

УДК 537.563.2; 539.196.6; 621.384.8

PACS 33.15.Ry; 33.15.Ta; 34.50.Gb; 34.80.Gs; 82.30.Lp; 87.15.-v

DOI 10.24144/2415-8038.2020.47.94-102

В.С. Вукстич<sup>1</sup>, Л.Г. Романова<sup>1</sup>, Т.А. Снігурська<sup>2</sup>, О.В. Снігурський<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська, 21, 88017 Ужгород

<sup>2</sup>Ужгородський національний університет, пл. Народна, 3, 88000 Ужгород

e-mail: snegursky.alex@gmail.com

## ДИСОЦІАТИВНА ІОНІЗАЦІЯ МОЛЕКУЛИ ТРЕОНІНУ НИЗЬКОЕНЕРГЕТИЧНИМИ ЕЛЕКТРОНАМИ

Отримані нові дані з фрагментації молекули треоніну ( $C_4H_9NO_3$ ) — утворення іонізованих продуктів під впливом електронів низької енергії. У роботі використано експериментальну техніку мас-спектрометрії. На основі одержаних результатів запропоновано основні механізми утворення фрагментів молекули треоніну. Експериментально виміряно та проаналізовано абсолютні значення енергій появи для основних іонів-фрагментів.

**Ключові слова:** треонін, амінокислота, електрон, іон, мас-спектр, конформер, дисоціація, енергія появи

### Вступ

Знання будови та хімічних властивостей амінокислот необхідні для розуміння їх реакційної здатності і біологічної активності в організмі людини, застосування в клінічній практиці для діагностики і лікування. Амінокислоти, передусім, беруть участь в обміні речовин в живому організмі, у процесах біосинтезу глікогену, гормонів, у передачі нервових імпульсів.

Нещодавній спалах SARS-CoV-2 стимулював дослідження коронавірусів. Частинки коронавірусу містять чотири основні структурні білки, один з яких опосередковує приєднання вірусу до рецепторів клітини людського тіла та сприяє потраплянню вірусу в клітину ураженого організму. У світлі цього руйнування вказаних патогенних білків тим чи іншим способом дасть можливість розробити методики подолання цієї загрози. Крім того, ідея боротьби з таким загрозливим явищем як цитокінний шторм пов'язана з пошуком спеціалізованих білків, які можуть всмоктувати надлишки цитокінів, сприяючи їх клінічному застосуванню для боротьби з подібними вірусами.

Одним з можливих способів знешкодження патогенних білків є їх опромінення іонізуючим випромінюванням. Відомо, що взаємодія високоенергетичного іонізуючого випромінювання з живими організмами має своїм наслідком ряд критичних ефектів на генетичному рівні. Подібні зміни викликаються і вторинними (низькоенергетичними) електронами, здатними викликати фатальні розриви молекулярних зв'язків у поліпептидних ланцюгах білків [1–5]. Саме тому взаємодія електронів широкого енергетичного спектру зі складними молекулами, в тому числі молекулами амінокислот, викликає значний інтерес з точки зору відстеження перетворень у клітинах під дією іонізуючого випромінювання. Це обумовлює необхідність систематичних експериментальних і теоретичних досліджень перебігу реакцій взаємодії випромінювання зі складними молекулярними сполуками, у тому числі, з амінокислотами.

Дані з фрагментації амінокислот низькоенергетичними (умовно, енергією не більше 100 eV) електронами дають важливу інформацію щодо запобігання можливої шкоди для живих організмів через вплив іонізу-

ючого випромінювання на біологічні молекули, дозволяють встановити механізми його дії та відшукати шляхи уникнення такого впливу. Точний механізм процесу фрагментації амінокислот до кінця не вивчений, хоча на даний час наявні деякі дані експериментальних та теоретичних досліджень змін структури амінокислот у процесах їх радіаційно-індукованої фрагментації (див., наприклад, [1–3]). Експерименти з захопленням електронів можуть бути використані для моделювання ефектів, спричинених вторинними електронами, що утворюються при іонізації біологічної клітини випромінюванням. Відомо, що такі електрони з низькою енергією здатні завдати значної шкоди компонентам живої тканини [4, 5].

