

## Фрагментация D- и L-энантиомеров аминокислот при взаимодействии с ионами ${}^3\text{He}^{2+}$

© О.В. Смирнов,<sup>1,2</sup> А.А. Басалаев,<sup>2</sup> В.М. Бойцов,<sup>1</sup> С.Ю. Вязьмин,<sup>1</sup> А.Л. Орбели,<sup>1,2</sup> М.В. Дубина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский Академический университет — научно-образовательный центр нанотехнологий РАН, 195220 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: o.v.sm@bk.ru

(Поступило в Редакцию 26 февраля 2014 г. В окончательной редакции 23 апреля 2014 г.)

Методом времяпролетной масс-спектрометрии измерены относительные сечения процессов, происходящих при захвате электрона ионами  ${}^3\text{He}^{2+}$  с энергией 12 keV, для энантиомерных молекул лейцина ( $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ ), метионина ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ ) и глутаминовой кислоты ( $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$ ). В результате проведенной работы не обнаружено различий в величинах относительных сечений образования различных фрагментов ионов D- и L-энантиомерных форм исследованных аминокислот. Спектр фрагментов глутаминовой кислоты, наблюдаемый при температуре выше  $110^\circ\text{C}$ , объясняется ее разложением с образованием пироглутаминовой кислоты  $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_3$  и воды. Результаты сопоставлены с литературными данными о фрагментации при ионизации тех же молекул электронами.

### Введение

В синтезе природных белков участвуют 20 аминокислот, кодируемых триплетами нуклеотидов [1]. Практически все они относятся к хиральным соединениям, но только L-формы являются протеиногенными в живой природе (например, [2]). Когда, где и по каким причинам возникла гомохиральность, присущая практически всем биомолекулам, обладающим хиральными или асимметричными атомами углерода, является давно изучаемой, но до сих пор не решенной проблемой [3–5]. Одним из направлений поиска ответов на эти вопросы является исследование физических свойств биологически значимых молекул и их ионов.

Гипотезы возникновения гомохиральности можно разделить на две основные группы. Биологические (biotic) — основанные на предположении о том, что возникновение гомохиральности явилось результатом развития живых организмов, и небиологические (abiotic) — основанные на предположении о возникновении гомохиральности на стадии химической эволюции, которая предшествовала возникновению жизни [6]. Однако обе группы теорий предполагают, что возникновению жизни предшествовал абиогенный синтез пептидов из аминокислот. Имеется значительное число работ, в которых наблюдалось образование молекул аминокислот при воздействии электрических разрядов [7–10], ультрафиолетового излучения [11] и пучков энергичных частиц [12] с использованием различных моделей атмосферы молодой Земли. Исследование полученных органических веществ методом хиральной хроматографии показало, что абиогенный синтез в газовой фазе ведет к образованию практически рацемической модификации [10].

Наблюдение аминокислот и других сложных органических молекул в угольных хондритах [13–16] привело к возникновению гипотезы внеземного происхождения

биологически значимых молекул (например, [4]). При этом в некоторых метеоритах наблюдается энантиомерный избыток для аминокислот L-формы [15,16], хотя для большинства найденных в метеоритном веществе аминокислот наблюдалось рацемическое соотношение [17]. Облучение ледяных частиц в космическом пространстве циркулярно поляризованным светом могло быть причиной возникновения энантиомерного превышения для хиральных молекул в межзвездной среде. Это предположение стимулировало ряд работ по лабораторному исследованию аналогов межзвездного льда [18–21], в результате которых были получены различные аминокислоты, но, как правило, в рацемическом соотношении.

В целом, энантиомеры должны иметь одинаковые скалярные физические свойства, такие как, например, давление паров, растворимость, энергетические характеристики (потенциалы ионизации, теплоты образования, энергии активации), а также и масс-спектры фрагментов, образующихся при диссоциации молекулярных ионов [4], и отличаться только векторными характеристиками. Однако анализ имеющихся масс-спектров фрагментов, образующихся при ионизации аминокислот электронным ударом, обнаруживает существенные различия для ряда D- и L-аминокислот [22, 23]. При этом наблюдаются заметные различия в масс-спектрах ионов-фрагментов соединений, используемых авторами работы [21] для идентификации 2,3-диаминопропановой кислоты. Из общих соображений было ясно, что сечения процессов захвата электрона, используемых для ионизации молекул в нашем эксперименте, должны быть одинаковыми для энантиомеров. Различия, если они реально существуют, могут быть связаны лишь с различной вероятностью образования каких-либо фрагментов. Но работы по исследованию взаимодействия аминокислот с ионами в газовой фазе, позволяющие выделить все каналы процесса фрагментации молекулярного иона, практически отсутствуют [24].

