



www.volsu.ru



DOI: <https://doi.org/10.15688/mpcm.jvolsu.2021.4.5>

УДК 543-51,544-971.62,54-128.2
ББК 22.365

Дата поступления статьи: 28.09.2021
Дата принятия статьи: 18.10.2021

ИССЛЕДОВАНИЕ ВАКАНТНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ АКТИВАТОРОВ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НА ПРИМЕРЕ МОЛЕКУЛ 2-КУМАРАНОНА¹

Алексей Михайлович Сафронов

Младший научный сотрудник лаборатории физики атомных столкновений,
Институт физики молекул и кристаллов,
Уфимский федеральный исследовательский центр РАН
prozzy95@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-2922-170X>
просп. Октября, 151, 450075 г. Уфа, Российская Федерация

Мансаф Масхутович Таюпов

Младший научный сотрудник лаборатории физики атомных столкновений,
Институт физики молекул и кристаллов,
Уфимский федеральный исследовательский центр РАН
tayupovmansaf@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2876-3910>
просп. Октября, 151, 450075 г. Уфа, Российская Федерация

Ангелина Вячеславовна Маркова

Лаборант-исследователь лаборатории физики атомных столкновений,
Институт физики молекул и кристаллов,
Уфимский федеральный исследовательский центр РАН
login.markova@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7846-6500>
просп. Октября, 151, 450075 г. Уфа, Российская Федерация

Рустам Габдулшагитович Рахмеев

Кандидат физико-математических наук,
 научный сотрудник лаборатории физики атомных столкновений,
 Институт физики молекул и кристаллов,
 Уфимский федеральный исследовательский центр РАН
 rakhmееv@yandex.com
<https://orcid.org/0000-0003-3735-4622>
 просп. Октября, 151, 450075 г. Уфа, Российская Федерация

Аннотация. Методом масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата медленных (0–15 eV) электронов исследованы молекулы 2-кумаранона. Данное вещество широко применяется в качестве платформы, на которой строятся хемилюминесцентные зонды. Анализ каналов распада молекулярных отрицательных ионов (ОИ) на стабильные фрагменты с использованием результатов квантово-химических расчетов в приближении теории функционала плотности, позволил определить наиболее вероятные структуры осколочных ионов ($[M - H]^-$, $[M - 2H]^-$, $[M - CO]^-$).

Ключевые слова: масс-спектрометрия отрицательных ионов, резонансный захват электрона, квантово-химические расчеты, хемилюминесценции, биофизика.

Введение

Каталитический цикл P450, схема которого была впервые предложена в конце 1960-х годов, а в настоящее время принята в несколько модифицированном варианте [13; 17], осуществляет в основном три типа реакций (гидроксилирование, эпокси-дирование и окисление), протекающих путем последовательного двухэлектронного восстановления с участием молекулярного кислорода и протонов [14; 24]. Однако, структура активированного вторым электроном кислородного комплекса, точный механизм расщепления кислорода, и даже механизм переноса электрона между компонентами системы P450, до сих пор далеки от понимания [25]. Действительно, интермедиаты, образованные после вхождения второго электрона в цикл P450, являются чрезвычайно активными, так что экспериментальное наблюдение этих процессов сопряжено со значительными трудностями [14; 29; 30]. В связи с этим, разумно предположить, что второй электрон может провзаимодействовать в активном центре не с молекулой O₂, а с молекулой субстрата (слабо связанной водородными связями [30]), особенно, если сродство к электрону последней будет выше, чем у молекулярного кислорода, что должно привести к конкуренции за захват второго электрона. В таком случае, активные радикалы могут быть образованы благодаря «метаболической активации» [18; 27] субстрата вторым электроном по механизму диссоциативного захвата электронов (ДЗЭ). Вероятно, что в приложении к клеточной среде, было бы корректнее говорить о механизме диссоциативного переноса электронов (ДПЭ) [2; 10; 22], являющегося аналогом ДЗЭ в растворе, который, однако, трудно исследовать столь же подробно, как диссоциативный захват в вакууме.

Одним из самых популярных и точных методов анализа органических радикалов является метод электронного парамагнитного резонанса или ЭПР. Он позволяет не только обнаруживать, но и идентифицировать многие радикалы путем анализа сверхтонкой структуры сигналов ЭПР. Однако в биологических системах он часто оказывается недостаточно чувствительным из-за крайне низкой стационарной концентрации радикалов в клетках и тканях, поэтому этот метод все чаще и чаще вытесняется методом хемилюминесцентного анализа. Этот метод обладает тем преимуществом, что, во-первых, он обычно не связан с изменением хода процессов в растворах, клетках или даже целых тканях, где регистрируется свечение, а во-вторых, весьма чувствителен при обнаружении именно высокореакционных радикалов [26].

