02

Взаимодействие ионов He^{2+} с гетероциклическими молекулами циклодиаланина

© А.А. Басалаев,[1] В.В. Кузьмичев,[1] М.Н. Панов,[1] А.В. Петров,[2] К.В. Симон,[1] О.В. Смирнов[1]

[1]Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
[2]Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
198504 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: a.basalaev@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 23 августа 2024 г.
В окончательной редакции 25 октября 2024 г.
Принято к публикации 29 ноября 2024 г.

Выполнен масс-спектрометрический анализ фрагментации гетероциклических молекул дипептида cyclo(Ala-ala) ($C_6H_{10}N_2O_2$, 3,6-Dimethylpiperazine-2,5-dione), происходящей под действием альфа-частиц. Впервые измерены относительные сечения различных элементарных процессов, происходящих при однократных столкновениях cyclo(Ala-ala) с ионами. Многоконфигурационным методом самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF) выполнен расчет геометрии молекул и однозарядных ионов, а также путей реакций различных экспериментально наблюдаемых каналов фрагментации этих ионов. Методом функционала плотности (DFT) были выполнены расчеты оптимизированной геометрии молекул и однозарядных ионов, а также их полной энергии.

Ключевые слова: захват электронов, дипептиды, фрагментация молекулярных ионов, масс-спектрометрия, метод DFT, метод CASSCF.

DOI: 10.61011/JTF.2025.04.60001.259-24

Введение

Цепочки аминокислотных остатков, связанных пептидной связью, образуют пептиды. Дипептиды, состоящие из двух аминокислотных остатков, являются простейшими пептидами, представленными как линейной, так и циклической формами; для последней характерны две пептидные связи. Циклодиаланин (3,6-Dimethylpiperazine-2,5-dione) — один из простейших циклодипептидов. Он состоит из шестичленной кольцевой структуры 2,5-дикетопиперазина (DKP), у которого боковые радикалы (H) замещены двумя метильными группами (CH_3).

Для исследования радиационной устойчивости пептидов можно применить масс-спектрометрический анализ фрагментации молекулярных ионов, образующихся в процессе однократных столкновений молекул в газовой фазе с ионизирующей частицей, что исключает роль радиационно-химических процессов, происходящих при взаимодействии ионизирующего излучения с растворами или твердым телом [1].

Исследования процессов, сопровождающих ионизацию молекул дипептидов, немногочисленны. Для некоторых из них в базах данных, например [2], приведены масс-спектры фрагментов, образующихся при ионизации электронами. В работе [3] были изучены масс-спектры ионов фрагментов, образующихся при ионизации электронами циклических дипептидов cyclo(Gly-Gly) или DKP и cyclo(Ala-Ala). В работе [4] исследован механизм радиационных повреждений молекул дипептидов Gly-Gly, Gly-Leu и cyclo(Gly-Gly), находящихся в газовой фазе, при взаимодействии с ионами He^{2+}.

Экспериментальные исследования электронной структуры циклических дипептидов в газовой фазе методом фотоэлектронной спектроскопии были выполнены для DKP, cyclo(Leu-Pro) и cyclo(Phe-Pro) [5], а также более сложных циклических дипептидов, содержащих шестичленное кольцо DKP [6]. Интерпретация измеренных электронных спектров выполнялась с помощью *ab initio* расчетов. В работах [[7–9] были выполнены исследования взаимодействия изолированных молекул cyclo(Ala-Ala) с вакуумным ультрафиолетовым излучением с энергией 60 eV с использованием метода фотоионных-фотоэлектронных совпадений (PEPICO). Для анализа экспериментальных данных авторы использовали программу Gaussian16. Динамическая и энергетическая информации о процессах фрагментации молекулярных ионов была получена в результате *ab initio* расчетов молекулярной динамики и поверхностей потенциальной энергии с использованием метода функционала плотности (DFT). При расчетах применялся функционал B3LYP в комбинации с атомным базисным набором 6−311G(d,p). Для анализа фотоэлектронных спектров и вычисления потенциала ионизации были использованы неэмпирические методы квазичастиц OVGF и P3+ [8].

Целью настоящей работы было исследование механизма радиационных повреждений изолированных молекул cyclo(Ala-Ala) путем измерения относительных сечений различных элементарных процессов, происходящих при

изменении зарядового состояния партнеров столкновения

$$He^{2+} + C_6H_{10}N_2O_2 \rightarrow He^{(2-s)+} + \{C_6H_{10}N_2O_2\}^{n+}$$

$$+(n-s)e^- \rightarrow He^{(2-s)+} + \Sigma_n Fr_n^+ + \Sigma_i Fr_i^0 + (n-s)e^-,$$

где $\{C_6H_{10}N_2O_2\}^{n+}$ — промежуточное состояние молекулярного иона, образующееся в процессе захвата ионом He^{2+} s-электронов $(s = 1, 2)$, $(n-s)$ — число возникающих в процессах захвата свободных электронов, Fr_n^+ — ионы-фрагменты, как правило, однозарядные, Fr_i^0 — нейтральные фрагменты. Зарядовые состояния взаимодействующих частиц описаны тремя числами $\{2(2-s)n\}$. Относительные сечения соответствующих процессов обозначаются как $\sigma_n^{2(2-s)}$.

Для изучения механизма фрагментации однозарядных молекулярных ионов $C_6H_{10}N_2O_2^{\bullet+}$ были выполнены квантово-химические расчеты. Выбор каналов фрагментации однозарядных молекулярных ионов для анализа проводился на основании экспериментальных масс-спектров ионов-фрагментов Fr_n^+, образующихся в процессе захвата одного электрона {211} ионами He^{2+}.

1. Методика эксперимента

Настоящая работа была выполнена с использованием экспериментальной методики, ранее примененной при исследовании взаимодействия ионов с различными биологически значимыми молекулами, в том числе дипептидами [4,10–13]. Область взаимодействия пучка ионов He^{2+} с энергией 4 keV/u (скорость $V_p = 0.41$ a. u.) с эффузионной струей молекул мишени, находилась в однородном электрическом поле с напряженностью 150 V/cm, которое вытягивало образовавшиеся ионы мишени в ионно-оптическую систему линейного времяпролетного масс-спектрометра. Прошедшие оптическую систему масс-спектрометра ионы дополнительно ускорялись напряжением 14 kV, что позволяло регистрировать их с высокой и практически одинаковой эффективностью, независимо от массы, в счетном режиме.