Поэтому представлялось интересным проведение экспериментов с различными энантиомерами при строго контролируемых одинаковых начальных условиях. Целью настоящей работы было исследование процессов фрагментации D- и L-форм некоторых аминокислот при взаимодействии с ионами  ${}^3\text{He}^{2+}$ .

## Методика эксперимента

Для проведения исследований была использована экспериментальная методика, подробно описанная в работах [24–26]. Коллимированный монокинетический пучок ионов  ${}^3\text{He}^{2+}$  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  $2.5 \cdot q \text{ keV}$  (где  $q$  — заряд иона-фрагмента) и дополнительно ускорялись 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  ${}^3\text{He}^+$ , образовавшихся после захвата электрона, использовались в качестве стартового сигнала регистрирующей системы. Сигналы детектора времяпролетного масс-спектрометра регистрировались в „многостоповом“ режиме, т.е. в режиме, позволяющем зафиксировать разницу времени между сигналом „старт“ и временами детектирования всех зарегистрированных ионов-фрагментов. Масс-спектрометр обеспечивал полный сбор ионов-фрагментов с начальными энергиями, достигающими 9 eV.

Эффузионная струя молекул аминокислот получалась при нагреве в печи исследуемых веществ. Абсолютная температура печи измерялась с точностью  $\pm 0.12\%$  и во время измерения спектров поддерживалась постоянной с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

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. Для устранения воды, содержащейся в исследуемых веществах, проводилась процедура обезвоживания, которая заключалась в их прогреве в вакууме  $5 \cdot 10^{-7}$  Торг до температуры  $100^\circ\text{C}$  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 разделить процессы захвата электрона (образовался только один заряженный фрагмент) и захвата электрона с дополнительной ионизацией (образовались два и более заряженных фрагмента). Все приводимые в работе экспериментальные результаты относятся к процессу захвата одного электрона.

Ошибки в определении относительных сечений складываются из статистических ошибок и ошибок обработки спектров. Статистические ошибки существенны только для изолированных пиков малой интенсивности. Для пиков с интенсивностью менее 1% от интенсивности основного пика эти ошибки могут достигать  $\pm 30\%$ , для интенсивных изолированных пиков статистические ошибки незначительны. Ошибки обработки в первую очередь связаны с разделением близко лежащих пиков и даже для интенсивных пиков могут составлять  $\pm 10\%$ .

## Результаты и их обсуждение

### Лейцин

Масс-спектр ионов-фрагментов („эффект-фон“), образующихся в процессе захвата одного электрона ионами  ${}^3\text{He}^{2+}$  у молекул лейцина  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ , приведен на рис. 1. Относительные сечения образования ионов-фрагментов при диссоциации однократно заряженных ионов D- и L-лейцина, нормированные на интенсивность основного пика по величине  $m = 86$  и соответствующие наиболее интенсивным каналам процессов фрагментации, приведены в табл. 1 вместе с аналогичными данными для ионизации молекул электронным ударом [22,23]. Сумма относительных сечений, приведенных в табл. 1, составляет 86% сечения процесса захвата одного электрона ионами и 94% сечения ионизации электронным ударом.

Экспериментальные данные были получены при температуре печи  $T = 130^\circ\text{C}$ , которая хорошо согласуется с температурой  $T = 120^\circ\text{C}$ , использованной в работе [27] при исследовании возможности энантиомерного обогащения при сублимации смеси D- и L-форм аминокислот в вакууме. В работе [28] осуществлялась сублимация целого ряда аминокислот, в том числе L-лейцина, и было показано, что после сублимации образца при температуре  $T = 180\text{--}188^\circ\text{C}$  полученный конденсат имел массу, практически равную массе исходного образца, и не изменил удельное оптическое вращение  $[\alpha]_D^{20}$ .

В экспериментально наблюдаемых масс-спектрах близкие по величине массы могут иметь ионы-фрагменты с различным составом. Детальное рассмотрение возможных схем фрагментации ряда аминокислот было

**Таблица 1.** Относительные сечения образования различных ионов-фрагментов молекул D- и L-лейцина в процессе захвата одного электрона ионами  ${}^3\text{He}^{2+}$  и при ионизации электронным ударом  $E_{\text{el}} = 70 \text{ eV}$  [22,23]. Все пики нормированы на величину основного пика в масс-спектрах  $m = 86 \text{ u}$ 

