

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2026.03.023>

УДК 539.188; 537.186

А.М. Завілопуло, <https://orcid.org/0000-0001-8334-2804>

А.І. Антал, <https://orcid.org/0009-0004-8538-883X>

Є.Ю. Ремета, <https://orcid.org/0000-0001-9799-7895>

Інститут електронної фізики НАН України, Ужгород, Україна

E-mail: gzavil@gmail.com, remetoveyu@gmail.com

Фрагментація молекул сахарози за умов взаємодії з електронами

Представлена членом-кореспондентом НАН України Г.М. Гомонай

Масспектрометричним методом досліджено процеси фрагментації молекул сахарози у парних зіткненнях з електронами. Вивчено масспектр однозарядних іонів за енергії електронів 70 еВ та температури парів сахарози 360 К, який складається з 12 груп ліній. Вперше експериментально визначено порогові величини — потенціал іонізації та енергії появи іонів-фрагментів — під час взаємодії електронів з молекулами сахарози. Експериментально вивчено та проаналізовано основні канали процесів фрагментації молекули сахарози, що спричиняють появу однозарядних іонів. Оцінено енергію утворення іонів-фрагментів під час дисоціації збудженого батьківського іона молекули сахарози і проаналізовано їх залежність від маси іонів-фрагментів. Усі отримані для молекули сахарози дані було порівняно з відповідними характеристиками споріднених їй молекул фруктози та глюкози.

Ключові слова: *моносахарид, дисахарид, сахароза, фрагментація, масспектр, електронний удар, енергія появи іона-фрагмента.*

Вступ. Експериментальне дослідження взаємодії електронів з молекулами цукрів — моно- та дисахаридів — зумовлене їх надзвичайно важливим біологічним значенням. Розуміння механізмів дисипації енергії в органічних молекулах є дуже важливим як для встановлення процесів, що відбуваються в живих організмах, так і для дослідження їх радіаційного ушкодження. Так, взаємодія іонізуючого випромінювання з живими організмами призводить до різних суттєвих змін у генотипі шляхом впливу на макромолекули ДНК та РНК. Проникаючи в тіло організму, випромінювання породжує потік низькоенергетичних вторинних електронів, що ініціюють руйнівні зміни в цих молекулах через процеси збудження та іонізації [1], наслідки яких можна оцінити, вивчаючи найімовірніші канали фрагментації біомолекул.

Цитування: Завілопуло А.М., Антал А.І., Ремета Є.Ю. Фрагментація молекул сахарози за умов взаємодії з електронами. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2026. № 3. С. 23—36. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2026.03.023>

© Видавець ВД «Академперіодика» НАН України, 2026. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

Детальний аналіз експериментальних і теоретичних даних щодо структурних характеристик складних біомолекул наведено в роботах [2—11], а в огляді [4] проаналізовано результати вивчення впливу низькоенергетичних електронів на біомолекули з радіобіологічної точки зору внаслідок утворення перехідного аніона. У [5] розглянуто газофазні структури п'яти п'ятивуглецевих моносахаридів (D-рибоза, D-ліоза, 2-дезоксид-рибоза, D-ксилоза та D-арабіноза) і показано, що ці моносахариди є циклічними молекулами. Використання розрахунків з перших принципів дало змогу визначити низькоенергетичну електронну структуру цих молекул, яка має піранозну форму. За допомогою багатоканального обчислювального методу Швінгера [6] знайдено компоненти ДНК з нуклеотидними основами, фосфатними ефірами, а також резонанси форми. Із застосуванням методів високорівневої електронної структури в [7] розраховано енергії адіабатичної та вертикальної іонізації молекул моносахаридів і проаналізовано динаміку дисоціативної фотоіонізації. Автори роботи [8], використовуючи синхротронне випромінювання, досліджували фотофрагментацію дезоксирибози за значень енергії, що перевищують поріг іонізації молекули. Спостерігалось утворення великої кількості фрагментів молекулярних катіонів, які мають різну концентрацію. Вивченню молекули біотину, за структурою схожої на рибозу, присвячено роботу [9]. Показано, що під час дисоціації структура кільця та карбоксильна група розриваються, що зумовлює утворення аніонних іонів фрагментів. У роботі [10] детально досліджено непружну (збудження та іонізація) взаємодію електронів із молекулами дезоксирибози, що підкреслило особливу роль вторинних електронів у опроміненні живих клітин.

Варто зауважити, що дослідження процесів електрон-молекулярної взаємодії мають важливе практичне значення, наприклад, для сучасних технологій радіаційної обробки, для впровадження безпечних та ефективних методів у харчовій і ядерній промисловості, зокрема для знищення хвороботворних мікроорганізмів (*Salmonella*, *Escherichia coli*), паразитів та комах-шкідників.

У роботах [12—16] наведено детальний аналіз експериментальних і теоретичних даних структурних характеристик складних біомолекул.

Найінформативнішим методом аналізу процесів фрагментації молекулярних іонів, що утворюються під час іонізації молекул у газовій фазі внаслідок взаємодії з частинками, є маспектрометричний. Метод дає змогу отримати повний маспектр досліджуваної молекули та оцінити відносний внесок кожного фрагмента дисоціації [12], вимірювати потенціали іонізації та енергії появи іонів-фрагментів, ефективні перерізи повної та дисоціативної іонізації (ДІ) в однакових експериментальних умовах [17]. Загальним напрямком фрагментації складних молекул під впливом електронного удару є розрив зв'язків вуглеводневого скелета з утворенням іонів оксонієвого типу та дегідратація фрагментних іонів. Маспектрометрія, що належить до важливих фізико-хімічних методів аналізу речовини, дає можливість визначити молекулярну масу сполуки, її склад і структуру. Такі дані отримують шляхом аналізу маспектрів речовини, що утворюються в результаті взаємодії молекул та електронів, зазвичай з енергіями 5—70 еВ. Природно, що така енергія вища за енергію зв'язку атомів у молекулі, внаслідок чого відбуваються одночасно іонізація і фрагментація (дисоціація). При цьому процес однократної іонізації переважає над багатократним.

У статті наведено результати експериментального дослідження методом маспектрометрії фрагментації молекул сахарози у процесі ДІ електронним ударом. Розглянуто мож-

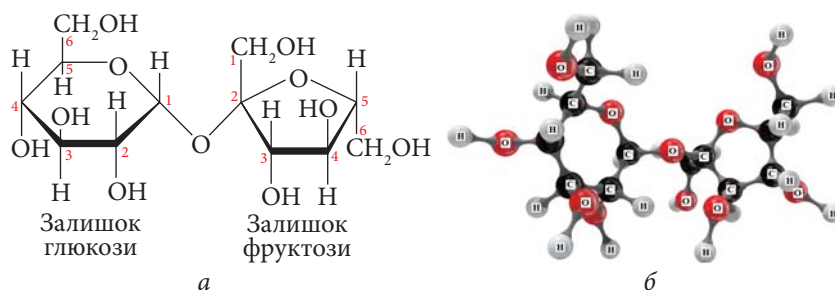


Рис. 1. Структурна (а) (маса залишків $C_6H_{11}O_5$ 163 Да) та 3D (б) формули сахарози $C_{12}H_{22}O_{11}$

ливі шляхи дисоціації та ймовірні механізми фрагментації молекули сахарози внаслідок розриву вуглецевих зв'язків і дегідратації.

