

SPECTROSCOPIE IRMPD

DE POLYPHENYLALANINES ISOLEES OU COMPLEXEES



Valeria Lepère¹, Debora Scuderi², Anne Zehnacker-Rentien¹,
Giovanni Piani¹, Katia Le Barbu-Debus¹

¹ ISMO Université Paris XI Orsay, ² LCP Université Paris XI Orsay



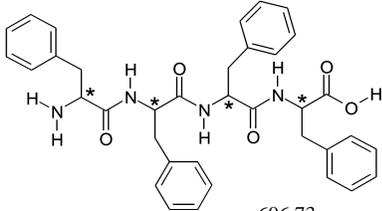
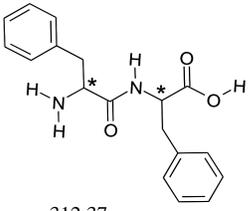
Comprendre le monde,
construire l'avenir®

Systèmes & problématiques

Influence de la chiralité, étude de la structure secondaire,
 γ turn, interaction NH- π ...

Diphénylalanine

Tétraphénylalanine



m = 312.37 uma

m = 606.73 uma

Les polyphénylalanines :

- plusieurs centres chiraux (L ou D)
- configurations LL, DL, LLLL, LDLD
- formation de plusieurs complexes (protonés ou cationés) :
LL/DL H⁺, (LL)_nH⁺, (LLLL)_nH⁺, LLLL/LDLD H⁺,
LLLL/Na⁺, LDLD/Na⁺, ...

Calculs des géométries

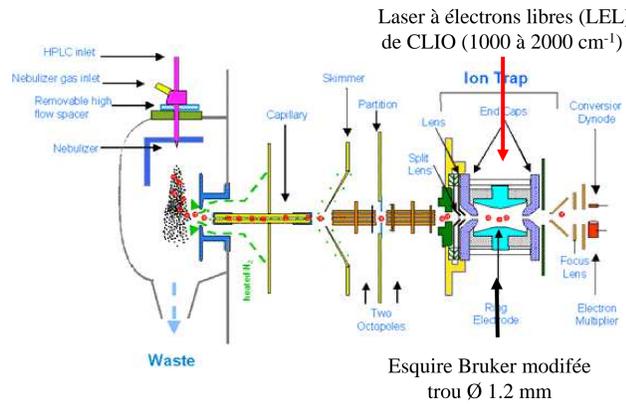
Champ de force* + DFT + Gabedit**

*OPLS2005 ou MMFFs

B3LYP 631+G ou RI-DFT b97-d/TZVPP

Dispositif expérimental

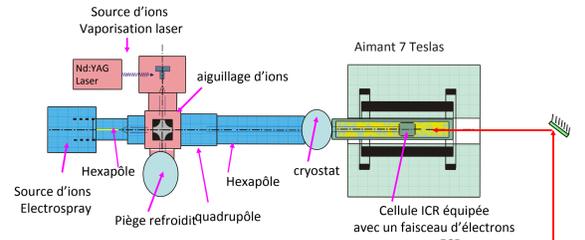
Piège quadrupolaire



Laser à électrons libres (LEL)
de CLIO (1000 à 2000 cm⁻¹)

Esquire Bruker modifiée
trou Ø 1.2 mm

Cellule ICR



LEL - CLIO
Laser OPO/OA
Laser CO2

- Dissociation induite par collision (CID)
➔ stabilité relative des complexes diastéréoisomères, **reconnaissance chirale**
- Dissociation induite par absorption multiphotonique IR (IRMPD)
➔ spectroscopie vibrationnelle, **structure**

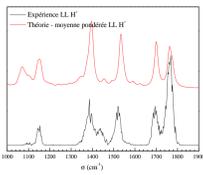
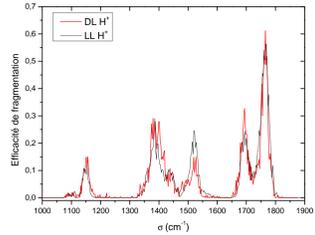
Monomère Diphénylalanine

