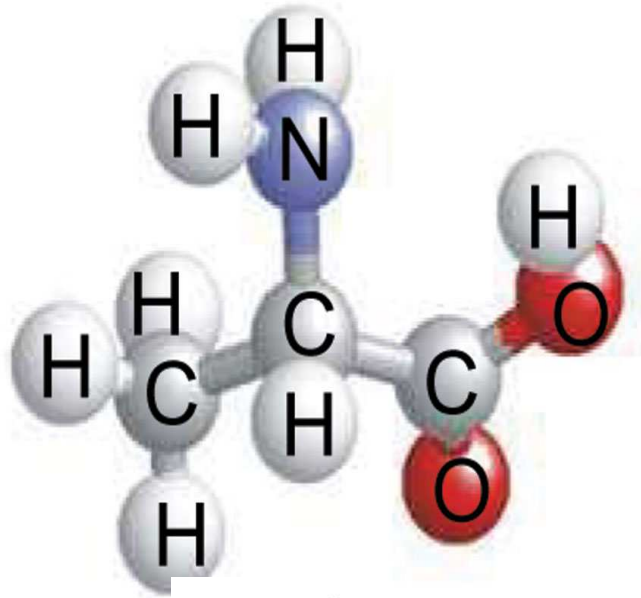


Energie par rapport à l'état fondamental.

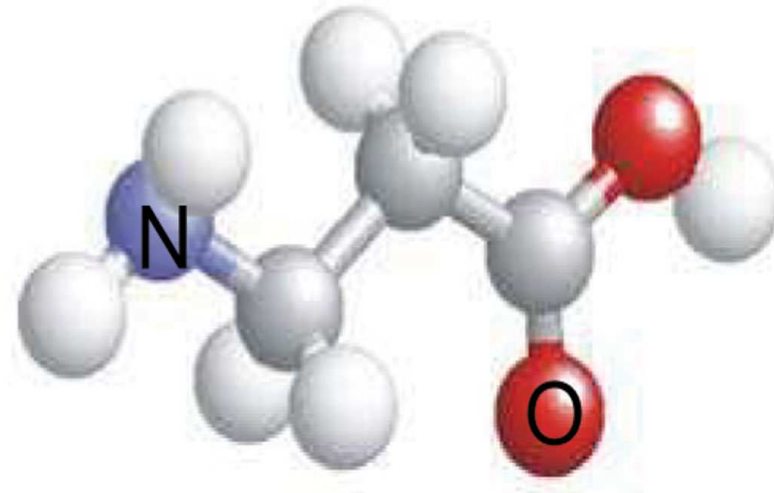
Géométries de l'état initial, de transition, et des produits présentées pour l'émission du (a) fragment H-C-N-H et (b) fragment C-N-H₂