Химические активаторы хемилюминесценции, называемые также ХЛ-зондами, — это соединения, вступающие в реакции с активными формами кислорода или органическими свободными радикалами, в ходе которых образуются молекулы продуктов в возбужденном электронном состоянии. Наблюдаемое при этом свечение связано с переходом молекул в основное состояние, что приводит к высвечиванию фотонов [1]. С недавних пор, наиболее популярной платформой на основе которой синтезируются ХЛ-зонды, стали молекулы 2-кумаранона [3; 4; 7; 9; 23; 28]. Также существуют работы, где эти молекулы использовались в качестве силовых датчиков в механоиндуцированной хемилюминесценции [6].

Целью данной работы является исследование методом масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов молекулами 2-кумаранона, определение электронных свойств данного соединения для дальнейшего поиска корреляций с его хемилюминесцентными свойствами. Таким образом, задачи данной работы можно сформулировать следующим образом:

- 1) С помощью стандартного метода DFT B3LYP/6-31G(d) вычислить энергии вакантных МО нейтральной молекулы и применить масштабирующий коэффициент для определения энергий вертикального захвата электрона по механизму резонанса формы. Сделать выводы о применимости данного коэффициента для этого класса веществ.
- 2) Проанализировать спектры ДЗЭ 2-кумаранона. Определить наиболее вероятные структуры осколочных ионов. Сделать выводы о характере наблюдаемых на КЭВ резонансов.

1. Методика эксперимента и расчетов

Измерения проводились на статическом масс-спектрометре МИ-1201, переоборудованном для регистрации ОИ в режиме резонансного захвата электронов (РЗЭ). Схема экспериментальной установки, ее подробное описание и методика эксперимента приведены в работах [5; 12]. Вкратце, сфокусированный пучок квазимонохроматических электронов пропускаться через ячейку столкновений, заполненную газом исследуемого вещества при давлениях, отвечающих парным столкновениям. Токи образующихся отрицательных ионов регистрировались масс-спектрометрически (секторное магнитное поле) в зависимости от энергии налетающих электронов в диапазоне энергий 0–15 эВ. Полуширина распределения электронов по энергии составляла 0,4–0,5 эВ на полувысоте, ток электронов $\sim 1 \mu\text{A}$, ускоряющее напряжение — 4 кВ. Калибровку шкалы энергии электронов проводили по максимумам кривых эффективного выхода (КЭВ — зависи-

мость тока ОИ от энергии налетающих электронов) ионов SF_6^- , образованных захватом тепловых электронов молекулами SF_6 . Исследованные образцы вещества были приобретены в компании Сигма-Алдрич, продукт с номером 124591 (2-кумаранон, степень чистоты 97%). Вещество было исследовано без дополнительной очистки и испарялось в ячейку столкновений при температуре 50°C. Молекулы исследуемых веществ достигали теплового равновесия путем многократных столкновений со стенками ячейки.

Теоретический анализ вакантных орбиталей молекулы проводили с использованием квантово-химических расчетов энергий орбиталей исследованных методами DFT с помощью гибридного функционала B3LYP [9] в базисе 6-31G(d), реализованными в программном пакете Gaussian 09 [31]. На основе изображений пространственного распределения орбиталей определяли их π^* - и σ^* -характер, так как σ^* -орбиталь симметрична относительно линии связи, а π^* -орбиталь симметрична относительно плоскости, проходящей через линию связи. Для уточнения рассчитанных значений энергий орбиталей (virtual orbital energies, VOE) использовали подход, предложенный в работе [20], состоящий в корректировке — масштабировании согласно результатам исследований вакантных состояний для малых сопряженных органических молекул [15; 20; 21]. Для дальнейшего анализа использовали отмасштабированные значения энергий орбиталей (scaled virtual orbital energies, SVOE). Для масштабирования π^* -молекулярных орбиталей использовали выражение $SVOE = (VOE + 1,14)/1,24$, а для σ^* -орбиталей — выражение $SVOE = (VOE + 0,97)/0,79$ [19–21]. Для оценок сродства молекул к электрону по разности полных энергий молекулы и аниона, а также оценки термодинамических порогов образования фрагментов при ДЗЭ, использовался базисный набор 6-31+G(d) с минимальным добавлением диффузных функций.

2. Результаты и обсуждение

Токи масс-сепарированных ОИ, образованных при взаимодействии электронов с молекулами 2-кумаранона приведены в зависимости от энергии электронов на рисунке 2 (в порядке убывания интенсивности). Энергии максимумов, относительные интенсивности образования анионов, а также наиболее вероятные структуры отрицательно заряженных фрагментов указаны в таблице 1 (в порядке убывания массового числа). Результаты расчетов методом B3LYP/6-31+G(d) термодинамических порогов появления для наиболее интенсивных распадов, ассоциируемых с отрывом одного и двух атомов водорода (для различных положений в молекуле), так же представлены в таблице 1.