Мета роботи — експериментальне дослідження процесів фрагментації за умов ДІ молекули сахарози у зіткненнях з електронами, вимірювання потенціалу іонізації та енергії появи іонів-фрагментів. Отримані результати мають істотне практичне та теоретичне значення для розуміння процесів, що відбуваються під час іонізації біомолекул електронним ударом.

Методи досліджень. Масспектрометричний метод дає можливість проводити систематичні дослідження процесів однократної та дисоціативної іонізації складних органічних молекул електронним ударом і вимірювати ефективні перерізи іонізації, у тому числі в області біяпорогових значень енергії 2—30 еВ. Саме в цьому діапазоні енергії виявляється чимало особливостей молекулярної структури, які є визначальними в процесах дисипації енергії під час взаємодії електронів з багатоатомними молекулами.

Сахароза є дисахаридом (Suc, $m/z = 342$, $C_{12}H_{22}O_{11}$). На рис. 1 наведено структурні формули сахарози. Як бачимо, молекула сахарози симетрично складається з мономерів глюкози і фруктози, які утворюють ефірний зв'язок між атомами вуглецю C1 на глюкозильній субодиниці та C2 на фруктозильній одиниці (див. рис. 1, а). Фруктоза (Fru, $m/z = 180$, $C_6H_{12}O_6$) належить до класу кетогексоз, тобто це полігідроксикетон з кетогрупою при атомі C2 та п'ятьма гідроксильними групами OH. У структурі фруктози є три хіральні атоми вуглецю, яким відповідають вісім стереоізомерів. У глюкози (Glu, $m/z = 180$, $C_6H_{12}O_6$) є чотири асиметричні атоми вуглецю хіральних центрів, кожен з яких зв'язаний з атомом водню, та гідроксильна група OH, що передбачає наявність 16 стереоізомерів, серед яких 8 пар енантіомерів. Одну з них складають D- та L-оптичні ізомери [18]. У сахарози глікозидний зв'язок утворюється між відновлювальними кінцями глюкози і фруктози, а не між кінцем однієї і кінцем іншої, що його не відновлює, тому ця молекула не виявляє властивостей альдегідів і кетонів [18, 19].

Слід зауважити, що в роботах [13, 14, 20, 21] описано низку проведених нами масспектроскопічних досліджень моносахаридів глюкози й фруктози за взаємодії з електронами та фотонами. Було експериментально визначено потенціали іонізації та енергії появи іонів-фрагментів у процесі ДІ електронами і виконано порівняння з теоретичними розрахунками.

Експеримент. Дослідження проведені на установці з монопольним масспектрометром (MX-7304A) [15, 22] у режимі електронного і молекулярного пучків, що перетинаються. Діапазон реєстрованих мас становив 0—225 Да з роздільною здатністю не гірше ніж $\Delta M = 1$ Да. Джерело електронів забезпечувало можливість вимірювати масспектри в

режимі з фіксованою енергією електронів (E) у діапазоні 10—70 еВ, а також енергетичні залежності виходу іонів-фрагментів з плавною зміною енергії електронів у межах 5—30 еВ. Електронний струм у експерименті змінювався в діапазоні 0,05—0,5 мА.

Іони, що утворюються в процесі взаємодії молекул з електронами, розділяли за масою та реєстрували автоматизованою системою з цифровою індикацією масового числа та інтенсивності. Відносні інтенсивності ліній маспектра було нормовано щодо найінтенсивнішої лінії (її інтенсивність прийнято за 100 %). Порошок сахарози перед завантаженням у джерело молекулярного пучка зневоднювали прогріванням до температури 473 К. Пучок нейтральних молекул сахарози створювали каналним джерелом ефузійного типу, концентрація молекул у зоні взаємодії з електронним пучком була в діапазоні $5 \cdot 10^{10}$ — 10^{11} см⁻³.

Методика експерименту полягала в отриманні маспектрів сахарози за різних значень температури джерела молекул (360—460 К) та енергії іонізуючих електронів.

Експериментальні дослідження проведено у два етапи. На першому — ретельно, багатократно вимірювали маспектри за значень енергії іонізуючих електронів $E = 20, 30, 40, 50, 70$ еВ. На другому — визначали енергетичну залежність процесів іонізації та ДІ, тобто отримували ефективні відносні повний переріз іонізації та відповідні перерізи ДІ для обраних фрагментних іонів. На цьому етапі, за нульових потенціалів на електродах маспектрометра, на колекторі реєстрували сумарний струм позитивних іонів, утворених у результаті взаємодії молекул сахарози з електронами в діапазоні значень енергії 5—70 еВ. Фіксуючи масу певного іона-фрагмента, вимірювали енергетичні залежності ДІ в діапазоні біляпорогових значень енергії 5—30 еВ. Методом найменших квадратів [22] проводили апроксимацію порогових ділянок енергетичних залежностей з метою визначення потенціалу іонізації молекули сахарози $C_{12}H_{22}O_{11}$ та енергії появи іонів-фрагментів.

Обговорення результатів. Молекули дисахаридів складаються з двох залишків моносахаридів, з'єднаних один з одним глікозидним зв'язком. Сахароза (α -D-глюкопіранозил-(1,2)- β -D-фруктофуранозид) є найпоширенішим у природі дисахаридом, як зазначалося вище, її молекула складається з глюкози та фруктози, що з'єднані через перший вуглець глюкози та другий вуглець — фруктози, між якими знаходиться атом кисню (див. рис. 1, а). А отже, для інтерпретації отриманих результатів слід враховувати ланцюгову та циклічну структуру молекули сахарози, а також відмінності у міцності її хімічних зв'язків. Процес ДІ під дією електронів відбувається шляхом фрагментації глюкпіранозного кільця, здебільшого після втрати молекулою сахарози однієї або двох молекул води [12].

Маспектр та фрагментація. Молекулярна маса дисахариду сахарози відповідає не хімічній формулі $C_{12}H_{24}O_{12}$, а формулі $C_{12}H_{22}O_{11}$, тобто не містить молекули води H_2O , і дорівнює:

$$342 \text{ Sucrose} = 180 (\text{Glu}) + 180 (\text{Fru}) - 18 (H_2O). \quad (1)$$

На рис. 2 наведено маспектр сахарози в діапазоні m/z 0—225 Да. Він складається з двох частин: піки в діапазоні $m/z = 0$ —180 відповідають іонам-фрагментам глюкози та фруктози, а при $m/z > 180$ — безпосередньо молекулам сахарози.

