



DOI: <https://doi.org/10.15688/mpcm.jvolsu.2020.3.5>

УДК 543-51,544-971.62,54-128.2

Дата поступления статьи: 19.05.2020

ББК 22.365

Дата принятия статьи: 30.06.2020

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРОДСТВА К ЭЛЕКТРОНУ НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ИЗМЕРЕННЫХ ВРЕМЕН ЖИЗНИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ ПРОИЗВОДНЫХ КУМАРИНА¹

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

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
просп. Октября, 151, 450075 г. Уфа, Российская Федерация

Наиль Лутфурахманович Асфандиаров

Доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией физики
атомных столкновений,
Институт физики молекул и кристаллов,
Уфимский федеральный исследовательский центр РАН
nail_asf@mail.ru
просп. Октября, 151, 450075 г. Уфа, Российская Федерация

Станислав Анатольевич Пшеничнюк

Доктор физико-математических наук, директор института
физики молекул и кристаллов,
Уфимский федеральный исследовательский центр РАН
sapsh@anrb.ru
просп. Октября, 151, 450075 г. Уфа, Российская Федерация

Аннотация. Методом масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата медленных (0–15 eV) электронов исследованы молекулы 4,7 и 6,7-дигидроксикумарина. Данные соединения являются биологически активными веществами растительного происхождения и обладают антиоксидантными и бактерицидными свойствами. 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 ($[M-H]^-$, $[M-2H]^-$, $[M-CO]^-$, $[M-COH]^-$, $[M-COOH]^-$ и т. д.). Экспериментально измерено среднее время жизни молекулярных ОИ 4,7-дигидроксикумарина относительно автоотщепления электрона. В рамках приближения Аррениуса была оценена величина адиабатического сродства к электрону (E_{Aa}). Установлено, что теоретические значения E_{Aa} , вычисленные методом B3LYP/6-31+G(d) с минимальным добавлением диффузных функций как разности полных энергий нейтральной молекулы и анион-радикала, коррелируют с величинами E_{Aa} , полученными из эксперимента.

Ключевые слова: масс-спектрометрия отрицательных ионов, резонансный захват электрона, квантово-химические расчеты, кумарины, органическая электроника.

Введение

Адиабатическое сродство к электрону E_{Aa} (Adiabatic Electron Affinity) — одна из важнейших энергетических характеристик молекул. Сродство к электрону, в комбинации с энергией ионизации, характеризует донорно-акцепторные и окислительно-восстановительные свойства молекул и определяет ширину расщепления между высшей занятой (ВЗМО) и низшей вакантной (НВМО) молекулярной орбиталью (МО). Величина этого расщепления используется для поиска корреляций электронной структуры и активности молекул [7]. Сродство к электрону определяет набор возможных каналов диссоциации отрицательных ионов (ОИ) и стабильность относительно выброса избыточного электрона (среднее время автоотщепления τ_a) [3; 17]. Ранее нами была разработана методика количественной оценки величины E_{Aa} по данным о средних временах жизни молекулярных ОИ [10; 12; 13].

Для теоретической оценки сродства к электрону по результатам квантово-химических расчетов можно использовать классическое определение понятия сродства к электрону: сродство к электрону равно разности полных энергий нейтральной молекулы и анион-радикала. Причем различают вертикальное и адиабатическое сродство к электрону. Разница в расчете заключается в том, что в случае адиабатического сродства анион-радикал оптимизируется, а в случае вертикального сродства — геометрическая структура анион-радикала не оптимизируется (сохраняется геометрическая структура нейтральной молекулы). Несмотря на очевидные успехи [6], даже при использовании достаточно больших базисов, включающих диффузные функции, далеко не всегда удается получить удовлетворительное согласие экспериментальных и рассчитанных значений. Однако можно предположить, что применение процедуры масштабирования энергий виртуальных МО позволит достичь удовлетворительной корреляции между расчетом и

экспериментом [23]. Как показывает опыт расчетов, расширение базиса за счет включения диффузных функций приводит к понижению полной энергии аниона, но мало сказывается на энергии нейтральных молекул. Как следствие, расчетная абсолютная величина E_{Aa} растет. Именно поэтому в работах [5; 18] рекомендуется использовать для оценки энергии сродства к электрону базис 6-31+G(d).

Распад долгоживущих молекулярных ОИ по каналу спонтанного выброса электрона количественно описывается в рамках статистических моделей [1; 7]. Наиболее простым и доступным является приближение Аррениуса [10; 12; 13]. Суть его состоит в следующем. Пусть электрон с энергией ε захватывается молекулой, обладающей сродством к электрону E_{Aa} и находящейся в ионном источнике с температурой T . После релаксации аниона в основное электронное состояние и перехода избыточной энергии в колебательную подсистему, запас его колебательной энергии будет равным

$$E_{vib}^- = EA_a + E_{vib}^0 + \varepsilon, \quad (1)$$

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. На каждую внутреннюю степень свободы иона в среднем приходится энергия $E_i \sim \frac{E_{vib}^-}{N} = (EA_a + E_{vib}^0 + \varepsilon)/N$. Тогда, в приближении Аррениуса, ион способен достигнуть исходной (молекулярной) геометрии за время

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

где τ_0 — характерное время движения иона по координате реакции, параметр теории, величина которого варьируется в зависимости от класса соединения. Было показано, что решение обратной задачи — оценки величины E_{Aa} по данным о средних временах жизни молекулярных ОИ — приводит к разумным результатам с точностью $\pm 0,1$ эВ, что близко к экспериментальной погрешности [10; 12].