Как показывают КЭВ, самым интенсивным каналом распада является канал, связанный с образованием фрагмента $[M - CO]^-$ в двух пиках — 1,08 и 1,45 эВ. В следствии отрыва нейтрального CO, образуется стабильная конформация с раскрытым кольцом, имеющая достаточное сечение захвата электронов, чтобы наблюдаться в спектре. Ток отрицательных ионов $[M - H]^-$, имеющий один более интенсивный пик при энергии 1,08, и один менее интенсивный при 4,64 эВ, является характерным для сходных соединений, имеющих в своем составе структурный элемент фталида [16]. Согласно квантово-химическим расчетам, базис B3LYP/6-31+G(d) очень хорошо согласуется с данными, полученными из КЭВ. Так для $[M - CO]^-$ рассчитанный порог образования находится при энергии 0,29 эВ, а для $[M - H]^-$ при энергиях 1,04 эВ (описывает первый пик) и 3,23 (описывает второй пик).

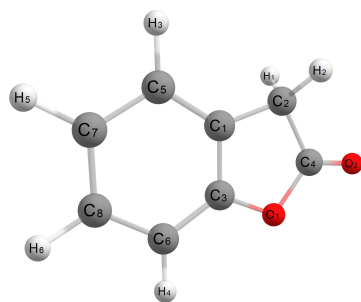


Рис. 1. Структура молекул 2-кумарона ($C_8H_6O_2$)

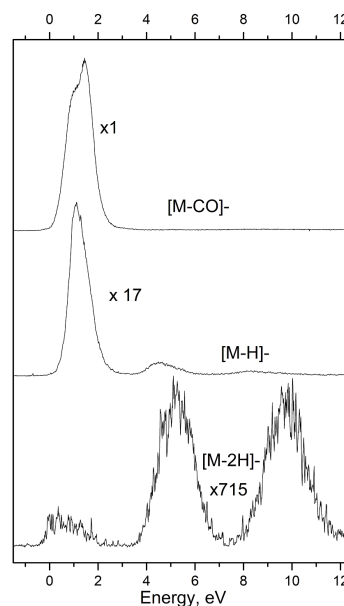


Рис. 2. Спектр ДЗЭ для 2-кумарона

Таблица 1

**Структуры анионов, наблюдаемых в масс-спектре 2-кумарона.
Энергии максимумов (эВ) и относительные интенсивности**

Anion	Neutral	Relative intensity, %	Peak energy, eV	Total Energy, eV
$C_7H_6O_1$	C_4O_2	100	1,08 1,45	0,29
$C_8H_5O_2$	H^1	5,88	1,08 4,64	1,04
$C_8H_5O_2$	H^2			1,04
$C_8H_5O_2$	H^3			2,98
$C_8H_5O_2$	H^4			2,87
$C_8H_5O_2$	H^5			3,23
$C_8H_5O_2$	H^6			3,17
$C_8H_4O_2$	H^1H^2	0,14	0,8 5,3	1,24
$C_8H_4O_2$	H^3H^5			2,54
$C_8H_4O_2$	H^4H^6			2,42
$C_8H_4O_2$	H^5H^6			2,64

Примечание. Нумерация атомов указана на рисунке 1.

Таблица 2

Распределение вакантных орбиталей в молекуле 2-кумарона

Орбиталь	36	37	38	39	40	41	42	43	44
Тип	π_{HOMO}	π_{LUMO}	π_3	σ_1	σ_2	σ_3	π_4	σ_4	σ_5
E	-0,68	-0,30	0,33	2,27	2,75	3,68	3,79	4,03	4,55
E_{scaled}	0,37	0,68	1,19	4,10	4,71	5,88	3,97	6,32	6,98

Как показали расчеты, отдельный друг от друга, отрыв нейтральных атомов водорода, требует больших энергий, чем отрыв с образованием стабильного H_2 . Причем, первому случаю на КЭВ соответствует пик с максимумом при 10 эВ, а второму пик при 5 эВ. Самым же вероятным сценарием является разрыв связей и образование нейтрального H_2 , водородами в положениях Н1 и Н2. Согласно расчетам, это происходит уже при энергии 1,24 эВ. Что же касается пика при энергии около 0,9 эВ, то его можно связать с примесными модами от одного из изомеров 2-кумаранола-2-бензофуранола. Как показало моделирование, процесс образования $[M - 2H]^-$ в данном соединении может происходить уже при $-0,07$ эВ. В связи с тем, что данный ион неустойчив при диссоциации. В следствии того что, исследуемое вещество было использовано при 97%-ной степени очистки, а 2-бензофуранол является одним из побочных продуктов синтеза 2-кумаранола, такой вариант объяснения является наиболее вероятным и правдоподобным.

