

02;12;14

## Фрагментация молекулы пролина электронным ударом

© В.С. Вукстич, Л.Г. Романова, И.Г. Мегела,  
А.В. Папп, А.В. Снегурский

Институт электронной физики НАН Украины, Ужгород  
E-mail: [snegursky.alex@gmail.com](mailto:snegursky.alex@gmail.com)

Поступило в Редакцию 28 мая 2014 г.

Методом масс-спектрометрического анализа исследовано образование ионных продуктов однократной и диссоциативной ионизации молекулы пролина ( $C_5H_9NO_2$ ) электронами высоких (11.5 MeV) и низких (менее 150 eV) энергий. Получены масс-спектры исследуемой молекулы и припороговые функции выхода ее ионных фрагментов, для которых определены абсолютные значения энергий появления. Проведенный анализ влияния облучения молекул пролина высокоэнергетическим пучком электронов от электронного ускорителя на результирующие масс-спектры исходной молекулы показал, что высокоэнергетическое облучение приводит к необратимым изменениям в структуре исходной молекулы.

В работе [1] исследовалось образование ионных фрагментов при взаимодействии электронов больших (порядка 10 MeV) и малых (до 150 eV) энергий с молекулой триптофана и были получены масс-спектры молекулы триптофана при указанных энергиях, пороговая энергия ионизации исходной молекулы и потенциал появления ее основного ионного фрагмента. Также были отождествлены основные продукты фрагментации молекулы и было установлено, что взаимодействие высокоэнергетических электронов с указанной молекулой не вносит существенных изменений в механизм ее распада, вызывая тем не менее стойкие изменения в структуре части исходных молекул.

Данная работа посвящена масс-спектрометрическому исследованию фрагментации молекулы пролина электронами. Пролин — гетероциклическая аминокислота (точнее, иминокислота), которая содержит атом азота, соединенный с двумя атомами углерода [2]. Это единственная из кодируемых аминокислот, у которой  $\alpha$ -аминогруппа — фрагмент гетероцикла. В отличие от ряда исследовавшихся нами ранее аминокислот

(см., например, [3]), пролин не является незаменимой аминокислотой, иными словами, ее синтез может осуществляться человеческим организмом.

Процесс фрагментации молекулы пролина под действием ионизирующего излучения исследовался и ранее (см., например, [4,5]), однако большинство работ посвящено фотоионизации исследуемой молекулы и диссоциативному прилипанию электронов, при этом в них были в основном получены только масс-спектры исследуемой молекулы и энергии ее валентных полос. Данные по потенциалам появления фрагментов молекулы пролина при ее диссоциации электронным ударом в литературе, в том числе и в базе атомных и молекулярных данных Национального института стандартов (НИСТ) США [6], практически отсутствуют. Исходя из этого, приводимые в работе данные по пороговым энергиям выхода ионных фрагментов данной молекулы получены нами впервые, что не позволяет, к сожалению, осуществить сопоставление их абсолютных значений с данными других авторов.

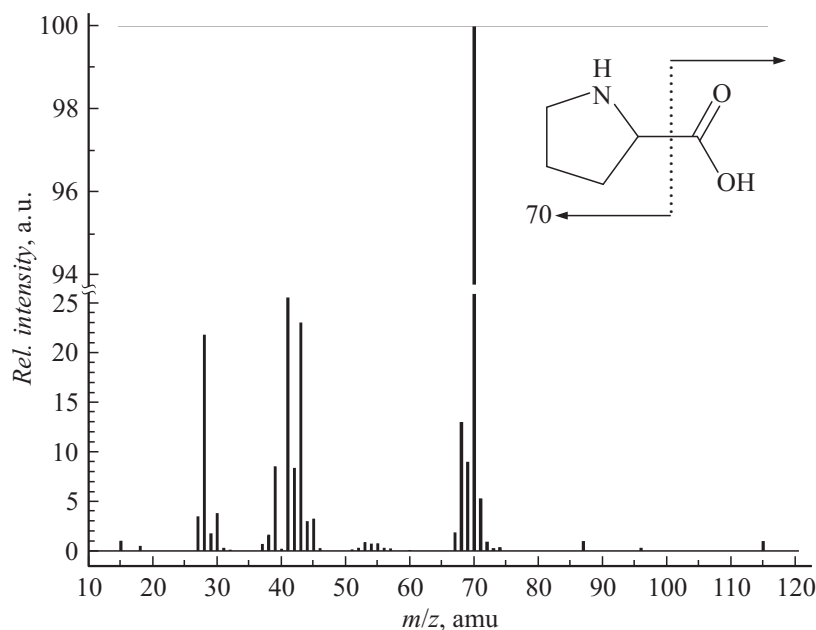
В работе приводятся первые результаты исследования фрагментации исходной молекулы пролина под воздействием электронного удара с использованием техники пересекающихся молекулярного и электронного пучков и масс-спектрометрического анализа продуктов взаимодействия. Положительно заряженные ионы анализировались по отношению их массы к заряду с магнитным масс-спектрометром МИ1201, описание которого можно найти в нашей предыдущей работе [7].