Зарядовое состояние снарядов после взаимодействия определялось электростатическим анализатором. Момент времени прихода на детектор ионов He^+ или атомов He, образовавшихся после захвата одного или двух электронов, служил стартовым сигналом регистрирующей системы. Сигналы детектора времяпролетного масс-спектрометра регистрировались в „многостоповом" режиме. Ионно-оптическая система масс-спектрометра обеспечивала полный сбор ионов-фрагментов с начальными энергиями до 9 eV.

Эффузионная струя молекул, при измерении фоновой составляющей перекрываемая механическим затвором, получалась при нагреве в печи кристаллического cyclo(Ala-Ala). Капилляр, формирующий молекулярную струю, и контейнер, содержащий исследуемое вещество, были изготовлены из фторопласта, что позволило избежать влияния каталитического действия материала печи на процесс сублимации исследуемого вещества. Исследуемое вещество было приобретено в компании „Вектон" [14]. Абсолютная температура печи измерялась с точностью $\pm 0.12\,\%$, а ее температурный дрейф во время измерения спектров не превышал 0.4 °C. В диапазоне температур 150–203 °C соотношение интенсивностей основных пиков в масс-спектрах не менялось. В процессе серии измерений относительных сечений интенсивность пучка He^{2+} и температуры нагрева образцов (195–197 °C) выбирались для гарантированной работы в режиме однократных столкновений в области взаимодействия эффузионной струи со снарядами.

Определение относительных величин сечений процессов изменения зарядового состояния партнеров столкновений проводилось на основе анализа масс-спектров без фоновой составляющей. Масс-спектры, полученные после вычитания фона, нормировались на количество вещества, прошедшего через область взаимодействия и интеграл тока пучка налетающих ионов. При обработке результатов измерений формировались масс-спектры для процессов с одновременным образованием одного, двух, трех или четырех заряженных молекулярных фрагментов. Таким образом, были разделены процессы одноэлектронного захвата {211}, захвата электрона с ионизацией {212} и захвата электрона с двукратной ионизацией {213}. Также были разделены процессы, обусловленные захватом двух электронов. Двухэлектронный захват {202}, захват двух электронов с ионизацией {203} и захват двух электронов с двукратной ионизацией {204} [4].

2. Квантово-химические расчеты

Для анализа наблюдаемых экспериментально процессов был выполнен комплекс квантово-химических расчетов.

Во-первых, расчет оптимизированной геометрии молекул и однозарядных ионов, а также их полной энергии был выполнен методом DFT с использованием программного модуля DMol^3 из пакета Materials Studio. В расчетах применялся функционал B3LYP и полноэлектронный атомный базис DNP (версия 3.5) с неограниченной спиновой поляризацией [15,16]. Выбранная процедура обеспечивала энергетическую сходимость менее $10^{-5}\,E_h$ и геометрическую — 5×10^{-3} Å.

Вычисленные полные энергии молекул и ионов позволяют рассчитать энергии реакций для каналов фрагментации образующихся ионов

$$\Delta E_{re} = \sum E_{prod} - \sum E_{react},$$

где ΔE_{re} — энергия реакции, $\sum E_{prod}$ — сумма полных энергий продуктов реакции, $\sum E_{react}$ — полная энергия исходного молекулярного иона, $\Delta E_{re} < 0$ — экзотермическая реакция; $\Delta E_{re} > 0$ — эндотермическая реакция.

Таблица 1. Вертикальные потенциалы ионизации молекулы cyclo(Ala-Ala)

Программа	GAMESS	DMol3	Gaussian16			Эксперимент [8]
Method	CASSCF	DFT-B3LYP	DFT-B3LYP[7]	OVGF[8]	P3+[8]	
IP_v, eV	9.35	7.269	9.14	8.985	9.287	9.53 ± 0.05

Таблица 2. Относительные сечения элементарных процессов $\{2(2-s)n\}$. Относительное количество протонов $N_{s,n}(H^+)$ и молекулярных ионов водорода $N_{s,n}(H_2^{\bullet+})$, образующихся в процессах $\{2(2-s)n\}$, от общего числа зарегистрированных протонов $\Sigma_{s,n}N_{s,n}(H^+)$ и молекулярных ионов водорода $\Sigma_{s,n}N_{s,n}(H_2^{\bullet+})$

Процесс	σ rel. u.	$N_{s,n}(H^+)/\Sigma_{s,n}N_{s,n}(H^+)$ %	$N_{s,n}(H_2^{\bullet+})/\Sigma_{s,n}N_{s,n}(H_2^{\bullet+})$ %
$\Sigma_n\{21n\}$	56.9 ± 4.5	12.5 ± 0.7	22.5 ± 3
{211}	42.0 ± 4.5	3.0 ± 0.6	0.5 ± 0.2
{212}	12.0 ± 1.5	6.1 ± 0.6	12.9 ± 2
{213}	2.9 ± 0.5	3.4 ± 0.5	9.0 ± 2
$\Sigma_n\{20n\}$	43.1 ± 4.4	87.5 ± 5.7	77.5 ± 5
{202}	24.6 ± 4.3	44.9 ± 4	29.5 ± 3
{203}	15.1 ± 1.7	34.6 ± 4	26.3 ± 3
{204}	3.4 ± 0.5	8.0 ± 1	11.8 ± 2

Во-вторых, расчет путей реакций различных экспериментально наблюдаемых каналов фрагментации молекулярных ионов и оптимизированной геометрии молекул и однозарядных ионов был выполнен по программе GAMESS-US(2023) [17] многоконфигурационным методом самосогласованного поля в полном активном пространстве CASSCF(n, m), где n — число активных электронов, а m — число активных орбиталей. Нейтральная молекула циклодиаланина описывалась с использованием активного пространства, включающего 12 активных электронов, распределенных по 12 активным орбиталям CASSCF(12,12). Из активного пространства для катиона удалялся один электрон, что давало метод CASSCF(11,12). Расчеты выполнялись в атомном базисе 6-311G(d, p).

