

УДК 539.2

ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ ГЛЮКОЗЫ ПРИ ВОЗНИКНОВЕНИИ ЗАРЯЖЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ КАТИОНЫ ВОДОРОДА, НАТРИЯ, ЛИТИЯ И КАЛИЯ

Ю. А. Дьяков^{1,2}, В. И. Сачков³, М. А. Казарян⁴

Изучены процессы, происходящие в положительно заряженных кластерах биологических молекул. В качестве источника заряда применялись протоны, а также катионы лития, натрия и калия. Получено, что в зависимости от источника положительных ионов образуются фрагменты различной структуры, что позволяет достаточно надежно идентифицировать исходные молекулы исследуемого вещества.

Ключевые слова: фотодиссоциация, ионизация, масс-спектроскопия, квантовая химия, глюкоза, углеводы, полисахариды, молекулярные пучки, МАЛДИ, электроспрей, ударная ионизация.

Понимание процессов, происходящих в биологических системах под действием излучения и ионизации, является ключевым вопросом как устойчивости живых организмов к внешним негативным воздействиям, так и к проблеме стабильности живых систем в целом. Кроме того, интерес к физическим и химическим процессам в ионизированных соединениях вызывает необходимость идентификации биомолекул с помощью различных масс-спектрометрических (МС) методов. Анализ небольших или линейно структурированных молекул в настоящее время не является трудной задачей, определение структуры больших разветвлённых биомолекул, в частности, сложных углеводов, до сих пор представляет собой сложную техническую проблему, требующую нетривиальных экспериментальных подходов и сложного компьютерного анализа.

¹ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 105064 Россия, Москва, пер. Обуха, 3; e-mail: yuri_dyakov@mail.ru.

² Genomics Research Center, Academia Sinica, 128 Academia Road, Sect. 2, Taipei 115 Taiwan.

³ Сибирский Физико-Технический Институт, Томский Государственный Университет, 634050 Россия, Томск.

⁴ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский просп., 53.

Аминокислоты, нуклеотиды, полисахариды, липиды и прочие биомолекулы активно изучались и экспериментально, и теоретически в течение последних десятилетий, особенно после изобретения лазерных источников излучения. В отличие от белков и нуклеиновых кислот, имеющих линейную структуру, углеводы, гликопротеины и гликолипиды имеют сложную разветвленную структуру с множеством изомеров, дающих фрагменты с одинаковой массой, но с совершенно разным строением и биохимическими свойствами. Кроме того, стабильность ионизированных форм этих соединений и их фрагментов очень мала и приводит к каскаду вторичных реакций распада, а сродство к протонам у них, как правило, недостаточно для использования таких стандартных масс-спектрометрических методов, как МАЛДИ (MALDI) и электроспрей (ESI).

Для решения этой проблемы необходимо найти новые методы неразрушающей ионизации, дающие стабильные ионы и позволяющие надёжно идентифицировать изучаемые образцы. При этом очень важны теоретические (квантово-химические) расчеты электронных процессов, протекающих в биомолекулах. В данной работе внимание сконцентрировано на процессах диссоциации молекулы глюкозы в составе ионных комплексов, содержащих протоны, а также ионы натрия, калия и лития (H^+ , Na^+ , K^+ , Li^+).

В последние годы были теоретически исследованы фотохимические реакции в электронно-возбужденных сахарах [1, 2], а также экспериментально и теоретически исследованы реакции в простейших ионных комплексах углеводов, содержащих H^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ [3–12]. В данной работе мы продолжим теоретическое исследование химических процессов в ионных кластерах глюкозы – простейшего моносахарида, играющего ключевую роль во многих биохимических процессах, происходящих в живых клетках.

Оптимизация геометрии поверхностей потенциальной энергии ионов, молекул глюкозы, воды и образующихся фрагментов была осуществлена методом B3LYP/6-31G*. Энергии в точках минимумов и максимумов были затем пересчитаны с помощью метода G3(MP2,CCSD) [13, 14]. Величины энергий нулевых колебаний (zero point energy, ZPE) были использованы без корректирующего коэффициента. Квантово-химические расчеты выполнены с помощью пакета программ GAUSSIAN 09 [15].

Фото- и термостабильность гетероатомных молекул, содержащих, в частности, атомы кислорода и азота, исследуются в последнее время очень интенсивно. Активно исследовались процессы как в ароматических [16–21], так и в насыщенных [22–28] соединениях. В частности, было обнаружено, что для ненасыщенных молекул, содержащих