Указанный масс-спектрометр характеризуется высокой чувствительностью и разрешающей способностью в широком (до 720 amu) диапазоне исследуемых масс (точнее, отношения массы к заряду —  $m/z$ ). В качестве источника пучка молекул пролина использовался эффузионный источник с резистивным нагревом ампулы, содержащей порошок рабочего вещества, обеспечивавший плотность исследуемых молекул в ионном источнике масс-спектрометра на уровне  $10^{10}$  mol/cm<sup>3</sup>. Температура источника молекул не превышала 120°C, что обеспечивало оптимальные параметры формирования молекулярного пучка, исключало термическое разложение рабочего вещества в источнике и образование кластеров в молекулярном пучке. В качестве источника пучка электронов использовалась малогабаритная трехэлектродная электронная пушка, обеспечивавшая ток пучка электронов на уровне 30–50 μA в диапазоне энергий 10–150 eV при энергетической неоднородности не хуже 0.2–0.5 eV. Положительные ионы, возникающие

в области взаимодействия указанных пучков, направлялись в анализатор масс-спектрометра, где они разделялись по отношению массы к заряду и регистрировались электрометрическим каналом. Система детектирования полезного сигнала, его циклического накопления во времени, обработки и визуализации в режиме реального времени управлялась персональным компьютером и обеспечивала измерение масс-спектров исследуемой молекулы и энергетических зависимостей выхода ее ионных фрагментов.

Процедура экспериментальных измерений состояла из ряда последовательных этапов. Прежде всего, установка вводилась в оптимальный режим генерации электронного и молекулярного пучков, после чего производилась запись масс-спектра молекулы пролина в широком диапазоне масс при энергии ионизирующих электронов 70 eV (см. рис. 1), что является общепринятым в технике масс-спектрометрии органических молекул, поскольку для большинства молекул этого типа сечение однократной ионизации электронным ударом достигает своего максимального значения именно в этой области энергий [6]. Затем, исходя из анализа полученного масс-спектра, нами фиксировались пики, соответствующие выходу ионных фрагментов исходной молекулы с наибольшей интенсивностью пиков в спектре, и измерялись зависимости выхода указанных ионов от энергии электронов вблизи порога. Последняя изменялась в автоматическом режиме с шагом 0.1 eV, а полученные функции диссоциативной ионизации исходной молекулы обрабатывались по методу наименьших квадратов, описание которого можно найти, в частности, в наших предыдущих работах (см., например, [8]). Калибровка энергетической шкалы электронов осуществлялась путем измерения порогов функций ионизации атомов аргона и молекулы азота и их сравнения с известными из литературы данными [9], точность определения энергии электронов составляла  $\pm 0.1$  eV.

Рассмотрим основные результаты проведенных нами экспериментальных исследований и проведем их краткий анализ. На рис. 1 приведен масс-спектр молекулы пролина, который иллюстрирует общую картину выхода фрагментов исследуемой молекулы  $C_5H_9NO_2$ . В целом полученный нами масс-спектр весьма подобен приводимому в базе данных НИСТ [6]. Основной канал диссоциации пролина при электронном ударе обусловлен декарбоксилированием, т.е. отщеплением карбоксильной группы при разрыве связи C-C $_{\alpha}$ . При этом образуется фрагмент  $C_4H_8N^+$  со структурой пирролидина и массой  $m/z = 70$  amu



**Рис. 1.** Масс-спектр необлученной молекулы пролина. Вставка — схема основного канала фрагментации молекулы пролина.

(см. вставку на рис. 1). Остальные пики заметной интенсивности обусловлены первичной и вторичной фрагментацией гетероцикла. Пик, соответствующий выходу материнского иона  $C_5H_9NO_2^+$ , обладает интенсивностью, почти в 100 раз меньшей интенсивности основного пика спектра, соответствующего выходу фрагмента  $C_4H_8N^+$  ( $m/z = 70$  amu). Заметим, что такая закономерность характерна для масс-спектров других алифатических аминокислот [6] и связана с низкой устойчивостью молекулярного иона, образуемого при ионизации.

