

УДК 519.668 + 139.196 + 621.348.8

О.В. Снігурський<sup>1</sup>, Е. Тамулієне<sup>2</sup>, Л.Г. Романова<sup>1</sup>, В.С. Вукстич<sup>1</sup>,  
Т.А. Снігурська<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Інститут електронної фізики Національної Академії наук України  
вул. Університетська, 21, 88017, Ужгород, Україна

<sup>2</sup> Вільнюський університет, Інститут теоретичної фізики та астрономії  
вул. Гоштауто, 12 А, 01108, Вільнюс, Литва

<sup>3</sup> Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46, Ужгород, 88000  
e-mail: snegursky.alex@gmail.com

## ФРАГМЕНТАЦІЯ МОЛЕКУЛ ГЛІЦИНУ ТА МЕТІОНІНУ ЕЛЕКТРОННИМ УДАРОМ

Експериментально та теоретично досліджено фрагментацію молекул гліцину ( $C_2H_5NO_2$ ) та метіоніну ( $C_5H_{11}NO_2S$ ) електронами малих енергій. Основний акцент зроблено на механізмах утворення позитивно заряджених фрагментів вихідних молекул однакового хімічного складу. Головну увагу приділено енергетичним характеристикам виходу іонних фрагментів. Проаналізовано геометричні параметри перегрупування первинних молекул.

**Ключові слова:** гліцин, метіонін, мас-спектр, потенціал появи, енергія зв'язку.

### 1. Вступ

Дослідження утворення дефектів у біологічних системах під дією іонізуючого випромінювання є актуальною задачею сучасної фізики [1, 2]. Електрони малої енергії є основними "гравцями", що викликають злоякісні перетворення у клітинах живої матерії [3, 4], відіграючи важливу роль у найбільш поширених радіолітичних перетвореннях.

Амінокислоти відіграють провідну роль у життєдіяльності організму як структурні блоки протеїнів та проміжні елементи процесів обміну речовинами. Окрім участі у побудові клітин та у відновленні тканин, вони також сприяють виробленню антитіл, що протидіють втручанню вірусів і бактерій у живий організм [4].

У даній роботі йдеться про мас-спектрометричні дослідження утворення іонних фрагментів молекул гліцину та метіоніну під дією електронного удару, які супроводжуються теоретичною оцінкою найбільш ймовірних механізмів фрагментації вихідних молекул. Обидві молекули, що досліджуються, – гліцин ( $C_2H_5NO_2$ ) та метіонін ( $C_5H_{11}NO_2S$ ) – належать до класу амінокислот. Не дивлячись на різний хімічний склад, обидві вказані молекули

утворюють ряд нейтральних та іонних фрагментів з однаковими хімічними формулами. Тому при дослідженні розкладу цих молекул значний інтерес викликають можливі механізми їх фрагментації. На даний час у літературі наявні дані такого роду, хоча вони здебільше стосуються фотоіонізації і є розрізненими та неповними [5, 6].

### 2. Експеримент

Експериментальні дослідження здійснювалися з використанням мас-спектрометричної методики (див. її детальний опис у роботах [7, 8]). Відмітимо, що вона забезпечує можливість дослідження утворення іонних фрагментів вихідних молекул у діапазоні мас 1–720 а.о.м. з високим розділенням ( $m/\Delta m = 1100$ , тут  $m$  – атомна маса) та чутливістю ( $\sim 10^{-16}$  А) і пов'язана з використанням техніки пучків, що перетинаються, з наступним аналізом продуктів реакції за допомогою модернізованого магнітного мас-спектрометра [7]. Пучки молекул формувалися за допомогою ефузійного джерела з омичним нагрівом, що забезпечувало концентрацію досліджуваних молекул на рівні  $10^{10}$  см<sup>-3</sup>. Робоча температура джерела молекул підтримувалася на рівні 100–150°C та контролювалася за допо-

могою термопар. Трьохелектродна електронна гармата забезпечувала отримання пучка електронів струмом 30–50 мкА у області енергій 0–150 еВ. Утворені іони реєструвалися за допомогою електрометра. Система збору та реєстрації корисного сигналу керувалася персональним комп'ютером IBM PC.

Методика експериментальних досліджень полягала у введенні джерел елект-

ронного та молекулярного пучків у робочий режим з наступним вимірюванням мас-спектрів досліджуваних молекул при різних температурах джерела пучків молекул з метою виключення можливих ефектів термічної деградації молекул. Температурні залежності виходу катіонів-фрагментів обох вихідних молекул  $C_4H_9N^+$  з масою  $m=30$  а.о.м. при енергії іонізуючих електронів 65 еВ наведені на рис. 1.

