

# EXPLORATION DE L'ORGANISATION DES DÉPÔTS MALDI PAR RMN DU SOLIDE

Yannis Major<sup>1</sup>, Hélène Pizzala<sup>1</sup>, Fabio Ziarelli<sup>2</sup>, Trang N. T. Phan<sup>3</sup>, Giulia Mollica<sup>1</sup>, Laurence Charles<sup>1</sup>

1 - Aix-Marseille Univ. – CNRS, UMR 7273: Institut de Chimie Radicalaire, Spectrométries Appliquées à la Chimie Structurale, F-13397 Marseille

2 - Aix-Marseille Univ. – CNRS, FR1739: Fédération des Sciences Chimiques, Spectropole, F- 13397 Marseille

3 - Aix-Marseille Univ. – CNRS, UMR 7273 : Institut de Chimie Radicalaire, Chimie Radicalaire Organique et Polymères de Spécialité, F-13397 Marseille

Les mécanismes qui régissent le processus de désorption et d'ionisation en MALDI restent encore mal compris. De nombreuses études se sont focalisées sur l'influence de la morphologie des dépôts solide sur la qualité des données MALDI. La distribution des molécules au sein de l'échantillon a été explorée en utilisant des techniques de microscopie<sup>[1,2]</sup>, auxquelles ont été associées des techniques spectroscopiques telles que la spectrophotométrie de fluorescence ou la spectrométrie Raman afin d'obtenir des informations complémentaires. Des techniques d'imagerie basées sur la spectrométrie de masse ont également été utilisées<sup>[2,3]</sup>. Cependant, toutes ces approches n'ont pu fournir que des informations macroscopiques.

Cette étude propose d'utiliser la RMN du solide pour sonder la structure des échantillons à l'échelle atomique. La RMN haute résolution à l'état solide est actuellement une méthode spectroscopique incontournable pour la caractérisation fine de matériaux organiques. Le déplacement chimique des noyaux est extrêmement sensible aux variations locales de la structure, et des différences peuvent être observées dans les spectres RMN pour des échantillons qui sont identiques pour d'autres techniques à l'état solide. Un avantage supplémentaire de la RMN réside dans sa capacité à accéder à de nombreux noyaux, fournissant ainsi des données complémentaires qui permettent d'accéder à des informations structurales précises.

Afin de valider cette approche novatrice, un système modèle a été étudié : la matrice est l'acide 2,5-dihydroxybenzoïque (2,5-DHB), l'analyte un poly(éthylène glycol) (PEG), et le chlorure de césum (CsCl) a été choisi comme agent de cationisation. Le mélange des trois composants a été effectué à l'état solide, par la méthode de broyage au vortex<sup>[4]</sup>, pour éviter l'utilisation de solvant susceptible de complexifier l'organisation du dépôt. La RMN du solide a mis en évidence différentes associations moléculaires au sein du dépôt, complexes dont la formation est fortement liée au temps de broyage. Notamment, des spectres MALDI-MS de qualité optimale ont pu être obtenus à partir de dépôts contenant un complexe matrice/sel généré après des temps de broyage longs (*ca.* 16 min). L'humidité de l'atmosphère de préparation des échantillons, longtemps suspectée d'influencer les performances MALDI, joue un rôle crucial dans la formation de ce complexe 2,5-DHB/CsCl et des molécules d'eau ont pu être mises en évidence par RMN au sein de ce complexe.

<sup>1</sup> S.D. Hanton, I.Z. Hyder, J.R. Stets, K.G. Owens, W.R. Blair, C.M. Guttman, A.A. Giuseppetti. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2004 , 15, 168–179.

<sup>2</sup> S.D. Hanton, T.M. McEvoy, J.R. Stets. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2008, 19, 874–881.

<sup>3</sup> R.W. Garden, J.V. Sweedler. *Anal. Chem.* 2000, 72, 30–36.

<sup>4</sup> S.D Hanton, D.M Parees. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2005, 16, 90–93.