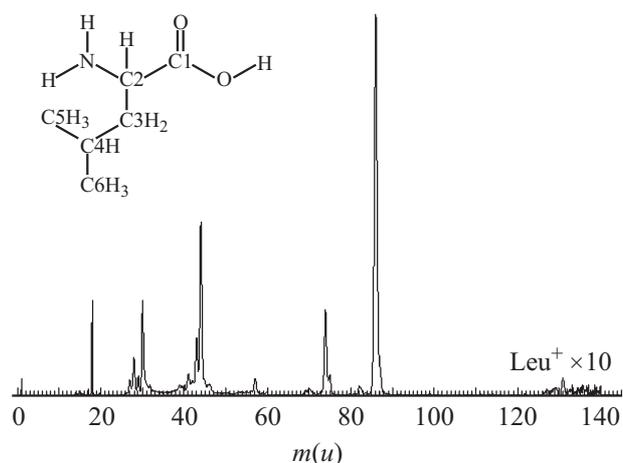
$m \text{ (u)}$	Ионы-фрагменты	${}^3\text{He}^{2+} + \text{D}$	${}^3\text{He}^{2+} + \text{L}$	el + D	el + L
1	$\text{H}^+$	$5 \pm 0.5$	$5 \pm 0.5$		
2	$\text{H}_2^+$	$0.5 \pm 0.1$	$0.3 \pm 0.1$		
18	$\text{H}_2\text{O}^+$ , $\text{NH}_4^+$	$9 \pm 2$	$4 \pm 2$	1	2
27	$\text{C}_2\text{H}_3^+$ , $\text{CHN}^+$	$5 \pm 0.5$	$6 \pm 0.5$	10	8
28	$\text{C}_2\text{H}_4^+$ , $\text{CH}_2\text{N}^+$ , $\text{CO}^+$	$12 \pm 0.5$	$12 \pm 0.5$	20	15
29	$\text{C}_2\text{H}_5^+$ , $\text{CH}_3\text{N}^+$ , $\text{CHO}^+$	$6 \pm 0.5$	$6 \pm 0.5$	7	6
30	$\text{C}_2\text{H}_6^+$ , $\text{CH}_4\text{N}^+$ , $\text{CH}_2\text{O}^+$	$27 \pm 2$	$25 \pm 2$	63	43
31	${}^*\text{C}_2\text{H}_7^+$ , $\text{CH}_5\text{N}^+$	$6 \pm 2$	$9 \pm 2$	1	2
39	$\text{C}_3\text{H}_3^+$ , $\text{C}_2\text{HN}^+$	$3 \pm 1$	$7 \pm 1$	7	6
41	$\text{C}_3\text{H}_5^+$	$6 \pm 1$	$8 \pm 1$	17	14
42	$\text{C}_3\text{H}_6^+$	$5 \pm 1$	$8 \pm 1$	8	9
43	$\text{C}_3\text{H}_7^+$	$17 \pm 1$	$16 \pm 1$	29	22
44	$\text{C}_3\text{H}_8^+$ , $\text{CO}_2^+$ , $\text{CH}_2\text{H}_6\text{N}^+$	$49 \pm 2$	$48 \pm 2$	65	60
45	$\text{COOH}^+$ , $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}^+$	$5 \pm 1$	$6 \pm 1$	2	2
46	$\text{CH}_4\text{NO}^+$ , $\text{CH}_2\text{O}_2^+$	$4 \pm 1$	$4 \pm 1$	4	3
57	$\text{C}_4\text{H}_9^+$ ( $\text{R}^+$ )	$6 \pm 1$	$5 \pm 1$	5	5
69	$\text{C}_5\text{H}_9^+$	$2 \pm 0.4$	$1 \pm 0.4$	2	2
70	$\text{C}_5\text{H}_{10}^+$	$3 \pm 0.4$	$3 \pm 0.4$	4	3
74	$\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2^+$ ( $\text{Leu-R}^+$ )	$22 \pm 2$	$22 \pm 2$	31	31
75	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2^+$	$5 \pm 1$	$5 \pm 1$	5	5
86	$\text{C}_2\text{H}_{12}\text{N}^+$ ( $\text{Leu-COOH}^+$ )	99	99	99	99
87	${}^{13}\text{C}^{12}\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}^+$ ( $\text{Leu-COOH}^+$ )	$7 \pm 1$	$7 \pm 1$	6	6
131–132	$\text{Leu}^+$	$0.5 \pm 0.2$	$0.3 \pm 0.2$	0.1	0.2

Примечание. \* — соединение существует только в ионном состоянии.

выполнено, например, в работе [29], однако некоторые предположения о каналах фрагментации могут быть сделаны на основании простых предположений. При идентификации ионов (табл. 1), имеющих массу  $m$ , выбирались соединения, образование которых требует минимального количества разрываемых связей и перегруппировки атомов между образующимся ионом и нейтральными фрагментами.

