



www.volsu.ru

DOI: <https://doi.org/10.15688/mpcm.jvolsu.2023.2.6>

УДК 621.384.833:544.15

ББК 22.365

Дата поступления статьи: 13.03.2023

Дата принятия статьи: 12.05.2023



ОЦЕНКА СРОДСТВА К ЭЛЕКТРОНУ ПО ДАННЫМ О ВРЕМЕНАХ ЖИЗНИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ p-КУМАРОВОЙ И КУМАРИН-3-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ¹

Мансаф Масхутович Таюпов

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

Ангелина Вячеславовна Маркова

Младший научный сотрудник 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

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

© Таюпов М.М., Маркова А.В., Сафронов А.М., Рахмеев Р.Г., 2023

Рустам Габдулшагитович Рахмеев

Кандидат физико-математических наук, старший 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 электронов исследованы молекулы *p*-кумаровой и кумарин-3-карбоновой кислот. Экспериментально измерено среднее время жизни отрицательных молекулярных ионов относительно самопроизвольного выброса электрона. В рамках приближения Аррениуса была оценена величина адиабатического сродства к электрону ($E A_a$). Установлено, что теоретические значения $E A_a$, вычисленные методом B3LYP/6-31+G(d) с минимальными добавлениями диффузных функций как разность полных энергий нейтральной молекулы и анион радикала, хорошо коррелируют с величинами $E A_a$, полученными из эксперимента.

Ключевые слова: токсичность, свободные радикалы, резонансный захват электрона, антиоксиданты.

Введение

В процессе жизнедеятельности любого организма в клетках и межклеточном пространстве происходят процессы с образованием свободных радикалов. Свободные радикалы — частицы, имеющие неспаренный электрон и обладающие вследствие этого высокой реакционной способностью [11]. Иногда из-за сбоя в системах биохимической регуляции свободнорадикальное окисление выходит из-под контроля, и радикалы начинают атаковать все, что их окружает. Это является причиной различных заболеваний. Предотвратить пагубное воздействие на клетки помогают антиоксиданты — вещества, способные перехватывать радикалы и тормозить окисление. Вследствие этого антиоксиданты — как природные, так и синтетические — все шире входят в клиническую практику, работая в разных областях медицины. Поиск и изучение новых антиоксидантов — важная проблема современной физико-химической биологии [4].

Считается, что основной причиной образования данных свободных радикалов являются квазисвободные электроны клеточной среды, локализованные на границах раздела фаз (липид — белок — цитозоль) [9]. Причем, как было показано в работе [16], есть вероятность того, что они могут захватываться не только молекулами кислорода (на чем и основывается энергообмен в клетке), но и другими, попавшими каким-то образом в клетку веществами, если они обладают сравнимым с молекулярным кислородом сродством к электрону [8]. При наличии слабых связей за счет сил Ван-дер-Ваальса структура вакантных орбиталей попавшей в клетку молекулы в активном центре значительно отличается от соответствующей структуры в изолированном состоянии в вакууме, а образующийся при переносе электрона отрицательный ион (ОИ) диссоциирует

аналогично тому, как это происходит в газовой фазе [7]. Поэтому здесь мы можем говорить о механизме диссоциативного переноса электронов [12], являющегося аналогом диссоциативного захвата электронов (ДЗЭ) в растворе.

Данный процесс очень сложно исследовать столь же хорошо и подробно, как ДЗЭ в вакууме, поэтому мы в своих предыдущих работах попытались связать результаты ДЗЭ для некоторых лекарственных средств и пищевых продуктов с образованием их метаболитов в печени [13], а также с их биологической активностью [1; 14].

В данной работе, в продолжении этих исследований, были рассмотрены процессы ДЗЭ в молекулах *p*-кумаровой и кумарин-3-карбоновых кислот. *P*-кумаровая кислота встречается в ряде съедобных растений, включая такие, как арахис, помидоры, морковь, базилик и чеснок, а производные кумарин-3-карбоновой кислоты являются лекарственными снотворными средствами.