Загальною характеристикою маспектра є високий ступінь фрагментації та наявність серій піків іонів-фрагментів у діапазоні 18—150 Да, а саме із різною глибиною фрагментації в околі значень $m/z = 18, 31, 43, 60, 73, 86, 103$ та 131. У табл. 1 наведено відносні величини

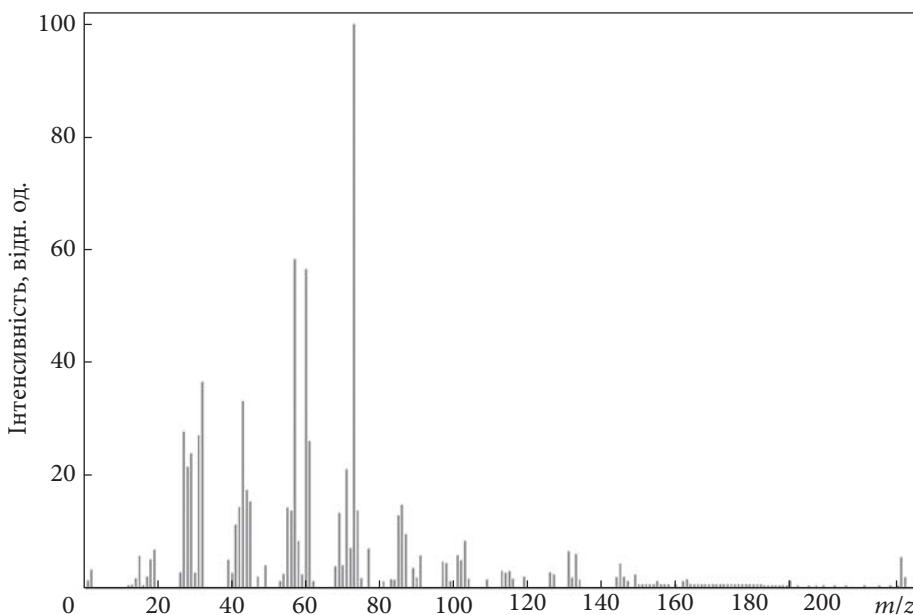


Рис 2. Масспектр молекули сахарози при $E = 70$ еВ та $T = 360$ К

ни інтенсивності іонних піків, які відповідають іонам-фрагментам молекул сахарози (Suc), фруктози (Fru) та глюкози (Glu), за різних значень температури пари.

З табл. 1 бачимо, що для молекули сахарози наші дані (при $T = 360$ К) та дані з [16] (при $T = 393$ К, відома база даних SDBS для органічних сполук) майже збігаються між собою. Інтенсивності піків для молекул фруктози [21] та глюкози [14] за майже однакових температур досить сильно відрізняються. Це наслідок різної будови молекул. Відносні інтенсивності невеликої кількості піків іонів-фрагментів молекули сахарози майже не відрізняються за величиною від відповідних у фруктози та глюкози: C^+ , O^+ , $C_2H_4O_2^+$, $C_2H_5O_2^+$, $C_5H_7O_4^+$. Для піків таких іонів-фрагментів молекули сахарози є відмінність у 2—3 рази над піками молекул фруктози та глюкози: CHO^+ , CH_3O^+ , $C_2H_3O^+$, $C_2H_2O_2^+$, $C_4H_7O_3^+$, $C_5H_8O_4^+$. Це свідчить про складний перебіг процесів фрагментації. Найінтенсивніші піки (понад 5 відн. од.) належать іонам-фрагментам: CH_3^+ , H_2O^+ , CHO^+ , CH_3O^+ , $C_2H_2O^+$, $C_2H_3O^+$, $C_2H_4O^+$, $COOH^+$, $C_2H_2O_2^+$, $C_2H_4O_2^+$, $C_2H_5O_2^+$, $C_4H_5O_2^+$, $C_4H_6O_2^+$, $C_4H_7O_3^+$, $C_5H_7O_4^+$, $C_5H_9O_4^+$, $C_7H_9O_8^+$. Є кілька серій бічних (дочірніх) піків, які утворюються внаслідок міграції атома водню і маси яких відрізняються на ± 1 Да.

У нижній частині табл. 1 наведено п'ять груп та три піки, що притаманні тільки молекулі сахарози. У цій частині маспектра найінтенсивніші чотири піки відповідають іонам-фрагментам сахарози: $C_6H_7O_7^+$ ($m/z = 191$), $C_7H_9O_8^+$ (221), $C_7H_{10}O_8^+$ (222), $C_{10}H_{13}O_{10}^+$ (293) (див. рис. 2).

Розподіл інтенсивності іонів-фрагментів у маспектрі молекули сахарози (див. рис. 2, табл. 1) свідчить про складні механізми фрагментації. Висока інтенсивність основних піків дочірніх іонів вказує на найімовірніші шляхи фрагментації під впливом електронного удару: молекулярний іон та продукти первинної дисоціації легко дегідратуються, тобто більшість осколкових іонів формуються внаслідок елімінування однієї або двох молекул води. Фрагменти, утворені в результаті дисоціації збудженого батьківського молекулярного іона, крім CH_3O^+ , містять від двох до чотирьох атомів вуглецю, а також альдегідну групу CHO^+ (див. рис. 1).

Таблиця 1. Порівняння відносних величин іонних піків, які відповідають іонам-фрагментам молекул сахарози ($C_{12}H_{22}O_{11}$), фруктози та глюкози ($C_6H_{12}O_6$) після взаємодії з електронами ($E = 70$ eV)

Іон	m/z , Да	Сахароза		Фруктоза [21], $T = 410$ K	Глюкоза [14], $T = 420$ K
		Наші дані, $T = 460$ K	SDBS [16], $T = 493$ K		
H_2^+	2	3,11	—	1,25	3,37
C^+	12	0,42	0,3	0,38	0,12
CH^+	13	0,49	0,4	0,79	1,24
CH_3^+	15	5,57	5,1	3,27	9,5
O^+	16	0,38	0,3	0,53	0,45
OH^+	17	1,94	1,1	1,53	1,10
H_2O^+	18	4,97	4,9	7,07	5,89
$C_2H_3^+$	27	~27	—	~12	~15
CHO^+	29	23,83	20,4	39,47	11,88
CH_2O^+	30	2,62	3,6	4,91	6,51
CH_3O^+	31	36,52	36,0	72,91	25,73
$C_2H_2O^+$	42	14,29	13,7	23,58	11,32
$C_2H_3O^+$	43	33,15	30,5	66,47	28,70
$C_2H_4O^+$	44	17,25	16,5	21,99	14,56
$CHO_2^+ COOH^+$	45	15,25	14,5	5,95	7,55
$C_2HO_2^+$	57	58,25	55,7	29,28	21,29
$C_2H_2O_2^+$	58	~8		~6	~20
$C_2H_3O_2^+$	59	2,35	2,2	5,49	0,97
$C_2H_4O_2^+$	60	56,49	56,1	48,99	61
$C_2H_5O_2^+$	61	25,98	25,8	46,94	27,27
	71	22,4		22,3196	18,33
	72	6,4		19,7796	9,57
$C_3H_5O_2^+$	73	100	100	99,00	99,4066
	74	12,7		6,986	11,17
$C_4H_4O_2^+$	84	1,35	1,3	0,89	0,31
$C_4H_5O_2^+$	85	12,79	12,3	16,82	2,62
$C_4H_6O_2^+$	86	14,72	13,0	14,82	2,13
$C_3H_7O_3^+$	91	4,33	4,1	2,73	2,12
$C_4H_6O_3^+$	102	4,82	4,6	2,55	1,55
$C_4H_7O_3^+$	103	8,28	7,8	25,93	4,92
$C_4H_8O_3^+$	104	1,51	1,0	2,22	0,10
$C_5H_7O_4^+$	131	6,45	6,2	5,85	3,99
$C_5H_8O_4^+$	132	1,78	1,6	0,89	1,20
$C_5H_9O_4^+$	133	5,92	5,8	0,93	1,38

