

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 539.186.2

МОЛЕКУЛЫ КСАНТИНА И ЕГО МЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ В РЕАКЦИЯХ  
С НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

© 2023 г. М. В. Муфтахов<sup>а</sup>, Р. Ф. Туктаров<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup>Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра РАН, 450075, Уфа, Россия

\*e-mail: renatuk@anrb.ru, renatuk61@gmail.com

Поступила в редакцию 20.06.2022 г.

После доработки 18.07.2022 г.

Принята к публикации 20.07.2022 г.

В масс-спектрах резонансного электронного захвата ксантина и его метилпроизводных зарегистрированы интенсивные ионы  $[M-H]^-$  в области низких энергий. В соответствии с этим, предположено, что молекулы ксантинов могут действовать как радиопротекторы в живых клетках. Сделан вывод, что обнаруженные процессы выброса карбонильных и метильных групп ассоциируются с реакциями метаболизма ксантинов в тканях живых организмов.

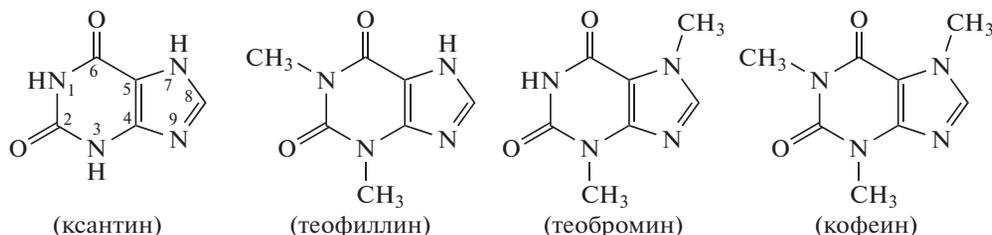
**Ключевые слова:** масс-спектрометрия, резонансный захват электронов, отрицательные ионы, ксантин, теofilлин, теобромин, кофеин

DOI: 10.31857/S0044453723020176, EDN: EDCCIA

Азотистые основания имеют широкое функциональное значение, поэтому их фундаментальное исследование является важной задачей. Процессы с участием отрицательных ионов из этих малых молекул представляют интерес для многих разделов биологии, медицины, фармакологии, электроники и т.д. К настоящему времени изучены механизмы образования молекулярных отрицательных ионов и реакции их распада из азотистых оснований [1–6], которые служат строительными блоками нуклеиновых кислот, играющих ключевую роль в процессах жизнедеятельности организмов. Эти исследования были связаны с выяснением роли вторичных процессов в живых организмах, происходящих в результате космической радиации. Аналогичные исследования проводились с галоген-

производными урацила [7, 8], используемыми при лучевом или терапевтическом лечении онкозаболеваний. Была обнаружена корреляция спектров отрицательных ионов цитокенинов (производные аденина) с их антиоксидантной активностью [9]. Интересные результаты были получены при изучении электронно-индуцированных реакций в оротовой кислоте [10], применяемой в фармакологии, косметологии, спортивном питании и др.

В продолжение этих исследований в настоящей работе изучались ксантин (продукт катаболизма пуринов в живых организмах [11]) и его некоторые метилпроизводные (кофеин, теofilлин и теобромин), которые относятся к ряду стимуляторов:

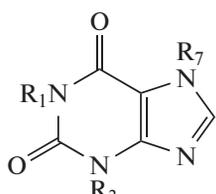


ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент выполнен на магнитном масс-

спектрометре МИ–1201В (Украина, г. Сумы). Прибор модифицирован для работы с отрицательными ионами [12], но при этом сохранена

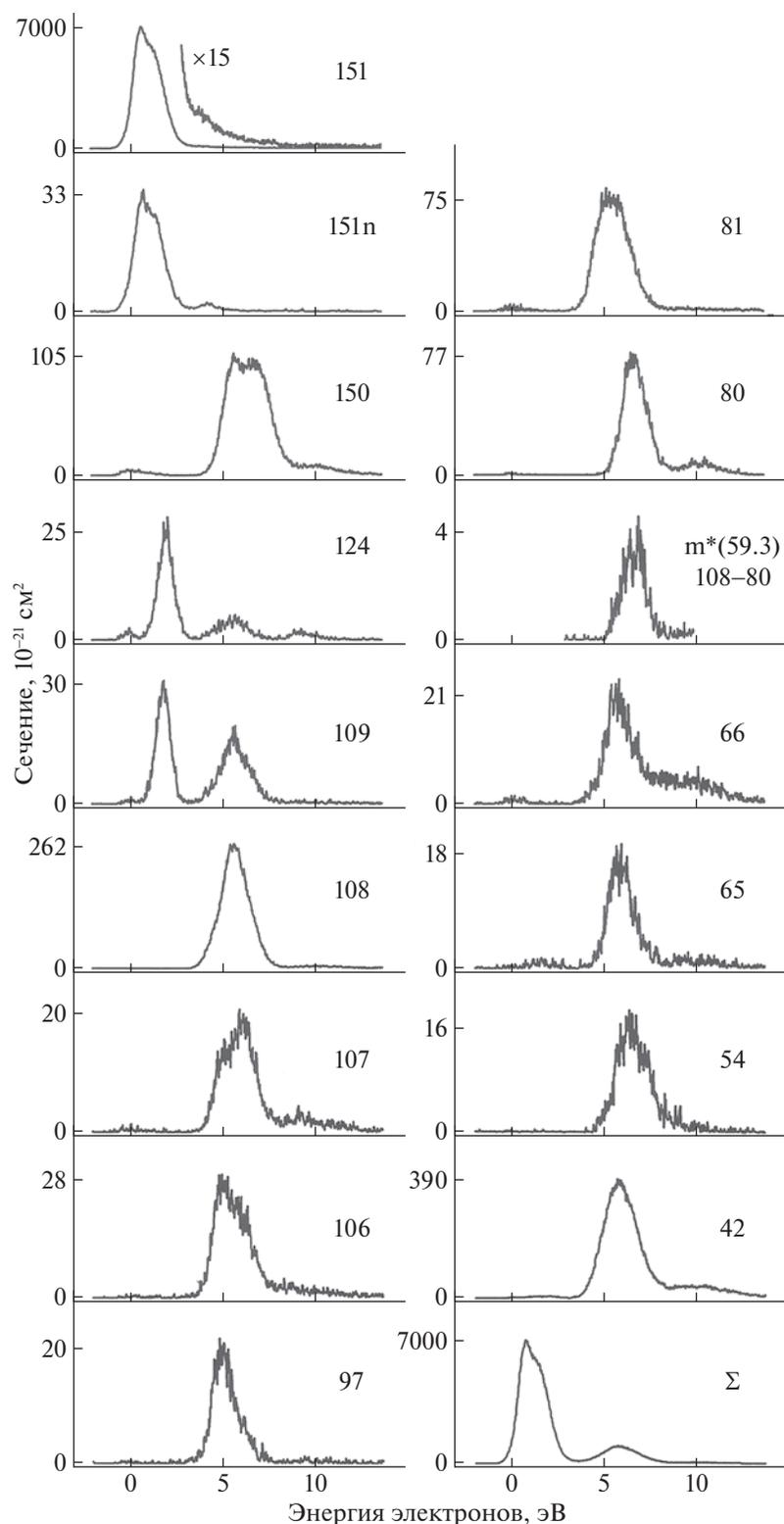
**Таблица 1.** Энергии (эВ), соответствующие максимумам кривых эффективного выхода отрицательных ионов ксантина и его производных

