

УДК: 539.184.5

PACS: 34.80.Dp, 34.80.Gs

DOI: 10.24144/2415-8038.2018.44.141-147

А.І. Булгакова, А.М. Завілопуло

Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська, 21, 88017, Ужгород

e-mail: alla.bulgakova.uzh@gmail.com

## МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МОЛЕКУЛИ ГЛЮТАМІНУ

Проведені мас-спектрометричні дослідження глютаміну методом пучків, що перетинаються у діапазоні енергій бомбардуючих електронів 6–70 еВ і при температурах джерела 340–460К. Експеримент виконувався на установці з монопольним мас-спектрометром (МС) типу МХ-7304А, який відноситься до класу динамічних аналізаторів мас з іонізацією електронним ударом. Проведено детальний аналіз одержаних мас-спектрів молекули глютаміну.

**Ключові слова:** молекула, електрон, мас-спектрометрія, глютамін.

### Вступ

Амінокислоти – молекули життєво важливих органічних сполук, що одночасно містять у своєму складі аміно (-NH<sub>2</sub>) та карбоксильну (-COOH) групи. Вони є мономерними одиницями білків, у складі яких залишки амінокислот з'єднані пептидними зв'язками. Більшість білків побудовані із комбінації дев'ятнадцяти «первинних» амінокислот, тобто таких, що містять первинну аміногрупу, і однієї «вторинної» амінокислоти проліну або імінокислоти (містить вторинну аміногрупу), що кодується генетичним кодом. Їх називають стандартними або протеїногенними амінокислотами [1,2]. Чималу кількість амінокислот виявлено в міжзоряних хмарах та в метеоритах, що сприяє розповсюдженню гіпотези про позаземне походження життя на Землі. В той же час в експериментах Юрі та Міллера [3,4] було переконливо продемонстровано синтез значної кількості амінокислот в іскровому розряді, що імітував процеси в атмосфері на ранніх етапах історії Землі. Взагалі, застосування фізичних методів досліджень при вивченні складних органічних молекул обіцяє чимало відкриттів на шляху пізнання таїн живої матерії. Через це актуальність теми роботи є цілком очевидною.

Вивчення взаємодій випромінювання заряджених часток, інфрачервоного та ультрафіолетового, з біологічними об'єктами дає важливу інформацію як про молекулярну структуру цих об'єктів, так і про процеси, які відбуваються в них на атомному і молекулярному рівнях. Одним з важливих

методів дослідження структури речовини та фізичних процесів, які відбуваються в ній є мас-спектрометричний і спектральний аналіз [5, 6].

Амінокислоти, що відносяться до найбільш важливих органічних сполук, будучи структурними «цеглинами» білків, широко досліджуються як експериментальними так і теоретичними методами [7-10]. При розвитку різної патології в біологічних тканинах змінюється склад флуорофорів, що призводить до змін в їх спектрах флуоресценції [5]. З другого боку, властивості білків визначаються характеристиками складових амінокислот, яких налічується понад 20 серед них такі як фенілаланін, пролін, гістидин, гліцин, глютамін, метіонін. При цьому максимальний негативний заряд локалізовано як на атомах кисню карбоксильної групи так і на атомах кисню. На всіх же атомах водню локалізовано позитивний заряд. Зауважимо, що в індольному кільці триптофану і атомі кисню, якій примикає до бензольного кільця тирозину також спостерігається зосередження значної кількості негативного заряду на атомі азоту, що міститься. Дослідження механізмів і особливостей цих процесів, крім методів оптичної спектроскопії, можливе за допомогою методів взаємодії з повільними електронами, які включають електронну мас-спектроскопію, тобто вивчення мас-спектрів, температурних залежностей виникнення позитивних іонів-фрагментів, дисоціативної іонізації молекул амінокислот

під дією низькоенергетичних (4-30 eV) електронів та визначення енергій появи іонізованих фрагментів. Вказані аспекти є, без сумніву, актуальною задачею, яка досліджувалася у даній роботі.

