



The break-up via dissociative recombination of molecular ions with biological relevance

A. Al-Khalili¹, E. Uggerud², R. Zubarev³, J. Semaniak¹, P. Andersson⁴, V. Bednarska⁵, A. Ehlerding⁶, W. D. Geppert⁶, F. Hellberg⁶, M. Kaminska¹, F. Kjeldsen³, A. Paál⁷, R. Thomas⁶, M. af Ugglas⁶, J. Vedde², V. Zhaunerchyk⁶, F. Österdahl⁶ and M. Larsson⁶

¹*Institute of Physics, Pedagogical University, Kielce Poland*

²*Department of Chemistry, Oslo University, Norway*

³*Biomedical Center, Uppsala University, Sweden*

⁴*Department of Chemistry, Gothenburg University, Sweden*

⁵*Faculty of Sciences, University of Nijmegen, The Netherlands*

⁶*Department of Physics, Stockholm University, Sweden*

For the last five years, the technique of electron capture dissociation (ECD) has been widely used in protein fragmentation in order to obtain sequence information. This new technique has proven to be very useful since it produces fragments that normally are not observed with the standard fragmentation methods, for example collision-induced dissociation (CID).¹ However, the type of fragments observed using ECD originates only from amine bond cleavage in the amino acid chain while in CID only fragments from amide bond cleavage are observed (see figure 1). In addition, ECD also produces fragments originating from the cleavage of disulfide bridges, which play an important role in protein folding. These two observations have raised questions about the mechanisms involved in the ECD process.

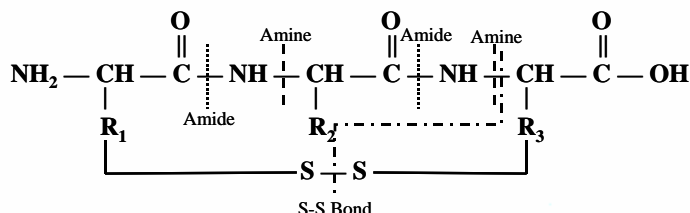


Figure 1. The amide cleavage site obtained from the standard dissociation methods [2-6] and the amine and S-S bond cleavages that are obtained from the electron capture dissociation method.

In this experiment we have investigated the dissociative recombination (DR) of two molecules having properties similar to those of the amino acid bonding and the disulfide bonding in proteins. These two molecules, protonated n-methyl acetamide and protonated dimethyl disulfide, represent the amino acid chain bonds and disulfide bonds of the protein, respectively, as is illustrated in figure 2. Investigation of the fragmentation patterns following dissociative recombination of these two molecular ions will shed some light on the mechanism involved in the ECD process.

The obtained data has yet to be fully analyzed, but preliminary results point to a mechanism in which a free hydrogen atom, created from the ECD process, subsequently re-collides with the protein giving rise to amine bond cleavage.² This conclusion is based on the preliminary branching patterns observed from the DR of n-methyl acetamide, where the dissociation channel leading to loss of a single hydrogen atom appears to be the dominant channel. Furthermore, the

preliminary branching data observed from the DR of dimethyl disulfide does not indicate that S-S bond cleavage is a dominant channel, a conclusion which may be confirmation of the mechanism suggested above, since S-S bond cleavage is the dominant dissociation channel in photon / electron impact dissociation of the neutral dimethyl disulfide molecule.

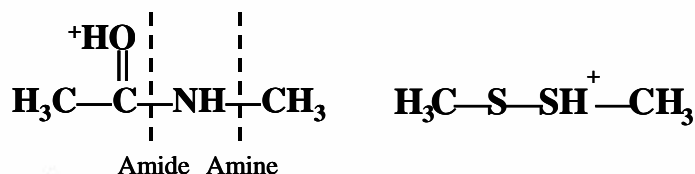


Figure 2: The amide and amine bond in the protonated *n*-methyl acetamide and the S-S bond in the protonated dimethyl disulfide

References

1. R. A. Zubarev, N. L. Kelleher and F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 3265 (1998).
2. R. A. Zubarev, N. A. Kruger, E. K. Fredriksson, M. A. Lewis, D. M. Horn, B. K. Carpenter and F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 2857 (1999).

Trivsamt avslutande LEIF-möte

Det avslutande mötet i LEIF-samarbetet hölls, som Månadsbladet tidigare har meddelat, i Stockholm den 6–9 december. På programmet stod bl.a. aktuella vetenskapliga rapporter, summering av LEIF-samarbetet, årets Nobelföreläsningar, social samvaro med besök

på Millesgården, guidad visning av Nobelmuseet, PUB i samband med poster-sessionen i ringhallen och middag på Fakultetsklubben Manne Siegbahn. Mötet avslutades med en dag ägnad åt "Related and new fields"



Besöket på Millesgården blev uppskattat trots busväder.



Eleanor Campbell från Göteborg talade om fullerenener.



Per-Olof Hulth, nyss hemkommer från Antarktis, berättade entusiastiskt om AMANDA-projektet.

Lilla Nobelmiddagen åter i Manne Siegbahns villa

Den årliga middag som AlbaNova bjuder Nobelpristagarna i fysik och kemi på hölls den 8 december traditionsenligt i Manne Siegbahns villa, som numera är renoverad och omgjord till fakultetsklubb. Som vanligt deltog Manne Siegbahlaboratoriet i arbetet med arrangemanget.



