

02

## Абсолютные эффективные сечения ионизации молекул аденина и гуанина электронным ударом

© И.И. Шафраньош,<sup>1</sup> Ю.Ю. Свида,<sup>1</sup> М.И. Суховия,<sup>1</sup> М.И. Шафраньош,<sup>1</sup> Б.Ф. Минаев,<sup>2</sup>  
Г.В. Барышников,<sup>2</sup> В.А. Минаев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ужгородский национальный университет,  
88000 Ужгород, Украина

<sup>2</sup> Черкасский национальный университет им. Б. Хмельницкого,  
18031 Черкасы, Украина  
email: shafivan@rambler.ru; bfmin@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 10 февраля 2015 г.)

Методом пересекающихся электронного и молекулярного пучков в интервале энергий от порога до 200 eV определены эффективные сечения образования положительных ионов азотистых нуклеиновых кислот аденина и гуанина. Выявлено, что максимальное значение полного сечения ионизации аденина достигается при энергии 90 eV и равно  $(2.8 \pm 0.6) \cdot 10^{-15}$  см. Для гуанина максимальное значение полного сечения ионизации равно  $(3.2 \pm 0.7) \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup> и наблюдается при энергии 88 eV. Определены энергетические пороги ионизации: для аденина порог составил  $(8.8 \pm 0.2)$  eV, для гуанина —  $(8.3 \pm 0.2)$  eV. Измерены масс-спектры аденина и гуанина. Определены абсолютные величины парциальных сечений ионизации молекул аденина и гуанина.

### Введение

Различные воздействия на биоинформационные молекулы ДНК и РНК могут привести к неконтролируемому изменению в геноме живых организмов. Одним из таких внешних факторов является высокоэнергетическое ионизирующее излучение, которое генерирует внутриклеточные мощные потоки низкоэнергетических вторичных электронов с энергиями от 0.1 до десятков электрон-вольт [1]. Важными составляющими архитектуры нуклеиновых кислот являются молекулы азотистых оснований: пиримидиновых производных (цитозина, тимина и урацила) и пуриновых (аденина и гуанина). Вторичные электроны в дальнейшем могут инициировать процессы диссоциативного захвата [2], возбуждение [3,4] и ионизацию молекул оснований [5,6], которые, в свою очередь, запускают цепь деструктивных изменений в макромолекулах ДНК и РНК. Это заставляет по-новому взглянуть на картину радиационного воздействия на живые организмы. Поэтому вполне понятен высокий интерес к изучению взаимодействия медленных электронов с биологически важными молекулами.

Для объективной оценки радиобиологических последствий физических процессов возбуждения и ионизации, вызванных в биоструктурах электронным ударом, нужны точные данные о величинах абсолютных сечений образования положительных ионов, а также необходима информация о наиболее вероятных каналах фрагментации биомолекул. Целью настоящей работы является экспериментальное определение абсолютных эффективных сечений ионизации молекул аденина и гуанина электронным ударом и схема их фрагментации.

### Методика эксперимента

Экспериментальные исследования были выполнены в условиях пересекающихся пучков электронов и молекул. Техника и методика экспериментов подробно описаны в наших предыдущих работах [5,6].

Пучок исследуемых молекул формировался с помощью эффузионного термического источника многоканального типа и системы коллимирующих щелей. Рабочая температура источника (410 К), при которой еще наблюдались структурные изменения аденина и гуанина, была определена опытным путем. Составляющими эффузионного источника являются: медный контейнер с исследуемым веществом, резистивный нагреватель контейнера, калиброванный термопарный датчик температуры контейнера, тепловые экраны. Контейнер выполнен в виде полого цилиндра, на одном торце которого монтировался элемент, содержащий эффузионные каналы (100 каналов на площади  $1.5 \times 1.5$  мм), а на противоположном — герметическая крышка. На ее внутренней поверхности размещался исследуемый препарат и датчик температуры. В экспериментах использовались препараты биомолекул фирмы Sigma-Aldrich (чистота 99%).

Молекулярный пучок проходил через область взаимодействия с электронным пучком и в конце своего пути осаждался на дне коллектора, образуя со временем заметный след — конденсат. Коллектор был выполнен в виде медной камеры цилиндрической формы с входной щелью и находился при температуре жидкого азота. Измерения массы конденсата и времени его образования давало возможность определить интенсивность молекулярного пучка и соответственно его концентрацию.

Геометрические размеры конденсата вместе с его расстоянием от эффузионного источника использовались для определения параметров пучка — сечения области столкновений и угловой апертуры.

Относительная погрешность в определении концентрации молекул ( $n$ ) в пучке не превышала 17%. Эксперименты проводились при  $n \sim 8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$  в вакууме  $\sim 1 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$ . При этом вклад от процесса ионизации остаточных газов в камере не превышал 2%.