Целью данной работы является исследование методом масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов молекул 4,7 и 6,7-дигидроксикумарина, определение электронных свойств данных соединений для дальнейшего поиска корреляций с биологической активностью, и проведение теоретической оценки таких параметров, как энергия сродства к электрону и среднего времени жизни для их молекулярных ионов. Таким образом, задачи данной работы можно сформулировать следующим образом:

- 1) Экспериментально определить среднее время жизни относительно выброса избыточного электрона для отрицательных молекулярных ионов (ОМИ) исследуемых веществ. Оценить величину E_{Aa} в рамках приближения Аррениуса.
- 2) С помощью стандартного метода теории функционала плотности (ТФП) B3LYP/6-31G(d) вычислить энергии вакантных МО нейтральной молекулы и применить масштабирующий коэффициент для определения энергий вертикального захвата электрона по механизму резонанса формы.
- 3) Количественно оценить величины E_{Aa} для молекул с использованием разности полных энергий нейтральной молекулы и анион-радикала, полученных методом B3LYP/6-31+G(d), то есть в базисе с минимальным добавлением диффузных функций. Определить наиболее вероятные структуры осколочных ионов.

- 4) Сравнить величины сродства, полученные методом ТФП и определенные на основе экспериментально измеренных средних времен жизни ОМИ относительно выброса электрона в рамках приближения Аррениуса.

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 и ее подробное описание приведены в работе [2]. Описание аналогичных экспериментов, известных как спектроскопия диссоциативного захвата электронов (Dissociative Electron Attachment Spectroscopy), можно найти в обзоре [4]. 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 eV. Полуширина распределения электронов по энергии составляла 0,4–0,5 eV на полувьсоте, ток электронов ~ 1 μ A, ускоряющее напряжение — 4 kV. Калибровку шкалы энергии электронов проводили по максимумам кривых эффективного выхода (КЭВ — зависимость тока ОИ от энергии налетающих электронов) ионов SF_6^- , образованных захватом тепловых электронов молекулами SF_6 . Исследованные образцы были приобретены в компании Сигма-Алдрич, продукты с номерами 740 136 (4,7-дигидроксикумарин, степень чистоты 97 %) и 246 573 (6,7-дигидроксикумарин, степень чистоты 98 %). Вещества были использованы без дополнительной очистки и испарялись в ячейку столкновений при температурах 180 и 150° C соответственно. Молекулы исследуемых веществ достигали теплового равновесия путем многократных столкновений со стенками ячейки.

Интерпретация положений резонансных пиков проводилась с помощью расчетов методом ТФП с помощью пакета Gaussian 09 [16]. Энергии вакантных молекулярных орбиталей нейтральной молекулы определялись методом V3LYP/6-31G(d) и линейно масштабировались [21], для определения энергий вертикального захвата электрона [3]. Такой метод позволяет адекватно предсказывать положения резонансов формы [3; 17] в газовой фазе, а также максимумы плотности незаполненных электронного состояний при адсорбции на поверхностях [14; 20; 22]. 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 среднего времени жизни ОМИ относительно выброса электрона масс-спектрометр настраивают и фиксируют ток анализирующего магнита для регистрации анионов M^- исследуемого вещества (M = нейтральная молекула). На первом этапе эксперимента записывают кривую эффективного выхода M^- как функцию энергии электронов ϵ . Затем на систему отклонения перед входом в умножитель подают отклоняющий потенциал для отклонения заряженной компоненты пучка исследуемых частиц и записывают сигнал нейтральных частиц, образовавшихся путем автоотщепления электронов от ОМИ за время их дрейфа во второй бесполевой области, то есть после масс-анализирующего магнита, но до системы регистрации. Для ионов SF_6 ($m/z = 146$) это время оценивается величиной 5,5 μ s. В предположении экспоненциального закона распад ОМИ путем автоотщепления, среднее время жизни определяется выражени-

ем [3]:

$$\tau_a = -\frac{t_0}{\ln(1 - \frac{I_n}{I})}, \quad (3)$$

где t_0 — время дрейфа ионов во второй бесполовой области; I_n — число нейтральных частиц (второй этап эксперимента); I — число ионов и нейтральных частиц (первый этап измерений). Такой метод измерения τ_a был предложен Эдельсоном [9] и адаптирован Хвостенко для приборов со статическими масс-анализаторами [3]. Поскольку типичное время дрейфа ионов во второй бесполовой области составляет единицы-десятки микросекунд, верхним пределом измерений можно считать величину $\tau_a \sim 1000 \mu\text{s}$.

2. Результаты и обсуждение

Токи масс-сепарированных ОИ, образованных при взаимодействии электронов с молекулами 4,7-дигидроксикумарина (I) и 6,7-дигидроксикумарина (II, структуры показаны на рисунке 1), 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 ВЗLYP/6-31+G(d) термодинамических порогов появления для наиболее интенсивных распадов, ассоциируемых с отрывом одного и двух атомов водорода (для различных положений в молекуле), представлены в таблице 1.

Ток отрицательных ионов $[M-H]^-$, образующихся при энергиях 0,25 и 3,7 эВ, является наиболее интенсивным в спектре ДЗЭ 6,7-дигидроксикумарина. В спектре 4,7-дигидроксикумарина при энергиях 0,56 и 4 эВ этот канал распада является вторым по интенсивности. Согласно расчетам, образование анионов $[M-H]^-$ возможно уже при энергии электронов 0,17 и 0,37 эВ в 4,7-дигидроксикумарине и при 0,01 и 0,32 эВ в 6,7-дигидроксикумарине, при условии, что отрыв атома Н происходит от гидроксильных групп. Наиболее вероятно, что этими разрывами O—H связей и обусловлены наблюдаемые токи $[M-H]^-$ с максимумами при 0,56 эВ (4,7-дигидроксикумарин) и 0,25 эВ (6,7-дигидроксикумарин). Из-за большей прочности C—H связей отрывы атома Н от ароматического кольца требуют энергии более 2,3 эВ, и могут соответствовать пикам, наблюдаемым при 3,7–4 эВ на токах анионов $[M-H]^-$.

