

02;12

Особенности фрагментации аскорбиновой кислоты электронным ударом

© А.Н. Завилопуло, Л.Г. Романова, О.Б. Шпеник, А.С. Агафонова

Институт электронной физики НАН Украины,
88017 Ужгород, Украина
e-mail: an@zvl.iep.uzhgorod.ua

(Поступило в Редакцию 7 мая 2008 г.)

С помощью монопольного масс-спектрометра MX-7304A проведены исследования процессов полной и диссоциативной ионизации аскорбиновой кислоты в интервале температур 360–460 К при энергиях бомбардирующих электронов 6–100 eV. Предложена схема фрагментации аскорбиновой кислоты при ионизации электронным ударом, показаны возможные пути образования ионов-фрагментов с наибольшей интенсивностью в масс-спектре. Впервые в диапазоне энергий налетающих электронов от 7 до 30 eV измерены энергетические зависимости образования ионов-фрагментов и определены пороги их появления.

PACS: 34.70.+e, 82.30.Fi

Введение

Повышенный интерес к изучению сложных биомолекул традиционными методами физики электронных столкновений объясняется исключительной важностью этих молекул для процессов, протекающих в живых организмах. Аскорбиновая кислота относится к группе органических соединений, играющих важную роль в жизнедеятельности организма, участвуя в окислительно-восстановительных процессах, реакциях гидроксирования, синтезе гормонов [1], окислительном распаде гемоглобина в тканях [2] и множестве других взаимодействий [3], изучению которых посвящено большинство современных публикаций, основной задачей которых является выяснение роли аскорбиновой кислоты в клеточном и тканевом метаболизме. Однако процессы, происходящие под воздействием ионизирующего излучения, приводящего к образованию в тканях свободных баллистических электронов (3–20 eV), способных эффективно вызывать разрушение одинарной или двойной связи в молекулах [4,5], в случае аскорбиновой кислоты изучены недостаточно. К таким процессам относятся ионизация и диссоциативная ионизация, поэтому исследование особенностей их протекания под действием электронов малых энергий заслуживает особого внимания.

Одним из наиболее мощных и информативных методов исследования структуры и химического анализа сложных веществ является масс-спектрометрия. Данные этого анализа в основном используются для исследования строения индивидуальных органических соединений, а изучение механизмов фрагментации позволяет изучать процессы передачи энергии при взаимодействии молекул с электронами, перегруппировки атомов в образующихся ионах и влияние определенных функциональных групп на процессы ионизации и фрагментации.

В лаборатории ИЭФ масс-спектрометрическим методом проводятся систематические исследования процессов ионизации молекул электронным ударом. В част-

ности, изучены однократная и диссоциативная ионизация сложных органических [6] и галогенсодержащих молекул [7], а также молекул некоторых атмосферных газов [8], определены при этом пороги появления ионов-фрагментов и поведение кривой ионизации вблизи порога.

В настоящей работе приводятся результаты исследований особенностей фрагментации молекулы аскорбиновой кислоты при ионизации электронным ударом, изучено влияние температуры на процессы диссоциативной ионизации и определены потенциал ионизации молекулы $C_6H_8O_6$ и пороги появления ее ионов-фрагментов.

Методика эксперимента

Эксперимент выполнялся на установке, состоящей из вакуумной камеры с безмасляной откачкой, модернизированного монопольного масс-спектрометра (МС) типа MX-7304A [9] и вычислительного комплекса на базе мини-ЭВМ, с возможностью работы в режимах ручной, циклической и программной разверток спектра масс. Изменять чувствительность прибора можно регулировкой тока эмиссии электронов или путем плавного изменения напряжения питания вторично-электронного умножителя (ВЭУ), предусмотрена возможность измерения ионного тока на цилиндр Фарадея с помощью пикоамперметра. Основные параметры установки:

- давление остаточных газов в камере — $2 \cdot 10^{-6}$ Torr;
- ток ионизирующих электронов — $3 \cdot 10^{-4}$ А;
- диапазон энергии — 7–80 eV, при постоянном токе ионизирующих электронов;
- разрешающая способность на уровне 10% интенсивности линии масс-спектра — не менее 1 М;
- порог чувствительности по аргону — не менее $7.5 \cdot 10^{-12}$ Па;

— предел допустимого значения среднего квадратичного отклонения случайной составляющей в диапазоне массовых чисел 1–200 — не более 2%.

