

02;02.4

Взаимодействие α -частиц keV-энергий с молекулами глицил-лейцина© А.А. Басалаев¹, А.Г. Бузыкин², В.В. Кузьмичев¹, М.Н. Панов¹, А.В. Петров³,
О.В. Смирнов¹¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия³ Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: a.basalaev@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 26 февраля 2021 г.

В окончательной редакции 26 февраля 2021 г.

Принято к публикации 19 марта 2021 г.

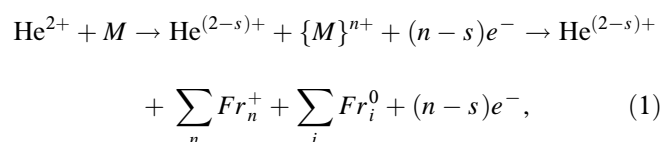
Изучены радиационные повреждения изолированных молекул глицил-лейцина ($C_8H_{16}N_2O_3$), вызванные взаимодействием с ионами He^{2+} . Впервые получены относительные сечения основных процессов изменения зарядового состояния партнеров столкновений и относительные сечения процессов фрагментации однозарядных и двухзарядных молекулярных ионов, образующихся при однократных столкновениях молекул глицил-лейцина с ионами. Методом функционала плотности (DFT) рассчитана оптимизированная геометрия молекулы и однозарядного иона глицил-лейцина.

Ключевые слова: захват электронов, дипептиды, фрагментация, времяпролетная масс-спектрометрия.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.12.51062.18746

Пептиды — важнейший класс биологических молекул, состоящих из аминокислотных остатков, связанных пептидной связью. Известно, что воздействие на пептиды ионизирующего излучения может вызывать структурные повреждения, приводящие к потере их функциональной активности. В частности, наблюдается возникновение разрывов полипептидной цепи, приводящих к появлению свободных амидных групп [1]. Радиационная устойчивость молекул может быть изучена при масс-спектрометрическом анализе молекулярных ионов-фрагментов, образующихся в процессе однократных столкновений молекул в газовой фазе с ионизирующей частицей. Такой подход позволяет исключить из рассмотрения радиационно-химические процессы, происходящие при исследовании взаимодействия ионизирующего излучения с растворами или твердым телом. Исследования фотоэмиссионных спектров некоторых дипептидов, находящихся в газовой фазе, были выполнены в работах [2,3]. Масс-спектры ионов-фрагментов ряда дипептидов, образующихся при ионизации молекул электронным ударом, приведены в базе данных [4]. В первую очередь экспериментальные данные для изолированных молекул пептидов важны для проверки квантово-химических расчетов (см., например, [5]).

В настоящей работе были измерены относительные сечения взаимодействия ионов He^{2+} (энергия $E_p = 4 \text{ keV/a.u.}$, скорость $V_p = 0.41 \text{ a.u.}$) с молекулами глицил-лейцина ($M = C_8H_{16}N_2O_3$) и изучена фрагментация образующихся молекулярных ионов $\{M\}^{n+}$ ($n \geq 1$)



где $He^{(2-s)+}$ — налетающий ион в конечном зарядовом состоянии ($s = 1, 2$), Fr_n^+ — ионы-фрагменты (как правило, однозарядные), Fr_i^0 — нейтральные фрагменты, $(n-s)$ — число свободных электронов, образующихся в процессах захвата с ионизацией. Для обозначения процессов использованы три числа, соответствующие начальному и конечному зарядовому состоянию налетающего иона и количеству образовавшихся заряженных фрагментов молекулы — $\{2(2-s)n\}$.

Исследования были выполнены с помощью „многогостопового“ времяпролетного анализа зарядового и массового состава фрагментов молекулы, образующихся в процессах (1) [6]. Зарядовое состояние налетающего иона после взаимодействия одновременно определялось с помощью электростатического анализатора. Мишень изолированных молекул с плотностью, обеспечивающей однократность столкновений, создавалась сублимацией кристаллического образца при температуре $190 \pm 1^\circ C$.