Источником электронов была пятиэлектродная электронная пушка с катодом, изготовленным из торированного вольфрама. Электроны пучка, прошедшие область столкновений, улавливались цилиндром Фарадея, который находился под отрицательным потенциалом. Измерения проводились при силе тока пучка электронов  $\sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ А}$  и энергетической неоднородности электронов на полувысоте их энергетического распределения  $\Delta E_{1/2} \sim 0.3 \text{ eV}$ . Электронная пушка размещалась в продольном магнитном поле индукцией  $B = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ Т}$ . Калибровка энергетической шкалы электронов осуществлялась по резонансному пику образования ионов  $\text{SF}_6^-$ , энергетическое положение которого определяло „нуль“ шкалы.

Для полного сбора ионов, образовавшихся в области пересечения электронного и молекулярного пучков, на пути молекулярного пучка размещался проходной коллектор, внутри которого находился осевой электрод (зонд). Полнота сбора ионов обеспечивалась потенциалом зонда, равным 25 В, полярность которого определялась знаком заряда ионов, подлежащих регистрации. Магнитное поле препятствовало попаданию на зонд электронов, рассеянных на исследуемых молекулах и электродах электронной пушки.

Для масс-спектрометрического анализа образовавшихся ионов был использован масс-спектрометр МИ 1201. Экспериментальные измерения осуществлялись в два этапа: на первом этапе записывались масс-спектры молекул при энергии бомбардирующих электронов 95 eV и проводилась идентификация линий масс-спектров; на втором этапе определялись абсолютные величины полных сечений ионизации и их энергетические зависимости. Абсолютные величины парциальных сечений ионизации определялись путем их нормирования на абсолютные величины полных сечений ионизации.

Приведенные в настоящей работе данные о сечениях образования ионов получены путем усреднения результатов пяти измерений. Относительные погрешности измерений составляют 12% — для энергетических зависимостей сечений ионизации, 21% — для абсолютных величин.

## Результаты и их обсуждение

Масс-спектры аденина и гуанина при энергии бомбардирующих электронов 95 eV приведены на рис. 1 и 2,

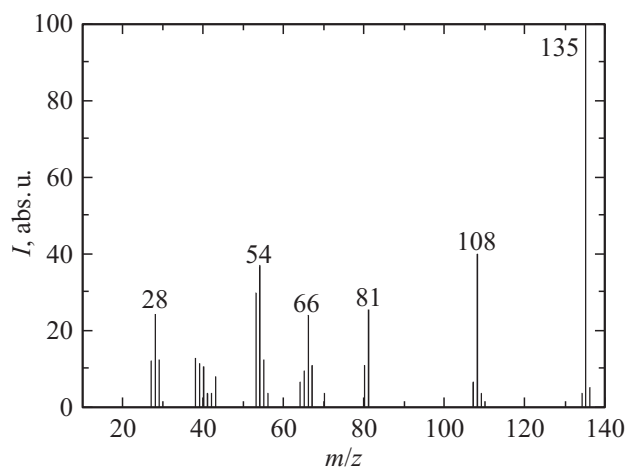


Рис. 1. Масс-спектр аденина при энергии электронов 95 eV.

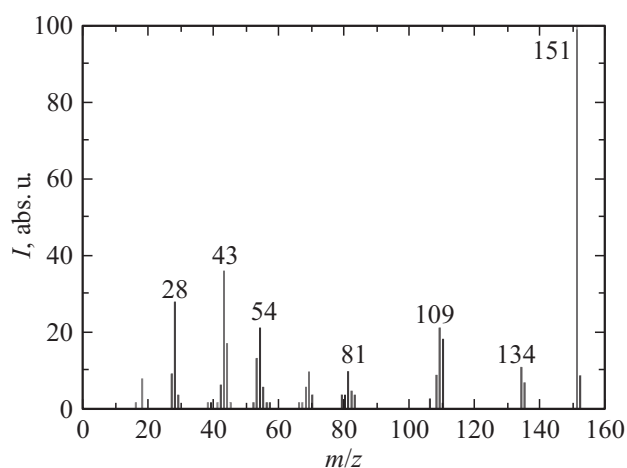


Рис. 2. Масс-спектр гуанина при энергии электронов 95 eV.

где по оси абсцисс показано отношение  $m/z$  в системе атомных единиц, а по оси ординат — ток ионов в произвольных единицах.

