

02
Захват электрона ионами у молекул метионина и норлейцина

© В.В. Афросимов,¹ А.А. Басалаев,¹ Ю.Г. Морозов,¹ М.Н. Панов,¹ О.В. Смирнов,² Э.А. Тропп¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский академический университет — научно-образовательный центр нанотехнологий РАН,
195220 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: a.basalaev@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 13 декабря 2012 г.)

Методом времяпролетной масс-спектрометрии измерены относительные сечения процессов, происходящих при захвате электрона ионами H^+ , He^{2+} с энергией $6z$ keV (z — заряд иона) у молекул метионина $C_5H_{11}NO_2S$, одной из протеиногенных аминокислот, и молекул норлейцина $C_6H_{13}NO_2$, аминокислоты, относящейся к непротеиногенным, и отличающихся от молекул метионина заменой гетероатома S на группу CH_2 . Схема фрагментации образующихся молекулярных ионов устанавливалась на основе анализа корреляций времени регистрации всех ионов-фрагментов. Результаты сопоставлены с имеющимися данными о фрагментации при ионизации тех же молекул электронами и квантами излучения. Обнаружено, что для исследованных аминокислот схема фрагментации молекулярных ионов зависит от способа ионизации молекул. Однако во всех случаях одними из основных по величине сечения являются процессы отделения нейтральной группы $COOH$ или остатка R боковой цепи аминокислоты как нейтрального, так и заряженного. Измерены относительные сечения процессов захвата с одно- и двукратной ионизацией молекул.

1. Введение

Как известно, в природе существует более 300 аминокислот, при этом 22 из них, принадлежащие к α -аминокислотам L -ряда, являются строительными блоками природных белков [1]. Биологическая значимость аминокислот стимулировала ряд работ, посвященных исследованию взаимодействия этих молекул в газовой фазе с электронами и излучением. В большинстве работ были получены данные об относительных сечениях фрагментации ионов аминокислот в масс-спектрометрах с электронным ударом с энергией электронов $E_{el} = 70$ eV, например [2,3] (обобщенные результаты этих исследований [4,5]). При ионизации электронным ударом основными по величине сечения являются процессы диссоциативной ионизации, сопровождающейся появлением большого числа ионов-фрагментов. Относительное сечение образования недиссоциированного молекулярного иона M^+ по сравнению с основным по интенсивности ионофрагментом для большинства аминокислот, образующих белки, не превышает 1%. Метионин и глицин являются исключением из этого правила [4,5].

Масс-спектрометрическое исследование фотоионизации 15 аминокислот при облучении светом водородной лампы с максимальной энергией фотонов 14 eV были выполнены в работе [6]. Было показано, что вероятность образования недиссоциированного молекулярного иона M^+ мала для большинства исследованных веществ, хотя относительная интенсивность соответствующего пика в масс-спектре много больше, чем при ионизации электронным ударом.

С целью изучения электронной структуры аминокислот был выполнен ряд работ по изучению фотоэлектронных спектров при взаимодействии ВУФ-излучения (резонансные линии HeI и HeII) [7–9] и мягкого рент-

геновского излучения вблизи K -краев углерода, азота и кислорода как с молекулами, находящимися в газовой фазе [10,11], так и с тонкими поликристаллическими пленками аминокислот [12]. Масс-спектрометрического анализа состава ионов-фрагментов в этих работах не проводилось. Следует отметить, что вследствие оже-распада K -вакансий в атомах углерода, азота и кислорода должны образовываться многозарядные молекулярные ионы, которые в газовой фазе диссоциируют на несколько заряженных фрагментов.

Исследования взаимодействия ионов с молекулами аминокислот нам неизвестны. Целью настоящей работы было измерение относительных сечений процессов фрагментации ионов метионина и норлейцина, образующихся при захвате одного электрона ионами H^+ и He^{2+} с энергией $6z$ keV (z — заряд налетающего иона). Полученные данные могут быть использованы для анализа на молекулярном уровне механизма повреждения биологически значимых молекул при их взаимодействии с ионизирующим корпускулярным излучением.

2. Методика эксперимента

Для проведения исследований была использована экспериментальная методика, подробно описанная в работах [13,14]. Коллимированный монокинетический пучок ионов H^+ , He^{2+} пересекал эффузионную струю молекул. Пересечение ионного пучка и молекулярной струи происходило в области однородного электрического поля, которое направляло ионы, образовавшиеся в газемишени, в ионно-оптическую систему времяпролетного масс-анализатора. Эти ионы, пройдя оптическую систему масс-анализатора, имели энергию $2.5q$ keV (где q — заряд иона-фрагмента) и дополнительно ускорялись