Effets isomériques dans la fragmentation induite des ions de α - et β -alanine

Sobocinski *et al* Journal of Physics: Conference Series **101** (2008) 012006



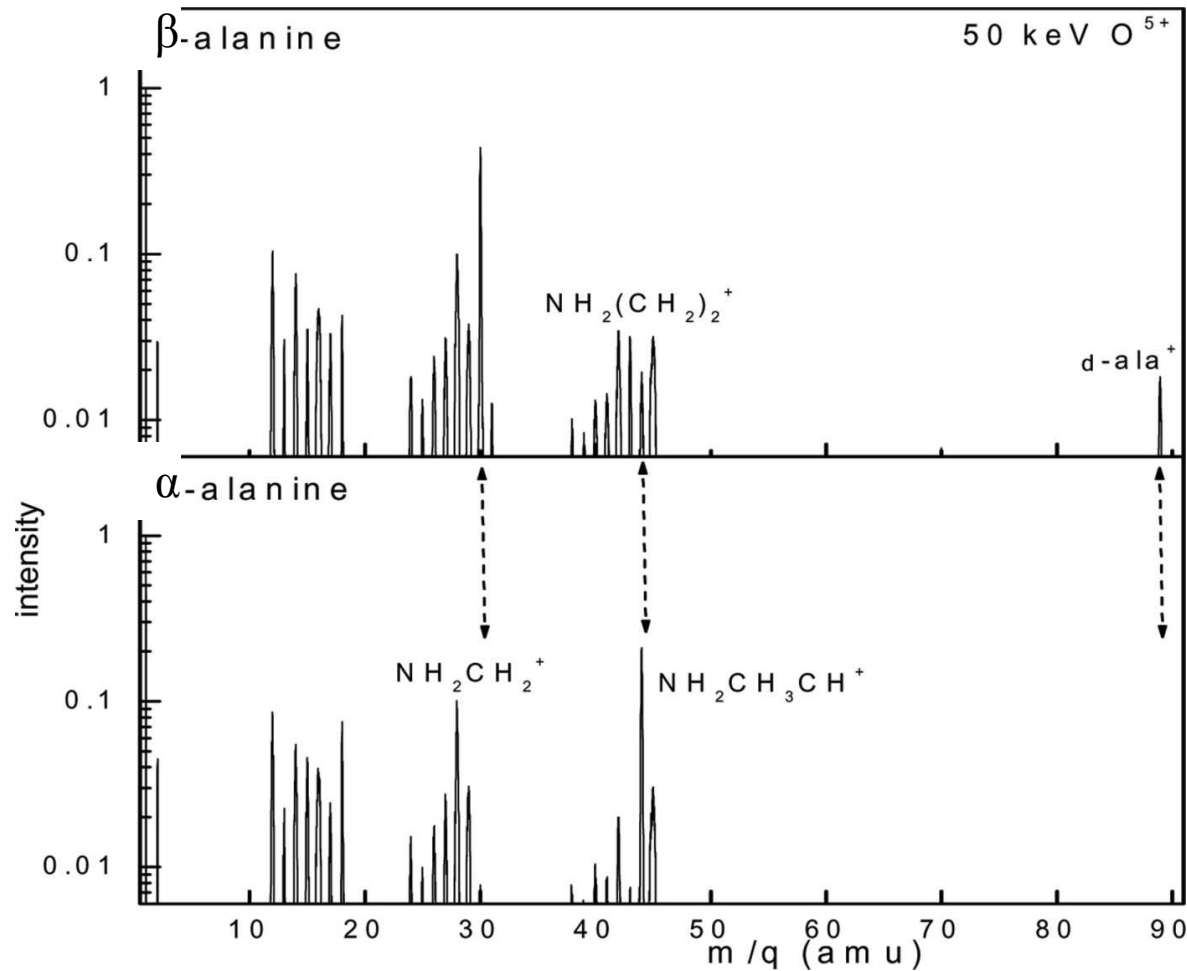
α alanine



β alanine

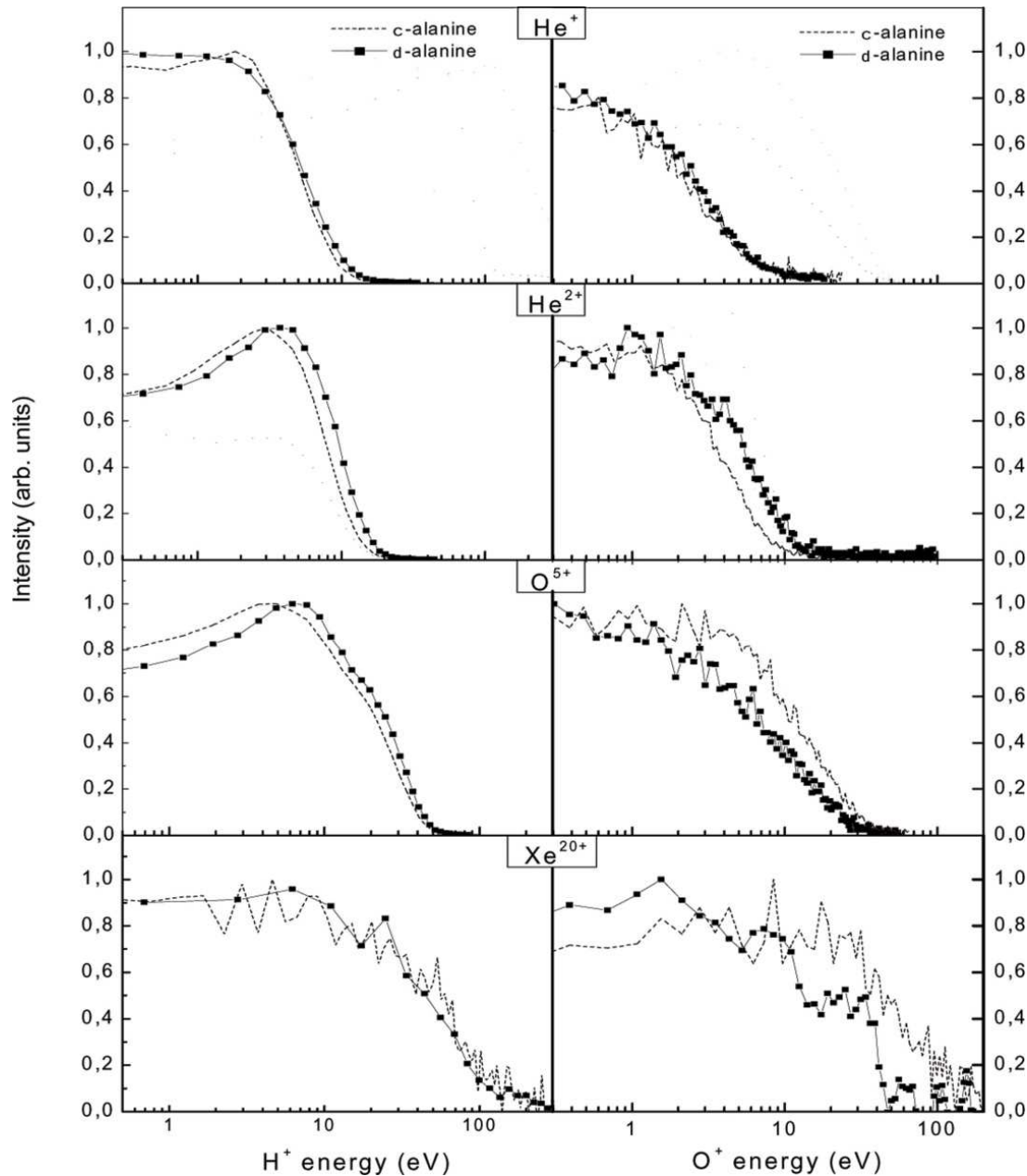
Géométries des α -et β -alanine : deux isomères disponibles dans le commerce !

Etude de la dissociation ionique induite de l'alanine α - et β - par le biais de la spectrométrie de masse versus l'état de charge du projectile de 1 à 20



Les spectres de masse de la β -alanine (en haut) et α -alanine (en bas) mesurés après impact d'ions O⁵⁺ de 50 keV. Les flèches en pointillés situées à $m/q = 30, 44$ et 89 uma indiquent les différences les plus prononcées

→ forte dépendance géométrique du processus de fragmentation: les spectres de masse présentent des pics d'intensité significativement différente pour $m/q = 30$ et 44 uma.