Закінчення табл. 1

Іон	m/z , Да	Сахароза		Фруктоза [21], $T = 410$ K	Глюкоза [14], $T = 420$ K
		Наші дані, $T = 460$ K	SDBS [16], $T = 493$ K		
$C_5H_{10}O_4^+$	134	~1,5	—	—	—
$C_6H_8O_4^+$	144	1,86	1,6	0,96	0,79
$C_5H_9O_5^+$	149	2,83	2,3	8,12	1,72
$C_6H_{10}O_5^+$	162	1,95	2,1	0,24	0,32
$C_6H_{11}O_5^+$ (залишок)	163	1,95	2,1	0,3	0,30
	181—183	0,55	0,4	—	—
	184	0,35	0,33	—	
	185	2,00	—	—	
	186—190	0,35	0,33	—	
	193—220	0,35	0,33	—	
$C_7H_9O_8^+$	221	5,61	5,2	—	
$C_7H_{10}O_8^+$	222	1,46	1,3		
$C_{10}H_{13}O_{10}^+$	293	—	1,7		

На рис. 3 наведено запропоновану нами схему фрагментації молекули сахарози за умов взаємодії з електроном, в якій використано дані маспектра (при $E = 70$ eV). Імовірні канали дисоціації цієї молекули під впливом електронного удару можуть проходити через такі шляхи: на першому відбувається дегідратація з втратою молекули води від атомів C2 і C3 каркасу, а на другому — розрив вуглецевого каркаса між C3 і C4, спричинений розпадом вихідної молекули (див. рис. 1, а). Максимальна інтенсивність іона-фрагмента $C_3H_5O_2^+$ з $m/z = 73$ сахарози свідчить про перевагу другого каналу фрагментації. Зауважимо, що положення карбоксильної групи (COOH) істотно впливає на фізико-хімічні властивості молекул сахарози і визначає особливості їх фрагментації, що виразно виявляється в маспектрах. Для складних молекул моносахаридів найімовірнішим каналом фрагментації під впливом електронного удару є простий розрив зв'язків вуглеводного каркаса, а також дегідратація іонів-фрагментів (див. рис. 1, б).

Через гідроксильну групу COOH здійснюється зв'язок між залишками глюкози та фруктози у молекулі сахарози (див. рис. 1). Її вивільнення під час зіткнення з електроном у процесі ДІ призводить до дисоціації молекули сахарози, внаслідок чого в маспектрі материнського молекулярного піка іона Suc^+ не спостерігається. Про таку роль COOH свідчить наявність піка малої інтенсивності з показником $m/z = 134$ тільки у маспектрі сахарози (див. табл. 1), яка утворюється відщепленням від залишку глюкози $C_6H_{11}O_5$ ($m/z = 163$) фрагмента CНО (29). Цей пік відповідає іону-фрагменту $C_5H_{10}O_4^+$, але його немає в маспектрах молекул фруктози та глюкози (див. рис. 2, табл. 1). Загальним у маспектрах молекул сахарози, фруктози та глюкози є наявність групи піків з показниками $m/z = 131, 132, 133$, що відповідають іонам-фрагментам $C_5H_7O_4^+$, $C_5H_8O_4^+$, $C_5H_9O_4^+$. Під час взаємодії молекули сахарози з електронами можливе встановлення певної ієрархії її фрагментації. Оскільки найменш стійкими до розриву є зв'язки C—O (див. рис. 1, а), першим етапом може бути втрата COOH групи. У результаті цього формуються гідроксид-іони O—H та нейтральні молекули води, що спри-

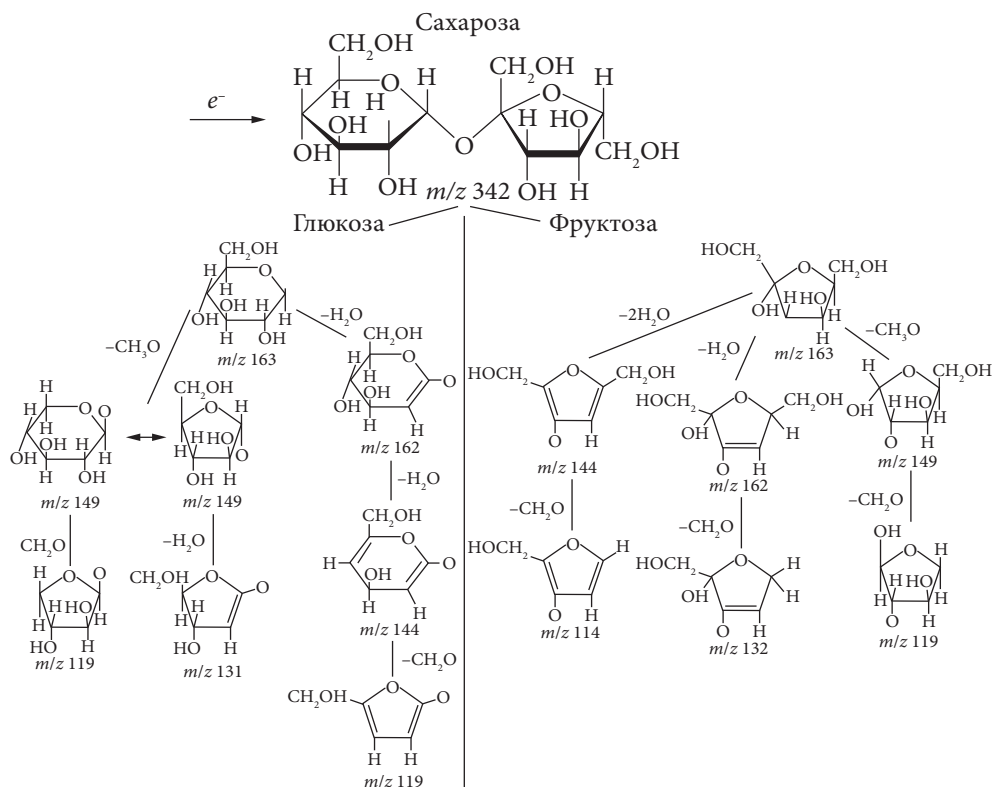


Рис. 3. Схема фрагментації молекули сахарози електронним ударом

чиняє утворення подвійних зв'язків $C=C$, енергія розриву яких перевищує сумарну енергію для двох одинарних зв'язків $C-C$. Інший етап деструкції відбувається із розривом зв'язків $C-S$, що може зумовлювати значні зміни в структурному каркасі молекули сахарози.