Методика эксперимента и квантово-химических расчетов

Исследования проводились методом масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов. Исследованные образцы были приобретены в компании Сигма-Алдрич, продукты с номерами 9008 – 5*G* (*p*-кумаровая кислота, степень чистоты 97 %) и L07133 (кумарин-3-карбоновая кислота, степень чистоты 97 %). Вещества использовались без дополнительной очистки и испарялись в ячейку столкновений при температуре 90 °С. Чтобы не допустить осаждения молекул вещества на более холодные стенки ячейки столкновений, она была прогрета до температуры 100 °С. Затем, через ячейку столкновений, заполненную газом каждого конкретного исследуемого вещества, при давлениях, отвечающих парным столкновениям, пропускался сфокусированный пучок квазимонохроматических электронов. Токи образующихся отрицательных ионов регистрировались масс-спектрометрически (секторное магнитное поле) в зависимости от энергии налетающих электронов в диапазоне энергий 0–12 эВ. Полуширина распределения электронов по энергии составляла 0,4–0,5 эВ на полувысоте, ток электронов ~ 1 мкА, ускоряющее напряжение – 4 кВ.

Теоретический анализ вакантных орбиталей молекулы проводили с использованием квантово-химических расчетов энергий орбиталей, исследованных методами теории функционала плотности (DFT) с помощью гибридного функционала B3LYP в базисе 6-31G(d), реализованными в программном пакете Orca. Для уточнения рассчитанных значений энергий орбиталей (virtual orbital energies, VOE) использовали подход, предложенный в работе [15], состоящий в корректировке — масштабировании согласно результатам исследований вакантных состояний для малых сопряженных органических молекул. 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.

Для измерения времени жизни ОМИ относительно выброса электрона использовался подход, предложенный Эдельсоном [10] и адаптированный Хвостенко для проборов со статическими масс-анализаторами, который не раз показывал свою состоятельность [5; 6]. Как было показано в работах [2; 3], данное измерение средних времен жизни ОМИ так же позволяет оценить величину сродства к электрону молекулы с точностью в пределах 15–20 %, по сравнению с другими методами.

Результаты и квантово-химические расчеты

Токи масс-сепарированных ОИ, образованных при взаимодействии электронов с молекулами кумарин-3-карбоновой и р-кумаровой кислот, приведены в зависимости от энергии электронов (в порядке убывания интенсивности) на рисунках 1 и 2 соответственно. Энергии максимумов и относительные интенсивности образования анионов этих веществ указаны в таблице 1 (в порядке убывания массового числа). Результаты расчетов методом B3LYP/6-31+G(d) термодинамических порогов появления образовавшихся при ДЗЭ фрагментов так же представлены в таблице 1. Схематическое представление вакантных молекулярных орбиталей (ВМО) π -типа, а также их расчетные энергии с учетом масштабирования представлены на рисунке 4.

