



DOI: <https://doi.org/10.15688/mpcm.volsu.2021.2.5>

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

Дата поступления статьи: 09.02.2021

Дата принятия статьи: 13.05.2021

# МЕТОДЫ СПЕКТРОСКОПИИ ДИССОЦИАТИВНОГО ЗАХВАТА ЭЛЕКТРОНОВ И ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОКСАЛИНА<sup>1</sup>

**Мансаф Масхутович Таюпов**

Младший научный сотрудник лаборатории физики атомных столкновений,  
Институт физики молекул и кристаллов,  
Уфимский федеральный исследовательский центр РАН  
[taupovmansaf@yandex.ru](mailto: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](mailto:rakhmееv@yandex.com)  
<https://orcid.org/0000-0003-3735-4622>  
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](mailto:login.markova@yandex.ru)  
<https://orcid.org/0000-0002-7846-6500>  
просп. Октября, 151, 450075 г. Уфа, Российская Федерация

**Алексей Михайлович Сафронов**

Аспирант лаборатории физики атомных столкновений,  
Институт физики молекул и кристаллов,  
Уфимский федеральный исследовательский центр РАН  
grozzy95@gmail.com  
<https://orcid.org/0000-0002-2922-170X>  
просп. Октября, 151, 450075 г. Уфа, Российская Федерация

**Аннотация.** Методом масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата медленных (0–15 eV) электронов исследованы молекулы 2-метилхиноксалина и 2,3-диметилхиноксалина. Данные соединения обладают противомикробными, противогрибковыми, бактерицидными и консервирующими свойствами, широко используются в медицине и пищевой промышленности. Экспериментально измерено среднее время жизни молекулярных отрицательных ионов (ОИ) относительно автоотщепления электрона. Выявлены наиболее вероятные структуры осколочных ионов  $[M - H]^-$ , образующихся при распаде молекулярных ОИ. 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 разность полных энергий нейтральной молекулы и анион радикала, коррелируют с величинами  $E_{Aa}$ , полученными из эксперимента.

**Ключевые слова:** спектроскопия диссоциативного захвата электронов, квантово-химические расчеты, резонансный захват электрона, токсичные вещества, цитохром 450, медицинские препараты.

**Введение**

Метод масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата медленных электронов (МСОИ РЗЭ) ранее использовался для интерпретации механизмов биохимических превращений, происходящих в живых клетках [16]. Ключевой идеей предлагаемого подхода является предположение о подобии фрагментов, образующихся при диссоциации отрицательных молекулярных ионов (ОМИ) и метаболитов биологически активных органических соединений, распад которых происходит вблизи электрон-транспортных цепей в живой клетке [15]. В данной работе такой подход применен в отношении 2-метилхиноксалина, производные которого обладают противомикробными, противогрибковыми и бактерицидными свойствами, а также входят в число нескольких медицинских препаратов. Некоторые производные, такие как 2,3-диметилхиноксалин, широко используются в пищевой промышленности в качестве консервирующих пищевых добавок.

Установлено, что 2,3-диметилхиноксалин вызывает стимуляцию активности микросомальной монооксигеназы и повышение уровня цитохрома P-450 у крыс [7], что в целом может говорить о проявлении у них химически индуцированного диабета [18]. Опираясь на эти данные, мы попытались промоделировать в эксперименте МСОИ РЗЭ возникновение метаболитов первого порядка исходных соединений и выявить среди них

те, которые обладают токсичными свойствами. В связи с тем, что масс-спектральные данные позволяют получить информацию лишь о молекулярном составе фрагментов, а не о их строении, необходимо проводить систематический анализ порогов образования фрагментарных отрицательных ионов для различных конфигураций. Для этого используются различные методы квантовой химии, что позволяет обоснованно говорить о строении фрагментарных ионов.

Сродство к электрону  $E_{Aa}$  (Adiabatic Electron Affinity) — важнейшая фундаментальная характеристика атомов и молекул, представляющая собой энергию связи электрона с молекулой (атомом). Строго говоря,  $E_{Aa}$  — это минимальная энергия, требуемая для удаления электрона из ОМИ, если последний и нейтральная молекула находятся в основных электронном, колебательном и вращательном состояниях, а кинетическая энергия высвобождаемого электрона равна нулю. Также величина адиабатического сродства определяет набор возможных каналов диссоциации ОМИ и стабильность относительно выброса избыточного электрона (среднее время автоотщепления  $\tau_a$ ) [3; 11]. Ранее нами была разработана методика количественной оценки величины  $E_{Aa}$  на основе данным о средних временах жизни ОМИ [4–6] из экспериментальных данных. Для теоретической оценки же сродства к электрону по результатам квантово-химических расчетов можно использовать классическое определение понятия сродства к электрону как разности полных энергий нейтральной молекулы и анион-радикала. Более подробно этот метод описан в работе [2].