	Ксантин <i>M</i> = 152 Да	Теofilлин <i>M</i> = 180 Да	Теобромин <i>M</i> = 180 Да	Кофеин <i>M</i> = 194 Да
	$R_1/R_3/R_7 =$	H/H/H	CH <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> /H	H/CH <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub>
[M–H] <sup>–</sup>	0.76/4.5–6	0.98/4.5–5.6	1.72/4.5–6	2.7/5.5/9
[M–2H] <sup>–</sup>	5.8/7			
[M–CH <sub>3</sub> ] <sup>–</sup>			2.2/5/7/10	2.1/5.4
[M–H–CH <sub>3</sub> ] <sup>–</sup>		6.2	6.9/10	6.7/9.2
[M–2CH <sub>3</sub> ] <sup>–</sup>			5.9/9.5–11.0	6.5/9.5–11.0
[M–CO] <sup>–</sup> /[M–CH <sub>2</sub> N] <sup>–</sup>	2.1/5.7/9.3	2.2/5–7/9–11	6/9.6	
[M–H–CO] <sup>–</sup>		5/6.6/9.3		6.7/9.2
[M–CH <sub>3</sub> –CO] <sup>–</sup>		6.5/9.7	5.2–6.7/9.6	
[M–HCN–CO] <sup>–</sup>	5			
[M–H–CH <sub>3</sub> –CO] <sup>–</sup>		6.5/9.5	5.3–6.7/9.5	
[M–HNCO] <sup>–</sup>	1.9			
[M–H–HNCO] <sup>–</sup>	4.5–6			
[M–2H–HNCO] <sup>–</sup>	5–6/9.5			
[M–3H–HNCO] <sup>–</sup>	5–6.5			
[M–H–CH <sub>3</sub> –HNCO] <sup>–</sup>			5/8/10	
[M–HNCO–CO] <sup>–</sup>	5–6		5.8	
[M–H–HNCO–CO] <sup>–</sup>	6.7/9.4		5.8/10	
[M–H–CH <sub>3</sub> NCO] <sup>–</sup>		6.3/9.5	6.3/9.5	9.6
[M–CH <sub>3</sub> NCO–CO] <sup>–</sup>		6.1/10.4		5.5–7/10
[M–H–CH <sub>3</sub> NCO–CO] <sup>–</sup>		7.4/10.5		
[M–CH <sub>3</sub> –CH <sub>3</sub> NCO] <sup>–</sup>		5–7.5	5.9/10	6.7/10
[M–HNCO–CO–HCN] <sup>–</sup>	6.5		7/10	
[M–H–HNCO–CO–CH <sub>3</sub> ] <sup>–</sup>			5/10	
[M–H–HNCO–CO–2CH <sub>3</sub> ] <sup>–</sup>			10	
цикло-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> <sup>–</sup>	5.8/10	6.3/11		
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> N <sup>–</sup>	6	2/6.3/10	2/6.4/9.7	1.5/6.6/10
OCN <sup>–</sup>	5.9/10	6.4/9.4	5.2/6.8/10	6.6/9.6