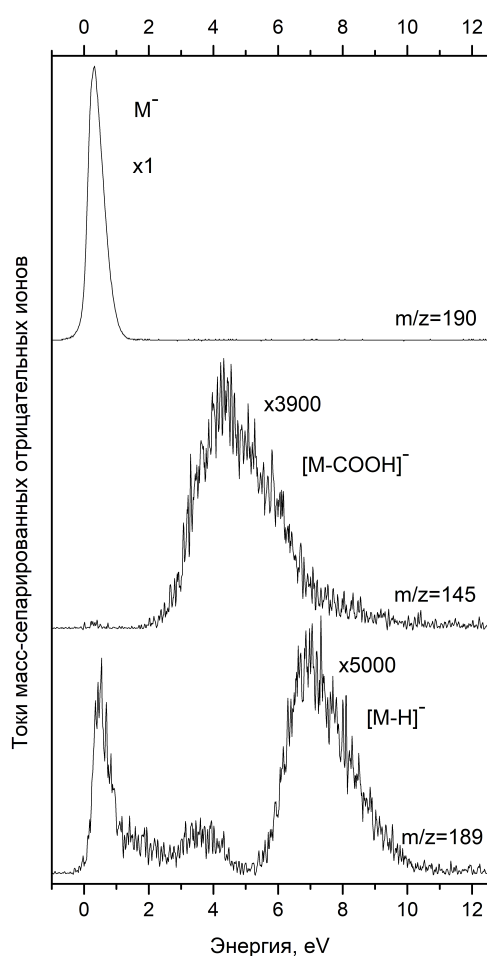


Рис. 1. Спектр ДЗЭ для кумарин-3-карбоновой кислоты

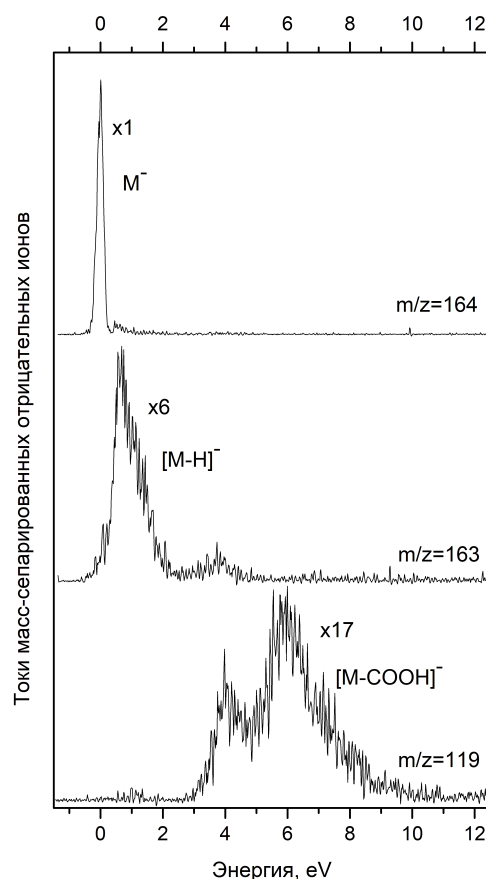


Рис. 2. Спектр ДЗЭ для р-кумаровой кислоты

Анализ кривых эффективного выхода (КЭВ) фрагмента $[M - H]^-$ у кумарин-3-карбоновой кислоты позволяет сделать вывод о том, что молекулы данного соединения захватывают электроны в трех резонансах при энергиях $\sim 0,4$, $\sim 3,6$ эВ и широкой области энергий ~ 7 эВ и выше (рис. 1). Согласно расчетам, резонанс, наблюдаемый при $\sim 0,4$ эВ, связан с захватом электрона на вторую вакантную молекулярную орбиталь (ВМО) π^* -типа, которая согласно масштабированию расположена при энергии

0,38 эВ (рис. 4). Нижняя вакантная молекулярная орбиталь в молекуле находится в связанной области энергий и отвечает образованию стабильных состояний ОМИ. Пик при $\sim 3,6$ эВ соответственно можно связать с орбиталями π_{3-5}^* . Резонанс в широкой области энергий больше 5 эВ, скорее всего, является электрон-возбужденным резонансом Фешбаха. На КЭВ фрагмента $[M - COOH]^-$ можно увидеть широкий пик, по всей видимости, связанный с захватом на орбитали π_{3-5}^* , который смешивается с пиком, связанным с электронно-возбужденными состояниями ОИ.

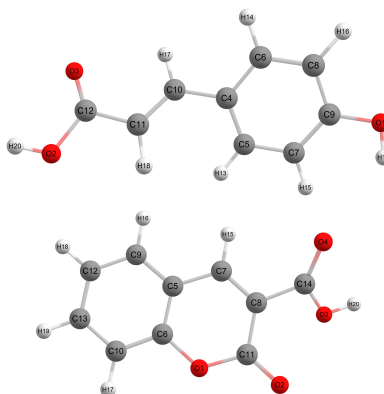


Рис. 3. Схематичное представление пространственной структуры молекул р-кумаровой и кумарин-3-карбоновой кислот

