

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

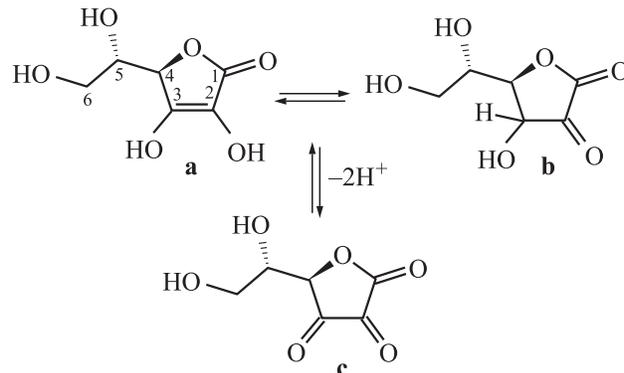


Рис. 1. Таутомеры аскорбиновой кислоты: енольная (а), дикетонная форма (b); дегидроаскорбиновая кислота (с).

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-

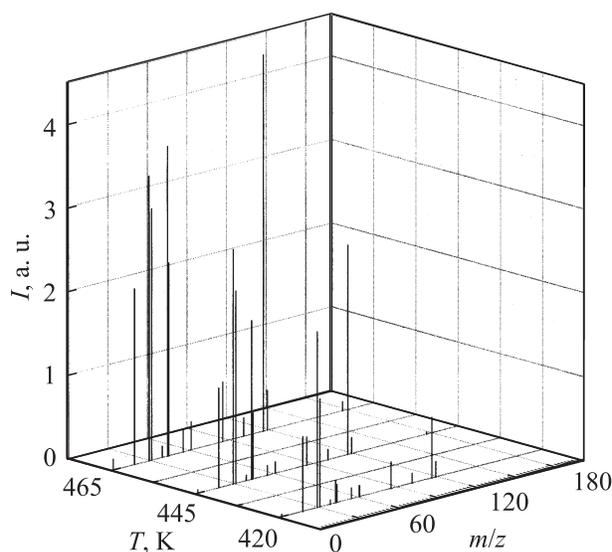


Рис. 2. Масс-спектры аскорбиновой кислоты при различных значениях температуры.

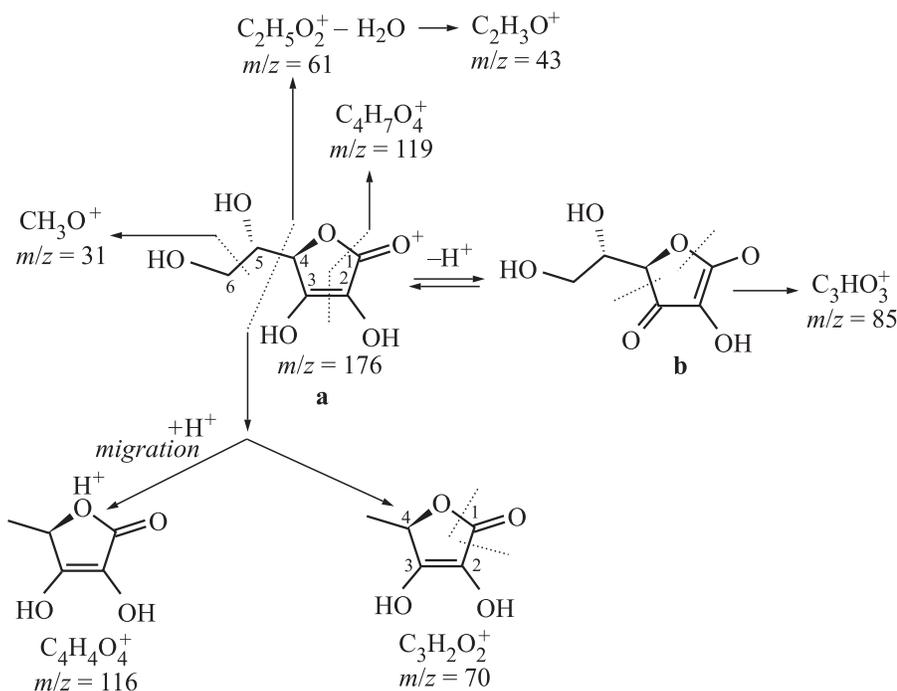


Рис. 3. Предполагаемая схема фрагментации аскорбиновой кислоты при ионизации электронным ударом.

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

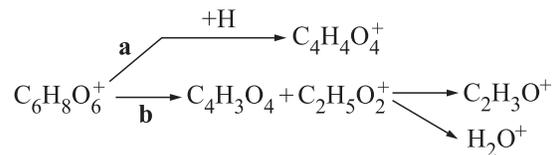


Рис. 5. Конкурентные каналы диссоциации молекулярного иона аскорбиновой кислоты.

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

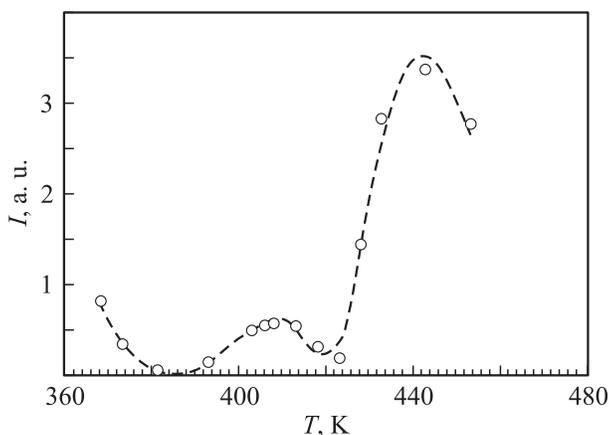


Рис. 4. Температурная зависимость выхода иона молекулы воды из аскорбиновой кислоты при ионизации электронным ударом.

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

Ион	m/z	E_{ap} (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_{ap} . 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_{ap} (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.

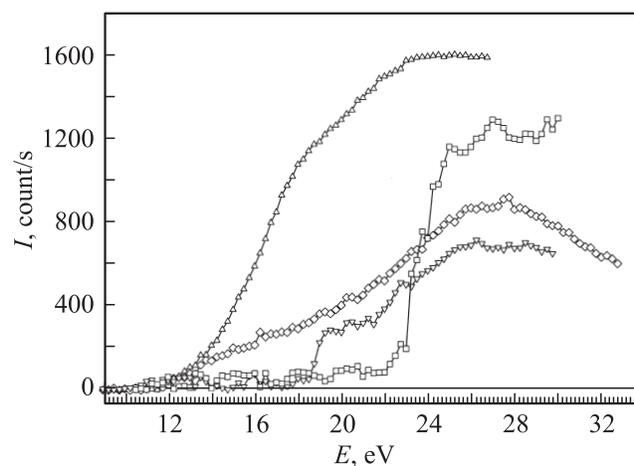


Рис. 6. Пороговые участки относительного сечения ионизации некоторых ионов-фрагментов, образовавшихся в процессе диссоциативной ионизации молекулы аскорбиновой кислоты ($-\diamond-$ — CH_3O^+ , $m/z = 31$; $-\triangle-$ — $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$, $m/z = 43$; $-\nabla-$ — $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2^+$,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

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., Illenerg 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.