Структуры фрагментов показаны на рисунке 1.

Как ранее было показано на примере нескольких классов природных полифенольных соединений [8; 19], захват тепловых электронов молекулами, содержащими несколько гидроксильных групп, часто приводит к образованию анионов $[M-H]^-$. Данный эффект, наблюдаемый при нулевых энергиях налетающих электронов, можно объяснить отрывом атомов водорода от ОН-групп с одновременным образованием молекулы H_2 в качестве нейтрального осколка. В данном случае, с кинетической точки зрения, такой процесс наиболее вероятен в молекуле 6,7-дигидроксикумарина из-за соседнего расположения ОН-групп. Однако, согласно расчетам, в обоих исследованных соединениях продукты этого распада намного стабильнее, на 1,33 и 1,37 эВ (с поправкой на нулевые колебания), чем нейтральные молекулы I и II соответственно. При этом для образования молекулярного водорода в качестве нейтрального осколка в II требуется миграция атомов водорода, что, однако, не удивительно в свете наблюдений высокой подвижности некоторых атомов в ОМИ [11].

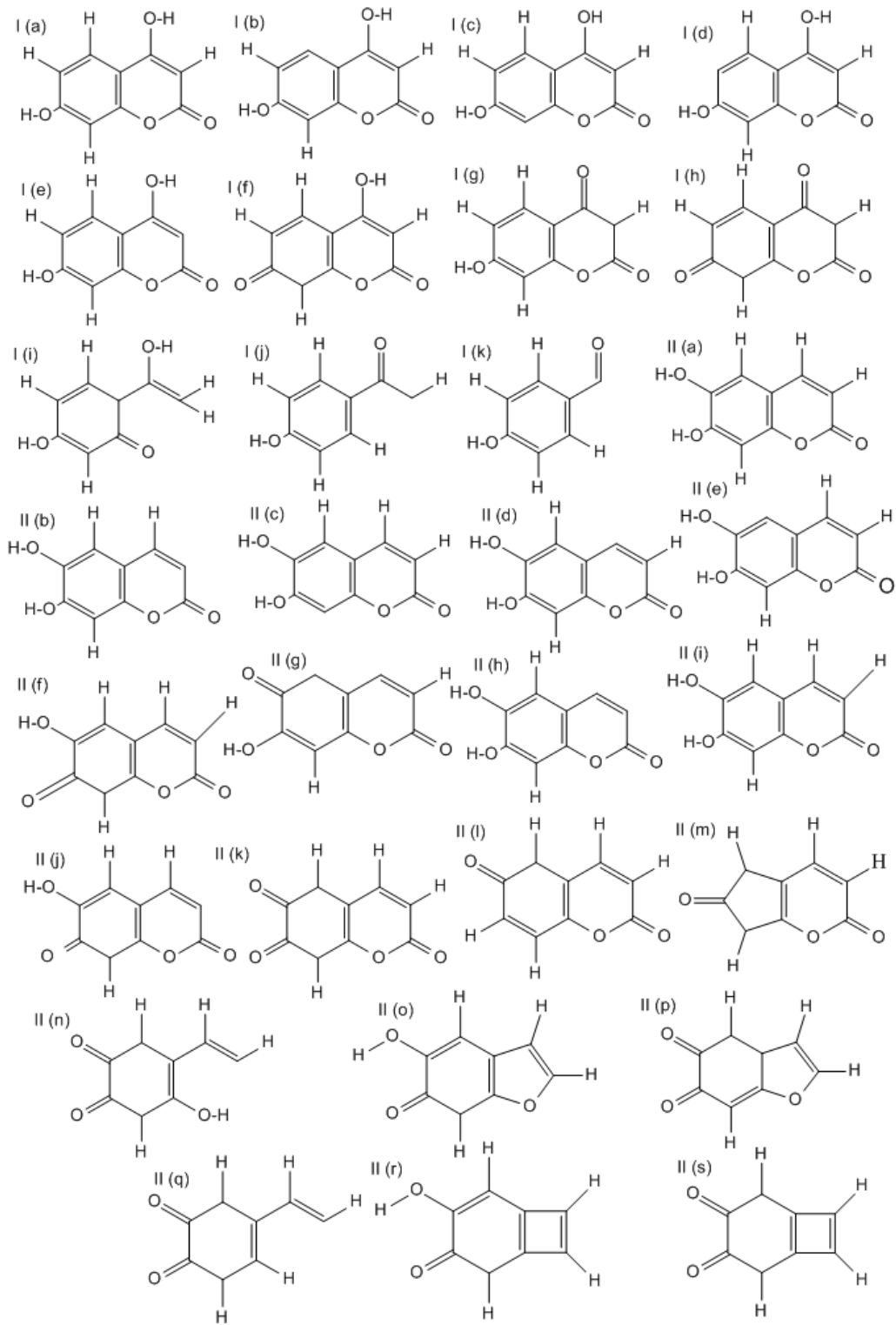


Рис. 1. Структура молекул 4,7-дигидроксикумарина I (а) и 6,7-дигидроксикумарина II (а) (оба $C_9H_6O_4$). Вероятные структуры наблюдаемых фрагментов, образующихся при ДЗЭ, обозначены как I (b-k) и II (b-s)