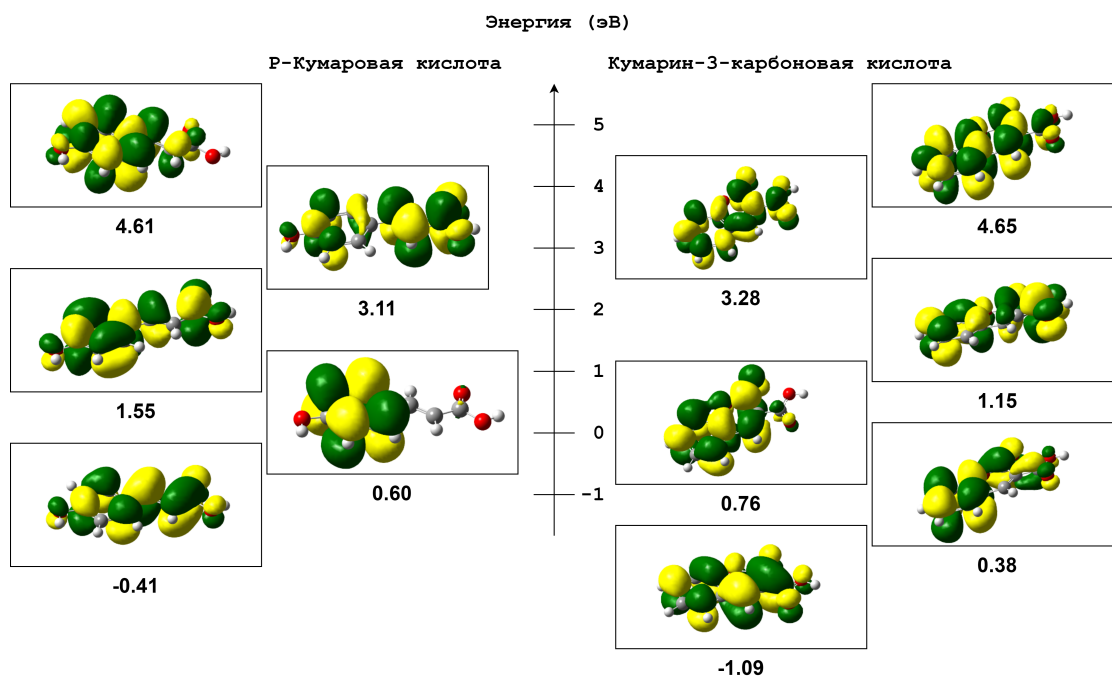


Рис. 4. Схематическое изображение и энергии вакантных МО π -типа для р-кумаровой и кумарин-3-карбоновой кислот по данным расчета методом B3LYP/6-31G(d) и масштабирования

Таблица 1

Токи масс-сепарированных ОИ, образованных при взаимодействии электронов с молекулами

m/z	Интенсивность	Энергия максимума, эВ	Анион	Нейтраль	Рассчитанный порог появления, эВ
Кумарин-3-карбоновая кислота					
190	100	0,24	M^-	-	1,56
189	0,03	0,5 3,6 7	$[M - H^{15}]^-$	H^0	2,30
			$[M - H^{16}]^-$		2,55
			$[M - H^{17}]^-$		2,64
			$[M - H^{18}]^-$		2,83
			$[M - H^{19}]^-$		2,68
145	0,02	4,3	$[M - COOH]^-$	$[COOH]^0$	2,24
p-кумаровая кислота					
164	100	0	M^-	-	0,78
163	16,67	0,6 3,7	$[M - H^{13}]^-$	H^0	2,93
			$[M - H^{14}]^-$		3,03
			$[M - H^{15}]^-$		2,58
			$[M - H^{16}]^-$		3,02
			$[M - H^{17}]^-$		2,89
			$[M - H^{18}]^-$		2,56
			$[M - H^{19}]^-$		0,61
119	5,88	4,6 5,9	$[M - COOH]^-$	$[COOH]^0$	3,37