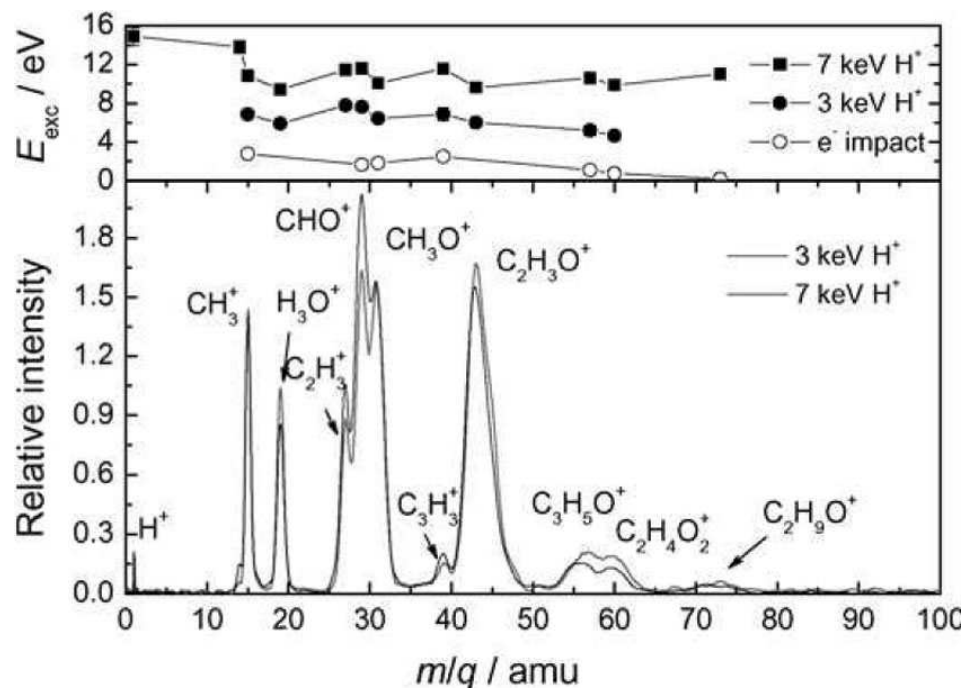


Distribution en énergie des fragments (gauche: fragments H⁺, droite: fragments O⁺) après irradiation des α - et β -alanine par He⁺, He²⁺, O⁵⁺ et Xe²⁰⁺.

→ l'énergie d'un fragment donné ne dépend pas seulement du canal de fragmentation, mais aussi de la géométrie de l'isomère considéré
 → des caractéristiques communes.
 En particulier, les énergies de O⁺ et de H⁺ dépassent largement les 30 eV, ce qui indique que la fragmentation des acides aminés génère des ions secondaires qui peuvent, à leur tour, provoquer de graves dommages biologiques.

Détermination précise de la 2-deoxy-D-ribose énergies internes après keV collisions proton

Alvarado *et al* ChemPhysChem 2008, 9, 1254 – 1258

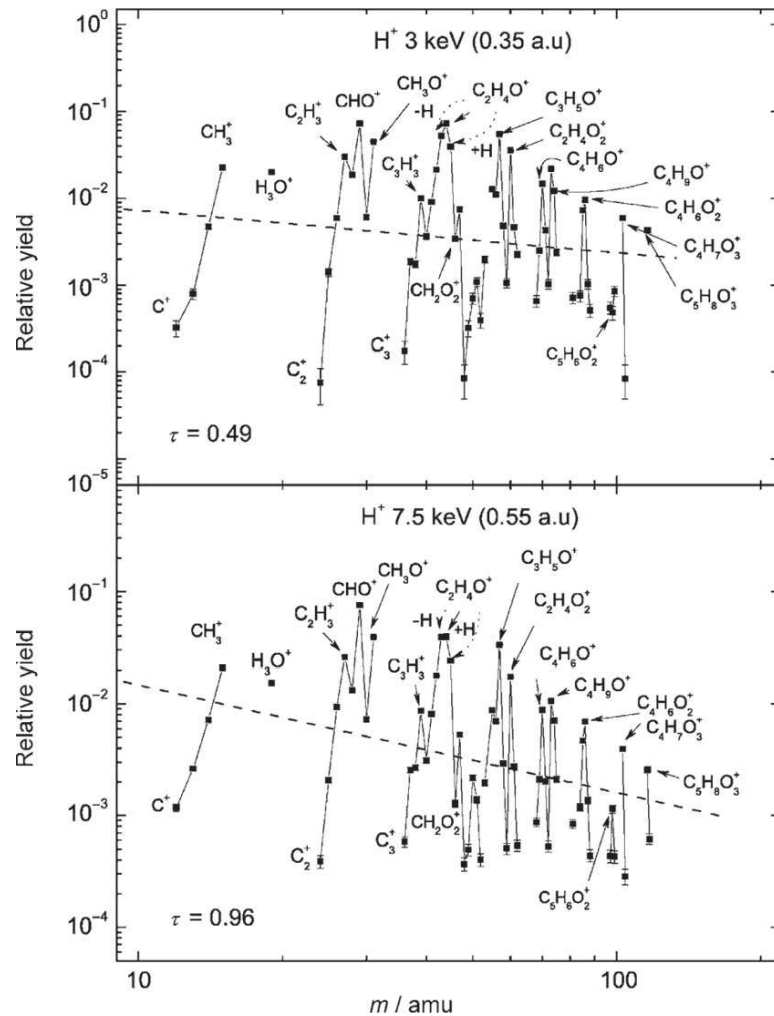


En bas: spectres de masse des fragments ioniques résultants de collisions de protons entre 3 à 7 keV avec le 2-désoxy-D-ribose.

En haut: Energie d'excitation E_{exc} la plus probable associés aux fragments dominants pour différentes énergies d'impact de protons (entre 3 keV et 7 keV) et énergie d'excitation dans le cas de l'ionisation par impact électronique.

Deux conclusions:

- 1) Le spectre de masse n'est que faiblement dépendant de l'énergie cinétique des protons dans la gamme d'énergie considérée.
- 2) L'énergie d'excitation la plus probable ne dépend que faiblement de la masse des fragments, mais dépend fortement de l'énergie du projectile. En moyenne, de 6,5 eV à 11 eV sont déposés, respectivement par des protons de 3 et 7 keV.