Kemipristagarhustrun Mary Agre hade roligt tillsammans med KTH:s rektor Anders Flodström.

Maten lagades i år av Restaurang Kräftan och menyn bestod av hummer, älgfilé och hallonsoppa med hjortronostkaka och blåbärssorbet.



Fysikpristagaren Anthony Leggett småpratade med SU:s rektor Gunnel Engwall.

Universitetskören Frescati Röster underhöll gästerna med bl.a. svenska julsånger.



Fysikpristagaren Vitaly Ginzburg pillade elegant ut fyllningen ur hummerns skal.

Olle Anderby var toastmaster och hade huvudansvaret för de praktiska arrangemanget assisterad av Stanislaw Lapczynski.



Kvällens värd Ulf Wahlgren hade Haruko Kinase-Leggett, hustru till fysikpristagaren Anthony Leggett, till bordet.

Nästa nummer av Månadsbladet utkommer först i vecka 7.



NYÅRSHÄLSNING från föreståndaren



Jag skriver den här traditionella nyårshälsningen i dagarna mellan jul och nyår. Det är svårare att hitta rätt anslag den här gången än vad det varit tidigare. Jag tänker mycket på att vi under de första veckorna på det nya året måste ta viktiga beslut om hur verksamheten i framtiden skall utformas. Eftersom vår basfinansiering från Vetenskapsrådet trappas ned och avslutas är det ofrånkomligt att personalstyrkan kommer att minska och att arbetsuppgifterna för dem som blir kvar kommer att förändras.

Jag fick en julkhälsning i ett mail från en vän dagen före julafton. Min vän är också en av MSL:s vänner, som uppskattar och förstår värdet av den forskning som har bedrivits vid laboratoriet under årens lopp. Julhälsningen var kort och gott: "Vill önska dig en riktigt god jul - trots alla underligheter i forskningsfinansieringen". Jag vidarebefordrar hälsningen, även om den kommer sent, till alla anställda och användare av MSL.

En nyårshälsning bör ha en positiv grundton – bekymren till trots går det att finna en sådan.

Jag bläddrade igenom de 12 numren av Månadsbladet för år 2003 på MSL:s hemsida. Man blir glad när man ser dem i färg och ännu gladare blir man när man läser många av artiklarna. En signifikant andel handlar om astrofysikaliska tillämpningar av experiment vid CRYRING. Sveneric Johansson skriver i aprilnumret om livslängdsmätningar av tillstånd i järn och titan, som kan kombineras med observationer med Hubble-teleskopet och öka vår kunskap om stjärnor i Vintergatan. I majnumret skriver Mats Larsson om mätningar av hur snabbt H_3^+ molekyler rekombinerar med elektroner. De här resultaten kan kombineras med observationer vid ett teleskop på Hawaii och öka vår kunskap om processer i rymden mellan stjärnorna. Mike Fogle, Reinhold Schuch och deras medarbetare skriver i septembernumret om mätningar av rekombinations- och jonisationshastigheter för C^{2+} och O^{2+} . Resultaten kan komma till användning vid bestämningar av t.ex. densiteter, temperaturer och grundämnesförekomster i stjärnkronor, interstellära områden, supernovaefterlämningar etc. Forskningen som beskrivs i de här tre korta artiklarna i månadsbladet är i högsta grad vital och kan endast göras med hjälp av lagringsringar. När jag läser artiklarna känner jag stor tillfredsställelse över att resultaten har åstadkommit i CRYRING. Det viktigaste budskapet jag får från artiklarna är att genom att vi nu har fått stora anslag av Wallenbergstiftelsen och VR för byggnation av lagringsringen DESIREE kan den här typen av forskning fortsätta och utvecklas med svenska forskargrupper i ledningen även om CRYRING-forskningen måste avbrytas. Astrofysikaliska frågeställningar tillhör de viktigaste som lyfts fram i de vetenskapliga motiveringarna för DESIREE-projektet.

Jag var dagarna före jul i telefonkontakt med en av forskningsledarna vid GSI i Darmstadt. Intresset från det stora tyska laboratoriet för att CRYRING:s synkrotron skall kunna bli en del av deras nya acceleratoranläggning, som skall byggas upp under de kommande åren, är fortfarande stort. I början av februari 2004 kommer ett möte på regerings/forskningsrådsnivå att hållas mellan företrädare för de europeiska länder, som visat intresse för att delta i uppbyggnaden av antiproton-anläggningen vid GSI och röntgen-FEL-anläggningen vid DESY i Hamburg. Sverige kommer att representeras vid mötet. Låt oss hoppas att detta möte och fortsatta överläggningar kan medverka till att MSL:s synkrotron kan komma att utnyttjas under många år i framtiden och ge svenska forskare tillgång till möjligheter för ny forskning som anläggningarna i Tyskland kommer att erbjuda.

Trots att vi har en bekymmersam och svår period framför oss finns det glädjemen som vi måste ta till oss!

Jag önskar MSL:s personal, användare och vänner ett

GOTT NYTT ÅR!

Örjan Skeppstedt