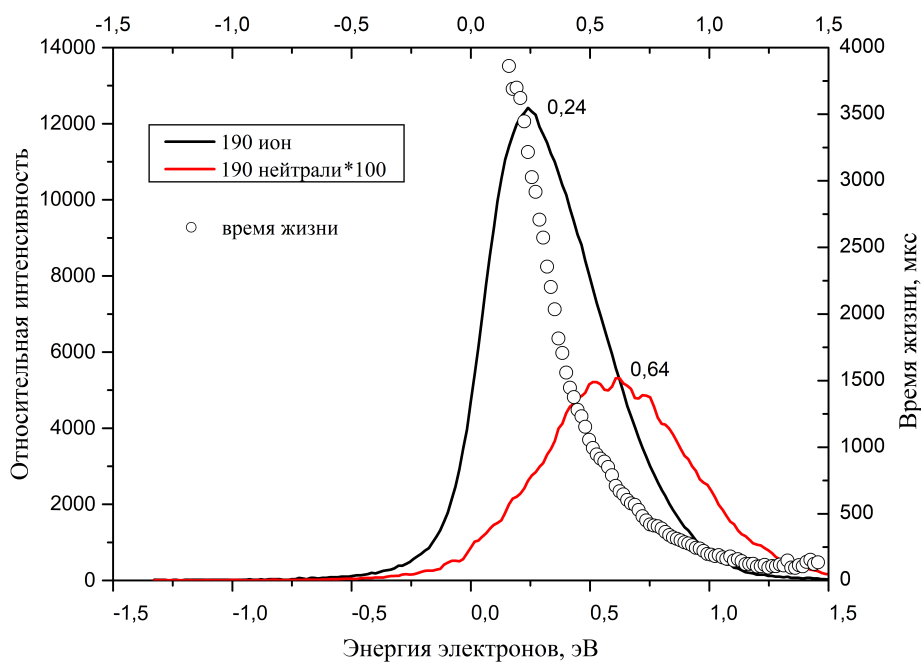


Рис. 5. Кривая эффективного выхода M^- для кумарин-3-карбоновой кислоты, сигнал нейтральной компоненты и зависимость среднего времени жизни от энергии электронов

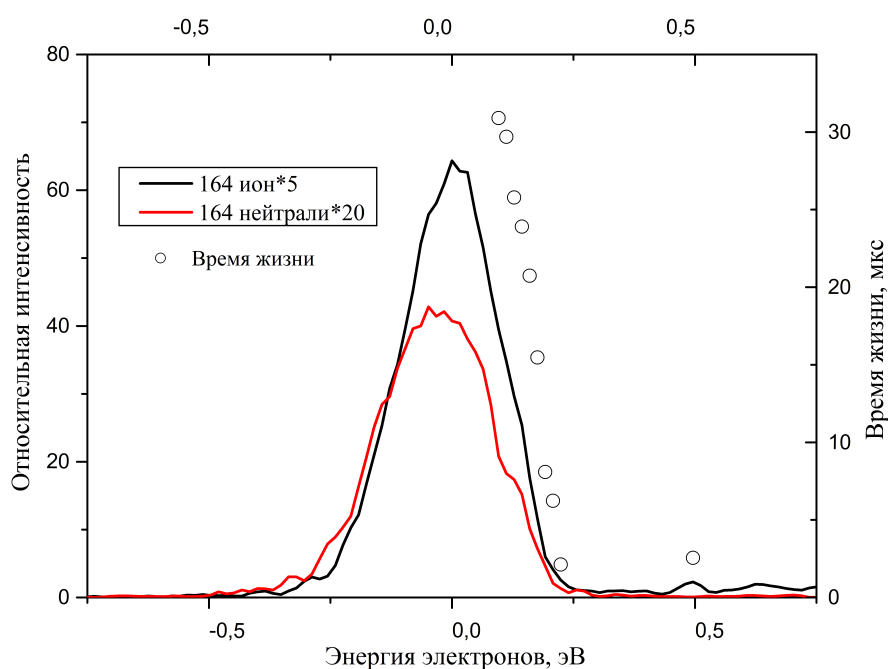


Рис. 6. Кривая эффективного выхода M^- для р-кумаровой кислоты, сигнал нейтральной компоненты и зависимость среднего времени жизни от энергии электронов

Анализ кривых эффективного выхода (КЭВ) фрагмента $[M - H]^-$ у р-кумаровой кислоты позволяет сделать вывод о том, что молекулы данного соединения захватывают электроны в двух резонансах при энергиях $\sim 0,6$ и $3,7$ эВ (см. рис. 2). Нижняя вакантная молекулярная орбиталь в молекуле находится в связанной области энергий и отвечает образованию стабильных состояний ОМИ (см. рис. 4). Резонанс при энергии $\sim 0,6$ эВ связан с захватом электрона на вторую ВМО π^* -типа, которая согласно расчетам и масштабированию находится при энергии $0,6$ эВ. На КЭВ фрагмента $[M - H]^-$ можно увидеть два широких пика при энергиях $\sim 4,6$ и $5,9$ эВ. Сопоставив эти данные и результаты квантово-химических расчетов, можно сделать вывод о том, что резонансы, связанные с захватом e^- на орбиталь π_6^* , скорее всего, являются смешанными с электронно-возбужденными состояниями ОИ и могут объяснить эти два резонанса.