Как видно из приведенных данных (табл. 1), лейцин при ионизации диссоциирует с очень высокой вероятностью и интенсивность в масс-спектре пика молекулярного иона  $\text{Leu}^+$  мала. Это хорошо согласуется с вероятностью образования молекулярного иона норлейцина [24], молекула которого отличается от молекулы лейцина тем, что имеет линейный, а не разветвленный радикал  $\text{C}_4\text{H}_9$ . Основной по величине пик с массой  $m = 86 \text{ u}$ , вероятно, образуется при отрыве от молекулярного иона нейтральной группы  $\text{COOH}$ , т.е. в процессе простого разрыва связи между атомами C1 и C2 (рис. 1). Отрыв двух нейтральных фрагментов  $\text{H} + \text{CO}_2$  энергетически очень близок к процессу отрыва карбоксильной группы целиком и энергетически более выгоден, чем отрыв двух нейтральных фрагментов  $\text{OH} + \text{CO}$  [30]. В дальнейшем под отрывом нейтральной карбоксильной группы будет предполагаться возможность осуществления всех трех процессов. Вероятность отрыва заряженной карбоксильной группы  $m = 45 \text{ u}$  невысока. Второй по интенсив-

ности пик в спектре соответствует массе  $m = 44 \text{ u}$  и может формироваться ионами  $\text{CO}_2^+$  или ионами  $\text{C}_3\text{H}_8^+$ , образующимися при разрыве связи C3–C4 в радикале R молекулы и миграции протона от нейтральной части к образующемуся иону. Таким образом, отрыв части



**Рис. 1.** Масс-спектр ионов-фрагментов молекул лейцина, образующихся при захвате одного электрона ионами  ${}^3\text{He}^{2+}$ . Спектры для L- и D-энантиомеров, нормированные на интенсивность пика  $m = 86 \text{ u}$  совпадают. Интенсивности пиков в масс-спектре в диапазоне масс  $m = 125\text{--}145 \text{ u}$  умножены на 10. На вставке приведена структурная формула лейцина.

**Таблица 2.** Относительные сечения образования различных ионов-фрагментов молекул D- и L-метионина в процессе захвата одного электрона ионами  ${}^3\text{He}^{2+}$  и при ионизации электронным ударом  $E_{el} = 70\text{ eV}$  [22,23]. Все пики нормированы на величину основного пика в масс-спектрах.  $m = 61\text{ u}$

$m$ (u)	Ионы-фрагменты	${}^3\text{He}^{2+} + \text{D}$	${}^3\text{He}^{2+} + \text{L}$	el + D	el + L
1	$\text{H}^+$	$13 \pm 1$	$13 \pm 1$		
18	$\text{H}_2\text{O}^+, \text{NH}_4^+$	$14 \pm 3$	$16 \pm 3$		
27	$\text{CHN}^+, \text{C}_2\text{H}_3^+$	$11 \pm 1$	$12 \pm 1$	16	11
28	$\text{CO}^+, \text{CH}_2\text{H}^+, \text{C}_2\text{N}_4^+$	$39 \pm 3$	$38 \pm 3$	50	34
29	$\text{CHO}^+, \text{CH}_3\text{N}^+, \text{C}_2\text{H}_5^+$	$14 \pm 2$	$14 \pm 2$	10	9
30	$\text{CH}_2\text{O}^+, \text{CH}_4\text{N}^+$	$28 \pm 3$	$18 \pm 3$	15	10
41	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+, \text{C}_2\text{HO}^+, \text{C}_3\text{H}_5^+$	$9 \pm 2$	$8 \pm 2$	15	11
42	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+, \text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+$	$14 \pm 2$	$14 \pm 2$	15	11
43	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+$	$9 \pm 2$	$10 \pm 2$	10	6
44	$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+, \text{CO}_2^+, \text{CS}^+$	$19 \pm 2$	$17 \pm 2$	4	3
45	$\text{COOH}^+$	$18 \pm 2$	$18 \pm 2$	25	13
46	$\text{CH}_2\text{S}^+, \text{CH}_2\text{O}_2^+$	$18 \pm 2$	$17 \pm 2$	11	7
47	$\text{CH}_3\text{S}^+$	$23 \pm 2$	$20 \pm 2$	19	13
48	$\text{CH}_4\text{S}^+$	$19 \pm 2$	$13 \pm 2$	6	4
55	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}^+$	$33 \pm 2$	$31 \pm 2$	24	26
56	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}^+, \text{C}_2\text{H}_2\text{NO}^+$	$63 \pm 3$	$65 \pm 3$	58	57
57	$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}^+, \text{C}_2\text{H}_3\text{NO}^+$	$36 \pm 2$	$32 \pm 2$	16	11
58	$\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}^+$	$11 \pm 1$	$12 \pm 1$	2	2
61	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$	99	99	99	99
62	$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}^+ + \text{C}_2\text{H}_5^{33}\text{S}^+$	$10 \pm 2$	$12 \pm 2$	4	4
63	$\text{C}_2\text{H}_5^{34}\text{S}^+$	$6 \pm 2$	$5 \pm 2$	4	5
74	$(\text{Met}-\text{R})^+, (\text{R}-\text{H})^+$	$28 \pm 2$	$32 \pm 2$	24	29
75	$\text{R}^+, \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2^+$	$48 \pm 3$	$45 \pm 3$	24	38
83	$\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}^+$	$13 \pm 2$	$14 \pm 2$	23	22
84	$\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}^+$	$20 \pm 2$	$19 \pm 2$	2	2
87	$\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2^+$	$8 \pm 2$	$11 \pm 2$	9	11
88	$\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_2^+$	$22 \pm 2$	$19 \pm 2$	10	11
101	$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2^+$	$25 \pm 2$	$25 \pm 2$	17	24
104	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NS}^+ (\text{Met}-\text{COOH})^+$	$24 \pm 2$	$26 \pm 2$	12	20
116	$\text{C}_5\text{H}_8\text{OS}^+, \text{C}_4\text{H}_6\text{NOS}^+$	$15 \pm 2$	$12 \pm 2$	17	13
131	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NOS}^+$	$19 \pm 2$	$21 \pm 2$	40	39
132	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NOS}^+$	$19 \pm 2$	$19 \pm 2$	5	7
149–151	$\text{Met}^+$	$43 \pm 2$	$43 \pm 2$	9	31