Целью данной работы является исследование методом масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов молекул 2-метилхиноксалина и 2,3-диметилхиноксалина, 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 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  $E_A$  для молекул с использованием разности полных энергий нейтральной молекулы и анион-радикала, полученных методом B3LYP/6-31+G(d), т.е. в базисе с минимальными 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). Схе-

ма экспериментальной установки и ее подробное описание приведены в работе [1]. 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 полувысоте, ток электронов  $\sim 1\mu$ , 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 15531AE (2-метилхиноксалин, степень чистоты 97%) и 27096-242 (2,3-диметилхиноксалин, степень чистоты 97%). Вещества были использованы без дополнительной очистки и испарялись в ячейку столкновений при температурах 50 и 90°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 [9]. Энергии вакантных молекулярных орбиталей нейтральной молекулы определялись методом B3LYP/6-31G(d) и линейно масштабировались [17], для определения энергий вертикального захвата электрона [3]. Такой метод позволяет адекватно предсказывать положения резонансов формы [3; 11] в газовой фазе, а также максимумы плотности незаполненных электронных состояний при адсорбции на поверхностях [12–14]. 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  $\epsilon$ . 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 бесполовой области, то есть после масс-анализирующего магнита, но до системы регистрации. Для ионов  $SF_6$  ( $m/z = 146$ ) это время оценивается величиной 5,5  $\mu s$ . В предположении экспоненциального закона распад ОМИ путем автоотщепления, среднее время жизни определяется выражением [3]:

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

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  $\tau_a$  был предложен Эдельсоном [8] 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  $\tau_a \sim 1000 \mu s$ .

В приближении Аррениуса, ион способен достигнуть исходной (молекулярной) гео-

метрии за время

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

где  $\tau_0$  — 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  $EA_a$  по данным о средних временах жизни молекулярных ОИ — приводит к разумным результатам с точностью  $\pm 0,1$  eV, что близко к экспериментальной погрешности [5; 6].

## 2. Результаты и обсуждение

Токи масс-сепарированных ОИ, образованных при взаимодействии электронов с молекулами 2-метилхиноксалина (I) и 2,3-диметилхиноксалина (II, структуры показаны на рисунках 1 и 2), приведены в зависимости от энергии электронов на рисунке 3 (в порядке убывания интенсивности). Энергии максимумов, относительные интенсивности образования анионов, а также наиболее вероятные структуры отрицательно заряженных фрагментов указаны в таблице 1. Результаты расчетов методом B3LYP/6-31+G(d) термодинамических порогов появления для наиболее интенсивных распадов, ассоциируемых с отрывом одного атома водорода (для различных положений в молекуле), так же представлены в таблице 1.