Относительные величины сечений элементарных процессов (1) определялись при анализе масс-спектров ионов-фрагментов, из которых вычитался фоновый масс-спектр, измеряемый при закрытом молекулярном пучке. Полученные после этой процедуры масс-спектры нормировались на полное количество налетающих ионов и количество вещества, прошедшего через область взаимодействия за время измерения спектра. Заряд промежуточного молекулярного иона $\{M\}^{n+}$ определялся по количеству одновременно образовавшихся ионов-фрагментов и их зарядовому состоянию.

Для расчета оптимизированной геометрии молекулы и однозарядного иона глицил-лейцина (рис. 1) применялся модуль Dmol³ из программного пакета Materials Studio, в котором реализован метод функционала плотности (DFT). Были использованы функционал

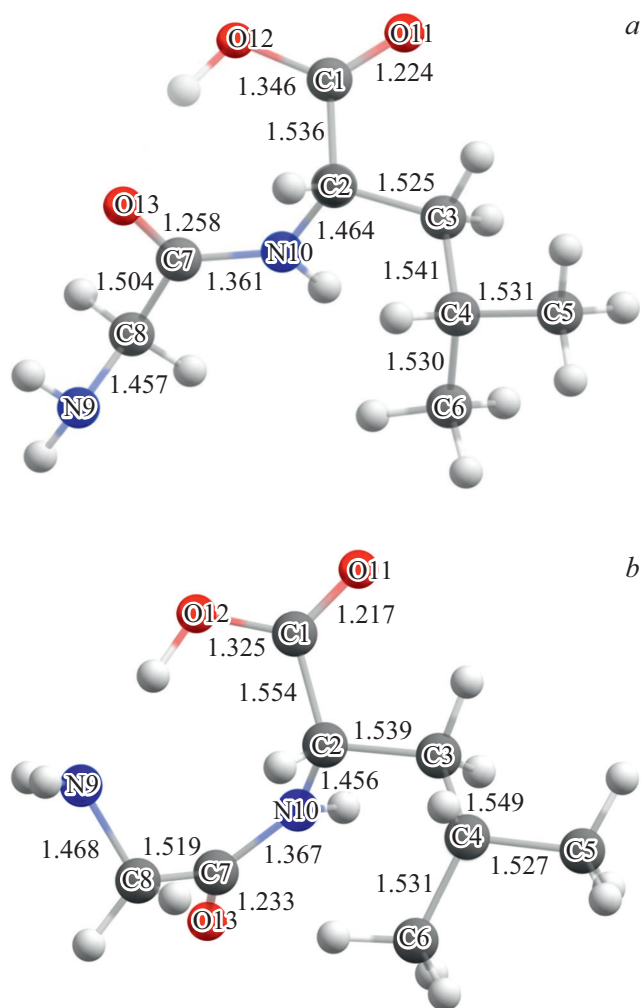


Рис. 1. Структурные формулы молекулы (а) и однозарядного иона (б) глицил-лейцина (расстояния между атомами указаны в Å).

V3LYP и полноэлектронный базис с учетом поляризации DNP ver.4.4 [7,8].

Полученные после обработки масс-спектры ионов-фрагментов, образующихся в процессах захвата одного и двух электронов, приведены на рис. 2. Интегрирование измеренных масс-спектров позволяет вычислить относительные сечения наблюдаемых элементарных процессов. Эти сечения приведены в табл. 1, в которой для полного сечения, равного сумме сечений всех измеренных элементарных процессов (1), принято $\sigma_{tot} = 100$ rel. un.

В табл. 2 приведены величины относительных интенсивностей основных ионов-фрагментов, образующихся в наиболее вероятных процессах {211} и {202}. Идентификация ионов-фрагментов, приведенная в табл. 2, основана на том, что образование ионов массы m происходит за счет разрыва минимального количества молекулярных связей и незначительной перегруппировки атомов между образующимися фрагментами. Приведенные в табл. 2 продукты фрагментации для процесса {211} определяют 79%, а для процесса {202} — 88% сечений процессов.