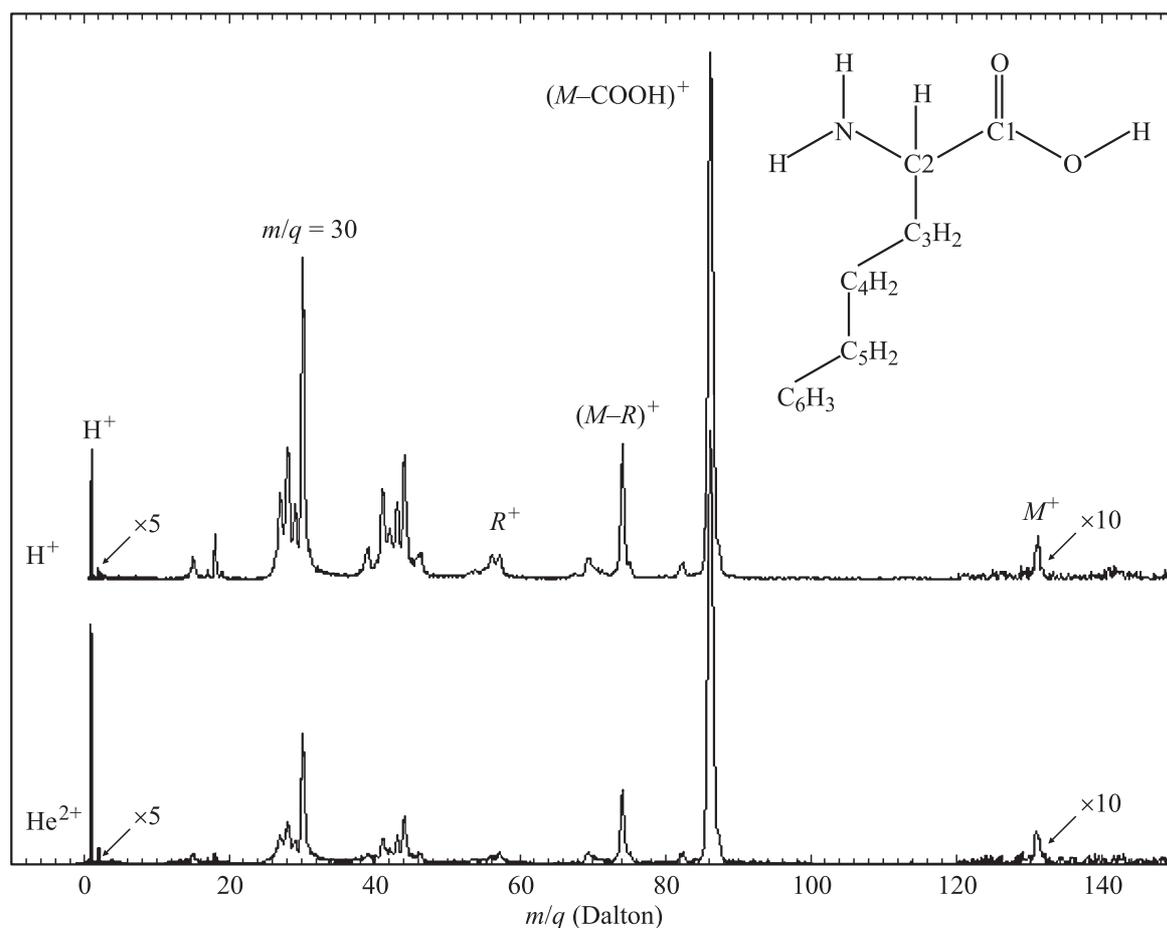


Рис. 1. Масс-спектр ионов-фрагментов молекул норлейцина, образующихся при захвате одного электрона ионами He^{2+} и H^+ . Энергия налетающих ионов 6z keV (z — заряд иона). Интенсивности пиков в масс-спектрах в диапазоне масс m/q 0–8 умножены на 5, а в диапазоне 120–150 на 10. На вставке приведена структурная формула норлейцина.

напряжением 14 kV, после чего регистрировались детектором в счетном режиме. Благодаря дополнительному ускорению достигалась высокая и практически одинаковая эффективность регистрации ионов различной массы и заряда.

Зарядовое состояние налетающих ионов после взаимодействия определялось электростатическим анализатором. Импульсы детекторов ионов He^+ и атомов H, образовавшихся после захвата электрона, использовались в качестве временного „репера“ регистрирующей системы. Сигналы детектора времяпролетного масс-спектрометра регистрировались в „многостоповом“ режиме, т.е. в режиме, позволяющем зафиксировать разницу времени между сигналом „репером“ и временами детектирования всех зарегистрированных ионов-фрагментов. Был рассчитан и подобран экспериментально режим работы масс-спектрометра, определяемый потенциалами его ионной оптики, который обеспечивал полный сбор ионов-фрагментов с начальными энергиями, достигающими 9 eV.