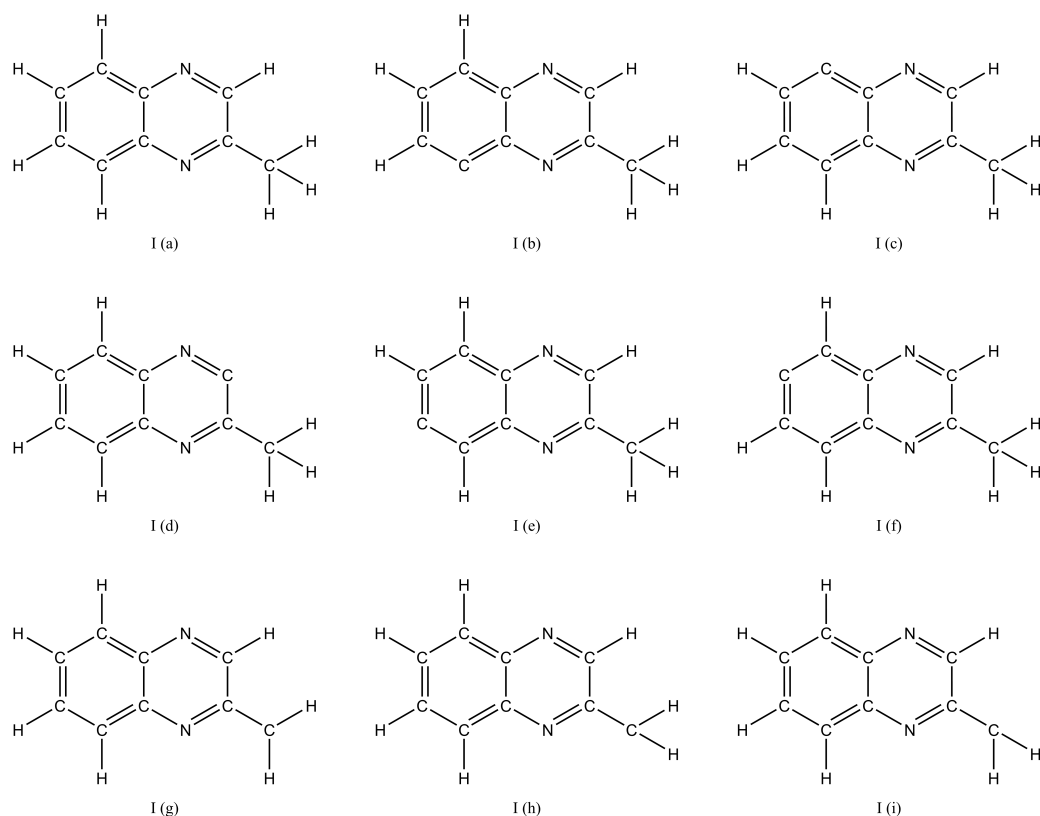


Рис. 1. Структура молекул 2-метилхиноксалина I (a). Вероятные структуры наблюдаемых фрагментов, образующихся при ДЗЭ, обозначены как I(b-i)

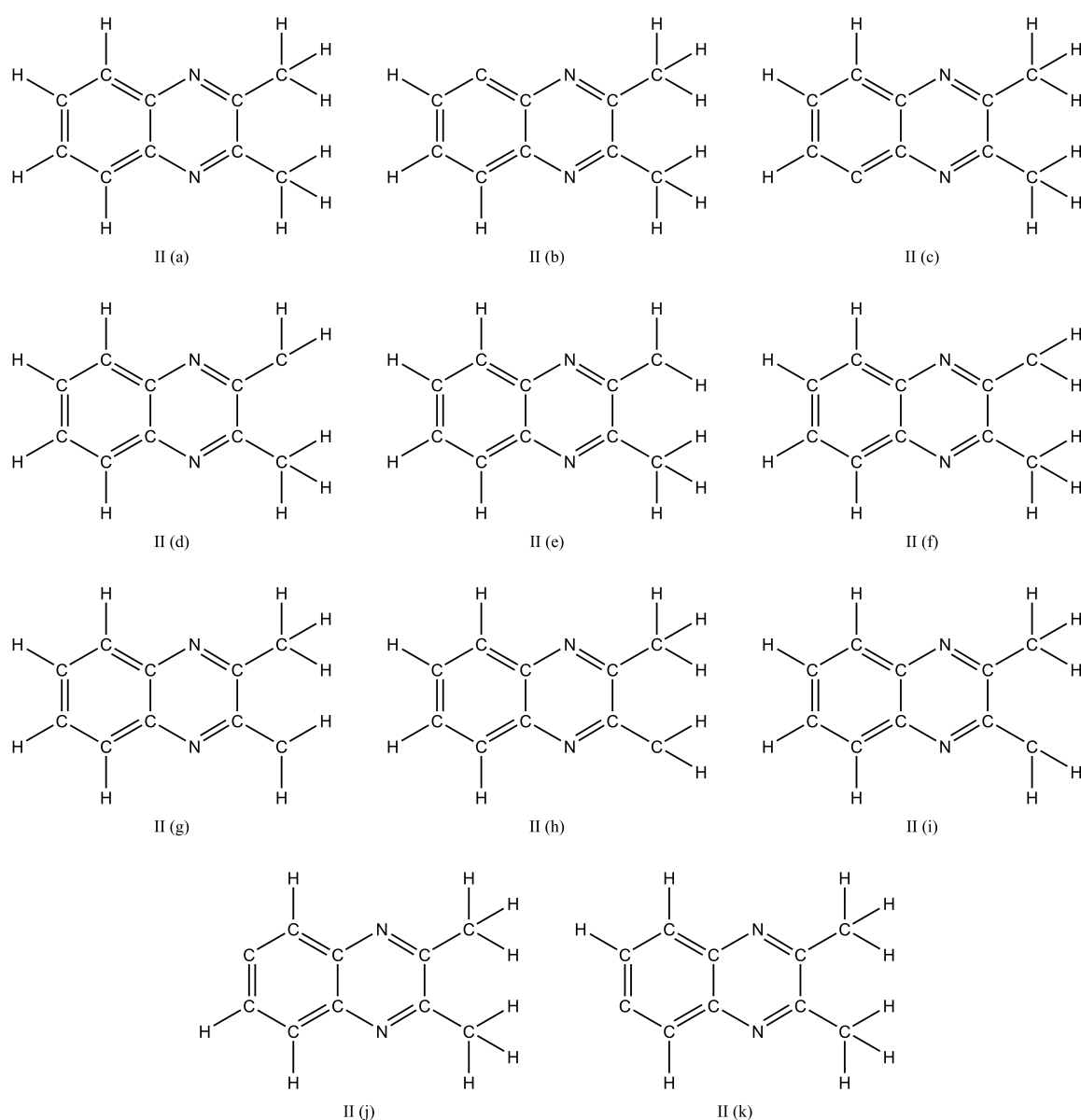


Рис. 2. Структура молекул 2,3-диметилхиноксалина II(a) Вероятные структуры наблюдаемых фрагментов, образующихся при ДЗЭ, обозначены как II(b-k)