Треонін ( $C_4H_9NO_3$ ) — частково полярна амінокислота, що належить до класу незамінних амінокислот, життєво необхідних для синтезу білків у живих організмах. Вона містить  $\alpha$ -аміногрупу, карбоксильну групу та бічний ланцюг з гідроксильною групою. Ця амінокислота підтримує належне функціонування систем людського тіла, таких як центральна нервова, серцево-судинна та імунна системи. Треонін бере участь у виробленні еластину, колагену та м'язових тканин, сприяє побудові кісток та емалі зубів, прискорює метаболізм жирів та ріст вилочкової залози, слугуючи тим самим сильним імуностимулятором. Крім того, вказана амінокислота цікава тим, що вона має два хіральні центри і може існувати у вигляді чотирьох можливих стереоізомерів [1].

Процеси взаємодії молекули треоніну з різними типами іонізуючого випромінювання є предметом відносно незначного числа досліджень. Більшість з них присвячені здебільшого вивченню руйнування цієї молекули у згаданих процесах. Наприклад, у [2] вивчалися молекулярні структури та коливальні спектри цієї молекули, а поведінка її конформерів аналізувалася за даними рентгенівських фотоемісійних та фотоабсорбційних спектрів [6]. У роботі [7] методом ІЧ-спектроскопії у поєднанні з розрахунками у рамках теорії функціоналу густини досліджено конформаційну рівновагу нейтрального треоніну. Були виявлені фрагменти,

утворені під дією електронів, хоча шляхи їх появи та ймовірності виходу не аналізувалися. У ряді робіт були також розраховані вертикальні енергії іонізації та експериментально виміряні константи обертання деяких конформерів L-треоніну [8–10]. Відносна кількість певних іонних фрагментів треоніну, а саме  $[P-COOH]^+$ ,  $[P-H_2O]^+$ ,  $[P-H^2O-COOH]^+$ ,  $[P+H]^+$  та  $[H_2O]^+$ , де  $P^+$  — "материнський" іон, аналізувалася у роботі [1].

Дана робота є продовженням циклу досліджень фрагментації молекул амінокислот електронним ударом (див., наприклад, [11–13]). Її метою ставилося заповнити прогалини у даних з фрагментації молекули треоніну та передбачити основні шляхи її дисоціативної іонізації.

## Методика експерименту

Експериментальна установка, що використовувалася у нашому дослідженні, базується на магнітному спектрометрі MI1201 (рис. 1), детальний опис якого можна знайти в наших попередніх роботах (див., наприклад, [14]). Діапазон робочих мас становив  $m/z=1-600$  а.о.м. при високій чутливості ( $10^{-16}$  А) і роздільній здатності ( $\pm 0,25$  а.о.м.). Тут величина  $m/z$  — це відношення маси іона до його заряду. Надалі ми будемо оперувати саме терміном "маса", наводячи її величини у безрозмірному вигляді, як це прийнято у сучасній мас-спектрометрії.

Пучок молекули треоніну густиною порядку  $10^{10}$  мол/см<sup>3</sup> генерувався ефузійним джерелом при робочій температурі не вище  $150^\circ\text{C}$ , що дозволяло запобігти термічній деструкції робочої речовини при її нагріванні. Триелектродна електронна гармата дозволяла формувати електронний пучок струмом 30–50 мкА. Енергія електронів варіювалася у діапазоні 9–20 еВ, що дозволило вимірювати енергетичні залежності перерізів дисоціативної іонізації з виходом різних іонних фрагментів. Шкала енергій електронів калібрувалася відносно порогів іонізації атома Ag та молекули  $N_2$  з точністю не гірше  $\pm 0,2$  еВ. Масовий спектр молекули треоніну реєструвався у повністю автоматичному режимі, керованому від персонального

комп'ютера, при фіксованій енергії електронів. Точність визначення енергій появи найбільш інтенсивних іонних фрагментів також становила  $\pm 0,2$  еВ.

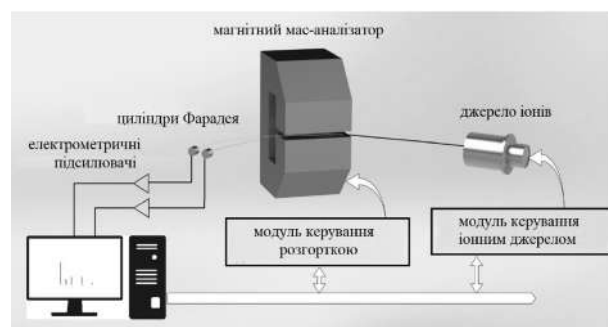


Рис. 1: Загальна схема експериментальної установки.