Прибор надежен в работе и позволяет измерять как масс-спектры, так и энергетические зависимости сечений ионизации атомов и молекул электронным ударом. Настройка параметров МС осуществляется специальной прикладной программой через интерфейсную плату. Пучки исследуемых молекул создавались многоканальным источником эффузионного типа, обеспечивающим концентрацию молекул в области взаимодействия с пучком электронов в пределах 10^{10} – 10^{11} см $^{-3}$. Ионизация молекул анализируемого вещества происходит в источнике ионов с электронной бомбардировкой. Извлеченные из области взаимодействия электронного и нейтрального пучков ионы поступают на вход ионно-оптической системы анализатора (фильтра масс). Анализ ионов осуществляется в режиме реального времени, а детектирование — системой регистрации, которая включает в себя аналоговый и счетный режимы измерения образованных ионов. В приборе предусмотрена возможность измерения ионного тока как на входе, так и на выходе МС, что позволяет определять пропускную способность фильтра масс для каждого типа ионов.

Калибровка шкалы масс и идентификация фрагментов исследуемой молекулы осуществлялись по хорошо известным масс-пикам инертных газов He, Ar, Xe и Kr. Результирующий спектр получался путем вычитания из масс-спектра аскорбиновой кислоты спектра остаточного газа.

Экспериментально полученные результаты приведены далее на рис. 2, 4, 6; на рис. 2 показаны масс-спектры аскорбиновой кислоты при различных температурах в диапазоне массовых чисел 1–180 а.е.м. В отличие от данных NIST [10] в наших спектрах присутствует ион $[H_2]^+$, а относительная интенсивность пиков осколочных ионов $[C_4H_4O_4]^+$ и $[C_2H_3O]^+$ соизмерима. Ниже на рис. 4 проиллюстрирована зависимость интенсивности выхода иона молекулярной воды от температуры источника молекул; начальные участки энергетических зависимостей диссоциативной ионизации некоторых ионов-фрагментов показаны на рис. 6, по таким кривым определены пороговые энергии появления ионов-фрагментов и потенциал ионизации $C_6H_8O_6$.

Особенности структуры молекулы аскорбиновой кислоты позволяют предположить возможные пути ее фрагментации при ионизации электронным ударом. Известно, что по химической структуре природный изомер аскорбиновой кислоты, обладающий витаминной активностью, относится к L-ряду и представляет собой γ -лактон L-гулоновой кислоты, кислый характер которой обусловлен наличием двух обратимо диссоциирующих енольных гидроксильных у 2-го и 3-го углеродных атомов (рис. 1). Наиболее важным химическим свойством аскорбиновой кислоты является ее способность обратимо окисляться в дегидроаскорбиновую кислоту, образуя окислительно-восстановительную систему, связанную с отщеплением

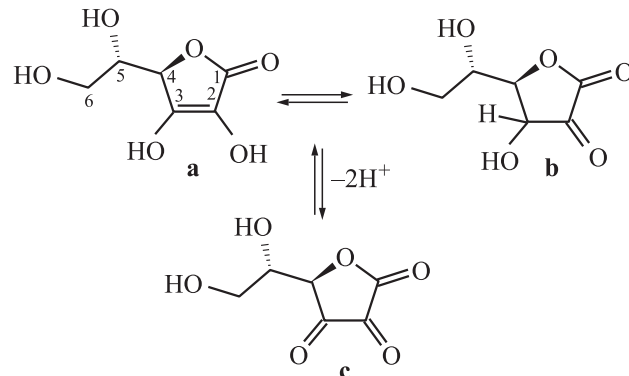


Рис. 1. Таутомеры аскорбиновой кислоты: енольная (а), дикетонная форма (b); дегидроаскорбиновая кислота (с).