LL ou LD protonés

Théorie B3LYP 631+G**

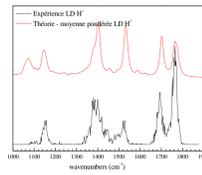
IRMPD

Fingerprint region 1000-2000 cm⁻¹



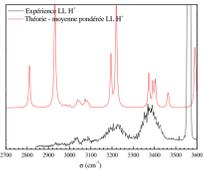
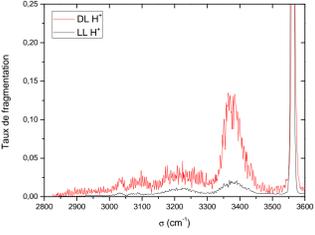
LL5 : 0.00 kcal/mol

LDH+

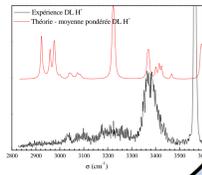


DL_mmfs11 : 0.00 kcal/mol

OH region 2800-3800 cm⁻¹



LL_mmfs16 : 0.46 kcal/mol

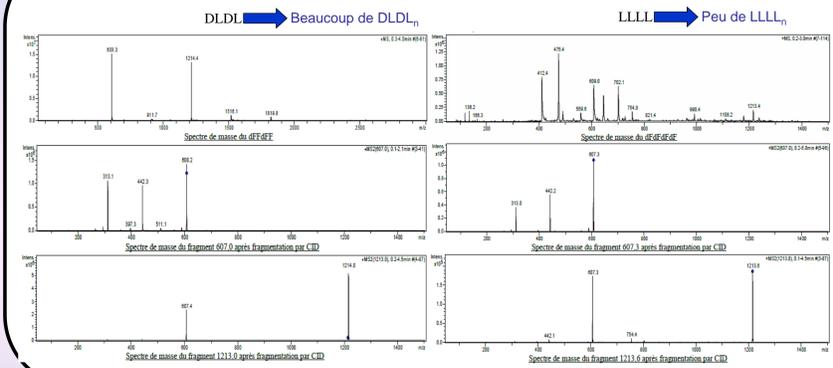


DL_mmfs6 : 0.26 kcal/mol

➔ Peu ou pas de différences
dans les spectres vibrationnels
en fonction de la chiralité

Monomère Tétraphénylalanine

Spectre de masse



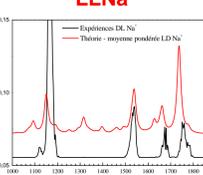
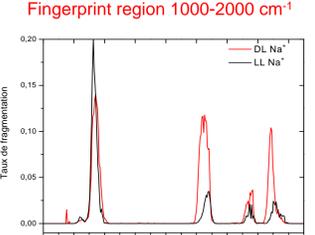
➔ Efficacités
de complexation
et de
fragmentation
différentes selon
la chiralité

LL ou LD sodiés

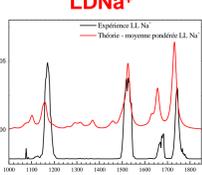
Théorie

IRMPD

Fingerprint region 1000-2000 cm⁻¹

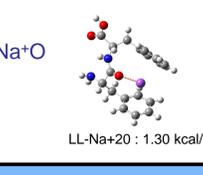
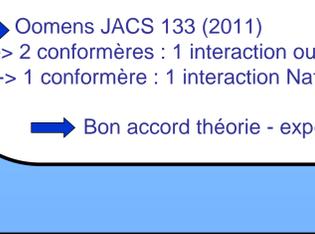


