

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2023.05.009>

УДК 539.188; 537.186

Ю.А. Бандурин, <https://orcid.org/0000-0002-8047-1034>

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

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

М.П. Візенко

Інститут електронної фізики НАН України, Ужгород

E-mail: bandurin_unc@ukr.net

Масспектроскопічні дослідження глюкози після опромінення нейтронами

Масспектрометричним методом досліджено процеси фрагментації молекул глюкози після опромінення нейтронами її порошкоподібного зразка на мікротроні М-30. Вперше виявлено істотні зміни виходу іонів-фрагментів після опромінювання. Показано, що взаємодія з нейтронами спричиняє розрив у першу чергу важливих вуглецевих зв'язків. Це зумовлює зростання інтенсивності виходу низки фрагментів, найбільш значніших для $m/z=18, 31, 43$ у порівнянні з неопроміненими.

Ключові слова: моносахариди, глюкоза, масспектр, іонізація, електронний удар, нейтрон, енергія зв'язку.

Всебічне вивчення процесів взаємодії нейтронів з молекулами моносахаридів важливе для біології та медицини [1, 2]. Відомо, що моносахариди — це підклас простих вуглеводів, що містять атоми лише трьох хімічних елементів Н, С, О, які на 98 % формують організм людини. В області порогових енергій зіткнень цих молекул з електронами проявляються особливості впливу їх атомної та молекулярної структури на перебіг елементарних процесів. Такі дослідження доповнюють загальну картину процесів іонізації і збудження складних органічних молекул різними частинками та є особливо важливими для розуміння механізмів процесів, що відбуваються при радіаційному пошкодженні біологічних систем, а також механізмів руйнації живої клітини під впливом радіації [3]. Використання масспектрометричного методу для вивчення процесів повної та дисоціативної іонізації молекул електронним ударом дозволяє в однакових експериментальних умовах отримати масспектри та оцінити відносний внесок кожного фрагмента дисоціа-

Цит у в а н н я: 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>

© Видавець ВД «Академперіодика» НАН України, 2023. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

ції [4]. Найімовірнішим каналом фрагментації складних молекул моносахаридів (М) при електронному ударі є простий розрив зв'язків вуглеводневого скелету, а також дегідратація іонів-фрагментів. Наявність гідроксильної групи зумовлює дисоціативний розпад цих молекул при іонізації електронним ударом та, як наслідок, відсутність в маспектрі материнського молекулярного піку M^+ .

Молекула глюкози $C_6H_{12}O_6$ ($m/z=180$) існує у двох стереоізомерних формах α -D- і β -D-, що відрізняються просторовим положенням глікозидної гідроксильної групи $-CH_2OH$ [5]. Вона відіграє важливу роль у життєдіяльності організму, тому вивчення її властивостей є актуальним. Глюкоза належить до класу альдогексоз, тобто є полігідроксіальдегідом, який містить шість атомів вуглецю, альдегідну групу $-CONH$ і п'ять гідроксильних груп OH . Чотири атоми вуглецю в її структурі є хіральними, тому існують 16 стереоізомерних альдогексоз (рис. 1, а). При взаємодії молекули глюкози з електронами можливе встановлення певної ієрархії її фрагментації, оскільки найменш стійкими до розриву є зв'язки $C-O$, тому першим етапом може бути втрата гідроксильної групи. Внаслідок цього формуються гідроксид-іони $O-H$ та нейтральні молекули води, а це призводить до утворення подвійних зв'язків $C=C$, енергія розриву яких є вищою за суму двох зав'язків $C-C$. Інший етап деструкції, пов'язаний із розривом зв'язків $C-C$, може призводити до загальної зміни структурного каркасу молекули глюкози.

У даній роботі представлено результати експериментального дослідження методом маспектрометрії впливу нейтронів на структурну будову молекули глюкози після опромінювання нейтронами на мікротроні М-30.