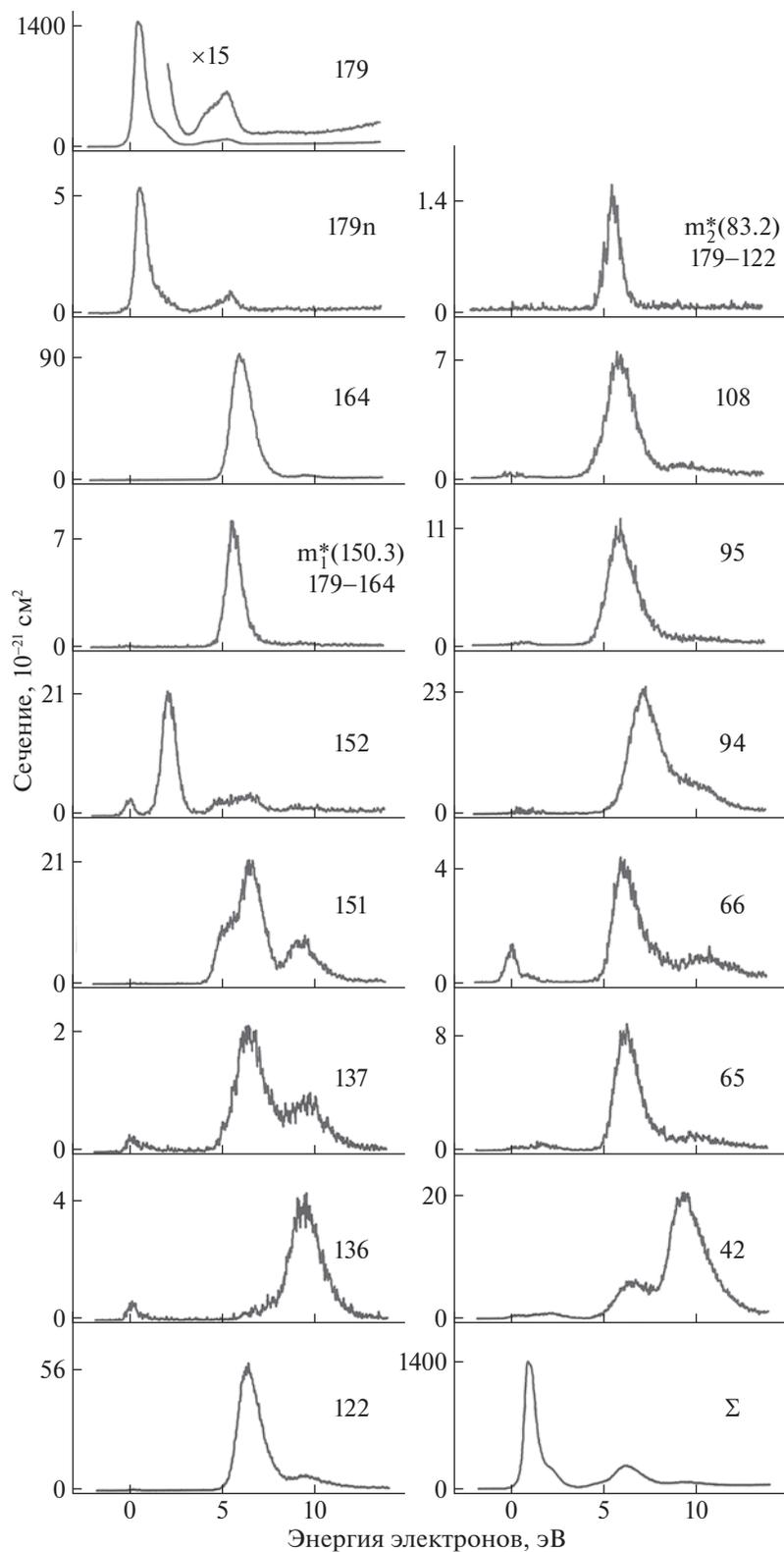
возможность работы с положительными ионами; блок-схема приведена в [13]. Вкратце, электроны, эмитируемые катодом, проходят через камеру ионизации, где взаимодействуют с парами образцов, что приводит к образованию ионов. Последние извлекаются из камеры, формируются в пучок, ускоряются, масс-анализируются, регистрируются вторично-электронным умножителем с заземленным первым диодом. В области приемника ионов установлен дополнительный электрод, с помощью которого осуществляются отклонение заряженной компоненты ионного пучка в поперечном электрическом поле и регистрация ней-

тралей, образующихся выбросом электрона при пролете ионами второй бесполовой области [12, 13]. Для калибровки шкалы электронной энергии использовали кривые выхода ионов SF<sub>6</sub><sup>–</sup> из SF<sub>6</sub> (~0 эВ) и [M–H]<sup>–</sup> из CH<sub>3</sub>COOH (~1.55 эВ, [14]). Энергию появления ионов определяли относительно начала кривой выхода ионов SF<sub>6</sub><sup>–</sup>/SF<sub>6</sub> (~0 эВ). Методика определения сечения образования фрагментных ионов описана в [15].

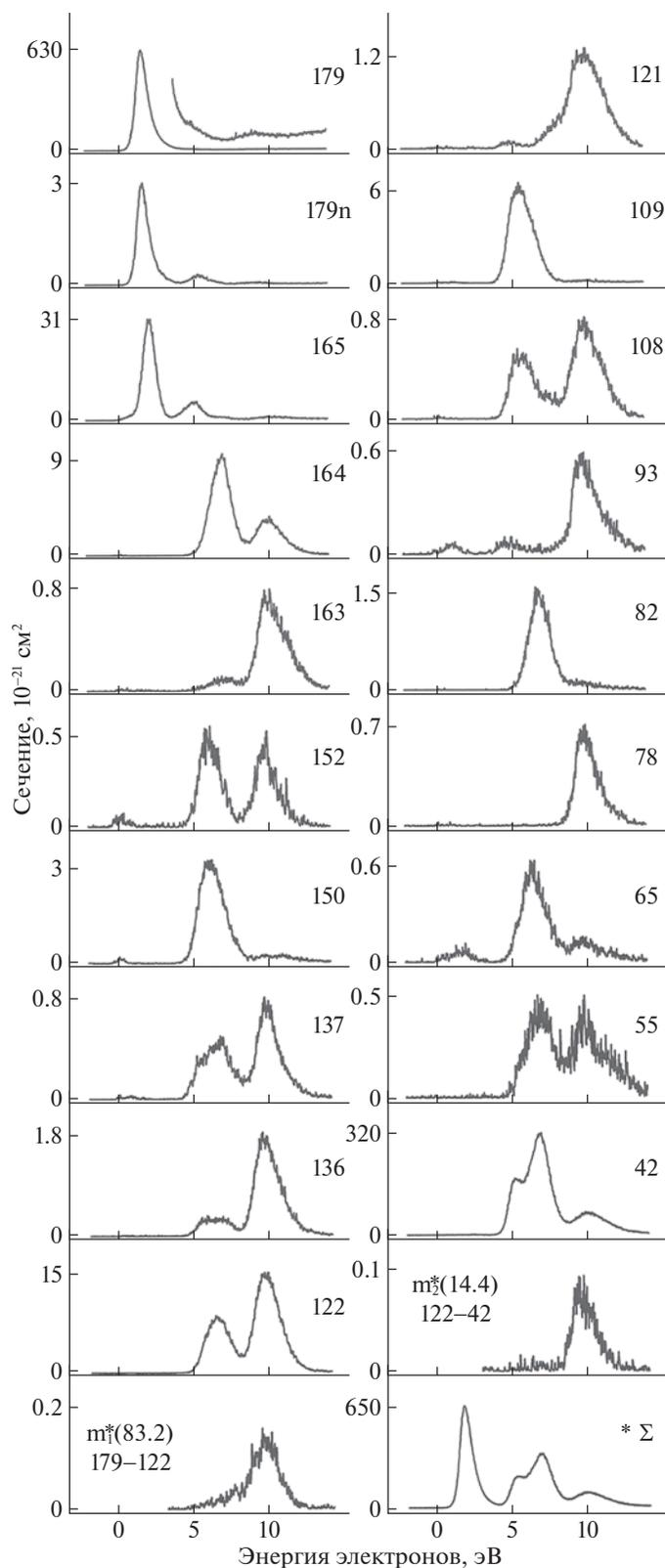
Образцы исследованных соединений ксантин (Xanthine, 99%), теofilлин (Theophylline, 99%),