Таблица 2

Сравнение экспериментального сродства к электрону при различных значениях параметра и расчетов методом DFT B3LYP/6-31+G(d)

$E A_a$, эВ			$E A_a DFT$, эВ
$t_0 = 100$ фс	$t_0 = 500$ фс	$t_0 = 1000$ фс	
кумарин-3-карбоновая кислота			
1,61	1,42	1,35	1,56
р-кумаровая кислота			
0,98	0,86	0,81	0,78

В спектре ДЗЭ кумарин-3-карбоновой кислоты (см. рис. 5) наблюдаются долгоживущие ОМИ при энергии $0,24$ эВ, сигнал нейтральных молекул, образовавшихся после автоотщипления электронов, лежит при энергии $0,64$ эВ. Так же на этой КЭВ мы

можем увидеть изотопный вклад от уже упомянутого $[M - H]^-$ при энергии 0,4 эВ. У р-кумаровой кислоты долгоживущие ОМИ так же наблюдались при энергиях, сопоставимых с тепловой.

Согласно теории, на каждую внутреннюю степень свободы иона в среднем приходится энергия:

$$E_i \sim \frac{E_{vib}^-}{N} = (EA_a + E_{vib}^0 + \varepsilon)/N, \quad (1)$$

где E_{vib}^0 — запас колебательной энергии молекулы мишени, в классическом приближении равный NkT ; $N = 3n - 6$ — число колебательных степеней свободы нелинейной молекулы-мишени с числом атомов n ; k — постоянная Больцмана.

Тогда, в приближении Аррениуса, ион способен достигнуть исходной молекулярной геометрии (то есть автоотщепить электрон) за время:

$$\tau_0 = t_0 \exp \left[\frac{NEA_a}{EA_a + NkT + \varepsilon} \right], \quad (2)$$

где t_0 — параметр теории.

Физической интерпретацией параметра t_0 является характерное время перераспределения колебательной энергии между внутренними степенями свободы ОМИ. Значение этого параметра зависит от класса соединений и может составлять от 100 до 1000 фс. На данный момент не существует ни экспериментальных, ни теоретических подходов для определения этой величины. Разумеется, значение t_0 не может быть меньше минимального периода колебаний ядер в ОМИ и, вероятно, не превышает максимального периода колебаний. Таким образом, характерное время перераспределения лежит в диапазоне от ста до нескольких тысяч фемтосекунд. В таблице 2 представлены результаты сравнения по методике, подробнее описанной в работе [2], экспериментального сродства к электрону при различных значениях параметра t_0 и расчетов методом DFT B3LYP/6-31+G(d).

Несмотря на это, измеренные величины τ_a для ОМИ кумарин-3-карбоновой кислоты значительно превышают границы временного окна эксперимента (3,3 мс), расчет в приближении Аррениуса [2; 3] приводит к величинам EA_a , достаточно близким к теоретическому значению $EA_a = 1,56$ эВ, при значении параметра $t_0 = 100$ фс. В кумаровой же кислоте наблюдались, наоборот, долгоживущие ОМИ с временем жизни, близким к минимально экспериментально определяемому (21 мкс), и поэтому наиболее близких показателей экспериментальных EA_a к расчетным удалось получить путем увеличения значения подгоночного параметра t_0 до 1000 фс.

Заключение

В работе исследован резонансный захват электронов низких энергий (0–15 эВ) молекулами р-кумаровой и кумарин-3-карбоновой кислот в газовой фазе. Образованные фрагментные отрицательные ионы были проанализированы масс-спектрометрически. Обнаружено существование в этих веществах электронно-возбужденных резонансов Фешбаха в области энергий электронов 6–8 эВ и резонансов формы при энергиях 0–5 эВ, связанных с захватом электронов на вакантные орбитали π -типа. На КЭВ обоих веществ так же наблюдались долгоживущие ОМИ. Было установлено, что теоретические значения EA_a , вычисленные методом B3LYP/6-31+G(d) с минимальным добавлением

диффузных функций как разность полных энергий нейтральной молекулы и анион радикала, хорошо коррелируют с величинами $E A_a$, полученными из эксперимента. Показано, что сходимость экспериментальных данных и расчетов лучше всего достигается при увеличении подгоночного параметра t_0 в случаях ОМИ с относительно небольшим временем жизни и при уменьшении для ОМИ с относительно большими временами жизни.

ПРИМЕЧАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методы спектроскопии диссоциативного захвата электронов и теории функционала плотности для моделирования биологической активности производных хинноксалина / М. М. Таюпов, Р. Г. Рахмеев, А. В. Маркова, А. М. Сафронов // Математическая физика и компьютерное моделирование. — 2021. — Т. 24, № 2. — С. 54–67. — DOI: <https://doi.org/10.15688/mpcm.jvolsu.2021.2.5>
2. 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>
3. Оценка величины сродства к электрону по данным о временах жизни молекулярных отрицательных ионов. Производные циклогептатриена / Н. Л. Асфандиаров, С. А. Пшеничнюк, А. С. Воробьев, Е. П. Нафикова, В. К. Мавродиев, И. И. Фурлей, В. В. Докичев, Д. Н. Платонов, А. Ю. Белый // Журнал физической химии. — 2017. — Т. 91, № 5. — С. 880–886.
4. Фенольные антиоксиданты — высокоэффективные стабилизаторы полимеров и материалов различного назначения / А. В. Кучин, А. А. Королева, И. В. Федорова, О. А. Шумова, И. Ю. Чукичева // Известия уфимского научного центра РАН. — 2012. — № 4. — С. 80–93.
5. Хатымов, Р. В. Время жизни молекулярных отрицательных ионов тетрацена и пентацена относительно автоотщепления электрона / Р. В. Хатымов, Р. Ф. Туктаров, М. В. Муфтахов // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2011. — Т. 93, № 8. — С. 482–487.
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, iss. 5. — P. 418–428.
8. 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, iss. 1152. — P. 633–645.
9. Christophorou, L. G. Electron Attachment and Molecular Toxicity / L. G. Christophorou, D. Hadjiantoniou // Chemical Physics Letters. — 2006. — Vol. 419, iss. 4. — P. 405–410.
10. Edelson, D. Autodetachment of Electrons in Sulfur Hexafluoride / D. Edelson, J. E. Griffiths, K. B. McAfee Jr // The Journal of Chemical Physics. — 1962. — Vol. 37, iss. 4. — P. 917–918.

11. Gregory, N. L. Carbon Tetrachloride Toxicity and Electron Capture / N. L. Gregory // *Nature*. — 1966. — Vol. 212, iss. 17. — P. 1460–1461.
12. Maran, F. Dissociative Electron Transfer / F. Maran, M. S. Workentin // *Interface-Electrochemical Society*. — 2002. — Vol. 11, iss. 4. — P. 44–50.
13. Pshenichnyuk, S. A. Can Mitochondrial Dysfunction be Initiated by Dissociative Electron Attachment to Xenobiotics? / S. A. Pshenichnyuk, A. Modelli // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2013. — Vol. 15, № 23. — P. 9125–9135.
14. Pshenichnyuk, S. A. Interconnections Between Dissociative Electron Attachment and Electron-Driven Biological Processes / S. A. Pshenichnyuk, A. Modelli, A. S. Komolov // *International Reviews in Physical Chemistry*. — 2018. — Vol. 37, iss. 1. — P. 125–170.
15. 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.
16. Slater, T. F. Free-Radical Mechanisms in Tissue Injury / T. F. Slater // *Biochemical Journal*. — 1984. — Vol. 222, iss. 1. — P. 1–15.