В табл. 1 приведены результаты расчета вертикального потенциала ионизации молекулы cyclo(Ala-Ala). Как видно из приведенных данных, все вычисленные потенциалы ионизации ниже измеренного, однако лучше всего с экспериментальными данными согласуется наш расчет методом CASSCF.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Относительные сечения процессов 2(2-s)n

Относительные величины сечений процессов изменения зарядового состояния партнеров столкновений приведены в табл. 2. Как видно из приведенных данных, при взаимодействии иона He^{2+} с молекулами cyclo(Ala-Ala) основным по величине сечения является процесс одноэлектронного захвата {211}, который, как хорошо известно, эффективно осуществляется при больших параметрах удара. Тем не менее 58 % полного сечения процессов изменения зарядового состояния партнеров столкновения приходится на многоэлектронные процессы, из которых суммарное сечение процессов, сопровождающихся образованием свободных электронов, составляет 33.4 %. Образование свободных протонов, как следует из табл. 2, при взаимодействии молекул cyclo(Ala-Ala) с ионами обусловлено в основном многоэлектронными процессами, а именно фрагментацией промежуточных молекулярных ионов $\{\text{cyclo(Ala-Ala)}\}^{n+}$ $n \geq 2$.

Из анализа полученных масс-спектров видно, что процесс фрагментации образующихся молекулярных ионов $\{\text{cyclo(Ala-Ala)}\}^{n+}$ может сопровождаться образованием молекулярных ионов H_2^+, причем этот процесс в основном происходит, как и в случае образования свободных протонов, при фрагментации промежуточных многозарядных молекулярных ионов $\{\text{cyclo(Ala-Ala)}\}^{n+}$ $n \geq 2$ (табл. 2).

Многоэлектронные процессы эффективно осуществляются при параметрах удара меньших (например, [18]), чем характерные для процесса одноэлектронного захвата {211}. Очевидно, что при взаимодействии ионов с конденсированными средами процессы с параметрами удара большими, чем характерное межъядерное расстояние в среде, не происходят. Следовательно, при анализе

Таблица 3. Относительные сечения образования ионов-фрагментов при захвате одного электрона ионами He^{2+} у молекул cyclo(Ala-Ala), при ионизации этих молекул электронами [2] и ВУФ излучением [7-9]

Ион-фрагмент	m, u	$\sigma_1^{21}(He^{2+})$, rel. u.	σ_{ion}(el), rel. u.	σ_{ion}(VUV), rel.u.
H^+	1	45		
$H_2^{\bullet+}$	2	1		
N^+, $CH_2^{\bullet+}$	14	7	16	
$NH^{\bullet+}$, CH_3^+	15	22	39	
$CN+$, $C_2H_2^{\bullet+}$	26	14	20	
$CHN^{\bullet+}$, $C_2H_3^+$	27	32	75	33
$CO^{\bullet+}$, CH_2N^+, $C_2H_4^{\bullet+}$	28	98	201	502
HCO^+, $CH_3N^{\bullet+}$, $C_2H_5^+$	29	16	25	33
$C_3H_3^+$	39	5	9	
$C_2O^{\bullet+}$, $C_3H_4^{\bullet+}$	40	10	32	
$C_2H_3N^{\bullet+}$, C_2HO^+	41	15	51	6
CNO^+, $C_2H_4N^+$, $C_2H_2O^{\bullet+}$	42	59	189	147
$CHNO^{\bullet+}$, $C_2H_5N^{\bullet+}$	43	71	125	120
CH_2NO^+, $C_2H_6N^+$	44	999	999	999
$CH_3NO^{\bullet+}$, $C_2H_7N^{\bullet+}$	45	49	25	33
$C_2HNO^{\bullet+}$, $C_3H_3O^+$	55	9	36	21
$C_2H_2NO^+$, $C_3H_4O^{\bullet+}$	56	70	139	99
$C_2H_3NO^{\bullet+}$, $C_3H_5O^+$	57	10	13	11
$C_2H_2N_2O^{\bullet+}$, $C_3H_4NO^+$	70	20	39	44
$C_2H_3N_2O^+$, $C_3H_5NO^{\bullet+}$	71	76	125	55
$C_2H_4N_2O^{\bullet+}$, $C_3H_6NO^+$	72	25	15	
$C_3H_3N_2O_2^+$, $C_4H_5NO_2^{\bullet+}$, $C_5H_9NO^{\bullet+}$	99	254	598	181
$C_3H_4N_2O_2^{\bullet+}$, $C_4H_6NO_2^+$, $C_5H_{10}NO^+$	100	76	39	
$C_4H_6N_2O_2^{\bullet+}$, $C_5H_{10}N_2O^{\bullet+}$	114	18	31	18
$C_6H_{10}N_2O_2^{\bullet+}$	142	123	133	148
$^{13}CC_5H_{10}N_2O_2^{\bullet+}$	143	12	13	

Примечание: Данные нормированы на интенсивность пика с массой 44 u. Курсивом выделены наиболее вероятные фрагменты.

взаимодействия ионов с такими объектами необходимо учитывать влияние на процессы радиационных повреждений таких фрагментов как H^+ и H_2^+.