Отже, можна констатувати, що процес фрагментації сахарози електронним ударом відбувається за складними, багатовекторними шляхами. Судячи з маспектра (див. рис. 2), для молекули сахарози основні шляхи фрагментації включають втрати нейтральних молекул CH_2O та H_2O , а також атомів водню й молекул CO , CO_2 , H_2 . Багатоатомні іони в маспектрі з $m/z > 100$ мають малу інтенсивність, що дає підставу припустити недостатність енергії електронів для розриву всіх молекулярних зв'язків у цих циклічних молекулах.

Енергії іонізації і появи іона-фрагмента (енергії порогів). Вираз для енергії появи E_{AP} іона-фрагмента X^+ зі збудженого батьківського молекулярного іона M^{+*} або його появи зі збудженої батьківської молекули M^* має вигляд

$$E_{AP} = I(M) + E_D(X^+ / M^{+*}) = E_D(X / M^*) + I(X), \quad (2)$$

де $I(M)$, $I(X)$ — потенціали іонізації молекули та фрагмента; $E_D(X^+ / M^{+*})$, $E_D(X / M^*)$ — енергії дисоціації іона-фрагмента X^+ зі збудженого молекулярного іона M^{+*} та фрагмента X зі збудженої молекули M . За вимірними значеннями E_{AP} , $I(M)$ та $I(X)$ можна визначити вказані енергії дисоціації.

У табл. 2 наведено величини енергії іонізації (I) та появи (E_{AP}) іонів-фрагментів. Бачимо, що потенціал іонізації молекули сахарози 10,25 еВ досить близький до потенціалу

Рис. 4. Енергії дисоціації іона-фрагмента X_j^+ зі збудженого батьківського іона молекули сахарози (кожна точка відповідає певній енергії появи іона-фрагмента з молекули сахарози, що не перевищує максимальне значення 18,24 еВ)

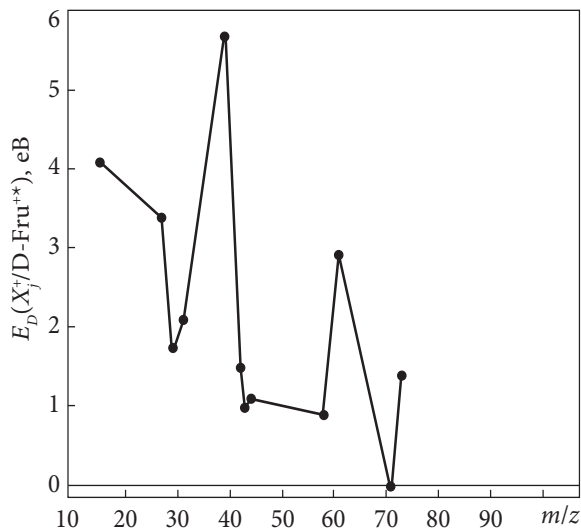
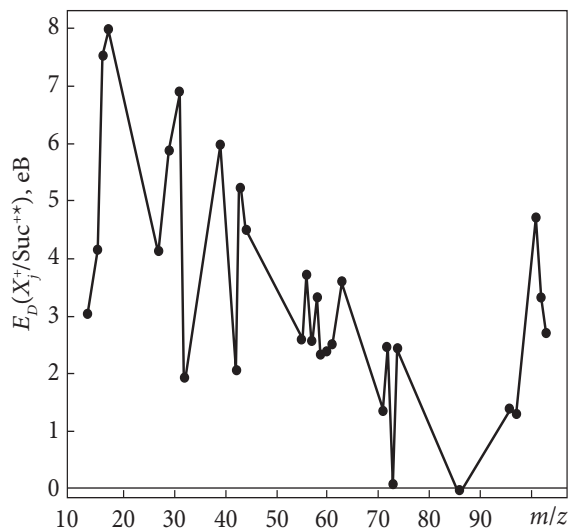


Рис. 5. Енергії дисоціації іона-фрагмента X_j^+ зі збудженого батьківського іона молекули D-фруктози (кожна точка відповідає енергії появи іона-фрагмента з молекули фруктози, що не перевищує максимальне значення 15,60 еВ)

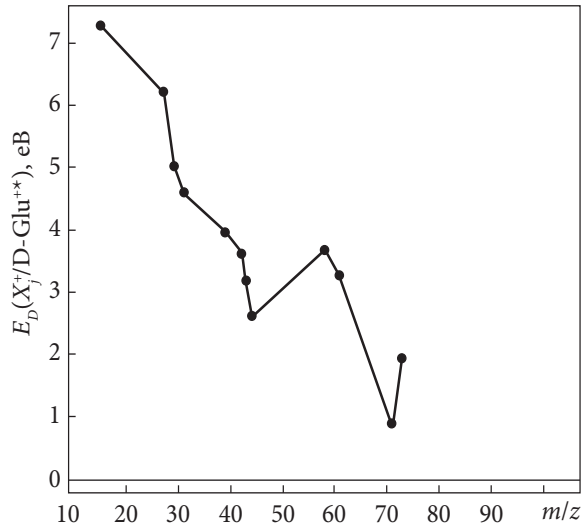


Рис. 6. Енергії дисоціації іона-фрагмента X_j^+ зі збудженого батьківського іона молекули D-глюкози (кожна точка відповідає енергії появи іона-фрагмента з молекули глюкози, що не перевищує максимальне значення 17,50 еВ)

іонізації молекули глюкози. Можливо це наслідок додаткового глікозидного зв'язку. Також бачимо, що енергії появи іонів-фрагментів з молекули сахарози знаходяться у різних не-монотонних (більше, менше та між ними) співвідношеннях з наявними 12 енергіями появи цих фрагментів з молекул фруктози та глюкози.

У табл. 3 наведено розраховані за першою рівністю формул (2) оцінювальні величини енергій дисоціації $E_D(X_j^+/M^{+*})$ зі збуджених батьківських іонів молекул сахарози, фруктози та глюкози. Фактично це є енергії появи іонів X_j^+ з батьківських іонів. Для цього використано значення експериментальних енергій появи E_{AP} та потенціалів іонізації $I(M)$ з табл. 2.

