

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Уфимский
федеральный исследовательский центр Российской академии наук

Институт физики молекул и кристаллов - обособленное структурное
подразделение Федерального государственного бюджетного научного
учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской
академии наук

На правах рукописи



Таюпов Мансаф Масхутович

**ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ РЯДА
АРОМАТИЧЕСКИХ КСЕНОБИОТИКОВ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ
ДИССОЦИАТИВНОГО ЗАХВАТА ЭЛЕКТРОНОВ**

1.3.17 Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний
вещества

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
Пшеничнюк Станислав Анатольевич

Уфа – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1. Ксенобиотики. Общие сведения.....	11
1.2. Электрон-стимулированные процессы в живых клетках	12
1.3. Исследования РЗЭ молекулами биологически активных соединений	17
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТОВ	21
2.1. Спектроскопия диссоциативного захвата электронов	21
2.2. Методика оценки сродства к электрону на основе экспериментально измеренных времен жизни ОМИ	26
2.3. Квантово-химические расчеты	28
2.4. Краткая характеристика исследованных веществ	31
2.5. Методы изучения электронной и пространственной структуры веществ, использованные в работе дополнительно	35
2.5.1. Циклическая вольт-амперметрия.....	35
2.5.2. Спектроскопия полного тока.....	37
2.5.3. Электронный парамагнитный резонанс	37
2.5.4. Газовая хромато–масс–спектрометрия	38
2.5.5. Оптическая спектроскопия.....	39
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ РЯДА АРОМАТИЧЕСКИХ КСЕНОБИОТИКОВ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ДИССОЦИАТИВНОГО ЗАХВАТА ЭЛЕКТРОНОВ	40
3.1. Взаимодействие молекул мальтола и этил мальтола с электронами низких энергий.....	40
3.2. Резонансный захват электронов молекулами сезамола, 2- метилхиноксалина и 2,3-диметилхиноксалина	45

3.3. <i>Внутренние вращения при ДЗЭ в отрицательных ионах триклозана</i>	50
3.4. <i>Комплексное изучение электронной структуры и диссоциативных распадов молекул пентахлорфенола</i>	54
3.5. <i>Схожесть путей диссоциативного распада молекул ванилина и его изомеров</i>	59
3.6. <i>Долгоживущие ОМИ в спектрах кумарина и ряда его производных</i>	63
3.7. <i>Особенности механизма образования ОМИ в 4-7 дигидроксикумарине</i>	70
3.8. <i>Определение типа примесей с помощью СДЗЭ и ГХ-МС в образцах изомеров фталида.</i>	76
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	80
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	82
ЛИТЕРАТУРА	84
ПРИЛОЖЕНИЕ	113

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Экспериментальные и теоретические исследования фундаментальных квантовых эффектов, возникающих при взаимодействии изолированных молекулярных систем с электронами низких энергий (0-15 эВ), представляют все бóльший интерес у исследователей [2, 3]. К части таких эффектов, в первую очередь, относятся процессы возбуждения внутренних вращений в образовавшихся отрицательных молекулярных ионах (ОМИ), а также перегруппировки атомов в них (изомеризация), которые происходят за счет избыточной внутренней энергии (несколько эВ) пришедшей в систему вместе с присоединенным электроном. Релаксация первичного электронно-возбужденного состояния ОМИ обычно происходит путем безызлучательных переходов без изменения спина (внутренняя конверсия), что сопровождается перераспределением избыточной энергии по колебательным и вращательным степеням свободы, которое может привести к диссоциативному распаду образовавшегося резонансного состояния на заряженный (на котором локализуется электрон) и нейтральный фрагменты [2, 3].

В связи с тем, что рассматриваемые процессы являются элементарными в природе, лежащими в основе множества других более сложных процессов, их исследования имеют в своей основе целый ряд приложений, начиная от изучения взаимодействия вещества с космическим излучением в межпланетном пространстве, электронных процессов в тонких плёнках, заканчивая квантово-химическими аспектами молекулярной биологии. Например, есть основания полагать, что механизмы, связанные с резонансным захватом электронов, являются первым этапом каскадных явлений, составляющих молекулярные механизмы биологических процессов, протекающих под воздействием квазисвободных электронов в живой клетке [4, 5].

Несмотря на то, что метод спектроскопии диссоциативного захвата электронов (СДЗЭ) позволяет исследовать элементарную реакцию взаимодействия одна молекула-один электрон в вакууме, можно предположить, что исследования фрагментации молекул ксенобиотиков (лекарственные

препараты, токсины, одоранты) при захвате электронов тепловых (кТ) энергий по резонансным механизмам в газовой фазе могут помочь пониманию и моделированию на элементарном уровне некоторых биохимических процессов происходящих в живых организмах [6, 7]. Как было показано в ряде работ, в жидкостях и конденсированном состоянии (следовательно, и в живых клетках), могут сохраняться многие особенности процесса диссоциативного захвата электронов (ДЗЭ), наблюдаемые для изолированных молекул [8- 10].

Цель работы — установить основные особенности резонансного захвата электронов и электронной структуры ряда ароматических ксенобиотиков используя СДЗЭ и методы теории функционала плотности (ТФП).

В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

1. Осуществить выбор объектов, исходя из возможных перспективных приложений ожидаемых результатов в актуальных междисциплинарных областях (биология, фармацевтика, токсикология и т.д.), а также имеющих фундаментальное значение в плане установления новых механизмов явлений, возникающих при эволюции отрицательных молекулярных ионов (ОМИ).
2. Исследовать энергетическую структуру вакантных молекулярных орбиталей (ВМО) и процесс диссоциативного захвата электронов (ДЗЭ) для выбранного ряда ароматических ксенобиотиков.
3. Экспериментально определить среднее время жизни относительно выброса избыточного электрона τ_a при условии, что в эксперименте регистрируются долгоживущие ОМИ исследуемых веществ. На основе этих данных оценить сродство к электрону E_{A_a} исследуемых молекул.
4. Определить наиболее вероятные структуры осколочных ионов, наблюдаемых на эксперименте, а также, с помощью квантово-химических расчетов (КХР) выявить механизмы их образования с учетом процессов диссоциации и перегруппировки атомов.

Научная новизна результатов проведенных исследований: Впервые были получены данные о процессах происходящих при резонансном захвате

электронов для 18 соединений ароматических ксенобиотиков. Получены данные фундаментального характера об энергетической структуре исследованных молекул. Были выявлены механизмы образования в них ОМИ и фрагментарных ОИ, описаны процессы перегруппировок атомов и диссоциации за счет запаса полученной избыточной энергии. Проведены исследования внутренних вращений, посредством регистрации продуктов диссоциации, в ОИ образованных путем резонансного захвата электронов. Проанализированы каналы диссоциативного распада молекул антиоксидантов и токсичных веществ.

Теоретическая и практическая значимость результатов проведенных исследований обусловлена большой выборкой исследуемых соединений, ценностью полученного результата для раскрытия физических законов, управляющих процессами проявления токсических и антиоксидантных свойств молекул при фундаментальном взаимодействии один электрон-одна молекула в газовой фазе, что позволит расширить научные знания для понимания аналогичных процессов в клеточной среде на молекулярном уровне. Работа вносит вклад в повышение фундаментальных знаний о механизмах образования ОМИ и ОИ многоатомных молекул в газовой фазе.