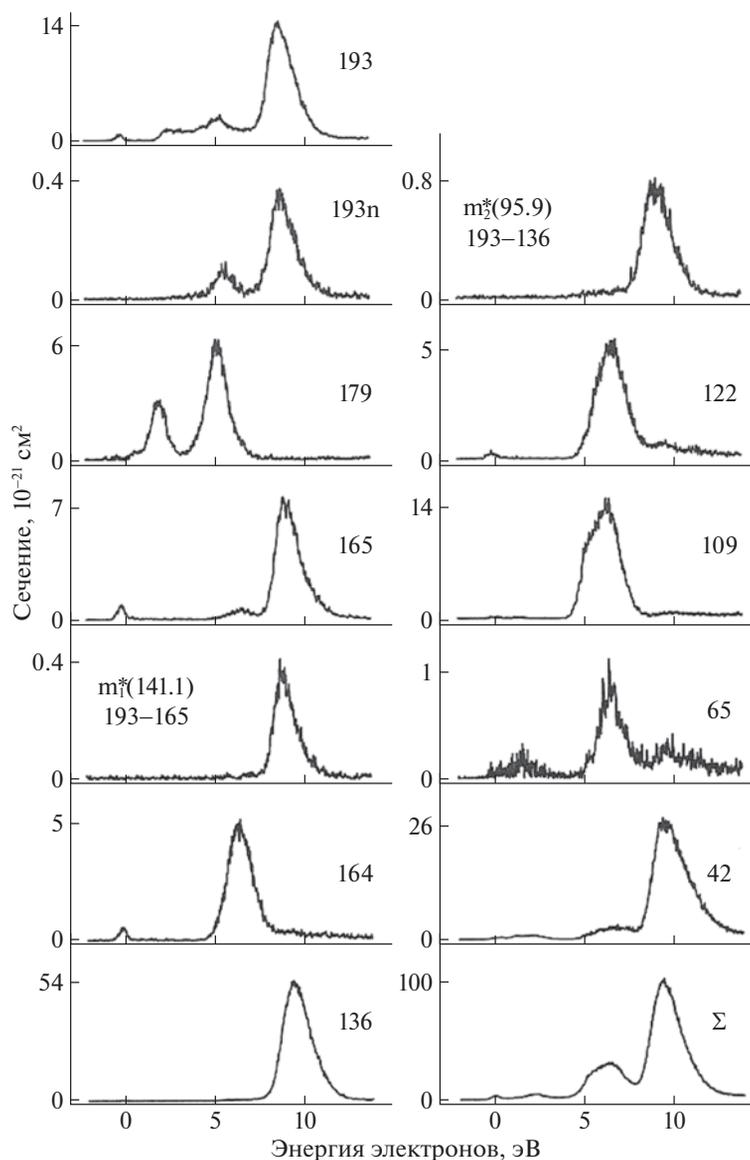
**Рис. 1.** Кривые эффективного выхода отрицательных ионов в функции от электронной энергии из ксантина. На панелях справа указано массовое число ( $m/z$ ) ионов (кривая выхода нейтралей, обусловленная потерей ионами с  $m/z = 151$  электронов во второй бесполовой области масс-спектрометра, отмечена как 151n); на панели со значком “ $\Sigma$ ” приведен суммарный ток осколочных ионов. Получены при условиях: разрешение по энергии электронов  $\Delta E_{1/2} = 0.62$  эВ, температура камеры ионизации  $T \sim 216^\circ\text{C}$ .



**Рис. 2.** Кривые эффективного выхода отрицательных ионов в функции от электронной энергии из теофиллина. На панелях справа указано массовое число ( $m/z$ ) ионов (кривая выхода нейтралей, обусловленная потерей ионами с  $m/z = 179$  электронов во второй бесполовой области масс-спектрометра, отмечена как 179n); на панели со значком “ $\Sigma$ ” приведен суммарный ток осколочных ионов. Получены при условиях: разрешение по энергии электронов  $\Delta E_{1/2} = 0.5$  эВ, температура камеры ионизации  $T \sim 88^\circ\text{C}$ .



**Рис. 3.** Кривые эффективного выхода отрицательных ионов в функции от электронной энергии из теобромбина. На панелях справа указано массовое число ( $m/z$ ) ионов (кривая выхода нейтралей, обусловленная потерей ионами с  $m/z = 179$  электронов во второй бесполовой области масс-спектрометра, отмечена как 179n); на панели со значком “ $\Sigma$ ” приведен суммарный ток осколочных ионов. Получено при условиях: разрешение по энергии электронов  $\Delta E_{1/2} = 0.68$  эВ, температура камеры ионизации  $T \sim 126^\circ\text{C}$ .