Відомо [6], що проникаюча здатність іонізуючого випромінювання від нейтронів у порівнянні з іншими частинками (альфа, протон, бета) досить велика. При взаємодії нейтронів з речовиною відбуваються зіткнення з атомними ядрами. Найбільш ефективно проходять пружні зіткнення, під час яких частина кінетичної енергії нейтронів втрачається на віддачу ядра. Максимальна втрата цієї енергії відбувається при зіткненнях з ядрами легких елементів, у нашому випадку з воднем, вуглецем та киснем, як складовими молекули глюкози (див. рис. 1). Нейтрони вибивають атоми цих елементів з молекули, що призводить до порушення її структури. Такі зіткнення також можуть зумовлювати збудження та іонізацію електронних оболонок атомів цих елементів як наслідок раптового струсу. Всі ці процеси можуть бути причиною фрагментації молекул глюкози. Не можна виключити того, що якщо нейтрон віддає велику частку своєї енергії при зіткненні, наприклад з ядром атома водню, то він може утворити компаунд-ядро з іншими ядрами. Розпад такого ядра також має вплинути на процес фрагментації молекул. Таким чином, якщо неопромінена глюкоза є мономолекулярною сполукою, то опромінена складається з молекул глюкози та різноманітних її фрагментів, що утворилися при взаємодії пучка нейтронів як з самою молекулою, так і з цими фрагментами. Взаємодія опромінених та неопромінених зразків з електронами призводить до відмінностей у маспектрах.

Експеримент. Опромінювання порошку глюкози нейтронами здійснено на мікротроні М-30 Інституту електронної фізики НАН України. Умови експерименту такі: параметри електронного пучка — енергія 12,5 МеВ, струм 2 мкА, час опромінення 30 хв. Потік фотонейтронів створювали за допомогою спеціальної збірки, розташованої на виході із М-30. Вона складалась із танталової пластини (товщина 1 мм) та пластини із свинцю (товщина 1 см), безпосередньо за якою знаходилися зразки для опромінюван-

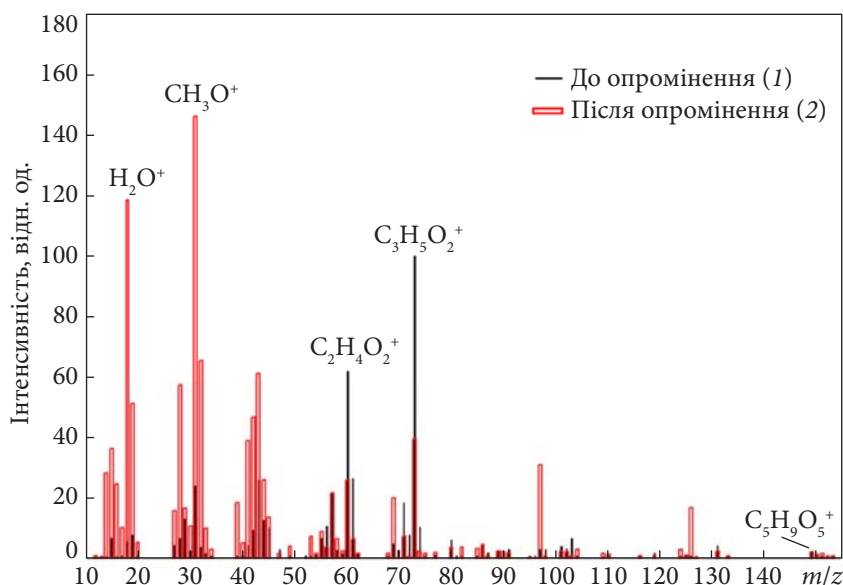


Рис. 2. Масспектри молекули глюкози до (1) та після (2) опромінення нейтронами. Енергія електронів — 70 еВ, температура джерела молекул — 450 К

релом ефузивного типу, концентрація молекул в зоні взаємодії з електронним пучком була в діапазоні $5 \cdot 10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Методика експерименту [10] полягала в отриманні масспектрів глюкози при різних температурах джерела молекул (390—460К) та енергіях іонізуючих електронів. Експеримент проводився в два етапи: на першому етапі ретельно, багатократно вимірювали масспектри при енергіях іонізуючих електронів 10, 20, 30, 40, 50 і 70 еВ, а на другому — для обраних фрагментних іонів вимірювали відносні перерізи дисоціативної іонізації. Реєстрацію та обробку даних виконували в автоматичному режимі за допомогою спеціального програмного забезпечення.

Масспектрометрія відноситься до важливих фізико-хімічних методів аналізу речовини, дозволяє зробити висновки про молекулярну масу сполуки, її склад і структуру. Такі дані отримують шляхом аналізу масспектрів речовини, що утворюються при взаємодії молекул із електронами енергією 5—70 еВ. Природньо, що така енергія вища за енергію зв'язку атомів в молекулі, тому відбуваються одночасно іонізація і фрагментація (дисоціація), причому процес однократної іонізації є домінуючим перед багатократним.