В спектре ДЗЭ 2-метилхиноксалина наблюдаются долгоживущие ( $\tau_a = 40\mu s$ ) ОМИ с максимумом при энергии 0,015 eV (см. рис. 4). В спектре 2,3-диметилхиноксалина долгоживущие ( $\tau_a = 21\mu s$ ) ОМИ имеют максимум при энергии 0,03 eV. В таблице 2 показаны рассчитанные по формуле (2) для обоих веществ значения  $E_{Aa}$ , при различных параметрах  $\tau_0$ . Рассчитанная методом B3LYP/6-31G+(d) величина  $E_{Aa}$  для молекул MQ и DMQ составляет 0,68 и 0,56 eV соответственно, что достаточно близко к значению, оцененному по экспериментальным данным при параметре  $\tau_0 = 1000\mu s$ . В целом же корреляция адиабатического сродства к электрону и параметра  $\tau_0$  свидетельствует о том, что квантово-химические расчеты могут достаточно сильно завышать величину  $E_{Aa}$ .

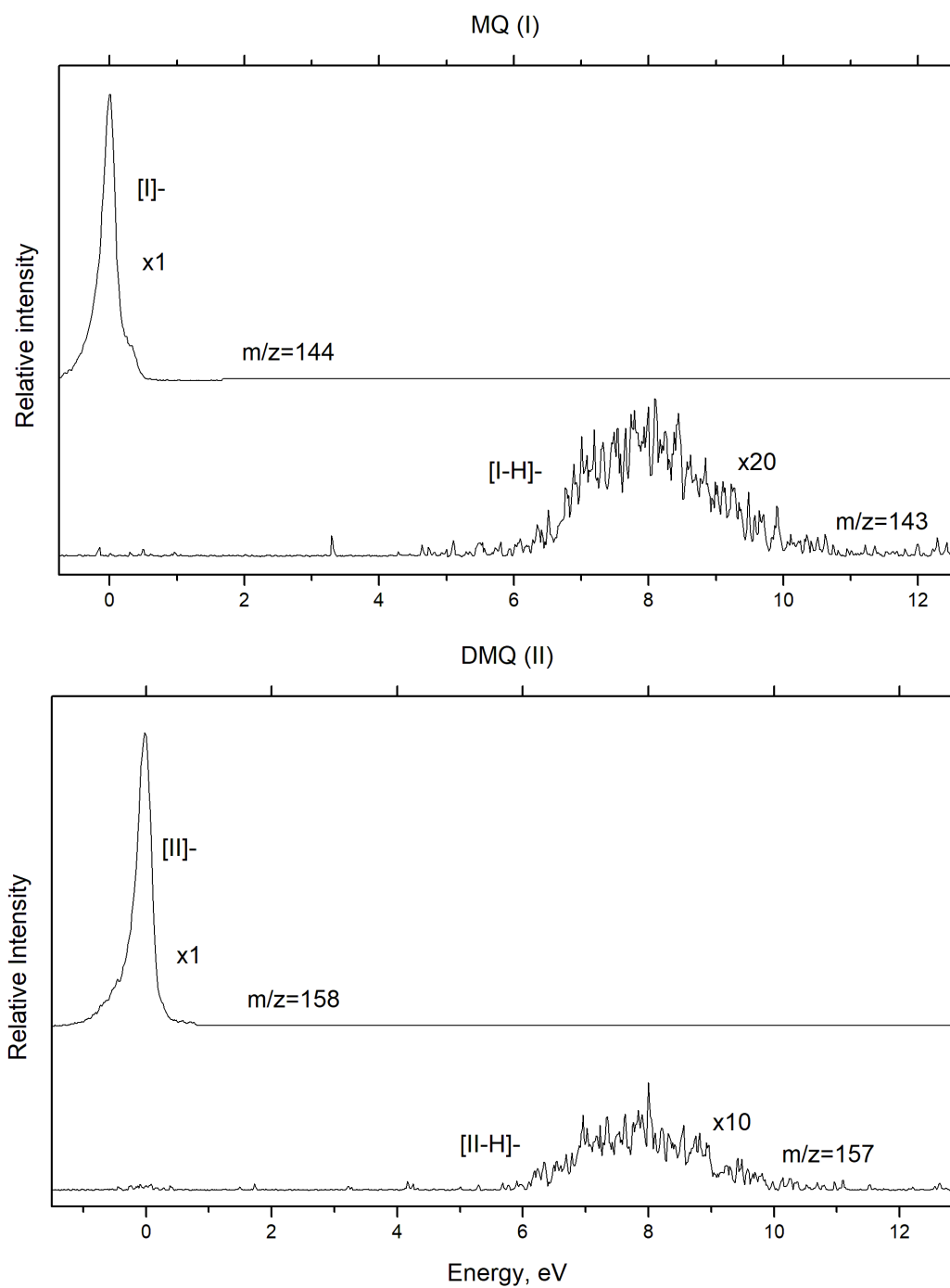


Рис. 3. Спектр ДЗЭ для 2-метилхиноксалина (I) и 2,3-диметилхиноксалина(II)

Таблица 1

m/z	Anion structure	Relative intensity, %	Peak energy, eV	Structure	Total energy, eV
2-Methylquinoxaline (MQ)					
144	I-	100	0	a	-0,68
143	[I-H]-	5	8	b-c	-3,28
				d	-3,12
				e-f	-3,22
				g-i	-1,93
2,3-Dimethylquinoxaline (DMQ)					
158	II-	100	0	a	-0,56
157	[II-H]-	10	8	b-c	-3,33
				d-i	-1,96
				j-k	-3,28

Таблица 2

$\tau_0$	100	500	1000
MQ EAa exp	0,93	0,81	0,77
DMQ EAa exp	0,88	0,78	0,73