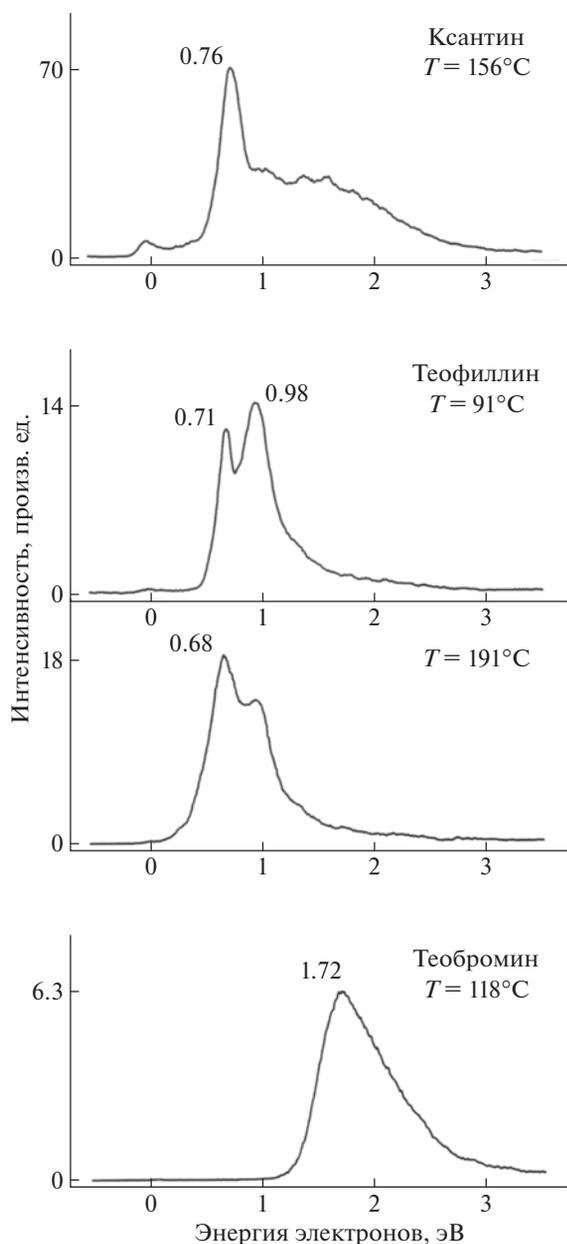


**Рис. 4.** Кривые эффективного выхода отрицательных ионов в функции от электронной энергии из кофеина. На панелях справа указано массовое число ( $m/z$ ) ионов (кривая выхода нейтралей, обусловленная потерей ионами с  $m/z = 193$  электронов во второй бесполовой области масс-спектрометра, отмечена как 193n); на панели со значком “ $\Sigma$ ” приведен суммарный ток осколочных ионов. Получены при условиях: разрешение по энергии электронов  $\Delta E_{1/2} = 0.48$  эВ, температура камеры ионизации  $T \sim 59^\circ\text{C}$ .

теобромин (Theobromine, 99%), кофеин (Caffeine, 99.7%) приобретены в Sigma/Aldrich Chemical Co и в ABCR. Исследуемый образец заранее помещали на дно камеры ионизации, откуда происходило его испарение в результате нагрева. При исследовании зависимости выхода ионов  $[M-H]^-$  из теофиллина от температуры образец напускали в ионизационную камеру посредством штока прямого ввода. Экспериментальные условия регистрации масс-спектров пуринов (в том числе, кривых эффективного выхода ионов как функции от электронной энергии) приведены в подпоях к рисункам.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Резонансный захват электронов молекулами исследованных пуринов происходит в диапазоне энергии 0–12 эВ и приводит к образованию различных осколочных ионов (рис. 1–4). Для улучшения восприятия ключевых закономерностей по ДЭЗ исследованных ксантинов экспериментальные данные сведены в табл. 1. Здесь не показаны ионы с  $m/z = 26$ , 16 и 1. Источником ионов  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{O}^{\bullet-}$  и  $\text{H}^-$  являются вода и аммиак, присутствующие в образцах. Происхождение ионов  $\text{CN}^-$  требует специального доказательства, поскольку



**Рис. 5.** Кривые эффективного выхода ионов  $[M-N]^-$  из пуринов в диапазоне энергии 0–3.5 эВ. Получены с источником ионов с электронным монохроматором, разрешение по энергии электронов  $\Delta E_{1/2} = 0.14$  эВ.

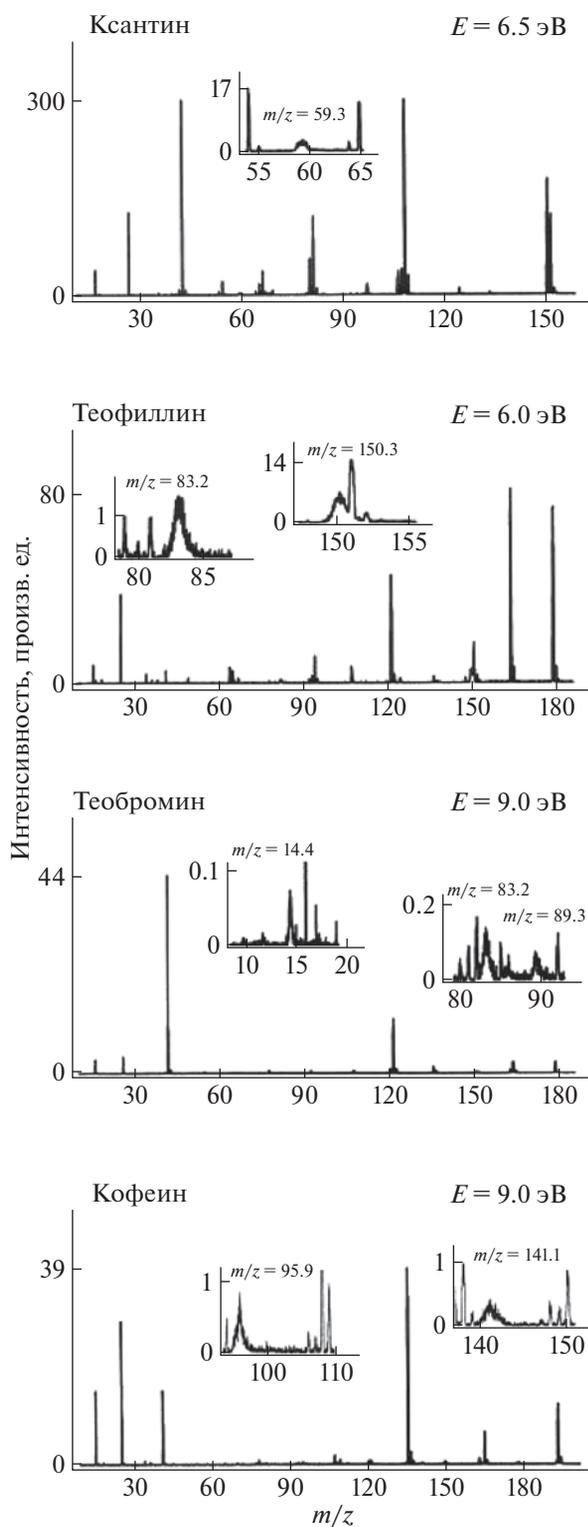
они образуются из всех азотсодержащих органических соединений, вследствие чего кривые выхода этих ионов частично могут быть обусловлены примесями в образцах.