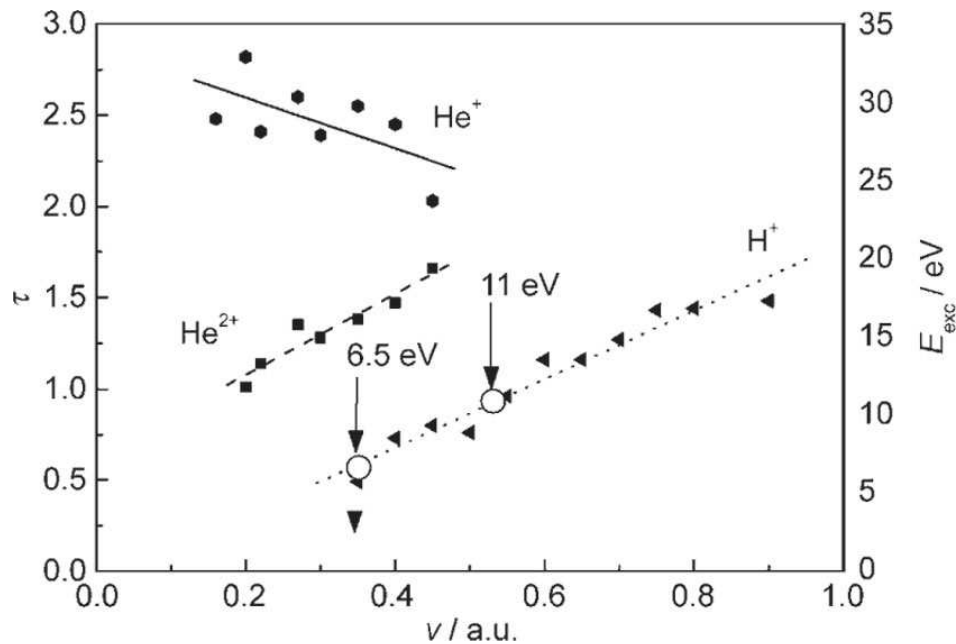


Pics intégrés des spectres de masse des fragments issus de collisions entre protons de 3 et 7,5 keV ($v = 0,35$ ua et $v = 0,55$ ua) et 2-deoxy-dribose.

⇒ indices claires de **fragmentation statistique** dans laquelle l'énergie d'excitation déposée est redistribuée vers les degrés de liberté de vibration avant que le complexe moléculaire excité ne se fragmente. Les distributions de fragments ioniques suivent une loi de puissance $N(M) \approx M^{-\tau}$, avec n le nombre de fragments détectés, M la masse des fragments et τ l'exposant caractéristique.

⇒ les écarts par rapport au fit sont dus à des stabilités, énergies d'apparition et potentiels d'ionisation différents des différents fragments cationiques.

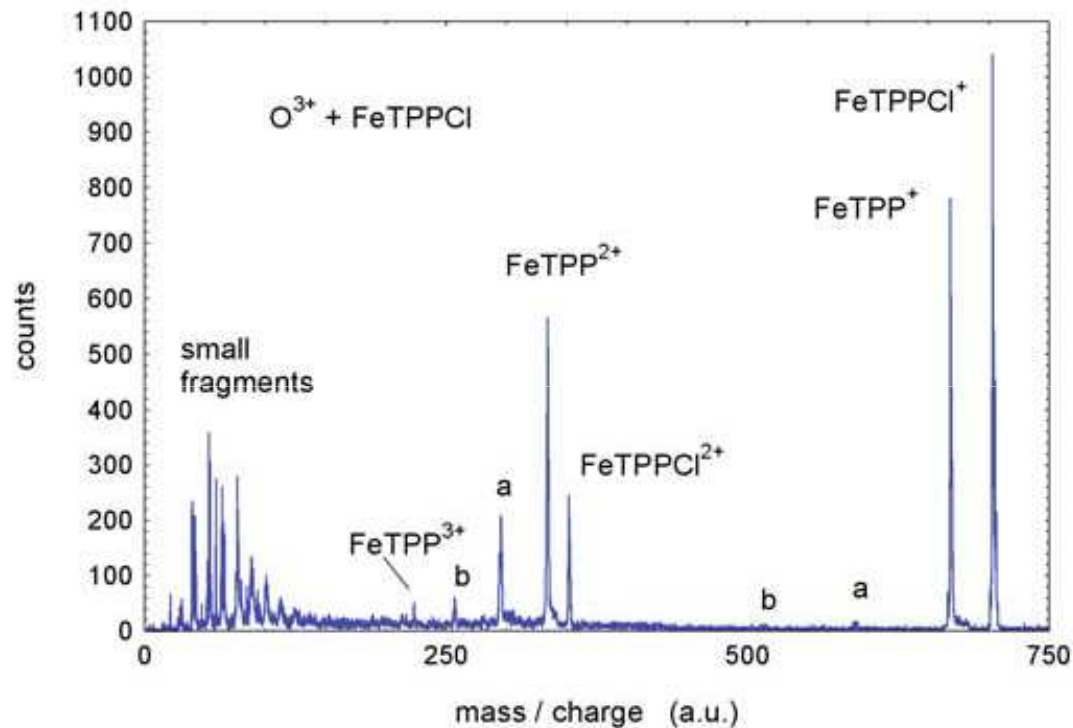
⇒ de telles lois de puissance pour la fragmentation, avec **exposants caractéristiques** autour de $\tau = 2$ se retrouvent à différentes échelles physiques, i.e. de la fragmentation nucléaire à celle de cluster: signatures de la fragmentation statistique



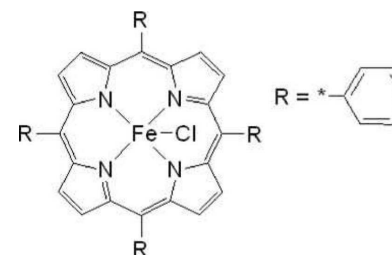
\Rightarrow pour les projectiles protoniques, la dépendance du paramètre caractéristique τ est presque linéaire avec la vitesse de collision, ainsi qu'avec l'énergie d'excitation E_{exc} .
 \Rightarrow relation étroite entre ces deux paramètres

Valeur du paramètre caractéristique τ pour les spectres de désoxyribose après collisions avec différents ions projectiles à des vitesses différentes v

Ionisation et fragmentation induites par des ions multichargés basse vitesse du tétraphényle fer(III) porphyrine chloré Bernigaud *et al* Eur. Phys. J. D 51, 125–130 (2009)