Таблица 1

**Структуры анионов, наблюдаемых в масс-спектрах 4,7 и 6,7-дигидроксикумарина.
Энергии максимумов (eV) и относительные интенсивности**

m/z	Структура аниона	Относительная интенсивность	Энергия максимума, eV (время жизни аниона, μs)	Структура	B3LYP/6-31+G(d), eV
4,7-дигидроксикумарин (I)					
178	I-	17	0,0 (35)	см. рис. 4	-0,55 -1,03 -1,53
178	[I - H]-	25	4 0,56	b c d e f g	2,77 2,67 2,40 2,35 0,37 0,17
176	[I - 2H]-	0,125	6	h	3,12
150	[I - CO]-	100	0,45	i	0,45
133	[I - COOH]-	5	5,6 5,2 3,9	j	5,52
121	[I - CO ₂ - CH]-	2	6,9 6,2	k	6,82
6,7-дигидроксикумарин (II)					
177	[II - H]-	100	3,70 0,25	b c d e f g	2,61 2,40 2,36 1,89 0,32 0,01
176	[II - 2H]-	0,37	8,4 5,3 4,0 0,5	H i j k	2,28 2,18 0,93 0,91
161	[II - OH]-	0,15	0,35 3,20	l	0,34
149	[II - COH]-	0,18	7,3 4,8 0,4	m n o	3,65 1,13 0,88
148	[II - CHOH]-	0,09	8,5 4,2	p	6,67
133	[II - COOH]-	2,5	4,3	q r	2,82 6,63
132	[II - CO ₂ - H ₂]-	0,15	3,8	s	0,19

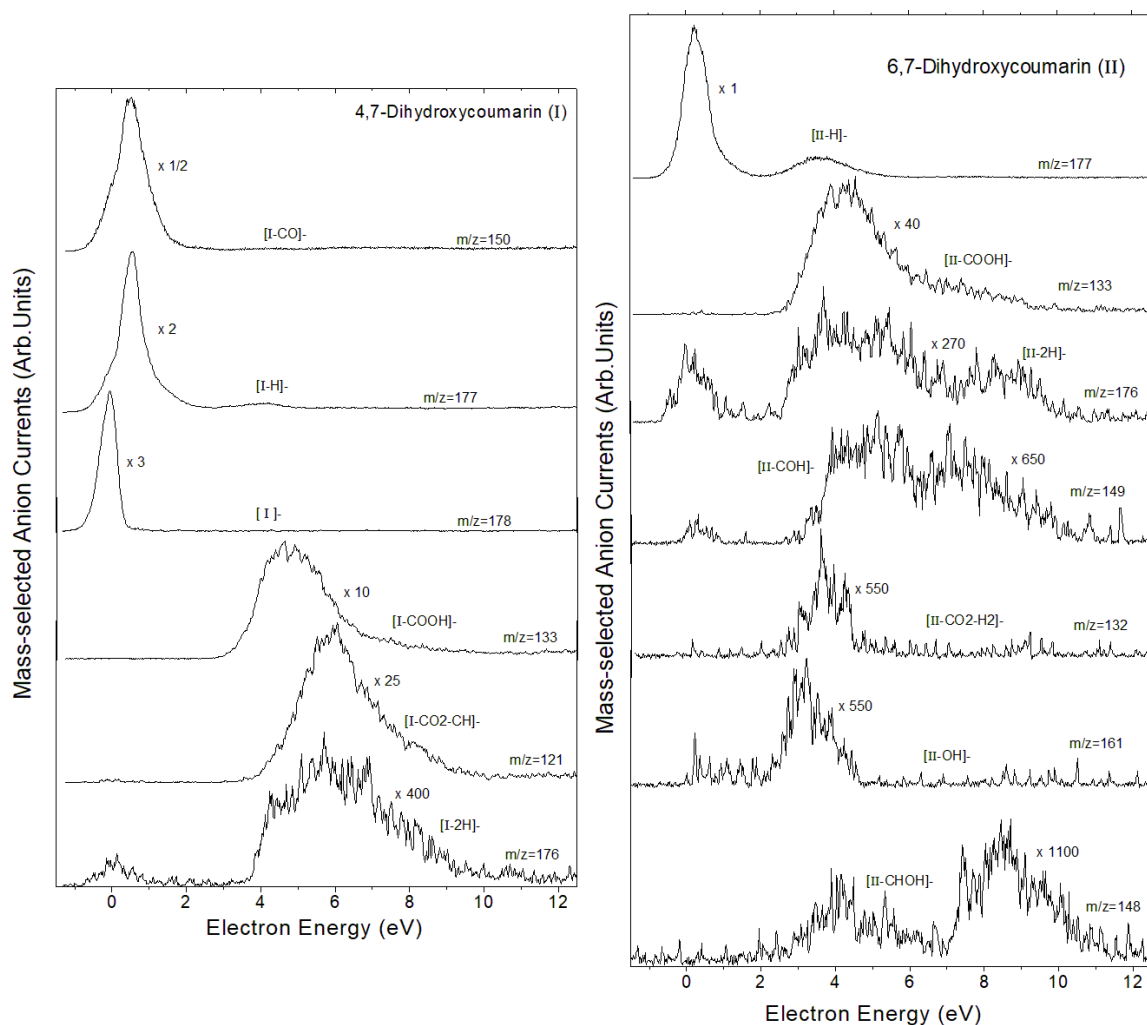


Рис. 2. Спектр ДЗЭ для 4,7- и 6,7-дигидроксикумарина

Для объяснения формы КЭВ анионов $[M-OH]^-$ в 6,7-дигидроксикумарине нет необходимости в образовании раскрытой конформации данного фрагмента. Пик при ~ 4 эВ, согласно расчетам, может быть обусловлен образованием фрагмента с замкнутым 5-членным циклом. На КЭВ $[M-OH]^-$ этой молекулы единственный интенсивный пик находится при $\sim 4,5$ эВ, поэтому замыкание кольца (порог образования 6,63 эВ) в данном случае крайне маловероятно. Таким образом, результаты расчетов полных энергий образования осколочных ионов методом V3LYP/6-31+G(d) с минимальным добавлением диффузных функций хорошо согласуются с наиболее интенсивными распадами, наблюдаемыми экспериментально в обеих молекулах. В 4,7-дигидроксикумарине энергия образования для раскрытой конформации фрагмента $[M-CO]^-$ и энергия выброса нейтрального CO из ОМИ в эксперименте полностью совпали и составляют 0,45 эВ. Так же расчет правильно предсказывает энергию первого пика на КЭВ $[M-H]^-$ 6,7-дигидроксикумарина.