Сопоставление энергий максимумов осколочных ионов [M – H]<sup>-</sup> позволяет сделать вывод о том, что молекулы 2-метилхиноксалина и 2,3-диметилхиноксалина захватывают электроны, вероятнее всего, в нескольких резонансах в широкой области при энергиях 6-10 eV. Согласно расчетам молекулы исследованных соединений имеют по пять вакантных МО  $\pi$ -типа, которые находятся в диапазоне энергий до 5,5 eV. Схематическое представление этих МО, а также их расчетные энергии с учетом масштабирования представлены на рисунке 5. НВМО  $\pi_1^*$  в обеих молекулах находятся в связанной области энергий и отвечают образованию стабильных состояний ОМИ. Орбитали  $\pi_2^* - \pi_5^*$  практически не дают вклада в спектры ДЗЭ, вероятно, из-за малого времени жизни соответствующих резонансов формы, тогда как резонансы с захватом  $e^-$ , наблюдаемые около 6–10 eV, являются электронно-возбужденными.

Согласно расчетам образование анионов [M – H]<sup>-</sup> в 2-метилхиноксалине возможно уже при энергии электронов 1,93 eV, при условии, что H отрывается от метильной группы. Из-за большей прочности C–H связей отрывы атома H от ароматического кольца требуют энергии более 3,12 eV. Это говорит о том, что наблюдаемые на КЭВ максимумы можно связать, практически со всеми вариантами отрыва водорода от молекулы. В 2,3-диметилхиноксалине наиболее выгоден отрыв атома H от метильной группы, который происходит в молекуле при 6,82 eV. Так же эту энергию можно связать с началом широкого пика на КЭВ при 7–10 eV, которым так же можно объяснить отрывы водорода при энергии 8,15 и 8,20 eV от ароматического кольца.