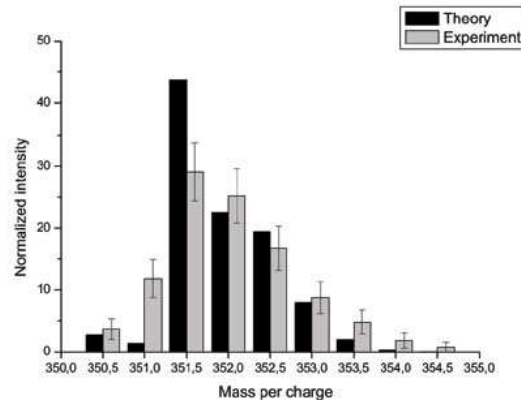
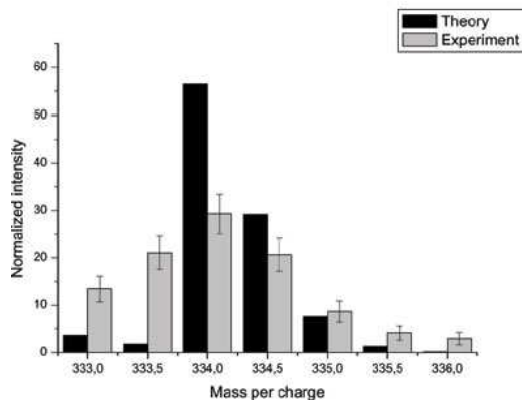
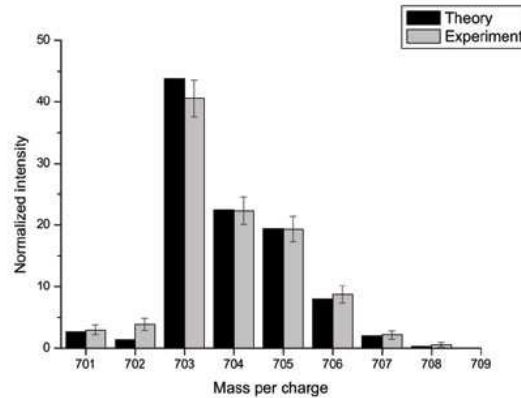
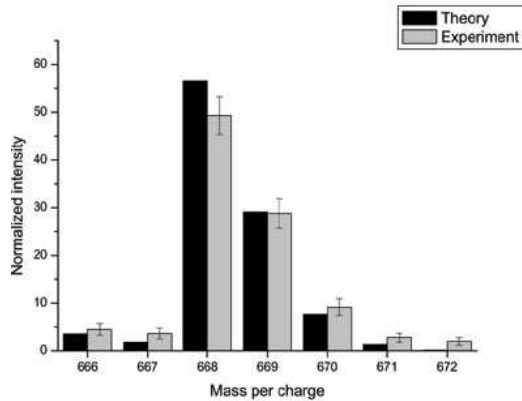
Structure moléculaire du FeTPPCl
($C_{44}H_{28}ClFeN_4$)



⇒ processus ionisant beaucoup moins violent qu'avec des électrons lents (70 eV)

⇒ la perte du Cl neutre constitue le canal dominant de fragmentation

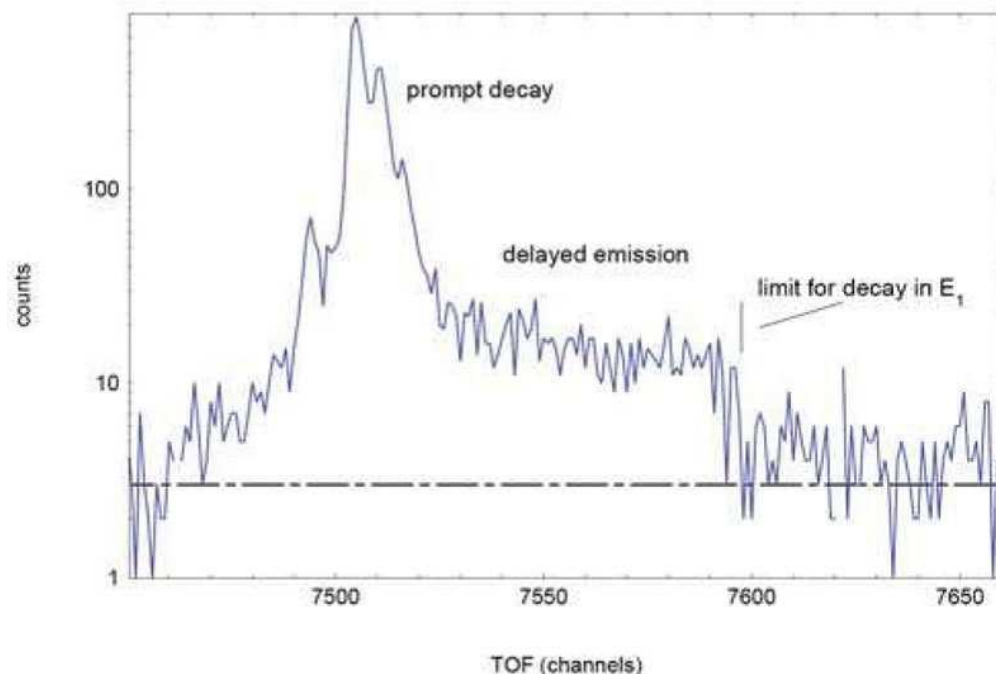
Spectre typique de fragmentation obtenu dans des collisions d'ions O^{3+} à 30 keV avec des molécules de FeTPPCl. Les pics, caractérisés par a et b correspondent respectivement à la perte d'un et deux groupes phényle, en plus de l'atome de Cl.



Contributions isotopiques pour les ions simplement chargés (haut: FeTPPCl⁺ droite et FeTPP⁺ gauche) et doublement chargés (bas). Comparaison des résultats expérimentaux avec des distributions obtenues en en prenant en compte les contributions isotopiques aux différents pics. Collision: O³⁺ + FeTPPCl à 30 keV.

- ⇒ ions simplement chargés: accord global expérience / théorie. Dans les spectres expérimentaux, l'intensité du plus gros pic est légèrement réduite en faveur des masses 701/702 et 666/667: un ou deux atomes d'hydrogène sont émis après ionisation simple avec une faible probabilité.
- ⇒ ions doublement chargés: la perte d'hydrogène devient plus importante.