## Результати досліджень та їх обговорення

На рис. 2 представлено мас-спектр молекули треоніну, виміряний у нашому експерименті при енергії іонізуючих електронів 70 еВ, яка є типовою для мас-спектрометричних досліджень.

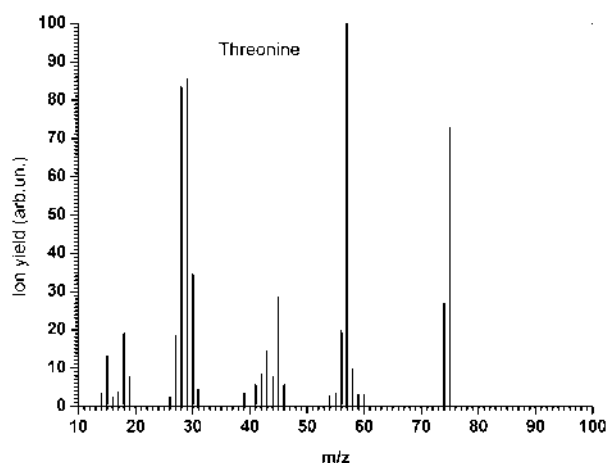


Рис. 2: Мас-спектр молекули треоніну.

У роботі [10] розглядалися 7 конформерів молекули треоніну. Структура найбільш стабільних з них (Thr1 і Thr2) показана на рис. 3. Нами було проаналізовано можливість утворення цвіттеріонної форми іонізованого треоніну на основі результатів, отриманих Саймоном та ін. [15]. Порівняння повної енергії дисоційованої та цвіттеріонної

форм треоніну показало, що Thr2 може переходити до цвіттеріонної форми, що неможливо у випадку Thr1.

Загалом, можна зробити висновок, що іонізація Thr1 призводить до утворення іонів  $C_2H_4O^+$  ( $m/z=44$ ) і  $C_2H_5NO_2^+$  ( $m/z=75$ ).

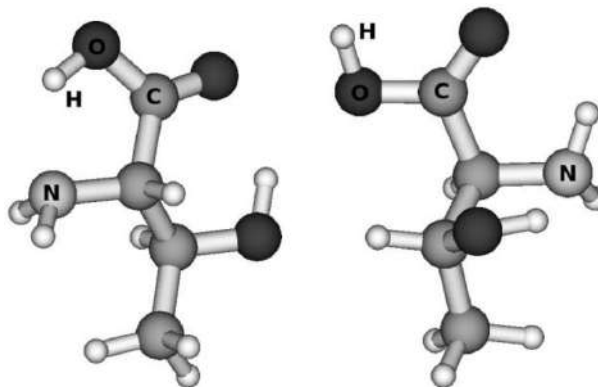


Рис. 3: Вигляд конформерів Thr1 (ліворуч) та Thr2 (праворуч).

У той же час Thr2 може також дисоціювати, що призводить до появи фрагментів  $C_2H_5O$  ( $m/z=45$ ) та  $C_2H_4NO_2$  ( $m/z=74$ ) і утворення цвіттеріонної форми. Саму тому ми проаналізували фрагментацію Thr2, одночасно беручи до уваги можливість утворення вказаної цвіттеріонної форми.

Цікаво, що обидва конформери іонізованого треоніну розпадаються в точці рівноваги, причому фрагментація починається одразу після втрати молекулою електрона. Таким чином, у точці рівноваги іонізований Thr1 дисоціює на фрагменти  $C_2H_4O$  ( $m/z=44$ ) та  $C_2H_5NO_2$  ( $m/z=75$ ), тоді як іонізований Thr2 розпадається на  $C_2H_5O$  ( $m/z=45$ ) та  $C_2H_4NO_2$  ( $m/z=74$ ). Ці піки фрагментів добре видно в нашому експериментальному спектрі мас (див. рис. 2). Відмітимо, що фрагментація та іонізація вихідної молекули відбуваються одночасно. Як уже згадувалось, фрагмент масою  $m/z=74$  може утворитися в результаті розпаду молекули треоніну під час іонізації. Крім того, цим фрагментом може бути іон  $C_3H_8NO^+$ , сформований у результаті втрати молекулою групи  $COOH$ . Механізм його виходу можна умовно представити так:  $C_4H_9NO_3 + e \rightarrow C_3H_8NO^+ + COOH^0 + 2e$ .