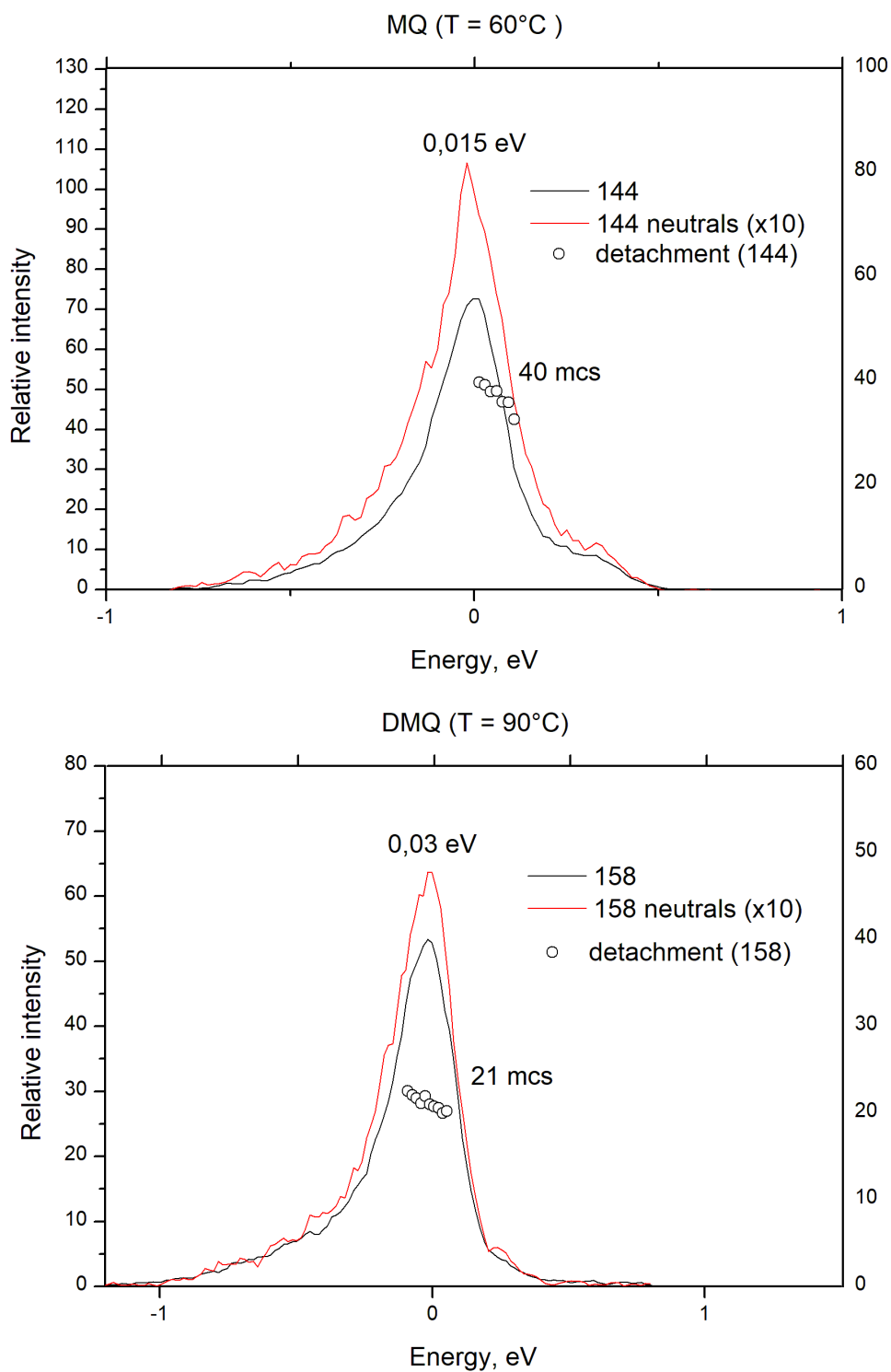


Рис. 4. Кривые эффективного выхода для 2-метилхиноксалина (MQ) и 2,3-диметилхиноксалина (DMQ), сигнал нейтральной компоненты и зависимость среднего времени жизни от энергии электронов

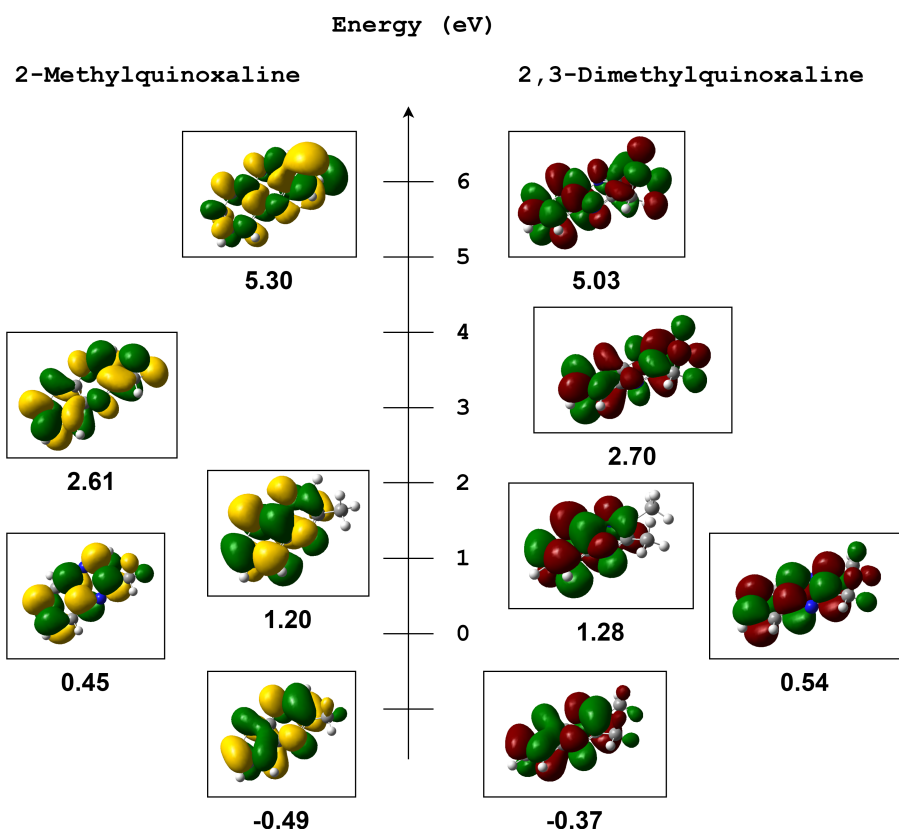


Рис. 5. Схематическое изображение и энергии первых пяти вакантных МО  $\pi$ -типа для 2-метилхиноксалина и 2,3-диметилхиноксалина по данным расчета методом B3LYP/6-31G(d) и масштабирования