... processus rapide et processus retardé



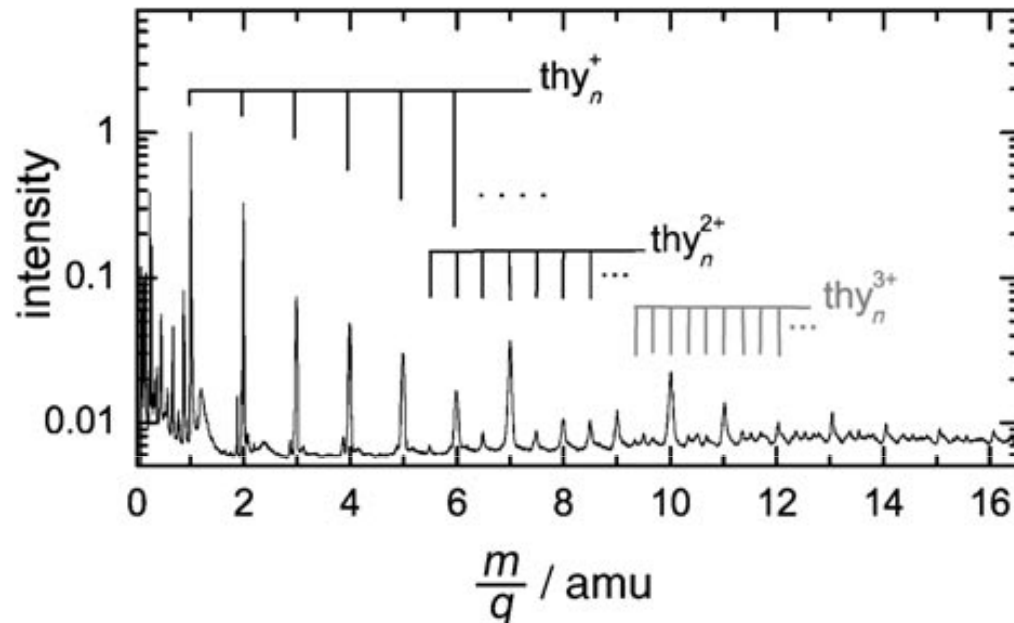
Forme zoomée du pic FeTPP+ créé par fragmentation rapide (<ns) et fragmentation retardée (<10 ms) avec émission d'un Cl de la molécule cible FeTPP₂Cl.

⇒ une **queue asymétrique** vers les longs temps de dérive: contributions dues à la fragmentation retardée qui se produit dans la région d'extraction du temps-de-vol de type Wiley-McLaren.

⇒ une fraction relative de 10 % des Cl 'retardés' a pu être calculée à partir de la queue du pic, ainsi qu'une durée de vie caractéristique d'environ 8 μ s + (non présenté ici) émission de charges négatives, soit sous forme d'électrons retardés soit sous forme d'anions, qui augmentent la charge positive initiale du système ionisé.

Dégâts sur des biomolécules dus à l'irradiation par des ions: des nucléobases isolées à leurs agrégats

Schlathçlter *et al* Chem. Phys. Chem 2006, 7, 2339 – 2345



Spectre de masse issu de collisions entre clusters neutres de thymine et des O⁵⁺ de 50 keV. Les masses sont indiquées en multiples de la masse de la thymine. Les séries de pics dues aux agrégats simplement, doublement, et triplement chargés et sont indiqués.

- ⇒ des **voies spécifiques de fragmentation** supplémentaire sont observées dans le cas des agrégats: les plus importantes concernent la perte de O et de H.
- ⇒ cette fragmentation est comparée aux données existantes sur la thymine en phase condensée et un bon accord est trouvé.
- ⇒ ces canaux sont vraisemblablement dus à la liaison hydrogène -entre O et H- dans la thymine, les agrégats favorisant apparemment les géométries planaires par rapport aux empilements.

Spectroscopie d'électrons dans les collisions entre proton et base d'uracile non-hydratée en phase gazeuse

Moretto-Capelle *et al* PHYSICAL REVIEW A 74, 062705 2006

→ Mesures des sections efficaces doublement différentielles (DDCS) pour l'émission d'électrons secondaires dans les collisions proton-uracile sec, à un angle fixe de 35°