В общих чертах полученные нами спектры подобны спектрам, приведенным в работах [7–10] (аденин) и [7,8,11] (гуанин), но есть некоторые различия. Это касается прежде всего распределения интенсивностей линий в масс-спектрах, а также количества линий. Наши результаты коррелируют с данными [7]. Указанные различия, по нашему мнению, обусловлены в первую очередь различными процессами образования молекулярных ионов в возбужденных состояниях. Так, в работах [7,8] ионы образовывались электронным ударом, в работах [9,11] — фотоионизацией, а в работе [10] — в процессе захвата многозарядными ионами  $\text{Ar}^{6+}$  определенного числа электронов от молекул аденина. Следует учитывать также различия в температурах, до которых нагревались исследуемые препараты в процессе исследования.

Идентификация линий в масс-спектрах проводилась путем установления их соответствия массам возмож-

**Таблица 1.** Абсолютные величины сечений образования положительных ионов молекул аденина и их фрагментов при энергии электронов 95 eV.

$m/z$ , a.m.u.	Ионы	$\sigma$ , $10^{-15}$ cm <sup>2</sup>
27	CHN <sup>+</sup>	0.08
28	CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	0.16
29	CH <sub>3</sub> N <sup>+</sup>	0.08
38	C <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	0.08
39	C <sub>2</sub> HN <sup>+</sup>	0.07
40	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sup>+</sup> , CN <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.07
41	CHN <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.02
42	CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.02
43	CH <sub>3</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.05
53	C <sub>2</sub> HN <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.2
54	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.25
55	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.08
64	C <sub>3</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.04
65	C <sub>3</sub> HN <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.06
66	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.16
67	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.07
70	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.02
80	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.07
81	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.17
107	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.04
108	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.27
134	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>5</sub> <sup>+</sup>	0.02
135	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub> <sup>+</sup>	0.68
136	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub> <sup>+</sup>	0.03

**Таблица 2.** Абсолютные величины сечений образования положительных ионов молекул гуанина и их фрагментов при энергии электронов 95 eV.

$m/z$ , a.m.u.	Ионы	$\sigma$ , $10^{-15}$ cm <sup>2</sup>
27	CHN <sup>+</sup>	0.07
28	CO <sup>+</sup> , CH <sub>2</sub> N	0.24
42	CNO <sup>+</sup>	0.05
43	CH <sub>3</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> , CHNO <sup>+</sup>	0.31
44	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> , CH <sub>2</sub> NO <sup>+</sup>	0.14
53	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.11
54	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.18
55	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NO <sup>+</sup>	0.04
68	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> N <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.04
69	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.08
81	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.08
82	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0.04
108	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	0.07
109	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	0.18
110	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	0.15
134	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>5</sub> <sup>+</sup>	0.09
135	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub> <sup>+</sup>	0.05
151	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	0.88
152	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	0.07

ных фрагментов и приведена в табл. 1 (аденин) и табл. 2 (гуанин).

Общим признаком представленных масс-спектров являются:

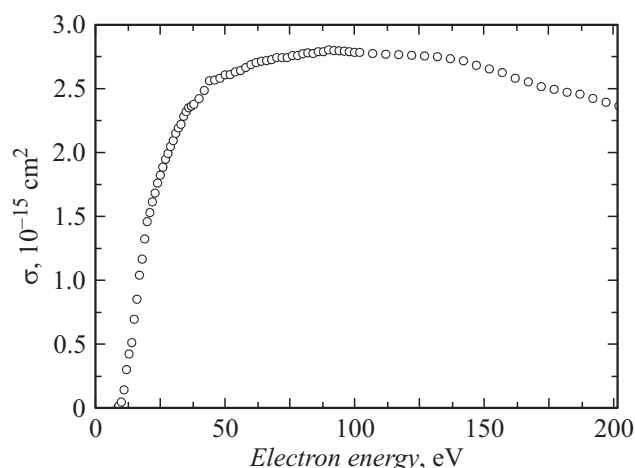
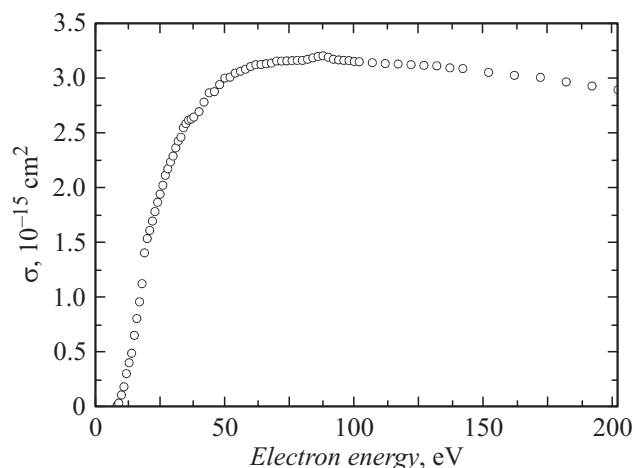
1) присутствие наиболее интенсивных линий, соответствующих однозарядным молекулярным ионам (линия  $m/z = 135$  — для аденина, линия  $m/z = 151$  — для гуанина);

2) наличие большого количества линий различной интенсивности, которые относятся к новообразованным ионным фрагментам;

3) отсутствие линий двухзарядных молекулярных ионов;

4) отсутствие ионов димерных и тримерных молекулярных соединений.