Нами были определены потенциалы появления фрагментов с массами  $m/z = 41$ , 43, 68 и 70 amu, пики которых имеют заметную интенсивность в масс-спектрах. Их абсолютные значения составляют 10.8, 9.8, 11.3 и 9.3 eV соответственно. К сожалению, отсутствие подобных данных не позволяет сравнить полученные нами величины с имеющимися в литературе. Стоит отметить, что энергия ионизации ис-

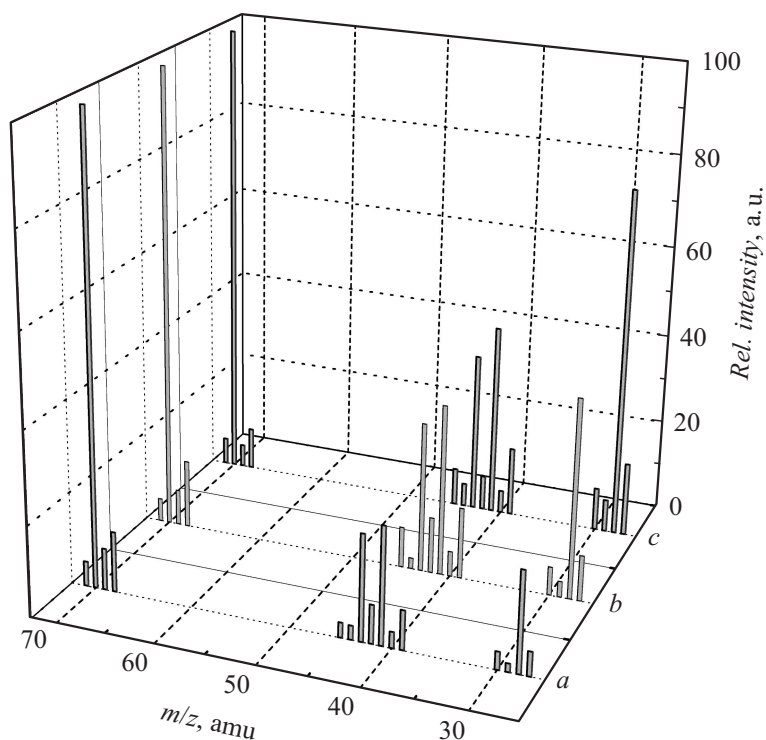
ходной молекулы, измеренная различными методами, составляет от 8.3 до 9.36 eV [6]. Таким образом, энергия появления основного фрагмента спектра близка к порогу ионизации молекулы пролина и косвенно свидетельствует о неустойчивости конфигурации молекулы, образуемой при изменении длин и энергий связей в результате ионизации.

Для более детального изучения влияния ионизирующего излучения на фрагментацию молекулы пролина нами был измерен масс-спектр этой молекулы после ее взаимодействия с высокоэнергетичным пучком электронов. Постановка этого эксперимента имела своей целью убедиться в том, что воздействие высокоэнергетического излучения приводит к необратимым структурным изменениям в молекулах, входящих в состав тканей живых организмов.

Пучок электронов генерировался ускорителем электронов — микротроном М-30. Молекулы пролина в виде мелкокристаллического порошка облучались электронным пучком энергией 11.5 MeV при трех дозах облучения — 5 kGy (интегральный поток —  $1.56 \cdot 10^{13}$  e/cm<sup>2</sup>), 10 kGy (интегральный поток —  $3.12 \cdot 10^{13}$  e/cm<sup>2</sup>) и 20 kGy (интегральный поток —  $6.24 \cdot 10^{13}$  e/cm<sup>2</sup>). В подобном эксперименте неизбежным является присутствие тормозного излучения, которое также вносит определенный вклад в результирующий процесс. Во избежание термической деградации образца при столь значительных потоках электронного пучка его температура контролировалась медьконстантановой термопарой, показавшей превышение температуры рабочего вещества не более 1°C. Необходимые размеры поля облучения формировались из пучка электронов на выходе ускорителя на уровне  $5 \times 8$  mm с помощью вольфрамовой мишени и коллиматора. Неоднородность поля облучения в месте нахождения образца не превышала 1%.

Облученные на микротроне образцы исследовались нами с использованием описанной выше методики. Были получены масс-спектры молекулы пролина, подвергшегося указанным дозам облучения, которые впоследствии сопоставлялись с исходным масс-спектром необлученного вещества. На рис. 2 приведено сравнение полученных масс-спектров пролина, не подвергавшегося облучению (а), и с минимальной (5 kGy), и с максимальной (20 kGy) дозами облучения.