Весь диапазон мы условно разделили на две области, в которых зарегистрированы резонансные пики ионов: низкоэнергетическая (<4.5 эВ) и высокоэнергетическая (>4.5 эВ). Согласно результатам работы [1] по исследованию спектров проходящих электронов азотистых оснований, короткоживущие молекулярные ионы в области энергии менее 4.5 эВ образуются посредством од-

ночастичных резонансов. Следовательно, в области энергии электронного возбуждения молекул (>4.5 эВ [16]) основной механизм электронного захвата – двухчастичный резонанс. Распад молекулярных ионов в низкоэнергетической области осуществляется по меньшему числу каналов, чем в остальных областях энергии, но с большей интенсивностью, благодаря ионам  $[M-N]^-$ . Другие каналы фрагментации молекулярных ионов обусловлены элиминированием метильных групп и разрывом связей в шести- и пятичленном циклах. Для идентификации этих каналов использовали различие в числе и положениях метильных групп в молекулах и регистрируемые в масс-спектрах метастабильные пики. Спорные моменты возникли из-за того, что  $NH-$  и  $CH_3-$  группы имеют одинаковую номинальную массу  $\sim 15$  а.е.м., и для идентификации возможных изобарных ионов (например, образующихся выбросом этих частиц) с массой более 25 а.е.м. максимального разрешения нашего прибора ( $\sim 2000$ ) недостаточно. Та же проблема возникла с идентификацией возможных изобарных ионов при выбросе частиц  $2H + CO$  или  $2CH_3$  и т.д.

#### Элиминирование H-атомов и $CH_3$ -групп

За исключением кофеина исследованные объекты с высокой эффективностью образуют ионы  $[M-N]^-$  в низкоэнергетической области, как это характерно для ранее изученных урацила, тимина и их метилпроизводных [6]. Эксперименты с монохроматором электронов позволяют выявить особенности на кривых эффективного выхода ионов (рис. 5). В теобромине ион демонстрирует широкую бесструктурную форму кривой выхода с максимумом при 1.72 эВ (как в случае 1-Ме-тимина), который обусловлен отрывом H-атома из положения N1. Здесь молекулярные ионы образуются посредством резонанса формы с захватом электрона на молекулярную орбиталь  $\pi_2^*$ , как в аденине (1.36 эВ) и гуанине (1.37 эВ) [1]. В противоположность этому кривая выхода иона из теофилина показывает два резких пика при 0.71 и 0.98 эВ. Первый из них демонстрирует зависимость от температуры, что свидетельствует об образовании иона ниже диссоциативного предела. Оба пика представляют часть колебательной моды, соответствующей растяжению связи N7–H в молекулярном ионе и приводящей к ее диссоциации (как в случае 3-Ме-урацила). Кривая выхода иона в ксантине обусловлена вкладом от процессов отрыва H-атомов из всех трех положений N1, N3 и N7. Резкий пик при 0.76 эВ и пик в районе 0.4 эВ (по-видимому, температурно зависимый) представляют часть колебательной моды, соответствующей растяжению N3–H-связи в молекулярном ионе. Слабо выраженная колебательная структура на кривых выхода осколочных ионов



**Рис. 6.** Масс-спектры отрицательных ионов из ксантина, теофиллина, теобромина и кофеина при фиксированных энергиях электронов. На врезках в увеличенном масштабе показаны области распространённости метастабильных пиков. Условия экспериментов см. рис. 1–4.

обусловлена преддиссоциацией молекулярных ионов в дипольно-связанном состоянии [6], причем острые пики при 0.76 эВ в ксанине и при 0.98 эВ в теофиллине обусловлены следствием туннельного механизма выброса Н-атома, как и в случае острого пика при 1.01 эВ на кривых выхода ионов  $[M-H]^-$  в урациле и тимине.

Поскольку ионы  $[M-H]^-$  образуются с большим сечением, то в контексте этого исследования молекулы ассоциируются с эффективными поглотителями свободных электронов низких энергий. Кроме того, выброшенные Н-атомы могут участвовать в процессах рекомбинации со свободными радикалами, образующимися в результате радиационного действия на биомолекулы клетки, снижая тем самым разрушительные последствия радиации. Следовательно, ксантины могут действовать как радиопротекторы в живых клетках. Аминокислоты и пептиды также интенсивно выбрасывают Н-атом при взаимодействии с электронами низких энергий [17], в связи с чем, ранее в [18] обоснованно предположено о защитной роли белков в условиях радиационного разрушения нуклеиновых кислот в ядрах клеток.

В высокоэнергетической области резонансные пики ионов  $[M-H]^-$  слабо проявляются на фоне вторичных процессов, и об их существовании свидетельствует лишь кривая выхода этих ионов из кофеина (рис. 4). Под действием фермента ксантинооксидазы ксантин в организме превращается в мочевую кислоту [11]. Аналог этой реакции в тканях – выброс Н-атома из положения (8) молекул при электронном захвате.

Кривые эффективного выхода нейтралей  $[M-H]^0$  обусловлены потерей ионами  $[M-H]^-$  электронов во второй бесполовой области масс-спектрометра (на рис. 1–4 отмечены как 151n, 179n, 179n и 193n). В низкоэнергетической области они в точности повторяют кривые выхода ионов, но с интенсивностью на два порядка меньше. Здесь ионы образуются вблизи порога, поэтому потеря электрона возможна лишь в результате столкновения ионов с молекулами собственного или остаточного атмосферного газа. В высокоэнергетической области соотношение интенсивностей пиков ионов и пиков их нейтралей отличается от такового в низкоэнергетической области и свидетельствует о том, что кроме “столкновительного процесса” происходит спонтанный выброс электрона ионами, образовавшимися при потерях различных типов Н-атомов. Образование осколочных ионов в автоотрывном, т.е. нестабильном относительно выброса электрона состоянии является одним из признаков “медленного” распада молекулярных ионов – изомеризации и преддиссоциации в результате безызлучательных переходов в молекулярных ионах. Заметим, что метастабильный распад осколочных ионов также

служит признаком образования при “медленной” фрагментации последних молекулярных ионов.