Для определения эффективных сечений образования ионных фрагментов необходимо выполнить измерения абсолютных величин полных эффективных сечений ионизации молекул аденина и гуанина. Результаты

**Рис. 3.** Зависимость абсолютной величины сечения образования положительных ионов аденина от энергии электронов.**Рис. 4.** Зависимость абсолютной величины сечения образования положительных ионов гуанина от энергии электронов.

**Таблица 3.** Потенциал ионизации аденина

Потенциал ионизации, V	Метод	Литература
8.8 ± 0.2	Электронный удар	Наши данные
8.3 ± 0.1	Электронный удар	
8.9 ± 0.1	Фотоионизация	[12]
8.48	Электронный удар	[13]
8.44	Расчет	[14]
8.44 ± 0.03	Электронный удар	[15]
		[16]

**Таблица 4.** Потенциал ионизации гуанина

Потенциал ионизации, V	Метод	Литература
8.3 ± 0.2	Электронный удар	Наши данные
8.24	Расчет	
8.24 ± 0.03	Фотоионизация	[15]
8.0 ± 0.2	Электронный удар	[16]
		[12]

**Таблица 5.** Величины полных эффективных сечений ионизации в максимуме в единицах  $10^{-16} \text{ cm}^2$

Объект	Наши данные	[15]	[17]
Аденин	2.8 ± 0.6	1.6	2.05
Гуанин	3.2 ± 0.7	1.6	2.18

этих исследований иллюстрируются на рис. 3 и 4, где приведены абсолютные величины сечений ионизации и их энергетические зависимости (функции ионизации) для молекул аденина и гуанина в интервале энергий бомбардирующих электронов от порога до 200 eV. Как видно из рис. 3 и 4, функции ионизации указанных молекул после припорогового роста являются достаточно пологими со слабовыраженными особенностями и с широкими максимумами в диапазоне от 85 до 95 eV. В частности, максимальное значение сечения ионизации аденина достигается при энергии 90 eV и равно  $(2.8 \pm 0.6) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ . Для гуанина максимальное значение сечения ионизации равно  $(3.2 \pm 0.7) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$  и наблюдается при энергии 88 eV. Измеренный нами энергетический порог ионизации для аденина составляет  $(8.8 \pm 0.2) \text{ eV}$ , для гуанина —  $(8.3 \pm 0.2) \text{ eV}$ , что в пределах погрешностей экспериментов неплохо коррелирует с данными других работ (табл. 3 и 4). Также отметим вполне удовлетворительное совпадение наших данных по полным сечениям ионизации с результатами теоретических расчетов, выполненных в первом борновском приближении [15] и в приближении ВЕВ-модели [17] (табл. 5).

Сечения образования положительных ионов, определенные в настоящей работе, имеют смысл полных сечений, т.е. включают в себя образование ионов как

исходных молекул (сечения молекулярных ионов), так и их фрагментов (так называемые парциальные сечения). На кривых ионизации заметна структура в виде изломов, которая обусловлена, по нашему мнению, вкладами от процессов образования молекулярных ионов и диссоциативной ионизации.

Полученные данные о полных сечениях ионизации молекул аденина и гуанина, а также их масс-спектры позволили определить парциальные сечения образования ионов наиболее вероятных фрагментов этих молекул при энергии бомбардирующих электронов 95 eV (табл. 1 и 2, где  $m/z$  — масса молекулярного фрагмента в атомных единицах массы,  $\sigma$  — величина сечений образования ионных фрагментов молекул). Абсолютные величины парциальных сечений ионизации определялись путем их нормирования на абсолютные величины полных сечений ионизации следующим образом. Суммарный ток образованных ионов равен

$$i_{\Sigma} = i_1 + i_2 + \dots + i_n, \quad (1)$$

где  $i_{\Sigma}$  — суммарный ионный ток,  $i_n$  — ток ионов определенного фрагмента.

С другой стороны:

$$i_{\Sigma} = i_e n \sigma_{\Sigma} l, \quad (2)$$

$$i_n = i_e n \sigma_n l, \quad (3)$$

где  $i_e$  — ток электронов,  $n$  — концентрация молекул в области пересечения электронного и молекулярного пучков,  $l$  — путь электронов в молекулярном пучке,  $\sigma_{\Sigma}$  и  $\sigma_n$  — соответственно полное и парциальное сечения ионизации.