3.2. Фрагментация однозарядных ионов cyclo(Ala-Ala)$^{\bullet+}$

В табл. 3 приведены относительные сечения образования основных ионов-фрагментов в процессе одноэлектронного захвата $\sigma_1^{21}(He^{2+})$ при взаимодействии ионов He^{2+} с молекулами cyclo(Ala-Ala). Приведенные в таблице фрагменты составляют 85% от полного сечения одноэлектронного захвата. Для сравнения в табл. 3 приведены относительные сечения фрагментации при ионизации cyclo(Ala-Ala) электронами σ_{ion}(el) [2] и излучением в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ излучением) σ_{ion}(VUV) [7–9]. Масс-спектры фрагментов, образующихся при ионизации молекул ВУФ излучением, в работах [7–9] представлены суммой спектров совпадений фотоион-фотоэлектрон, измеренных в диапазоне энергий связи электронов в молекуле BE = 8 – 25 eV, что соответствует энергиям возбуждения образующих-

Таблица 4. Длины связей между неводородными атомами в cyclo(Ala-Ala)

Связь	R_{mol}, Å				R_{ion}, Å		$R_{ion} - R_{mol}$, Å	
	X-ray [19]	Gaussian [19]	CASSCF	DMol^3	CASSCF	DMol^3	CASSCF	DMol^3
N1–C6	1.454	1.4606	1.482	1.459	1.523	1.456	0.041	−0.003
N4–C3		1.4606	1.482	1.458	1.470	1.455	−0.012	−0.003
N1–C2	1.331	1.3623	1.362	1.365	1.278	1.357	−0.084	−0.008
N4–C5		1.3623	1.362	1.364	1.378	1.357	0.016	−0.007
C2–C3		1.5336	1.516	1.519	1.506	1.524	−0.010	0.006
C5–C6	1.518	1.5336	1.516	1.516	1.522	1.525	0.006	0.008
C6–C7	1.514	1.5294	1.529	1.535	1.524	1.539	−0.005	0.004
C3–C9		1.5294	1.528	1.535	1.536	1.537	0.008	0.003
C5–O10	1.239	1.2226	1.198	1.236	1.182	1.227	−0.016	−0.009
C2–O8		1.2226	1.198	1.236	1.294	1.227	0.096	−0.009

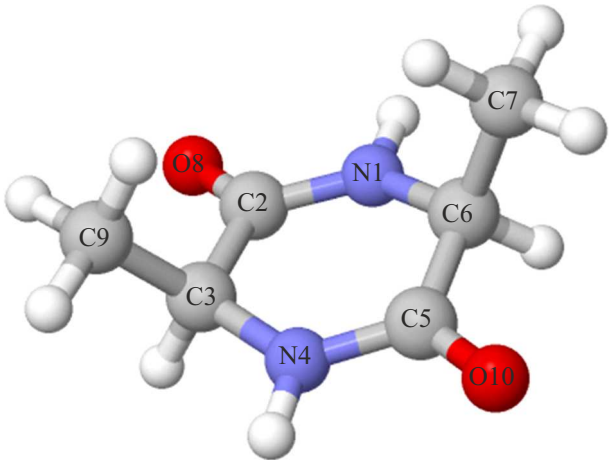


Рис. 1. Структурная формула молекулы циклодиаланина (3,6-Dimethylpiperazine-2,5-dione).

ся промежуточных молекулярных ионов в диапазоне $E_{ex} = \mathrm{BE} - \mathrm{IP}_v \approx 0 - 17\,\mathrm{eV}$, где IP_v — вертикальный потенциал ионизации.

Идентификация ионов-фрагментов проводилась с использованием структурной формулы молекулы (рис. 1) и была основана на предположении, что ионы с массой m образуются в результате разрыва минимального количества химических связей и с учетом миграции только атомов водорода. Вследствие циклической структуры cyclo(Ala-Ala) практически все каналы процессов фрагментации осуществляются при разрыве минимум двух связей. В результате разрыва одной связи может осуществляться процесс отрыва боковой цепи (CH_3) при разрыве связи C3–C9 или C6–C7 с образованием ненаблюдаемого экспериментально иона с массой $m = 127$ u. Расчет методом DFT показывает, что эндотермический эффект реакции образования иона $C_5H_7N_2O_2^+$ составляет $\Delta E_{re} = 1.618$ eV. Отрыв катиона CH_3^+ ($m = 15$ u) имеет низкую вероятность (табл. 3) и, скорее всего, связан с более сложными процессами, чем разрыв одной связи. Эндотермический эффект реакции образования иона CH_3^+ составляет $\Delta E_{re} = 4.554$ eV. Маловероятным оказывается и процесс отрыва атома водорода, ведущий к образованию иона с массой $m = 141$ u. Отрыв протона в основном связан с многоэлектронными процессами (табл. 2).

Таким образом, для однозначной идентификации большинства наблюдаемых в масс-спектрах пиков требуется дополнительная информация, в частности, возможно рассмотрение изменение длин химических связей в процессе ионизации. В табл. 4 приведены рассчитанные нами методами CASSCF и DFT длины связи для молекулы R_{mol} и иона R_{ion}, кроме того приведены данные расчета для молекулы методом DFT с использованием программного пакета Gaussian 98 [19]. Все рассчитанные длины связи для молекулы удовлетворительно согласуются между собой и с данными рентгеноструктурного анализа для циклодиаланина в кристаллическом состоянии [19]. Расчет методом CASSCF геометрических параметров ионов cyclo(Ala-Ala)$^{\bullet+}$ предсказывает, что процесс ионизации нарушает исходную симметрию C_2 молекулы из-за того, что однократно занятая натуральная орбиталь метода CASSCF локализуется главным образом на атоме кислорода, например, O10, т.е. при ионизации электрон уходит из неподеленной пары атома кислорода. В результате возникает значительная разница в длинах связи C5–O10 и C2–O8. Это приводит к тому, что химические связи C5–C6 и C2–C3 становятся неэквивалентными, что может означать разную энергию активации, необходимую для раскрытия шестичленного цикла по одной из этих связей.