радикала в заряженном состоянии существенно более вероятен, чем отрыв заряженного радикала  $m = 57\text{ u}$  в отличие от более вероятного процесса — отрыва нейтрального радикала, ведущего к образованию иона-фрагмента  $m = 74\text{ u}$ .

Как видно из табл. 1, вероятность образования ионов фрагментов при захвате одного электрона ионами  ${}^3\text{He}^{2+}$  у энантиомеров лейцина одинакова с точностью до ошибок эксперимента и удовлетворительно согласуется с данными по электронному удару.

## Метионин

Масс-спектр ионов-фрагментов („эффект-фон“), образующихся в процессе захвата одного электрона ионами  ${}^3\text{He}^{2+}$  у молекул метионина  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$  приведен на рис. 2. Относительные сечения образования ионов-фрагментов при диссоциации однократно заряженных ионов D- и L-метионина, нормированные на интенсив-

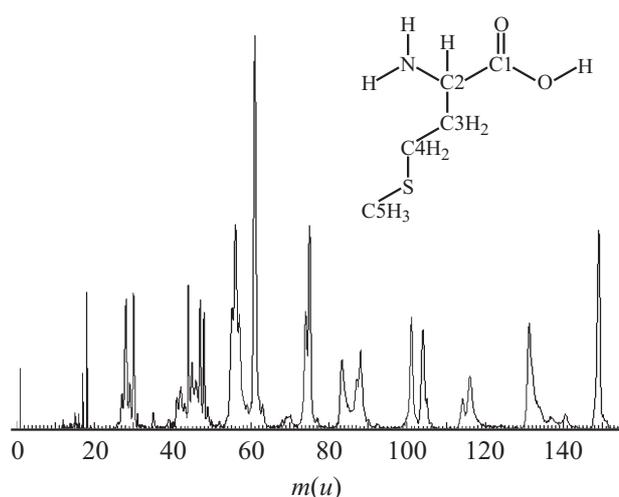
ность основного по величине пика  $m = 61\text{ u}$ , приведены в табл. 2 вместе с аналогичными данными для ионизации молекул электронным ударом [22,23]. Суммы относительных сечений, приведенных в табл. 2, составляют 84% сечения процесса захвата одного электрона ионами и 88% сечения ионизации электронным ударом. Экспериментальные данные были получены при температуре печи  $T = 168^\circ\text{C}$ , которая близка к температуре  $T = 155^\circ\text{C}$ , использованной в работе [27]. В работе [28] температура сублимации была  $T = 197\text{--}208^\circ\text{C}$ . Как видно из приведенных данных (табл. 2), молекула метионина более устойчива к процессу ионизации, чем молекула лейцина или норлейцина [24]. Причем вероятность образования недиссоциированного иона  $\text{Met}^+$  при захвате электрона одинакова для D- и L-форм, как, впрочем, и всех остальных фрагментов. Значительное различие относительного сечения образования иона  $\text{Met}^+$  для энантиомеров при ионизации электронным ударом, ве-

**Таблица 3.** Относительные сечения образования различных ионов-фрагментов в процессе захвата одного электрона ионами  $\text{He}^{2+}$  у молекул D- и L-глутаминовой кислоты (D,L+He) и при ионизации электронным ударом (D,L+el)  $E_{el} = 70 \text{ eV}$  [22,23]. L-Piro+el — относительные сечения образования ионов-фрагментов при ионизации электронным ударом L-пироглутаминовой кислоты [22,23]. Все пики нормированы на величину основного пика в масс-спектрах  $m = 84 \text{ u}$