Таким образом, из вышеприведенного следует, что

$$\sigma_n = \sigma_{\Sigma} i_n / i_{\Sigma}. \quad (4)$$

Учитывая, что ионный ток пропорционален площади сечения, получим

$$\sigma_n = \sigma_{\Sigma} S_n / \Sigma S_i, \quad (5)$$

где  $S_n$  — площадь  $n$ -го пика в масс-спектре,  $\Sigma S_i$  — суммарная площадь всех пиков в масс-спектре.

Анализ табл. 1 и 2 и масс-спектров показывает, что образование молекулярных ионов аденина и гуанина, как и для цитозина, тимина, урацила [4–6], являются преобладающими процессами (сечения по порядку величины составляют  $10^{-15} \text{ cm}^2$ ). Это свидетельствует о достаточной устойчивости исследуемых оснований нуклеиновых кислот к электронному удару. Данный факт является очень значимым для таких сложных органических молекул, как аденин и гуанин, когда наибольшее парциальное сечение ионизации характеризует образование молекулярного иона. Как известно, многие сложные молекулы не имеют устойчивых молекулярных ионов [18]. Обращают на себя внимание ионные фрагменты, для которых характерны значительные сечения образования. В частности, для

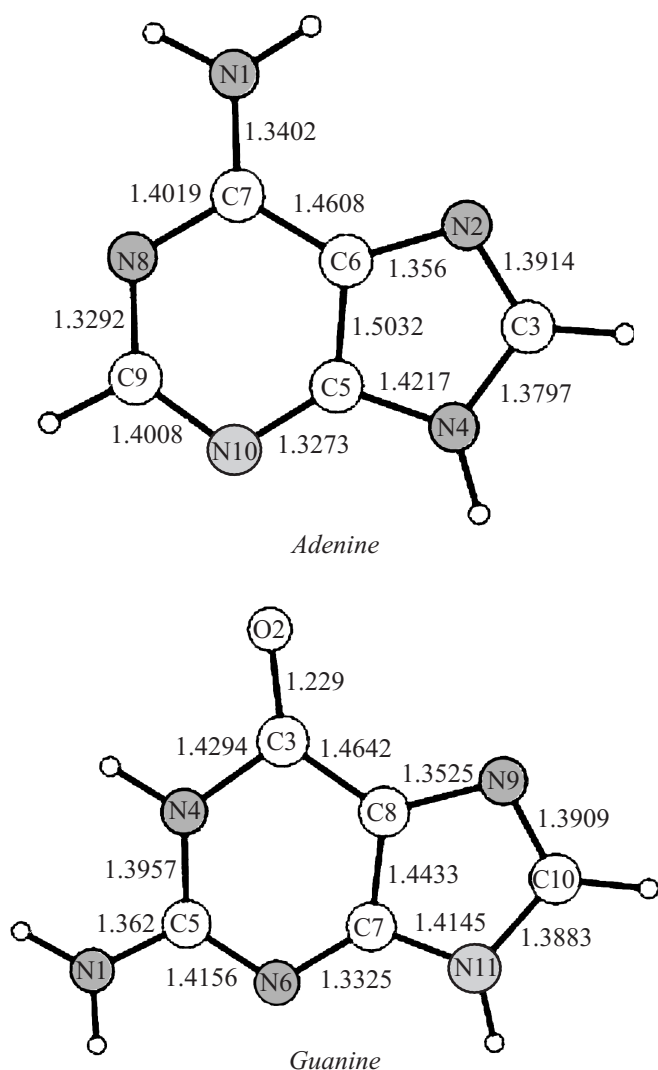


Рис. 5. Структурные формулы молекулярных ионов аденина и гуанина.

аденина это фрагменты —  $C_4H_4N_4^+$ ,  $C_3H_3N_3^+$ ,  $C_2H_2N_2^+$ ,  $C_3H_2N_2^+$ ,  $C_2HN_2^+$ ,  $CH_2N^+$ ,  $CHN^+$ , а для гуанина —  $CHNO^+$ ,  $CO^+$ ,  $CH_4N_2^+$ ,  $CH_2NO^+$ ,  $C_2H_2N_2^+$ ,  $C_4H_5N_4^+$ ,  $C_4H_3N_3O^+$ ,  $C_4H_4N_3O^+$ . Другие ионные фрагменты молекул характеризуются значительно меньшими сечениями образования  $\sim (10^{-17} - 10^{-18}) \text{ cm}^2$ .

Взаимодействия молекул аденина и гуанина с электронами достаточной энергии являются вероятными процессами, приводящими к образованию положительно заряженных молекулярных ионов. При этом следует отметить, что образованные молекулярные ионы могут находиться в разных возбужденных электронно-колебательных состояниях. Диссипация энергии этих состояний, главным образом, происходит двумя путями: радиационным с изменением электронной конфигурации, и безызлучательным — за счет пересечения потенциальных поверхностей. Итак, возбужденные молекулярные ионы могут перейти в основное состояние

с избытком колебательной энергии. В то же время при пересечении потенциальных поверхностей переход иона в основное состояние не является единственно возможным. Если энергия возбужденного состояния иона является достаточной для его распада, то появляется возможность его фрагментации из этого состояния.