Беручи до уваги розподіл конформерів, ми робимо висновок, що фрагментом з масою  $m/z=74$  (якщо реалізується вказаний

процес) може бути саме  $C_3H_8NO^+$ . З іншого боку, якщо атом Н з групи  $COOH$  приєднується до  $C_3H_8NO^+$ , також буде утворений фрагмент масою  $m/z=75$  (рис. 2). Нами було встановлено, що сполука  $C_3H_8NO^+$  з атомом Н пов'язана з  $C_3H_9NO^+$  у точці рівноваги. Це свідчить про вищу термічну та хімічну стабільність іона  $C_3H_9NO^+$  у порівнянні з іоном  $C_3H_8NO^+$  (тобто реакційна здатність катіона при  $m/z=74$  є вищою, ніж реакційна здатність  $C_3H_9NO^+$ ).

Нами були виміряні біляпорогові ділянки функцій виходу деяких іонних фрагментів молекули треоніну. На рис. 4 наведено криву виходу іонного фрагмента масою  $m/z=57$ , який є найбільш інтенсивним у мас-спектрі (рис. 2). Очевидно, що він може бути суперпозицією внесків у спектр таких іонів:  $C_2H_3NO^+$ ,  $C_3H_5O^+$  та  $C_3H_7N^+$ .

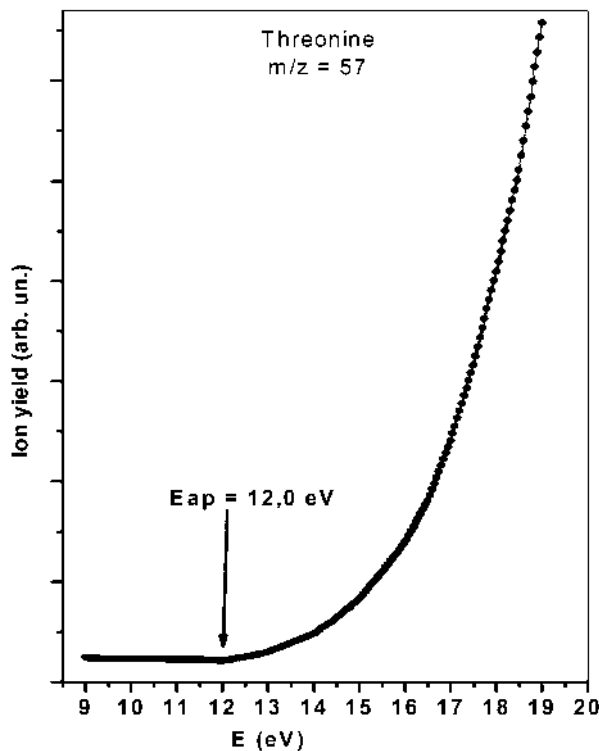


Рис. 4: Початкова ділянка кривої виходу іонного фрагмента, що демонструє енергію появи ( $E_{ap}$ ) для фрагмента масою  $m/z=57$  (точки: експериментальні дані, суцільна крива: підгонка методом найменших квадратів [16]).

На рис. 5 наведено ділянку функції дисоціативної іонізації з виходом фрагмента  $C_3H_9NO^+$  масою  $m/z=75$ . Величини енергій появи цих двох фрагментів, одержані на-

ми, дозволяють стверджувати про незаперечну можливість утворення іонного фрагмента  $C_2H_3NO^+$  з катіона масою  $m/z=75$ .

В області  $m/z=42-45$  мас-спектру треоніну знаходяться багато піків (див. рис. 2). Поява катіонів  $C_2H_4O^+$  та  $C_2H_5O^+$  певним чином обмежена тим фактом, що іонізований конформер Thr1 розпадається на фрагменти  $C_2H_5NO_2$  ( $m/z=75$ ) і  $C_2H_4O$  ( $m/z=44$ ) у точці рівноваги, тоді як іонізований Thr2 розпадається на  $C_2H_4NO_2$  ( $m/z=74$ ) і  $C_2H_5O$  ( $m/z=45$ ).

Електронегативність дрібних фрагментів у цих парах вища, ніж у фрагментів з масами  $m/z=75$  та  $m/z=74$ . Таким чином, ймовірність утворення катіонів  $C_2H_4O$  і  $C_2H_5O$  менша, ніж для  $C_2H_5NO_2$  і  $C_2H_4NO_2$ , але цей процес не є забороненим.