### Експеримент

Експеримент виконувався на установці з монопольним мас-спектрометром (МС) типу МХ-7304А, який відноситься до класу динамічних аналізаторів з іонізацією електронним ударом. Монопольний мас-аналізатор, на відміну від квадрупольного розділяє іони не тільки ортогонально, але також і в напрямку входу частинок в аналізатор. Таким чином, пучок іонів на виході з джерела іонів повинен бути паралельним, монокінетичним і спрямованим уздовж осі аналізатора. Для покращення ефективності іонізації і отримання оптимальних режимів роботи було проведено моделювання серійного джерела іонів, що дозволило виявити ряд його недоліків, а з метою їх усунення запропонована нова конструкція [11]. Експериментальне випробування роботи модернізованого катодного вузла показало, що корисний сигнал на колектор іонів збільшився в 9 разів. Особливо слід відзначити, що поле катода не викликає відхилення електронів за межі області іонізації, що суттєво збільшує ефективність іоноутворення. Модернізоване таким чином джерело іонів [12], працює в режимі стабілізації електричного струму і дозволяє отримувати пучки електронів регульованої енергії в діапазоні 4-90 eV при струмах порядку 0.003-0,3 mA і неоднорідності по енергіях не більше  $\Delta E=250$  meV (повна ширина на половині висоти максимуму розподілу). При вимірюванні великих значень корисного сигналу іонний струм реєструється циліндром Фарадея, а для реєстрації слабких сигналів корисний сигнал детектується ВЕП. Надійний контроль основних параметрів мас-спектрометра здійснюється комп'ютером, що дозволяє вимірювати як мас-спектри, так і функції іонізації молекул електронним ударом. Калібрування шкали мас проводилося по мас-спектрам ізотопів Kг і Хе, а шкала енергій електронів - по початковій ділянці функції іонізації атома Kг і молекули азоту. Пучок досліджуваних молекул глютаміну отримували за допомогою ефузійного

джерела, температура якого могла змінюватися в широких межах. Це давало можливість досліджувати температурні залежності утворення різних фрагментів досліджуваної молекули.

Експериментальна методика мас-спектрометричних досліджень відпрацьовувалася на атомарних [13] і молекулярних [14] об'єктах, в тому числі на біомолекулах [15, 16]. Експеримент проводився в три етапи. На першому готувалися умови для досліджень: відкачувалась камера до глибокого вакууму, разом з прогрівом вузлів установки для створення оптимальних режимів роботи мас-спектрометра і ефузійного джерела молекул. На другому етапі перевірялися параметри мас-спектрометра на відповідність паспортним даним і виконувалось калібрування шкали мас по ізотопним пікам атомів Kг і Хе і шкали енергій по початковим ділянкам (4-15 eV) функцій іонізації Kг і N<sub>2</sub>. Після цього проводилися безпосередньо виміри мас-спектрів, таким чином щоб забезпечити точність на рівні  $3\div 5\%$ . Температурні залежності утворення позитивних іонів фрагментів вимірювались за допомогою спеціального прецизійного пристрою зі зворотним зв'язком, що дозволяло підтримувати температуру молекул в газовій фазі з точністю  $\pm 0,05$ K.

### Результати та їх обговорення

*Молекула глютаміну.* Молекули амінокислот існують у вигляді різних конформерів [10]. Вони можуть описуватися двома структурними елементами – аміно та карбоксильною групою (див. рис.1). Карбоксильна група може обертатися, а атом водню – орієнтуватися як у напрямку азоту, так і у протилежному напрямку. Можливим є також об'єднання цих двох структурних елементів з утворенням конформерів з найменшими значеннями внутрішньої енергії. Крім того, на конформаційну мінливість молекул впливає її здатність переорієнтовувати гнучку групу –COOH та амінну групу з утворенням різних внутрішньо-молекулярних водневих зв'язків: між неподіленою парою атомів азоту та атомом водню гідроксильної групи (N...H-O), або ж зв'язок між атомом водню амінної групи й атомом кисню карбонільної (N-H...O=C) та гідроксильної (N-H...O-H) груп.

Глютамін, як яскравий представник стандартних амінокислот, що входять до складу білка, являє собою 2-амінопентанамід-5-ову кислоту  $C_5H_{10}N_2O_3$ ,  $m/z=146$ , температуру плавлення - 458 K [17]. На рис. 1 показані різні варіанти представлення структурної формули глютаміну.