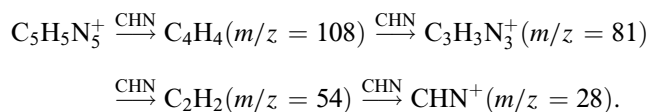
Для поиска наиболее вероятных схем фрагментации молекул аденина и гуанина под действием электронного удара были выполнены квантово-химические расчеты структурных параметров молекулярных ионов с помощью полуэмпирического метода AM [19], который входит в программный пакет HyperChem 8.0, в режиме оптимизации всех структурных параметров с нормой градиента  $< 0.01$ . На рис. 5 приведены структурные формулы молекулярных ионов аденина и гуанина, на которых указаны длины межатомных связей в ангстремах. Для фрагментации молекулярных ионов необходим одновременный разрыв хотя бы двух связей. Логично предположить, что наиболее вероятные разрывы должны быть в тех местах, для которых суммы двух связей являются максимальными. Одновременный разрыв трех связей представляется менее вероятным.

**Аденин.** Наиболее интенсивная линия в масс-спектре аденина принадлежит молекулярному иону. Эффективное сечение его образования составляет  $0.68 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ , что составляет 24.3% от полного сечения ионизации аденина. Как сказано выше, для фрагментации молекулярного иона необходимы одновременные разрывы, по крайней мере, двух связей. Для молекулярного иона аденина, в первую очередь, следует выделить такие пары связей: 1. C7–C6, N8–C7; 2. C7–C6, N10–C9; 3. N2–C3, N4–C5; 4. N8–C7, N10–C9 (рис. 5). Вероятности разрывов этих пар связей следует считать независимыми, а новообразовавшиеся фрагменты могут быть источником дальнейшего распада. Таким образом, существуют независимые параллельно-последовательные схемы фрагментации. Проиллюстрируем сказанное подробнее.

**Разрывы связей C7–C6, N8–C7.** Молекулярный ион  $C_5H_5N_5^+$  теряет нейтральный фрагмент  $C_4H_3$  и продуцирует заряженный фрагмент  $CH_2N^+$  ( $m/z = 28$ ).

**Разрывы связей C7–C6, N10–C9.** Молекулярный ион  $C_5H_5N_5^+$  теряет нейтральный фрагмент  $C_2H_3N_2$  и продуцирует заряженный фрагмент  $C_3H_2^+$  ( $m/z = 80$ ). Относительно небольшую интенсивность линии  $m/z = 80$  можно объяснить метастабильностью иона  $C_3H_2^+$ .

**Разрывы связей N8–C7, N10–C9.** Разрывы этих связей запускают основную фрагментационную цепь.



К такому же выводу пришли и авторы исследований [7,9]. Новообразовавшиеся „дочерние“ ионные фрагменты нестабильны и подлежат распаду. В частности, заряженный фрагмент  $C_4H_4^+$  ( $m/z = 108$ ), который, теряя атом водорода, формирует заряженный

фрагмент  $C_4H_3N_4^+$  ( $m/z = 107$ ), а фрагмент  $C_3H_3N_3^+$  ( $m/z = 81$ ) вследствие потери водорода продуцирует  $C_3H_2^+$  ( $m/z = 80$ ). Распад фрагмента  $C_2H_2N_2^+$  ( $m/z = 54$ ) при последовательном отщиплении атомов водорода приводит к появлению ионов  $C_2H_1N_2^+$  ( $m/z = 53$ ) и  $C_2N_2^+$  ( $m/z = 52$ ). С фрагмента  $C_4H_4N_2^+$  без группы  $CH_2N$  образуется  $C_3H_2N_2^+$  ( $m/z = 66$ ). Последний, последовательно теряя водород, формирует фрагменты  $C_3HN_2^+$  ( $m/z = 65$ ) и  $C_3N_2^+$  ( $m/z = 64$ ). Соответствующие линии присутствуют в масс-спектре аденина (рис. 1). В работе [16] появление фрагментов  $C_4H_3N_4^+$  ( $m/z = 107$ ),  $C_3H_2N_3^+$  ( $m/z = 80$ ),  $C_3H_2N_2^+$  ( $m/z = 66$ ) и  $C_3HN_2^+$  ( $m/z = 65$ ) трактуют иначе, а линию с  $m/z = 64$  в спектре не видно. Линии  $m/z = 43, 42, 41$  представляется возможным объяснить разрывом трех связей: N10–C9, N8–C7, B1–C7. Результатом этого является образование иона  $CH_3N_2^+$ , который, последовательно теряя водород, формирует фрагменты  $CH_2N_2^+$  ( $m/z = 42$ ) и  $CHN_2^+$  ( $m/z = 41$ ).

