Tetrahedron Letters Vol. 21, pp 4745 - 4746 0040-4039/80/1201-4745$02.00/0
© Pergamon Press Ltd. 1980. Printed in Great Britain

SPECTRES DE MASSE DE PHOSPHOLIPIDES ET POLYPEPTIDES NON PROTEGES. UNE TECHNIQUE SIMPLE D'OBTENTION DU SPECTRE COMPLET.

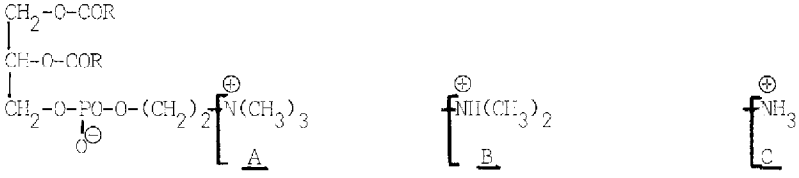
Emilia Constantin*, Yoichi Nakatani et Guy Ourisson
Laboratoire de Chimie Organique des Substances Naturelles, Associé au CNRS

et

Raymond Hueber et Gérard Teller
Service de Spectrométrie de Masse, Institut de Chimie, Université Louis Pasteur,
1, rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg (France)

Direct introduction of diacyl-lecithins in the ionization chamber on a gold support gives the molecular ion and structurally significant fragments; the same is true with unprotected small polypeptides.

La spectrométrie de masse des diacyl-lécithines A présente des difficultés dues à leur instabilité thermique et à leur faible volatilité.



Dans les spectres d'impact électronique, l'ion moléculaire est absent, et les produits de décomposition thermique donnent des ions dont l'interprétation est difficile. Dans les spectres d'ionisation chimique (réactif : isobutane), nous avons de même observé avec la dipalmitoyl phosphatidylcholine A ($R=C_{15}H_{31}$) une très importante contribution des produits de décomposition thermique, mais pas l'ion moléculaire.

La désorption de champ permet par contre l'obtention du pic moléculaire (1). Cette méthode présente néanmoins de graves inconvénients : nécessité d'un appareillage particulier, absence de fragments utilisables en analyse structurale, problèmes liés à l'interprétation des pics d'addition, et durée brève d'apparition du spectre.

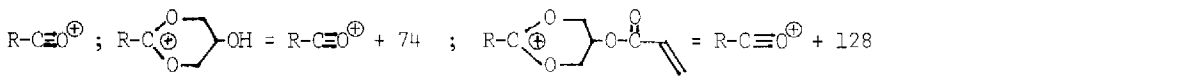
Nous avons découvert une méthode très simple permettant d'obtenir, sans aucune modification instrumentale (2), des spectres de masse de tels phospholipides, en observant le pic moléculaire et des fragments interprétables : l'échantillon est directement introduit dans la chambre d'ionisation, près du faisceau électronique, sur un fil d'or.

Les phospholipides suivants ont été étudiés :

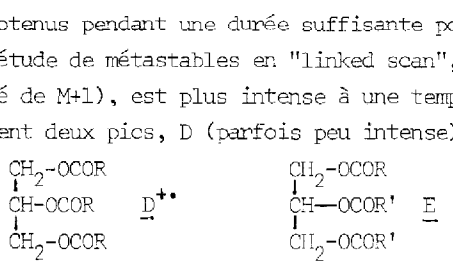
(A) R-CO = myristoyle (M=677), pentadécanoyle (M=705), iso- et antéisopentadécanoyle (M=705), palmitoyle (M=733), ω-cyclohexyl-undécanoyle (M=757), heptadécanoyle (M=761), phytanoyle (M=845); (B) R-CO = palmitoyle (M=719), (C) R-CO = palmitoyle (M=691)

Dans tous les cas, on observe notamment les pics suivants, qui permettent une analyse structurale : - le pic moléculaire M, toujours accompagné d'un pic M+1 important (intensité variable selon le produit; sans doute ion comprenant la tête polaire $-O-\underset{\underset{O^{\ominus}}{|}}{P}O-O-(CH_2)_2-\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$);

- un pic M-13 important;
- les pics attendus des fragmentations, p. ex.



Les spectres sont obtenus pendant une durée suffisante pour les études habituelles (mesures précises de masses, étude de métastables en "linked scan", etc.). Dans chaque cas, le pic moléculaire (accompagné de M+1), est plus intense à une température optimale, au-dessus de laquelle on observe également deux pics, D (parfois peu intense) et D-17 (ce dernier, plus intense),



accompagnés de leurs fragments. Ces pics deviennent de très loin majeurs (et le pic moléculaire n'est pas observable) quand l'or est remplacé par le platine rhodié, ou en présence de divers sels métalliques (p. ex. $CdCl_2$). Le pic D résulte d'une simple trans-estérification intermoléculaire : dans le spectre de mélange de deux diacyllécithines, on observe les 4 séries de pics D (R et R'), et E (R,R,R' et R,R',R'), et surtout D-17 et E-17.

La méthode simple décrite ici pour des phospholipides se prête aussi à l'obtention des spectres de masse complets d'autres substances peu volatiles et fragiles. P. ex., nous avons obtenu les pics moléculaires et les fragments correspondant aux séquences pour plusieurs polypeptides libres, comme Tyr-Gly et Gly-Gly-Tyr. Nous poursuivons évidemment l'étude de cette méthode.

Nous remercions M. Ph. Bisseret pour les phospholipides, et les Drs. A. Van Dorsselaer et Luu Bang pour les peptides.

Référence et Note :

(1) G.W. Wood, R.Y. Leu, G. Morrow, G.H.S. Rao, D.E. Schmidt, Jr. et J. Tuebner, Chemistry and Physics of Lipids, 18, 316-333 (1977)

(2) Spectromètre à double focalisation Thomson TH-208B (géométrie Mattauch-Herzog). Energie des électrons 70eV. Température de la chambre d'ionisation variant de 200 à 230°

(Received in UK 8 September 1980)