### Заключение

В работе исследован резонансный захват медленных (0–15 eV) электронов молекулами 2-метилхиноксалина и 2,3-диметилхиноксалина в газовой фазе. Образованные фрагментные отрицательные ионы были проанализированы масс-спектрометрически. В представленных спектрах не обнаружены фрагменты, которые могут представлять собой активные радикалы. В рамках модели «свободных радикалов» Грегори [10], это может свидетельствовать об отсутствии токсических эффектов данных соединений в организме. С другой стороны, можно констатировать тот факт, что процесс метаболизма веществ в организме, является достаточно сложным и многоступенчатым, поэтому нельзя в полной мере связывать его в основном только с процессами захвата медленных электронов. Механизмы захвата электронов в области низких энергий интерпретированы с помощью ТФП-расчетов. Сравнение величины  $E_{Aa}$ , вычисленной в приближении Аррениуса по данным о  $\tau_a$  и рассчитанной методом B3LYP/6-31G+(d), показывает, что расчет несколько завышает величину  $E_{Aa}$ .

### ПРИМЕЧАНИЕ

<sup>1</sup> Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90013.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
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. 43–59. — DOI: <https://doi.org/10.15688/mpcm.jvolsu.2020.3.5>.
3. Хвостенко, В. И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии / В. И. Хвостенко. — М. : Наука, 1981. — 159 с.
4. 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: <https://doi.org/10.1002/rcm.6934>.
5. 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>.
6. 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: <https://doi.org/10.1063/1.4919631>.
7. Béraud, M. The influence of dietary regimen on the stimulation of microsomal monooxygenases in rat liver induced by 2,3-dimethylquinoxaline / M. Béraud, D. Gaillard, R. Derache // European Journal of Toxicology and Environmental hygiene. — 1975. — Vol. 8, iss. 4. — P. 212–219.
8. 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. 4. — P. 917–918. — DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1733191>.
9. Gaussian 09, Revision A.02. — Gaussian. — Electronic text data. — Mode of access: <https://gaussian.com/g09citation/>. — Title from screen.
10. Gregory, N. L. Carbon tetrachloride toxicity and electron capture / N. L. Gregory // Nature. — 1966. — Vol. 212, iss. 17. — P. 1460–1461. — DOI: <https://doi.org/10.1038/2121460a0>.
11. 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.
12. 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: <https://doi.org/10.1134/S1063782613070117>.
13. 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: <https://doi.org/10.1021/jp210224j>.
14. 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: <https://doi.org/10.1134/S106378421106020X>.
15. Fragmentation of chlorpyrifos by thermal electron attachment: a likely relation to its metabolism and toxicity / S. A. Pshenichnyuk, A. Modelli, A. S. Vorob'ev, N. L. Asfandiarov, E. P. Nafikova, R. G. Rakhmeyev, R. V. Galeev, A. S. Komolov // Phys. Chem. Chem. Phys. —

2018. — Vol. 20, iss. 34. — P. 22272–22283. — DOI: <https://doi.org/10.1039/C8CP03224F>.

16. Pshenichnyuk, S. A. Interconnections between dissociative electron attachment and electron-driven biological processes / S. A. Pshenichnyuk, A. Modelli, A. S. Komolov // *Int. Rev. Phys. Chem.* — 2018. — Vol. 37. — P. 125–170. — DOI: <https://doi.org/10.1080/0144235X.2018.1461347>.

17. Scheer, A. M.  $\pi^*$  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: <https://doi.org/10.1021/jp0628784>.

18. Mechanism of induction of cytochrome P-450ac (P-450j) in chemically induced and spontaneously diabetic rats / Z. G. Dong, J. Y. Hong, Q. A. Ma, D. C. Li, J. Bullock, F. J. Gonzalez, S. S. Park, H. V. Gelboin, C. S. Yang // *Archives of Biochemistry and Biophysics.* — 1988. — Vol. 263. — P. 29–35. — DOI: [https://doi.org/10.1016/0003-9861\(88\)90610-8](https://doi.org/10.1016/0003-9861(88)90610-8).

### REFERENCES

1. 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.

