

УДК 547.854, 537.53

Шафраньош М. І., к.ф.-м.н., доц.
Кіш Д.Б., студ.

Процеси утворення позитивних іонів при взаємодії електронів з молекулами тиміну

Ужгородський національний університет,
88000, м. Ужгород, пл. Народна, 3
e-mail: kishdaniella@gmail.com
miroshafr@gmail.com

M. I. Shafranyosh, PhD
Kish D.B., stud.

Processes of formation of positive ions at the electron – thymine molecule interactions

Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod,
Narodna Square, 3
e-mail: kishdaniella@gmail.com
miroshafr@gmail.com

За допомогою квантово- механічного методу АМІ, що входить у пакетпрограму HyperChem 8.0.7., досліджено процеси утворення позитивних іонів які утворюються при взаємодіях молекул тиміну з повільними електронами. Запропонована модель фрагментації молекул тиміну під дією електронів. Виявлено шість найбільш ймовірних розривів зв'язків в циклічній структурі молекулярного іона тиміну. Отримані результати добре узгоджуються з даними експериментальних досліджень.

Ключові слова: тимін, позитивний іон, електрон, схема фрагментації.

The work is aimed to solve the key problems of modern biophysics related to the study of fundamental mechanisms of interaction of ionizing radiation on living cells and stability of biological systems to its influence. The obtained data and their generalizations create a basis for understanding the interaction mechanisms and stability of biological systems to its influence. Investigation is aimed on the obtaining the new priority data about the characteristics of the life important biological molecules, establishing the mechanisms and features of dissociative capture, excitation and ionization under the slow electrons; the study of the influence of intermolecular interactions on these processes and solution of some applications concerning the definition of physical stability of biomolecules in different states of aggregation. The AMI method that was used in research is a semi-empirical method for the quantum calculation of molecular electronic structure in computational chemistry. It is based on the neglect of differential diatomic overlap integral approximation and investigates the processes of formation of positive ions, which are formed during the interaction of thymine molecules with slow electrons. Fragmentation model of thymine molecules under electron impact is proposed. Six most likely bond breaks in the cyclic structure of thymine molecular ion are identified. The obtained results are in good agreement with experimental data.

Key Words: thymine, positive ion, electron, fragmentation.

Статтю представив д.ф.-м.н. Козаченко Ю.В.

Вступ

Фізичний вплив вторинних електронів, які виникають у значній кількості в результаті дії первинного високоенергетичного випромінювання на речовину [1], ініціює процеси дисоціативного захоплення, збудження та іонізації молекул азотистих основ нуклеїнових кислот (аденін, тимін, гуанін, урацил та цитозин), які, у свою чергу, запускають ланцюг

деструктивних змін у генетичних макромолекулах ДНК і РНК. Природний енергетичний стан цих молекул основ забезпечує стабільність зв'язків у комплементарних парах макромолекул, синтез білків і регуляторні процеси на молекулярному і клітинному рівнях, а також функціонування нуклеїнових кислот як генетичних носіїв. Зміни (мутації), які виникають внаслідок опромінення молекули ДНК, а також їх наслідки, є процесом

непередбачуваним і результати такої взаємодії проявляються лише через деякий час (наступні покоління).

Раніше [2-4] було досліджено процеси утворення негативних і позитивних іонів молекул піримідинових азотистих основ нуклеїнових кислот: цитозину, тиміну та урацилу електронним ударом. У даній роботі приведені результати моделювання процесів утворення позитивних молекулярних іонів тиміну за допомогою квантово-хімічних програм.

Моделювання процесу утворення позитивних іонів тиміну

На початковому етапі даної роботи було вивчено та ідентифіковано мас-спектр молекул тиміну.

Видно, що найбільш інтенсивна лінія з $[m/z = 126]$ належить молекулярному іону тиміну, інші заряджені фрагменти характеризуються менш інтенсивними лініями.

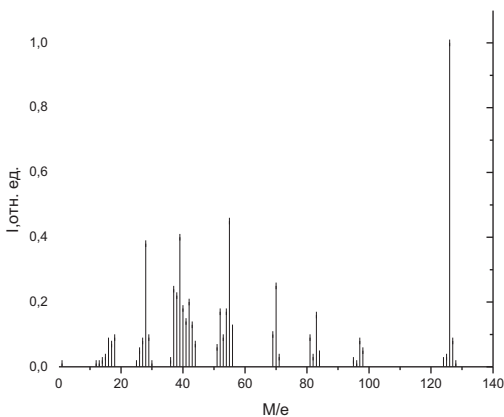


Рис.1. Масс-спектр тиміну при енергії 95 eV.