Таблиця 2. Енергії появи E_{AP} (eВ) іонів-фрагментів та потенціали іонізації I (eВ) молекул сахарози, фруктози та глюкози

Іон	m/z , Да	Сахароза	Фруктоза [21]	Глюкоза [14]
Енергія появи (E_{AP})				
CH^+	13	$13,28 \pm 0,25$		
CH_3^+	15	$14,38 \pm 0,25$	$14,0 \pm 0,25$	$17,5 \pm 0,25$
CH_4^+	16	$17,78 \pm 0,25$		
OH^+	17	$18,24 \pm 0,25$		
$C_2H_3^+$	27	$14,37 \pm 0,25$	$13,30 \pm 0,25$	$16,45 \pm 0,25$
CHO^+	29	$16,12 \pm 0,25$	$11,65 \pm 0,25$	$15,24 \pm 0,30$
CH_3O^+	31	$17,15 \pm 0,25$	$12,00 \pm 0,25$	$14,83 \pm 0,25$
O_2^+	32	$12,18 \pm 0,25$		
$C_3H_3^+$	39	$16,22 \pm 0,25$	$15,60 \pm 0,25$	$14,19 \pm 0,25$
$C_2H_2O^+$	42	$12,31 \pm 0,25$	$11,40 \pm 0,25$	$13,85 \pm 0,25$
$C_2H_3O^+$	43	$15,48 \pm 0,25$	$10,90 \pm 0,25$	$13,42 \pm 0,25$
$C_2H_4O^+$	44	$14,74 \pm 0,25$	$11,00 \pm 0,25$	$12,84 \pm 0,25$
$C_3H_3O^+$	55	$12,86 \pm 0,25$		
$C_3H_4O^+$	56	$13,96 \pm 0,25$		
$C_2H_5O^+$	57	$12,82 \pm 0,25$		
$C_2H_2O_2^+$	58	$13,58 \pm 0,25$	$10,80 \pm 0,25$	$13,89 \pm 0,25$
$C_2H_3O_2^+$	59	$12,59 \pm 0,25$		
$C_2H_4O_2^+$	60	$12,64 \pm 0,25$		
$C_2H_5O_2^+$	61	$12,75 \pm 0,25$	$12,83 \pm 0,25$	$13,49 \pm 0,25$
$C_2H_7O_2^+$	63	$13,83 \pm 0,25$		
$C_3H_3O_2^+$	71	$11,62 \pm 0,25$	$9,90 \pm 0,25$	$11,11 \pm 0,25$
$C_3H_4O_2^+$	72	$12,71 \pm 0,25$		
$C_3H_5O_2^+$	73	$10,31 \pm 0,25$	$11,30 \pm 0,25$	$12,15 \pm 0,25$
$C_3H_6O_2^+$	74	$12,66 \pm 0,25$		
$C_4H_6O_2^+$	86	$10,21 \pm 0,25$		
$C_5H_4O_2^+$	96	$11,62 \pm 0,25$		
$C_5H_5O_2^+$	97	$11,55 \pm 0,25$		
$C_4H_5O_3^+$	101	$14,96 \pm 0,25$		
$C_4H_6O_3^+$	102	$13,56 \pm 0,25$		
$C_4H_7O_3^+$	103	$12,96 \pm 0,25$		
$C_6H_{11}O_5^+$ (залишок)	163	—		
Потенціал іонізації (E_{IP})				
$C_6H_{12}O_6^+$	180	—	$9,92 \pm 0,25$	$10,22 \pm 0,25$
$C_{12}H_{22}O_{11}^+$	342	$10,25 \pm 0,25$	—	—

Таблиця 3. Енергії дисоціації (або появи) іонів-фрагментів $E_D(X^+/M^{+*})$ зі збуджених батьківських іонів молекул сахарози, фруктози та глюкози

X_j^+	m/z	Енергія появи E_{AP} eB			Енергія дисоціації $E_D(X_j^+/M^{+*})$, eB		
		Suc	Fru	Glu	Suc	Fru	Glu
CH^+	13	13,28	—	—	3,03	—	—
CH_3^+	15	14,38	14,0	17,5	4,13	4,08	7,28
CH_4^+	16	17,78	—	—	7,53	—	—
OH^+	17	18,24	—	—	7,99	—	—
$C_2H_3^+$	27	14,37	13,30	16,45	4,12	3,38	6,23
CHO^+	29	16,12	11,65	15,24	5,87	1,73	5,02
CH_3O^+	31	17,15	12,00	14,83	6,90	2,08	4,61
O_2^+	32	12,18	—	—	1,93	—	—
$C_3H_3^+$	39	16,22	15,60	14,19	5,97	5,68	3,97
$C_2H_2O^+$	42	12,31	11,40	13,85	2,06	1,48	3,63
$C_2H_3O^+$	43	15,48	10,90	13,42	5,23	0,98	3,20
$C_2H_4O^+$	44	14,74	11,00	12,84	4,49	1,08	2,62
$C_3H_3O^+$	55	12,86	—	—	2,61	—	—
$C_3H_4O^+$	56	13,96	—	—	3,71	—	—
$C_2H_5O^+$	57	12,82	—	—	2,57	—	—
$C_2H_2O_2^+$	58	13,58	10,80	13,89	3,33	0,88	3,67
$C_2H_3O_2^+$	59	12,59	—	—	2,34	—	—
$C_2H_4O_2^+$	60	12,64	—	—	2,39	—	—
$C_2H_5O_2^+$	61	12,75	12,83	13,49	2,50	2,91	3,27
$C_2H_7O_2^+$	63	13,83	—	—	3,58	—	—
$C_3H_3O_2^+$	71	11,62	9,90	11,11	1,37	-0,02	0,89
$C_3H_4O_2^+$	72	12,71	—	—	2,46	—	—
$C_3H_5O_2^+$	73	10,31	11,30	12,15	0,06	1,38	1,93
$C_3H_6O_2^+$	74	12,66	—	—	2,41	—	—
$C_4H_6O_2^+$	86	10,21	—	—	-0,04	—	—
$C_5H_4O_2^+$	96	11,62	—	—	1,37	—	—
$C_5H_5O_2^+$	97	11,55	—	—	1,30	—	—
$C_4H_5O_3^+$	101	14,96	—	—	4,71	—	—
$C_4H_6O_3^+$	102	13,56	—	—	3,31	—	—
$C_4H_7O_3^+$	103	12,96	—	—	2,71	—	—
$C_6H_{11}O_5^+$ (залишок)	163	—	—	—	—	—	—

Ці енергії дисоціації $E_D(X_j^+/M^{+*})$ залежно від маси m/z відображено на рис. 4—6. На рис. 4 та 5 чітко видно наявність двох (іони з показником m/z 73 $C_3H_5O_2^+$ та 86 $C_4H_6O_2^+$ для Suc) та одного (іон 71 $C_3H_3O_2^+$ для Fru) фрагментів з близькими до нульових величин енергій $E_D(X_j^+/M^{+*})$ (див. табл. 3). Тобто іонізація молекули може зразу призводити до дисоціації її батьківського іона. Зауважимо, що сусідній фрагмент 74 $C_3H_6O_2^+$ для молекули сахарози, вже має більшу енергію $E_D(X_j^+/M^{+*}) \sim 2,5$ еВ. Також на рис. 5 для молекули фруктози спостерігаються три фрагменти (43 $C_2H_3O^+$, 44 $C_2H_4O^+$, 58 $C_2H_2O_2^+$) з енергією $E_D(X_j^+/M^{+*}) \sim 1$ еВ, а на рис. 6 для молекули глюкози — один такий фрагмент (71 $C_3H_3O_2^+$) з енергією $E_D(X_j^+/M^{+*}) < 1$ еВ. Бачимо, що фрагмент 71 $C_3H_3O_2^+$ має малі величини енергії $E_D(X_j^+/M^{+*})$, як для молекул фруктози та глюкози.