Методология и методы исследования: В качестве основного экспериментального метода в работе применялся метод СДЗЭ реализованный на статическом масс-спектрометре МИ-1201 (г. Суммы, Украина, 1978 г.в.), переоборудованном для регистрации ОМИ и ОИ, получения зависимости токов образовавшихся фрагментарных ОИ от энергии налетающих электронов. Для проведения теоретического анализа электронной энергетической структуры, термодинамических порогов появления фрагментов при диссоциативном захвате электронов исследуемыми веществами применены расчеты методом теории функционала плотности (ТФП) с использованием программы Gaussian с помощью комбинированных функционалов B3LYP и CAM-B3LYP, достаточно хорошо зарекомендовавшими себя при расчетах ОИ сопряженных органических материалов, что является нетривиальной задачей, не решаемой простым увеличением сложности расчета.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. В ряде случаев при образовании долгоживущих ОМИ и фрагментарных ОИ необходимы перегруппировки атомов водорода гидроксильных групп, по-видимому, осуществляющиеся путем тунелирования данных легких атомов.

2. Спектроскопию диссоциативного захвата электронов можно рассматривать как инструмент для исследования внутренних вращений в отрицательных ионах, образованных путем резонансного захвата электронов, посредством регистрации продуктов диссоциации, при образовании которых предполагается возникновение вращательных движений.

3. Образование ОМИ, в частных случаях, может происходить путем внутримолекулярного разрыва связи, который сопровождается перегруппировками атомов. Эти процессы приводят к колебательно-возбужденному состоянию ОИ с открытой структурой. Предложенный механизм можно считать одним из вероятных способов «сброса» избыточной энергии ОИ. Это позволяет им избежать диссоциативного распада и даёт возможность наблюдать их на микросекундной шкале времени. В то же время, данный процесс ведет их к изомеризации.

4. Молекулы исследованных ксенобиотиков, проявляющих токсичность и антиоксидантную активность, являются хорошими акцепторами электронов и вступают в реакции ДЗЭ при тепловых и надтепловых энергиях. Образование активных радикалов при ДЗЭ молекулами токсичных соединений может быть ответственно за повреждение клеток согласно модели свободных радикалов.

Степень достоверности и апробация результатов: Достоверность квантово-химических расчетов и результатов лабораторных экспериментов подтверждена применением апробированных, хорошо воспроизводимых в течении многих десятилетий теоретических и экспериментальных методов.

Основные результаты работы были доложены на 20 конференциях различного уровня, таких как: III Всероссийская конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов», Новосибирск 2020 г.; XXVI Всероссийская научная конференция студентов-физиков и

молодых учёных, Челябинск 2020 г.; XXXIII и XXXIV Симпозиумы «Современная химическая физика», Туапсе 2021, 2022 г.г.; Всероссийский симпозиум с международным участием "Физика и химия процессов и материалов: от идей к современной технике и технологии, посвященном 125-летию со дня рождения академика Н.Н. Семенова», Санкт-Петербург 2021 г.; III Всероссийская (с международным участием) школа-конференция для молодых ученых «Супрамолекулярные стратегии в химии, биологии и медицине: фундаментальные проблемы и перспективы», Казань 2021 г.; XII и XIII Международные школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании», Уфа 2021, 2022 г.г.; Международные научные конференции «Комплексный анализ, математическая физика и нелинейные уравнения», Банное 2021, 2022, 2023 г.г.; 64-я Всероссийская научная конференция МФТИ «Электроника, фотоника и молекулярная физика», Москва 2021; 60-я Международная научная студенческая конференция Новосибирского государственного университета, Новосибирск 2022 г.; I и II Всероссийские молодежные школы-конференции «Современные физика, математика, цифровые и нанотехнологии в науке и образовании (ФМЦН-22)», Уфа 2022, 2023 г.г.; XV Международная Школа молодых учёных «Физика окружающей среды» им. А.Г. Колесника, Томск 2022 г.; VIII Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии, посвященная 100-летию со дня рождения лауреата Нобелевской премии по физике Н. Г. Басова», Москва 2022 г.; V Школа-конференция молодых учёных ИОФ РАН "Прохоровские недели", Москва, 2022 г.; II и III Национальная научно-практическая конференция «Перспективные направления развития современного образования и науки», Уфа 2022, 2023 г.г.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 34 научных работ. Из них 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 1 статья в журнале, входящем в базу данных Web of Science, 1 статья в журнале индексируемом в РИНЦ, а также 26 тезисов докладов на Международных и Всероссийских конференциях.

Личный вклад автора состоит в проведении всех экспериментальных исследований и большинства квантово-химических расчетов; интерпретации и анализе полученных результатов, самостоятельном написании статей. Автором совместно с научным руководителем сформулированы цели и задачи, а также выносимые на защиту положения.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методики эксперимента и расчетов, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Объем работы составляет 140 страниц машинописного текста. Работа включает 27 таблиц и 43 рисунка. Список цитируемой литературы состоит из 245 наименований. Диссертация разделена на введение, три главы, заключение, список литературы и приложение.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы основная цель и решаемые задачи, научная новизна и практическая ценность, а также представлены основные положения, выносимые на защиту.

Глава I диссертационной работы носит обзорный характер. В ней дано определение что такое ксенобиотики, приведена их классификация, показаны возможные пути попадания их в организм; на базе литературных данных, показаны примеры электрон-стимулированных процессов в живых клетках, рассмотрена возможность моделирования процессов *in vivo* с помощью методов электрохимии; проведен краткий литературный обзор исследований ДЗЭ молекулами ксенобиотиков относящихся к хлорированным соединениям, фенолам, диоксинам, полифенолам, бромсодержащим соединениям и т.д.

В главе II описаны экспериментальная установка, применяемая для изучения процессов ДЗЭ, на которой была выполнена настоящая работа; приемы и методики, использованные для получения спектров ОИ и ДЗЭ, а также методика КХР, используемых для интерпретации экспериментальных результатов. Кратко упомянуты сопутствующие экспериментальные методы, использованные в данной работе, такие как циклическая вольт-амперметрия, спектроскопия полного тока, оптическая спектроскопия, спектроскопия электронно-

парамагнитного резонанса, газовая хромато–масс–спектрометрия. Были описаны исследуемые образцы, экспериментальные установки и условия проведения экспериментов.

В главе III представлены результаты исследования методом СДЗЭ для ряда ксенобиотиков, квантово-химические расчеты электронной структуры вакантных молекулярных орбиталей, а также термодинамических порогов появления фрагментов, образующихся при ДЗЭ. Для наблюдаемых долгоживущих ОМИ оценено время автоотщепления электрона.

В заключении проведено обсуждение полученных оригинальных результатов и сделаны выводы.

В приложении представлены таблицы, где указаны энергии резонансов на КЭВ, относительные интенсивности сигналов ОИ, а также наиболее вероятные структуры ОМИ и фрагментарных ОИ с рассчитанными термодинамическими порогом образования данных структур (ТФП САМ-ВЗЛР/6-311G + (d, p)). Также здесь представлены масс-спектры ОИ некоторых соединений, полученные при развертке электронов во всем доступном диапазоне энергии и при фиксированной тепловой энергии, с целью выявления влияния на их спектр ДЗЭ наиболее интенсивных сигналов ОИ.

Автор выражает **благодарность** Марковой Ангелине Вячеславовне, Асфандиарову Наилу Лутфурахмановичу, Сафронову Алексею Михайловичу, Юсуповой Розалии Мансуровне, Рахмееву Рустаму Габдулшагитовичу, Абдуллину Марату Фаритовичу, Комолову Алексею Сергеевичу, Герасимовой Наталии Борисовне, Рыбальченко Алексею Владимировичу, Суханову Андрею Анатольевичу, Яцыку Ивану Владимировичу, Галееву Рустэму Вильевичу, Поглазову Константину Юрьевичу за помощь при проведении экспериментальных и теоретических исследований легших в основу данной диссертационной работы.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Ксенобиотики. Общие сведения.