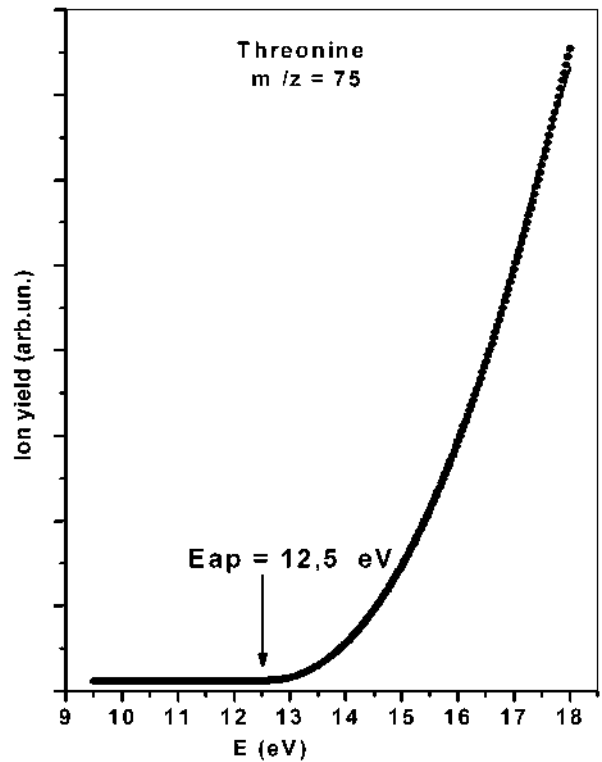


Рис. 5: Початкова ділянка кривої виходу іонного фрагмента, що демонструє енергію появи ( $E_{ap}$ ) для фрагмента масою  $m/z=75$  (точки: експериментальні дані, суцільна крива: підгонка методом найменших квадратів [16]).

Утворення фрагментів  $C_3H_6$ ,  $C_3H_7$ ,  $C_2H_6N$ , і  $C_2H_5N$  — процес доволі складний, він вимагає міграції атома Н під час дисоціації первинної молекули. Зазначимо, що іон  $m/z=45$  — це  $C_2H_5O^+$ , іон  $m/z=44$  — сума приростів фрагментів  $C_2H_4O^+$  та  $C_2H_6N^+$ , а

пік при  $m/z=43$  зобов'язаний одночасному утворенню  $C_2H_5N$  і  $C_2H_4N$  з приєднанням до останнього атома Н.

Інша область, що демонструє багату картину піків у виміряному мас-спектрі мас, лежить у діапазоні мас від  $m/z=27$  до  $m/z=30$  (див. рис. 2). Деякі фрагменти цієї ділянки спектру можуть утворюватися при перенесенні атома Н з різних частин молекули через наявність водневих зв'язків, причому кінцеві продукти внутрішньо-молекулярних реакцій переносу водню залежать від розташування атомів Н відносно інших реагентів [17]. Ми врахували ці факти для ідентифікації фрагментів, і це дало змогу припустити, що фрагментами з масами  $m/z=28, 29$  та  $30$  є  $CH_2N$ ,  $CHO$ , та  $CH_2O$ , відповідно.

## Висновки

Представлено нові дані з фрагментації молекули треоніну ( $C_7H_9NO_3$ ) низькоенергетичними електронами. Експериментально виміряно спектр мас вказаної молекули та енергії появи двох найбільш виражених іонних фрагментів масами  $m/z=57$  та  $m/z=75$ . Розглянуто два найбільш стабільних конформера молекули треоніну, Thr1 і Thr2, проаналізовано та враховано можливість утворення цвіттеріонної форми іонізованого треоніну.

Показано, що іонізація Thr2 призводить до розпаду молекули, в результаті чого утворюються фрагменти  $C_2H_4NO_2^+$  ( $m/z=74$ ) і  $C_2H_5O^+$  ( $m/z=45$ ) з утворенням цвіттеріон-

ної форми. Фрагмент  $m/z=74$  може мати вигляд  $C_3H_8NO^+$  і бути пов'язаним зі втраченою групи  $COOH$ . Також встановлено, що позитивно заряджені фрагменти  $C_2H_5NO_2^+$  і  $C_2H_4NO_2^+$ , а також нейтральні фрагменти  $C_2H_4O$  і  $C_2H_5O$ , утворюються внаслідок фрагментації батьківської молекули треоніну відразу після зіткнення з первинним електроном без утворення молекулярного іона.