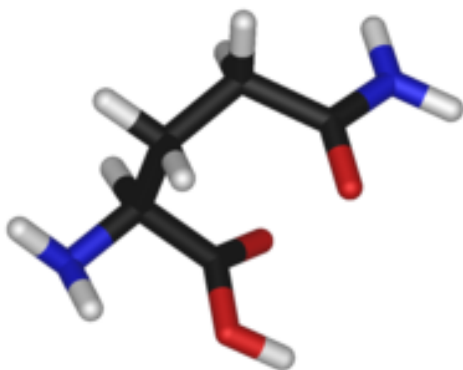
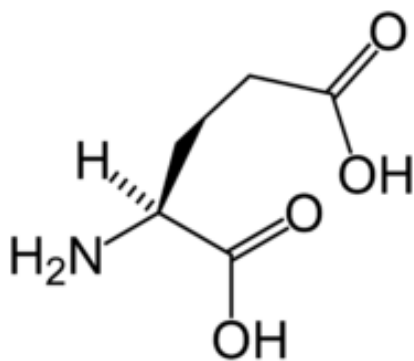
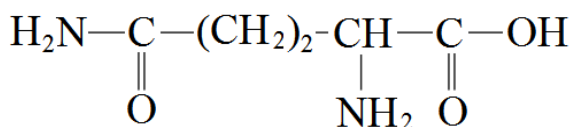


Рис. 1. Різні види структурної формули глютаміну.

Зазначимо, що домінуючий канал фрагментації іонізованої молекули глютаміну, як і інших молекул амінокислот, зумовлений втратою нейтрального радикала  $COOH$ . При цьому виникає перехідний іон. Материнський іон-прекурсор з внутрішньою енергією, меншою за енергію його дисоціації, залишається стабільним. Іонізація призводить до послаблення зв'язків молекулярного іона порівняно з нейтральним прекурсором (рис 1).

*Мас-спектр.* Зауважимо, що практично відсутні роботи присвячені взаємодії електронів з глютаміном, але є велика

кількість робіт по взаємодії фотонів з молекулами амінокислот [18-22]. Що стосується мас-спектрометричних досліджень, то, крім мас-спектрів в стандартних базах даних NIST і SDBS [23-24], інших даних нами не знайдено.

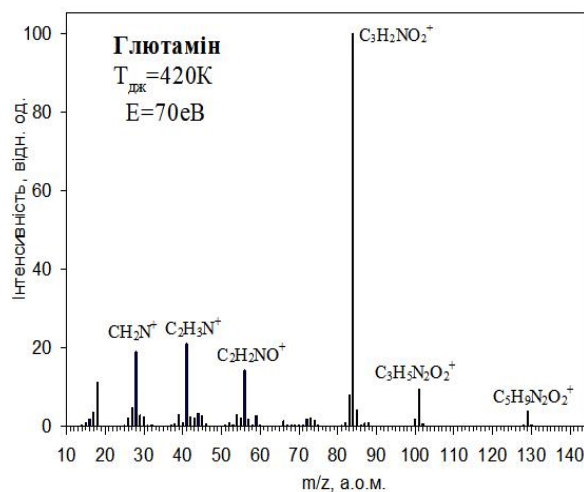
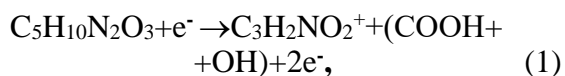
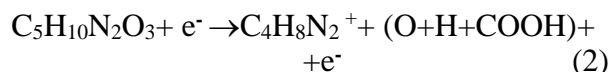


Рис. 2. Мас-спектр молекули глютаміну в діапазоні 10÷150 а.о.м.

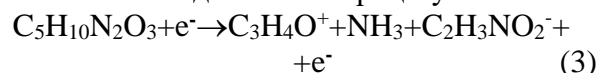
Нами проведені мас-спектрометричні дослідження глютаміну методом пучків, що перетинаються у діапазоні енергій бомбардуючих електронів 10–70 eV і при температурах джерела 340-440K. На рис. 2 показано мас-спектр молекули глютаміну, отриманий при температурі джерела 420 K. Як видно з рисунку, домінуючим у мас-спектрі є пік, що відповідає іону-фрагменту з  $m/z=84$  а.о.м., тобто фрагменту  $C_3H_2NO_2^+$  або  $C_4H_8N_2^+$ , який може утворюватися за рівняннями:



Або



В області малих мас спостерігаються піки, що відповідають  $m/z=28$  ( $CH_2N^+$ ), 41 ( $C_2H_3N^+$ ), 56 ( $C_3H_4O$ ). Поява найбільш інтенсивного серед них фрагмента  $C_3H_4O$  можлива внаслідок такого процесу:



Що стосується мас-пиків в інтервалі 85-130 а.о.м., то тут є тільки два відносно інтенсивних піка з  $m/z=101$  ( $C_3H_5N_2O_2^+$ ) і 129 ( $C_5H_9N_2O_2^+$ ). В таблиці 1 надано порівняння

наших результатів з даними [23-24]. Спостерігається непогане узгодження приведених відносних величин мас-пиків, причому температура випаровування молекул глютаміну надана тільки в [24] і вона дорівнювала 429 К, тобто вона на 10 К більше, ніж в нашому експерименті. Оскільки температура джерела сильно впливає на процес фрагментації, то можливим поясненням суттєвої різниці в 1,75 раз у величинах пиків для іонів фрагментів  $\text{NH}_2^+$  і  $\text{OH}^+$  є температура.

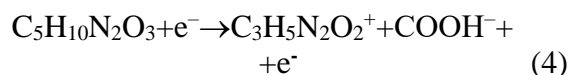
Таблиця 1

Порівняння відносних інтенсивностей іонів-фрагментів молекули глютаміну

m/z	Іон	Наші дані	NIST [23]	SDBS [24]
16	$\text{NH}_2^+$	2,68	4.69	4,7
17	$\text{NH}_3$ ( $\text{OH}^+$ )	6,47	6.69	6,7
18	$\text{H}_2\text{O}^+$	11,10	8.99	9,0
28	$\text{CH}_2\text{N}^+$	25,99	26.09	26,1
29	$\text{CH}_3\text{N}^+$	2,82	3.39	3,4
30	$\text{CH}_4\text{N}^+$	2,48	3.7	3,4
41	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$	24,99	26.49	26,5
42	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$	2,22	3.09	3,1
43	$\text{C}_3\text{H}_7$	1,95	2.59	2,6
45	$\text{COOH}^+$	3,85	4.19	4,2
55	$\text{C}_2\text{HNO}^+$	2,79	3.49	3,5
56	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$	17,86	18.69	18,7
59	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}^+$	3,78	4.49	4,5
73	$\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2^+$	2,78	2.99	3,0
83	$\text{C}_3\text{HNO}_2^+$	8,91	9.69	9,7
84	$\text{C}_3\text{H}_2\text{NO}_2^+$ ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2^+$ )	100	100	100
85	$\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}_2^+$	4,49	4.99	5,0
100	$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2^+$	1,97	2.19	2,2
101	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2^+$	9,99	10.39	10,4
129	$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2^+$	3,89	4.09	4,1
146	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3^+$	-	-	-

При спектроскопічних дослідженнях [20-22] показано, що в результаті фрагментації і дисоціації молекул амінокислот в оптичних спектрах інтенсивно випромінюють лінії, які

належать до карбоксильної ( $-\text{COOH}$ ), аміногрупи ( $-\text{NH}_2$ ), молекули азоту, монооксиду вуглецю та ціану [21]. Найменшу енергію мають зв'язки C-C, N-C, C-O, що призводить до фрагментації молекули глютаміну електронним ударом і появою в мас-спектрі іонів-фрагментів карбоксильної, аміно- груп. Наприклад, пик масою  $m=101$  а.о.м. ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2^+$ ) може утворюватися внаслідок розриву зв'язку  $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ , що супроводжується передачею протона від групи  $\text{COOH}$ :



Слід наголосити, що більш детальне пояснення процесів фрагментації молекули глютаміну електронним ударом потребує ретельних квантово-хімічних розрахунків енергій та довжин зв'язків. Тому рівняння (1)-(4) можуть мати інші складові в залежності від результатів таких розрахунків, як показано в [21].

Отримані результати свідчать про складні процеси, що відбуваються при взаємодії електронів з молекулою глютаміну, особливо складний характер мають температурні залежності утворення позитивних іонів-фрагментів.

### Висновки

Зроблено аналіз мас-спектрометричних досліджень молекули глютаміну. Отримані мас-спектри та проведено порівняння з результатами баз даних SDBS та NIST, показано, що вони в основному співпадають.

Висока ефективність виникнення іонних фрагментів молекули глютаміну та сильна температурна залежність їх утворення при взаємодії з електронами свідчать про дуже складний механізм електронної фрагментації молекули глютаміну.