Ксенобиотики (от греч. ξένος — чуждый и βίος — жизнь) — условная категория обозначения чужеродных химических веществ для живых организмов, естественно не синтезируемых внутри организма и не входящих в естественный биотический круговорот. Не трудно предположить, что ксенобиотики в основном являются продуктами хозяйственной деятельности человека. Они могут появиться в окружающей среде в результате пожаров и техногенных катастроф, выбросов отходов производства, как продукция химической промышленности и как бытовой мусор [11]. Поэтому, обычно, под словом ксенобиотик предполагают вещество антропогенного происхождения, которое имеет ярко выраженное негативное воздействие на организм человека. Не смотря на данное предубеждение, ксенобиотики могут быть также и природного происхождения, и множество ксенобиотиков может обладать полезными для организма свойствами (лекарственные средства, антиоксиданты). Среди ксенобиотиков природного происхождения, в основном, выделяют три группы: биологического происхождения (синтезируемые бактериями, грибами, растениями и животными), неорганические соединения и органические соединения небиологического происхождения, например, продукты вулканической деятельности [12, 13].

Попадая в окружающую человека среду, ксенобиотики часто накапливаются в высоких концентрациях и, попадая в организм человека, вызывают изменения на уровне генных структур, биохимических процессов [14]. Многие ксенобиотики могут проникать через кожу (например, низкомолекулярные и липофильные соединения) [15-17].

Одним из самых распространенных путей попадания ксенобиотиков внутрь организма является проникновение через дыхательные пути [18]. Абсорбция в легких многих летучих соединений совершается по закону диффузии в соответствии с градиентом концентрации. Так поступают в

организм многие спирты, эфиры, сигаретный дым, озон, диоксид азота и другие соединения [19, 20].

«Ксенобиотики, попадающие в организм через пищевые продукты, называются контаминантами. В основном они всасываются через слизистую оболочку желудочно-кишечного тракта (ЖКТ) путем пассивной диффузии неионизированных жирорастворимых молекул через мембрану клеток на всем протяжении ЖКТ располагаются градиенты, которые определяют скорость всасывания токсических веществ» [21-24].

В представленной работе в качестве объектов исследования были выбраны следующие классы ксенобиотиков, такие как, кумарин и его производные, производные бензофуранов, мальтолы, ванилины и хиноксалины. Выбор объектов обусловлен, тем, что данные соединения имеют высокие концентрации в окружающей среде, широко используются в бытовой химии, парфюмерии, продуктах питания и лекарственных препаратах. Кроме того, каждое из них имеет ярко выраженные либо антиоксидантные, либо токсические свойства (подробнее см. в §2.4).

1.2. Электрон-стимулированные процессы в живых клетках

Считается, что митохондрии — это органеллы, развившиеся из эндоцитированных бактерий, которые научились сосуществовать внутри древних клеток. Эти бактерии сохранили свою собственную ДНК, так называемую митохондриальную ДНК, которая кодирует компоненты цепи переноса электронов (ЦПЭ). ЦПЭ находится во внутренней митохондриальной мембране и функционирует для производства энергии в форме молекул АТФ.

Переносчики электронов в ЦПЭ расположены в порядке уменьшения E_{A_0} , то есть по своему окислительно-восстановительному потенциалу, где у терминального акцептора самое высокое E_{A_0} . Поэтому транспорт e^- на всём протяжении ЦПЭ происходит самопроизвольно с выделением энергии. При переносе электронов в межмембранное пространство, дискретно выделяется энергия в виде положительного иона H^+ . Потенциал данных ионов, собранных

в так называемую протонную помпу (т.к. H^+ —протон), преобразуется АТФ-синтазой в энергию химических связей АТФ. Электроны переносятся из комплекса никотинамидадениндинуклеотида и флавинадениндинуклеотида через ЦПЭ к кислороду, восстанавливая его до воды. Этот процесс называется окислительным фосфорилированием, так как АТФ образуется из АДФ в ходе ряда окислительно-восстановительных реакций.

«Во время производства АТФ электроны могут покинуть ЦПЭ (т.н. «утечка электронов») и вступить в реакцию с молекулярным кислородом, образуя активные формы кислорода (АФК) [25-27]. Высвобождение электронов в основном происходит в Q_{in} -сайте цепи. Этому процессу способствует антимицин А. Он блокирует геммы b в их восстановленном состоянии, не давая им сбросить электроны на семихинон $Q\bullet$, что в свою очередь приводит к повышению его концентрации. Семихинон реагирует с кислородом, что и приводит к образованию супероксида, который поступает в митохондриальный матрикс и межмембранное пространство, откуда может через внешнюю мембрану попасть в цитозоль [25, 28]. За счет того, что он обладает свойствами окислителя и восстановителя одновременно, у него появляется возможность разрушать окружающие его липидные мембраны» [29-31].

Здоровые клетки обладают своими внутренними антиоксидантными механизмами, защищающими их от избытка АФК с помощью ферментативных процессов, которые нейтрализуют АФК [26]. Некоторые витамины, такие как витамин С и витамин Е, ферменты, такие как супероксиддисмутаза и глутатионпероксидаза, являются примерами природных антиоксидантов, которые также могут предотвращать повреждение клеток АФК и развитие окислительного стресса [32].

Свободные радикалы также могут образовываться при нейтрализации бактерий фагоцитами, при микросомальном окислении токсинов в печени и т.д., но как показывают исследования около 90% свободных радикалов образуется именно в митохондриях. Одними из основных экспортеров

свободных радикалов живые организмы являются молекулы ксенобиотиков. «Многие ксенобиотики легко проникают в межмембранное пространство митохондрий, которая является практически «прозрачной» для молекул с массами менее 1500 а.е.м» [33].

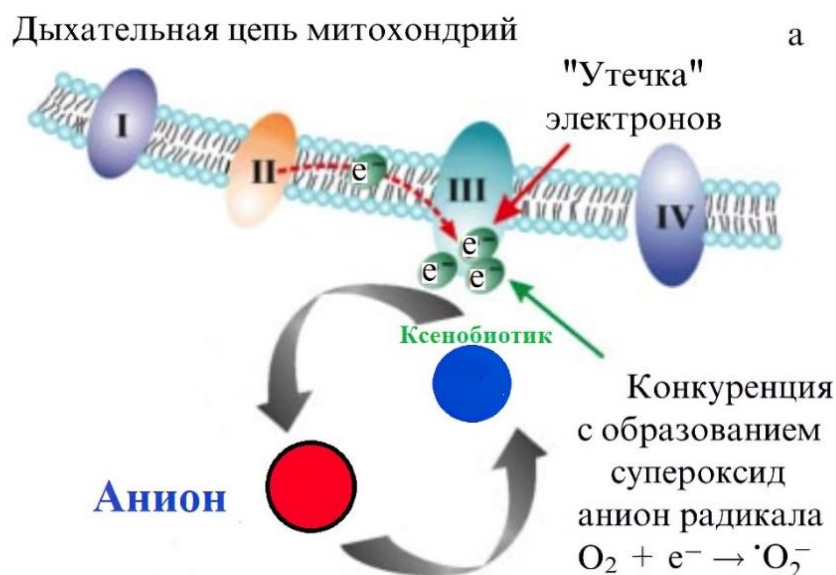


Рис.1: Предполагаемый механизм конкуренции ксенобиотиков с молекулярным кислородом

Рассмотрим одну из возможных моделей токсического воздействия ксенобиотиков на органическую клетку. Проникшие в митохондрию ксенобиотики могут перемещаться внутри нее за счет диффузных потоков и в какой-то момент оказаться рядом с участком в окрестности III комплекса ЦПЭ (рис.1). В данном приближении, логично предположить, что если молекула ксенобиотика, имеет сродство к электрону сравнимое со сродством молекулы O_2 ($E_{A_a} = 0.45$ эВ в газовой фазе [34] и $E_{A_a} = 3.61$ эВ в воде [35]), в месте где происходит утечка электронов, она начнет конкурировать с кислородом за их захват [36]. Если этот захват осуществится, внутри клетки должно образоваться связанное состояние электрона и ксенобиотика, представляющее из себя анион-радикал. Данный радикал, в течении микросекунд, в зависимости от своей структуры, может вступать в реакции со своим окружением и проявлять как токсические, так и антиоксидантные свойства. Указанный выше механизм рассматривается в качестве основного в работах по изучению метаболизма лекарственных препаратов [34, 37-42].