Эффузионная струя молекул аминокислот получалась при нагреве в печи веществ (рацематных смесей DL-Methionine и DL-Norleucine), поставленных компанией

„Вектон“ [15]. В процессе измерения масс-спектра температура печи поддерживалась с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Для контроля за температурой использовался платиновый терморезистор фирмы „Honeywell“ 700-102AAB-B00, позволявший измерять абсолютную температуру печи с точностью $\pm 0.12\%$.

Диапазон температур формирования струи молекул метионина был $170\text{--}190^\circ\text{C}$, а молекул норлейцина — $130\text{--}150^\circ\text{C}$. В этих диапазонах температур, как показали измерения, исследуемые вещества имеют примерно равные величины давлений пара, что хорошо согласуется с результатами исследования сублимации аминокислот, выполненных в работе [16]. Соотношение интегралов пиков ионов-фрагментов в масс-спектрах обоих исследованных веществ практически не зависело от температуры, что согласуется с анализом, проведенным для молекул метионина в работе [11].

Для учета фоновой составляющей в масс-спектрах была предусмотрена возможность перекрытия струи молекул из печи и проведения отдельных измерений „фон + эффект“ и „фон“ без изменения температурных условий в камере столкновений. Примесь воды в молекулярной мишени для обоих исследованных веществ

Таблица 1. Относительные сечения образования различных ионов-фрагментов молекул норлейцина в процессе одноэлектронного захвата ионами H^+ , He^{2+} , при ионизации электронным ударом $E_{el} = 70$ eV [4,5] и ионизации фотонами с $E_{hv} < 14$ eV [6]. Все пики нормированы на величину основного пика $m/q = 86$ в масс-спектрах. Соединение, отмеченное индексом *a*, существует только в ионном состоянии [4]

Ионы-фрагменты	m/q	He^{2+}	H^+	e^- [4,5]	$h\nu$ [6]
H^+	1	5	2	0	
H_2^+	2	1	0.2	0	
NH^+ , CH_3^+	15	4	7	2.6	
H_2O^+	18	5	9	1.0	
$C_2H_2^+$, CN^+	26	4	6	0.6	
$C_2H_3^+$, CHN^+	27	12	29	10.4	
$C_2H_4^+$, CH_2N^+ , CO^+	28	17	40	20.0	
$C_2H_5^+$, CH_3N^+ , CHO^+	29	8	22	7.2	
$C_2H_6^+$, CH_4N^+	30	37	76	62.7	3.8
$C_2H_7^a$, CH_5N^+	31	7	15	0.9	
$C_3H_3^+$, C_2HN^+	39	4	14	7.0	
$C_3H_5^+$	41	8	22	17.2	
$C_3H_6^+$	42	5	19	8.4	
$C_3H_7^+$	43	8	20	28.6	
$C_3H_8^+$, CO_2^+	44	13	30	64.7	
$COOH_4^+$, $C_2H_7N^+$	45	3	6	1.9	
CH_4NO^+ , $CH_2O_2^+$	46	4	9	4.1	
CH_5NO^+	47	2	3	0.1	
$C_4H_7^+$, $C_3H_5N^+$	55	2	4	1.3	
$C_4H_8^+$	56	3	7	2.0	
$C_4H_9^+$	57	3	7	5.4	
$C_5H_9^+$ (R^+)	69	4	6	1.8	
$C_5H_{10}^+$	70	2	4	4.3	
$C_2H_4NO_2^+$ ($M-R^+$)	74	16	25	30.9	2.3
$C_2H_5NO_2^+$	75	2	3	5.3	0.4
$C_5H_{12}N^+$ ($M-COOH^+$)	86	99	99	99.0	99.0
$^{13}C^{12}C_4H_{12}N^+$ ($M-COOH^+$)	87	8	8	5.8	
$C_6H_{13}NO_2^+$ (M^+)	131 + 132	0.2	0.2	0.1	1.6

может исказить данные по вероятности образования ионов H^+ , H_2^+ , O^+ , OH^+ и H_2O^+ . Поэтому для устранения воды, содержащейся в исследуемых веществах, была проведена процедура обезвоживания, которая заключалась в их прогреве в вакууме до температуры 100–110°C в течение нескольких дней при постоянном масс-спектрометрическом контроле за составом молекулярной струи и составом фона.

Определение относительных величин сечений фрагментации молекулярных ионов проводилось на основе масс-спектров, из которых была вычтена фоновая составляющая, при этом масс-спектры „фон + эффект“ и „фон“ нормировались на интеграл тока пучка налетающих ионов. Программа обработки результатов измерений позволяла вводить различные фильтры при анализе полученных данных, например, формировать масс-спектры, обусловленные процессами, в которых образовалось определенное число заряженных ионов-фрагментов. Это позволило, в частности, разделить процессы захвата электрона (образовался только один заряженный фрагмент) и захвата электрона с ионизацией (образовалось только два заряженных фрагмента). Относительные сечения процессов, в которых образуются пары заряжен-

