

---

# Structure électronique et environnement local des peptides radicaux cations

Vanessa Riffet<sup>\*1</sup>, Emilie Cauët<sup>2</sup>, Denis Jacquemin<sup>3,4</sup>, and Gilles Frison<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie Moléculaire (LCM) – Ecole Polytechnique de Palaiseau, CNRS : UMR9168 – 91128 Palaiseau Cedex, France

<sup>2</sup>Service de Chimie quantique et Photophysique – Université Libre de Bruxelles, CP160/09, 50 av. F.D. Roosevelt, 1050 Bruxelles, Belgique

<sup>3</sup>Laboratoire CEISAM – Université de Nantes, CNRS : UMR6230 – 2 rue de la Houssinière BP 92208, 44322 Nantes cedex 3, France

<sup>4</sup>Institut Universitaire de France – Institut universitaire de France – 103 bd Saint-Michel, F-75005 Paris Cedex 05, France

## Résumé

La Dissociation par Capture d'Electron (ECD) est une technique de fragmentation utilisée en spectrométrie de masse et permettant d'obtenir des couvertures précises de séquences à partir de peptides ou protéines multichargés. L'élucidation du mécanisme de l'ECD, au cœur de nombreux travaux de recherches, s'est heurtée précédemment à deux problèmes majeurs[1] : (1) La structure électronique de l'intermédiaire radical cation obtenu après capture d'un électron par l'ion multichargé n'est pas correctement décrite avec les méthodes DFT conventionnelles. En effet, sans correction de l'erreur d'auto-interaction, la délocalisation de la densité de spin, dans l'état fondamental de cet intermédiaire, est fortement surestimée. Ceci influence également la description théorique des états excités du radical cation, voies de passage possible pour expliquer la fragmentation. (2) Le site de capture de l'électron ne dépend pas seulement de la nature du peptide considéré, mais aussi de sa conformation, c'est-à-dire du réseau de liaisons hydrogène intramoléculaires entourant les sites chargés (voir figure représentant  $[GK + 2H]^+\bullet$ ).

Sur cette base, nous avons débuté une étude théorique systématique de la structure électronique de l'état fondamental et des états excités de systèmes modèles en TD-DFT. Ceux-ci possèdent un ou deux groupes ammoniums et ont été sélectionnés de façon à faire varier le nombre de liaisons hydrogène autour de ces sites chargés. Au cours de cette présentation, nous montrerons l'influence de la présence d'une ou plusieurs liaisons H sur la structure électronique de l'état fondamental du radical cation ainsi que sur la nature et les énergies relatives de ses états excités. Ces résultats, obtenus dans tous les cas avec des fonctionnelles corrigées de l'erreur d'auto-interaction, seront analysés à la lumière de valeurs de références CASSCF-MRCI. Enfin, l'étude de la relaxation de la géométrie après réduction permettra de mettre en lumière l'influence des interactions non-covalentes sur les différentes voies de fragmentation.

**Mots-Clés:** ECD, TD, DFT, CASSCF, MRCI, liaisons hydrogène, peptides radicaux cations, fonctionnelles corrigées à longue portée, densité de spin

---

\*Intervenant