Другим вероятным механизмом токсичности ксенобиотиков в клетке являются ферментативные процессы системы цитохрома P450. В качестве иллюстрации данного механизма, обычно рассматривают процесс дегалогенирования тетрахлорида углерода CCl_4 , как было продемонстрировано еще в середине 60-ых годов в работах Грегори [43]. Он изучал энергетику процессов, предложенных Слейтером [44, 45], который утверждал, что повреждение тканей, вызываемое в печени четыреххлористым углеродом, инициируется свободными радикалами $CCl_3\bullet$, генерируемыми из четыреххлористого углерода путем гомолитического разрыва ковалентной связи. Свободно перемещающиеся радикалы $CCl_3\bullet$, отрывают атомы H от липидов клеточных мембран, расположенных поблизости, тем самым повреждая их.

Энергия, необходимая для разрыва связи C–Cl, оценивалась величиной около 68 ккал/моль. В газофазной реакции энергия, выделяющейся при образовании хлорид-иона составляла 88 ккал/моль. Было показано, что при процессе, в котором электрон переносится от крупного ОМИ к относительно небольшому хлоридному иону, эффект энергии сольватации будет заключаться в стабилизации малого иона. Грегори сделал вывод, о том, что вероятно, если молекула четыреххлористого углерода столкнется в растворе с достаточно слабо связанным электроном, образуется хлорид-ион и высвобождается трихлоркарбонильный радикал, который будет способен оторвать атом водорода от окружающих липидов, или, например, от OH-группы. Данный процесс приведёт к явлению аналогичному наблюдаемому в печени, т.е. к образованию молекулы хлороформа – основного продукта *in vivo* метаболизма CCl_4 .

Здесь можно рассмотреть более позднюю обзорную работу Слейтера, в которой он предложил механизм так называемой «метаболической активации» [46], схожий с дегалогенированием CCl_4 , но применительно к другим объектам исследования. В данной работе, участком, где происходит ДПЭ является ЦПЭ между NADPH и цитохромом P450, расположенная в

основном в клетках печени. В предложенном здесь механизме происходит туннелирование e^- от флавопротеина на молекулу токсичного соединения, что приводит к образованию анион-радикалов.

Описанные выше процессы, схожи с явлением резонансного захвата электронов (РЗЭ), происходящим повсеместно в природе. Можно предположить, что близкие процессы одноэлектронного восстановления и РЗЭ, могут проходить [47-49] по сходному механизму. Например, в случае РЗЭ молекулами ксенобиотиков в газовой фазе, и последующей диссоциации, из исходной молекулы могут образоваться как непосредственно активные анион-радикалы, так и нейтральные фрагменты, которые могут быть сами по себе токсичными соединениями. Конечно же, следует отметить, что сечение РЗЭ сильно увеличивается, когда изучаемая молекула встроена в кластер воды [8]. Поэтому, нельзя рассматривать изученное в рамках представленной диссертации явление ДЗЭ (частный случай РЗЭ) молекулами ксенобиотиков в газовой фазе как упрощенную модель происходящих процессов.

«ДЗЭ, вероятно, является первым этапом каскадных процессов, составляющих молекулярные механизмы биологических процессов, управляемых электронами, которые могут быть обратимыми в клеточной среде. Вероятно, также, что в приложении к клеточной среде, было бы корректнее говорить о механизме диссоциативного переноса электронов (ДПЭ) [50-52], являющегося аналогом ДЗЭ в растворе. Данный процесс, достаточно трудно исследовать столь же подробно, как диссоциативный захват в вакууме, т.к. в нем появляется большое количество варьируемых параметров, таких как концентрации и тип растворов, материал электродов и т.д., которые в свою очередь могут давать противоречивые результаты на одних и тех же объектах исследования. В то же время, можно говорить о том, что структура ВМО попавшей в клетку молекулы, при условии наличия в активном центре клетки слабых связей, за счёт сил Ван-дер Ваальса, незначительно отличается от структуры ВМО молекулы в изолированном

состоянии в вакууме, а образующийся при переносе электрона анион диссоциирует аналогично тому, как это происходит в газовой фазе» [9, 10].

1.3. Исследования РЗЭ молекулами биологически активных соединений

В связи с тем, что синтезируемые вне человеческого организма вещества составляют подавляющее большинство существующих в природе соединений, они и являются основными объектами всевозможных научных исследований. Логично, что в данном случае, трудно каким-то образом отделить результаты исследования того или иного вещества вне контекста его ксенобиотических проявлений от исследований его физических, химических, биологических и т.д. свойств. Поэтому, в данном параграфе мы остановимся подробно, только на фактах изучения явления резонансного захвата электронов, теми веществами, которые явно проявляют биологическую активность в живых организмах.

Как говорилось ранее, на процесс взаимодействия электронов, «утекающих» с ЦПЭ, с молекулой ксенобиотика, будет в значительной мере влиять окислительно-восстановительные свойства изучаемого соединения, которые, в свою очередь, определяются фундаментальной характеристикой молекулы – сродством к электрону E_{A_e} [36]. На сегодняшний день, самыми точными способами определения E_{A_e} являются метод ион-молекулярного равновесия в газовой фазе (ИМР) и метод лазерной фотоэлектронной спектроскопии [53, 54].

Наибольший вклад в изучение сродства к электрону биологически активных веществ, аминокислот и ксенобиотиков внесли работы Чена [55-59]. В своих исследованиях, помимо метода ИМР он также пользовался распространенными инструментальными формами изучения РЗЭ и оценки сродства к электрону, такими как детектор захвата электронов [47, 60, 61] для газовой хроматографии, спектрометр ионной подвижности [62], масс-спектрометр с ионизацией при атмосферном давлении [63, 64], спектрометр ионной подвижности с детектированием ионов методом масс-спектрометрии [65] и масс-спектрометр с отрицательной химической ионизацией [66, 67]. В

связи с тем, что в экологических и биомедицинских науках наблюдается постоянно растущая потребность в обнаружении следов токсинов (ксенобиотиков) и анализе конкретных целевых веществ в сложных исследуемых образцах [3, 68-71], данные исследования послужили фундаментом для проектирования техники для быстрого обнаружения того или иного токсина.

В выборке методов, которые Чен использовал для определения сродства к электрону исследуемых молекул присутствует также и метод масс-спектрометрии отрицательных ионов [72]. Данный метод был хорошо известен в СССР, и с конца 60-ых годов, в нынешнем ИФМК УФИЦ РАН (г. Уфа), разрабатывалась его модификация, под названием метод спектроскопия диссоциативного захвата электронов (СДЗЭ) [1-3, 73].