Більшість спостережуваних піків були ідентифіковані, крім того, були визначені їх відповідні хімічні склади. Наприклад, пік при  $m/z=43$  обумовлений одночасним утворенням іонів  $C_2H_5N^+$  і  $C_2H_4N^+$ , тоді як пік при  $m/z=44$  — це сума іонів  $C_2H_4O^+$  та  $C_2H_6N^+$ , а пік при  $m/z=45$  був ідентифікований як  $C_2H_5O^+$ . Також висловлено припущення, що кінцеві продукти внутрішньо-молекулярних реакцій переносу водню залежать від розташування атомів Н відносно інших реагентів. Таким чином, фрагменти при  $m/z=28, 29$  та  $30$  були приписані, відповідно, іонам  $CH_2N^+$ ,  $CHO^+$  та  $CH_2O^+$ .

Автори висловлюють щире подяку їх колегам О.В. Паппу та Е. Тамулієне (Вільнюський університет, Литва) за допомогу у виконанні роботи. Це дослідження було здійснено за фінансової підтримки з боку Українського національного фонду досліджень (грант № 2020.01/0009 «Вплив іонізуючого випромінювання на структуру молекул амінокислот») та у рамках програми ДБ903п «Функціональні наноструктури на основі біоматеріалів та халькогенідів» (Ужгородський національний університет).

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Junk G. The mass spectra of the  $\alpha$ -amino acids / G. Junk, H. Svec // *J. Am. Chem. Soc.*— 1963.— V. 85.— P. 839-845.
- [2] Lakard B. Ab initio study of amino acids containing hydroxyl groups (serine, threonine and tyrosine) / B. Lakard // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.*— 2004.— V. 681.— P. 183-189.
- [3] Schäfer L. Ab initio studies of structural features not easily amenable to experiment: Part 71. Conformational analysis and structural study of valine and threonine / L. Schäfer, S.Q. Kulp-Newton, K. Siam, V.J. Klimkowski, C. Van Alsenoy // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.*— 1990.— V.— 209.— P. 373-385.



- [4] Bouda B. Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons / B. Bouda, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, L. Sanche // *Science*.— 2000. — V. — 287. — P. 1658–1660.
- [5] Denifl S. Influence of functional groups on the site-selective dissociation of adenine upon low-energy electron attachment / S. Denifl, P. Sulzer, D. Huber, F. Zappa, M. Probst, T.D. Märk, P. Scheier, N. Injan, J. Limtrakul, R. Abouaf, H. Dunet // *Angewandte Chemie–International Edition*.— 2007.— V. 46(27).— P. 5238–5241.
- [6] Feyer V. Core level study of alanine and threonine / V. Feyer, O. Plekan, R. Richter, M. Coreno, K.C. Prince, V. Carravetta // *J. Phys. Chem. A*.— 2008.— V. 112.— P. 7806–7815.
- [7] Farajmand B. Electron ionization of serine and threonine: a discussion about peak intensities/ B. Farajmand, H. Bahrami // *Phys. Chem. Res.*— 2016.— V. 4.— P. 539–551.
- [8] Close D.M. Calculated vertical ionization energies of the common  $\alpha$ -amino acids in the gas phase and in solution / D.M. Close // *J. Phys. Chem. A*.— 2011.— V. 115.— P. 2900–2912.
- [9] Dehareng D. Vertical ionization energies of  $\alpha$ -L-amino acids as a function of their conformation: an ab initio study. / D. Dehareng, G. Dive // *J. Mol. Sci.*— 2004.— V.5.— P. 301–332.
- [10] Alonso J.L. Seven conformers of L-threonine in the gas phase: a LA-MB-FTMW study / J.L. Alonso, C. Perez, M. Eugenia Sanz, J.C. Lopez, S. Blanco // *Phys. Chem. Chem. Phys.*— 2009.— V. 11.— P. 617–627.
- [11] Tamulienė J. On the influence of low-energy ionizing radiation on the amino acid molecule: proline / J. Tamulienė, L. Romanova, V. Vukstich, A. Papp, S. Shkurin, L. Baliulytė, A. Snegursky // *Eur. Phys. J. D*. — 2016. — V.70.— P. 143–152.
- [12] Tamulienė J. On the influence of low-energy ionizing radiation on the amino acid molecule: valine case / J. Tamulienė, L. Romanova, V. Vukstich, A. Papp, L. Baliulytė, A. Snegursky // *Lith. Journ. Phys.*— 2018.— V. 58.— P. 135–148.
- [13] Tamulienė J. The impact of low-energy ionizing radiation on glutamine / J. Tamulienė, L. Romanova, V. Vukstich, A. Papp, L. Baliulytė, A. Snegursky // *Int. Journ. Mass Spectr.* — 2019. — V. 444. — P. 116185 (7 pp).
- [14] Vukstich V.S. Modernization of the MI1201 mass spectrometer for studying the electron-molecule interaction processes at low electron energies / V.S. Vukstich, A.I. Imre, A.V. Snegursky // *Instrum. Exper. Tech.*— 2011. — V. 54. — P. 207–213.
- [15] Simon S. Isomerization versus fragmentation of glycine radical cation in gas phase / S. Simon, M. Sodupe, J. Juan Bertran // *J. Phys. Chem. A*. — 2002. — V. 106. — P. 5697–5702.
- [16] Vukstich V.S. Fragmentation of the glycine molecule by low-energy electrons / V.S. Vukstich, A.I. Imre, L.G. Romanova, A.V. Snegursky // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* — 2010. — V.43. — P. 185208 (6pp).
- [17] Snegursky A.V. Amino acid molecules fragmentation by low-energy electrons / Snegursky A.V., Tamulienė J., Romanova L.G., Vukstich V.S. — Nova Publishers, New York, 2014.— 111 pp. ISBN:978-1-63117-449-0.

