

Ce que la lumière des sources de rayonnement synchrotron nous dévoile sur les peptides et les protéines en phase gazeuse.

Lucas Schwob¹

Simon Dörner¹, Kaja Schubert¹, Jean-Christophe Pouilly², Thomas Schlathöler³,
Simone Techert¹ and Sadia Bari¹

¹FS-SCS, Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY), Hamburg, Allemagne

²Normandie Univ., ENSICAEN, UNICAEN, CEA, CNRS, CIMAP, Caen, France

³Zernike Institute for Advanced Materials, University of Groningen, Groningen,
Pays-Bas

Au fil des dernières décennies, les macromolécules d'intérêt biologique, telles que les peptides et les protéines, ont été l'objet de nombreuses études en phase gazeuse visant à élucider leurs propriétés physico-chimiques, leurs structures et leurs processus de dissociation. De telles expériences ont été rendues possibles grâce au développement de techniques devenues état de l'art, combinant des sources d'ionisation douce type electrospray, des guides et pièges à ions radiofréquences ainsi que des outils pour la spectrométrie de masse par temps de vol ou analyseur quadripolaire. Couplées à des sources laser IR/UV de laboratoire, ces techniques révèlent encore de nombreuses données sur ces systèmes moléculaires.

Toutefois, pour sonder la structure électronique de tels systèmes ou étudier les effets des radiations ionisantes, l'utilisation de photons de plus haute énergie devient nécessaire. Les synchrotrons de 3^e génération offrent une brillance et une gamme d'énergies étendue nécessaire à la réalisation de ce type d'expérience. Ainsi, si les photons VUV permettent l'excitation et l'ionisation des couches de valence, les rayons X peuvent être utilisés pour sonder directement les couches atomiques cœurs par absorption résonante et d'exciter de manière sélective les électrons 1s du carbone, de l'azote et de l'oxygène, essentiels composants des biomolécules. Dans des expériences pionnières réalisées en 2009 et 2011, A. Giuliani et S. Bari ont exporté leurs techniques de spectrométrie de masse de laboratoire respectivement aux synchrotrons SOLEIL (France) et BESSY II (Berlin, Allemagne) pour y étudier pour la première fois la photo-fragmentation de peptides avec des photons VUV. Depuis, les expériences se sont multipliées sur des peptides et des protéines modèles pour en comprendre les processus d'ionisation et de dissociation en fonction de l'énergie et du flux de photons absorbés.

Pour obtenir des informations plus précises sur ces processus et notamment suivre la migration de charges induite par l'absorption d'un photon, il est nécessaire de contrôler la localisation du site d'absorption et donc du dépôt d'énergie. Toutefois, du fait du grand nombre d'atomes C, N et O composant les biomolécules, il n'est pas possible de précisément déterminer le site d'absorption du photon en ciblant uniquement les couches internes de ces atomes avec des rayons X. En revanche, une technique prometteuse serait de cibler les couches L du soufre, dans des peptides contenant un unique résidu de méthionine ou de cystéine, ou cibler les couches L d'atomes métalliques, comme le fer contenu dans les hémoprotéines. Durant ce séminaire, je développerai les résultats majeurs et les progrès obtenus sur synchrotron dans ce domaine. Je discuterai ensuite des récentes avancées visant à cibler un unique atome dans le cas de l'absorption d'un photon X dans des peptides et des protéines, ainsi que de l'implication de ces résultats pour de futures expériences.