Моделювання процесів утворення позитивно заряджених фрагментів, які представлені в мас-спектрі тиміну було представлено за допомогою квантово-механічного методу AM1. Цей метод входить в пакет програм HyperChem 8.0.7. Пакет містить високотехнологічні сервісні програми, які забезпечують можливість квантово-хімічного розрахунку параметрів хімічних частинок речовини методами неемпіричної і напівемпіричної квантової хімії. Метод AM1 є поліпшенням методу MNDO [5] – одного із найбільш точних методів. Використовується для органічних молекул, що містять елементи з головних підгруп 1-ої і 2-ої груп періодичної

системи. Цей метод дозволяє одержувати більш якісні результати у порівнянні з методом MNDO, а також коректні результати для великих органічних молекул при розрахунках електронних характеристик системи і ентальпії утворення. Метод AM1 – метод самоузгодженого поля для молекул, які містять як азот, так і кисень. Розраховує електронну структуру, оптимізує геометрію, розраховує повну енергію і теплоту утворення. Метод самоузгодженого поля – багатоконфігураційний підхід, спрямований на подолання відомих труднощів у розрахунках молекул з високою симетрією. Нижче будуть приведені результати наших теоретичних розрахунків розподілу густин електричних зарядів і визначені довжини зв'язків у молекулі та позитивному молекулярному іоні тиміну (див. Рис.2; Рис.3). Розрахунках були використані використовуючи метод AM1 в режимі оптимізації всіх структурних параметрів з нормою градієнта $< 0,01$.

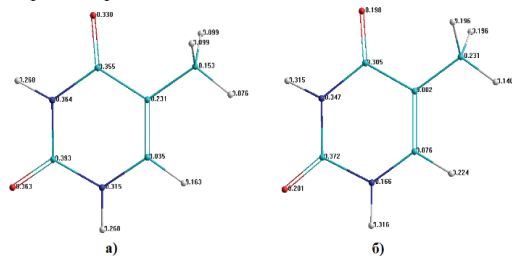


Рис. 2. Розподіл зарядів в нейтральній молекулі та позитивному молекулярному іоні тиміну (а – нейтральна молекула, б – позитивний молекулярний іон).

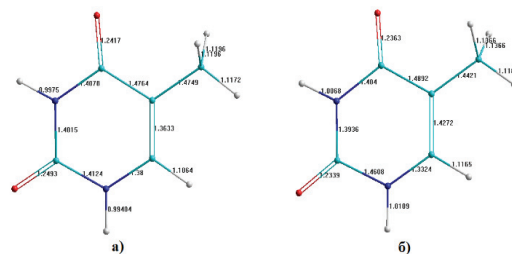


Рис. 3. Розподіл довжин зв'язків в нейтральній молекулі та позитивному молекулярному іоні тиміну. Довжини зв'язків показані в ангстремах (А) (а – нейтральна молекула, б – позитивний молекулярний іон).

Розглянемо найбільш ймовірні варіанти фрагментації. Очевидно, що ймовірність утворення того чи іншого позитивно зарядженого фрагменту тиміну буде пропорційній відношенню

інтенсивності ліній в мас-спектрі тиміну. При цьому будемо вважати, що сумарна інтенсивність всіх ліній мас-спектру становить одиницю.

Для фрагментації молекулярного іону необхідним є одночасний розрив принаймні двох зв'язків в кільцевій структурі молекулярного іона тиміну (див. Рис.3). Основна ідея моделі утворення зарядженого фрагменту полягає у

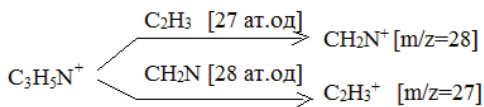
тому, що розрив зв'язків найбільш ймовірно відбувається у тих місцях, де сума довжин зв'язків є найбільшою (сила взаємодії найменша). В таблиці 1 приведений перелік сумарних довжин двох зв'язків в молекулярному іоні тиміну.

Таблиця 1

Фрагментація та розриви зв'язків у молекулі тиміну при взаємодії з електроном.

Номер розриву	Зв'язок	Сума зв'язків	Позитивно заряджений фрагмент	Нейтральний фрагмент
1	N1 – C2 C4 – C5	2.9499	$C_3H_5N^+$	C_2HNO_2
2	N3 – C4 C4 – C5	2.8931	CO^+	$C_4H_6N_2O$
3	C5 – C6 N1 – C2	2.8878	CH_2N^+	$C_4H_4NO_2$
4	C5 – C6 N3 – C4	2.831	$C_3H_3O^+$	$C_2H_3N_2O$
5	N1 – C2 N3 – C4	2.8644	$CHNO^+$	C_4H_5NO
6	C4 – C5 C5 – C6	2.9165	$C_2H_3^+$	$C_3H_3N_2O_2$

Як видно із табл.1 найбільша сумарна довжина зв'язків спостерігається по лінії розриву – 1. У цьому випадку молекулярний іон втрачає нейтральний фрагмент C_2HNO_2 утворюючи заряджений фрагмент $C_3H_5N^+$ [$m/z = 55$]. Цьому фрагменту відповідає друга по інтенсивності лінія у мас-спектрі тиміну (див.Рис.1). В подальшому $C_3H_5N^+$ маючи надлишок внутрішньої енергії розпадається, втрачаючи при цьому нейтральні фрагменти C_2H_3 та CH_2N по схемі:



Лінія з [$m/z=28$] є четвертою за інтенсивністю у мас-спектрі тиміну.