и присоединением электронов и протонов. Легкость отщепления протона при диссоциации одинарной связи C–H и CO–H в аскорбиновой кислоте подтверждается данными авторов [11], в соответствии с которыми пороговая энергия появления протона при разрыве этих связей составляет 3.55 и 4.45 эВ соответственно.

Процессы ионизации молекулы аскорбиновой кислоты и ее диссоциации при взаимодействии с электронами позволяют исследовать перегруппировки атомов в образующихся ионах и влияние функциональных групп на локализацию заряда в молекулярном ионе и его последующую фрагментацию.

В масс-спектрах аскорбиновой кислоты, экспериментально полученных при ионизации электронным ударом при различных значениях температуры и энергии ионизирующих электронов, наиболее интенсивные пики соответствуют фрагментам с $m/z = 116, 119, 85, 71, 70, 61, 43, 31, 29$. Остальные пики, отличающиеся от приведенных на ± 1.2 а.е.м. и образующие, таким обра-

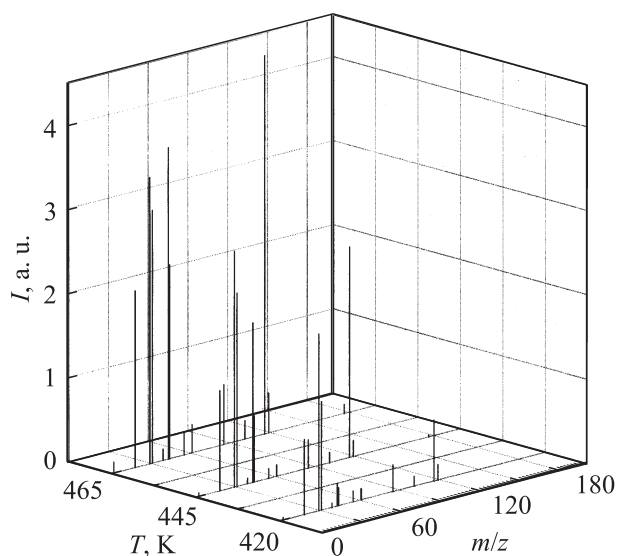


Рис. 2. Масс-спектры аскорбиновой кислоты при различных значениях температуры.

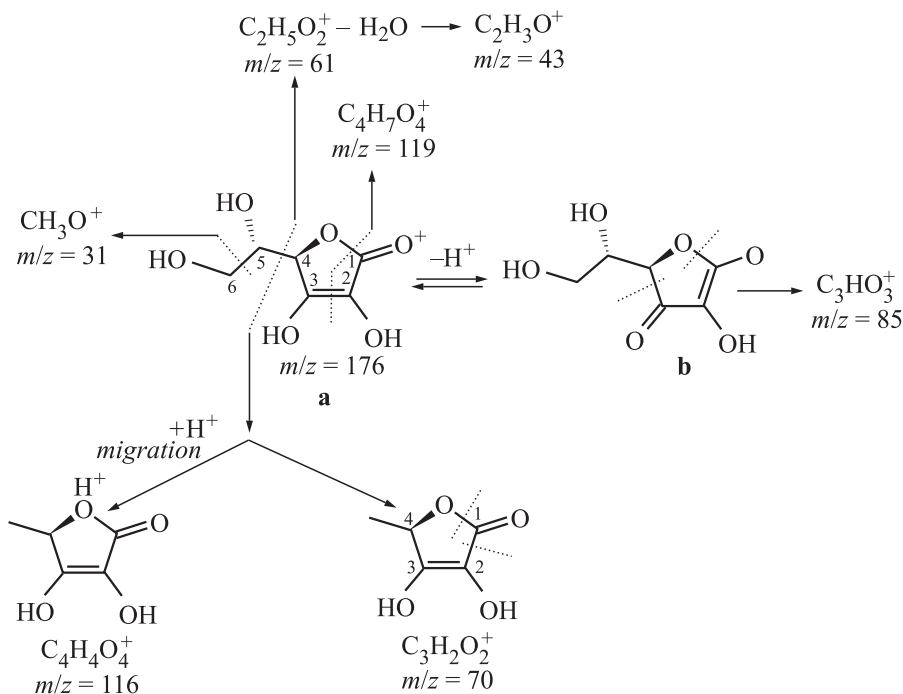


Рис. 3. Предполагаемая схема фрагментации аскорбиновой кислоты при ионизации электронным ударом.