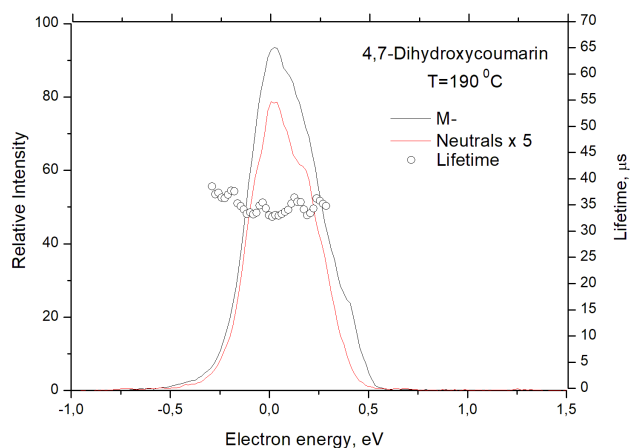


Рис. 3. Кривая эффективного выхода M^- для 4,7-дигидроксикумарина, сигнал нейтральной компоненты и зависимость среднего времени жизни от энергии электронов

В спектре ДЗЭ 4,7-дигидроксикумарина наблюдаются долгоживущие ($\tau_a = 35 \mu s$) ОМИ с максимумом при энергии 0,03 eV (см. рис. 4). Подставив в формулу (2) экспериментальные значения и коэффициенты ($\tau_a = 35 \mu s$, $\tau_0 = 100 \mu s$, $N = 51$, $T = 190^\circ C$), получим, что $E A a = 1,28 \text{ eV}$. В то же время рассчитанная методом V3LYP/6-31G+(d) величина $E A a$ для разорванной конформации составляет 1,53 eV, что достаточно близко к значению, оцененному по экспериментальным данным, и свидетельствует о том, что квантово-химические расчеты могут завышать величину $E A a$. Особенно в областях, где экспериментальное $E A a > 1 \text{ eV}$, как это было показано в работе [15]. Учитывая тот факт, что, несмотря на сходное строение обеих молекул, практически равное сродство к электрону и аналогичные пути распада на фрагменты, в 6,7-дигидроксикумарине ОМИ не наблюдаются, было выдвинуто предположение, что в 4,7-дигидроксикумарине происходят структурные превращения, приводящие к образованию стабильных ОМИ. Результаты расчетов, приведенные на рисунке 4, показывают, что это может быть связано с миграцией атома водорода с последующим раскрытием 6-членного цикла в молекуле, которые приводят к колебательно-возбужденному состоянию аниона с открытой структурой.

Сопоставление энергий максимумов осколочных ионов позволяет сделать вывод о том, что молекулы 4,7-дигидроксикумарина захватывают электроны в трех основных резонансах при энергиях $\sim 0,5$, $\sim 4,5 \text{ eV}$ и широкой области энергий $\sim 6 \text{ eV}$ и выше. Молекулы же 6,7-дигидроксикумарина — при энергиях $\sim 0,5$ и 4 eV и широкой области энергий $\sim 8 \text{ eV}$ (см. рис. 2). Как правило, резонансные состояния отрицательных ионов, определяющие положения максимумов спектра ДЗЭ при энергиях меньше 3–4 eV, образуются по механизму резонанса формы [3; 17], 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 пять вакантных МО π -типа, причем первые четыре из них находятся в диапазоне энергий до 4 eV. Схематическое представление этих МО, а также их расчетные энергии с учетом масштабирования представлены на рисунке 5. НВМО в обеих молекулах находятся в связанной области энергий и отвечают образованию стабильных состояний ОМИ. Однако

для соединения II долгоживущие ОМИ не наблюдаются, видимо, из-за невозможности структурных перегруппировок, показанных для I на рисунке 4, и, как следствие, быстрому автоотщеплению захваченного электрона. Предсказанные положения резонансов формы с захватом электронов на π_2^* МО хорошо согласуются с экспериментальными пиками, наблюдаемыми около 0,5 eV. Орбитали π_3^* и π_4^* практически не дают вклада в спектры ДЗЭ, вероятно, из-за малого времени жизни соответствующих резонансов формы, тогда как резонансы с захватом e^- на орбитали π_5^* , скорее всего, смешанные с электронно-возбужденными состояниями ОИ, могут объяснить максимумы экспериментальных токов, наблюдаемых около 4–4,5 eV и выше.

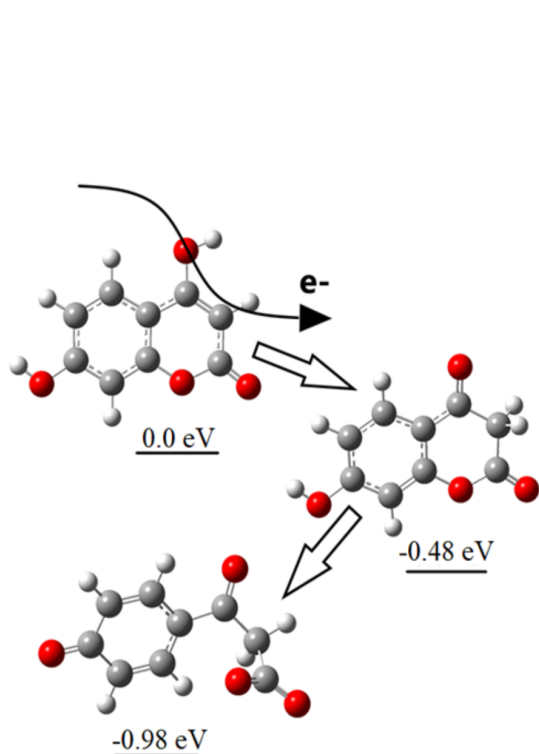


Рис. 4. Механизм образования отрицательного молекулярного иона 4,7-дигидроксикумарина путем миграции атома водорода и последующего раскрытия 6-членного цикла