Масс-спектры облученного образца весьма подобны исходному (для необлученной молекулы), однако интенсивности пиков некоторых фрагментов оказываются иными. В таблице приведено сравнение интенсивностей основных пиков исследуемых масс-спектров. Обращает на себя



**Рис. 2.** Сравнение масс-спектров необлученной (*a*) и облученной (дозы: *b* — 5 kGy, *c* — 20 kGy) молекул пролина.

внимание тот факт, что интенсивности пиков ионов для облученной высокоэнергетичными электронами молекулы, приведенных к пику массой  $m/z = 70$  amu, оказываются выше, чем в случае исходного (необлученного) образца. Величины такого превышения составляют от 1.5 для пика  $m/z = 27$  amu ( $\text{CHN}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ ) до более 2 раз для пика  $m/z = 28$  amu ( $\text{CH}_2\text{N}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4^+$ ).

Отметим, что временной промежуток между облучением образца на микротроне и измерением его масс-спектра на установке с магнитным масс-спектрометром составлял более 300 h. При этом интенсивности пиков молекулярного иона для облученного и необлученного образцов

Сравнение интенсивностей основных пиков масс-спектров (приведенных к пику массой  $m = 70$  аму, относительные единицы) необлученного и облученного образцов молекулы пролина

Масса пика, аму	Доза облучения, kGy		
	0	5	20
27 (CHN, C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> )	5.3	9.93	16.2
28 (CH <sub>2</sub> N, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	21.9	43.5	76.5
29 (CH <sub>3</sub> N)	1.9	3.5	7.1
30 (CH <sub>4</sub> N)	3.9	6.2	9.4
39 (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> )	8.6	15.6	15.2
40 (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N)	3.5	5.5	4.9
41 (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N)	25.6	37.3	42.3
42 (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N)	8.5	12.3	7.6
43 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N)	23.1	32.6	35.1
45 (COOH, C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N)	3.4	8.9	8.2
68 (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N)	13.1	14.9	9.2
70 (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N)	100	100	100
71 (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N)	5.4	5.1	5.9

приводились нами к одному значению (при соблюдении одинаковых условий испарения образца в эффузионном источнике и ионизации в ионном источнике). Иными словами, выявленные нами эффекты вызваны стойкими изменениями структуры части исходных молекул. Можно предположить, что воздействие высокоэнергетического электронного пучка (при неизбежном вкладе тормозного излучения) приводит к раскрытию гетероцикла, что способствует увеличению выхода низкомолекулярных фрагментов по сравнению с необлученным исходным веществом.

Таким образом, можно заключить, что нами масс-спектрометрическим методом исследована фрагментация молекулы пролина электронным ударом как малых (70 eV), так и высоких (11.5 MeV) энергий. Впервые получены масс-спектры данной молекулы при указанных энергиях, а также потенциалы появления ее основных ионных фрагментов. Показано, что взаимодействие высокоэнергетических электронов с молекулой пролина не влияет существенно на динамику ее распада, однако вызывает стойкие изменения в структуре молекулы.

Авторы признательны В.Т. Маслюку за помощь в постановке и проведении исследований.

## Список литературы

- [1] Вукстич В.С., Романова Л.Г., Мегела И.Г., Снегурский А.В. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. С. 64–72.
- [2] Buskirk A.R., Green R. // Science. 2013. V. 339. P. 38–39.
- [3] Snegursky A.V., Tamuliene J., Romanova L.G., Vukstich V.S. Amino Acid Molecules Fragmentation by Low-Energy Electrons. N.Y.: Nova Science Inc., 2014. 111 p.
- [4] Lago A.F., Coutinho L.H., Marinho R.R.T., Naves de Brito A., de Souza G.G.B. // Chem. Phys. 2004. V. 307. P. 9–14.
- [5] Abdoul-Carime H., Illenberger E. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 397. P. 309–313.
- [6] National Institute of Standards, Standard Reference Database: Chemistry Webbook. <http://webbook.nist.gov>.
- [7] Вукстич В.С., Имре А.И., Снегурский А.В. // ПТЭ. 2011. № 2. С. 66–72.
- [8] Hanel G., Gstir B., Fiegele T., Hagelberg F., Becker K., Scheier P., Snegursky A., Maerk T. // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. P. 2456–2463.
- [9] Vukstich V.S., Imre A.I., Romanova L.G., Snegursky A.V. // J. Phys. 2010. V. 43. P. 185 208(1–6).