зом, серии с доминирующим в них пиком с указанными массовыми числами, характерны для всех органических соединений и связаны с перемещением одного или двух протонов от смежных атомов углерода.

Молекулярный ион $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]^+$ (рис. 2) представлен слабым сигналом, интенсивность которого соответствует доле ионизированных молекул, энергии которых недостаточно для дальнейшего распада. Относительно низкая интенсивность пика иона $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]^+$ характерна для алифатических, алициклических органических соединений с небольшим значением показателя относительной неопределенности (расчетного числа эквивалентов двойной связи в молекуле).

Структура молекулы аскорбиновой кислоты позволяет предположить, что при фрагментации молекулярного иона наиболее вероятна диссоциация связи C4–C5 (α -разрыв одинарной связи у третичного углерода), приводящая к отщеплению боковой углеводной цепи, что должно привести к образованию фрагментов с массой 61 и 115. Появление фрагмента с $m/z = 116$ $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4]^+$ возможно только при перемещении протона из части углеводного скелета, не входящей в лактонное кольцо (H^+ -миграции). При разрыве связи C4–C5 молекулярного иона, происходящей без переноса протона, заряд локализуется на углеводной боковой цепи молекулы, что подтверждается отсутствием в масс-спектре пика с $m/z = 115$ и наличием ионов $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2]^+$ ($m/z = 61$).

В работе [12] приведена схема возможного характера фрагментации аскорбиновой кислоты при ионизации электронным ударом, в которой отсутствует фрагмент $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$ с $m/z = 43$, а образование осколочного иона

с $m/z = 85$ происходит в три стадии: отщепление боковой цепи с последующим разрушением лактонного кольца — с отрывом группы CH_2 и атомарного кислорода. Такая схема вызывает определенные сомнения. Поскольку при описании процессов фрагментации, протекающих при распаде молекулярного иона, нельзя использовать привычные представления о структуре ионов и механизме их образования, так как ионы в масс-спектрометре существуют в различных трудно предсказуемых колебательно- и электронно-возбужденных состояниях и вполне достоверно можно установить только элементный состав фрагментов. Общепринятым можно считать подход к описанию фрагментации как процесса, проходящего при разрыве или рекомбинации минимального числа связей. В соответствии с этим принципом на основе экспериментально полученных масс-спектров представляется наиболее вероятной предложенная нами на рис. 3 схема фрагментации молекулы аскорбиновой кислоты при ионизации электронным ударом. Здесь показаны возможные пути образования фрагментов с наибольшей интенсивностью пиков в масс-спектре. Не включен в схему ион $[\text{CHO}]^+$ ($m/z = 29$), который, вероятнее всего, является продуктом вторичного распада более крупных фрагментов с избыточной энергией и может быть образован из любого иона, представленного на схеме. Также не указан путь фрагментации, приводящий к образованию иона $[\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2]^+$ с $m/z = 71$, который может быть сформирован из фрагмента $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4]^+$ ($m/z = 116$) при разрыве тех же связей, что и при образовании фрагмента $[\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2]^+$. Фрагмент с $m/z = 43$, отсутствующий в [12], по-видимому, образуется при

диссоциации связи C4–C5 исходной молекулы $C_6H_8O_6$ с одновременным элиминированием молекулы воды. Разрыв связей C1–O и C3–C4 частично окисленной молекулы (**b** на рис. 2) приводит к образованию иона $[C_3HO_3]^+$ ($m/z = 85$).