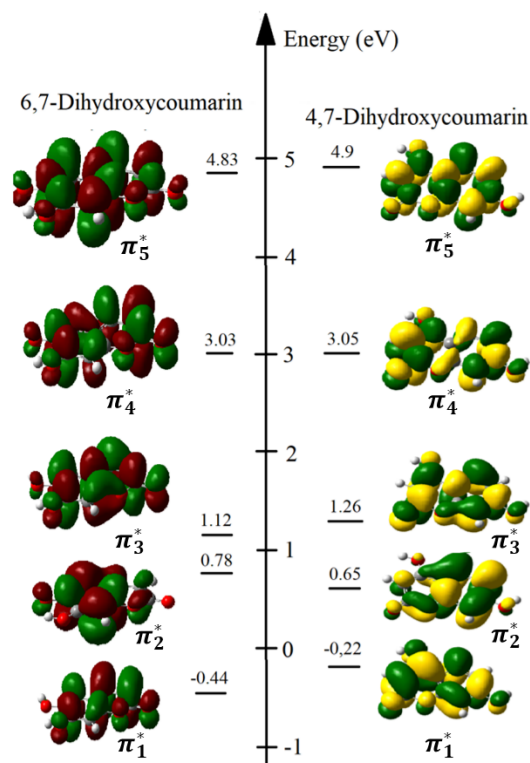


Рис. 5. Схематическое изображение и энергии первых пяти вакантных МО π -типа для 4,7- и 6,7-дигидроксикумарина по данным расчета методом ВЗLYP/6-31G(d) и масштабирования

Заклучение

В работе исследован резонансный захват медленных (0–15 eV) электронов молекулами 4,7- и 6,7-дигидроксикумарина в газовой фазе. Образованные фрагментные отрицательные ионы были проанализированы масс-спектрометрически. Механизмы захвата электронов в области низких энергий электронов интерпретированы с помощью ТФП-расчетов. Было показано, что образование долгоживущих ОМИ 4,7-дигидроксикумарина в газовой фазе при энергии электронов около 0,03 eV происходит путем миграции атома водорода и разрыва связи — 6-членного цикла, что приводит к колебательно-

возбужденному состоянию аниона с открытой структурой. Ранее аналогичный эффект наблюдался только для соединений, содержащих структурный элемент фталида [13]. Сравнение величины E_{Aa} , вычисленной в приближении Аррениуса по данным о τ_a и рассчитанной методом V3LYP/6-31G+(d), показывает, что расчет несколько завышает величину E_{Aa} .

ПРИМЕЧАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Илленбергер, Е. Прилипание электрона к свободным и связанным молекулам / Е. Илленбергер, Б. М. Смирнов // УФН. — 1998. — Т. 168, № 7. — С. 731–766. — DOI: 10.3367/UFNr.0168.199807c.0731.
2. 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.
3. Хвостенко, В. И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии / В. И. Хвостенко. — М.: Наука, 1981. — 159 с.
4. Allan, M. Study of triplet states and short-lived negative ions by means of electron impact spectroscopy / M. Allan // J. Elec. Spec. Relat. Phen. — 1989. — Vol. 48, iss. 2. — P. 219–351. — DOI: 10.1016/0368-2048(89)80018-0.
5. Anionic States of Six-Membered Aromatic Phosphorus Heterocycles As Studied by Electron Transmission Spectroscopy and ab Initio Methods / A. Modelli, B. Hajgató, J. F. Nixon, L. Nyulászi // J. Phys. Chem. A. — 2004. — Vol. 108, iss. 36. — P. 7440–7447. — DOI: 10.1021/jp0480596.
6. Atomic and Molecular Electron Affinities: Photoelectron Experiments and Theoretical Computations / J. C. Rienstra-Kiracofe, G. S. Tschumper, H. F. Schaefer, S. Nandi, B. Ellison // Chem. Rev. — 2002. — Vol. 102, iss. 1. — P. 231–282. — DOI: 10.1021/cr990044u.
7. De Lima Ribeiro, F. A. QSAR model of the phototoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons / F. A. De Lima Ribeiro, M. M. Ferreira // J. Mol. Struct. THEOCHEM. — 2005. — Vol. 719, iss. 1-3. — P. 191–200. — DOI: 10.1016/j.theochem.2005.01.026.
8. Dissociative electron attachment to some spinochromes: Fragment anion formation / N. L. Asfandiarov, S. A. Pshenichnyuk, E. P. Nafikova, A. S. Vorob'ev, Y. N. Elkin, A. Modelli, A. S. Komolov // International Journal of Mass Spectrometry. — 2017. — Vol. 412, iss. 1. — P. 26–37. — DOI: 10.1016/j.ijms.2016.12.010.
9. Edelson, D. Autodetachment of electrons in sulfur hexafluoride / D. Edelson, J. E. Griffiths, K. B. McAfee // The Journal of Chemical Physics. — 1962. — Vol. 37, iss. 1-3. — P. 917–918.
10. 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: 10.1002/rcm.7162.
11. Electron attachment spectroscopy as a tool to study internal rotations in isolated negative ions / S. A. Pshenichnyuk, A. Modelli, N. L. Asfandiarov, R. G. Rakhmeyer, M. M. Tayupov, A. S. Komolov // Physical Review Research. — 2020. — Vol. 2, iss. 1. — Article ID: 012030. — DOI: 10.1103/PhysRevResearch.2.012030.
12. Electron attachment to some naphthoquinone derivatives: long-lived molecular anion formation / N. L. Asfandiarov, S. A. Pshenichnyuk, A. S. Vorob'ev, E. P. Nafikova, Y. N. Elkin, D. N. Pelageev, E. A. Koltsova, A. Modelli // Rapid Commun. Mass Spectrom. — 2014. —

Vol. 28, iss. 14. — P. 1580–1590. — DOI: 10.1002/rcm.6934.