ных фрагментов, получались из анализа так называемой карты совпадений — трехмерного спектра, в котором по оси *X* отложено время регистрации первой частицы-фрагмента, по оси *Y* — второй. Программа обработки позволяла получать карты совпадений для любой комбинации номеров зарегистрированных фрагментов. Это позволяло определить величины относительных сечений и выяснить роль процессов, в которых образуется более двух ионов-фрагментов.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Процесс одноэлектронного захвата

На рис. 1 приведены масс-спектры ионов-фрагментов, образующихся при захвате одного электрона ионами H^+ и He^{2+} у молекул норлейцина. Это означает, что сумма интегралов пиков в масс-спектре пропорциональна сечению σ^{zz-1} , являющемуся суммой сечений процессов одноэлектронного захвата σ_{01}^{zz-1} и захвата одного электрона с ионизацией ($\sigma_{02}^{zz-1} + \sigma_{03}^{zz-1}$). В табл. 1 приведены относительные сечения образования различных ионов-

Таблица 2. Относительные сечения образования различных ионов-фрагментов молекул метионина в процессе одноэлектронного захвата ионами H^+ , He^{2+} , при ионизации электронным ударом $E_{el} = 70 \text{ eV}$ [4,5] и ионизации фотонами с $E_{hv} < 14 \text{ eV}$ [6]. Все пики нормированы на величину основного пика в масс-спектрах. При столкновении с частицами это пик с $m/q = 61$, а при фотоионизации пик M^+ . Соединения, отмеченные индексом *a* существуют только в ионном состоянии. Пики, отмеченные индексом *b*, наблюдаются в работе [6], но численные данные не приводятся

Ионы-фрагменты	m/q	He^{2+}	H^+	e^- [4,5]	$h\nu$ [6]
H^+	1	24	6		
HN^+, CH_3^+	15	14	13		
H_2O^+, NH_2^+	18	13	18	4.0	
$CHN^+, C_2H_3^+$	27	21	31	12.0	
$CO^+, CH_2N^+, C_2H_4^+$	28	53	73	37.0	
$CHO^+, CH_3N^+, C_2H_5^+$	29	21	31	9.0	
$CH_2O^+, CH_4N^+, NO^+, C_2H_6^+$	30	30	55	11.0	
$H_3S^{+b}, H_3O_2^{+b}, H_5NO^+$	35	7	11	9.0	
$C_2HN^+, C_3H_3^+$	39	5	12	3.0	
$C_2H_3N^+, C_2HO^+, C_3H_5^+$	41	10	21	12.9	
$C_2H_4N^+, C_2HO^+$	42	19	25	10.0	
$C_2H_5N^+$	43	14	19	5.5	
$C_2H_6N^+, CO_2^+, CS^+$	44	24	61	5.0	
$COOH^+$	45	26	44	14.1	
$CH_2S^+, CH_2O_2^+$	46	22	31	5.5	
CH_3S^+	47	23	33	18.5	14.6
CH_4S^+	48	18	19	8.3	
CH_5S^{+b}	49	7	9	4.7	
$C_3H_5N^+$	55	33	22	26.0	
$C_3H_6N^+, C_2H_2NO^+$	56	63	62	59.0	набл ^b
$C_3H_7N^+, C_2H_3NO^+$	57	35	37	12.0	набл ^b
$C_2H_4S^+$	60	7	6	2.0	
$C_2H_5S^+$	61	99	99	99.0	4.4
$C_3H_6S^+, C_2H_4NO_2^+ (M-R)^+$	74	29	21	25.0	4.4
$C_3H_7S^+ (R)^+, C_2H_5NO_2^+$	75	49	27	35.0	14.6
$C_4H_5NO^+$	83	19	8	22.0	
$C_4H_6NO^+$	84	16	8	2.0	
$C_3H_5NO_2^+$	87	13	7	9.0	
$C_3H_6NO_2^+$	88	22	16	9.0	
$C_4H_7NO_2^+$	101	28	11	22.0	40.8
$C_4H_{10}NS^+ (M-COOH)^+$	104	27	10	15.0	16.0
$C_5H_9NOS^+$	131	27	9	41.0	
$C_5H_{10}NOS^+$	132	17	7	6.0	
$C_5H_{11}NO_2S^+ (M^+)$	149–151	48	17	15.0	99

фрагментов молекул норлейцина в процессе одноэлектронного захвата ионами H^+ , He^{2+} , при ионизации электронным ударом $E_{el} = 70 \text{ eV}$ [4,5] и ионизации фотонами с $E_{hv} < 14 \text{ eV}$ [6]. Для уменьшения размеров табл. 1 в нее включены в основном сечения образования ионов-фрагментов, соответствующие наиболее интенсивным каналам процессов фрагментации. Эти сечения составляют 87% сечения одноэлектронного захвата ионами, 96% сечения ионизации электронным ударом и 99% сечения процесса фотоионизации. Относительные сечения нормированы на интеграл пика с массой $m/q = 86$,

максимального по интенсивности в масс-спектрах для всех рассмотренных способов ионизации молекул. Следует иметь в виду, что из-за большого количества атомов в молекуле одну и ту же массу могут иметь ионы-фрагменты с различным составом. Поэтому при идентификации ионов с определенным соотношением m/q выбирались соединения, образование которых требует минимального количества разрываемых связей и перегруппировки атомов между образующимся ионом и нейтральными фрагментами. Детальное рассмотрение возможных схем фрагментации ряда аминокислот было выполнено в работе [2].