*Автори висловлюють щире подяку Л.Г. Романовій за допомогу при написанні цієї роботи.*

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Якубке Х.Д. Аминокислоты. Пептиды. Белки / Х.Д. Якубке, Х. Ешкайт // Москва «Мир» - 1985. – 75 с.
2. Аналитика как инструмент клинической химии. Изд. Санкт-Петербург. 2011. 33с.
3. Miller S.L. Production of amino acids under possible primitive earth conditions // Science. – 1953. – V.117, N3046. May 15. – P. 528–529.

4. Miller S.L. and H.C. Urey. Organic compound synthesis on the primitive earth // *Science*. – 1959. – V.130, N3370. July 31. – P. 245–251.
5. Черницький, Е.И. Слобожанина Спектральний люмінесцентний аналіз в медицині. Минск, Наука і техніка - 1989. – 140 с.
6. B.O. Golichenko, V.M. Naseka, V.V. Strelchuk, O.F. Kolomys. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 2017. V. 20, N 3. P. 297-304. doi: <https://doi.org/10.15407/spqeo203.297>
7. Christopher M. Jones, Matthew Bernier, Erin Carson, Kathryn E. Colyer, Rachel Metz, Anna Pawlow, Emily D. Wischow, Ian Webb, Erica J. Andriole, John C. Poutsma. Gas-phase acidities of the 20 protein amino acids. *International Journal of Mass Spectrometry*. 2007. 267 (27) 54–62
8. E.P.L. Hunter and Sharon G. Lias. Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, V. 27, No. 3, 1998. P. 414-456.
9. Tatiana Domratcheva, Bella L. Grigorenko, Ilme Schlichting, and Alexander V. Nemukhin. Molecular Models Predict Light-Induced Glutamine Tautomerization in BLUF Photoreceptors. *Biophysical Journal* Volume 94 May 28 3872–3879.
10. Fatma Kandemirli, Murat Saracoglu, Mohammed A. Amin, Murat A. Basaran, Can Dogan Vurdu. The Quantum Chemical Calculations of Serine, Therionine and Glutamine. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 3819 – 3827.
11. Агафонова А.С., Сурков В.А., Завилопуло А.Н., Миронец Е.А. Джерело іонів // Патент України № 58673 от 098.2010.
12. N. Zaviropulo, E. A. Mironets, and A. S. Agafonova // *Instruments and Experimental Techniques*, 2012, Vol. 55, No. 1, pp. 65–71.
13. О.Б. Шпенник, А.М. Завилопуло, О.В. Пилипчинець. Іонізація телуру в газовій фазі електронами. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.* 2018. № 5 С.44-52  
doi: [doi.org/10.15407/dopovidi2018.04.044](https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.04.044)
14. О.Б. Шпенник, О.В. Пилипчинець, А.М. Завилопуло. Фрагментація молекули РТСДА електронним ударом. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.* 2018. № 2. С. 43-49. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.02.043>
15. Ostroverkh, A. Zaviropulo, O. Shpenik. Ionization of adenine and thymine molecules by electron impact. // *MPS- -2018. Budapest. Book of Abstracts*. P. 31
16. A.N. Zaviropulo, O.B. Shpenik, A.N. Mylymko, V.Yu. Shpenik, O.V. Pylypchynets *Mass spectrometry of D-ribose molecules // MPS-2018. Budapest. Book of Abstracts*. P. 26
17. А.А. Баньшев, Е.П. Вржещ, Е.А. Ширшин. Применение лазерной флуориметрии для определения влияния аминокислотной замены на индивидуальные фотофизические параметры флуоресцирующей формы флуоресцентного белка mRFP1 // *Квантовая электроника*. – 2009. – Т.39, № 3.- С.273-278.
18. А.А. Баньшев, Е.А. Ширшин, В.В. Фадеев. Определение фотофизических параметров молекулы триптофана методами лазерной флуориметрии // *Квантовая электроника*. – 2008. – Т.31, №1. – С. 77-81.
19. А.А. Генерал, М.И. Мигович, В.А. Кельман, Ю.В. Жменяк, В.В. Звенигородский. Спектрально-люминесцентные свойства молекулы глицина в газовом розряде // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2015. – Т. 82, № 6. – С. 956–960.
20. Мигович М.І. В.А. Кельман. Теоретичне та експериментальне вивчення спектроскопічних характеристик ароматичних амінокислот // *Укр. фіз. журн.* – 2014. – Т. 59, № 6. – С. 581–588.
21. Мигович М.І. В.А. Кельман. Експериментальне дослідження та квантово-хімічні розрахунки спектрально-люмінесцентних властивостей молекули проліну // *Журнал фізичних досліджень*. – 2017. – Т. 21, № 1/2. – С. 1801-1-1802-2
22. Мигович М.І. В.А. Кельман. Исследование спектрально-люминесцентных свойств молекулы треонина // *Оптика и спектроскопия*. – 2016. – Т 121, № 1. – С. 69–74.
23. NIST. Електронний ресурс: <https://webbook.nist.gov>
24. SBSDB. Електронний ресурс: <https://sdbdb.aist.go.jp>

Стаття надійшла до редакції 07.12.2018 р.