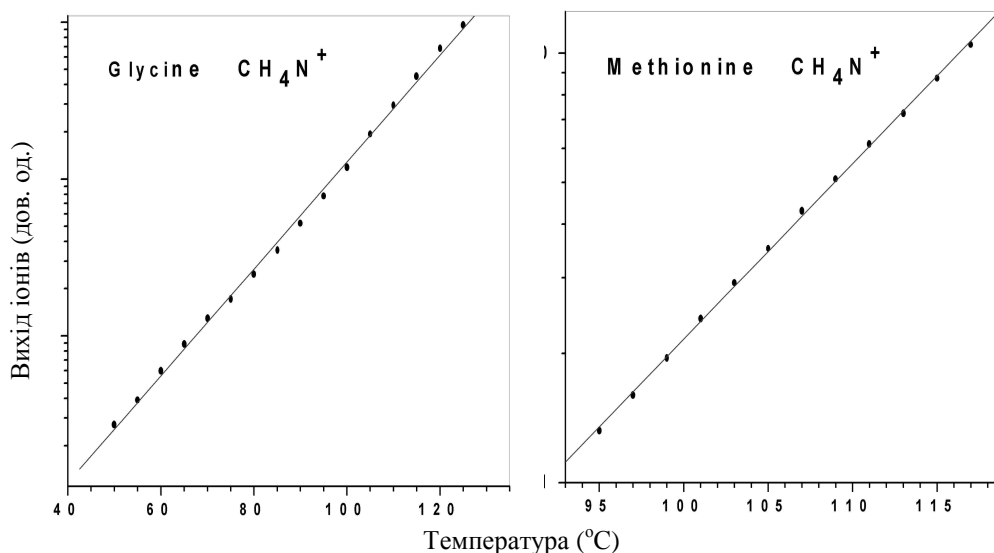


Рис 1. Температурні залежності виходу іонного фрагмента  $C_4H_9N^+$  ( $m=30$  а.о.м.) молекул гліцину (зліва) та метіоніну (справа).

Лінійна залежність вказаних на рис. 1 температурних кривих свідчить про те, що ймовірність утворення вказаних вище фрагментів завдяки термічній деградації є абсолютно незрівняною у порівнянні з основним каналом фрагментації вказаних молекул, що підтверджується і даними термогравіметричних досліджень [9].

У ході експерименту маси утворених фрагментів фіксувалися, після чого вимірювалися енергетичні залежності виходу іонів. Енергія електронів змінювалася з кроком 0,1 еВ, що дозволило вимірювати порогові ділянки функцій дисоціативної іонізації досліджуваних фрагментів. Для калібрування енергетичної шкали нами були виміряні порогові ділянки функцій іонізації двох тестових об'єктів – атома Ar та молекули  $N_2$  (див. [8]). Експериментально визначені пороги їх іонізації визначалися шляхом підгонки виміряних кривих за методом групи Т. Мерка на підставі наближення найменших квадратів з використанням алгоритму Марквардта-Левенберга

[10]. Точність визначення енергетичної шкали електронів при цьому склала  $\pm 0,1$  еВ [8].

### 3. Теоретичний підхід

Структура молекул та їх фрагментів досліджувалася з використанням узагальненого градієнтного наближення для обмінно-кореляційного потенціалу в рамках теорії функціоналу густини (ТФГ), з застосуванням гібридного функціоналу з трьома параметрами і нелокальної кореляції, запропонованих Лі, Янгом та Парром, що носить назву підходу B3LYP [11]. При цьому був застосований базисний набір cc-pVTZ [12]. Вказані структури глобально оптимізувалися без геометричних обмежень. Нами були виконані *ab initio* розрахунки енергій дисоціації з метою визначення відмінностей в утворенні фрагментів однакової маси з різних вихідних молекул – гліцину та метіоніну. При цьому досліджувалися найбільш стабільні кон-

формери вказаних молекул [13].

Для моделювання процесу фрагментації нами зроблено оцінку виходу можливих фрагментів різних зарядів з урахуванням оптимізації геометрії молекул та без нього. Енергії дисоціації розраховувалися як різниця між значенням повної енергії вихідних молекул гліцину і метіоніну та сумою енергій утворених фрагментів. Для врахування впливу зміни структури фрагментів енергія дисоціації розраховувалася для двох можливих випадків: одноточковий розрахунок енергії фрагментів з урахуванням геометрії відповідної частини молекули (коли енергія виходу фрагментів не є мінімальною), та у випадку оптимізованої структури фрагментів, коли вони

досягали своєї рівноважної геометрії, а їх внутрішня енергія була мінімальною. З цією метою було застосовано пакети програм GAMESS та GAUSSIAN [14, 15].

#### 4. Результати та їх обговорення

Виміряні нами ділянки мас-спектрів молекул гліцину та метіоніну представлені на рис. 2 та 3. Цікавою особливістю вказаних спектрів є те, що обидві молекули, незважаючи на різницю у структурі та хімічному складі, породжують певні фрагменти з однаковою молекулярною масою (наприклад,  $m=28$  та  $30$  а.о.м.). Очевидно, логічно дослідити процеси їх утворення та встановити механізми їх виникнення.

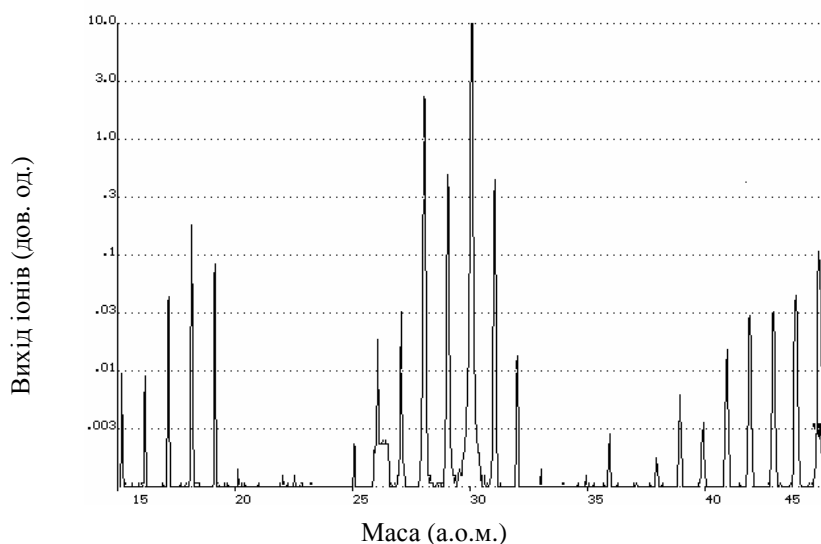


Рис. 2. Ділянка мас-спектру молекули гліцину.

