



ÁCIDOS HIDROXI-NITROBENZOICOS COMO MATRICES MALDI FOTO- QUÍMICAMENTE REACTIVAS. INTRAMOLECULAR vs INTERMOLECULAR PI-SET/PI-SHT COMO FACTOR MODULADOR DE SU EFICIENCIA.

Oscar E. Silva Rodriguez, Gabriela Petroselli y Rosa Erra-Balsells.

CIHIDECAR-CONICET, Dpto. de Química Orgánica, FCEN, Universidad de Buenos Aires, 3º Piso, Pabellón 2, Ciudad Universitaria, 1428 Buenos Aires, Argentina. erra@go.fcen.uba.ar

Matrices UV-MALDI-MS, PI-SET, PI-SHT.

La Espectrometría de Masa con volatilización/ionización inducida por UV-laser y asistida por una matriz (fotosensibilizador) (UV-MALDI-MS) depende fuertemente del comportamiento fotoquímico-térmico de la matriz utilizada. En su versión clásica es deseable que la matriz no inicie una reacción fotoquímica bimolecular involucrando al analito. Los estudios de fragmentación (MS/MS) se realizan aislando al ion padre seleccionado e induciendo su fragmentación dentro de una celda de tipo CID (colision induced decomposition) o durante el proceso de vuelo dentro del analizador TOF (modo PSD, post source decomposition).

Recientemente¹ se ha introducido y prestado atención a una variante de la UV-MALDI-MS en la cual la matriz, luego de su excitación electrónica, participa de un proceso bimolecular con el analito. La matriz utilizada es fotoquímicamente reactiva. Se habla de matrices que inducen fragmentación del analito dentro de la Fuente de Ionización (ISD, in source decomposition; UV-MALDI-ISD-MS). Se trata de matrices que en el estado electrónico excitado pueden actuar como donoras de electrones y/o donoras del radical H o como aceptoras de electrones y/o aceptoras del radical H. Las primeras se denominan matrices reductoras, las segundas matrices oxidativas.

Llamativamente, los compuestos involucrados en este tipo de experimentos MALDI reportados¹ no han sido estudiados desde el punto de vista de su comportamiento fotoquímico y fotoquímico.

En el campo de la fotoquímica, estos procesos se denominan Photochemical Induced Single Electron Transfer (PI-SET) y Photochemical Induced Single Hydrogen Transfer (PI-SHT). En el inicio de este proyecto se seleccionaron 3 isómeros de posición del ácido hidroxil-nitrobenzoico (2H4NBA; 2H5NBA; 3H4NBA) propuestos como matrices, a fin de estudiar en primer lugar su comportamiento fotoquímico y evaluar su capacidad para participar frente a un analito dado en proceso de esta naturaleza. Estudiamos tanto los ácidos libres como los líquidos iónicos que resultan de la interacción con bases orgánicas alifáticas. El fuerte efecto de la amina en la estructura del cromóforo activo evidencia el rol clave de la posición relativa de los sustituyentes en el balance de las interacciones intramoleculares vs intermoleculares. La no detección de desactivación radiativa fluorescente sugiere la preferencial desactivación por vías oscuras como la emisión de calor rápido al medio y/o el intercambio electrón/radical H.

Referencias:

- 1- Fukuyama, Y; Izumi, S.; Tanaka, K. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2018, 29, 2227-2236.