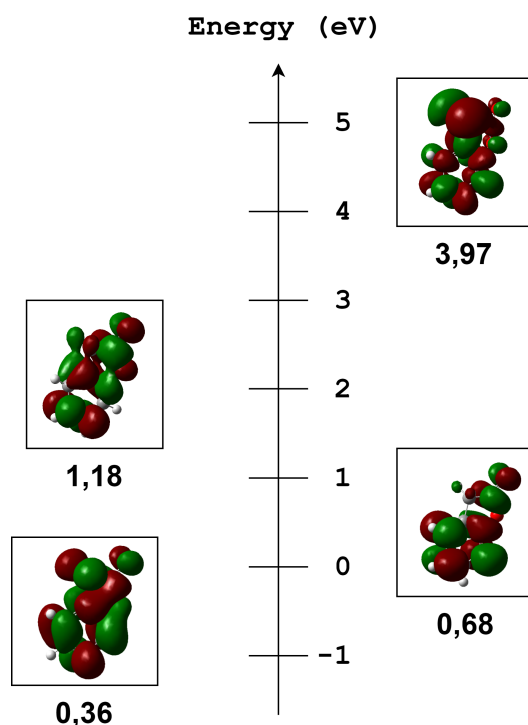


Рис. 3. Схематическое изображение и энергии первых пяти вакантных МО π -типа для 2-кумаранола по данным расчета методом V3LYP/6-31G(d) и масштабирования

Рассчитанное пространственное распределение орбиталей можно было визуализировать с помощью используемого программного пакета, что позволило установить их π^* - или σ^* -характер. Так, для диапазона эксперимента 0–15 эВ (см. табл. 2) было установлено, что при энергиях менее 0,33 эВ расположены преимущественно π^* -орбитали, в диапазоне энергий от 0,33 до 4,02 эВ располагается переходная область, в которой присутствуют как π^* -, так и σ^* -орбитали. После масштабирования же энергий этих орбиталей, данная смешанная область пропала, и выделилось два диапазона- с преимущественно π^* -орбиталями от 0,37 до 3,97 эВ, и с σ^* -орбиталями выше этой энергии.

Как правило, резонансные состояния отрицательных ионов, определяющие положения максимумов спектра ДЗЭ при энергиях меньше 3–4 эВ, образуются по меха-

низму резонанса формы [8; 11], то есть путем захвата электрона на одну из вакантных МО π -типа, поскольку такие состояния являются более долгоживущими, нежели σ -состояния, следовательно, дают более заметный вклад в измеряемые спектры ДЗЭ. Согласно расчетам, молекулы исследованных соединений имеют по четыре вакантных МО π -типа, причем первые четыре из них находятся в диапазоне энергий до 4 эВ. Схематическое представление этих МО, а также их расчетные энергии с учетом масштабирования представлены на рисунке 3. Предсказанные положения резонансов формы с захватом электронов на π_2^* МО хорошо согласуются с экспериментальными пиками, наблюдаемыми около 0,8 эВ. Орбиталь π_3^* так же соответствует пикам при 1,08 эВ. Резонансы с захватом e^- на орбитали π_4^* , скорее всего, являются смешанными с электронно-возбужденными состояниями ОИ и могут объяснить максимумы экспериментальных токов, наблюдаемых около 3,9–4,5 эВ и выше. Поэтому же, в целом можно говорить, о том что базис B3LYP/6-31G(d) и масштабирующие коэффициенты [20] могут хорошо описывать π^* -состояния в области низких энергий. Что же касается масштабирующих коэффициентов [19] для σ^* -состояний, то они не могут адекватно описывать данную область и работают только при энергиях выше, чем 7 эВ.

Заключение

В работе исследован резонансный захват медленных (0–15 эВ) электронов молекулами 2-кумаранола в газовой фазе. Образованные фрагментные отрицательные ионы были проанализированы масс-спектрометрически. Механизмы захвата электронов в области низких энергий электронов интерпретированы с помощью DFT-расчетов. Было показано, что вакантные электронные состояния π^* -типа в данной области можно хорошо описать с помощью квантово-химических расчетов методом DFT B3LYP/6–31G(d) и ранее выведенного масштабирующего коэффициента [20; 21]. В ходе вычислений было доказано, что коэффициент применяемый для интерпретации σ^* -состояний в методе спектроскопии полного тока при энергиях выше 5–7 эВ [19], при энергиях ниже данных значений, не позволяет адекватно описывать энергию и расположение данных вакантных орбиталей.