Как видно из приведенных данных, ионизация молекул норлейцина практически всегда сопровождается фрагментацией образовавшегося молекулярного иона. В то же время следует отметить, что ионизация фотонами небольших, хотя и не пороговых энергий (потенциал ионизации молекулы норлейцина 8.5 eV [9], 9.1 eV [3]) приводит к более высокой вероятности выживания недиссоциированного молекулярного иона $C_6H_{13}NO_2^+$ по сравнению с ионизацией электронным ударом и одноэлектронным захватом ионами.

Основным по интенсивности в масс-спектрах является пик с массой $m/q = 86$, который можно идентифицировать как формируемый ионами-фрагментами, образующимися в процессе простого разрыва связи между атомами C_1 и C_2 (рис. 1), т.е. при отрыве от молекулы аминокислоты карбоксильной группы $COOH$. На такую идентификацию указывает и близость соотношения интенсивностей пиков с массами 86 и 87 с изотопным соотношением $^{13}C^{12}C_4H_{12}N^+ : C_5H_{12}N^+ = 6.0 : 99$ [4], т.е. следует считать, что пик с массой 87 не связан с фрагментом $^{12}C_5H_{13}N^+$, а может быть идентифицирован как $^{13}C^{12}C_4H_{12}N^+$. Все другие варианты формирования иона с массой 86 требуют разрыва по крайней мере двух связей и в некоторых случаях еще и миграции атома водорода. Например, образование иона $C_4H_6O_2^+$ может произойти при разрыве связи между C_5 и C_4 и отрыве группы NH_2 .

Ион с массой 74 $(M-R)^+$, образуется, по-видимому, либо при простом разрыве связи между атомами C_2 и C_3 , т.е. отрыве остатка $(R = C_4H_9)$ боковой цепи от молекулы аминокислоты. Остальные возможные варианты образования фрагмента с массой 74 требуют миграции атомов водорода. Обязательной миграции атома водорода от нейтрального фрагмента к иону требует и образование иона с массой 75 и, как видно из данных табл. 1, вероятность его образования в 6–8 раз ниже вероятности образования иона с массой 74. Образование фрагментов с массами 30 и 44, имеющих высокую вероятность появления, невозможно только при разрыве связей и требует в процессе формирования миграции атомов водорода от нейтральных фрагментов к иону, причем образование фрагментов с массами 29 и 43, возможное при простом разрыве связи между атомами C_5-C_4 и C_4-C_3 (рис. 1), происходит с существенно меньшей вероятностью.