Обсуждение результатов

Определение влияния температуры на процессы диссоциативной ионизации аскорбиновой кислоты в газовой фазе проводилось в диапазоне 362–465 К. Как видно из рис. 2, в этом температурном интервале общий характер спектров не сохраняется. При прогнозируемом увеличении абсолютных значений интенсивностей пиков всех фрагментов, обусловленном повышением давления исследуемого вещества с ростом температуры эффузионного источника, и усилении глубины фрагментации, которая должна привести к увеличению выхода осколочных ионов с малыми массами, наблюдается непропорциональное повышение относительной интенсивности пика иона $[C_4H_4O_4]^+$.

Обращает на себя внимание зависимость интенсивности выхода иона $[H_2O]^+$ при повышении температуры (рис. 4), которую условно можно разделить на три участка: десорбция слабосвязанных молекул воды с поверхностных слоев порошка (290–385 К), испарение мономолекулярных слоев абсорбированной воды (385–420 К), которые исчезают при повторном цикле нагрева, и третий участок — элиминирование молекулярной воды из аскорбиновой кислоты в процессе фрагментации молекулярного иона — 420–460 К. Формирование иона молекулярной воды при диссоциативной ионизации аскорбиновой кислоты проходит через ярко выраженный максимум при температуре 445 К, причину появления которого можно понять, сравнив температурные зависимости выхода фрагментов $m/z = 61$, 43 и 116, которые, в соответствии со схемой фрагментации на рис. 2, образуются в процессе диссоциации

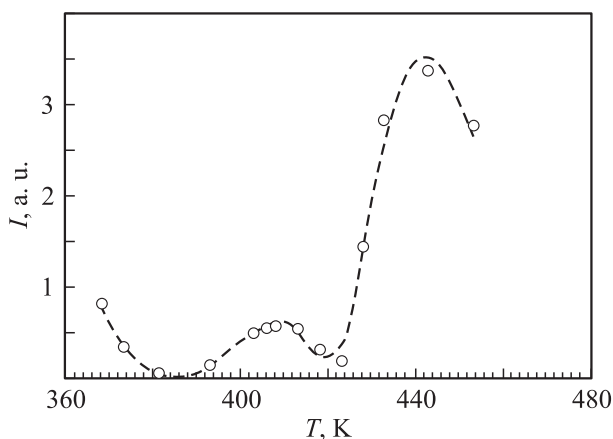


Рис. 4. Температурная зависимость выхода иона молекулы воды из аскорбиновой кислоты при ионизации электронным ударом.

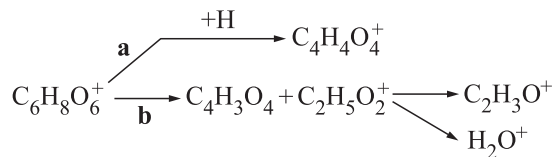


Рис. 5. Конкурентные каналы диссоциации молекулярного иона аскорбиновой кислоты.

связи C4–C5. Так, интенсивность выхода фрагмента $[C_4H_4O_4]^+$ с $m/z = 116$ при повышении температуры монотонно возрастает во всем наблюдаемом диапазоне, а те же зависимости выхода ионов $[C_2H_3O]^+$ и $[C_2H_5O_2]^+$ ($m/z = 61$ и 43) при повышении температуры проходят через максимум при 445 К, как и в случае иона молекулярной воды. Такое поведение зависимостей выхода указанных фрагментов от температуры свидетельствует о правильности трактовки каналов фрагментации аскорбиновой кислоты, схематически отображенных на рис. 5, т.е. формирование иона $[H_2O]^+$ осуществляется из боковой цепи молекулы по каналу фрагментации **b**. Увеличение общей энергии системы при повышении температуры приводит к снижению эффективности диссоциации молекулярного иона аскорбиновой кислоты по каналу **b** при температуре выше 445 К, тогда как эффективность диссоциации по каналу **a** продолжает расти.

Следует отметить, что в полученных спектрах соотношение относительных интенсивностей пиков фрагментных ионов отличается от приведенных в базе данных NIST [10]. Так, в масс-спектре аскорбиновой кислоты, представленном в NIST, при энергии ионизирующих электронов 70 eV максимальная интенсивность соответствует фрагменту $[C_4H_4O_4]^+$ ($m/z = 116$). Менее интенсивные пики, в порядке убывания, соответствуют фрагментам с $m/z = 43$, 85, 61, 29, 119, 31, 71, 70. Суммарная относительная интенсивность пиков с $m/z = 61$ и 43 оказывается меньше, чем у фрагмента с $m/z = 116$, что свидетельствует о преимущественном протекании процесса H^+ -миграции при разрыве связи C4–C5 и локализации заряда на лактонном кольце молекулы в условиях эксперимента NIST.