В «классической» ($\epsilon=70$ эВ) масс-спектрометрии положительных ионов, каждый пик на масс-спектре характеризуется двумя экспериментально определяемыми параметрами — массовым числом (m/z) и интенсивностью тока ионов (I^+). Основное отличие СДЗЭ от нее — это возможность регистрации набора резонансных кривых, связанных с захватом электронов молекулами и образованием ОИ. «Таким образом, в СДЗЭ появляется третья характеристика — это энергия электронов ϵ_{\max} в пике (максимуме) резонанса [74]. За счет этого, масс-спектры ОИ РЗЭ трехмерны (m/z , I^- , ϵ_{\max}) и представляют собой набор кривых эффективного выхода ОИ (КЭВ — зависимость тока ОИ от энергии налетающих электронов)» [2]. Энергия захватываемых электронов ϵ меняется от 0 до 12 эВ.

С помощью СДЗЭ можно отследить процессы [75-81], происходящие в изолированных молекулах ксенобиотиков в газовой фазе при взаимодействии с электронами низких энергий — образование ОМИ, перегруппировки атомов, диссоциативный распад молекул, а также (см. §2.2.) оценить сродство к электрону в вакууме. В предположении, что образование и распад ОМИ в клеточной среде происходит по резонансным механизмам, можно сделать вывод, что экспериментальные наблюдения РЗЭ в газовой фазе могут служить

моделью изучения процесса ДПЭ в растворах, а следовательно, могут иметь предсказательную способность в отношении токсических и антиоксидантных свойств ксенобиотиков [4-7, 37-42].

Как можно было предположить, ксенобиотики стали естественным объектом изучения в приближении ДЗЭ с самого начала возникновения данного направления исследований, но отдельно они с этого ракурса не рассматривались [73]. Первой попыткой выделить их как отдельную категорию объектов для исследования, в рамках изучения ДЗЭ, стали работы Хайнтса и др. [47, 82]. Авторы проанализировали масс-спектры ДЗЭ для множества хлорированных соединений (полихлордibenзодоксины, дибензофураны, полихлорированные дифенилы и хлорированные пестициды), азот- и фосфор-содержащих гербицидов и инсектицидов, а также различных полициклических ароматических соединений. В рамках одних и тех же классов соединений, они попытались найти сходные каналы диссоциации при взаимодействии с электронами низких энергий (до 15 эВ), но их аппаратура не позволяла получать КЭВ. Данная работа открыла путь для использования методов связанных с РЗЭ для определения наличия различных загрязнителей в той или иной среде [3, 83].

Логическим продолжением данного исследования стали работы Муфтахова и Хатымова, которые провели исследование РЗЭ молекулами различных диоксинов [84, 85]. Было показано, что при РЗЭ в них происходят скелетные перегруппировки, которые приводят к образованию оксианионных структур. В последующих своих работах, они изучили процессы ДЗЭ для некоторых фенолов и хлорсодержащих фенолов [86,87]. Эти вещества являются хорошими модельными объектами для исследования антиоксидантной активности, так как из литературы известно, что антиоксидантная активность органических веществ зависит от количества и положения в них ОН-групп [88-97]. В ходе этих исследований были получены данные об энергетике процессов разрыва О-Н связей в указанных соединениях, а также о перегруппировочных процессах, связанных с

миграцией атомов водорода гидроксильной группы. На КЭВ фенолов и хлорсодержащих фенолов, соотносящихся с фрагментом $[M-H]^-$, была обнаружена тонкая колебательная структура, обусловленная преддиссоциацией ОМИ посредством возбуждения колебаний.

Дальнейшие исследования Пшеничнюком и др. ДЗЭ молекулами полифенольных соединений [4-7, 98-101] позволили сделать вывод о присутствии в них специфического распада ОМИ, связанного с наличием расположенных рядом друг с другом гидроксильных групп. Было показано, что ДЗЭ при тепловых энергиях в них приводит к отрыву двух атомов водорода. Этот процесс, энергетически разрешен только при разрыве O–H связей с последующим образованием хиноидной структуры как отрицательно заряженного фрагмента, и молекулярного водорода H_2 как нейтрального осколка [4, 100].

В ходе данных работ, также были рассмотрены особенности и различия ДПЭ в водных кластерах и РЗЭ-ДЗЭ в газофазной среде. На примере уже указанной хиноидной структуры, показано, что в растворах аналогичные рассматриваемым распады являются обратимыми [102]. Согласно результатам электрохимических исследований [103,104], диссоциация ОМИ в кластерах происходит не только на фемтосекундной шкале времени (в одно колебание) [105, 106], но и за микросекунды, за счет процессов, связанных с перегруппировками атомов [107-109]. Данное явление наблюдается даже несмотря на большую вероятность диссипации избыточной энергии ОМИ и последующей передачи ее окружению. Также было показано, что и ДПЭ и ДЗЭ молекулами CCl_4 происходит по аналогичному пути описанному в §2.2. [105, 110-112]. Дальнейшие исследования разных видов ксенобиотиков показывают возможность существования аналогичного механизма токсичности для многих веществ, содержащих атомы галогенов и другие активные электрон-акцепторные группы [36].

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТОВ

2.1. Спектроскопия диссоциативного захвата электронов

Важной спецификой СДЗЭ является то, что данный метод требует, чтобы в процессах РЗЭ можно было с высокой точностью контролировать энергию (монокинетизацию) электронного пучка при максимальном сохранении эффективности ионизации; возможность регистрировать сигнал нейтральной молекул, образовавшихся после автоотщепления электронов [1, 73]. В связи с тем, что специальных масс-спектрометров для работы в режиме СДЗЭ в мире не выпускается, измерения в ходе работы проводились на статическом масс-спектрометре МИ-1201 (г. Суммы, Украина, 1978 г.в.), переоборудованном для регистрации ОИ в режиме РЗЭ. Схема экспериментальной установки и ее подробное описание приведены в работе [116]. Основными различиями масс-спектрометра, применяемого в методе СДЗЭ от промышленного, являются смена направления поля сепарирующего магнита, внесение изменений в электрическую схему источника ионов и повышение чувствительности системы регистрации ионов.

В эксперименте СДЗЭ сфокусированный пучок квазимонохроматических электронов (ширина на полувысоте пика ионов $SF_6^-/SF_6 \sim 0.4$ эВ) пропускается через ячейку столкновений, заполненную газом исследуемого вещества при давлениях, отвечающих парным столкновениям. Ионный источник (рис. 2) имеет 14 электрических вводов для питания и внешнего управления электродами.

Во многих масс-спектрометрах, переделанных под задачи СДЗЭ, в ионном источнике присутствует трохоидаальный электронный монохроматор (ТЭМ) [116, 117], который уменьшает полуширину распределения электронов по энергии и позволяет разделять близкорасположенные резонансы. В данной работе ТЭМ не применялся, а использовался классический метод разности задерживающих потенциалов, в связи с тем, что при использовании ТЭМ, значительно снижался сигнал для регистрации ОМИ [118, 119].

Данный метод основан на том, что между катодом и камерой ионизации установлены две диафрагмы из немагнитной стали с круглыми отверстиями, подбором подаваемых потенциалов на которых достигается необходимая разрешающая способность распределения e^- по энергии. Одна из диафрагм в схеме источника ионов является анодом и называется экранирующей диафрагмой. Она имеет постоянный относительно средней точки катода (средняя точка делителя двух равных последовательно соединенных резисторов, включенных в параллельно нити накала, см. рис. 2) потенциал и служит буфером, который обеспечивает электростатическое экранирование и неизменность потенциала пространственного заряда. Электронно-оптическая система источника ионов позволяет с помощью индивидуальной регулировкой потенциалов на ее линзах фокусировать на коллектор электронов пучок электронов с необходимой энергией [119]. Сама же ионная оптика масс-спектрометра остается неизменной.