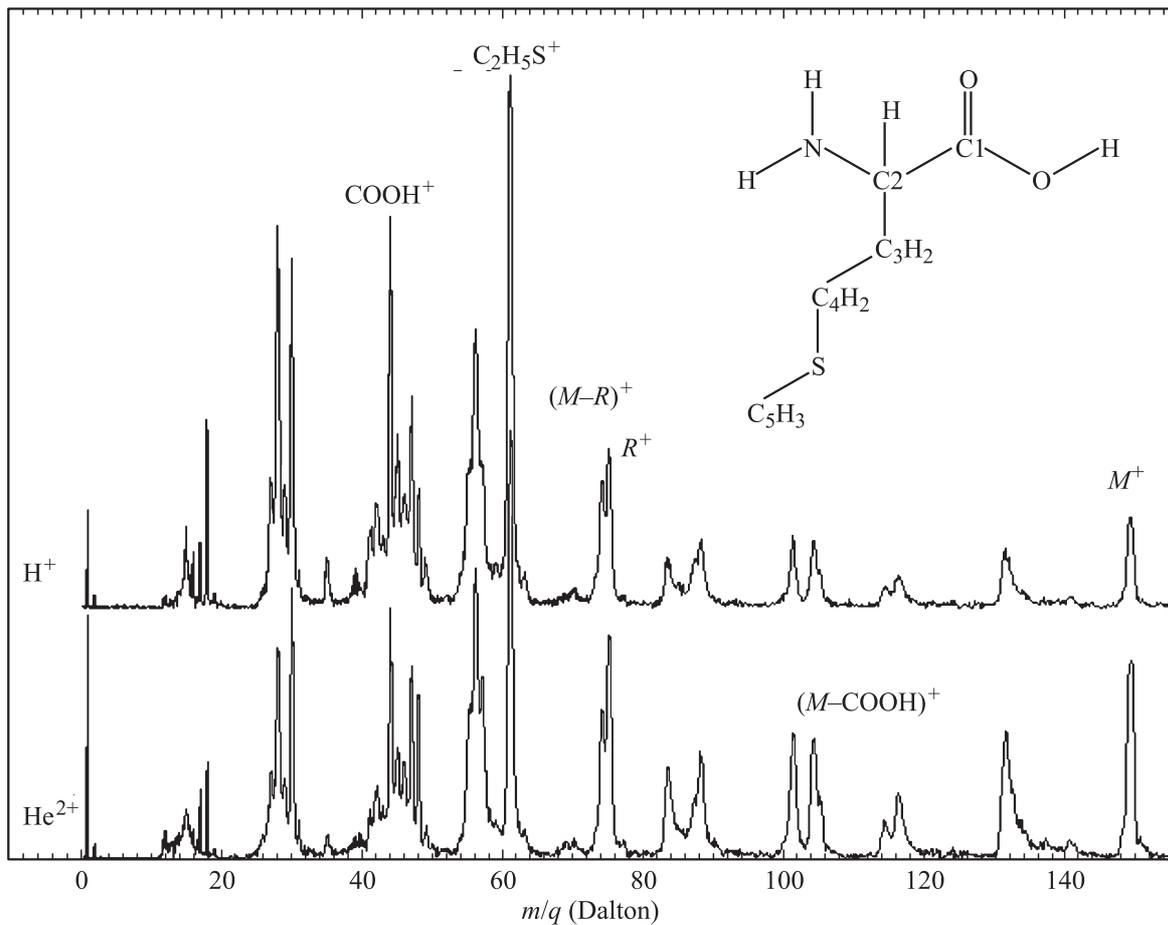


Рис. 2. Масс-спектр ионов-фрагментов молекул метионина, образующихся при захвате одного электрона ионами He^{2+} и H^+ . Энергия налетающих ионов $6z$ keV (z — заряд иона). На вставке приведена структурная формула метионина.

Замена в остатке боковой цепи молекулы норлейцина группы C_5H_2 (рис. 1) на атом S превращает ее в молекулу метионина. Основным отличием в свойствах ионов этих молекул является большая устойчивость молекулярного иона метионина к фрагментации (пик M^+ рис. 2 и табл. 2). Кроме того, число наблюдаемых пиков в масс-спектрах при фрагментации иона метионина (89 пиков при электронном ударе [5]) существенно превышает число пиков в масс-спектре ионов-фрагментов норлейцина (51 пик [5]). Ионы-фрагменты, включенные в табл. 2, определяют 78% сечения одноэлектронного захвата ионами, 87% сечения ионизации электронным ударом и 67% сечения процесса фотоионизации. Относительные сечения нормированы на интеграл пика с массой $m/q = 86$, основного по интенсивности в масс-спектрах при ионизации молекул ионами и электронами, и на интеграл пика недиссоциированного иона M^+ для процесса фотоионизации [6].

Как видно из приведенных данных, при ионизации молекул метионина фотонами с энергией $E_{h\nu} < 14$ eV, молекулярный ион метионина фрагментирует с намного меньшей вероятностью, чем молекулярный ион норлейцина, хотя потенциал ионизации метионина 8.1 eV [17],

8.6 eV [3,8,11], вероятно, на ~ 0.5 eV меньше потенциала ионизации норлейцина. В принципе, объяснить разницу можно тем, что верхняя занятая молекулярная орбиталь (НОМО) метионина формируется изолированной парой электронов атома серы, принадлежащего остатку боковой цепи [17], а НОМО норлейцина формируется изолированной парой электронов атома азота [3]. Различия вероятности образования недиссоциированного иона метионина при одноэлектронном захвате ионами H^+ и He^{2+} (табл. 2), может быть связано с разницей в энергии возбуждения образующегося молекулярного иона.

Таблица 3. Относительные сечения процессов захвата одного электрона σ_{01}^{zz-1} , захвата с ионизацией σ_{02}^{zz-1} и захвата с двукратной ионизацией σ_{03}^{zz-1} ионами H^+ и He^{2+} с энергией $6z$ keV у молекул норлейцина (NLeu) и метионина (Met). $\sigma^{zz-1} = \sigma_{01}^{zz-1} + \sigma_{02}^{zz-1} + \sigma_{03}^{zz-1} = 100\%$

	$\text{H}^+ + \text{NLeu}$	$\text{He}^{2+} + \text{NLeu}$	$\text{H}^+ + \text{Met}$	$\text{He}^{2+} + \text{Met}$
σ_{01}^{zz-1}	84.0 ± 2	82.9 ± 2	80.3 ± 2	75.6 ± 2
σ_{02}^{zz-1}	13.7 ± 1.5	14.3 ± 1.5	16.5 ± 1.5	19.4 ± 1.5
σ_{03}^{zz-1}	2.3 ± 1	2.8 ± 1	3.2 ± 1	5.0 ± 1