При розриві зв'язків N3 – C4; C4 – C5 молекулярний іон втрачає нейтральний фрагмент $C_4H_6N_2O$ і продукує заряджений фрагмент CO^+ [$m/z=28$], якому відповідає інтенсивна лінія в мас-спектрі.

Розрив зв'язків C5 – C6; N3 – C4 супроводжується втратою нейтрального фрагмента $C_2H_3N_2O$ у молекулярному іоні із

утворенням зарядженого фрагменту $C_3H_3O^+$. Інтенсивна лінія з [$m/z=55$] відповідає сумі чотирьох заряджених фрагментів: $C_2H_3N_2^+$; $C_3H_3O^+$; $C_3H_5N^+$ та C_2HNO^+ . Утворення якого із

цих фрагментів є найбільш ймовірним? Відповідь на це запитання дає аналіз довжин зв'язків у молекулярному іоні. А саме – розрив зв'язків C4 – C5; C5 – C6 приводять до утворення фрагмента $C_3H_3O^+$. Отже, найбільш ймовірним є утворення саме цього фрагменту.

Розрив N1 – C2; N3 – C4 приводить до втрати молекулярним іоном нейтрального фрагменту і утворення зарядженого фрагменту $CHNO^+$ [$m/z=43$]. Відповідна лінія спостерігається у мас-спектрі.

Сума довжин зв'язків C4 – C5; C5 – C6 є другою за величиною в табл.1. При цьому молекулярний іон втрачає нейтральний фрагмент $C_3H_3N_2O_2$ і продукує заряджений фрагмент $C_2H_3^+$

[$m/z=27$]. Дивним є той факт, що відповідна цьому фрагменту лінія в мас-спектрі є незначної інтенсивності. Логічне пояснення такої невідповідності (велика сума зв'язків – слабка лінія) полягає в наступному: розриви №1 та №6 (див.табл.1) в молекулярному іоні є конкурентними. Тому найбільш імовірним буде розрив №1, так як сума довжин відповідних зв'язків є найбільшою.

Висновки

Виконані розрахунки довжин зв'язків та густин зарядів в нейтральній молекулі та молекулярному іоні тиміну методом АМ1, який,

входить в пакет програм HyperChem 8.0.7. Запропонована модель фрагментації молекул тиміну під дією електронів. Виявлено шість найбільш ймовірних розривів зв'язків в циклічній структурі молекулярного іона тиміну. Отримані результати добре узгоджуються з даними експериментальних досліджень. Показано, що модельний опис фрагментації біомолекули дає можливість розділити утворення двох позитивно заряджених фрагментів, які мають однакове відношення m/z .

Список використаних джерел

1. Monte Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water / [V. Cobut, Y. Frongillo, J. Patau та ін.]. // I. physical and physicochemical aspects. Radiat. Phys. Chem. – 1998. – №51. – С. 229–243.
2. Процессы образования положительных и отрицательных ионов молекул тимина, инициируемые медленными электронами / И. И. Шафраньош, М. И. Суховия, М. И. Шафраньош, Л. Л. Шимон. // ЖТФ. – 2008. – Т. 78. – №12 – С. 7–11.
3. Резонансне утворення негативних іонів молекул урацилу / М. І. Шафраньош, М. І. Суховія, Л. Л. Шимон, І. І. Шафраньош. // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія фізика. – 2008. – №23. – С. 85–90.
4. Абсолютное сечение образования отрицательных ионов молекул цитозина электронным ударом / М. И. Шафраньош, М. И. Суховия, Л. Л. Шимон, Л. Л. Шафраньош. // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 78. – №24. – С. 74–77.
5. AM1: A general purpose quantum mechanical molecular model / M. S. Dewar, E. G. Zoebish, E. E. Headly, J. J. Stewart. // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – Т. 107. – №13. – С. 3902–3909.

References

1. COBUT, V. et al (1998) Monte Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water. *I. physical and physicochemical aspects. Radiat. Phys. Chem.* 51. p.229–243.
2. SHAFRANYOSH, I.I., SUKHOVIYA, M.I., SHAFRANYOSH, M.I. & SHIMON, L.L. (2008) Formation of positive and negative ions of thymine molecules under the action of slow electrons. *Technical Physics.* 53(12),p.1536-1540.
3. SHAFRANYOSH, M.I., SUKHOVIYA, M.I., SHIMON, L.L. & SHAFRANYOSH, I.I. (2008) Negative ions resonant formations of uracil molecules. *Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics.* 23.p.85-90.
4. SHAFRANYOSH, M.I., SUKHOVIYA, M.I., SHIMON, L.L. & SHAFRANYOSH, I.I. (2005) Absolute cross sections for the electron-impact formation of cytosine anions. *Technical physics letters.* 31(12).p.1071-1073.
5. DEWAR, M. S., ZOEBISH, E. G., HEADLY, E. E. & STEWART, J. J. (1985) AM1: A general purpose quantum mechanical molecular model. *J. Am. Chem. Soc.* 107(13),p.3902-3909.

Надійшла до редколегії 18.01.19