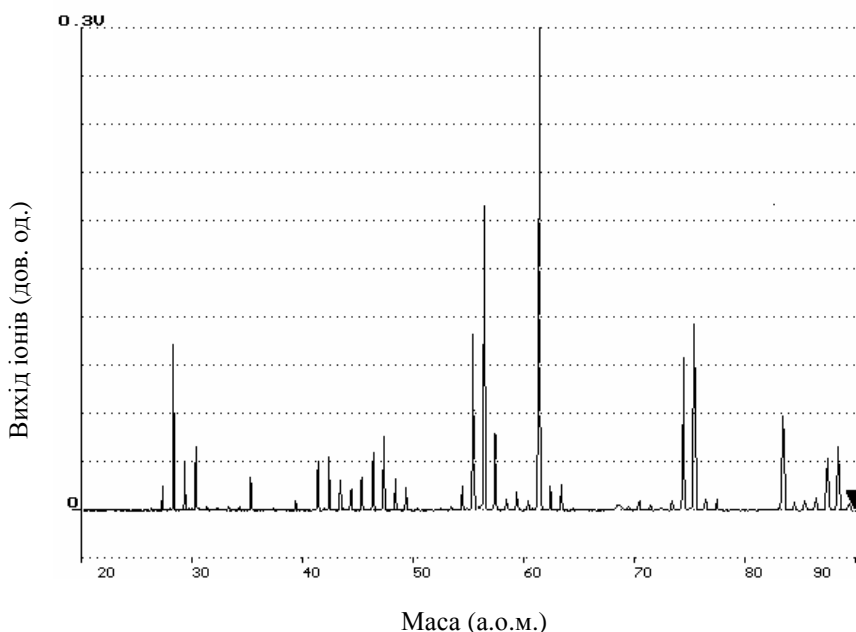


Рис. 3. Ділянка мас-спектру молекули метіоніну.

На рис. 4 та 5 наведено порогові ділянки кривих виходу іонних фрагментів  $\text{CH}_2\text{N}^+$  ( $m=28$  а.о.м.) та  $\text{CH}_4\text{N}^+$  ( $m=30$  а.о.м.). Обидві криві демонструють подібну поведінку, відрізняючись у нахилах у припорогових ділянках та у абсолютних величинах потенціалів появи вказаних фрагментів.

Найбільший інтерес викликають піки у мас-спектрах, зумовлені виходом фрагментів вихідної молекули масою  $m=30$  а.о.м. Ці піки можна ідентифікувати як внесок іонів  $\text{CH}_4\text{N}^+$  та  $\text{CH}_2\text{O}^+$ . Як вказано у попередній нашій роботі [8], у випадку гліцину перший фрагмент може складатися з двох структурних ізомерів:  $\text{NH}_2\text{CH}_2^+$  та  $\text{CH}_3\text{NH}^+$ . Щоправда, утворення фрагмента  $\text{CH}_3\text{NH}^+$  є менш імовірним через його термодинамічну нестійкість [5, 8]. Що ж стосується утворення фрагмента  $\text{CH}_2\text{O}^+$ , то його вихід пов'язаний з суттєвими

витратами енергії на перегрупування атомів та розрив зв'язків материнського молекулярного іона. Тому цей процес є менш імовірним порівняно з процесом утворення іона  $\text{CH}_4\text{N}^+$ .

Як видно з рис. 5, енергія появи фрагмента  $\text{CH}_4\text{N}^+$  становить  $10,1 \pm 0,1$  eV і є близькою до розрахунку для конформера гліцину у випадку дисоціації за схемою:

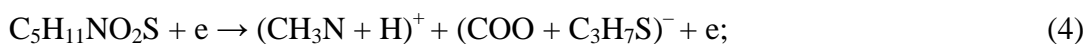


Зазначимо, однак, що у випадку молекули метіоніну процес утворення фрагмента  $\text{CH}_4\text{N}^+$  є більш складним, ніж для молекули гліцину тому, що він потребує не тільки фрагментації молекули під дією електронного удару, але і перегрупування одного атома Н. Виходячи з наших даних, можна стверджувати, що процес утворення фрагмента метіоніну масою  $m=30$  а.о.м. може проходити різними каналами.

Схеми виходу вказаного фрагмента можна представити таким чином:



або



та

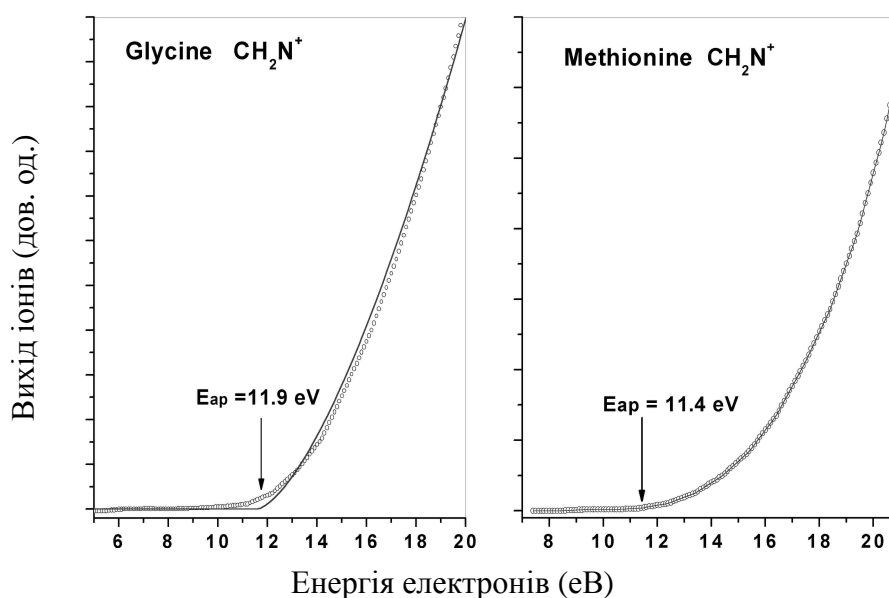


Рис. 4. Порогові ділянки енергетичних залежностей виходу іонного фрагмента  $\text{CH}_2\text{N}^+$  молекул гліцину (зліва) та метіоніну (справа). Точки – експериментальні дані, суцільна крива – результат підгонки.