В условиях нашего эксперимента при повышении температуры и энергии ионизирующих электронов наблюдается инверсия относительных интенсивностей выхода фрагментов $[C_4H_4O_4]^+$ и $[C_2H_3O]^+$: максимальная интенсивность в спектрах, полученных при $T < 440$ К и $E_i < 40$ eV, соответствует иону $[C_2H_3O]^+$, тогда как при повышении температуры и/или энергии ионизации доминирует пик фрагмента с $m/z = 116$. Однако суммарная относительная интенсивность пиков осколочных ионов с $m/z = 61$ и 43 во всем диапазоне измерений больше, чем у фрагмента с $m/z = 116$, поэтому разрыв связи C4–C5 (без переноса протона) в наших условиях сопровождается локализацией заряда не на лактонном

Пороговые энергии появления ионов фрагментов и потенциал ионизации аскорбиновой кислоты (выделено)

Ион	m/z	$E_{ар}$ (eV)
CH_3O^+	31	11.95 ± 0.25
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$	43	12.67 ± 0.25
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2^+$	61	11.94 ± 0.25
$\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2^+$	70	20.40 ± 0.25
C_3HO_3^+	85	23.64 ± 0.25
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^+$	116	19.82 ± 0.25
$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4^+$	119	20.97 ± 0.25
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6^+$	176	10.73 ± 0.25

кольце, а на углеводной боковой цепи молекулы аскорбиновой кислоты.

С точки зрения термодинамики при диссоциации молекулярного иона заряд должен находиться на фрагменте с меньшим потенциалом ионизации. Как известно, масс-спектрометрически невозможно определить потенциалы ионизации осколочных ионов, однако с учетом определенных допущений [13] при описании качественных процессов диссоциативной ионизации вполне удовлетворительно можно использовать экспериментально определяемые пороги появления ионов, $E_{ар}$. Нами измерены пороговые участки сечений диссоциативной ионизации для ионов фрагментов $[\text{CH}_3\text{O}]^+$, $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2]^+$, $[\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2]^+$, $[\text{C}_3\text{HO}_3]^+$, $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4]^+$, $[\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4]^+$, по которым определены пороги их появления $E_{ар}$ (см. таблицу). Температура газовой фазы молекулярного пучка в этих экспериментах составляла 440–450 К. Согласно представленным в таблице данным, минимальные потенциалы появления, в пределах ошибки эксперимента, соответствуют фрагментам $[\text{CH}_3\text{O}]^+$ и $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2]^+$, т.е. при ионизации молекулы аскорбиновой кислоты в первую очередь (при минимальных энергии и температуре) диссоциирует связь C5–C6, наиболее удаленная от лактонного кольца, и C4–C5 у третичного атома углерода. Диссоциация этих связей наблюдается при энергии, на 1.22 eV превышающей потенциал появления молекулярного иона. Согласно справочным данным [14], полученным термодинамически, энергия одинарной связи C–C составляет 3.58 eV, что намного выше энергии диссоциации этой связи, полученной нами. Однако, как показали квантово-химические расчеты по определению геометрии и межатомных расстояний оптимизированных молекулярных структур в случае молекул и однозарядных ионов бутана и изобутана [15], наряду с основной структурой, соответствующей глобальному минимуму полной энергии, обнаружен целый ряд локальных минимумов, незначительно отличающихся по энергии, но с различными расстояниями между атомами углерода.