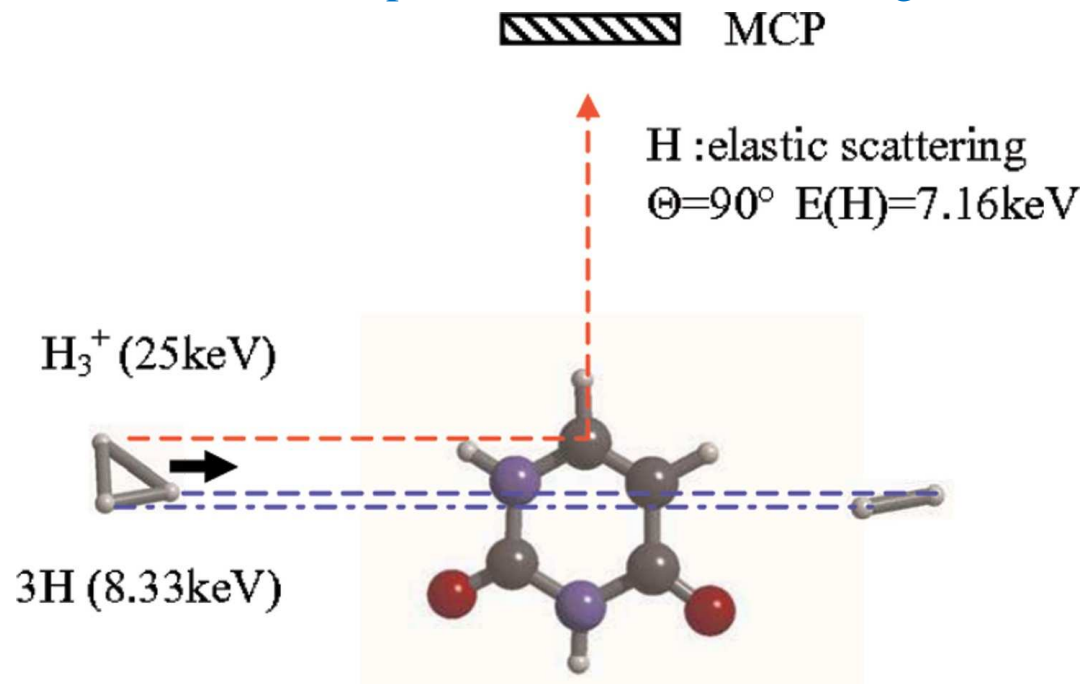
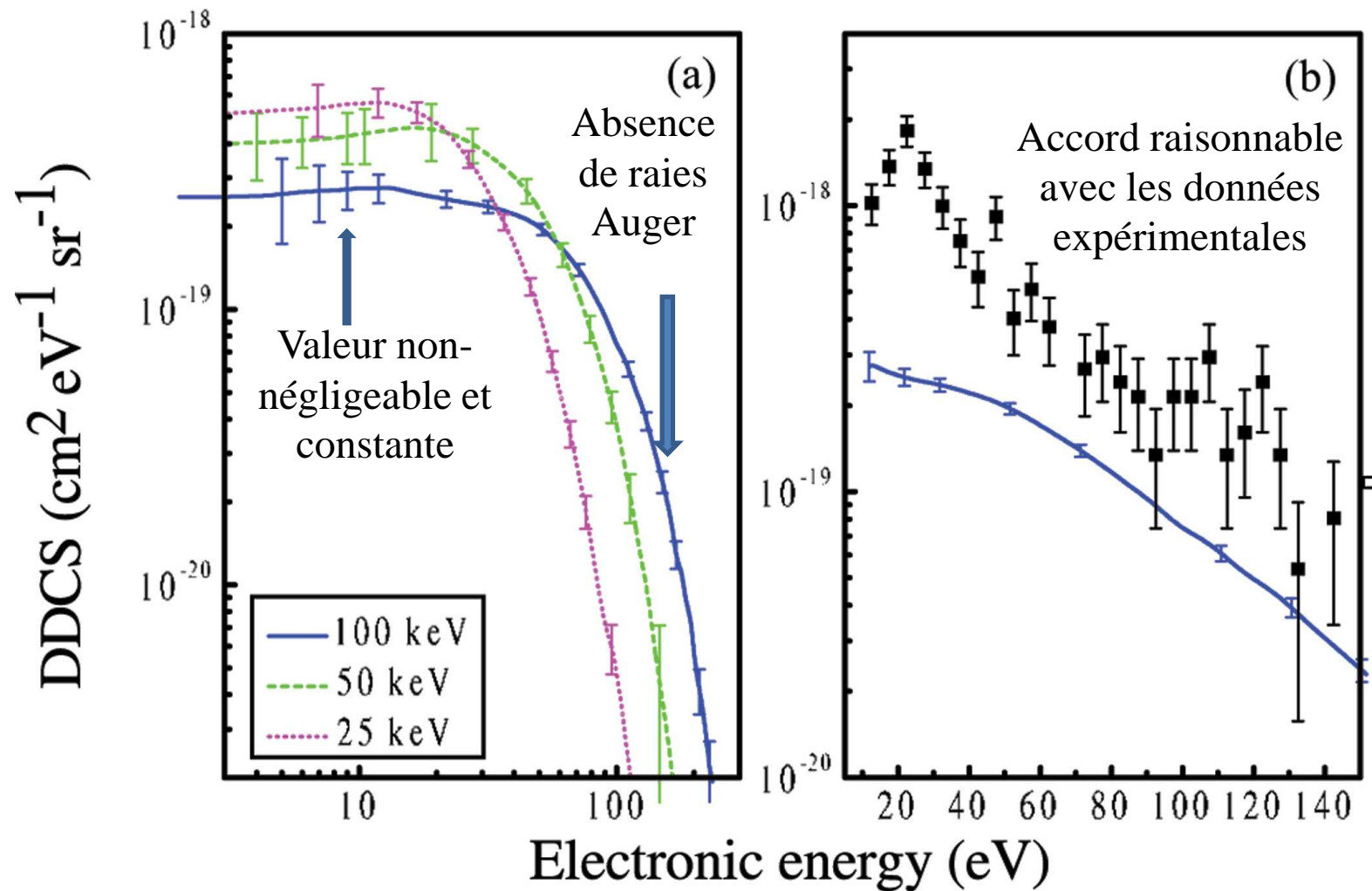


Schéma de la procédure de normalisation. Diffusion élastique, à angle droit, dans des collisions H_3^+ (25 keV) + uracile. Les particules diffusées sont identifiées par spectrométrie en temps-de-vol et détectées par galettes microcanaux.



- (a) Gauche: DDCS en fonction de l'énergie des électrons. Trois ensembles de données sont présentées pour les énergies des protons incidents de 100, 50 et 25 keV, en lignes continues, hachées et pointillées.
- (b) Droite: comparaison entre un calcul CTMC -carrés- et les données expérimentales -en ligne continue.-

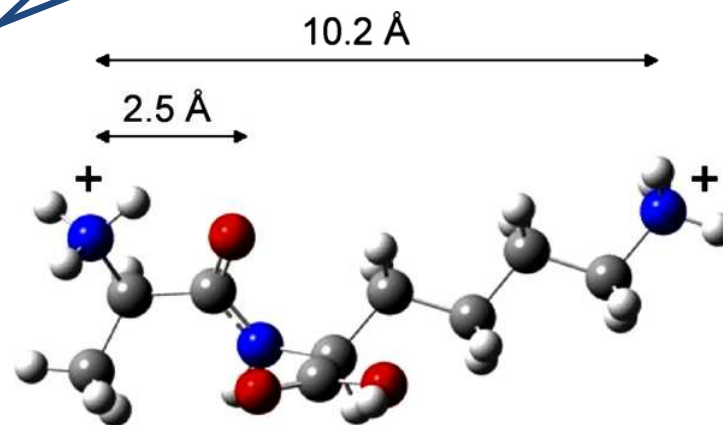
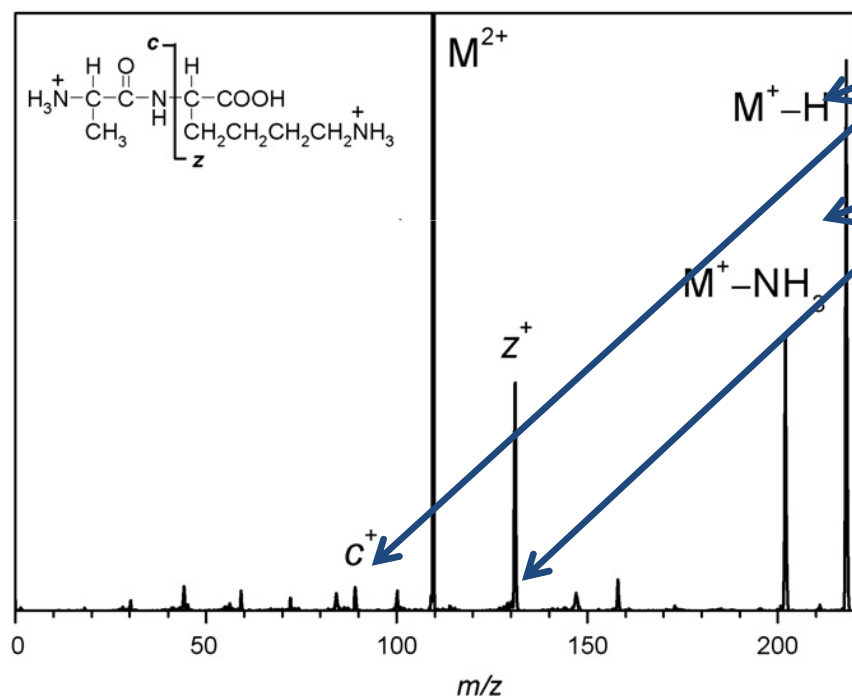
Interactions Biomolécules - atomes