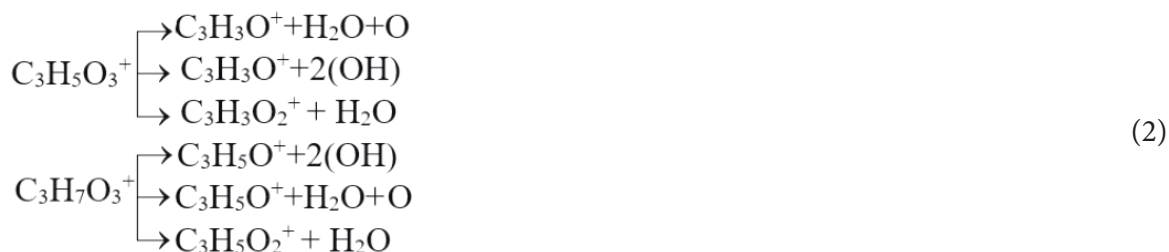
Обговорення результатів. Для інтерпретації отриманих результатів враховували ланцюгову структуру молекули глюкози (див. рис. 1), а також відмінності у міцності її хімічних зв'язків. Дисоціативна іонізація молекул глюкози при зіткненнях з електронами здійснюється шляхом фрагментації глюкопіранозного кільця (у більшості випадків після втрати молекулою глюкози однієї або двох молекул води).

На рис. 2 показані масспектри молекули глюкози до і після опромінення нейтронами (див. табл.). Висоти піків цих масспектрів відрізняються між собою – опромінення переважно призводить до більших значень піків (інтенсивностей), наприклад для мас до 60 Да. Але є піки фрагментів, де опромінення зменшує їх значення. Наприклад, серед таких піків з $m/z=47, 52, 56, 60, 61, 70-74, 80, 98, 101-103, 131$ піки для $m/z=60, 61, 71, 73$ неопроміненої глюкози більш інтенсивніші за опромінені. Також спостерігаються малоінтенсивні фрагменти та з рівними інтенсивностями до й після опромінення — механізм їх виникнення не залежить від опромінення.

Як бачимо з рис. 2, загальною характеристикою маспектрів є домінування симетричного каналу поділу молекули та наявність п'яти серій піків іонів-фрагментів в околі значень $m/z=15—20$; 30 ; 45 ; $50—60$ та 73 із різною глибиною фрагментації. Найбільш інтенсивні (головні) піки в цих серіях відповідають іонам CHO^+ , CH_3O^+ , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^+$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2^+$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^+$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$, а інші піки (бічні) відрізняються на ± 1 Да, тобто вони утворюються як наслідок міграції атома водню. Положення та кількість піків іонів-фрагментів після опромінення нейтронами не змінюються, проте їх інтенсивності істотно перерозподіляються, особливо вони збільшуються в діапазоні мас $m/z=15—45$ Да (див. рис. 2). У разі симетричного поділу ймовірною є наступна схема поділу:



подальша фрагментація іонів можлива за такими схемами:



Порівняння інтенсивностей виходу іонів-фрагментів до та після опромінення нейтронами

Формула фрагмента	m/z , Да	SDBS*	Результати	
			до опромінення	після опромінення
CH_3^+	15	6,8	6,8	21,1
H_2O^+	18	5,8	6,8	21,1
CH_3O^+	31	24,2	23,7	146,6
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$	43	25,9	26,9	61,6
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^+$	60	62,2	63,2	26,1
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2^+$	61	26,3	27,2	7,1
$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$	73	100	100	39,5
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2^+$	86	4,2	3,1	4,8
$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^+$	89	2,4	2,7	2,9
$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3^+$	91	3,2	3,7	2,4
C_4HO_3^+	97	3,1	2,8	2,7
$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3^+$	103	6,8	7,1	1,7
$\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_4^+$	126	4,5	4,1	17,2
$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_5^+$	149	2,2	2,1	2,2

* Spectral Database for Organic Compounds SDBS (<https://sdb.sdb.aist.go.jp>)

Масспектр до опромінення (див. 1 на рис. 2 та табл.). Аналіз цього масспектра дозволяє запропонувати (див. рис. 1) схеми фрагментації молекули глюкози, внаслідок якої утворюються фрагменти з $m/z=71, 73, 89$ і 91 .