А.И. Булгакова, А.Н. Завилопуло

Институт электронной физики НАНУ, Украина, 88017, Ужгород, ул. Университетская, 21

## МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛЕКУЛЫ ГЛЮТАМИНА

Проведены масс-спектрометрические исследования глутамина методом пучков, пересекающихся в диапазоне энергий бомбардирующих электронов 6-70 эВ и при температурах источника 340-460К. Эксперимент выполнялся на установке с монополярным масс-спектрометром (МС) типа МХ-7304А, который относится к классу динамических анализаторов масс с ионизацией электронным ударом. Сделан анализ масс-спектрометрических исследований молекулы глутамина и проведено сравнение с результатами баз данных SDBS и NIST.

**Ключевые слова:** молекула, электрон, масс-спектрометрия, глутамин.

A.I. Bulhakova, A.N. Zaviolopulo

Institute of Electron Physics NAS of Ukraine, Ukraine, 88017, Uzhgorod, Universitetska str., 21

## MASS SPECTROMETRIC RESEARCH GLUTAMINE MOLECULE

**Background:** Amino acids are molecules of vital organic compounds, which simultaneously contain amino (-NH<sub>2</sub>) and carboxyl (-COOH) groups. Currently, a large number of amino acids are found in interstellar clouds, meteorites. This contributes to the propagation of the hypothesis of the extraterrestrial origin of life on Earth. In general, the penetration of physical methods of research into the study of complex organic molecules is predicted and promises many discoveries in the path of knowledge of the mystery of living matter.

**Methods:** One of the important methods of studying the structure of matter and physical processes that occur in it is mass spectrometry and spectral analysis. The experiment was performed on a monopole mass spectrometer (MX) type MX-7304A, which belongs to the class of dynamical mass spectrometers with ionization by electron impact. The monopole mass analyzer, in contrast to the quadrupole, divides the ions not only orthogonally, but also in the direction of the input of particles into the analyzer. Thus, a bundle of ions at the outlet of the ion source should be parallel, monokinetic and directed along the axis of the analyzer. A bundle of investigated glutamine molecules was obtained using an effusion source whose temperature could vary widely. This made it possible to investigate the temperature dependence of the formation of various fragments of the investigated molecule. Measurements of mass spectra were carried out in such a way as to ensure accuracy of 3-5%. Temperature dependences of the formation of positive ions of fragments were measured using a special precision feedback device, which allowed maintaining the temperature of the molecules in the gas phase with an accuracy of  $\pm 0,05$ K.

**Results:** Mass spectrometric studies of glutamine have been carried out by the method of bundles, which are transformed in the range of bombarding electrons energy 6-70 eV and at temperatures of 340-460 K. The dominant mass spectrum is the peak that corresponds to the ion-fragment with  $m/z = 84$  a.o.m., which corresponds to the fragment C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>2</sub><sup>+</sup>. The smallest energy is the C-C, N-C, C-O bonds, which leads to the fragmentation of the glutamine molecule by electron impact and the appearance of a carboxylic, amino group in the mass spectrum of the ion-fragments.

**Conclusions:** The high efficiency of the occurrence of ionic fragments of glutamate molecules and the strong temperature dependence of their formation in interaction with electrons indicate a very complex mechanism of electronic fragmentation of the glutamine molecule, which in turn significantly influences the composition of fluorophores.