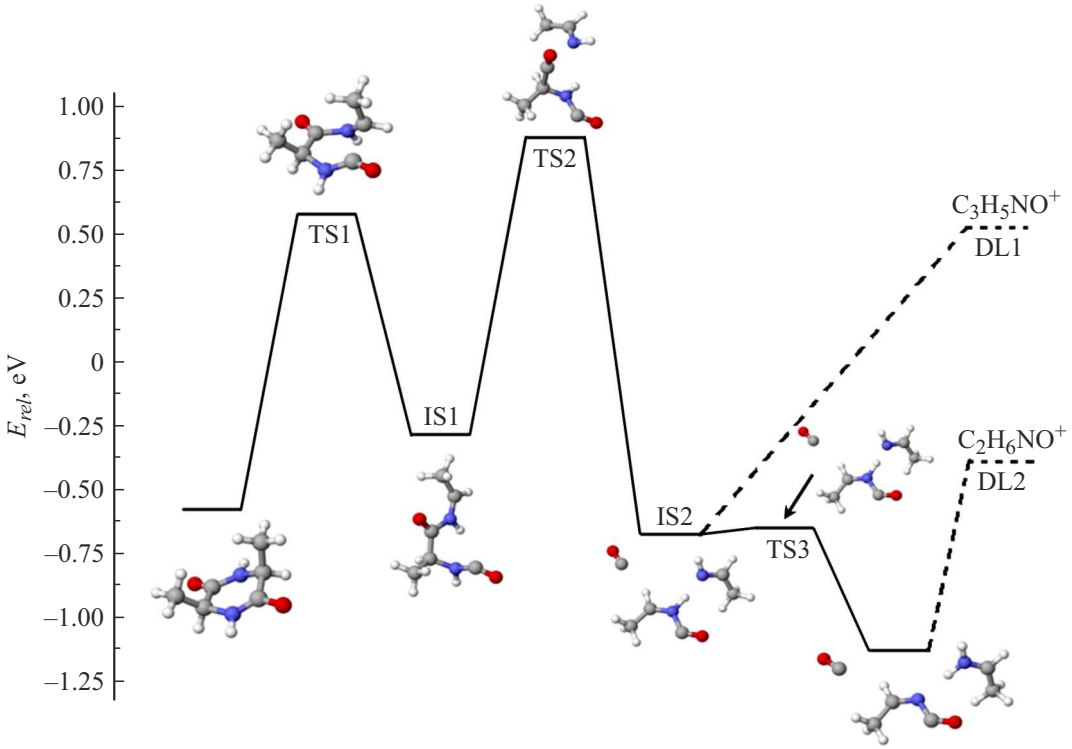


Рис. 2. Точки стационарности вдоль пути реакции фрагментации иона cyclo(Ala-Ala)$^{\bullet+}$, ведущей к образованию ионов-фрагментов с массами 44 или 71 u. TSn — переходное состояние *n*, ISn — промежуточный минимум *n*, DLn — диссоциативный предел реакции.

Как видно из приведенных данных (табл. 3), при однократной ионизации cyclo(Ala-Ala) со значительной вероятностью не происходит фрагментации исходного молекулярного иона $C_6H_{10}N_2O_2^{\bullet+}$ с массой $m = 142$ u. Это объясняется тем, что при захвате одного электрона ионами He^{2+}, ионизации электронами и при фотоионизации, исследуемой в работах [7–9], не происходит значительного возбуждения образующихся молекулярных ионов. Однако вероятность образования недиссоциированного молекулярного cyclo(Ala-Ala)$^{\bullet+}$ существенно ниже, чем образования иона DKP$^{\bullet+}$ при ионизации молекул DKP [9,13], что, очевидно, связано с различными боковыми цепями в этих молекулах. Пик, формируемый ионами с массой $m = 143$ u, обусловлен изотопной составляющей и имеет интенсивность 12 rel. u., что хорошо согласуется с расчетными данными 10 rel. u. [20].

В масс-спектрах ионов, образующихся в процессе {211}, и при ионизации электронами или ВУФ излучением основной по интенсивности пик имеет массу $m = 44$ u. Расчет методом DFT показывает, что эндотермический эффект реакций образования иона CH_2NO^+ в результате разрыва двух связей, например C3–N4 и C5–C6, с одновременной миграцией атома водорода от нейтрального фрагмента к образующемуся иону составляет $\Delta E_{re} = 2.723$ и 5.156 eV в зависимости от вида образующихся изомеров. Альтернативный канал образования фрагмента $C_2H_6N^+$ с массой $m = 44$ u при разрыве двух связей, например, C2–N1 и C5–C6, с одновременной миграцией атома водорода от нейтрального фрагмента к образующемуся иону составляет $\Delta E_{re} = 2.167$ eV. Таким образом, ионы с массой $m = 44$ u в масс-спектрах скорее всего идентифицируются как $C_2H_6N^+$. Очевидно, что для более точной идентификации необходимо рассматривать пути реакций, а не только их энергетические эффекты.

На рис. 2 приведены результаты расчета методом CASSCF пути реакции, ведущей к образованию иона $C_2H_6N^+$ ($CH_3CHNH_2^+$) или иона с массой $m = 71$ u $C_3H_5NO^{\bullet+}$. За начало отсчета относительной энергии взята полная энергия иона cyclo(Ala-Ala)$^{\bullet+}$ в оптимальной геометрии нейтральной молекулы. Процесс оказывается существенно более сложным, чем просто разрыв двух связей C2–N1 и C5–C6, сопровождаемый миграцией атома водорода от нейтрального фрагмента к иону, и начинается с разрыва более короткой связи C5–C6. Для достижения системой первого переходного состояния TS1 требуется энергия активации 0.583 eV относительно энергии иона cyclo(Ala-Ala)$^{\bullet+}$ в оптимальной геометрии нейтральной молекулы. Во втором промежуточном минимуме IS2 происходит высвобождение молекул CO и образование связанной водородной связью системы $C_3H_5NO^{\bullet+} \cdots C_2H_5N$. В точке этого промежуточного минимума возможно образование иона $C_3H_5NO^{\bullet+}$, однако возможно дальнейшее развитие системы, в результате которого в точке TS3 происходит перенос протона от фрагмента $C_3H_5NO^{\bullet+}$ к нейтрально-