REFERENCES

1. Tayupov M.M., Rakhmeev R.G., Markova A.V., Safronov A.M. Metody spektroskopii dissotsiativnogo zakhvata elektronov i teorii funktsionala plotnosti dlya modelirovaniya biologicheskoy aktivnosti proizvodnykh khinoksalina [Methods of Dissociative Electron Capture Spectroscopy and Density Functional Theory for Modeling the Biological Activity of Quinoxaline Derivatives]. *Matematicheskaya fizika i kompyuternoe modelirovanie* [Mathematical Physics and Computer Simulation], 2021, vol. 24, no. 2, pp. 54-67. DOI: <https://doi.org/10.15688/mpcm.jvolsu.2021.2.5>
2. Tayupov M.M., Rakhmeev 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 Based on Experimentally Measured Lifetimes of Negative Molecular 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>
3. Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Vorobev A.S., Nafikova E.P., Mavrodiev V.K., Furley I.I., Dokichev V.V., Platonov D.N., Belyy A.Yu. Otsenka velichiny srodstva k elektronu po dannym o vremenakh zhizni molekulyarnykh otritsatelnykh ionov. Proizvodnye tsikloheptatriena [Estimation of the Value of Electron Affinity From Data on the Lifetime of Molecular Negative Ions. Cycloheptatriene Derivatives]. *Zhurnal fizicheskoy khimii* [Journal of Physical Chemistry], 2017, vol. 91, no. 5, pp. 880-886.
4. Kuchin A.V., Koroleva A.A., Fedorova I.V., Shumova O.A., Chukicheva I.Yu. Fenolnye antioksidanty — vysokoeffektivnye stabilizatory polimerov i materialov razlichnogo naznacheniya [Phenolic Antioxidants — Highly Effective Stabilizers of Polymers and Materials for Various Purposes]. *Izvestiya ufimskogo nauchnogo tsentra RAN* [Izvestiya Ufimskogo Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2012, no. 4, pp. 80-93.
5. Khatymov R.V., Tuktarov R.F., Muftakhov M.V. Vremya zhizni molekulyarnykh otritsatelnykh ionov tetratsena i pentatsena otnositelno avtootshchepleniya elektrona [Lifetime of Molecular Negative Ions of Tetracene and Pentacene Relative to Electron Autodetachment]. *Pisma v Zhurnal eksperimentalnoy i teoreticheskoy fiziki* [Letters to the Journal of Experimental and Theoretical Physics], 2011, vol. 93, no. 8, pp. 482-487.
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, iss. 5, pp. 418-428.

8. 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, iss. 1152, pp. 633-645.
9. Christophorou L.G., Hadjiantoniou D. Electron Attachment and Molecular Toxicity. *Chemical Physics Letters*, 2006, vol. 419, iss. 4, pp. 405-410.
10. Edelson D., Griffiths J.E., McAfee Jr K.B. Autodetachment of Electrons in Sulfur Hexafluoride. *The Journal of Chemical Physics*, 1962, vol. 37, iss. 4, pp. 917-918.
11. Gregory N.L. Carbon Tetrachloride Toxicity and Electron Capture. *Nature*, 1966, vol. 212, iss. 17, pp. 1460-1461.
12. Maran F., Workentin M.S. Dissociative Electron Transfer. *Interface-Electrochemical Society*, 2002, vol. 11, iss. 4, pp. 44-50.
13. Pshenichnyuk S.A., Modelli A. Can Mitochondrial Dysfunction Be Initiated by Dissociative Electron Attachment to Xenobiotics? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, vol. 15, no. 23, pp. 9125-9135.
14. Pshenichnyuk S.A., Modelli A., Komolov A.S. Interconnections Between Dissociative Electron Attachment and Electron-Driven Biological Processes. *International Reviews in Physical Chemistry*, 2018, vol. 37, iss. 1, pp. 125-170.
15. 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.
16. Slater T.F. Free-Radical Mechanisms in Tissue Injury. *Biochemical Journal*, 1984, vol. 222, iss. 1, pp. 1-15.

ELECTRON AFFINITY EVALUATION USING ANION LIFETIME FOR p-COUMARIC AND COUMARIN-3-CARBOXYLIC ACIDS

Mansaf M. Tayupov

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

Angelina V. Markova

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

Aleksey M. Safronov

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

Rustam G. Rakhmееv

Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Senior Researcher,
Laboratory of Atomic Collision Physics,
Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Center
of the Russian Academy of Sciences
rakhmееv@yandex.com
<https://orcid.org/0000-0003-3735-4622>
Prosp. Otyabrya, 151, 450075 Ufa, Russian Federation

Abstract. The molecules of *p*-coumaric and coumarin-3-carboxylic acids were studied by the method of mass spectrometry of negative ions of resonant electron attachment. The average lifetime of negative molecular ions relative to spontaneous electron emission has been experimentally measured. With Arrhenius approximation, the value of the adiabatic electron affinity (EA_a) was estimated. It is established that the theoretical values of EA_a calculated by the B3LYP/6-31+G(d) method with minimal addition of diffuse functions as the difference of the total energies of the neutral molecule and the radical anion correlate well with the values of EA_a obtained from the experiment.

Key words: toxicity, free radicals, resonant electron attachment, antioxidants.