Відповідні енергії появи іонних фрагментів наведені у табл. 1 та 2. Цікаво відмітити, що у вказаних вище випадках сполука ( $\text{CH}_3\text{N}+\text{H}$ ) стає найбільш стійкою, коли атом Н зв'язується з іоном  $\text{CH}_3\text{N}^+$ , тобто, коли досягається рівноважна геометрія (що відповідає найменшій енергії). Як зазначено вище, у випадку гліцину цей фрагмент  $\text{CH}_4\text{N}^+$  утворюється завдяки розриву оди-

нарного зв'язку, у той час як для молекули метіоніну природа виходу цього фрагменту є значно складнішою, тобто процес фрагментації супроводжується переходом атома водню до іона  $\text{CH}_3\text{N}^+$ . Такий процес супроводжується вивільненням енергії (величиною 6,12 або 7,85 eV, залежно від місця походження атома водню – з фрагментів  $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$  або  $\text{COOH}$ , відповідно).

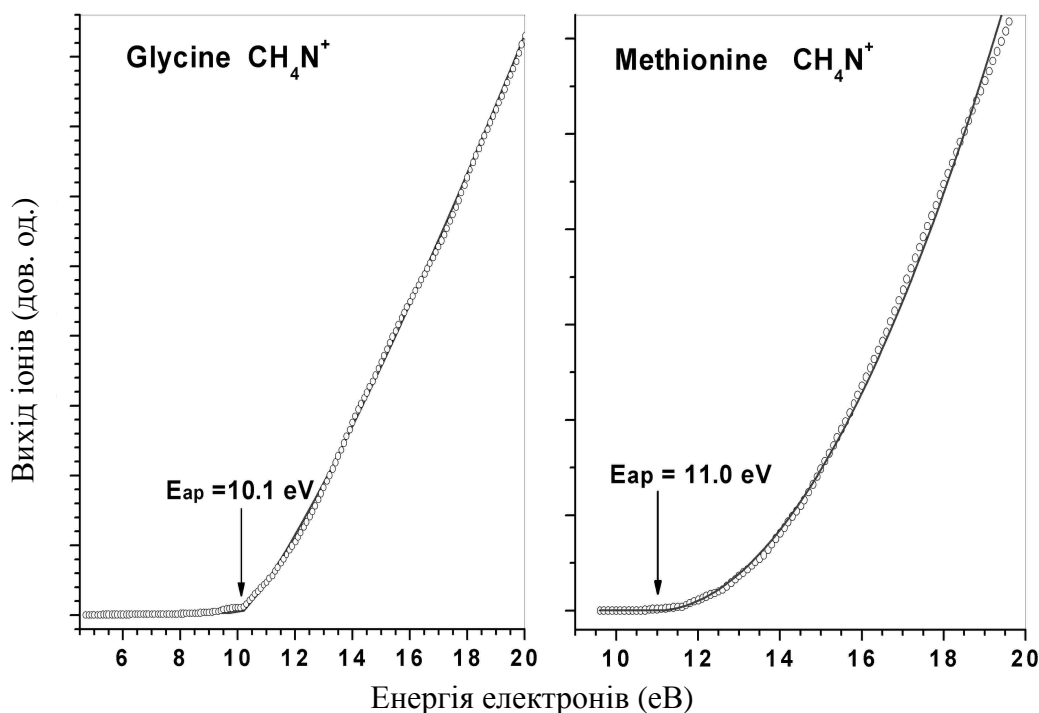


Рис. 5. Порогові ділянки енергетичних залежностей виходу іонного фрагмента  $\text{CH}_4\text{N}^+$  молекул гліцину (зліва) та метіоніну (справа). Точки – експериментальні дані, суцільна крива – результат підгонки.

Відмітимо, що для розпаду молекули метіоніну на аніон ( $\text{COO}+\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ )<sup>-</sup> та катіон  $\text{CH}_4\text{N}^+$  (див. схему (4)), потрібна мінімальна енергія, при цьому фрагменти утворюються завдяки міграції атома водню з

гідроксильної групи до атома вуглецю. Не дивно, що вказана енергія перевищує аналогічну енергію для молекули гліцину, оскільки у випадку метіоніну для утворення іона  $\text{CH}_4\text{N}^+$  необхідно розірвати більшу кількість зв'язків.

Таблиця 1

Розраховані енергії появи (eV) фрагментів ( $\text{CH}_3\text{N} + \text{H}$ ) та ( $\text{COOH} + \text{C}_3\text{H}_6\text{S}$ ) нейтральної молекули метіоніну

Заряд фрагмента ( $\text{CH}_3\text{N} + \text{H}$ )	Заряд фрагмента ( $\text{COOH} + \text{C}_3\text{H}_6\text{S}$ )	Нерівноважна геометрія <sup>a</sup>	Рівноважна геометрія <sup>b</sup>
1	-1	18,25	6,75
1	0	19,43	8,95
1	1	27,96	16,45

<sup>a</sup> "Нерівноважна геометрія" означає односточковий розрахунок енергії фрагмента з урахуванням геометрії відповідної частини молекули.

<sup>b</sup> "Рівноважна геометрія" означає аналіз рівноважної геометричної структури фрагмента.