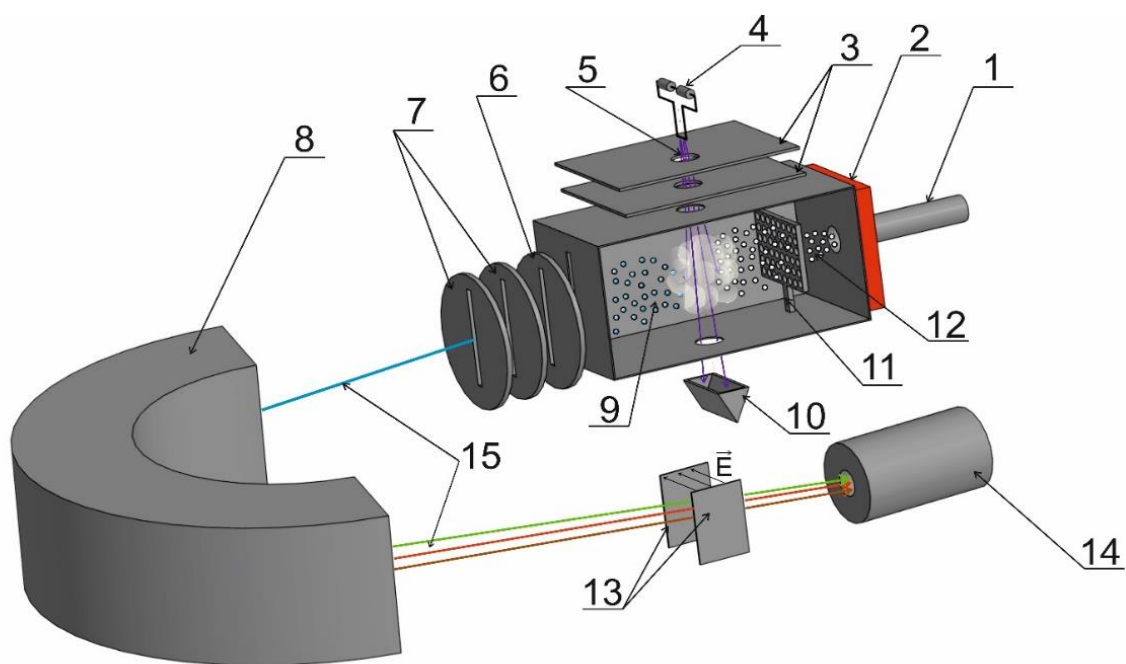


Рис. 2: Экспериментальная установка: 1—трубка ввода образца; 2—нагреватель камеры ионизации; 3—диафрагмы; 4— катод; 5— пучок электронов; 6— фокусирующая линза; 7— корректирующие линзы; 8— сепарирующий магнит; 9—ионный пучок; 10— коллектор электронов; 11— выталкивающий электрод; 12—молекулярный пучок; 13— отклоняющие пластины; 14—вторичный электронный умножитель; 15— области дрейфа (бесполевые)

Для фокусировки пучка электронов использовался фокусирующий магнит, ориентация которого подбиралась таким образом, чтобы регулировать вольтамперную характеристику (ВАХ) налетающих электронов ϵ и получить необходимое распределение их по энергии. ВАХ электронов выходила на плато в 1 мкА при их энергии около 7-7.5 эВ. Для управления электронной разверткой используется 12-разрядный ЦАП, позволяющий изменять энергию электронов в диапазоне от 0 до 15 эВ, с шагом 4 мэВ.

Для того, чтобы снизить влияние вторичных электронов, камеру ионизации покрывают слоем углерода, методом напыления, либо же методом термического осаждения. Данный способ, в связи с постоянной сборкой-разборкой источника, сопряжен с рисками механического износа креплений входящими в состав камеры, и, следовательно, вызывает смещение осей диафрагм. Это вызывает постоянное изменение размеров выходной щели электронов камеры ионизации. Поэтому, на данный момент, силами лаборатории проектируется возможность замены камеры ионизации, сделанной из немагнитной стали на молибденовую.

Токи образующихся ОИ регистрируются в секторном магнитном поле масс-спектрометра МИ-1201 (рис.2) в зависимости от энергии налетающих электронов ϵ в диапазоне энергий от 0 до 12-15 эВ. Разрешающая способность установки по энергии электронов (по полуширине распределения) составляет 0.3–0.5 эВ на полувысоте, ток электронов $I_{\epsilon} \sim 1$ мкА, ускоряющее напряжение составляет 4 кВ [116].

В связи с тем, что сечение образования ОИ достаточно низкое, на выходе прибора устанавливается жалюзный вторичный электронный умножитель (ВЭУ) с усилением порядка 10^6 с подключенным к нему электронным усилителем постоянного тока, которые позволяют повысить чувствительность оригинальной системы регистрации [74]. Во время эксперимента, источник ионов находится под напряжением 4 кВ, первый динод, на который падает ионный пучок, имеет потенциал земли, а последний динод перед усилителем имеет потенциал +3.5 кВ. В данной работе, в экспериментальной установке

для регистрации применялся ВЭУ-2А, который позволяет регистрировать токи ионов $\sim 10^{-17}$ А.

Перед ВЭУ (рис.2) находится система из двух пластин плоского конденсатора, необходимая для проведения опытов по оценке времени жизни τ_a ОМИ относительно выброса электрона – автоотщепления (см. §2.2). В процессе проведения рядовых исследований КЭВ ОМИ и фрагментарных ионов, отклоняющие пластины всегда находятся под нулевым потенциалом, т.е. под потенциалом земли.

ОИ ускоренные под воздействием потенциала 4 кВ, после сепарации магнитном анализаторе попадают на первый динод ВЭУ. Этой энергии вполне достаточно для образования вторичных электронов с эмиттера. Затем, после прохождения усилителя постоянного тока, сигнал попадает на 10-разрядный аналого-цифровой преобразователь, подключенный к ПК [116]. Далее ПК с помощью специализированного ПО производит графическое построение сигналов масса-заряд и КЭВ ОИ, которые получают при многократном сканировании и накоплении сигнала.

Все исследованные в работе вещества, были произведены фирмой Sigma-Aldrich, и, были использованы без дополнительной очистки. Образцы испарялись в ячейку столкновений при температурах от 40 до 200°C. Молекулы исследуемых веществ достигали теплового равновесия путем многократных столкновений со стенками камеры ионизации. Для того, чтобы не допустить осаждения испаренных молекул на стенках ячейки столкновений, в ходе экспериментов, с помощью подогрева камеры ионизации, поддерживалась постоянная разность температур между ячейкой и испарителем (10°C). Условие парных столкновений (взаимодействие одного электрона с одной молекулой) достигалось за счет подбора давления паров исследуемого вещества. В большинстве случаев, эксперимент проводился при достижении равновесного состояния в источнике ионов при давлениях 10^{-4} - 10^{-6} Па.