13. Electron attachment to the phthalide molecule / N. L. Asfandiarov, S. A. Pshenichnyuk, A. S. Vorob'ev, E. P. Nafikova, A. N. Lachinov, V. A. Kraikin, A. Modelli // *J. Chem. Phys.* — 2015. — Vol. 142, iss. 17. — Article ID: 174308. — DOI: 10.1063/1.4919631.

14. Electronic properties of the interface between hexadecafluoro copper phthalocyanine and unsubstituted copper phthalocyanine films / A. S. Komolov, E. F. Lazneva, S. A. Pshenichnyuk, A. A. Gavrikov, N. S. Chepilko, A. A. Tomilov, N. B. Gerasimova, A. A. Lezov, P. S. Repin // *Semiconductors.* — 2013. — Vol. 47, iss. 7. — P. 956–961. — DOI: 10.1134/S1063782613070117.

15. Estimating electron affinity from the lifetime of negative molecular ions: Cycloheptatriene derivatives / N. L. Asfandiarov, S. A. Pshenichnyuk, A. S. Vorob'ev, E. P. Nafikova, V. K. Mavrodiev, I. I. Furlei, V. A. Dokichev, D. N. Platonov, A. Yu. Belyy // *Russ. J. Phys. Chem. A.* — 2017. — Vol. 91, iss. 5. — P. 915–920. — DOI: 10.1134/S0036024417050041.

16. 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.

17. 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.

18. Modelli, A. Electron Affinities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Means of B3LYP/6-31+G* Calculations / A. Modelli, L. Mussoni, D. Fabbri // *J. Phys. Chem. A.* — 2006. — Vol. 110, iss. 20. — P. 6482–7447. — DOI: 10.1021/jp0605911.

19. Modelli, A. Gas-phase dissociative electron attachment to flavonoids and possible similarities to their metabolic pathways / A. Modelli, S. A. Pshenichnyuk // *Physical Chemistry Chemical Physics.* — 2013. — Vol. 15, iss. 5. — P. 1588–1600.

20. Pshenichnyuk, S. A. Relation between Electron Scattering Resonances of Isolated NTCDA Molecules and Maxima in the Density of Unoccupied States of Condensed NTCDA Layers / S. A. Pshenichnyuk, A. S. Komolov // *J. Phys. Chem. A.* — 2012. — Vol. 116, iss. 1. — P. 761–766. — DOI: 10.1021/jp210224j.

21. 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.

22. Spectroscopic states of PTCDA negative ions and their relation to the maxima of unoccupied state density in the conduction band / S. A. Pshenichnyuk, A. V. Kukhto, I. N. Kukhto, A. S. Komolov // *Tech. Phys.* — 2011. — Vol. 56, iss. 6. — P. 754–759. — DOI: 10.1134/S106378421106020X.

23. Zhu, X. Q. Accurate Estimation of the One-Electron Reduction Potentials of Various Substituted Quinones in DMSO and CH₃CN / X. Q. Zhu, C. H. Wang // *J. Org. Chem.* — 2010. — Vol. 75, iss. 15. — P. 5037–5047. — DOI: 10.1021/jo100735s.

REFERENCES

1. Illenberger E., Smirnov B.M. Prilipanie elektrona k svobodnym i svyazannym molekulam [Electron Attachment to Free and Bound Molecules]. *UFN* [Physics-Uspekhi], 1998, vol. 168, no. 7, pp. 731-766. DOI: 10.3367/UFNr.0168.199807c.0731.

2. 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.