ПРИМЕЧАНИЕ

¹ Исследование проведено при поддержке Российского научного фонда, проект № 19-13-00021.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Владимиров, Ю. А. Свободные радикалы и клеточная хемилюминесценция / Ю. А. Владимиров, Е. В. Проскурнина // Успехи биологической химии. — 2009. — Т. 49. — С. 341–388. — DOI: <https://doi.org/10.1134/S0006297909130082>.
2. Владимиров, Ю. А. Хемилюминесценция клеток животных / Ю. А. Владимиров, М. П. Шерстнев // Итоги науки и техники. Биофизика. — 1989. — Т. 24. — С. 3–172.
3. Образование и распад отрицательных ионов производных фталида / Н. Л. Асфандиаров, С. А. Пшеничнюк, Р. Г. Рахмеев, А. Н. Лачинов, В. А. Крайкин // Журнал технической физики. — 2018. — Т. 88, вып. 7. — С. 1085–1090. — DOI: <http://dx.doi.org/10.21883/JTF.2018.07.46183.2487>.

4. Определение сродства к электрону на основе экспериментально измеренных времен жизни отрицательных молекулярных ионов производных кумарина / М. М. Таюпов, Р. Г. Рахмеев, Н. Л. Асфандиаров, С. А. Пшеничнюк // Математическая физика и компьютерное моделирование. — 2020. — Т. 23, № 3. — С. 45–59. — DOI: <https://doi.org/10.15688/mpcm.jvolsu.2020.3.5>.
5. Резонансный захват электронов органическими электроактивными молекулами / С. А. Пшеничнюк, А. В. Кухто, И. Н. Кухто, Н. Л. Асфандиаров // Хим. физика. — 2010. — Т. 29, № 11. — С. 82–96.
6. Хвостенко, В. И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии / В. И. Хвостенко. — М. : Наука, 1981. — 159 с.
7. Antonello, S. Intramolecular dissociative electron transfer / S. Antonello, F. Maran // *Chemical Society Reviews*. — 2005. — Vol. 34, № 5. — P. 418–428.
8. Burrow, P. D. On the treatment of LUMO energies for their use as descriptors / P. D. Burrow, A. Modelli // *SAR and QSAR in Env. Res.* — 2013. — Vol. 24, iss. 8. — P. 647–659. — DOI: <https://doi.org/10.1080/1062936X.2013.792873>.
9. Carbon tetrachloride toxicity as a model for studying free-radical mediated liver injury / T. F. Slater, K. H. Cheeseman, K. U. Ingold, C. Rice-Evans, H. Sies // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences*. — 1985. — Vol. 311, № 1152. — P. 633–645.
10. Density of the unoccupied electronic states of the ultrathin films of the aziridinylphenylpyrrol substituted fullerene / A. S. Komolov, E. F. Lazneva, N. B. Gerasimova, Yu. A. Panina, G. D. Zashikhin, A. V. Baramygin, P. Si, S. N. Akhremtchik, A. A. Gavrikov // *J. Electron Spectr. Rel. Phen.* — 2015. — Vol. 205. — P. 52–56. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2015.08.002>.
11. Electron affinity evaluation for nitrobenzene derivatives using negative ion lifetime data / N. L. Asfandiarov, S. A. Pshenichnyuk, A. S. Vorob'ev, E. P. Nafikova, A. Modelli // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* — 2015. — Vol. 29, iss. 9. — P. 910–912. — DOI: <https://doi.org/10.1002/rcm.7162>.
12. Evidence supporting a 1,2-dioxetanone as an intermediate in the benzofuran-2(3H)-one chemiluminescence / L. F. M. L. Ciscato, F. H. Bartoloni, A. S. Colavite, D. Weiss, R. Beckert, S. Schramm // *Photochem. Photobiol. Sci.* — 2014. — Vol. 13, iss. 1. — P. 32–37. — DOI: [10.1039/c3pp50345c](https://doi.org/10.1039/c3pp50345c).
13. Gaussian 09 (Revision A.02) / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani. — Gaussian, Inc., Wallingford CT. — Electronic text data. — Mode of access: https://www.researchgate.net/publication/260433987_Gaussian_09_Revision_A02. — Title from screen.
14. Groves, J. T. The bioinorganic chemistry of iron in oxygenases and supramolecular assemblies / J. T. Groves // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2003. — Vol. 100, iss. 7. — P. 3569–3574. — DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.0830019100>.
15. Gunsalus, I. C. Oxygenase-catalyzed biological hydroxylations / I. C. Gunsalus, T. C. Pederson, S. G. Sligar // *Annual Review of Biochemistry*. — 1975. — Vol. 44, № 1. — P. 377–407.
16. Illenberger, E. Gaseous Molecular Ions. An Introduction to Elementary Processes Induced by Ionization / E. Illenberger, J. Momigny. — New York : Steinkopff Verlag Darmstadt, Springer Verlag, 1992. — 344 p.
17. Investigations on the synthesis and chemiluminescence of novel 2-coumaranones / S. Schramm, D. Weiss, I. Navizet, D. Roca-Sanjuan, R. Beckert, H. Gorls // *ARKIVOC*. — 2013. — Vol. 3. — P. 174–188. — DOI: <https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0014.314>.
18. Investigations on the synthesis and chemiluminescence of novel 2-coumaranones — II / S. Schramm, L. F. M. L. Ciscato, P. Oesau, R. Krieg, J. F. Richter, I. Navizet, D. Roca-Sanjuan, D. Weiss, R. Beckert // *ARKIVOC*. — 2015. — Iss. 5. — P. 44–59.
19. Maran, F. Dissociative electron transfer / F. Maran, M. S. Workentin

// Interface-Electrochemical Society. — 2002. — Vol. 11, № 4. — P. 44–50.