Потеря электрона молекулой приводит к тому, что одна из связей C–C удлиняется, а другие несколько укорачиваются. При этом вычисленные авторами затраты энергии, требуемой для диссоциации связи в этих моле-

кулах, в зависимости от каналов процесса фрагментации составляют от 0.84 до 3.45 eV. Ранее [13] также сообщалось о двукратном уменьшении энергии связи C–C в ионизированных молекулах алканов, предположительно имеющих ту же структуру, что и неионизированные молекулы, по сравнению с нейтральными. Таким образом, можно заключить, что ионизация молекулы аскорбиновой кислоты приводит к существенному ослаблению одинарных связей между атомами углерода в боковой цепи молекулы и, возможно, изменению межатомных расстояний в этом фрагменте.

Незначительное увеличение энергии ионизации приводит к элиминированию молекулярной воды и появлению фрагмента с $m/z = 43$.

Экспериментально определенный порог появления иона $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4]^+$ позволяет предположить, что диссоциация связи C4–C5, миграция протона и, вследствие этого, рекомбинация связей лактонного кольца (с учетом допущений [13]) требует затраты энергии не менее 9 eV. Остальные осколочные ионы, представленные в таблице, образуются при разрыве нескольких связей с последующей перегруппировкой или рекомбинацией связей, что требует больших затрат энергии.

На рис. 6 показаны начальные участки относительных сечений образования ионов-фрагментов с $m/z = 31$, 43, 61, 116 а.е.м. В этой области энергий ионизации проявляются многие аспекты молекулярной структуры, которые являются определяющими в диссипации энергии при взаимодействии электронов с многоатомными молекулами. Как видно, наблюдается различие в поведении сечений диссоциативной ионизации ионов с небольшими массами ($[\text{CH}_3\text{O}]^+$ и $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$) и более крупных фрагментов ($[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2]^+$ и $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4]^+$): если для первой пары наблюдается плавное возрастание сечения у порога, то для второй — затянутый рост.

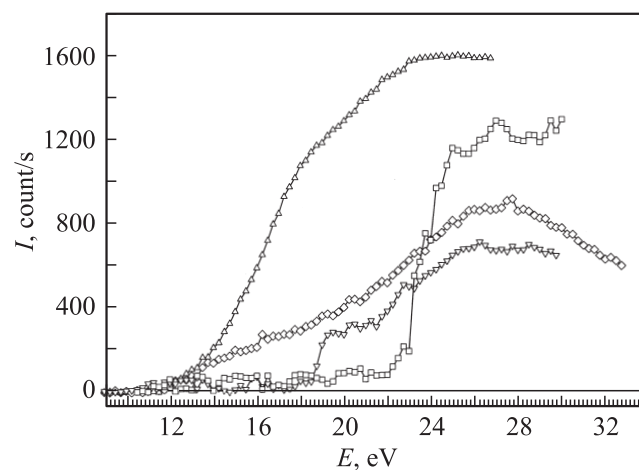


Рис. 6. Пороговые участки относительного сечения ионизации некоторых ионов-фрагментов, образовавшихся в процессе диссоциативной ионизации молекулы аскорбиновой кислоты (—◇— CH_3O^+ , $m/z = 31$; —△— $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$, $m/z = 43$; —▽— $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2^+$, $m/z = 61$; —□— $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^+$, $m/z = 116$).

Исходя из данных, приведенных в таблице для порогов появления ионов, было показано, что при ионизации молекулы аскорбиновой кислоты в первую очередь диссоциируют связи C5–C6 и C4–C5. Поведение энергетических зависимостей выхода образующихся при этом ионов с $m/z = 31$ и 61 в области энергий до 30 eV ясно показывает, что ион $[\text{CH}_3\text{O}]^+$ более устойчив, чем ион $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2]^+$, который, по-видимому, обладает избыточной энергией и диссоциирует с образованием фрагмента с $m/z = 43$. Суммарная относительная интенсивность выхода фрагментов, образующихся при диссоциации связи C4–C5, гораздо выше, чем относительная интенсивность выхода иона с $m/z = 31$, поэтому можно сделать вывод о преимущественном канале фрагментации молекулярного иона аскорбиновой кислоты в области энергий ионизирующих электронов до 32 eV — разрыв связи у третичного атома углерода с локализацией заряда на боковой цепи молекулы.