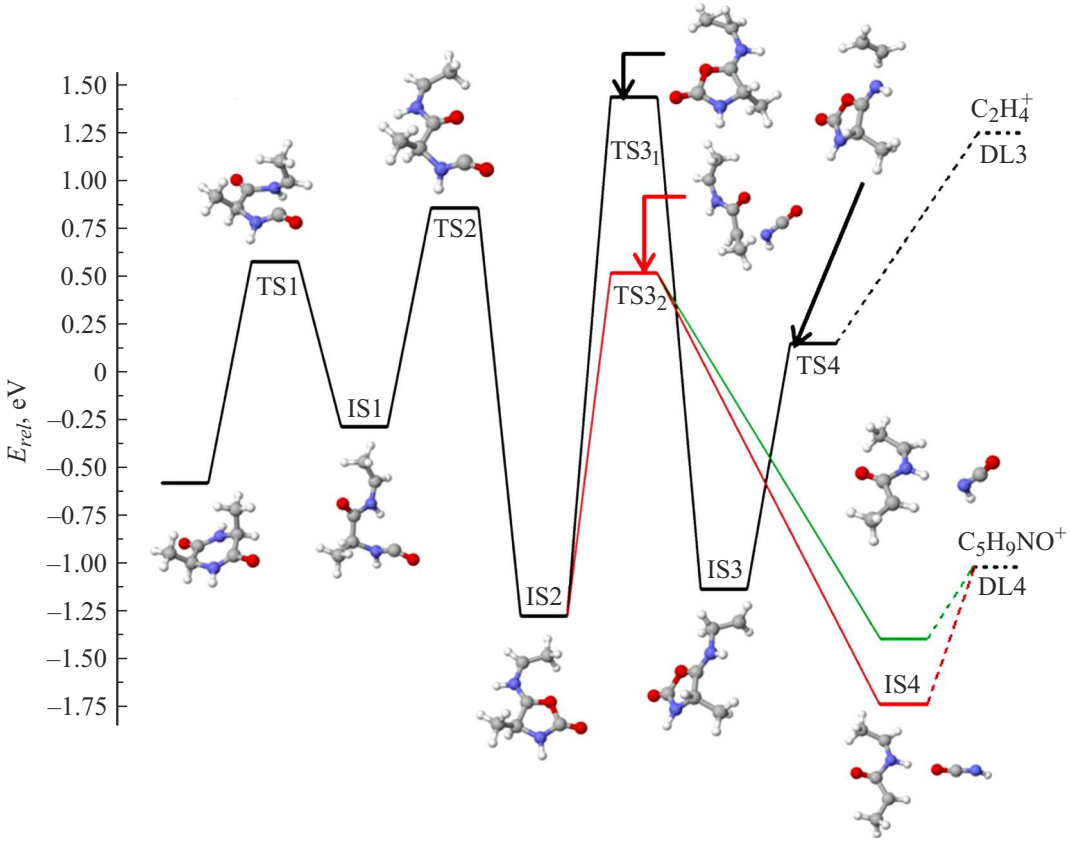


Рис. 3. Точки стационарности вдоль пути реакции фрагментации иона cyclo(Ala-Ala)$^{\bullet+}$, ведущей к образованию ионов-фрагментов с массами 99 и 28 u. TSn — переходное состояние n, ISn — промежуточный минимум n, DL — диссоциативный предел реакции.

му фрагменту, что ведет к образованию иона фрагмента $C_2H_6N^+$. Из приведенного пути реакции следует, что энергия появления фрагментов $C_3H_5NO^{\bullet+}$ ($m = 71$ u) и $C_2H_6N^+$ ($m = 44$ u) определяется энергией второго переходного состояния (TS2). С учетом вертикального потенциала ионизации (табл. 1), энергия появления этих ионов AE = 10.23 eV. Эндотермический эффект реакций, определяемый диссоциативными пределами (DL), для реакции образования иона $C_2H_6N^+$ и нейтральных фрагментов $C_3H_4NO^{\bullet}$ и CO составляет $\Delta E_{re} = 0.19$ eV, а иона $C_3H_5NO^{\bullet+}$ и нейтральных фрагментов C_2H_5N и CO — $\Delta E_{re} = 1.10$ eV. Расчет методом DFT энергетического эффекта реакции образования иона $C_3H_5NO^{\bullet+}$ в результате простого разрыва двух связей, например, N1–C6 и N4–C3 (рис. 1), ведущих к образованию двух фрагментов с одинаковыми брутто формулами, дает $\Delta E_{re} = 4.87$ eV, что существенно больше, чем у рассмотренной выше реакции с образованием трех фрагментов.

Альтернативные пути реакции фрагментации представлены на рис. 3. Эти процессы до первого промежуточного минимума IS1 развивается аналогично представленному на рис. 2. При дальнейшем развитии системы происходит разворот фрагментов вокруг связи C2–C3, и геометрическая конфигурация TS2 представляет собой точку внутримолекулярного электронного переноса, при котором электронная вакансия с атома C5 мигрирует, главным образом, на атом углерода C6. Точке TS2 соответствует высота барьера 0.864 eV, т. е. ниже высоты барьера для точки стационарности TS2 в случае, представленном на рис. 2 (0.882 eV). В точке второго промежуточного минимума IS2 образуется химическая связь между атомами O8–C5. Структура, содержащая пятичленный цикл (IS2), является самой энергетически выгодной промежуточной структурой иона $C_6H_{10}N_2O_2^{\bullet+}$. Дальнейшее развитие системы может идти двумя путями.

Во-первых, через промежуточное состояние TS3$_1$, вследствие миграции протона от атома C7 к атому C6, происходит формирование промежуточного минимума IS3. Разрыв связи C6–N1 приводит к образованию фрагмента $C_2H4^{\bullet+}$. Из рассмотренного пути реакции следует, что энергия появления фрагмента $C_2H4^{\bullet+}$ ($m = 28$ u) определяется энергией третьего переходного состояния (TS3$_1$). С учетом вертикального потенциала ионизации (табл. 1), энергия появления этих ионов AE = 10.80 eV. С учетом диссоциативного предела DL3 эндотермический эффект реакции образования иона $C_2H_4^{\bullet+}$ составляет $\Delta E_{re} = 1.84$ eV.

