
Spectroscopie IR et UV/Vis d'ions biologiques en phase gazeuse : expériences et modélisation

Gilles Ohanessian^{*1}, Carine Clavaguera², Harout Hampartsoumian², Isabelle Compagnon³, Elena Zvereva⁴, and Guillaume Van Der Rest⁵

¹Laboratoire de chimie moléculaire (LCM) – Ecole Polytechnique, CNRS : UMR9168 – Ecole polytechnique 91128 Palaiseau Cedex, France

²Laboratoire de Chimie Moléculaire (LCM) – Ecole Polytechnique de Palaiseau, CNRS : UMR9168 – France

³Institut Lumière Matière (ILM) – CNRS, université de L – Université de Lyon 1, France

⁴Russian Academy of Science – Arbusov Institute of Organic Physical Chemistry, Kazan 420088, Russie

⁵Laboratoire de Chimie Physique D'Orsay (LCPO) – CNRS : UMR8000, Université Paris XI - Paris Sud – Bâtiments 349/350 avenue Georges CLEMENCEAU 91405 ORSAY CEDEX, France

Résumé

Le développement d'outils de spectroscopie couplés à des spectromètres de masse permet d'étudier la structure " intrinsèque " d'ions biologiques, en l'absence de solvant. Nous obtenons des spectres IR au centre laser CLIO à Orsay, utilisant un dispositif expérimental bien établi. Nous avons récemment couplé au laboratoire un laser OPO/OPA accordable de 210 à 1000 nm à un spectromètre de masse FT-ICR. Les premiers spectres UV/Vis obtenus grâce à ce nouveau montage sont décrits dans ce travail. L'interprétation des spectres, aussi bien IR que UV/Vis, nécessite un recours extensif à la modélisation moléculaire. Dans ce travail, nous combinons spectres IR et calculs pour établir des structures, pour ensuite mettre au point une méthode de calcul de spectres UV/Vis adossée aux spectres expérimentaux. Après une première démonstration du montage UV/Vis sur les acides aminés protonés TrpH⁺ et TyrH⁺ déjà décrits dans la littérature, les expériences sont réalisées sur les ions de la flavine mononucléotide (FMN) ou riboflavin-5'-phosphate. La FMN est un groupe prosthétic d'oxydo-reductases, et un cofacteur pour des photorécepteurs de la lumière bleue. Son chromophore est le tricycle aromatique isoalloxazine et sa forme déphosphorylée, la vitamin B₂, est elle aussi une molécule biologiquement active. Nous avons étudié les formes protonées et déprotonées de ces trois molécules par spectroscopie d'action IR et UV/Vis and IRMPD action spectroscopies.

Les calculs commencent par une exploration de la surface d'énergie potentielle utilisant le champ de force Amber. Les minima sont regroupés et les plus stables réoptimisés par calculs AM1 puis DFT. A ce stade les spectres IR calculés sont comparés à l'expérience pour établir les structures détectées expérimentalement. Les calculs de spectre UV/Vis peuvent ensuite être calibrés en comparaison aux spectres expérimentaux.

Ces résultats forment une base pour étendre les expériences et les calculs à des protéines contenant ces chromophores.

*Intervenant

Mots-Clés: spectroscopie, chromophore biologique, IR, UV/Vis, QM