Висновки. У діапазоні масових чисел 1—225 Да маспектрометричним методом досліджено процеси фрагментації молекул дисахариду сахарози у процесі дисоціативної іонізації електронним ударом. Характеристики маспектра порівняно з лініями маспектрів молекул моносахаридів фруктози та глюкози. Запропоновано схему фрагментації молекули сахарози, що відбувається під час взаємодії з електронами. Доведено, що процес фрагментації сахарози електронним ударом, враховуючи ланцюгову та циклічну структуру молекули, відбувається за складними, багатовекторними шляхами. Підкреслено важливу роль гідроксильної групи $COOH$, через яку здійснюється зв'язок між залишками молекул глюкози та фруктози у молекулі сахарози. Вперше експериментально визначено потенціал іонізації молекули та енергії появи 30 іонів-фрагментів.

Оцінено енергії дисоціації $E_D(X_j^+/M^{+*})$ зі збуджених батьківських іонів молекул сахарози, фруктози та глюкози. Вони відповідають енергіям появи іонів X_j^+ з вказаних батьківських іонів. Поведінка залежності цих енергій зі збільшенням маси іонів-фрагментів досліджених молекул у середньому є монотонною. Розраховано, що є два фрагменти у випадку молекули сахарози та один для фруктози з майже нульовими величинами енергій дисоціації. Це означає, що під час іонізації цих молекул може одночасно відбуватися їх дисоціація.

Автори висловлюють подяку Ш. Демешу (АТОМКІ, Дебрецен, Угорщина) за допомогу в розрахунках характеристик молекул фруктози та глюкози.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Zavilopulo A.N., Bulhakova A.I., Demes S.S., Remeta E.Yu., Vasiliev A.V. Ionization and fragmentation of valine molecules in the gas phase by electron impact. *Eur. Phys. J. D.* 2021. **75**. 287. <https://doi.org/10.1140/epjd/s10053-021-00294-2>
2. Gao Y., Bu J., Peng Z., Yang B. Radical reactions in the gas phase: recent development and application in biomolecules. *J. Spectrosc.* 2014. 570863. 10 p. <https://doi.org/10.1155/2014/570863>
3. Baccarelli I., Bald I., Gianturco F.A., Illenberger E., Kopyra J. Electron-induced damage of DNA and its components: Experiments and theoretical models. *Phys. Rep.* 2011. **508**. P. 1—44. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2011.06.004>
4. Sanche L. Low energy electron-driven damage in biomolecules. *Eur. Phys. J. D.* 2005. **35**. P. 367—390. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2005-00206-6>
5. Winstead C., McKoy V. Low-energy electron collisions with biomolecules. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2012. **388**. 012017. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/388/1/012017>
6. Ghosh D., Golan A., Takahashi L.K., Krylov A.I., Ahmed M. A VUV photoionization and ab initio determination of the ionization energy of a gas-phase sugar (deoxyribose). *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. **3**, № 1. P. 97—101. <https://doi.org/10.1021/jz201446r>
7. Vall-llosera G., Huels M.A., Coreno M., Kivimäki A., Jakubowska K., Stankiewicz M., Rachlew E. Photofragmentation of 2-deoxy-D-ribose molecules in the gas phase. *ChemPhysChem*. 2008. **9**, № 7. P. 1020—1029. <https://doi.org/10.1002/cphc.200700635>

8. Keller A., Kopyra J., Gothelf K.V., Bald I. Electron-induced damage of biotin studied in the gas phase and in the condensed phase at a single-molecule level. *New J. Phys.* 2013. **15**. 083045. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/15/8/083045>
9. Baccarelli I., Gianturco F.A., Scifoni E., Solov'yov A.V., Surdutovich E. Molecular level assessments of radiation biodamage. *Eur. Phys. J. D.* 2010. **60**. P. 1—10. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2010-00216-3>
10. Ptasińska S., Denifl S., Scheier P., Märk T.D. Inelastic electron interaction (attachment/ionization) with deoxyribose. *J. Chem. Phys.* 2004. **120**, № 18. P. 8505—8511. <https://doi.org/10.1063/1.1690231>
11. Kim Y.-K., Rudd M.E. Binary-encounter-dipole model for electron-impact ionization. *Phys. Rev. A.* 1994. **50**, № 5. P. 3954—3967. <https://doi.org/10.1103/physrev.50.3954>
12. Taylor V.F., March R.E., Longerich H.P., Stadey C.J. A mass spectrometric study of glucose, sucrose, and fructose using an inductively coupled plasma and electrospray ionization. *Int. J. Mass Spectrom.* 2005. **243**, № 1. P. 71—84. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2005.01.001>
13. Бандурин Ю.А., Попик Т.Ю., Завілопуло А.М. Взаємодія фотонів з молекулами глюкози і фруктози. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2022. № 1. С. 58—63. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.01.058>
14. Demes S., Zaviropulo A., Remeta E. Ionization of glucose and ribose molecules by electron impact. *Eur. Phys. J. D.* 2023. **77**. 187. <https://doi.org/10.1140/epjd/s10053-023-00766-7>
15. Шпенник О.Б., Завілопуло А.Н., Агафонова А.С., Романова Л.Г. Мас-спектрометричні дослідження молекули глюкози. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2008. № 5. С. 96—101.
16. Spectral Database for Organic Compounds SDBS. URL: <https://sdb.sdb.aist.go.jp/SearchResult.aspx>. (Дата звернення: 02.04.2026).
17. Frolov A., Hoffmann P., Hoffmann R. Fragmentation behavior of glycated peptides derived from D-glucose, D-fructose and D-ribose in tandem mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* 2006. **41**, № 11. P. 1459—1469. <https://doi.org/10.1002/jms.1117>
18. McMurry J.E. Fundamentals of organic chemistry. 7th ed. Belmont: Cengage Learning, 2010. 672 p.
19. Cline G.W., Shulman G.I. Mass and positional isotopomer analysis of glucose metabolism in periportal and pericentral hepatocytes. *J. Biol. Chem.* 1995. **270**, № 47. P. 28062—28067.
20. Бандурин Ю.А., Завілопуло А.М., Ремета Є.Ю., Візенко М.П. Масспектроскопічні дослідження глюкози після опромінення нейтронами. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2023. № 5. С. 9—16. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2023.05.009>
21. Завілопуло А.М., Ремета Є.Ю. Іонізація молекул фруктози електронним ударом. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2024. № 4. С. 24—32. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.04.024>
22. Zaviropulo A.N., Shpenik O.B., Mylymko A.N., Shpenik V.Yu. Mass spectrometry of D-ribose molecules. *Int. J. Mass Spectrom.* 2019. **441**. P. 1—7. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2019.03.008>