Для определения энергий происходящих процессов при РЗЭ и ДЗЭ, необходимо провести калибровку экспериментальной установки по массовым числам и по шкале энергии электронов. В первом случае, это необходимо в связи с тем, что спектры МС ОИ малолинейчатые. Это связано с тем, что диссоциация ОМИ с образованием фрагментарных ОИ происходит в основном с помощью простого разрыва внутримолекулярных связей, поскольку считается, что медленные перегруппировочные процессы в ОМИ маловероятны из-за конкуренции со стороны процесса выброса электрона [73]. Данная проблема решается путем поиска «фоновых» реперных веществ и использованием блока управления сепарирующим магнитом со встроенным специализированным ПО.

В ходе представленной работы, калибровка шкалы энергии электронов, в основном, проводилась по максимумам КЭВ ионов гексафторида серы SF_6^- , образованных захватом электронов с энергией $\varepsilon=kT$ молекулами SF_6 . Данное вещество является хорошим акцептором электронов и имеет хорошо изученное распределение ионного тока при захвате электронов, имеющих тепловую энергию.

Метастабильные ОИ обнаруживались в виде широких «диффузных» низкоинтенсивных пиков на масс-спектре. Данные состояния образуются в том случае, когда процесс диссоциации ОИ затягивается по времени настолько, что промежуточные состояния могут существовать в течение времени, необходимого для их вытягивания из ионизационной камеры (микросекунды) и формирования ионного луча [1]. С их помощью можно получить сведения об этапах процесса диссоциации молекулярного иона. Они чрезвычайно удобны тем, что по величине их дробной массы можно однозначно установить значения масс и, следовательно, во многих случаях структуру начального и конечного ионов, по формуле:

$$m^* = \frac{m_k^2}{M} \quad (1)$$

где m^* – нецелочисленная масса метастабильного состояния, M – масса исходного отрицательного иона, m_k – масса образовавшегося отрицательного иона.

2.2. Методика оценки сродства к электрону на основе экспериментально измеренных времен жизни ОМИ

Для измерения среднего времени жизни ОМИ относительно выброса электрона в эксперименте СДЗЭ, модернизированный масс-спектрометр МИ-1201 настраивают по шкале m/z на сигнал ОМИ вещества. В связи с тем, что часть исследуемых ОМИ, после магнитного анализатора, в результате автоотщепления электрона превращается в поток нейтральных частиц, скорость v_N которых также равна скорости v_I ОИ, фактически ВЭУ регистрирует, так называемый, «полный ионный ток». Он представляет из себя смесь ОМИ и образовавшиеся нейтральные частицы. На первом этапе эксперимента записывают КЭВ полного тока как функцию энергии электронов ε .

Далее на втором этапе эксперимента, происходит вычленение заряженной компоненты пучка от потока нейтральных частиц. Это осуществляется в электростатическом поле плоского конденсатора, установленного перед ВЭУ, при подаче на его пластины отрицательного потенциала 1–1,5 кВ. Таким образом с помощью системы регистрации отдельно получают и записывают сигнал нейтральной компоненты.

В предположении экспоненциального закона распада ОМИ путем автоотщепления, среднее время жизни τ_a определяется выражением [73]:

$$\tau_a = - \frac{t_0}{\ln \left(1 - \frac{I_n}{I} \right)} \quad (2)$$

где t_0 – время дрейфа ионов во второй бесполево́й 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 [120, 121] и адаптирован Хвостенко для приборов со статическими масс-анализаторами [73].

Во время эксперимента, используется дополнительный диффузионный насос, который устанавливается после масс-анализирующего магнита и до системы регистрации и обеспечивает постоянное давление 10^{-5} - 10^{-7} Па. Как показал Комптон, при таком давлении соотношение k_i/k_n (где k_i и k_n это коэффициенты усиления ВЭУ при падении на первый диод ОМИ и нейтральных частей, соответственно) не претерпевает существенных изменений.

Одновременно с исследуемым соединением в ИИ запускается реперный газ – SF_6 . Как уже ранее говорилось, гексафторид серы SF_6 является хорошим акцептором электронов, и, следовательно, существует большое количество работ, где изучалось время пролета и автоотщепления электрона его ОМИ для различных масс-спектрометров. Как было показано в работе [122] τ_{0SF_6} сильно зависит от условий, при которых возникает квазистационарное состояние ионов SF_6^- , и может принимать значения в диапазоне от 5.5 до 140 мкс. Это говорит о том, что при обычных условиях в ионном источнике процесс автоотщепления характеризуется, скорее всего, суммой экспонент [123-125]. Также на время вытягивания влияет большое количество различных параметров внутри источника ионов связанных с адсорбцией ОМИ, таких как толщина пленки вещества на поверхности стенок в зависимости от напуска [126], температура камеры ионизации [127], физико-химическое состояние поверхности источника ионов (чистота, шероховатость, загрязнение и окисление поверхности), что определяет качество и количество адсорбированных газов, прочность их связи с поверхностью камеры ионизации; зонная структура поверхности, площадь поверхности, размер выходной щели камеры ионизации; и потенциалы на диафрагмах электронно-ионной оптической системы источника ионов [126].

С теоретической точки зрения, распад долгоживущих ОМИ по каналу спонтанного выброса электрона количественно описывается в рамках статистических моделей [128, 129]. Наиболее простым и доступным является

приближение Аррениуса [130, 132], согласно которому ион способен достигнуть исходной (молекулярной) геометрии за время:

$$\tau_a = \tau_0 \exp \left[\frac{NEA_a}{EA_a + Nk_B T + \varepsilon} \right] \quad (3)$$

где $N = 3n - 6$ – число колебательных степеней свободы молекулы с числом атомов n , T – температура, k_B – постоянная Больцмана, ε – энергия налетающего электрона, $Nk_B T$ – запас колебательной энергии исходной молекулы, τ_0 – характерное время движения иона по координате реакции, параметр теории, величина которого варьируется в зависимости от класса соединения.

Формула (3) показывает связь сродства к электрону EA_a и τ_a . Таким образом, величину EA_a можно оценить по данным о средних временах жизни τ_a ОМИ из эксперимента. Для этой цели необходимо подставить экспериментальное значение τ_a в формулу:

$$EA_a = \frac{\ln \frac{\tau_a}{\tau_0} * (Nk_B T + \varepsilon)}{N - \ln \frac{\tau_a}{\tau_0}} \quad (4)$$

Все основные параметры данной модели (характерное время изменения функции распределения по колебательным состояниям, многоэкспоненциальный характер распадов ОМИ, число колебательных состояний ОМИ и молекулы-мишени в зависимости от колебательного состояния мишени) более подробно рассмотрены в работах [132-137].

2.3. Квантово-химические расчеты

Интерпретация положений резонансных пиков проводилась с помощью КХР методом ТФП с помощью компьютерных программ Gaussian 09 [138] и Orca. Пространственные структуры молекул строились с помощью программы Chemcraft, либо же брались из библиотеки сайта <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>, в виде файлов формата .sdf, которые универсально совместимы с большей частью ПО, предназначенного для квантово-химических расчетов.

Резонансные состояния ОИ, определяющие положения пиков на спектре ДЗЭ при энергиях меньше 3-4 эВ, образуются по механизму резонанса формы (РФ) [73,139], т.е. при захвате электрона на одну из ВМО π^* -типа. Связано это с тем, что данные резонансные состояния могут существовать микросекунды и фиксироваться на КЭВ. В то же время, σ^* -состояния более короткоживущие и оборудованием для СДЗЭ обнаруживаются редко.

Экспериментально положения ВМО π^* и σ^* определяется энергиями вертикального захвата электронов E_{A_v} [140-142] на эксперименте спектроскопии проходящих электронов (π^* -состояния) и положением резонансов в методе спектроскопии полного тока (σ^* -состояния).