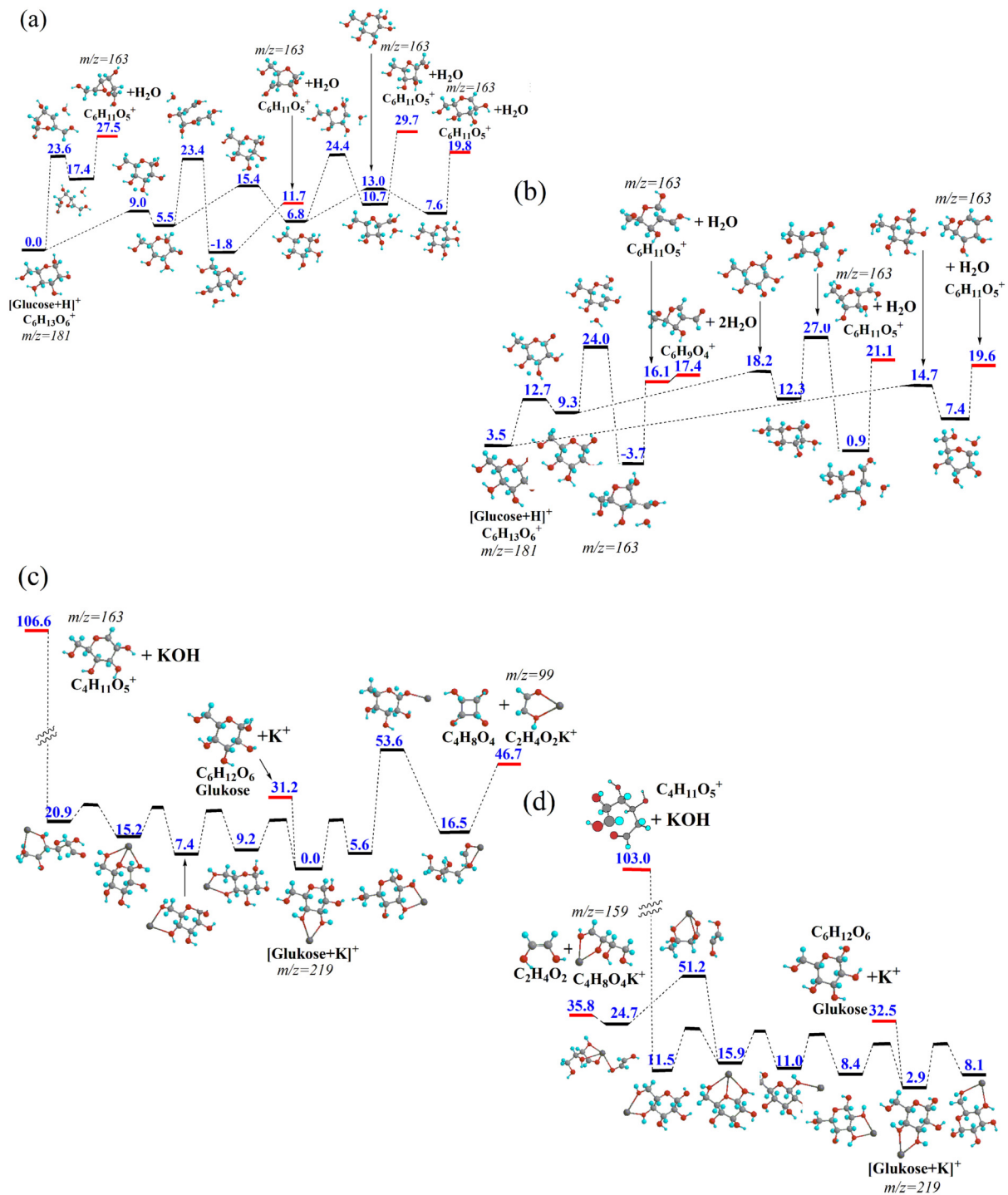


Рис. 1: Схема распада ионных кластеров α - и β -глюкозы, сформированных с помощью протонов ((a) и (b)) и с помощью ионов калия ((c) и (d)).

ароматические группы в совокупности с заместителями, характерны безызлучательные переходы из возбужденных в основное электронное состояние через удлинение связей O – H и N – H или деформацию молекулы [16, 17], тогда как для насыщенных соединений, а также для ароматических молекул без замещающих групп, характерна релаксация в один из локальных минимумов основного электронного состояния через разрыв и деформацию кольца [18–21].

Исходя из результатов расчетов, протонированные кластеры α -глюкозы энергетически более стабильны, чем кластеры β -глюкозы. Как уже было показано в работах [7, 8, 11], реакция отрыва молекул воды является основным каналом распада протонированных кластеров глюкозы при малом значении внутренней энергии. Каналы распада, дающие фрагменты $C_2H_4O_2 + C_4H_9O_4^+$ ($m/z = 121$) и $C_4H_8O_4 + C_2H_5O_2^+$ ($m/z = 61$) могут быть зарегистрированы только при больших значениях внутренней энергии кластеров (рис. 1(a) и (b)). В случае ионных кластеров, содержащих катионы Na^+ , согласно нашим расчетам, доминирующим каналом реакции является двойной разрыв кольца, как и было отмечено в работах [8, 9]. В кластерах, образованных на основе K^+ , отрыв K^+ является основным каналом реакции. Орыв молекул воды, также как и двойной разрыв кольца, энергетически невыгоден, и может реализоваться только при больших значениях внутренней энергии молекул (рис. 1(c) и (d)). В случае, если молекулярные кластеры образованы с помощью ионов лития, канал отрыва ионов лития конкурирует с каналами разрыва кольца и отрывом фрагмента LiOH. Но конкретная схема реакции и точный расчет поверхности потенциальной энергии требует дополнительного анализа.