Ионы-фрагменты		$m \text{ (u)}$	D + He	L + He	D + el	L + el	L-Piro + el
Piro	Glu						
		28	$23 \pm 2$	$25 \pm 2$	36	24	25
		41	$15 \pm 2$	$15 \pm 2$	29	27	26
$\text{CO}_2^+$	$\text{CO}_2^+$	44	$3 \pm 1$	$5 \pm 1$	3	2	2
$\text{COOH}^+$	$\text{COOH}^+$	45	$3 \pm 1$	$3 \pm 1$	3	3	3
$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}^+$ , $\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}^+$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}^+$	56	$13 \pm 1$	$13 \pm 1$	27	15	12
$\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}_2^+$ , $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$	$\text{R}^+$ , $(\text{M}-\text{R})^+$ , $(\text{R}+\text{H})^+$	73	$4 \pm 1$	$3 \pm 1$	2	1	1
	$(\text{M}-\text{R})^+$ , $(\text{R}+\text{H})^+$	74	$1 \pm 1$	$1 \pm 1$	7	3	0
$(\text{M}-\text{COOH})^+$	$\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}^+$	84	99	99	99	99	99
${}^{13}\text{CC}_3\text{H}_6\text{NO}^+$	${}^{13}\text{CC}_3\text{H}_6\text{NO}^+$	85	$6 \pm 1$	$6 \pm 1$	6	5	5
	$(\text{Glu}-\text{COOH})^+$	102	$0 \pm 1$	$0 \pm 1$	19	8	0
$\text{M}^+$	$(\text{Glu}-\text{H}_2\text{O})^+$	129	$10 \pm 1$	$8 \pm 1$	4	3	3

роятно, связано с ошибками эксперимента и, возможно, обусловлено различиями в условиях создания молекулярной мишени.

Основной по величине пик в масс-спектре скорее всего образуется за счет разрыва связи между атомами C3 и C4, что, в частности, подтверждается и разумным согласием с изотопным соотношением масс для соединения  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$   $61:62:63 = 100:3.1:4.5$  [22]. Однако в формирование пика с массой 62 дает вклад и фрагмент  $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}^+$ , образующийся при миграции атома водорода от нейтрального фрагмента. Следует отметить, что этот канал процесса фрагментации может вносить вклад в образование второго по интенсивности пика



**Рис. 2.** Масс-спектр ионов-фрагментов молекул метионина, образующихся при захвате одного электрона ионами  ${}^3\text{He}^{2+}$ . Спектры для L- и D-энантиомеров, нормированные на интенсивность пика  $m = 61$ , практически совпадают. Энергия налетающих ионов 12 keV. На вставке приведена структурная формула метионина.

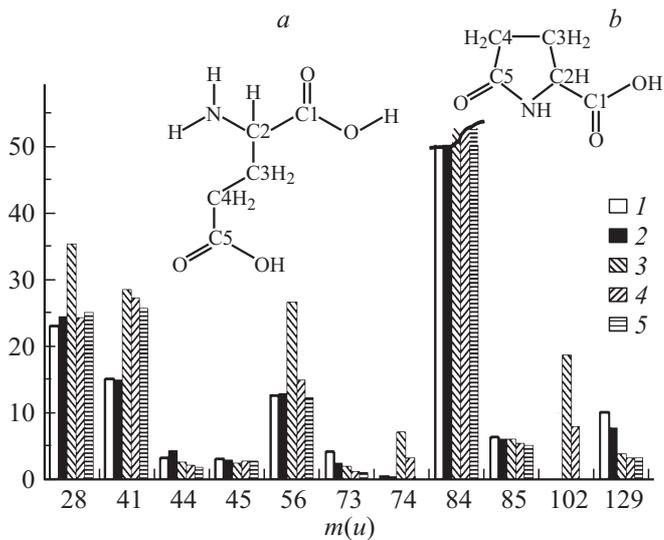
$m = 44 \text{ u}$  в масс-спектре фрагментов лейцина (разрыв связи между атомами C3 и C4 на рис. 1).

### Глутаминовая кислота

Исследования взаимодействия молекул глутаминовой кислоты  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$  с ионами  ${}^3\text{He}^{2+}$  проводилось в диапазоне температур  $T = 110-150^\circ\text{C}$ . Температура разложения глутаминовой кислоты  $249^\circ\text{C}$  [2], хотя в работе [28] говорится о невозможности исследования сублимации ряда аминокислот, в том числе и глутаминовой кислоты, из-за их разложения. Авторы работы не приводят конкретных данных о температуре, но из контекста работы ясно, что она была значительно ниже  $249^\circ\text{C}$ .