На энергетической зависимости выхода иона $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4]^+$ в области 23–24 eV наблюдается лавинообразное повышение количества детектируемых ионов, при этом последующий рост интенсивности сигнала от этого иона при $E_i > 26$ eV сопровождается снижением интенсивности сигналов от ионов, образующихся в канале фрагментации **b** (см. рис. 5), так же как и в случае повышения температуры. Таким образом, повышение энергии молекулярного иона аскорбиновой кислоты при увеличении температуры и/или энергии ионизирующих электронов приводит к существенному изменению соотношения каналов диссоциации молекулы в направлении образования иона с $m/z = 116$, однако в изученной области температур и E_i диссоциация преимущественно проходит по каналу **b**.

Заключение

Экспериментально изучены особенности фрагментации аскорбиновой кислоты при ионизации электронным ударом в диапазоне температур 362–465 K и энергии ионизирующих электронов 7–70 eV. Наблюдаемые изменения относительных интенсивностей выхода осколочных ионов позволили исследовать перегруппировки атомов в образующихся фрагментах, локализацию заряда в молекулярном ионе и его последующую диссоциацию. Предложена схема фрагментации аскорбиновой кислоты при ионизации электронным ударом и показаны возможные пути образования фрагментов с наибольшей интенсивностью в масс-спектре. Впервые экспериментально определены потенциал ионизации молекулы $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ и пороги появления ионов-фрагментов.

Ионизация молекулы аскорбиновой кислоты приводит к существенному ослаблению одинарных связей между атомами углерода в боковой цепи молекулы и, возможно, изменению межатомных расстояний в этом фрагменте. Повышение энергии молекулярного иона $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]^+$ при увеличении температуры и/или энергии

ионизирующих электронов приводит к изменению соотношения каналов диссоциации молекулы.

Авторы благодарны В.А. Суркову и М.И. Миките за помощь при выполнении этой работы, Е.Э. Контрошу за полезные дискуссии.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта CRDF Grant # UKC-2832-UZ-06.

Список литературы

- [1] Kraemer K.H. // Proc. Natl. Acad. Sci. 1997. P. 11–19.
- [2] Kronenberg A. // Adv. Space Res. 1994. Vol. 14. P. 339–349.
- [3] Lohmann W., Pagel D., Penka V. // Eur. J. Biochem. 1984. Vol. 138. P. 479–480.
- [4] Sigurdson A.J., Jones I.M. // Oncogene. 2003. Vol. 22. P. 7018–7035.
- [5] Peroval C., Debeaufort F., Seuvre A.-M. et al. // J. Agric. Food Chem. 2003. Vol. 51. P. 3120–3135.
- [6] Snegursky A.V., Zaviropulo A.N., Chipev F.F. et al. // Rad. Phys. and Chem. 2003. Vol. 68. N 1–2. P. 291–294.
- [7] Завилопуло А.Н., Снегурский А.В. // Вакуумные технологии и оборудование / Под ред. В.И. Лапшина и В.М. Шулаева. Харьков, 2002. С. 16–19.
- [8] Завилопуло А.Н., Чупев Ф.Ф., Шпеник О.Б. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 4. С. 19–24.
- [9] Монопольный масс-спектрометр MX7304A. Описание и инструкция по эксплуатации. Сумы: SELMI, 2002.
- [10] Mallard G., Linstrom P.J. // NIST Standart Reference Database. 2000. Vol. 69. (<http://www.webbook.nist.gov>).
- [11] Adoult-Carime H., Illener E. // Chem. Phys. Lett. 2004. Vol. 390. P. 481–484.
- [12] Девис М., Остин Д., Патридж Д. Витамин С: Химия и биохимия. М.: Мир, 1999. С. 176.
- [13] Джонстон Р. Руководство по масс-спектрометрии для химиков-органиков / Пер. с англ. под ред. Р.Г. Костянского. М.: Мир, 1975. 236 с.
- [14] Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия / Пер. с нем. под ред. В.М. Потапова. М.: Химия, 1979. 832 с.
- [15] Афросимов В.В., Басалаев А.А., Березовская Е.А. и др. // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 12. С. 16–24.