3. Khvostenko V.I. *Mass-spektrometriya otritsatelnykh ionov v organicheskoy khimii* [Mass Spectrometry of Negative Ions in Organic Chemistry]. Moscow, Nauka Publ., 1981. 159 p.
4. Allan M. Study of Triplet States and Short-Lived Negative Ions by Means of Electron Impact Spectroscopy. *J. Elec. Spec. Relat. Phen.*, 1989, vol. 48, iss. 2, pp. 219-351. DOI: 10.1016/0368-2048(89)80018-0.
5. Modelli A., Hajgató B., Nixon J.F., Nyulászi L. Anionic States of Six-Membered Aromatic Phosphorus Heterocycles As Studied by Electron Transmission Spectroscopy and Ab Initio Methods. *J. Phys. Chem. A.*, 2004, vol. 108, iss. 36, pp. 7440-7447. DOI: 10.1021/jp0480596.
6. Rienstra-Kiracofe J.C., Tschumper G.S., Schaefer H.F., Nandi S., Ellison B. Atomic and Molecular Electron Affinities: Photoelectron Experiments and Theoretical Computations. *Chem. Rev.*, 2002, vol. 102, iss. 1, pp. 231-282. DOI: 10.1021/cr990044u.
7. De Lima Ribeiro F.A., Ferreira M.M. QSAR Model of the Phototoxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 2005, vol. 719, iss. 1-3, pp. 191-200. DOI: 10.1016/j.theochem.2005.01.026.
8. Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Nafikova E.P., Vorob'ev A.S., Elkin Y.N., Modelli A., Komolov A.S. Dissociative Electron Attachment to Some Spinochromes: Fragment Anion Formation. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2017, vol. 412, iss. 1, pp. 26-37. DOI: 10.1016/j.ijms.2016.12.010.
9. Edelson D., Griffiths J.E., McAfee K.B. Autodetachment of Electrons in Sulfur Hexafluoride. *The Journal of Chemical Physics*, 1962, vol. 37, iss. 1-3, pp. 917-918.
10. 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: 10.1002/rcm.7162.
11. Pshenichnyuk S.A., Modelli A., Asfandiarov N.L., Rakhmeyer R.G., Tayupov M.M., Komolov A.S. Electron Attachment Spectroscopy as a Tool to Study Internal Rotations in Isolated Negative Ions. *Physical Review Research*, 2020, vol. 2, iss. 1, article ID: 012030. DOI: 10.1103/PhysRevResearch.2.012030.
12. Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Vorob'ev A.S., Nafikova E.P., Elkin Y.N., Pelageev D.N., Koltsova E.A., Modelli A. Electron Attachment to Some Naphthoquinone Derivatives: Long-Lived Molecular Anion Formation. *Rapid Commun. Mass Spectrom*, 2014, vol. 28, iss. 14, pp. 1580-1590. DOI: 10.1002/rcm.6934.
13. Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Vorob'ev A.S., Nafikova E.P., Lachinov A.N., Kraikin V.A., Modelli A. Electron Attachment to the Phthalide Molecule. *J. Chem. Phys.*, 2015, vol. 142, iss. 17, article ID: 174308. DOI: 10.1063/1.4919631.
14. Komolov A.S., Lazneva E.F., Pshenichnyuk S.A., Gavrikov A.A., Chepilko N.S., Tomilov A.A., Gerasimova N.B., Lezov A.A., Repin P.S. Electronic Properties of the Interface Between Hexadecafluoro Copper Phthalocyanine and Unsubstituted Copper Phthalocyanine Films. *Semiconductors*, 2013, vol. 47, iss. 7, pp. 956-961. DOI: 10.1134/S1063782613070117.
15. Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Vorob'ev A.S., Nafikova E.P., Mavrodiev V.K., Furlei I.I., Dokichev V.A., Platonov D.N., Belyy A.Yu. Estimating Electron Affinity From the Lifetime of Negative Molecular Ions: Cycloheptatriene Derivatives. *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 2017, vol. 91, iss. 5, pp. 915-920. DOI: 10.1134/S0036024417050041.
16. 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.
17. 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.
18. Modelli A., Mussoni L., Fabbri D. Electron Affinities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Means of B3LYP/6-31+G* Calculations. *J. Phys. Chem. A.*, 2006, vol. 110, iss. 20, pp. 6482-7447. DOI: 10.1021/jp0605911.
19. Modelli A., Pshenichnyuk S.A. Gas-Phase Dissociative Electron Attachment to Flavonoids and Possible Similarities to Their Metabolic Pathways. *Physical Chemistry Chemical*

Physics, 2013, vol. 15, iss. 5, pp. 1588-1600.

20. Pshenichnyuk S.A., Komolov A.S. Relation Between Electron Scattering Resonances of Isolated NTCDA Molecules and Maxima in the Density of Unoccupied States of Condensed NTCDA Layers. *J. Phys. Chem. A.*, 2012, vol. 116, iss. 1, pp. 761-766. DOI: 10.1021/jp210224j.

21. 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.

22. Pshenichnyuk S.A., Kukhto A.V., Kukhto I.N., Komolov A.S. Spectroscopic States of PTCDA Negative Ions and Their Relation to the Maxima of Unoccupied State Density in the Conduction Band. *Tech. Phys.*, 2011, vol. 56, iss. 6, pp. 754-759. DOI: 10.1134/S106378421106020X.

23. Zhu X.Q., Wang C.H. Accurate Estimation of the One-Electron Reduction Potentials of Various Substituted Quinones in DMSO and CH₃CN. *J. Org. Chem.*, 2010, vol. 75, iss. 15, pp. 5037-5047. DOI: 10.1021/jo100735s.

DETERMINATION OF ELECTRON AFFINITY ON THE BASE OF EXPERIMENTALLY MEASURED LIFETIME OF NEGATIVE MOLECULAR IONS OF COUMARIN DERIVATIVES

Mansaf M. Tayupov

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

Rustam G. Rakhmeev

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Researcher,
The Physics of Atomic Collisions Laboratory,
Institute of Molecule and Crystal Physics,
Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences
rakhmeev@yandex.com
Prosp. Oktyabrya, 151, 450075 Ufa, Russian Federation

Nail L. Asfandiarov

Doctor of Physical and Mathematical Sciences,
Head of the Physics of Atomic Collisions Laboratory,
Institute of Molecule and Crystal Physics,
Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences
nail_asf@mail.ru
Prosp. Oktyabrya, 151, 450075 Ufa, Russian Federation

Stanislav A. Pshenichnyuk

Doctor of Physical and Mathematical Sciences,
Director of the Institute of Molecule and Crystal Physics,
Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences
sapsh@anrb.ru
Prosp. Oktyabrya, 151, 450075 Ufa, Russian Federation

Abstract. Resonance attachment of low-energy (0–15 eV) electrons to molecules of 4.7- and 6.7-dihydroxycoumarin has been investigated by means of negative ion mass spectrometry. These natural compounds possess biological activity associated with antioxidant and bactericidal properties. The most probable structures of fragment negative ions ($[M-H]^-$, $[M-2H]^-$, $[M-CO]^-$, $[M-COH]^-$, $[M-COOH]^-$, etc.) have been predicted by means of analysis of decay channels for molecular negative ions using the results of the density functional theory calculations. Mean lifetime for molecular negative ions of 4.7-dihydroxycoumarin relative to electron autodetachment has been measured. The adiabatic electron affinity (*E_{Aa}*) has been estimated in the framework of the Arrhenius approximation. It has been found that *E_{Aa}* values calculated at B3LYP/6-31+G(d) level with minimal addition of diffuse functions as a difference between the total energies of a neutral molecule and its radical anion correlate with experimental *E_{Aa}* values.

Key words: negative ion mass spectrometry, resonance electron attachment, quantum chemical calculations, coumarins, organic electronics.