Стаття надійшла до редакції 10.04.2020

В.С. Вукстич<sup>1</sup>, Л.Г. Романова<sup>1</sup>, Т.А. Снегурская<sup>2</sup>, А.В. Снегурский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт электронной физики НАН Украины, ул. Университетская, 21, 88017 Ужгород

<sup>2</sup>Ужгородский национальный университет, пл. Народная, 3, 88000 Ужгород

e-mail: snegursky.alex@gmail.com

## ДИССОЦИАТИВНАЯ ИОНИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛЫ ТРЕОНИНА НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Получены новые данные о фрагментации молекулы треонина ( $C_4H_9NO_3$ ) — образовании ионизированных продуктов под влиянием электронов низкой энергии. В работе использована экспериментальная техника масс-спектрометрии. На основании полученных результатов предложены механизмы образования фрагментов молекулы треонина. Экспериментально измерены и проанализированы абсолютные значения энергий появления для основных ионов-фрагментов.

**Ключевые слова:** треонин, аминокислота, электрон, ион, масс-спектр, конформер, диссоциация, энергия появления

V.S. Vukstich<sup>1</sup>, L.G. Romanova<sup>1</sup>, T.A. Snegurskaya<sup>2</sup>, A.V. Snegursky<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Electron Physics, 21 Universytetska st., 88017 Uzhgorod, Ukraine

<sup>2</sup>Uzhhorod National University, 3 Narodna sq., 88000 Uzhhorod, Ukraine

e-mail: snegursky.alex@gmail.com

## DISSOCIATIVE IONIZATION OF THREONINE MOLECULE BY LOW-ENERGY ELECTRONS

**Purpose.** Present paper aims at obtaining new data on the threonine molecule ( $C_4H_9NO_3$ ) fragmentation, i.e. formation of ionized products under the influence of low- (<100 eV) energy electrons

**Methods.** The method of mass spectrometry has been applied using the technique of crossed electron and molecular beams. A magnetic mass spectrometer MI 1201 has been utilized as the mass analyzer allowing the ions to be separated dependent of their mass-to-charge ( $m/z$ ) ratio.

**Results.** The new data of the threonine molecule ( $C_4H_9NO_3$ ) electron-impact fragmentation have been obtained. The mass spectrum of the above amino acid molecule has been measured experimentally, the appearance energies for two most intense ion fragments with the  $m/z=57$  and  $m/z=75$  masses have been obtained.

**Conclusions.** Two most stable threonine molecule conformers Thr1 and Thr2 have been analyzed. The possibility of production of the zwitterion ionized molecule has been taken into account. It has been shown that Thr2 ionization results in the initial molecule decay producing the  $C_2H_4NO_2^+$  ( $m/z=74$ ) and  $C_2H_5O^+$  ( $m/z=45$ ) fragments with the zwitterion form.