Розрив зв'язку C3—C4 вуглеводневого скелета призводить до утворення комплементарних іонів $C_3H_7O_3^+$ ($m/z=91$) і $C_3H_5O_3^+$ ($m/z=89$) з невеликою інтенсивністю, але вони мають надлишкову енергію, якої достатньо для відщеплення молекули води, в результаті симетричного поділу (1) утворюються іони $C_3H_3O_2^+$ та $C_3H_5O_2^+$ (див. процеси (2)). Далі, фрагмент $C_2H_3O^+$ ($m/z=43$) може виникати у результаті розриву зв'язку C4—C5 або при відщепленні H_2O від іона $C_2H_5O_2^+$ ($m/z=61$). Це підтверджується тим, що сумарна відносна інтенсивність виходу іонів з $m/z=61$ та 43 в межах похибки експерименту збігається з сумарною інтенсивністю піків іонів з $m/z=71, 73, 89$ і 91 .

Якщо ймовірні канали дисоціації молекули глюкози представити у вигляді Фішерівських проєкцій, то на першому етапі (I) в обох випадках (рис. 1, б, в) проходить дегідратація молекули, причому втрата молекули води у випадку (рис. 1, б) проходить від атомів C2 і C3, а у випадку (рис. 1, в) — від атомів C5 і C6 (див. рис. 1, а). На другому етапі (II) відбувається розрив вуглецевого каркасу між C3 і C4 у результаті розпаду вихідної молекули після електронного удару. Інтенсивність піку фрагмента-іона з $m/z=73$ у масспектрі глюкози є максимальною, що свідчить про перевагу другого каналу фрагментації.

Таким чином, в умовах електронного удару в першу чергу розриваються зв'язки C4—C5 і C3—C4 молекулярного іона глюкози, внаслідок чого утворюються фрагменти з найбільш інтенсивними піками в масспектрі.

Масспектр після опромінення (див. 2 на рис. 2 та таблиці). Загальною рисою цього масспектра є суттєвий перерозподіл інтенсивності (див. таблицю) особливо в діапазоні $m/z=12—50$ Да. Так, пік іона CH_3O^+ ($m/z=31$) у порівнянні з неопроміненим виріс майже у 8 разів.

Як вже було зазначено, опромінений зразок містить як незруйновані молекули глюкози так і різні її фрагменти. Ці фрагменти утворилися внаслідок вибивання нейтронами з молекул атомів водню, вуглецю та кисню та подальшою її дисоціацією. Атоми вуглецю утворюють каркас молекули, тому їх видалення призводить до найбільших руйнувань. Так, нейтрони можуть спричинити ефективний розрив зв'язків C2—C3, C3—C4, C5—C6, що сприятиме зростанню інтенсивності виходу фрагментів $m/z=18, 31, 43$ (див. рис. 2).

Впевнено можна стверджувати, що більша інтенсивність піків в опроміненому зразку це наслідок іонізації електронним ударом утворених опроміненням фрагментів. Також можливо, що величини порогових енергій появи таких фрагментів і поведінка повних перерізів іонізації будуть відрізнятися від неопроміненого випадку. Невелика кількість піків опроміненого зразка, інтенсивність яких менша за неопромінений, це, мабуть, наслідок малої кількості материнських молекул, що залишилися після опромінення. Піки з рівними, хоча досить малими інтенсивностями цих зразків є свідченням однакової дії нейтронно-електронної та електронної дисоціації, тобто нейтрон не розриває зв'язків, необхідних для появи таких фрагментів.

Висновки. У діапазоні масових чисел 10—155 Да масспектрометричним методом у пучках, що перетинаються, досліджено процеси фрагментації молекул глюкози до та після опромінення нейтронами на мікротроні М-30. Виявлено значні зміни у відносних інтенсивностях іонів-фрагментів після опромінювання досліджуваних молекул нейтронами.

Показано, що взаємодія з нейтронами спричиняє розрив зв'язків C2—C3, C3—C4, C5—C6. Наслідком таких структурних змін є зростання інтенсивності виходу фрагментів $m/z=18$, 31, 43 у порівнянні з неопроміненими.