а

б

Таблица 1. Относительные сечения элементарных процессов $\{2(2-s)n\}$

Процесс	Относительное сечение, rel. un.
σ_{tot}	100
$\sum_n \{21n\}$	64.5 ± 5
{211}	57.0 ± 5
{212}	6.5 ± 1
{213}	1.0 ± 0.3
$\sum_n \{20n\}$	35.5 ± 2
{202}	25.5 ± 2
{203}	8.7 ± 0.7
{204}	1.3 ± 0.3

Из приведенных данных следует, что сечение образования недиссоциированного родительского иона мало, и это типично для большинства аминокислот [6,9]. Наиболее вероятными продуктами процесса одноэлектронного захвата являются фрагменты с массами $m = 30$ и 114 a.m.u., что удовлетворительно согласуется с данными по фрагментации ионов глицил-лейцина, образующихся при ионизации электронами [4].

Фрагмент с массой 30 a.m.u. идентифицируется как ион NH_2CH_2^+ , образующийся при простом разрыве связи C8–C7 (рис. 1). Как показывают расчеты геометрических параметров (рис. 1), в процессе ионизации наибольшее удлинение наблюдается для связей C8–C7 ($\Delta = 0.015$ Å) и C2–C1 ($\Delta = 0.018$ Å). Отрыв нейтральной группы COOH от родительского молекулярного иона M^+ , сопровождаемый образованием иона с массой $m = 143$ a.m.u., за счет разрыва связи C2–C1 экспери-

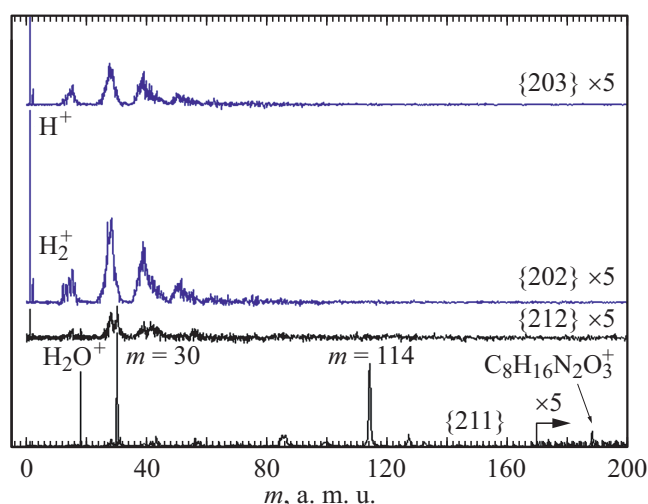


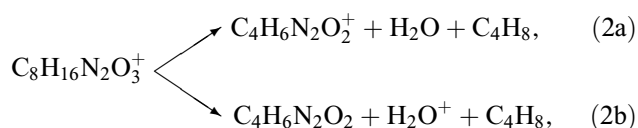
Рис. 2. Масс-спектры ионов-фрагментов, образующихся в процессах одноэлектронного захвата {211}, захвата с ионизацией {212}, двухэлектронного захвата {202} и двухэлектронного захвата с ионизацией {203}. Спектры {212}, {202}, {203} и часть спектра {211}, соответствующая массам 170 – 200 a.m.u., умножены на 5.

Таблица 2. Интенсивность ионов, образующихся в процессах одноэлектронного {211} и двухэлектронного {202} захвата (интенсивность фрагмента с массой 30 а.м.у. (процесс {211}) принята за 100)

m , а.м.у.	Ион-фрагмент	{211}	m , а.м.у.	Ион-фрагмент	{202}
18	H_2O^+	30.1	1	H^+	66.7
28	HCNH^+	10.7	2	H_2^+	7.3
30	NH_2CH_2^+	100.0	12	C^+	7.1
31	NH_2CH_3^+	9.0	13	CH^+	9.3
43	C_3H_7^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$	11.0	14	CH_2^+ , N^+	16.8
56	C_4H_8^+ , $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}^+$, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}^+$	9.8	15	CH_3^+ , NH^+	19.4
84	$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}^+$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2^+$	9.1	16	NH_2^+ , O^+	14.4
85	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}^+$, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2^+$	14.6	27	HCN^+	47.4
86	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}^+$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2^+$	13.8	28	HCNH^+	51.7
114	$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2^+$	77.7	29	NH_2CH^+	25.0
115	$^{13}\text{CC}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2^+$, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2^+$	11.3	30	NH_2CH_2^+	12.2
127	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}^+$	9.1	38	C_2N^+ , C_3H_2^+	18.5
188	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3^+$	1.6	41	C_3H_5^+ , $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$	11.1