20. Meunier, B. Mechanism of oxidation reactions catalyzed by cytochrome P450 enzymes / B. Meunier, S. P. De Visser, S. Shaik // Chemical Reviews. — 2004. — Vol. 104, № 9. — P. 3947–3980.

21. Miners, J. O. Cytochrome P450C9: an enzyme of major importance in human drug metabolism / J. O. Miners, D. J. Birkett // British Journal of Clinical Pharmacology. — 1998. — Vol. 45, № 6. — P. 525–538.

22. Ortiz de Montellano, P. R. Hydrocarbon hydroxylation by cytochrome P450 enzymes / P. R. Ortiz de Montellano // Chemical Reviews. — 2009. — Vol. 110, № 2. — P. 932–948.

23. Probing Force with Mechanobase-Induced Chemiluminescence / J. M. Clough, A. Balan, T. L. J. van Daal, R. P. Sijbesma // Angew. Chem., Int. Ed. — 2016. — Vol. 55, iss. 4. — Article ID: 1445-9. — DOI: 10.1002/anie.201508840.

24. Rittle, J. Cytochrome P450 compound I: capture, characterization, and CH bond activation kinetics / J. Rittle, M. T. Green // Science. — 2010. — Vol. 330, № 6006. — P. 933–937.

25. Saveant, J. M. Electron transfer, bond breaking, and bond formation / J. M. Saveant // Accounts of Chemical Research. — 1993. — Vol. 26, № 9. — P. 455–461.

26. Scheer, A. M. π^* Orbital System of Alternating Phenyl and Ethynyl Groups: Measurements and Calculations / A. M. Scheer, P. D. Burrow // J. Phys. Chem. B. — 2006. — Vol. 110, iss. 36. — P. 17751–17756. — DOI: 10.1021/jp0628784.

27. Schramm, S. Synthesis and chemiluminescence of N-(5-halogen-2-oxo-2,3-dihydrobenzofuran-3-yl)benzamides / S. Schramm, D. Weiss, R. Beckert // Luminescence. — 2012. — Vol. 27. — P. 159–160.

28. Schramm, S. Advances in the investigation and synthesis of novel chemiluminescent Benzofuran-2 (3H)-ones / S. Schramm, D. Weiss, R. Beckert // Luminescence. — 2014. — Vol. 29. — P. 45–46.

29. Slater, T. F. Free-radical mechanisms in tissue injury / T. F. Slater // Biochemical Journal. — 1984. — Vol. 222, № 1. — P. 1–15.

30. Structure and chemistry of cytochrome P450 / I. G. Denisov, T. M. Makris, S. G. Sligar, I. Schlichting // Chemical Reviews. — 2005. — Vol. 105, № 6. — P. 2253–2278.

31. The Light Emitter of the 2-Coumaranone Chemiluminescence: Theoretical and Experimental Elucidation of a Possible Model for Bioluminescent Systems / S. Schramm, I. Navizet, P. Naumov, N. K. Nath, R. BerraudPache, P. Oesau, D. Weiss, R. Beckert // Eur. J. Org. Chem. — 2016. — Vol. 16, iss. 4. — P. 678–681. — DOI: 10.1002/ejoc.201501515.

REFERENCES

1. Vladimirov Yu.A., Proskurnina E.V. Svobodnye radikaly i kletochnaya khemilyuminesstsiya [Free Radicals and Cell Chemoluminescence]. *Uspekhi biologicheskoy khimii*, 2009, vol. 49, pp. 341–388. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0006297909130082>.

2. Vladimirov Yu.A., Sherstnev M.P. Khemilyuminesstsiya kletok zhivotnykh [Chemiluminescence of Animal Cells]. *Itogi nauki i tekhniki. Biofizika*, 1989, vol. 24, pp. 3–172.

3. Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Rakhmееv R.G., Lachinov A.N., Kraykin V.A. Obrazovanie i raspad otritsatelnykh ionov proizvodnykh ftalida [Generation and Fragmentation of Phthalide Derivative Negative Ions]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Electrophysics, Electron and Ion Beams, Physics of Accelerators], 2018, vol. 88, iss. 7, pp. 1085–1090. DOI: <http://dx.doi.org/10.21883/JTF.2018.07.46183.2487>.