Згідно з даними наших експериментів, енергія появи фрагмента  $\text{CH}_4\text{N}^+$  з молекули метіоніну становить  $11,0 \pm 0,1$  еВ. Беручи до уваги енергію, яка вивільнюється при приєднанні атома водню, розраховані значення енергій появи вказаного

фрагмента за схемами (1) та (4) становлять 12,13 еВ та 9,30 еВ, відповідно. Середнє значення розрахованої енергії появи є 10,72 еВ, і воно добре узгоджується з експериментальною величиною. Це дозволило нам передбачити ймовірність протікання процесів (1) та (4).

Таблиця 2

**Розраховані енергії появи (еВ) фрагментів ( $\text{CH}_3\text{N} + \text{H}$ ) та ( $\text{COO} + \text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ ) нейтральної молекули метіоніну**

Заряд фрагмента ( $\text{CH}_3\text{N} + \text{H}$ )	Заряд фрагмента ( $\text{COO} + \text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ )	Нерівноважна геометрія <sup>a</sup>	Рівноважна геометрія <sup>b</sup>
1	-1	17,15	5,86
1	0	20,14	9,08

<sup>a</sup>, <sup>b</sup> – див. пояснення до табл. 1.

Основний пік у мас-спектрах фрагментів обох молекул –  $\text{CH}_4\text{N}^+$  ( $m=30$  а.о.м.) – супроводжується піками-сателітами  $m=28$  а.о.м. та  $m=29$  а.о.м. Останній з них можна ідентифікувати як  $\text{COH}^+$  або  $\text{CH}_3\text{N}^+$ .

За теоретичними даними можна стверджувати, що у випадку метіоніну фрагмент  $\text{COH}$  не може утворюватися через неможливість формування сполуки  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NS} + \text{O}$ , тобто ймовірність одночасного розриву зв'язків  $\text{C}-\text{O}$  та  $\text{C}-\text{S}$  дуже мала. Отже, фрагмент масою 29 а.о.м. слід приписати катіону  $\text{CH}_3\text{N}^+$ . Як зазначено вище, цей іон може утворитися за схемами (1–5) у випадку, коли вказаний фрагмент не об'єднується з атомом водню. Не дивлячись на те, що утворення фрагмента  $\text{CH}_3\text{N}$  відбувається з мінімальними структурними змінами у порівнянні з виходом іонів масами 28 та 30 а.о.м., інтенсивність піка масою  $m = 29$  а.о.м. є дуже малою порівняно з піками  $m=30$  та  $m=28$ . Така картина

розподілу інтенсивності піків свідчить на користь припущення, що рушійною силою розпаду молекулярного іона є не локалізація заряду на гетероатомі (азоту для гліцину та сірки для метіоніну) з наступним розривом найближчих до гетероатома зв'язків, а стійкість продуктів дисоціації. Розрахунки енергії зв'язку на один атом дозволяють передбачити найбільш стабільні фрагменти. Так, у ряду  $\text{CH}_4\text{N}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{N}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{N}^+$  найбільш стабільним є іон  $\text{CH}_4\text{N}^+$ .

Енергія появи фрагмента  $\text{CH}_4\text{N}^+$  (див. рис. 6) наведена у табл. 3. Зазначимо, що рівноважна геометрія іонізованого фрагмента ( $\text{CHO}_2 + \text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ ) не досягається, а вихід відповідних катіонів та аніонів є можливим завдяки розпаду фрагмента  $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ .

Таким чином, згідно з даними наших розрахунків, найнижча енергія появи іона  $\text{CH}_3\text{N}^+$  має місце, коли молекула метіоніну розділяється на іонну пару за такою схемою (рівноважна геометрія):

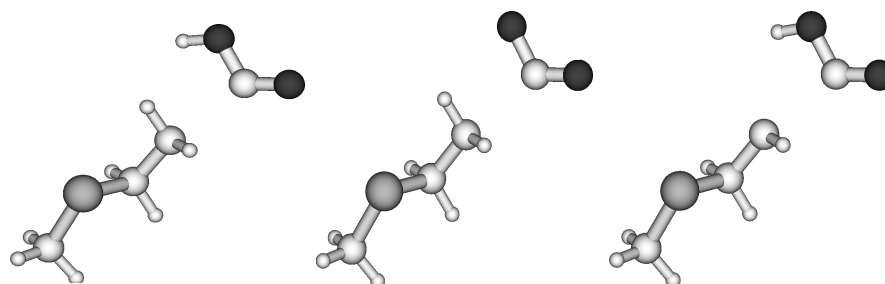
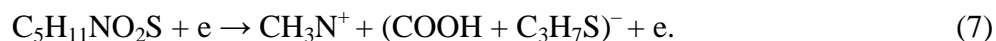
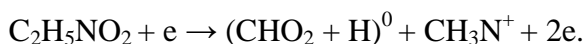


Рис. 6. Фрагменти, що можуть утворюватися при дисоціації молекули метіоніну:  $\text{CH}_3\text{N}^+$  (ліворуч) та  $(\text{CH}_3\text{N} + \text{H})^+$  (посередині та праворуч).

Значимо, що розрахована енергія появи фрагмента  $\text{CH}_3\text{N}^+$  принаймні на 3,48 eV вища за енергію появи іона  $(\text{CH}_3\text{N}+\text{H})^+$ . На підставі цих результатів ми передбачаємо, що вихід фрагмента  $(\text{CH}_3\text{N}+\text{H})^+$  внаслідок дисоціативної іонізації електронним ударом є більш вірогідним порівняно з виходом фрагмента  $\text{CH}_3\text{N}^+$ . У випадку молекули гліцину утворення фрагмента  $\text{CH}_3\text{N}^+$  відбувається з мінімальними витратами енергії за схемою:



Наш аналіз розподілу зарядів групою фрагментів  $(\text{CHO}_2 + \text{H})$  вказує на те, що мінімальні значення енергії відповідають утворенню сполуки  $\text{CH}_2\text{O}_2$ . Таким чином, розрив зв'язку C–C, пов'язаний з міграцією атома Н з аміногрупи до атома кисню карбонільної групи, є найбільш імовірним каналом утворення іона  $\text{CH}_3\text{N}^+$ . Крім того, іони  $\text{CH}_3\text{N}^+$  та  $\text{CH}_2\text{N}^+$  можуть бути продуктами вторинної дисоціації завдяки депротонації іона  $\text{CH}_4\text{N}^+$ , у той час як іон  $\text{CH}_2\text{N}^+$  також може утворитися через депротонацію іона  $\text{CH}_3\text{N}^+$  [17].