Таблица 4. Относительная интенсивность пар ионов, возникающих при фрагментации двухзарядных ионов метионина, образующихся при взаимодействии молекул с ионами He^{2+}

Ion 2 m/q	Ion 1 m/q													
	1	14	15	27	28	29	30	42	43	44	45	46	56	
1	48													
2	45													
12	85													
13	76													
14	64	2												
15	42	10	3											
16	38	8	13											
25	35	5	4											
26	57	10	10											
27	67	16	25	0										
28	99	29	44	54	1									
29	41	16	23	37	48	0								
30	12	5	11	18	29	16								
32	47	8	5	7	28	14	20							
44	53	8	16	32	46	49	20	20						
45	81	14	25	40	85	54	30	20	28					
46	38	10	16	49	99	47	28	25	20	41				
47	16	4	8	22	54	26	16	17	14	20	22			
59	4	2	5	5	15	2	1	4	4	11	9	5		
60	1	2	3	4	11	1	1	4	9	51	17	23	32	
61	3	1	6	3	9	1	1	9	39	43	40	35	56	
62	1	1	3	1	2	1	1	35	39	38	19	5	25	
63	1	0	2	1	3	0	1	28	7	8	4	3	6	

Примечание. Ion 1 — легкий фрагмент, зарегистрированный первым, Ion 2 — более тяжелый фрагмент, зарегистрированный вторым. Нормировка проведена по пику на карте совпадений с координатами Ion 1 $m/q = 28$ и Ion 2 $m/q = 46$, имеющему максимальную интенсивность, равную 100.

Несмотря на существенные различия в масс-спектрах ионов-фрагментов, образующихся при диссоциации молекулярных ионов метионина и норлейцина, можно выделить несколько общих каналов процесса фрагментации для этих молекул, ведущих к появлению ионов $(M-\text{COOH})^+$, $(M-R)^+$ и R^+ . Идентификация фрагментов с массами 74 и 75 затруднена тем, что эти фрагменты формируются при разрыве связи C_2-C_3 (рис. 2), сопровождающемся, возможно, миграцией атома водорода. В этом случае допустима альтернативная интерпретация (табл. 2). Однако интенсивность слабых пиков с массами 76 и 77, приблизительно совпадающая с интенсивностями пиков, соответствующих массам 74 и 75, но содержащих изотоп серы ^{34}S , позволяет отдать предпочтение серосодержащим фрагментам. Еще одна интересная особенность процесса фрагментации прослеживается при образовании ионов с массами 131, 101 и 56, формирование которых происходит за счет миграции атомов водорода к нейтральным фрагментам. Это, вероятно, энергетически выгоднее, чем образование ионов с массами 132, 102 и 57 в результате простого разрыва связей, что и отражается в наблюдаемой интенсивности пиков в масс-спектре.

3.2. Процесс захвата с ионизацией

Процесс захвата одного электрона ионами H^+ и He^{2+} с достаточно высокой вероятностью сопровождается дополнительной одно- и двукратной ионизацией молекул (табл. 3). Процессы захвата с ионизацией приводят к образованию многозарядных молекулярных ионов, которые распадаются с образованием легких заряженных фрагментов. При этом пики ионов H^+ рис. 1 на 65%, а на рис. 2 на 50% обусловлены процессами захвата с ионизацией. Анализ карт совпадений для всех исследованных систем показывает, что протоны не коррелируют с тяжелыми заряженными фрагментами с массами более 50 для метионина и более 40 для норлейцина (табл. 4 и 5). При формировании табл. 4 и 5 в карте совпадений отбирались строки и столбцы, в которых хотя бы одна ячейка имела значение $\sim 25\%$ от

Таблица 5. Относительная интенсивность пар ионов, возникающих при фрагментации двухзарядных ионов норлейцина, образующихся при взаимодействии молекулы с ионами He^{2+}

Ion 2 m/q	Ion 1 m/q										
	1	15	26	27	28	29	30	41	42	43	44
1	19										
2	45										
12	42										
13	31										
14	32										
15	31	1									
16	32	5									
25	40	4									
26	78	10	1								
27	86	22	28	1							
28	80	38	57	99	1						
29	33	17	37	71	81	1					
30	10	8	15	35	59	36					
31	3	2	7	14	15	16	43				
32	1	1	1	7	13	7	40				
33	1	1	1	2	10	9	22				
34	1	1	1	1	4	6	25				
35	4	1	1	2	3	3	23				
36	24	2	2	4	4	4	10				
37	44	5	4	7	9	7	6				
38	43	10	8	12	19	14	8				
39	34	15	8	17	27	15	8				
40	18	12	8	17	26	14	7				
44	8	8	5	19	17	12	15	16	22	12	
45	8	5	5	22	17	10	18	15	15	29	10
46	5	5	6	23	17	10	23	21	17	23	25
56	2	4	3	13	12	35	34	1	1	1	3
57	1	3	7	11	19	50	16	2	1	2	7
58	0	0	3	4	17	22	2	1	2	1	3

Примечание. Ion 1 — легкий фрагмент, зарегистрированный первым, Ion 2 — более тяжелый фрагмент, зарегистрированный вторым. Нормировка проведена по пику на карте совпадений с координатами Ion 1 $m/q = 27$ и Ion 2 $m/q = 28$, имеющему максимальную интенсивность, равную 100.