**Keywords:** threonine, amino acid, electron, ion, mass spectrum, conformer, dissociation, appearance energy

### REFERENCES

- [1] Junk G. The mass spectra of the  $\alpha$ -amino acids / G. Junk, H. Svec// [J. Am. Chem. Soc.—1963.— V. 85.— P. 839-845.](#)

- [2] Lakard B. Ab initio study of amino acids containing hydroxyl groups (serine, threonine and tyrosine) / B. Lakard // [J. Mol. Struct. THEOCHEM.— 2004.— V. 681.— P. 183–189.](#)
- [3] Schäfer L. Ab initio studies of structural features not easily amenable to experiment: Part 71. Conformational analysis and structural study of valine and threonine / L. Schäfer, S.Q. Kulp-Newton, K. Siam, V.J. Klimkowski, C. Van Alsenoy // [J. Mol. Struct. THEOCHEM.— 1990.— V.— 209.— P. 373–385.](#)
- [4] Bouda B. Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons / B. Bouda, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, L. Sanche // [Science.— 2000. — V. — 287. — P. 1658–1660.](#)
- [5] Denifl S. Influence of functional groups on the site-selective dissociation of adenine upon low-energy electron attachment / S. Denifl, P. Sulzer, D. Huber, F. Zappa, M. Probst, T.D. Märk, P. Scheier, N. Injan, J. Limtrakul, R. Abouaf, H. Dunet // [Angewandte Chemie—International Edition.— 2007.— V. 46\(27\).— P. 5238–5241.](#)
- [6] Feyer V. Core level study of alanine and threonine / V. Feyer, O. Plekan, R. Richter, M. Coreno, K.C. Prince, V. Carravetta // [J. Phys. Chem. A.— 2008.— V. 112.— P. 7806–7815.](#)
- [7] Farajmand B. Electron ionization of serine and threonine: a discussion about peak intensities/ B. Farajmand, H. Bahrami // [Phys. Chem. Res.— 2016.— V. 4.— P. 539–551.](#)
- [8] Close D.M. Calculated vertical ionization energies of the common  $\alpha$ -amino acids in the gas phase and in solution / D.M. Close // [J. Phys. Chem. A.— 2011.— V. 115.— P. 2900–2912.](#)
- [9] Dehareng D. Vertical ionization energies of  $\alpha$ -L-amino acids as a function of their conformation: an ab initio study. / D. Dehareng, G. Dive // [J. Mol. Sci.— 2004.— V.5.— P. 301–332.](#)
- [10] Alonso J.L. Seven conformers of L-threonine in the gas phase: a LA-MB-FTMW study / J.L. Alonso, C. Perez, M. Eugenia Sanz, J.C. Lopez, S. Blanco // [Phys. Chem. Chem. Phys.— 2009.— V. 11.— P. 617–627.](#)
- [11] Tamulienė J. On the influence of low-energy ionizing radiation on the amino acid molecule: proline / J. Tamulienė, L. Romanova, V. Vukstich, A. Papp, S. Shkurin, L. Baliulytė, A. Snegursky // [Eur. Phys. J. D. — 2016. — V.70.— P. 143–152.](#)
- [12] Tamulienė J. On the influence of low-energy ionizing radiation on the amino acid molecule: valine case / J. Tamulienė, L. Romanova, V. Vukstich, A.Papp, L. Baliulytė, A. Snegursky // [Lith. Journ. Phys.— 2018.— V. 58.— P. 135–148.](#)
- [13] Tamulienė J. The impact of low-energy ionizing radiation on glutamine / J. Tamulienė, L. Romanova, V. Vukstich, A. Papp, L. Baliulytė, A. Snegursky // [Int. Journ. Mass Spectr. — 2019. — V. 444. — P. 116185 \(7 pp\).](#)
- [14] Vukstich V.S. Modernization of the MI1201 mass spectrometer for studying the electron-molecule interaction processes at low electron energies / V.S. Vukstich, A.I. Imre, A.V. Snegursky // [Instrum. Exper. Tech.— 2011. — V. 54. — P. 207–213.](#)
- [15] Simon S. Isomerization versus fragmentation of glycine radical cation in gas phase / S. Simon, M. Sodupe, J. Juan Bertran // [J. Phys. Chem. A. — 2002. — V. 106. — P. 5697–5702.](#)
- [16] Vukstich V.S. Fragmentation of the glycine molecule by low-energy electrons / V.S. Vukstich, A.I. Imre, L.G. Romanova, A.V. Snegursky // [J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 2010. — V.43. — P. 185208 \(6pp\).](#)



- [17] Snegursky A.V. Amino acid molecules fragmentation by low-energy electrons / Snegursky A.V., Tamuliene J., Romanova L.G., Vukstich V.S. — Nova Publishers, New York, 2014.— 111 pp. ISBN:978-1-63117-449-0.

©Ужгородський національний університет