

Fotoquímica y espectrometría de masa. Dos áreas que se Interrelacionan

Dra. Rosa Erra Balsells

CIHIDECAR-CONICET, Departamento de Química Orgánica. FCEN,
Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires - Argentina, 1428

Las áreas temáticas que cubre la llamada Espectrometría de Masa (EM) es tan amplia que la forma en que nos acercamos a la técnica difiere bastante según nuestra especialidad e intereses.

En mi caso particular, desde la Fotoquímica Orgánica, dada la relación que existe entre el comportamiento de moléculas catiónicas en estado gaseoso y las mismas en el estado electrónico excitado tanto en fase gaseosa como en solución (ej.: reordenamiento-fragmentación de McLafferty y reacción fotoquímica de Norrish) primeramente encaramos algunos estudios comparativos de este tipo (reacción fotoquímica en solución vs fragmentación en EM producida en la cámara de ionización por impacto electrónico EI (del inglés, Electron Ionization)).

Posteriormente, con el advenimientos de nuevos métodos de desorción/ionización donde la fuente de energía es un láser UV-visible, enfocamos nuestra atención en el estudio de los procesos fotofísicos-fotoquímicos-térmicos involucrados en la cámara de ionización en la técnica denominada UV-MALDI-MS (del inglés, Ultraviolet Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry), desarrollando una línea de investigación simple y a su vez novedosa en ambas especialidades a nivel nacional e internacional.

Gracias a cooperaciones científicas con universidades japonesas se iniciaron tempranamente estos proyectos en Argentina (1995). Brevemente y a modo de ejemplo, se introdujo el uso de β -carbolinas (alcaloides piridoindólicos) como matrices UV-MALDI para diversas aplicaciones (ej., análisis de polímeros sintéticos y naturales, azúcares, lípidos, glicoconjugados; obtención de huellas dactilares (perfiles) de mezclas complejas de macro-biomoléculas; imágenes para diagnóstico médico, etc.) en ambos modos de ionización. Se estudió el efecto de la foto-isomerización geométrica en matrices cristalinas (ej.: E/Z-sinapínico). Se introdujo el Z-sinapínico como una matriz de elección para el análisis de carbohidratos y péptidos de bajo peso molecular. Se estudió la desactivación térmica de matrices MALDI empleando optoacústica (Laser Induced Optoacoustic Spectrophotometry, LIOAS). En el caso de líquidos iónicos usados como matrices se estudió la correlación entre homogeneidad óptica y química MSI (del inglés Mass Spectrometry Imaging) de la muestra sólida analito-matriz.

Se contribuyó al uso de nanomateriales como matrices UV-MALDI (análisis de tejidos vegetales) y al análisis 3D de tejido intacto y de célula vegetal intacta (acoplamiento pico-cell-pressure-probe / UV-MALDI-MS y pico-cell-pressure-probe (picoPPESI) / Orbitrap-MS).

Se pudo también complementar propuestas mecánicas convenientemente modeladas del tipo de interacción matriz-analito en muestra MALDI sólidas, con estudios de estabilidad del complejo matriz-analito en fase gaseosa por ESI-MS.