Ионы  $[M-CH_3]^-$  обнаружены в теобромине ( $m/z = 165$ ) и кофеине ( $m/z = 179$ ). Отсутствие пика этих ионов в масс-спектре теофиллина может быть обусловлено отрывом метильной группы только из положения N7 или же нестабильностью фрагментных ионов относительно дальнейшего распада. С выбросом метильной группы частично распадаются ионы  $[M-H]^-$  теофиллина ( $m/z = 164$ ) в области высоких энергий, о чем свидетельствует метастабильный пик с  $m/z = 150.3$  в масс-спектре (рис. 6). Но мы не исключаем, что ионы  $[M-H-CH_3]^-$  образуются и непосредственно из молекулярных ионов в трехчастичном процессе. Пик ионов с  $m/z = 164$  зарегистрирован и в масс-спектре теобромина. Аналог этих процессов в ксантине – интенсивный выброс двух атомов водорода (ионы с  $m/z = 150$ ), а в кофеине и теобромине – элиминирование двух метильных групп (ионы  $m/z = 164$  и  $150$  соответственно).

Метаболизм метилксантинов происходит главным образом в печени. Они легко разлагаются потерей метильных групп посредством цитохрома P450 1A2 [19]. Аналог этих реакций в тканях – образование ионов  $[M-CH_3]^-$  при электронном захвате. Часть метилксантинов и N-деметилованных продуктов окисляются до мочевой кислоты и ее метилпроизводных. Лишь малая часть метилксантинов выделяется мочой в неизмененном виде.

#### *Разрушение скелета молекул*

В низкоэнергетической области ионы  $[M-28]^-$  образуются с элементным составом  $[M-CO]^-$  при распаде шестичленного цикла в ксантине ( $m/z = 124$ ) и теофиллине ( $m/z = 152$ ). Процессы генерации этих ионов имеют некоторые аналогии с процессами метаболизма ксантинов. В то время как у человека конечным продуктом метаболизма пуринов является мочевая кислота, у многих других видов имеется фермент уратоксидаза, превращающий мочевую кислоту в аллантоин – экскреторный продукт большинства видов млекопитающих, за исключением приматов. В этой реакции в составе выделившейся молекулы углекислого газа присутствует карбонильная группа пурина, что делает ее похожей на реакцию образования ионов  $[M-CO]^-$  при электронном захвате.

В области высоких энергий ионы  $[M-28]^-$  зарегистрированы во всех объектах кроме кофеина, и мы полагаем, что здесь в ксантине и теофиллине они могут образоваться не только при выбросе молекулы CO, но и при распаде пятичленного цикла с элиминированием радикала  $HN=CH^*$

или  $CH_2=N^*$ . О такой возможности свидетельствует пик ионов  $[M-28]^-$  в масс-спектре аденина.

Выброс молекулы CO происходит из ионов  $[M-H]^-$  в теофиллине ( $m/z = 151$ ) и кофеине ( $m/z = 165$ ), причем в последнем последовательный распад в высокоэнергетической области подтвержден метастабильным пиком с  $m/z = 141.1$  в масс-спектре (рис. 6). В теофиллине и теобромине ионы с  $m/z = 137$  и  $136$ , возможно, указывают на аналогии этого процесса с соответствующим элементным составом  $[M-CH_3-CO]^-$  и  $[M-H-CH_3-CO]^-$ .

Пик ионов  $[M-43]^-$  в низкоэнергетической области зарегистрирован только в масс-спектре ксантина ( $m/z = 109$ ) и соответствует выбросу молекулы HNCО. В области высоких энергий кривая выхода обусловлена изотопным пиком от ионов с  $m/z = 108$ . Возможно, что в теобромине в области энергии свыше 4 эВ ионы  $[M-HNCO]^-$  вносят вклад в кривую выхода ионов с  $m/z = 137$ . Очевидно, такой процесс не может происходить в теофиллине и кофеине из-за метилзамещения по атомам N1 и N3 в молекулах. По этой же причине ионы  $[M-H-HNCO]^-$  образуются только в ксантине ( $m/z = 108$   $m/z$ ) и, возможно, в теобромине ( $m/z = 136$ ).

Метастабильный пик с  $m/z = 59.3$  в масс-спектре ксантина в области высоких энергий (рис. 6) показывает, что ионы с  $m/z = 108$  распадаются на ионы с  $m/z = 80$  при выбросе молекулы CO. Вероятно, аналогичный процесс происходит и в теобромине с выделением ионов с  $m/z = 108$ , но соответствующий ему метастабильный пик в масс-спектре не зарегистрирован. (В свою очередь, ионы  $[M-H-HNCO-CO]^-$  в теобромине могут испытывать дальнейший распад с выбросом одной и двух метильных групп (ионы с  $m/z = 93$  и  $78$  соответственно)). Исходя из изложенного, можно предположить, что ионы с  $m/z = 81$  в ксантине и ионы с  $m/z = 109$  в теобромине могут образоваться при распаде ионов  $[M-HNCO]^-$  в результате выброса молекулы CO, но вероятнее, что ионы  $[M-HNCO-CO]^-$  выделяются непосредственно из молекулярных ионов. По-видимому, аналогичные процессы происходят в кофеине и теофиллине с образованием ионов  $[M-CH_3NCO-CO]^-$  ( $m/z = 109$  и  $95$  соответственно).

Аналогами ионов  $[M-H-HNCO]^-$  в ксантине и теобромине являются ионы  $[M-H-CH_3NCO]^-$  в кофеине ( $m/z = 136$ ), в теофиллине и теобромине ( $m/z = 122$ ), причем последовательная фрагментация молекулярных ионов через промежуточные ионы  $[M-H]^-$  подтверждена метастабильными пиками с  $m/z = 95.9$  и  $83.2$  соответственно в масс-спектрах всех трех соединений (рис. 6). Не исключено, что в теофиллине ионы  $[M-H-$

$\text{CH}_3\text{NCO}]^-$  испытывают дальнейший распад при выбросе молекулы CO (ионы с  $m/z = 94$ ), но этот процесс не подтвержден метастабильным пиком в масс-спектре. Другими аналогами ионов  $[\text{M}-\text{H}-\text{HNCO}]^-$  в ксантине и теобромине являются ионы  $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{CH}_3\text{NCO}]^-$  в кофеине ( $m/z = 122$ ), теобромине и теофиллине ( $m/z = 108$ ). Заметим, что в последнем объекте не наблюдается первичных ионов  $[\text{M}-\text{CH}_3]^-$ , но в то же время ионы с  $m/z = 108$  не могут иметь элементный состав  $[\text{M}-\text{H}-\text{HNCO}-\text{CO}]^-$  как в теобромине.