LL-Na+Conf_art_4 : 0.00 kcal/mol

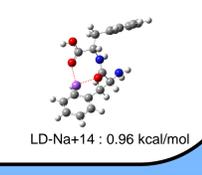


LD-Na+18 : 0.00 kcal/mol

OH region 2800-3800 cm⁻¹



LL-Na+20 : 1.30 kcal/mol

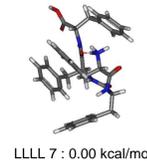
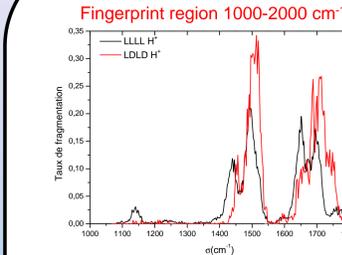


LD-Na+14 : 0.96 kcal/mol

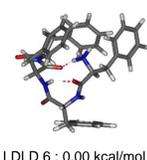
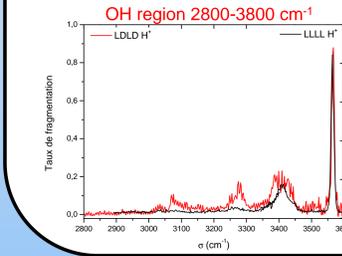
- ➔ Bande supplémentaire dans LL à 1780 cm⁻¹
- ➔ Oomens JACS 133 (2011)
LL -> 2 conformères : 1 interaction ou 2 interactions Na⁺O
LD -> 1 conformère : 1 interaction Na⁺O
- ➔ Bon accord théorie - expérience

LLLL ou LDLD protonés

Théorie RiDFT b97-d/TZVPP



LLLL7 : 0.00 kcal/mol



LDLD6 : 0.00 kcal/mol

➔ LLLL, 1 conformère < 4 kJ/mol

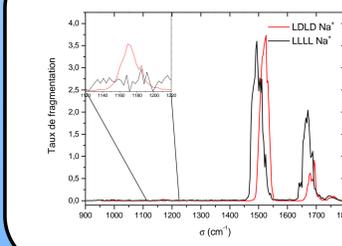
Pour LLLL7 :
Protonation sur le N terminal
Liaison H : NH₃⁺...O -> C11

➔ LDLD, 7 conformères < 4 kJ/mol

Tous les conformères :
Protonation sur le N terminal
Liaison H : NH₃⁺...O -> C11
Pour LDLD6 :
Liaison H supplémentaire : CO...NH -> C7
Pour certains conformères :
Liaison H supplémentaire : OH(acide)... π

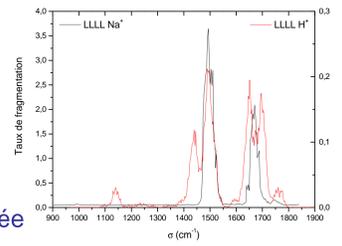
Calcul des
fréquences en cours
pour LDLD

LLLL ou LDLD sodiés



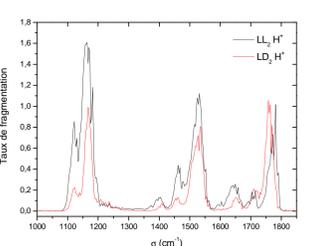
➔ Différence de
complexation avec le
sodium en fonction de la
chiralité

Modification de la
géométrie entre la forme
protonée et la forme
sodiée

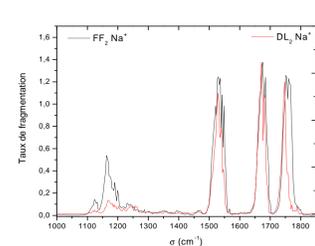


En cours Complexe de Polyphénylalanines

Dimère de diphénylalanines protonés



Dimère de diphénylalanines sodiés



A venir :

- IRMPD Dimère du tétraphénylalanines protonés
- IRMPD Dimère du tétraphénylalanines sodiés
- Calculs des géométries et des fréquences des dimères
- Spectres de mobilité des polyphénylalanines seules ou complexées ou dimérisées