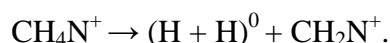
Таблиця 3

**Розраховані енергії появи (eV) фрагментів  $\text{CH}_3\text{N}$  та  $(\text{CHO}_2 + \text{C}_3\text{H}_7\text{S})$  нейтральної молекули метіоніну**

Заряд фрагмента $\text{CH}_3\text{N}$	Заряд фрагмента $(\text{CHO}_2 + \text{C}_3\text{H}_7\text{S})$	Нерівноважна геометрія <sup>a</sup>	Рівноважна геометрія <sup>b</sup>
1	-1	14,20	
1	0	15,49	10,23
1	1	24,03	

<sup>a</sup>, <sup>b</sup> – див. пояснення до табл. 1.

Тут слід наголосити, що у мас-спектрах обох досліджуваних молекул (див. рис. 2 та 3) наявний дифузний пік поблизу маси  $m^* \sim 26,1$  а.о.м., який пов'язаний з переходом  $30 \rightarrow 28$ , що відповідає відщепленню нейтрального фрагмента масою  $m=2$  а.о.м., тобто завдяки вторинній фрагментації іона  $\text{CH}_4\text{N}^+$ . Таким чином, ми експериментально підтвердили факт утворення молекулярного водню внаслідок дегідрування гліцину за схемою



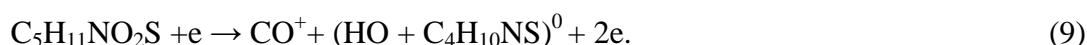
Завдяки такому процесу вивільняється стабільна молекула водню, при цьому утворення фрагмента з масою  $m=29$  а.о.м. внаслідок депротонації іона  $\text{CH}_4\text{N}^+$  виглядає малоімовірним.

Як вказано вище, не викликає сумнівів той факт, що для випадку молекули гліцину фрагмент масою  $m=28$  а.о.м. є позитивно зарядженим іоном  $\text{CH}_2\text{N}^+$ . Відповідний пік у мас-спектрі молекули

гліцину є другим за інтенсивністю. Структура цього іона –  $\text{H}_2\text{C}-\text{N}$  або  $\text{C}-\text{NH}_2$  – залежить від місць розриву зв'язків материнського або проміжного іонів і стає планарною, тобто відбувається  $sp^2$ -гібридизація атомів С та N. У разі утворення структури  $\text{HCNH}$ , за нашими розрахунками, транс- та цис-ізмери утворюють найбільш стійку структуру лінійної конфігурації (точкова група  $\text{C}_s$ ). Відмітимо, що при цьому відбувається  $sp$ -гібридизація атомів С та N.

На відміну від вказаного вище, для молекули метіоніну, фрагмент масою 28 а.о.м. можна ідентифікувати як  $\text{CO}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{N}^+$  та  $\text{C}_2\text{H}_4^+$ . Відповідні розраховані енергії появи фрагментів наведені нижче у табл. 4–6. Порівняння енергій зв'язку на один атом вказує на те, що іон  $\text{CO}^+$  є менш стабільним, ніж  $\text{CH}_2\text{N}^+$  та  $\text{C}_2\text{H}_4^+$ . Отже, утворення останніх двох іонних фрагментів є більш імовірним.

Фрагмент  $\text{CO}^+$  може утворюватися за такими схемами:



Таблиця 4

**Розраховані енергії появи (еВ) фрагментів CO та (HO + C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>NS) нейтральної молекули метіоніну**

Заряд фрагмента CO	Заряд фрагмента (HO + C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> NS)	Нерівноважна геометрія <sup>a</sup>	Рівноважна геометрія <sup>b</sup>
1	-1	17,66	15,53
1	0	18,50	14,92

<sup>a</sup>, <sup>b</sup> – див. пояснення до табл. 1

Розраховані енергії появи цього фрагмента у обох процесах перевищують експериментальне значення 11,9 ± 0,1 еВ. Це дозволяє нам висловити припущення, що фрагмент з масою  $m=28$  а.о.м. не може бути іоном CO<sup>+</sup>.

Отже, нами було досліджено процеси утворення фрагмента CH<sub>2</sub>N через розрив зв'язків C–C та C–H або N–H молекули метіоніну. Це означає, що вказаний фрагмент може мати дві структури – HCNH або

CH<sub>2</sub>–N. За нашими даними друга структура є більш стабільною. Аналіз енергій появи фрагментів вказує, що теоретичне значення 11,31 еВ, яке відповідає такій схемі:



добре узгоджується з експериментальною величиною 11,4 еВ. Як вказано раніше, фрагмент масою 28 а.о.м. також можна ідентифікувати як C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Таблиця 5

**Розраховані енергії появи (еВ) фрагментів CH<sub>2</sub>N та (CHO<sub>2</sub> + H + C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>S) нейтральної молекули метіоніну**

Заряд фрагмента CH <sub>2</sub> N	Заряд фрагмента (CHO <sub>2</sub> + H + C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> S)	Нерівноважна геометрія <sup>a</sup>	Рівноважна геометрія <sup>b</sup>
1	-1	19,92	9,21
1	0	20,56	11,31
1	1	28,46	17,37

<sup>a</sup>, <sup>b</sup> – див. пояснення до табл. 1.

