
Comprendre la réactivité unimoléculaire en phase gazeuse de l'uracile protonée en associant des simulations de dynamiques chimiques QM+MM avec des expériences de dissociation induite par collision.

Estefania Rossich Molina^{*1}, Jean-Yves Salpin², and Riccardo Spezia³

¹Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement (LAMBE - UMR 8587) – CEA, CNRS : UMR8587, Université d'Evry-Val d'Essonne – Bât. Mapertuis 1 étage bd François Mitterrand 91025 EVRY CEDEX, France

²Université d'Evry Val d'Essonne – – – France

³Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement (CNRS - UMR 8587) – CNRS : UMR8587, Université d'Evry-Val d'Essonne, CEA – Bât. Mapertuis 1 étage bd François Mitterrand 91025 EVRY CEDEX, France

Résumé

Dans ce travail, nous avons effectué des simulations de dynamique chimique QM+MM de l'uracile protonée entrant en collision avec de l'Argon (Ar). Il a été montré que cette approche permet d'expliquer les différents chemins réactionnels empruntés lors des expériences de dissociation induite par collision (CID), au-delà de ce qui est réalisable à partir de l'analyse des surfaces d'énergie potentielle (1) (2). Le traitement aux niveaux DFT, PM3 et AM1 suggère des mécanismes de fragmentation. Ces résultats sont en accord avec les expériences CID antérieures (3) et actuelles. En particulier, nous avons constaté que :

1. Comme suggéré par les données expérimentales, le pic le plus abondant est obtenu par un mécanisme de type rétro Diels-Alder.
2. L'état initial de protonation de l'ion joue un rôle essentiel dans la détermination du chemin de fragmentation. Par exemple, l'élimination de NH₃ est uniquement obtenue à partir d'un isomère spécifique, favorisant le transfert de proton au groupement -NH₂ à partir de l'oxygène à proximité.
3. Les simulations fournissent également certains des ions fragments secondaires observés durant les expériences CID.

En résumé, nous allons montrer qu'en couplant expériences CID et simulations de dynamique chimique, nous avons été capables de fournir une image complète de la fragmentation de l'uracile protonée en phase gazeuse.

Références

(1) Spezia, R.; Salpin, J. Y.; Gageot, M. P.; Hase, W. L.; Song, K.: Protonated Urea Collision-Induced Dissociation. Comparison of Experiments and Chemical Dynamics Simulations. *Journal of Physical Chemistry A* 2009, 113, 13853-13862.

(2) Jeanvoine, Y.; Gageot, M.-P.; Hase, W. L.; Song, K.; Spezia, R.: Collision induced dissociation of protonated urea with N-2: Effects of rotational energy on reactivity and energy transfer via chemical dynamics simulations. *International Journal of Mass Spectrometry*

*Intervenant

2011, 308, 289-298.

(3) Nelson, C. C.; McCloskey, J. A.: COLLISION-INDUCED DISSOCIATION OF URACIL AND ITS DERIVATIVES. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 1994, 5, 339-349.

Mots-Clés: Dynamiques, dissociation induite par collision