Dissociation des dications dipeptide AK induite par capture d'électrons: influence de la vitesse des ions, de la complexation par l'ether couronne et de la nature du gaz de collision

Bernigaud *et al* International Journal of Mass Spectrometry 276 (2008) 77–81

→ ce travail porte sur le transfert d'électrons par collision entre dications dipeptide et un gaz rare

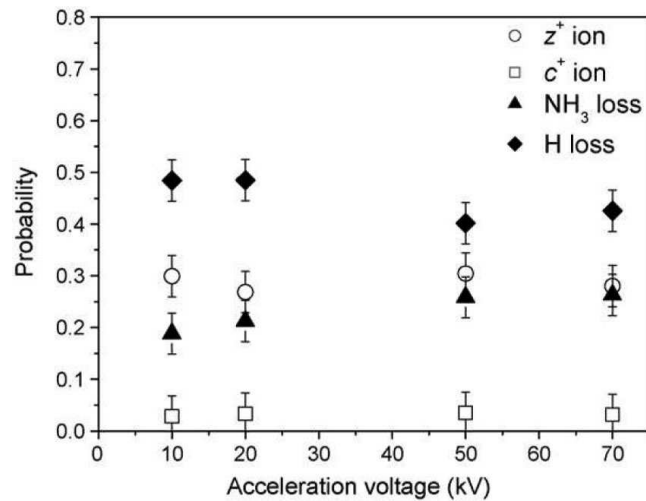
⇒ la capture d'électrons conduit à trois canaux dominants, la perte de H, la perte de NH₃ et la rupture de la liaison N-C pour donner des ions fragments c⁺ ou z⁺.



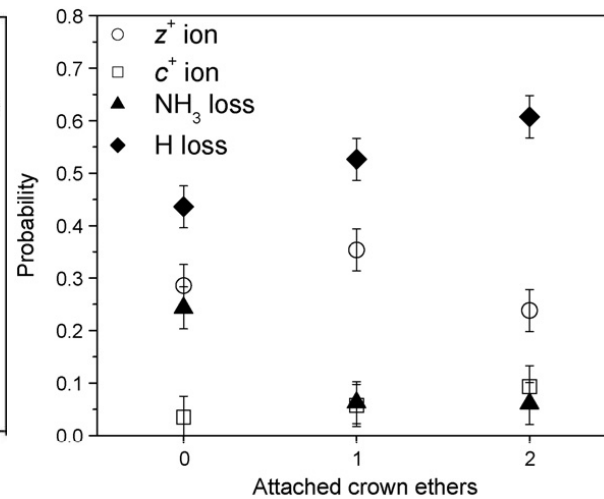
Spectre ECID de $M2^+ = [AK + 2H]2^+$ obtenu après la capture d'électrons à partir de Na

Structure possible de $[AK + 2H] 2^+$ obtenue au niveau B3LYP/6-31G+(d) de la théorie.

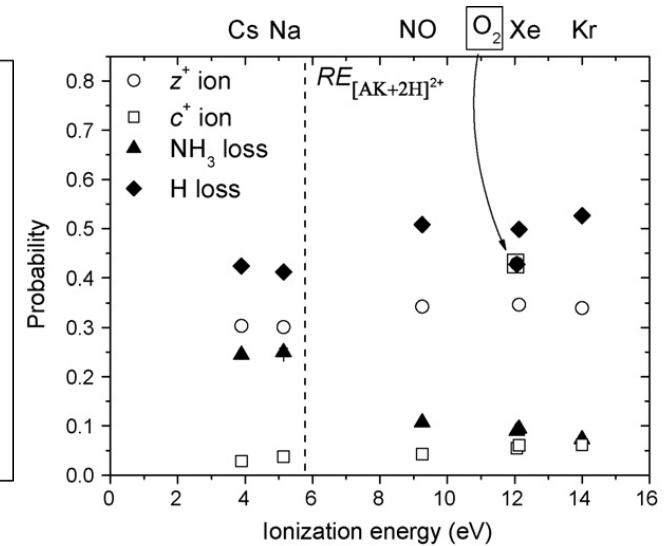
L'importance relative de ces canaux a été étudiée en fonction de la vitesse de l'ion, du degré de complexation avec l'éther couronne, et de la nature du gaz de collision.



Probabilité de formation des différentes espèces ioniques ECID $[AK+2H]^{2+}$ après capture d'électrons sur Na en fonction de la tension d'accélération.



Probabilité de formation des différentes espèces ioniques ECID après capture d'électrons sur Na en fonction du nombre d'éthers couronnes joint à $[AK + 2H]^{2+}$.



Probabilité de formation des différentes espèces ioniques ECID après capture d'électrons sur Na en fonction de l'énergie d'ionisation des gaz cible.

⇒ Les pertes de H et de NH_3 sont en concurrence tandis que la probabilité de rupture de la liaison N-C est plus ou moins constante.

CONCLUSION

- ⇒ Interactions biomolécules avec des ions et des atomes
- ⇒ En phase gazeuse ou en complexation avec l'éther couronne
- ⇒ Différents types de cibles: nucleobases et petits systèmes, plus grosses molécules, agrégats / effet de l'isomérisation
- ⇒ Différents processus: fragmentation (rapide et/ou différé), ionisation (spectroscopie d'électrons / DDCS)
- ⇒ Différents paramètres: énergie d'excitation de la cible, spectres de corrélation, KER, énergies d'activation, barrières de fission, états de transition