Цей іон може утворюватися за такими схемами:



У цьому випадку увагу слід приділити енергії, що вивільнюється завдяки швидкій зміні геометричної структури фрагмента C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (рис. 7), величина якої становить 2,44 еВ. Стабільна структура цього фрагмента відповідає структурі

молекули етилену, а його утворення супроводжується зміною гібридизації атома вуглецю з  $sp^3$  на  $sp^2$ . Отже, якщо взяти до уваги вивільнену енергію (див. табл. 6), іон C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup> найбільш ймовірно утворюється у процесі (10).



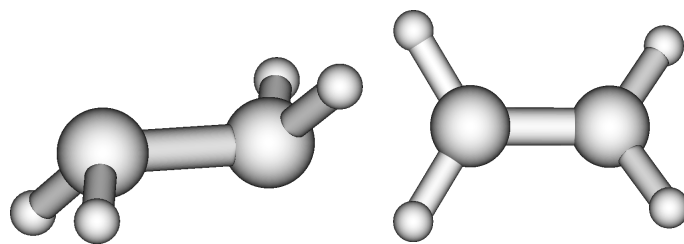


Рис. 7. Геометрична структура фрагмента  $C_2H_4$  молекули метіоніну після розриву зв'язку (ліворуч) та при досягненні рівноважного стану (праворуч).

Видно, що розраховане за схемою (11) значення енергії появи 10,98 еВ добре узгоджується з експериментальним. Таким

чином, у випадку метіоніну пік масою  $m=28$  а.о.м. може відповідати двом фрагментам –  $CH_2N^+$  та  $C_2H_4^+$ .

Таблиця 6

**Розраховані енергії появи (еВ) фрагментів  $C_2H_4$  та  $(C_2H_4O_2N + CH_3S)$  метіоніну**

Заряд фрагмента $C_2H_4$	Заряд фрагмента $(C_2H_4O_2N + CH_3S)$	Нерівноважна геометрія <sup>a</sup>	Рівноважна геометрія <sup>б</sup>
1	-1	13,62	9,52
1	0	16,96	10,98
1	1	10,89	2,22

<sup>a</sup>, <sup>б</sup> – див. пояснення до табл. 1.

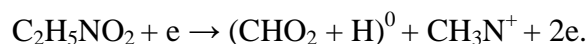
**5. Висновки**

Нами експериментально і теоретично досліджено можливі механізми фрагментації молекул гліцину та метіоніну повільними моноенергетичними електронами з утворенням фрагментів однакової маси ( $m=28, 29$  та  $30$  а.о.м.). Проведені розрахунки дозволили передбачити найбільш енергетично вигідні канали дисоціації досліджуваних молекул.

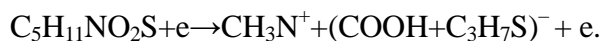
Аналіз мас-спектрів досліджуваних молекул амінокислот демонструє, що основним каналом їх фрагментації є утворення іону  $CH_4N^+$  масою  $m=30$  а.о.м. з одночасною зміною гібридизації атомів вуглецю та азоту:  $sp^3 \rightarrow sp^2$ . Механізми його виходу є різними: у випадку гліцину даний іон утворюється при простому розриві зв'язку C–C, при цьому для розпаду молекули гліцину на аніон  $CHO_2^-$  та катіон  $CH_4N^+$  за схемою:



вимагається найменша енергія, у той час як для молекули метіоніну розрив зв'язку C–C супроводжується приєднанням атома Н до атома С. Мінімальні витрати енергії відповідають міграції атома Н з гідроксильної групи. У випадку гліцину, утворення фрагменту  $CH_3N^+$  ( $m=29$  а.о.м.) відбувається з мінімальною витратою енергії у процесі:



Розрив зв'язку C–C, що супроводжується міграцією атома Н з аміногрупи до атома О карбонільної групи, є найбільш імовірним каналом утворення фрагмента  $CH_3N^+$ . Щодо метіоніну, найменша енергія появи іона  $CH_3N^+$  відповідає випадку, коли дисоціація відбувається з утворенням іонної пари без зміни геометрії за такою схемою:



Іон масою  $m=28$  а.о.м. у випадку гліцину являє собою сполуку  $\text{CH}_2\text{N}$ , структура якого залежить від розриву зв'язків материнського або проміжного іона. У випадку  $\text{H}_2\text{C}-\text{N}$  та  $\text{C}-\text{NH}_2$ , відбувається  $sp^2$ -гібридизація атомів С і N, тому їх структури є планарними. У випадку  $\text{HCNH}$  відбувається  $sp$ -гібридизація атомів С і N, і структура фрагмента є лінійною.

Що стосується метіоніну, нами дослі-

джено два процеси утворення фрагмента  $\text{CH}_2\text{N}$ , оскільки він може формуватися за умови розриву двох зв'язків:  $\text{C}-\text{C}$  та  $\text{C}-\text{H}$  або  $\text{N}-\text{H}$ . За нашими даними фрагмент  $\text{CH}_2\text{N}$  є більш стійкий, ніж  $\text{HCNH}$ . Фрагмент масою  $m=28$  а.о.м. також може бути іоном  $\text{C}_2\text{H}_4^+$ . Геометрична структура фрагмента  $\text{C}_2\text{H}_4$  у рівноважній конфігурації відповідає планарній структурі молекули етилену, при цьому гібридизація атома С змінюється з  $sp^3$  на  $sp^2$ . Таким чином, фрагмент  $m=28$  а.о.м. зобов'язаний іонам  $\text{CH}_2\text{N}^+$  та/або  $\text{C}_2\text{H}_4^+$ .