Во-вторых, при развитии системы через промежуточное состояние TS3$_2$ с выделением нейтрального фраг-

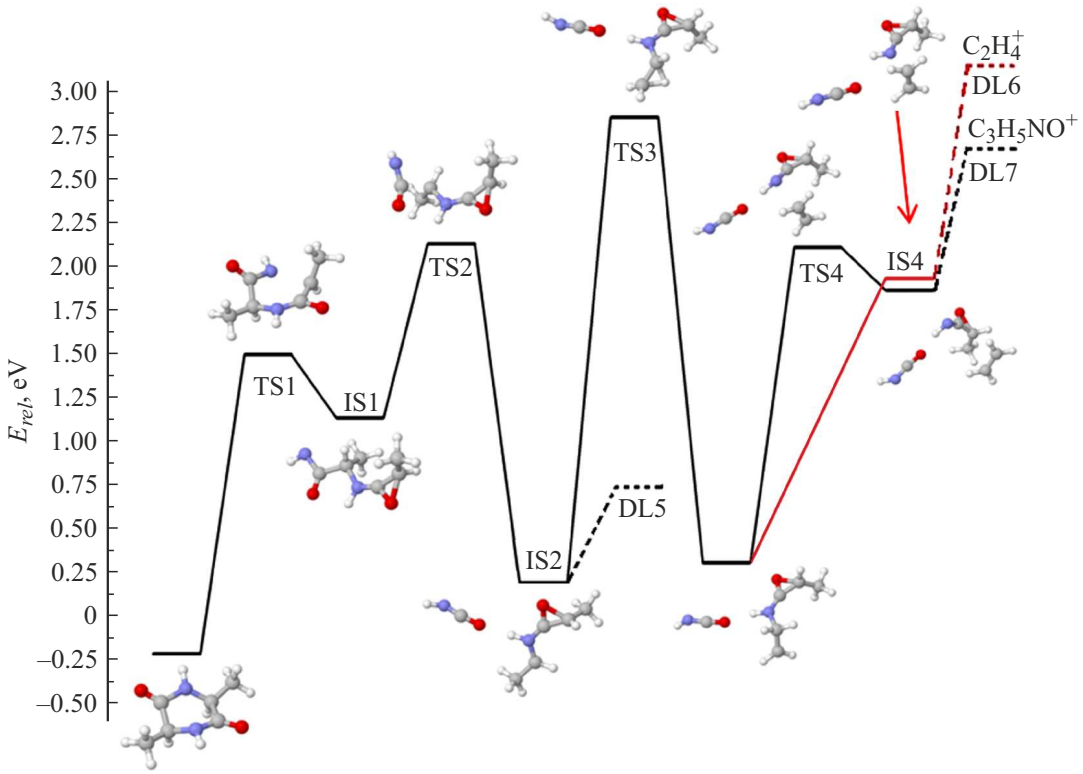


Рис. 4. Точки стационарности вдоль пути реакций фрагментации возбужденного иона cyclo(Ala-Ala)$^{\bullet+}$, ведущих к образованию ионов-фрагментов с массами 99, 71 и 28 u. TSn — переходное состояние n, ISn — промежуточный минимум n, DL — диссоциативный предел реакции.

мента NHCO при практически одновременном разрыве двух химических связей O8–C5 и C3–N4 и образовании заряженного фрагмента $C_5H_9NO^{\bullet+}$ ($m = 99$ u). При формировании промежуточного минимума IS4 могут образовываться две структуры либо с водородной связью O8$\cdots$H (атом водорода связан с атомом N4), либо N1$\cdots$H (атом водорода связан с атомом C7), но имеющие одинаковый диссоциативный предел DL4 (рис. 3). Энергия появления иона $C_5H_9NO^{\bullet+}$ определяется энергией второго переходного состояния TS2 и равна AE = 10.21 eV. Экзотермический эффект реакции составляет $\Delta E_{re} = -0.47$ eV.

Приведенный на рис. 4 путь реакции начинается от возбужденного состояния иона циклодиаланина, у которого в отличие от иона в основном состоянии электронная вакансия, главным образом, локализуется на атоме азота N1. Процесс фрагментации начинается с разрыва связи C6–N1 в точке первого переходного состояния TS1. При оптимизации геометрии формируется точка первого промежуточного минимума IS1. После прохождения системой точки второго промежуточного состояния TS2 происходит формирование второго минимума IS2, в котором происходит разрыв связи C2–C3, ведущий к образованию иона $C_5H_9NO^{\bullet+}$ ($m = 99$ u) и нейтрального фрагмента NHCO. Энергия появления иона $C_5H_9NO^{\bullet+}$ определяется энергией второго переходного состояния TS2 и равна AE = 11.47 eV. Эндотермический эффект реакции образования иона $C_5H_9NO^{\bullet+}$, определяемый диссоциативным пределом DL4, составляет $\Delta E_{re} = 0.97$ eV.

Существует возможность дальнейшей фрагментации иона $C_5H_9NO^{\bullet+}$, при этом система проходит переходное состояние TS3, в котором происходит перенос протона от атома C9 к атому C3 с переходом в состояние промежуточного минимума IS3. Отрыв молекулы этилена и образование иона $C_3H_5NO^{\bullet+}$ ($m = 71$ u) происходит при прохождении системой переходного состояния TS4. Эндотермический эффект реакции образования иона $C_3H_5NO^{\bullet+}$, определяемый диссоциативным пределом DL7, составляет $\Delta E_{re} = 2.90$ eV. Расчет показывает, что система из промежуточного минимума IS3 может перейти в конечное состояние, в котором происходит отрыв не нейтрального, а заряженного фрагмента $C_2H4^{\bullet+}$ ($m = 28$ u). Эндотермический эффект этой реакции составляет $\Delta E_{re} = 3.48$ eV. При этом энергия появления ионов $m = 28$ и 71 u определяется энергией переходного состояния TS3 и составляет AE = 12.20 eV. Как видно из приведенных данных, энергии появления ионов с массами 99, 71 и 28 u при фрагментации иона в рассмотренном возбужденном состоянии превышают соответствующие энергии появления при фрагментации иона, находящегося в основном состоянии.