Надійшла до редакції 13.04.2026

REFERENCES

1. Zaviropulo, A. N., Bulhakova, A. I., Demes, S. S., Remeta, E. Yu. & Vasiliev, A. V. (2021). Ionization and fragmentation of valine molecules in the gas phase by electron impact. *Eur. Phys. J. D*, 75, 287. <https://doi.org/10.1140/epjd/s10053-021-00294-2>
2. Gao, Y., Bu, J., Peng, Z. & Yang, B. (2014). Radical reactions in the gas phase: recent development and application in biomolecules. *J. Spectrosc.*, 570863. <https://doi.org/10.1155/2014/570863>
3. Baccarelli, I., Bald, I., Gianturco, F. A., Illenberger, E. & Kopyra, J. (2011). Electron-induced damage of DNA and its components: Experiments and theoretical models. *Phys. Rep.*, 508, pp. 1-44. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2011.06.004>
4. Sanche, L. (2005). Low energy electron-driven damage in biomolecules. *Eur. Phys. J. D.*, 35, pp. 367-390. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2005-00206-6>
5. Winstead, C. & McKoy, V. (2012). Low-energy electron collisions with biomolecules. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 388, 012017. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/388/1/012017>
6. Ghosh, D., Golan, A., Takahashi, L. K., Krylov, A. I. & Ahmed, M. (2012). A VUV photoionization and ab initio determination of the ionization energy of a gas-phase sugar (deoxyribose). *J. Phys. Chem. Lett.*, 3, No. 1, pp. 97-101. <https://doi.org/10.1021/jz201446r>
7. Vall-Ilosera, G., Huels, M. A., Coreno, M., Kivimäki, A., Jakubowska, K., Stankiewicz, M. & Rachlew, E. (2008). Photofragmentation of 2-deoxy-D-ribose molecules in the gas phase. *ChemPhysChem*, 9, No. 7, pp. 1020-1029. <https://doi.org/10.1002/cphc.200700635>

8. Keller, A., Kopyra, J., Gothelf, K. V. & Bald, I. (2013). Electron-induced damage of biotin studied in the gas phase and in the condensed phase at a single-molecule level. *New J. Phys.*, 15, 083045. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/15/8/083045>
9. Baccarelli, I., Gianturco, F.A., Scifoni, E., Solov'yov, A. V., Surdutovich, E. (2010). Molecular level assessments of radiation biodamage. *Eur. Phys. J. D*, 60, pp. 1-10. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2010-00216-3>
10. Ptasińska, S., Denifl, S., Scheier, P. & Märk, T. D. (2004). Inelastic electron interaction (attachment/ionization) with deoxyribose. *J. Chem. Phys.*, 120, No. 18, pp. 8505-8511. <https://doi.org/10.1063/1.1690231>
11. Kim, Y.-K. & Rudd, M. E. (1994). Binary-encounter-dipole model for electron-impact ionization. *Phys. Rev. A*, 50, No. 5, pp. 3954-3967. <https://doi.org/10.1103/physreva.50.3954>
12. Taylor, V. F., March, R. E., Longerich, H. P. & Stadey, C. J. (2005). A mass spectrometric study of glucose, sucrose, and fructose using an inductively coupled plasma and electrospray ionization. *Int. J. Mass Spectrom.*, 243, No. 1, pp. 71-84. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2005.01.001>
13. Bandurin, Yu. A., Popik, T. Yu. & Zавілопуло, A. M. (2022). Interaction of photons with glucose and fructose molecules. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 1, pp. 58-63 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.01.058>
14. Demes, S., Zавілопуло, A. & Remeta, E. (2023). Ionization of glucose and ribose molecules by electron impact. *Eur. Phys. J. D*, 77, 187. <https://doi.org/10.1140/epjd/s10053-023-00766-7>
15. Shpenik, O. B., Zавілопуло, A. N., Agafonova, A. S. & Romanova, L. G. (2008). Mass spectrometry dosage of glucose molecules. *Dopov. Nac. acad. nauk Ukr.*, No. 5, pp. 96-101 (in Ukrainian).
16. Spectral Database for Organic Compounds SDBS. Retrieved from <https://sdb.sdb.aist.go.jp/SearchResult.aspx>
17. Frolov, A., Hoffmann, P. & Hoffmann, R. (2006). Fragmentation behavior of glycosylated peptides derived from D-glucose, D-fructose and D-ribose in tandem mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.*, 41, No. 11, pp. 1459-1469. <https://doi.org/10.1002/jms.1117>
18. McMurry, J. E. (2010). *Fundamentals of organic chemistry*. 7th ed. Belmont: Cengage Learning.
19. Cline, G. W. & Shulman, G. I. (1995). Mass and positional isotopomer analysis of glucose metabolism in perportal and pericentral hepatocytes. *J. Biol. Chem.*, 270, No. 47, pp. 28062-28067.
20. Bandurin, Yu. A., Zавілопуло, A. M., Remeta, E. Yu. & Vizenko, M. P. (2023). Mass spectroscopic studies of glucose after neutron irradiation. *Reports of the Dopov. Nac. acad. nauk Ukr.*, No. 5, pp. 9-16 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2023.05.009>
21. Zавілопуло A. M. & Remeta E. Yu. (2024). Ionization of fructose molecules by electron impact. *Dopov. Nac. acad. nauk Ukr.*, No. 4, pp. 24-32 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.04.024>
22. Zавілопуло, A. N., Shpenik, O. B., Mylymko, A. N. & Shpenik, V. Yu. (2019). Mass spectrometry of D-ribose molecules. *Int. J. Mass Spectrom.*, 441, pp. 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2019.03.008>

Received 13.04.2026

A.M. Zавілопуло, <https://orcid.org/0000-0001-8334-2804>

A.I. Antal, <https://orcid.org/0009-0004-8538-883X>

E.Yu. Remeta, <https://orcid.org/0000-0001-9799-7895>

Institute of Electron Physics of the NAS of Ukraine, Uzhhorod, Ukraine

E-mail: gzavil@gmail.com

FRAGMENTATION OF SUCROSE MOLECULES UPON INTERACTION WITH ELECTRONS

The processes of sucrose molecule fragmentation during pair collisions with electrons were studied by mass spectrometry method. The mass spectrum of singly charged ions at an electron energy of 70 eV and a sucrose vapor temperature of 360 K consists of 12 groups of lines. For the first time, the threshold values — the ionization potential and the appearance energy of fragment ions — were experimentally measured during the interaction of electrons with sucrose molecules. The main pathways of sucrose molecule fragmentation leading to the formation of monovalent ions were experimentally studied and analyzed. The energies of formation of fragment ions upon dissociation of the excited parent ion of a sucrose molecule were estimated, and their dependence on the masses of fragment ions was analyzed. All data obtained for the sucrose molecule are compared with similar data for the related molecules fructose and glucose.

Keywords: monosaccharide, disaccharide, sucrose, fragmentation, mass spectrum, electron impact, appearance energies, fragment ion.