2. Tayupov M.M., Rakhmiev 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 the Base of Experimentally Measured Lifetime of Negative Molecular Ions of Coumarin Derivatives]. *Matematicheskaya fizika i kompyuternoe modelirovanie* [Mathematical Physics and Computer Simulation], 2020, vol. 23, no. 3, pp. 43-59. DOI: <https://doi.org/10.15688/mpcm.jvolsu.2020.3.5>.

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. 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: <https://doi.org/10.1002/rcm.6934>.

5. 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>.

6. 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: <https://doi.org/10.1063/1.4919631>.

7. Béraud M., Gaillard D., Derache R. The Influence of Dietary Regimen on the Stimulation of Microsomal Monooxygenases in Rat Liver Induced by 2,3-Dimethylquinoxaline. *European Journal of Toxicology and Environmental hygiene*, 1975, vol. 8, iss. 4, pp. 212-219.

8. Edelson D., Griffiths J.E., McAfee K.B. Autodetachment of Electrons in Sulfur Hexafluoride. *The Journal of Chemical Physics*, 1962, vol. 37, iss. 4, pp. 917-918. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1733191>.

9. Gaussian 09, Revision A.02. *Gaussian*. URL: <https://gaussian.com/g09citation/>.

10. Gregory N.L. Carbon Tetrachloride Toxicity and Electron Capture. *Nature*, 1966, vol. 212, iss. 17, pp. 1460-1461. DOI: <https://doi.org/10.1038/2121460a0>.

11. 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.

12. 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: <https://doi.org/10.1134/S1063782613070117>.

13. 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: <https://doi.org/10.1021/jp210224j>.

14. 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: <https://doi.org/10.1134/S106378421106020X>.

15. Pshenichnyuk S.A., Modelli A., Vorob'ev A.S., Asfandiarov N.L., Nafikova E.P., Rakhmeyer R.G., Galeev R.V., Komolov A.S. Fragmentation of Chlorpyrifos by Thermal Electron Attachment: a Likely Relation to Its Metabolism and Toxicity. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, vol. 20, iss. 34, pp. 22272-22283. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8CP03224F>.

16. Pshenichnyuk S.A., Modelli A., Komolov A.S. Interconnections Between Dissociative Electron Attachment and Electron-Driven Biological Processes. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2018, vol. 37, pp. 125-170. DOI: <https://doi.org/10.1080/0144235X.2018.1461347>.

17. Scheer A.M., Burrow P.D.  $\pi^*$  Orbital System of Alternating Phenyl and Ethynyl Groups: Measurements and Calculations. *J. Phys. Chem. B.*, 2006, vol. 110, iss. 36, pp. 17751-17756. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp0628784>.

18. Dong Z.G., Hong J.Y., Ma Q.A., Li D.C., Bullock J., Gonzalez F.J., Park S.S., Gelboin H.V., Yang C.S. Mechanism of Induction of Cytochrome P-450ac (P-450j) in Chemically Induced and Spontaneously Diabetic Rats. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 1988, vol. 263, pp. 29-35. DOI: [https://doi.org/10.1016/0003-9861\(88\)90610-8](https://doi.org/10.1016/0003-9861(88)90610-8).

## METHODS OF DISSOCIATIVE ELECTRON CAPTURE SPECTROSCOPY AND DENSITY FUNCTIONAL THEORY FOR MODELING THE BIOLOGICAL ACTIVITY OF QUINOXALIN DERIVATIVES

**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. Oktyabrya, 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. Oktyabrya, 151, 450075 Ufa, Russian Federation

**Angelina V. Markova**

Laboratory 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. Oktyabrya, 151, 450075 Ufa, Russian Federation

**Aleksey M. Safronov**

Postgraduate Student, 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. Oktyabrya, 151, 450075 Ufa, Russian Federation

**Abstract.** The molecules of 2-methylquinoxalin and 2,3-dimethylquinoxalin were studied by the method of mass spectrometry of negative ions of resonant capture of slow (0-15 eV) electrons. These compounds have antimicrobial, antifungal, bactericidal and preservative properties, and are widely used in medicine and the food industry. The average lifetime of molecular negative ions (NI) relative to electron auto-cleavage is measured experimentally. The most probable structures of fragment ions ( $[M - H]^-$ ), formed during the decay of molecular NI, are revealed. Within the framework of the Arrhenius approximation, the value of the adiabatic electron affinity (EAa) was estimated. It is found that the theoretical values of EAa calculated by the B3LYP/6-31+G(d) method with minimal addition of diffuse functions as the difference between the total energies of the neutral molecule and the radical anion correlate with the values of EAa obtained from the experiment.

**Key words:** dissociative electron capture spectroscopy, quantum chemical calculations, resonant electron capture, toxic substances, cytochrome 450, medical preparations.