Заключение

Измерения относительных сечений процессов изменения зарядового состояния партнеров столкновения показали, что при взаимодействии гетероциклической молекулы циклодиаланина с ионом He^{2+} основным по величине сечения является процесс одноэлектронного захвата {211}. Однако суммарное сечение всех многоэлектронных процессов превышает сечение процесса {211} и составляет 58 % от полного сечения процессов изменения зарядового состояния партнеров столкновения. При этом суммарное сечение процессов, сопровождающихся образованием свободных электронов, составляет 33.4 % от полного сечения. Образование легких фрагментов H^+ и H_2^+, которые могут вызывать вторичные радиационные эффекты, в основном связано с многоэлектронными процессами и внутримолекулярным переносом заряда. Образующиеся в процессе захвата одного электрона молекулярные ионы в основном фрагментируют, хотя вероятность образования недиссоциированных ионов тоже достаточно высока, что, судя по всему, и отличает гетероциклические молекулы от большинства биологически значимых молекул. Квантово-химический анализ процессов фрагментации однозарядных молекулярных ионов показал, что наиболее вероятны процессы фрагментации, в которых образуется два нейтральных фрагмента.

Благодарности

Расчеты проведены с использованием вычислительных ресурсов РЦ Вычислительный центр СПбГУ (http://cc.spbu.ru) и кластера высокопроизводительных вычислений ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания — тема FFUG-2024-0028 и инициативного проекта СПбГУ — 116018681.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] M.S. de Vries, P. Hobza. Annu. Rev. Phys. Chem., **58**, 585 (2007). DOI: 10.1146/annurev.physchem.57.032905.104722
[2] NIST Mass Spectrometry Data Center, W.E. Wallace, director, „Mass Spectra“ in NIST *Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, Eds. P.J. Linstrom, W.G. Mallard (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899), DOI: 10.18434/T4D303
[3] H.J. Svek, G.A. Junk. J. Am. Chem. Soc., **86**, 2278 (1964).
[4] A.A. Basalaev, V.V. Kuz?michev, M.N. Panov, A.V. Petrov, O.V. Smirnov. Rad. Phys. Chem., **193**, 109984 (2022). DOI: 10.1016/j.radphyschem.2022.109984
[5] A.P. Wickrama Arachchilage, F. Wang, V. Feyer, O. Plekan, K.C. Prince. J. Chem. Phys., **133**, 174319 (2010). DOI: 10.1063/1.3499740
[6] A.P. Wickrama Arachchilage, F. Wang, V. Feyer, O. Plekan, K.C. Prince. J. Chem. Phys., **136**, 124301 (2012). DOI: 10.1063/1.3693763
[7] D. Barreiro-Lage, P. Bolognesi, J. Chiarinelli, R. Richter, H. Zettergren, M.H. Stockett, L. Carlini, S. Diaz-Tendero, L. Avaldi. J. Phys. Chem. Lett., **12**, 7379 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpclett.1c01788
[8] J. Chiarinelli, D. Barreiro-Lage, P. Bolognesi, R. Richter, H. Zettergren, M.H. Stockett, S. Díaz-Tendero, L. Avaldi. Phys. Chem. Chem. Phys., **24**, 5855 (2022). DOI: 10.1039/D1CP05811H
[9] D. Barreiro-Lage, J. Chiarinelli, P. Bolognesi, R. Richter, H. Zettergren, M.H. Stockett, S. Díaz-Tendero, L. Avaldi. Phys. Chem. Chem. Phys., **25**, 15635 (2023). DOI: 10.1039/D3CP00608E
[10] V.V. Afrosimov, A.A. Basalaev, O.S. Vasyutinskii, M.N. Panov, O.V. Smirnov. Eur. Phys. J. D, **69**, 3 (2015). DOI: 10.1140/epjd/e2014-50435-5
[11] О.В. Смирнов, А.А. Басалаев, В.М. Бойцов, С.Ю. Вязьмин, А.Л. Орбели, М.В. Дубина. ЖТФ, **84** (11), 121 (2014). [O.V. Smirnov, A.A. Basalaev, V.M. Boitsov, S.Yu. Vyaz'min, A.L. Orbeli, M.V. Dubina. Tech. Phys., **59** (11), 1698 (2014). DOI: 10.1134/S1063784214110231]
[12] A.A. Basalaev, A.G. Buzykin, V.V. Kuz?michev, M.N. Panov, O.V. Smirnov. J. Phys. Conf. Ser., **1400**, 033017 (2019). DOI: 10.1088/1742-6596/1400/3/033017
[13] А.А. Басалаев, В.В. Кузьмичев, М.Н. Панов, А.В. Петров, О.В. Смирнов. ЖТФ, **92** (7), 978 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.07.52654.309-21
[14] Электронный ресурс. Режим доступа: http://www.vekton.ru
[15] B. Delley. J. Chem. Phys., **92**, 508 (1990). DOI: 10.1063/1.458452
[16] B. Delley. J. Chem. Phys., **113**, 7756 (2000). DOI: 10.1063/1.1316015
[17] G.M.J. Barca, C. Bertoni, L. Carrington, D. Datta, N. De Silva, J.E. Deustua, D.G. Fedorov, J.R. Gour, A.O. Gunina, E. Guidez, T. Harville, S. Irle, J. Ivanic, K. Kowalski, S.S. Leang, H. Li, W. Li, J.J. Lutz, I. Magoulas, J. Mato, V. Mironov, H. Nakata, B.Q. Pham, P. Piecuch, D. Poole, S.R. Pruitt, A.P. Rendell, L.B. Roskop, K. Ruedenberg, T. Sattasathuchana, M.W. Schmidt, J. Shen, L. Slipchenko, M. Sosonkina, V. Sundriyal, A. Tiwari, J.L. Galvez Vallejo, B. Westheimer, M. W?och, P. Xu, F. Zahariev, M.S. Gordon. J. Chem. Phys., **152** (15), 154102 (2020). DOI: 10.1063/5.0005188
[18] J. Renoud, S. Indrajith, A. Domaracka, P. Rousseau, P. Moretto-Capelle, B.A. Huber, J.-Ph. Champeaux. Phys. Chem. Chem. Phys., **22**, 5785 (2020). DOI: 10.1039/C9CP06230K
[19] A.P. Mendham, T.J. Dines, M.J. Snowden, B.Z. Chowdhry, R. Withnall. J. Raman. Spectros., **40**, 1478 (2009). DOI: 10.1002/jrs.2293
[20] Электронный ресурс. NIST Mass Spectral Search Program. Режим доступа: http://chemdata.nist.gov