**Key words:** molecule, electron, mass spectrometry, glutamine.

PACS NUMBER: 34.80.DP, 34.80.GS

## REFERENCES

1. Yakubke Kh.D. Amino acids. Peptides. Squirrels / Kh.D. Yakubke, Kh. Eshkite // Moscow "Peace" –1985. –P. 75.
2. Analytics as a tool of clinical chemistry. Ed. St. Petersburg. 2011. –P. 33.
3. Miller S.L. Production of amino acids under possible primitive earth conditions // Science. – 1953. – V.117, N3046. May 15. – P. 528–529.
4. Miller S.L. and H.C. Urey. Organic compound synthesis on the primitive earth // Science. – 1959. – V.130, N3370. July 31. – P. 245–251.
5. Chernitsky, E.I. Slobozhanina Spectrum-luminescent analysis in medicine. Minsk, Science and Technology –1989. –P. 140.
6. B.O. Golichenko, V.M. Naseka, V.V. Strelchuk, O.F. Kolomys. Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2017. V. 20, N 3. P. 297-304. doi: doi.org/10.15407/spqeo203.297
7. Christopher M. Jones, Matthew Bernier, Erin Carson, Kathryn E. Colyer, Rachel Metz, Anna Pawlow, Emily D. Wischow, Ian Webb, Erica J. Andriole, John C. Poutsma. Gas-phase acidities of the 20 protein amino acids. International Journal of Mass Spectrometry. 2007. 267 (27) 54–62
8. E.P.L. Hunter and Sharon G. Lias. Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update. J. Phys. Chem. Ref. Data, V. 27, No. 3, 1998. P. 414-456.
9. Tatiana Domratcheva, Bella L. Grigorenko, Ilme Schlichting, and Alexander V. Nemukhin. Molecular Models Predict Light-Induced Glutamine Tautomerization in BLUF Photoreceptors. Biophysical Journal Volume 94 May 28 3872–3879.
10. Fatma Kandemirli, Murat Saracoglu, Mohammed A. Amin, Murat A. Basaran, Can Dogan Vurdu. The Quantum Chemical Calculations of Serine, Therionine and Glutamine. Int. J. Electrochem. Sci., 9 (2014) 3819 – 3827.
11. Agafonova A.S., Surkov V.A., Zavilopulo A.N., Mironets E.A. Source of ions // Patent of Ukraine № 58673 dated 09/08/2010.
12. N. Zavilopulo, E. A. Mironets, and A. S. Agafonova // Instruments and Experimental Techniques, 2012, Vol. 55, No. 1, pp. 65–71.
13. O.B. Shpenik, A.M. Zavilopulo, O.V. Pylypchynets. Ionization of tellurium in the gas phase by electrons. Dopov. Nac. akad. nauk ukr. 2018. No. 5 P.44-52 doi: doi.org/10.15407/dopovidi2018.04.044
14. O.B. Shpenik, O.V. Pylypchynets, A.M. Zavilopulo. Fragmentation of the PTCDA molecule by electron impact. Dopov Nac akad nauk ukr 2018. Number 2. C. 43-49. doi: https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.02.043
15. Ostroverkh, A. Zavilopulo, O. Shpenik. Ionization of adenine and thymine molecules by electron impact. // MPS-Budapest-2018. Budapest. Book of Abstracts. P. 31
16. A.N. Zavilopulo, O.B. Shpenik, A.N. Mylymko, V.Yu. Shpenik, O.V. Pylypchynets Mass spectrometry of D-ribose molecules // MPS-Budapest-2018. Budapest. Book of Abstracts. P. 26
17. Passport Glutamine 100286\_sds\_ru\_ru.pdf
18. A.A. Banyshev, E.A. Shirshin, V.V. Fadeev. Determination of photophysical parameters of a tryptophan molecule by laser fluorimetry methods // Quantum Electronics. –2008. – T.31, №1. –P. 77-81.
19. A.A. General, M.I. Migovich, V.A. Kelman, Yu.V. Zhmenyak, V.V. Zvenigorodsky. Spectral-luminescent properties of glycine molecule in a gas discharge // Journal of applied spectroscopy. – 2015. –Vol. 82, No. 6. – P. 956-960.
20. Migovich M.I., V.A. Kelman. Theoretical and experimental study of spectroscopic characteristics of aromatic amino acids // Ukr. phys. journ –2014. – Vol. 59, No. 6. – P. 581-588.
21. Migovich M.I., V.A. Kelman. Experimental research and quantum-chemical calculations of the spectral-luminescent properties of the molecule of proline // ZHFD. - 2017. - Vol. 21, No. 1/2. - P. 1801-1-1802-2
22. Migovich M.I. V.A. Kelman. Study of the spectral-luminescent properties of the threonine molecule // Optics and Spectroscopy. –2016. –T 121, No.1. –P. 69–74.
23. NIST: <https://webbook.nist.gov/chemistry>
24. SBSD: <https://sdfs.db.aist.go.jp>