4. Tayupov M.M., Rakhmееv R.G., Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A. Opredelenie srodstva k elektronu na osnove eksperimentalno izmerennykh vremen zhizni otritsatelnykh molekulyarnykh ionov proizvodnykh kumarina [Determination of Electron Affinity on Base of Experimentally Measured Lifetime of Molecular Negative Ions of Coumarin Derivatives]. *Matematicheskaya fizika i kompyuternoe modelirovanie* [Mathematical Physics and Computer Simulation], 2020, vol. 23, no. 3, pp. 45–59. DOI: <https://doi.org/10.15688/mpcm.jvolsu.2020.3.5>.

5. Pshenichnyuk S.A., Kukhto A.V., Kukhto I.N., Asfandiarov N.L. Rezonansnyy zakhvat elektronov organicheskimi elektroaktivnymi molekulami [Resonance Capture of Electrons by Electroactive Organic Molecules]. *Khim. fizika* [Russian Journal of Physical Chemistry B: Focus on Physics], 2010, vol. 29, no. 11, pp. 82-96.
6. Khvostenko V.I. *Mass-spektrometriya otritsatelnykh ionov v organicheskoy khimii* [Mass Spectrometry of Negative Ions in Organic Chemistry]. Moscow, Nauka Publ., 1981. 159 p.
7. Antonello S., Maran F. Intramolecular Dissociative Electron Transfer. *Chemical Society Reviews*, 2005, vol. 34, no. 5, pp. 418-428.
8. Burrow P.D., Modelli A. On the Treatment of LUMO Energies for Their Use as Descriptors. *SAR and QSAR in Env. Res.*, 2013, vol. 24, iss. 8, pp. 647-659. DOI: <https://doi.org/10.1080/1062936X.2013.792873>.
9. Slater T.F., Cheeseman K.H., Ingold K.U., Rice-Evans C., Sies H. Carbon Tetrachloride Toxicity as a Model for Studying Free-Radical Mediated Liver Injury. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences*, 1985, vol. 311, no. 1152, pp. 633-645.
10. Komolov A.S., Lazneva E.F., Gerasimova N.B., Panina Yu.A., Zashikhin G.D., Baramygin A.V., Si P., Akhremtchik S.N., Gavrikov A.A. Density of the Unoccupied Electronic States of the Ultrathin Films of the Aziridinylphenylpyrrol Substituted Fullerene. *J. Electron Spectr. Rel. Phen.*, 2015, vol. 205, pp. 52-56. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2015.08.002>.
11. Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Vorob'ev A.S., Nafikova E.P., Modelli A. Electron Affinity Evaluation for Nitrobenzene Derivatives Using Negative Ion Lifetime Data. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2015, vol. 29, iss. 9, pp. 910-912. DOI: <https://doi.org/10.1002/rcm.7162>.
12. Ciscato L.F.M.L., Bartoloni F.H., Colavite A.S., Weiss D., Beckert R., Schramm S. Evidence Supporting a 1,2-Dioxetanone as an Intermediate in the Benzofuran-2(3H)-One Chemiluminescence. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2014, vol. 13, iss. 1, pp. 32-37. DOI: [10.1039/c3pp50345c](https://doi.org/10.1039/c3pp50345c).
13. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G. Gaussian 09 (Revision A.02). *Gaussian, Inc., Wallingford CT*. URL: https://www.researchgate.net/publication/260433987_Gaussian_09_Revision_A02.
14. Groves J.T. The Bioinorganic Chemistry of Iron in Oxygenases and Supramolecular Assemblies. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2003, vol. 100, iss. 7, pp. 3569-3574. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.0830019100>.
15. Gunsalus I.C., Pederson T.C., Sligar S.G. Oxygenase-Catalyzed Biological Hydroxylations. *Annual Review of Biochemistry*, 1975, vol. 44, no. 1, pp. 377-407.
16. Illenberger E., Momigny J. *Gaseous Molecular Ions. An Introduction to Elementary Processes Induced by Ionization*. New York, Steinkopff Verlag Darmstadt, Springer Verlag, 1992. 344 p.
17. Schramm S., Weiss D., Navizet I., Roca-Sanjuan D., Beckert R., Gorls H. Investigations on the Synthesis and Chemiluminescence of Novel 2-Coumaranones. *ARKIVOC*, 2013, vol. 3, pp. 174-188. DOI: <https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0014.314>.
18. Schramm S., Ciscato L.F.M.L., Oesau P., Krieg R., Richter J.F., Navizet I., Roca-Sanjuan D., Weiss D., Beckert R. Investigations on the Synthesis and Chemiluminescence of Novel 2-Coumaranones — II. *ARKIVOC*, 2015, iss. 5, pp. 44-59.
19. Maran F., Workentin M.S. Dissociative Electron Transfer. *Interface-Electrochemical Society*, 2002, vol. 11, no. 4, pp. 44-50.
20. Meunier B., De Visser S.P., Shaik S. Mechanism of Oxidation Reactions Catalyzed by Cytochrome P450 Enzymes. *Chemical Reviews*, 2004, vol. 104, no. 9, pp. 3947-3980.
21. Miners J.O., Birkett D.J. Cytochrome P4502C9: an Enzyme of Major Importance in Human Drug Metabolism. *British Journal of Clinical Pharmacology*, 1998, vol. 45, no. 6, pp. 525-538.
22. Ortiz de Montellano P.R. Hydrocarbon Hydroxylation by Cytochrome P450 Enzymes. *Chemical Reviews*, 2009, vol. 110, no. 2, pp. 932-948.