основного по величине пика. Как видно из табл. 4, при взаимодействии молекулы метионина с He^{2+} (так же, как и в случае взаимодействия с протоном) в процессе захвата с ионизацией наибольшую интенсивность имеют процессы, ведущие к образованию пары ионов с массами (28 + 46). Одним из возможных каналов образования последней пары ионов, требующим разрыва минимального числа связей в молекулярном ионе, может быть образование пары ($\text{C}_5\text{H}_2\text{S}^+ + \text{C}_4\text{C}_3\text{H}_4^+$) (рис. 2). В случае взаимодействия метионина с ионами He^{2+} близкую интенсивность имеет пик, соответствующий образованию пары ионов с массами (1 + 28). Однако образование этой пары ионов при взаимодействии молекул метионина с H^+ существенно ниже, чем пары (28 + 46), что связано, вероятно, с меньшей вероятностью образования протонов при взаимодействии метионина с H^+ по сравнению с взаимодействием с He^{2+} .

Вероятность образования пар ионов, в состав которых входит протон, при взаимодействии He^{2+} с молекулой норлейцина также значительно выше, чем при взаимодействии с H^+ .

Заключение

Измерены относительные сечения процессов, происходящих при захвате электрона ионами H^+ , He^{2+} у молекул метионина и норлейцина. Выделен вклад процессов захвата с ионизацией и захвата с двукратной ионизацией в полное сечение захвата одного электрона. Измерены относительные сечения образования ионов-фрагментов, сопровождающие процесс захвата одного электрона. Показано, что для исследованных аминокислот схема фрагментации молекулярных ионов зависит от способа ионизации молекул. Однако для всех рассмотренных способов ионизации одними из основных по величине сечения являются процессы отрыва нейтральной группы COOH и остатка боковой цепи R аминокислоты как нейтрального, так и заряженного. Молекула метионина более устойчива к процессу удаления одного из валентных электронов, чем молекула норлейцина. Вероятность образования недиссоциированного иона метионина при захвате электрона ионом He^{2+} составляет 4.4%, а при захвате электрона протоном 1.5% от полного сечения захвата одного электрона. Для молекулы норлейцина эти величины составляют 0.06% и 0.03% соответственно.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ — 10-07-00006-а).

Список литературы

- [1] *Bischoff R., Schluter H.* // J. Proteomics. 2012. Vol. 75. P. 2275–2296.
- [2] *Junk G., Svec H.* // J. Am. Chem. Soc. 1962. Vol. 85. P. 839–845.
- [3] *Svec H.J., Junk G.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1967. Vol. 89. P. 790–796
- [4] NIST Mass Spectral Search Program. // <http://chemdata.nist.gov>.
- [5] NIST Chemistry WebBook. // <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
- [6] *Акопян М.Е., Логинов Ю.В.* // Химия высоких энергий. 1967. Т. 1. № 2. С. 97–102.
- [7] *Cannington P.H., Ham N.S.* // J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 1979. Vol. 15. P. 79–82.
- [8] *Cannington P.H., Ham N.S.* // J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 1983. Vol. 32. P. 139–151.
- [9] *Klansing L.* // J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 1976. Vol. 8. P. 161–164.
- [10] *Zhang W., Carravetta V., Plekan O., Feyer V., Richter R., Coreno M., Prince K.C.* // J. Chem. Phys. 2009. Vol. 131. P. 035 103.
- [11] *Plekan O., Feyer V., Richter R., Coreno M., de Simone M., Prince K.C., Carravetta V.* // J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 111. P. 10 998–11 005.
- [12] *Zubavichus Y., Shaporenko A., Grunze M., Zharnikov M.* // J. Phys. Chem. A. 2005. Vol. 109. P. 6998–7000.
- [13] *Афросимов В.В., Басалаев А.А., Морозов Ю.Г., Панов М.Н., Смирнов О.В., Тропп Э.А.* // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 5. С. 9–15.
- [14] *Афросимов В.В., Басалаев А.А., Морозов Ю.Г., Панов М.Н., Смирнов О.В., Тропп Э.А.* // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 5. С. 16–23.
- [15] <http://www.vektion.ru>.
- [16] *Svec H.J., Clyde D.D.* // J. Chem. Eng. Data. 1965. Vol. 10. P. 151–152.
- [17] *Dehareng D., Dive G.* // Int. J. Mol. Sci. 2004. Vol. 5. P. 301–332.