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- Ji H.-F., Shen L., Zhang H.-Yu. Low-lying energy levels of amino acids and its implications for origin of life // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. – 2005. V. 756. – P. 109–112.
- Plekan O., Feyer V., Richter R., Coreno M., de Simone M., Prince K.C., Caravetta V. An X-ray absorption study of glycine, methionine and proline // *J. Electron Spectr. and Relat. Phenom.* – 2007. – V. 155. – P. 47–53.
- Denifl S., Sonnweber B., Hanel G., Scheier P., Märk T.D. Threshold electron impact ionization studies of uracil // *Int. J. Mass. Spectrom.* – 2004. – V. 1, No. 238. – P. 47–53.
- Jalkanen K., Elstner M., Suhai S. Amino acids and small peptides as building blocks for proteins: comparative theoretical and spectroscopic studies // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. – 2004. – V. 675. – P. 61–77.
- Jochims H.-W., Schwell M., Chotin J.-L., Clembino M., Dulieu F., Baumgärtel H., Leach S. Photoion mass spectrometry of five amino acids in the 6–22 eV photon energy range // *Chem. Phys.* – 2004. – V. 298. – P. 279–297.
- Plekan O., Feyer V., Richter R., Coreno M., de Simone M., Prince K.C., Photofragmentation of guanine, cytosine, leucine and methionine // *Chem. Phys.* – 2007. – V. 334. – P. 53–63.
- Vukstich V.S., Imre A.I., Snegursky A.V. Modernization of the MI1202 mass spectrometer for studying the electron-molecule interaction processes at low energies // *Instr. and Exper. Techniques*. – 2011. – V. 54, No. 2. – P. 207–213.
- Vukstich V.S., Imre A.I., Romanova L.G., Snegursky A.V. Fragmentation of the glycine molecules by low-energy electrons // *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* – 2010. – V. 43. – P. 185208–185213.
- Selifonova E.I., Chernova R.K., Koblova O.E. Thermogravimetric studies of L- $\alpha$ -amino acids // *Izvestia Saratov. Univer. Ser. Chem. Biol. Ecol.*, 2008. – V. 8. – P. 23–28. (in Russian)
- Hanel G., Gstir B., Fiegele T., Hagelberg F., Becker K., Scheier P., Snegursky A.V., Märk T.D. Isotope effects in the electron impact ionization of  $\text{H}_2/\text{D}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ , and  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$  near threshold // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 116. – P. 2456–2463.
- Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – P. 5648–5652.
- Kendall R.A., Dunning T.H. Jr., Harrison R.J. Electron Affinities of the First-Row Atoms Revisited. Systematic Basis Sets and Wave Functions // *J. Chem. Phys.* – 1992. – V. 96 – P. 6796–6806.

13. Simon S., Gil A., Sodupe M., Bertran J. Structure and fragmentation of glycine, alanine, serine and cysteine radical cations. A theoretical study // J. Mol. Struct. (Theochem). – 2005. – V.727. – P. 191–197.
14. Schmidt M.W., et al. General Atomic and Molecular Electronic Structure System // J. Comp. Chem. – 1993. – V.14.– P. 1347–1363.
15. Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004).

Стаття надійшла до редакції 14.03.13

A.V. Snegursky<sup>1</sup>, E. Tamuliene<sup>2</sup>, L.G. Romanova<sup>1</sup>, V.S. Vukstich<sup>1</sup>,  
T.A. Snegurskaya<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institute of Electron Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci.,  
21, Universitetska Str., 88017, Uzhhorod, Ukraine

<sup>2</sup> Vilnius University, Institute of Theoretical Physics and Astronomy  
12 A, Goštauto Str., 01108, Vilnius, Lithuania

<sup>3</sup> Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Pidhirna Str., 46, Ukraine  
e-mail: snegursky.alex@gmail.com

## ELECTRON IMPACT FRAGMENTATION OF THE GLYCINE AND METHIONINE MOLECULES

Fragmentation of the glycine ( $C_2H_5NO_2$ ) and methionine ( $C_5H_{11}NO_2S$ ) molecules by low-energy electron impact has been studied both experimentally and theoretically. The main emphasis has been given to the mechanisms of production of positive ionic fragments of both molecules with the same chemical composition. A special attention has been paid to the energy characteristics of the ionic fragment yield. The geometrical parameters of the initial molecule rearrangement have also been analyzed.

**Keywords:** glycine; methionine; mass spectrum; appearance potential; binding energy.

A.B. Снегурский<sup>1</sup>, E. Тамулиене<sup>2</sup>, Л.Г. Романова<sup>1</sup>, В.С. Вукстич<sup>1</sup>,  
Т.А. Снегурская<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт электронной физики НАН Украины  
ул. Университетская, 21, 88017 Ужгород, Украина

<sup>2</sup> Вильнюсский университет, Институт теоретической физики и астрономии  
ул. Гоштауто, 12, 01108 Вильнюс, Литва

<sup>3</sup> Ужгородский национальный университет, ул. Пидгирна, 46, 88000 Ужгород, Украина  
e-mail: snegursky.alex@gmail.com

## ФРАГМЕНТАЦИЯ МОЛЕКУЛ ГЛИЦИНА И МЕТИОНИНА ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

Экспериментально и теоретически исследована фрагментация молекул глицина ( $C_2H_5NO_2$ ) и метионина ( $C_5H_{11}NO_2S$ ) низкоэнергетическими электронами. Основной акцент сделан на механизмах образования положительных ионных фрагментов обеих молекул одинакового химического состава. Особое внимание уделено энергетическим характеристикам выхода ионных фрагментов. Также проанализированы геометрические параметры перегруппирования исходных молекул.

**Ключевые слова:** глицин, метионин, масс-спектр, потенциал появления, энергия связи.