При исследовании масс-спектров фрагментов, образующихся при захвате одного электрона ионами  ${}^3\text{He}^{2+}$ , была обнаружена зависимость интенсивности пиков иона воды и ее фрагментов ( $m = 1 \text{ u}$ ,  $16-18 \text{ u}$ ) от режима нагрева исследуемого образца. Так, в случае процедуры длительного обезвоживания образца при температуре  $100-110^\circ\text{C}$  появление статистически значимого пика с  $m = 84 \text{ u}$ , являющегося основным по величине в наблюдаемых масс-спектрах, происходило при температуре образца  $110^\circ\text{C}$ . Если измерения производились без процедуры обезвоживания, то появление этого пика происходило лишь при температуре  $140^\circ\text{C}$ . При стабилизации температуры на этом уровне относительная величина пика  $m = 84 \text{ u}$  росла, конкурируя с интенсивностью пиков группы  $\text{H}_2\text{O}$ . Именно при этой температуре при достижении стационарного режима, т.е. режима, при котором соотношение пиков в масс-спектре переставало меняться, и проводились измерения.

Относительные сечения образования ионов-фрагментов при диссоциации однократно заряженных ионов D- и L-глутаминовой кислоты, нормированные на интенсивность основного по величине пика  $m = 84 \text{ u}$ , приведены



**Рис. 3.** Относительные сечения образования ионов-фрагментов молекул D- и L-глутаминовой кислоты при захвате одного электрона ионами  $\text{He}^{2+}$  ( $\text{D,L-Glu} + \text{He}$ ) и при ионизации электронным ударом ( $\text{D,L-Glu} + \text{el}$ ). L-Piro + el — относительные сечения образования фрагментов при ионизации электронным ударом пироглутаминовой кислоты. Все пики нормированы на интенсивность 99 пика  $m = 84$  u. На вставках приведены структурные формулы глутаминовой кислоты (a) и пироглутаминовой кислоты (b). 1 —  $\text{Glu} + \text{He}^{2+}$ , 2 —  $\text{L-Glu} + \text{He}^{2+}$ , 3 —  $\text{D-Glu} + \text{e}^-$ , 4 —  $\text{L-Glu} + \text{e}^-$ , 5 —  $\text{L-Piro} + \text{e}^-$ .

на рис. 3 и в табл. 3 вместе с аналогичными данными для ионизации молекул электронным ударом [22,23]. Легкие фрагменты  $m < 20$  u исключены из рассмотрения из-за влияния на их относительную интенсивность процедуры нагрева. Как видно из приведенных данных, вероятность образования различных ионов-фрагментов при захвате электрона одинакова для D- и L-форм. Обращает на себя внимание тот факт, что при ионизации электронным ударом наблюдается образование фрагментов с массами  $m = 102$  u и  $m = 74$  u, отсутствующих в масс-спектрах, обусловленных процессом захвата одного электрона (рис. 3). Фрагмент с массой  $m = 102$  u образуется при отрыве от глутаминовой кислоты карбоксильной группы, т. е. при разрыве связи C1–C2 или C5–C4. Процесс отрыва карбоксильной группы был основным при фрагментации ионов лейцина и одним из основных при фрагментации ионов метионина. Пик с массой  $m = 74$  u может быть обусловлен отрывом от молекулярного иона нейтрального радикала R (разрыв связи C2–C3) или протонированного радикала  $(\text{R} + \text{H})^+$ .

При анализе полученных данных возникло предположение о разложении молекул глутаминовой кислоты при температурах  $\sim 100^\circ\text{C}$  с выделением молекул воды и превращением исследуемого вещества в пироглутаминовую кислоту  $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_3$ . В этом случае пик с массой  $m = 129$  u соответствует образованию недиссоциированного молекулярного иона  $\text{M}^+$ , в свою очередь

основной по интенсивности пик  $m = 84$  u обусловлен отрывом карбоксильной группы от молекулярного иона (разрыв связи C1–C2), а не отрыва карбоксильной группы и воды одновременно, как в случае глутаминовой кислоты (рис. 3). Это предположение также объясняет и особенности в поведении пиков группы  $\text{H}_2\text{O}$ . Проведенный ЯМР-анализ образца, осажденного из струи эффузионной печи, показал, что сублимат состоит из пироглутаминовой кислоты.

## Заключение

Результаты проведенных исследований не выявили различия в величинах относительных сечений образования фрагментов ионов D- и L-форм аминокислот. Обнаружено, что основным каналом фрагментации ионов лейцина является отрыв нейтральной карбоксильной группы  $\text{COOH}$  и высокая вероятность отрыва нейтрального радикала. Основным каналом фрагментации иона метионина является отрыв иона с массой  $m = 61$  u  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$  и образование молекулярного иона метионина, что отличает метионин от других исследованных аминокислот. В процессе сублимации молекулы глутаминовой кислоты разлагались с выделением воды и образованием основного фрагмента с массой  $m = 84$  u при отрыве нейтральной карбоксильной группы.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 14-03-00367.