ментально не наблюдается, хотя этот канал процесса фрагментации является для большинства алифатических аминокислот основным [4,6,9]. Отрыв иона COOH^+ ($m = 45$ а.м.у.) от молекулярного иона M^+ , как видно из рис. 2, тоже маловероятен.

Фрагмент с массой 114 а.м.у. может быть идентифицирован как молекулярный ион диглицина $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2^+$, высокая стабильность которого была показана в работе [10]. Образование этого иона сопровождается разрывом связи C2–C3 и формированием молекулы C_4H_8 . У оставшегося иона-фрагмента, к которому происходит миграция атома водорода от аминокислотного остатка лейцина, формируется вторая пептидная связь с образованием свободной молекулы воды (2а), альтернативный канал реакции приводит к образованию иона воды и нейтральной молекулы диглицина (2б):



Как видно из рис. 2, в процессе {202} образуются более легкие фрагменты, чем в процессе {212}. Средневзвешенная масса для процесса {211} $\langle m \rangle = 63$ а.м.у., для процесса {212} $\langle m \rangle = 36$ а.м.у. и для процесса {202} $\langle m \rangle = 23$ а.м.у. Заметное различие механизма фрагментации промежуточных двухзарядных ионов M^{2+} , образующихся в процессах {212} и {202}, объясняется различием в энергиях их возбуждения, обусловленным тем, что в процессе {212} энергия возбуждения частично уходит образовавшимся свободным электроном.

В заключение следует отметить, что процессы фрагментации многозарядных ионов объясняют наблюдение образования свободных амидных групп, возникающих за счет разрывов полипептидной цепи, при облучении пептидов рентгеновским излучением. Очевидно, что при

взаимодействии с рентгеновским излучением наиболее вероятно образование именно ионов M^{n+} с $n \geq 2$. При фрагментации однозарядных ионов разрыв пептидной связи маловероятен.

Благодарности

Расчеты проведены с использованием вычислительных ресурсов РЦ „Вычислительный центр СПбГУ“ (<http://cc.spbu.ru>).

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема № 0040-2019-0023).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ю.Б. Кудряшов, *Радиационная биофизика (ионизирующее излучение)* (Физматлит, М., 2004), с. 153.
- [2] V. Feyer, O. Plekan, R. Richter, M. Coreno, K.C. Prince, V. Carravetta, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 10726 (2009). <https://doi.org/10.1021/jp906843j>
- [3] A.P. Wickrama Arachchilage, F. Wang, V. Feyer, O. Plekan, K.C. Prince, *J. Chem. Phys.*, **133**, 174319 (2012) DOI: 10.1063/1.3499740
- [4] *NIST Chemistry WebBook* [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [5] M.S. de Vries, P. Hobza, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **58**, 585 (2007). DOI: 10.1146/annurev.physchem.57.032905.104722
- [6] О.В. Смирнов, А.А. Басалаев, В.М. Бойцов, С.Ю. Вязьмин, А.Л. Орбели, М.В. Дубина, *ЖТФ*, **84** (11), 121 (2014) DOI: 10.1134/S1063784214110231

- [7] B. Delley, J. Chem. Phys., **92**, 508 (1990).
<https://doi.org/10.1063/1.458452>
- [8] B. Delley, J. Chem. Phys., **113**, 7756 (2000).
<https://doi.org/10.1063/1.1316015>
- [9] А.А. Басалаев, В.В. Кузьмичев, М.Н. Панов, О.В. Смирнов,
Письма в ЖТФ, **43** (7), 63 (2017).
DOI: 10.21883/PJTF.2017.07.44470.16531
- [10] 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