23. Clough J.M., Balan A., van Daal T.L.J., Sijbesma R.P. Probing Force with Mechanobase-Induced Chemiluminescence. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, vol. 55, iss. 4, article ID: 1445-9. DOI: 10.1002/anie.201508840.
24. Rittle J., Green M.T. Cytochrome P450 Compound I: Capture, Characterization, and CH Bond Activation Kinetics. *Science*, 2010, vol. 330, no. 6006, pp. 933-937.
25. Saveant J.M. Electron Transfer, Bond Breaking, and Bond Formation. *Accounts of Chemical Research*, 1993, vol. 26, no. 9, pp. 455-461.
26. Scheer A.M., Burrow P.D. π^* Orbital System of Alternating Phenyl and Ethynyl Groups: Measurements and Calculations. *J. Phys. Chem. B.*, 2006, vol. 110, iss. 36, pp. 17751-17756. DOI: 10.1021/jp0628784.
27. Schramm S., Weiss D., Beckert R. Synthesis and Chemiluminescence of N-(5-Halogen-2-Oxo-2, 3-Dihydrobenzofuran-3-Yl)benzamides. *Luminescence*, 2012, vol. 27, pp. 159-160.
28. Schramm S., Weiss D., Beckert R. Advances in the Investigation and Synthesis of Novel Chemiluminescent Benzofuran-2 (3H)-Ones. *Luminescence*, 2014, vol. 29, pp. 45-46.
29. Slater T.F. Free-Radical Mechanisms in Tissue Injury. *Biochemical Journal*, 1984, vol. 222, no. 1, pp. 1-15.
30. Denisov I.G., Makris T.M., Sligar S.G., Schlichting I. Structure and Chemistry of Cytochrome P450. *Chemical Reviews*, 2005, vol. 105, no. 6, pp. 2253-2278.
31. Schramm S., Navizet I., Naumov P., Nath N.K., BerraudPache R., Oesau P., Weiss D., Beckert R. The Light Emitter of the 2-Coumaranone Chemiluminescence: Theoretical and Experimental Elucidation of a Possible Model for Bioluminescent Systems. *Eur. J. Org. Chem.*, 2016, vol. 16, iss. 4, pp. 678-681. DOI: 10.1002/ejoc.201501515.

**STUDY OF VACANT ELECTRONIC STATES
OF CHEMILUMINESCENCE ACTIVATORS
ON THE EXAMPLE OF 2-CUMARANONE MOLECULES**

Aleksey M. Safronov

Junior Researcher, Physics of Atomic Collisions Laboratory,
Institute of Molecule and Crystal Physics,
Ufa Federal Research Center RAS
prozzy95@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-2922-170X>
Prosp. Octyabrya, 151, 450075 Ufa, Russian Federation

Mansaf M. Tayupov

Junior Researcher, Physics of Atomic Collisions Laboratory,
Institute of Molecule and Crystal Physics,
Ufa Federal Research Center RAS
tayupovmansaf@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2876-3910>
Prosp. Octyabrya, 151, 450075 Ufa, Russian Federation

Angelina V. Markova

Research Assistant, Physics of Atomic Collisions Laboratory,
Institute of Molecule and Crystal Physics,
Ufa Federal Research Center RAS
login.markova@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7846-6500>
Prosp. Octyabrya, 151, 450075 Ufa, Russian Federation

Rustam G. Rakhmееv

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Researcher,
Physics of Atomic Collisions Laboratory,
Institute of Molecule and Crystal Physics,
Ufa Federal Research Center RAS
rakhmееv@yandex.com
<https://orcid.org/0000-0003-3735-4622>
Prosp. Octyabrya, 151, 450075 Ufa, Russian Federation

Abstract. 2-coumaranone molecules were studied by the method of mass spectrometry of negative ions of resonant capture of low (0-15 eV) electrons. This substance is widely used as a platform on which chemiluminescent probes are built. The analysis of the decay channels of molecular negative ions (OI) into stable fragments using the results of quantum chemical calculations in the approximation of the density functional theory allowed us to determine the most probable structures of fragmentation ions ($[M - H]^-$, $[M - 2H]^-$, $[M - CO]^-$).

Key words: negative ion mass spectrometry, resonance electron attachment, quantum chemical calculations, chemiluminescence, biophysics.