**Разрывы связей N2–C3, N4–C5.** Молекулярный ион  $C_5H_5N_5^+$  после отщипления нейтрального фрагмента  $C_4H_3N_4$  продуцирует заряженный фрагмент  $CH_2N^+$  ( $m/z = 28$ ). Вместе с этим анализ длин связей указывает на большую вероятность разрыва связей N8–C7, C7–C6.

**Гуанин.** Наличие в молекуле гуанина группы CO существенно отличает его масс-спектр соответственно и схемы фрагментации, от аденина. В частности, для гуанина не наблюдается основная фрагментационная цепь, которая бы объясняла наличие большей части интенсивных линий в его масс-спектре, как в случае аденина.

Наиболее интенсивная линия в спектре гуанина соответствует молекулярному иону. Эффективное сечение его образования равно  $0.88 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$ , что составляет 27.5% от полного сечения ионизации гуанина. Вначале, как и в случае аденина, рассмотрим одновременный разрыв двух связей в молекуле гуанина. Для молекулярного иона гуанина, как это видно из рис. 5, следует выделить такие пары связей: 1. C3–C8, N4–C3; 2. C3–C8, N6–C5; 3. C3–C8, C5–N4; 4. N4–C3, N6–C5; 5. C5–N4, N6–C5; 6. N9–C10, N11–C7; 7. C7–N6, C5–N4.

**Разрывы связей C3–C8, N4–C3.** Молекулярный ион  $C_5H_5N_5O^+$  теряет нейтральный фрагмент  $C_4H_5N_5$  и продуцирует заряженный фрагмент  $CO^+$  ( $m/z = 28$ ). Линия с  $m/z = 28$  является третьей по интенсивности в спектре гуанина. Некоторый вклад в интенсивность этой линии вносят и заряженные фрагменты  $CH_2N^+$ , образованные при разрыве связей N9–C10, N11–C7 и C5–N4, N6–C5, хотя этот вклад не должен быть значительным, о чем свидетельствуют длины их связей. В свою очередь, фрагменты  $CH_2N^+$ , теряя атом водорода, формируют  $CHN^+$  ( $m/z = 27$ ). Подобная картина наблюдается и в молекуле аденина. Следует сказать, что линия с  $m/z = 28$  незаметна в спектрах, приведенных

в работах [8,11]. Однако она видна в спектре, полученном авторами [7]. Заметим, что идентификация линии  $m/z = 28$ , которая соответствует фрагменту  $CO^+$ , имеет косвенное экспериментальное подтверждение. Так, в работе [4] был изучен фотоэмиссионный спектр урацила, инициированный электронным ударом. Урацил и гуанин имеют боковые атомы кислорода. Было обнаружено, что несколько интенсивных полос в спектре урацила прекрасно идентифицируются с молекулярными полосами иона  $CO^+$ .

**Разрывы связей C3–C8, C5–N4.** Молекулярный ион  $C_5H_5N_5O^+$  при потере нейтрального фрагмента  $C_4H_4N_4$  продуцирует ион  $CHNO^+$  ( $m/z = 43$ ). Линия с  $m/z = 43$  вторая по интенсивности в спектре гуанина. Разрыв связей N4–C3, N6–C5 также может формировать ион  $CH_3N_2^+$  с  $m/z = 43$ . Заметим, что вероятность разрыва пар связей C3–C8, C5–N4 и N4–C3, N6–C5, согласно нашим расчетам, является равновеликой. В свою очередь, фрагмент  $CH_3N_2^+$  с  $m/z = 43$ , теряя водород, производит  $CH_2N_2$  ( $m/z = 42$ ). В случае молекулы аденина линия  $m/z = 43$  имеет меньшую интенсивность. По нашему мнению, это объясняется тем, что связь C9–N8 при переходе от молекулы до молекулярного иона заметно усиливается.

**Разрывы связей C7–T6, C5–N4.** С молекулярного иона  $C_5H_5N_5O^+$  при потере нейтрального фрагмента  $CH_2N_2$  может образоваться заряженный фрагмент  $C_4H_3N_3O^+$  с  $m/z = 109$ , который, в свою очередь, теряя водород, формирует фрагмент  $C_4H_3N_3O^+$  с  $m/z = 108$ . При последовательных отрывах группы  $CHN$  с фрагмента  $C_4H_3N_3O^+$  появляются ионы  $m/z = 82$  и  $55$ . Есть предположение, что при образовании фрагментов  $C_4H_3N_3O^+$ ,  $CH_3H_2^+$  с  $m/z = 43$  возникает заметная вероятность захвата ими атома водорода, в результате чего образуются фрагменты  $C_4H_4N_3O^+$  с  $m/z = 110$  и  $CH_4N_2^+$  с  $m/z = 44$ . Для появления ионов с массой  $m/z = 54, 53$  следует допустить разрывы трех связей: C3–C8, C7–C8, N11–C7. Молекулярный ион  $C_5H_5N_5O^+$  без нейтральной группы  $C_3H_3N_3O$  может продуцировать заряженный фрагмент  $C_2H_2N_2^+$ , который, при потере водорода, формирует ион  $C_2HN_2^+$ .