Автори вдячні інженерній групі мікротрона М-30 ІЕФ НАН України за проведення радіаційних досліджень, окрема подяка Н.І. Сватюк та В.Т. Маслюку за надання опромінених нейтронами зразків глюкози.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Radiation oncology physics: a handbook for teachers and students. Podgorsak E.B. (Ed.). Int. Atomic Energy Agency, 2005. 696 p.
2. Podgorsak E.B. Radiation Physics for Medical Physicists. 2016. 955 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-25382-4>
3. Inokuti M. Atomic and molecular data needed for radiotherapy and radiation research TECDOC-799. Vienna: IAEA Press, 1995.
4. Zaviropulo A.N., Shpenik O.B., Mylymko A.N., Shpenik V.Yu. Mass spectrometry of D-ribose molecules. *Int. J. Mass Spectr.* 2019. **441**. P. 1—7. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2019.03.008>
5. McMurry J.E. Fundamentals of Organic Chemistry. 7th ed. Belmont, 2010. 677 p.
6. Attix F.H. Introduction to radiological physics and radiation dosimetry. Wiley, 2008. 607 с.
7. Стець М.В., Сікора Д.І., Гошовський М.В., Пітченко Г.Ф. Просторові розподіли потоків нейтронів із конверторів “гамма-квант-фотонейтрон”. *Наук. вісн. Ужгородського ун-ту. Сер. Фізика*. 2009. Вип. 25. С. 100—106.
8. Sari A. Characterization of photoneutron fluxes emitted by electron accelerators in the 4–20 MeV range using Monte Carlo codes: A critical review. *Appl. Radiation and Isotopes*. 2023. **191**. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2022.110506>
9. Shpenik O.B., Maslyuk V.T., Zaviropulo A.N., Erdevdi N.M., Bulhakova A.I. and Megela I.G. Electron impact excitation of glutamine molecules irradiated with an M-30 microtron with an energy of 11.5 MeV. *J. Phys. B: Atomic Molecular Optical Phys.* 2021. **54**, 145201. <https://doi.org/10.1088/1361-6455/ac1360>
10. 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.

Надійшло до редакції 22.02.2023

REFERENCES

1. Radiation oncology physics: a handbook for teachers and students. Podgorsak, E. B. (Ed.). (2005). Int. Atomic Energy Agency.
2. Podgorsak, E. B. (2016). Radiation Physics for Medical Physicists. 955 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-25382-4>
3. Inokuti, M. (1995). Atomic and Molecular Data Needed for Radiotherapy and Radiation Research TECDOC-799. Vienna: IAEA Press.
4. Zaviropulo, A. N., Shpenik, O. B., Mylymko, A. N. & Shpenik, V. Yu. (2019). Mass spectrometry of D-ribose molecules. *Int. J. Mass Spectr.*, 441, pp. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2019.03.008>
5. McMurry, J. E. (2010). Fundamentals of Organic Chemistry, 7th ed. Belmont.
6. Attix, F. H. (2008). Introduction to radiological physics and radiation dosimetry. Wiley.
7. Stets, M. V., Sikora, D. I., Hoshovsky, M. V. & Pitchenko, G.F. (2009). Spatial distributions of neutron fluxes from the “gamma-quantum-photoneutron” converters. *Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics*. Iss. 25, pp. 100-106 (in Ukrainian).

8. Sari, A. (2023). Characterization of photoneutron fluxes emitted by electron accelerators in the 4–20 MeV range using Monte Carlo codes: A critical review. *Appl. Radiation and Isotopes*, 191. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2022.110506>
9. Shpenik, O. B., Maslyuk, V. T., Zavilopulo, A. N., Erdevdi, N. M., Bulhakova, A. I. & Megela, I. G. (2021). Electron impact excitation of glutamine molecules irradiated with an M-30 microtron with an energy of 11.5 MeV. *J. Phys. B: Atomic Molecular Optical Phys.*, 54, 145201. <https://doi.org/10.1088/1361-6455/ac1360>
10. Shpenik, O. B., Zavilopulo, 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).

Received 22.02.2023

Yu.A. Bandurin, <https://orcid.org/0000-0002-8047-1034>

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

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

M.P. Vizenko

Institute of Electron Physics of the NAS of Ukraine, Uzhhorod

E-mail: bandurin_unc@ukr.net

MASS SPECTROSCOPIC STUDIES OF GLUCOSE AFTER NEUTRON IRRADIATION

The processes of glucose molecule fragmentation after neutron irradiation of its powdered sample using the M-30 microtron were investigated through mass spectrometry. For the first time, significant changes in the yield of fragment ions following irradiation were observed. It is shown that neutron interaction results in the breaking of crucial carbon bonds, leading to an increased intensity output of several fragments, particularly significant for $m/z = 18, 31, 43$, when compared to non-irradiated ones.

Keywords: *monosaccharides, glucose, mass spectrum, ionization, electron impact, neutron, binding energy.*