Результатом данной работы является тот факт, что, меняя состав ионной основы формируемого масс-спектра, можно существенно изменять состав образуемых в ходе измерений молекулярных фрагментов, тем самым, при достаточном количестве предварительных расчетов и наборе статистики, добиваясь точной идентификации исследуемого вещества.

Результаты, представленные в статье, получены при финансовой поддержке гранта Министерства науки и технологии Тайваня MOST 102-2113-M-001-002-MY5 и NHRI-Ex107-10603EI. Авторы также благодарят профессоров Winston Chung-Hsuan Chen и Chi-Kung Ni за обсуждение результатов расчетов и помощь в интерпретации экспериментальных данных.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] D. Tuna, A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 38 (2014).
- [2] D. Tuna, A. L. Sobolewski, W. Domcke, *J. Phys. Chem. B* **120**, 10729 (2016).
- [3] T. Yamagaki, K. Fukui, K. Tachibana, *Anal. Chem.* **78**, 1015 (2006).
- [4] H. Suzuki, A. Kameyama, K. Tachibana, et al., *Anal. Chem.* **81**, 1108 (2009).
- [5] R. S. Assary, P. C. Redfern, J. R. Hammond, et al., *J. Phys. Chem. B* **114**, 9002 (2010).
- [6] Y. Nishimura, D. Yokogawa, S. Irle, *Chem. Phys. Lett.* **603**, 7 (2014).
- [7] J. L. Chen, C. Lee, I. C. Lu, et al., *J. Mass. Spec.* **51**, 1180 (2016).
- [8] J. L. Chen, H. S. Nguan, P. J. Hsu, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 15454 (2017).
- [9] S. T. Tsai, J. L. Chen, C. K. Ni, *Rapid Commun Mass Spectrom.* **31**, 1835 (2017).
- [10] H. C. Hsu, C. Y. Liew, S. P. Huang, et al., *Scientific Reports* **8**, Art. No. 5562 (2018).
- [11] Y. A. Dyakov, M. A. Kazaryan, M. G. Golubkov, et al., *Proc. SPIE* **10614** (International Conference on Atomic and Molecular Pulsed Lasers XIII), 1061417 (2018); doi: 10.1117/12.2303528.
- [12] Y. A. Dyakov, M. A. Kazaryan, M. G. Golubkov, et al., *Proc. SPIE* **10614** (International Conference on Atomic and Molecular Pulsed Lasers XIII), 106140W (2018); doi: 10.1117/12.2303599.
- [13] A. G. Baboul, L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **110**, 7650 (1999).
- [14] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, et al., *Chem. Phys. Lett.* **314**, 101 (1999).
- [15] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al., *Gaussian 09, Revision A.02* (Gaussian, Inc., Pittsburgh, 2003).
- [16] M. F. Lin, C. M. Tseng, Y. A. Dyakov, C. K. Ni, *J. Chem. Phys.* **126**, Art. No. 241104 (2007).
- [17] C. K. Ni, C. M. Tseng, M. F. Lin, Y. A. Dyakov, *J. Phys. Chem. B* **111**, 12631 (2007).
- [18] Y. A. Dyakov, C. K. Ni, S. H. Lin, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1404 (2006).
- [19] M. F. Lin, Y. A. Dyakov, C. M. Tseng, et al., *J. Chem. Phys.* **124**, Art. No. 084303 (2006).
- [20] Y. A. Dyakov, C. K. Ni, S. H. Lin, et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 8774 (2005).
- [21] Y. A. Dyakov, A. M. Mebel, S. H. Lin, et al., *J. Phys. Chem. A* **11**, 9591 (2007).
- [22] H. C. Hsu, I. C. Lu, P. H. Lin, et al., *Rapid communications in mass spectrometry* **28**(10), 1082 (2014).
- [23] I. C. Lu., C. Lee, H. Y. Chen, et al., *J. Phys. Chem. B* **118**(15), 4132 (2014).
- [24] K. Y. Chu, S. Lee, M. T. Tsai, et al., *J. Am. Soc. Mass. Spec.* **25**, 310 (2014).
- [25] C. K. Ni, K. Y. Chu, S. Lee, et al., *Abstracts of Papers of The American Chemical Society*, vol. 246, Meeting abstract № 272-ANYL (2013).

- [26] Q. Q. Wang, Y. A. Dyakov, D. Wu, et al., Chem. Phys. Lett. **586**, 21 (2013).
- [27] Q. Q. Wang, D. Wu, M. X. Jin, et al., J. Phys. Chem. C **113**, 11805 (2009).
- [28] Q. Q. Wang, D. Wu, M. X. Jin, et al., J. Chem. Phys. **129**, Art. No. 204302 (2008).

Поступила в редакцию 23 мая 2018 г.