Ионы с  $m/z = 135$  и  $m/z = 134$  могут образоваться из молекулярного иона гуанина при потере нейтральных фрагментов  $NH_2$  и  $NH_3$  соответственно. Приведенные схемы представляются наиболее вероятными, однако не исключается ход фрагментации также и по другим схемам.

## Заключение

Исследованы процессы ионизации и диссоциативной ионизации изолированных молекул азотистых оснований нуклеиновых кислот аденина и гуанина при их столкновениях с низкоэнергетическими электронами. Получены данные об абсолютных величинах полных и парциальных сечений образования положительных ионов моле-

кул аденина и гуанина. Экспериментально исследованы масс-спектры аденина и гуанина при энергии бомбардирующих электронов 95 eV, а также изменены энергетические пороги ионизации. Осуществлены квантовохимические расчеты основных структурных характеристик молекул аденина и гуанина и проанализированы наиболее вероятные схемы образования ионных фрагментов. Полученные данные могут быть использованы для оценки радиационных изменений в молекулах ДНК и РНК при внутреннем  $\beta$ -излучении биообъектов.

## Список литературы

- [1] Cobut V, Frongillo Y, Patau J.P., Goulet J.P., Fraser M.-J., Jay-Gerin J. // Radiat. Phys. Chem. 1998. Vol. 1, N 3. P. 229–243.
- [2] Hanel G., Denift S., Scheier P., Probst M., Farizon B., Farizon M., Illenberger E., Mark T.D. // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 90. P. 188104–188 108.
- [3] Суховия М.И.ю Славик В.Н., Шафраньош И.И., Шимон Л.Л. Биополимеры и клетка. 1991. Т. 7. Вып. 6. С. 77–82.
- [4] Shafranyosh I.I., Sukhoviya M.I. // J. Chem. Phys. 2012. Vol. 137. N 18. P. 184303–184 309.
- [5] Shafranyosh I.I., Sukhoviya M.I. Shafranyosh M.I. // J. Phys. B. 2006. Vol. 39. P. 4155–4162.
- [6] Шафраньош И.И., Суховия М.И., Шафраньош М.И., Шимон Л.Л. . ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 12. С. 7–11.
- [7] Rice J.M., Dudek G.O.J. // Am. Chem. Soc. 1967. Vol. 89. N 11. P. 2719–2725.
- [8] NIST Standard Reference Database. Webpage (<http://webbook.nist.gov/chemistry>). National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). Spectral Database for Organic Compounds (SDBS). Webpage ([http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)).
- [9] Jochims H.-W., Schwell M., Baumgärtel H., Leach S. Photoion Mass Spectroscopy of Adenine. Thynine and Uracil in the 6–22 eV photon energy range. Chem. Phys. 2005. Vol. 314. P 263–282.
- [10] 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.
- [11] Plekan O., Feyer V., Richter R., Coreno M., de Simone M., Prince K.C. // Chem. Phys. 2007. Vol. 334. P. 53–63.
- [12] Verkin B.I., Sukodub L.F., Ianson I.K. Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 1976. Vol. 228. N 6. P. 1452-5.
- [13] Lifschitz C., Bergmann E.D., Pullman B. // Tetrahedron Lett. 1967. Vol. 46. P. 4583-6.
- [14] Lin J., Yu C., Peng S., Akiyama I., Li K., Lee L.K., LeBreton P.R. // J. Am. Chem. Soc. 1980. Vol. 102. P. 4627–4631.
- [15] Champion C.J. // Chem. Phys. 2013. Vol. 138. P. 184 306.
- [16] Hush N.S., Cheung A.S. // Chem. Phys. Lett. 1975. Vol. 34. N 1. P. 11–13.
- [17] Mozejko P., Sanche L. // Radiat. Environ. Biophys. 2003. Vol. 42. N 3. P. 201–211.
- [18] Полякова А.А. Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений. М.: Химия, 1993. 248 с.
- [19] Dewar M.J.S., Zoebish E.G., Headly E.E., Stewart J.J. // J. Am. Chem. Soc. 1985. Vol. 107. N 13. P. 3902–3909.