В масс-спектре ксантина регистрируется пик ионов  $[\text{M}-2\text{H}-\text{HNCO}]^{\bullet-}$  ( $m/z = 107$ ). В теобромине обнаружен аналог этого иона –  $[\text{M}-\text{H}-\text{CH}_3-\text{HNCO}]^{\bullet-}$  ( $m/z = 121$ ), а метастабильный пик с  $m/z = 89.3$  в масс-спектре (рис. 6) свидетельствует о его образовании из ионов  $[\text{M}-\text{H}-\text{CH}_3]^{\bullet-}$ . Ионы  $[\text{M}-98]^-$  зарегистрированы в ксантине ( $m/z = 54$ ) и теобромине ( $m/z = 82$ ). Они образуются при распаде обоих циклов и имеют элементный состав  $[\text{M}-\text{HNCO}-\text{CO}-\text{HCN}]^{\bullet-}$ . Пики ионов с  $m/z = 65$  есть в масс-спектрах всех соединений, и представляют фрагмент пятичленного цикла  $\text{C}_3\text{HN}_2^-$ . Ионы с  $m/z = 66$  регистрируются только в ксантине и теофиллине и представляют пятичленный цикл  $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2^{\bullet-}$ , в котором сохранены атомы водорода в положениях N7 и C8. Возможно, что ионы с  $m/z = 106$  и  $97$  в ксантине имеют элементный состав  $[\text{M}-\text{H}-\text{H}_2-\text{HNCO}]^-$  и  $[\text{M}-\text{CO}-\text{HCN}]^{\bullet-}$  соответственно и для них нет аналогов в других пуринах.

Ионы  $\text{OCN}^-$  ( $m/z = 42$ ), как правило, образуются из соединений, в структуре молекул которых есть амидный фрагмент  $> \text{NC}(\text{O})-$ . Пики этих ионов регистрируются в масс-спектрах отрицательных ионов из пиримидинов [20], пептидов [17] и т.д. Для ионов  $\text{OCN}^-$  родительскими ионами могут быть как молекулярные, так и осколочные ионы. Например, в масс-спектре теобромине в высокоэнергетической области метастабильные пики с  $m/z = 9.8, 11.8$  и  $14.5$  свидетельствуют о том, что ионы  $\text{OCN}^-$  частично образуются в последовательно-параллельных реакциях через промежуточные ионы  $[\text{M}-\text{H}]^-$ ,  $[\text{M}-2\text{CH}_3]^{\bullet-}$  и  $[\text{M}-\text{H}-\text{CH}_3\text{NCO}]^-$ . Здесь вклад ионов  $\text{OCN}^-$  в полный ионный ток составляет 90%. Высокий выход этих ионов обусловлен их повышенной термодинамической стабильностью, благодаря большому электронному сродству радикала  $\text{OCN}^{\bullet}$  (3.609 эВ [19]). В ксантине сечение образования этих ионов превышает таковое в теобромине, но их вклад в полный ионный ток в области высоких энергий составляет лишь 40%. Вероят-

но, это обусловлено интенсивным конкурирующим каналом распада молекулярных ионов в ионы  $[\text{M}-\text{H}-\text{HNCO}]^-$  ( $m/z = 108$ ). В кофеине сечение для ионов  $\text{OCN}^-$  на порядок ниже, чем в ксантине и теобромине. Интенсивным конкурирующим каналом распада молекулярных ионов здесь является реакция выделения ионов  $[\text{M}-\text{H}-\text{CH}_3\text{NCO}]^-$  ( $m/z = 108$ ), а суммарный вклад в полный ионный ток этих двух видов составляет 85%. Также с низким сечением образуются ионы  $\text{OCN}^-$  в теофиллине, а основной вклад в полный ионный ток в области высоких энергий вносят ионы  $[\text{M}-\text{H}-\text{CH}_3]^{\bullet-}$  ( $m/z = 164$ ) и  $[\text{M}-\text{H}-\text{CH}_3\text{NCO}]^-$  ( $m/z = 122$ ).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aflatooni K., Gallup G.A., and Burrow P.D.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 31. P. 6205.
2. *Huels M.A., Hahndorf I., Illenberger E., Sanche L.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. № 4. P. 1309.
3. *Hanel G., Gstir B., Denifl S. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. № 18. P. 188104-1.
4. *Gohlke S., Abdoul-Carime H., Illenberger E.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 380. P. 595.
5. *Denifl S., Ptasin'ska S., Hanel G. et al.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. № 14. P. 6557.
6. *Burrow P.D., Gallup G.A., Scheer A.M. et al.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. № 12. P. 124310.
7. *Abdoul-Carime H., Huels M.A., Illenberger E., Sanche L.* // Int. J. Mass. Spectrom. 2003. V. 228. P. 703.
8. *Denifl S., Matejcik S., Gstir B. et al.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. P. 4107.
9. *Muftakhov M.V., Shchukin P.V.* // Chem. Phys. Lett. 2020. V. 739. P. 136967.
10. *Муфтахов М.В., Шукин П.В., Хатымов Р.В.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 9. С. 1534.
11. *Мецлер Д.* Биохимия. Химические реакции в живой клетке. Т. 3. М.: Мир, 1980. 488 с.
12. *Мазунов В.А., Шукин П.В., Хатымов Р.В., Муфтахов М.В.* // Масс-спектрометрия. 2006, Т. 3. № 1. С. 11.
13. *Khvostenko O.G., Shchukin P.V., Tuimedov G.M. et al.* // Int. J. Mass Spectrom. 2008. V. 273. P. 69.
14. *Muftakhov M.V., Vasil'ev Yu.V., Mazunov V.A.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1999. V. 13. P. 1104.
15. *Khatymov R.V., Muftakhov M.V., Mazunov V.A.* // Ibid. Mass 2003. V. 17. P. 2327.
16. NIST Chemistry WebBook, SPD 69.
17. *Muftakhov M.V., Shchukin P.V.* // Phys. Chem.-Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 4600.
18. *Vasil'ev Yury V., Figard Benjamin J., Voinov Valery G. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 5506.
19. *Фурса О.О., Козловский В.Л.* // Журн. неврологии и психиатрии. 2014. Т. 4. С. 111.
20. *Denifl S., Ptasin'ska S., Probst M. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 6562.