Авторы благодарны за проведение ЯМР-анализа образцов, который был выполнен с использованием оборудования ЦКП „Аналитический центр нано- и биотехнологий ГОУ СПбГПУ“ на базе ФГБОУ ВПО „СПбГПУ“, работающего при финансовой поддержке Минобрнауки России.

## Список литературы

- [1] Bischoff R., Schlüter H. // J. Proteomics. 2012. Vol. 75. P. 2275–2296.
- [2] Якубке Х.-Д., Еукайт Х. Аминокислоты, пептиды, белки. М.: Мир, 1985.
- [3] Bada J.L. // Nature. 1995. Vol. 374. P. 594–595.
- [4] Meierhenrich U. Amino Acids and the Asymmetry of Life. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. 241 p.
- [5] Klusmann M., Blackmond D.G. Chapter 7. Origin of Homochirality. In Chemical Evolution II: From the Origins of Life to Modern Society; ed. L. Zaikowski et al.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2010. P. 133–145.
- [6] Bonner W.A. // Orig. Life Evol. Biosph. 1991. Vol. 21. P. 59–111.
- [7] Miller S.L. // Science. 1958. Vol. 117. P. 528–529.
- [8] Miller S.L. // J. Am. Chem. Soc. 1955. Vol. 77. P. 2351–2361.
- [9] Parker E.T., Cleaves H.J., Callahan M.P., Dworkin J.P., Glavin D.P., Lazcano A., Bada J.L. // Orig. Life Evol. Biosph. 2011. Vol. 41. P. 569–574.

- [10] *Parker E.T., Cleaves H.J., Dworkin J.P., Glavin D.P., Callahan M., Aubrey A., Lazcano A., Bada J.L.* // PNAS. 2011. Vol. 108. P. 5526–5531.
- [11] *Sagan C., Khare B.N.* // Science. 1971. Vol. 173. P. 417–420.
- [12] *Kobayashi K., Kaneko T., Saito T., Oshima T.* // Origins Life Evol. Biosphere. 1998. Vol. 28. P. 155–165.
- [13] *Kvenvolden K., Lawless J., Pering K., Peterson E., Flores J., Ponnamperna C., Kaplan I.R., Moore C.* // Nature. 1970. Vol. 228. P. 923–926.
- [14] *Pizzarello S., Huang Y., Alexandre M.R.* // PNAS. 2007. Vol. 105. P. 3700–3704.
- [15] *Glavin D.P., Dworkin J.P.* // PNAS. 2009. Vol. 106. P. 5487–5492.
- [16] *Pizzarello S., Zolensky M., Turk T.A.* // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2003. Vol. 67. P. 1589–1595.
- [17] *Callahan M.P., Smith K.E., Cleaves H.J., Ruzicka J., Stern J.C., Glavin D.P., House C.H., Dworkin J.P.* // PNAS. 2011. Vol. 108. P. 13995–13998.
- [18] *Bernstein M.P., Dworkin J.P., Sandford S.A., Cooper G.W., Allamandola L.J.* // Nature. 2002. Vol. 416. P. 401–403.
- [19] *Muñoz Caro G.M., Meierhenrich U.J., Schutte W.A., Barbier B., Arcones Segovia A., Rosenbauer H., Thiemann W.H.-P., Brack A., Greenberg J.M.* // Nature. 2002. Vol. 416. P. 403–406.
- [20] *Nuevo M., Meierhenrich U.J., d'Hendecourt K., Muñoz Caro G.M., Dartois E., Deboffle D., Thiemann W.H.-P., Bredehöft J.-H., Nahon L.* // Advances in Space Research. 2007. Vol. 39. P. 400–404.
- [21] *Nuevo M., Meierhenrich U.J., Muñoz Caro G.M., Dartois E., d'Hendecourt L., Deboffle D., Auger G., Blanot D., Bredehöft J.-H., Nahon L.* // Astronomy & Astrophysics. 2006. Vol. 457. P. 741–751.
- [22] NIST Mass Spectral Search Program. <http://chemdata.nist.gov>
- [23] NIST Chemistry WebBook. <http://webbook.nist.gov/chemistry>
- [24] *Афросимов В.В., Басалаев А.А., Морозов Ю.Г., Панов М.Н., Смирнов О.В., Тропп Э.А.* // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 9. С. 1–8.
- [25] *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.
- [26] *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.
- [27] *Fletcher S.P., Jagt R.B.C., Feringa D.L.* // Chem. Commun. 2007. P. 2578–2580.
- [28] *Gross D., Grodsky G.* // Am. Chem. Soc. 1955. Vol. 77. P. 1678–1680.
- [29] *Junk G., Svec H.* // J. Am. Chem. Soc. 1962. Vol. 85. P. 839–845.
- [30] *Song X., Li J., Hou H., Wang B.* // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 125. P. 094301.