Положения ВМО также можно предсказать с помощью КРХ. В таком случае ВМО будет определяться, так называемой, рассчитанной энергией виртуальной орбитали O_{E_v} . Однако, в связи с тем, что на данный момент методы КРХ несовершенны, в численном выражении результаты эксперимента и расчетов будут сильно отличаться.

Данную проблему попытались решить Барроу и Моделли. Они выяснили, что между O_{E_v} и E_{A_v} существует линейная корреляция [143-146]. Ими же была предложена формула, использующая линейное масштабирование для предсказания E_{A_v} :

$$E_{A_v} = 0.8054 \times O_{E_v} + 1.2110 \quad (8)$$

Данное выражение выведено согласно результатам исследований ВМО для малых сопряженных органических молекул. E_{A_v} определялось на эксперименте спектроскопии проходящих электронов, а энергии орбиталей O_{E_v} рассчитывались методом ТФП B3LYP/6-31G(d) [143]. Таким образом, было показано, что данные КРХ можно корректировать, опираясь на базу экспериментальных данных для получения более точных предсказаний положения ВМО для еще не исследованных молекул. Как показали дальнейшие исследования, применение данного подхода, позволяет адекватно предсказывать положения РФ [139] в газовой фазе в эксперименте СДЗЭ, а

также максимумы плотности незаполненных электронных состояний в тонких пленках в эксперименте спектроскопии полного тока [147-150].

КХР в работе также использовались для теоретической оценки сродства к электрону E_{A_a} , в классическом определении, как разность полных энергий нейтральной молекулы и ОМИ. Как показал опыт расчетов «Расширение базиса за счет включения диффузных функций приводит к понижению полной энергии ОМИ, но мало сказывается на энергии нейтральных молекул. Как следствие, расчетная абсолютная величина E_{A_a} растет. Причем, здесь одновременно возрастает и риск того, что орбитали, занятые неспаренным электроном, окажутся представлены в виде диффузной функции, что не имеет физического смысла» [109-153].

Основным методом КХР, использованным в ходе данной работы, является метод ТФП САМ-В3LYP/6-311G + (d, p). Сравнение величины E_{A_a} , вычисленной в приближении Аррениуса по результатам экспериментов СДЗЭ и вычисленные КХР значения, показывают, что расчет несколько завышает величину E_{A_a} . Это связано с тем, что при расчетах считается, что дополнительная колебательная энергия в ОМИ распределяется по всем степеням свободы N , но на самом деле задействуется лишь некоторая их часть [154, 155].

Для теоретической оценки термодинамических порогов образования фрагментарных ОИ на которых после диссоциативного распада локализуется электрон тоже были использованы КХР. Для этого использовался метод ТФП САМ-В3LYP/6-311G + (d, p) и вычислялась разность полных энергий основного состояния нейтральной молекулы исследуемого соединения и суммарной энергии продуктов распада. Во многих случаях, дополнительно, так же производилась коррекция полученных расчётов на величину нулевой колебательной энергии, что приводило к хорошо согласуемым результатам [156, 157].

2.4. Краткая характеристика исследованных веществ

Бензофуран-2(3H)-он (2-cumaranone, Sigma-Aldrich, A18617-1G, степень очистки 97%), он же изофталид, принадлежит к классу органических соединений, называемых бензофуранонами, которые проявляют мутагенную и канцерогенную активность. Бензофуран-2(3H)-он использовался для изучения действия кумаринов на индуцированную 7,12-диметилбенз(а)антраценом неоплазию молочной железы крыс и в качестве зонда для обнаружения ферментов, гидролизующих 2-гидроксибензофурановые структуры [158]. На данный момент бензофуран-2(3H)-он обсуждается в качестве новой, эффективной, универсальной и синтетически доступной платформы для хемилюминесцентных зондов [159].

Бензофуран-3(2H)-он (Sigma-Aldrich, 12502, степень очистки $\geq 97\%$), применялся в исследованиях в качестве ингибиторов DRAK2, защищающих островковые β -клетки от апоптоза (гибели клетки) [160]. На данный момент молекулы бензофуран-3(2H)-она обсуждаются в качестве противоопухолевых препаратов [161]

6,7-дигидроксикумарин (Sigma-Aldrich, 246573, степень очистки 98%) присутствует в цикории и во многих токсичных и лекарственных растениях в форме гликозидов и конъюгатов кофейной кислоты. Хотя это соединение и используется в некоторых солнцезащитных кремах, существуют работы, которые свидетельствуют, что оно может действовать как фотосенсибилизатор вызывая повреждения ДНК [162]. Натриевая соль его метилпроизводного является вазопротектором и используется в дерматологии для лечения варикозного расширения вен [163].

4,7-дигидроксикумарин (Sigma-Aldrich, 740136, степень очистки $\geq 97\%$) является одним из важнейших веществ при изучении антиоксидантной активности [164, 165]. Присутствует в составе многих полевых растений. Также, как и бензофуран-3(2H)-он, его рассматривают как перспективный противоопухолевый препарат [166]. В частности, есть исследования его применения при лечении рака молочной железы [167].

Кумарин (Sigma-Aldrich, C4261, степень очистки $\geq 98\%$) содержится в большей мере в растениях и там же синтезируется путем гидроксирования, гликолиза и циклизации коричной кислоты. В медицине кумарин в составе лекарственного препарата Варфарина используется в качестве антикоагулянта для подавления образования тромбов, а также для лечения тромбоза глубоких вен и легочной эмболии [168]. Это связано с тем, что кумарин и его производные являются антагонистами витамина К, которые блокируют в печени синтез витамин-К-зависимых факторов свертывания крови.

Но основное применение кумарина, конечно же связано с парфюмерной промышленностью. Он часто встречается в искусственных заменителях ванили, используется в качестве ароматизатора в мыле, резиновых изделиях и табачной промышленности. Более 90% одеколонов и духов имеют в своем составе кумарин [169].

Дигидрокумарин (Sigma-Aldrich, B21229, степень очистки 99%) также, как и кумарин, широко используется в парфюмерной промышленности. Обладает насыщенным запахом «свежескошенного сена». В отличие от кумарина, в больших дозах, не обладает ярко выраженной токсичностью.

Пара-кумаровая кислота (Sigma-Aldrich, C9008-5G, степень очистки $\geq 98\%$) представляет собой гидроксипроизводное коричной кислоты. Она содержится в различных съедобных растениях, таких как морковь, помидоры и злаки. Утверждается, что пара-кумаровая кислота является достаточно сильным антиоксидантом [170-172], и сообщается, что она демонстрирует способность поглощать свободные радикалы [173, 174]. Существуют работы, где было изучено влияние β -циклодекстрина на антиоксидантную активность изомеров данного вещества [175].

Кумарин-3-карбоновая кислота (Sigma-Aldrich, L07133-25G, степень очистки 98%) является важным исходным соединением для синтеза кумаринов. Содержится в растениях (в основном в рисе) [176]. В комбинации с вальпроевой кислотой данное вещество так же применялось для лечения онкологических заболеваний, в частности рака легких [177].

2,3-диметилхиноксалин (Sigma-Aldrich, D184977-5G, степень очистки 97%) широко используется в пищевой промышленности в качестве консервирующих пищевых добавок [179]. Попадая в организм, вызывает в печени повышение содержания микросомальной монооксигеназы и, следовательно, повышение уровня цитохрома P-450 [180-181].

2-метилхиноксалин (Sigma-Aldrich, M80202, степень очистки 97%) содержится в составе нескольких медицинских препаратов [178]. Обладает ярко выраженными противогрибковыми, противомикробными и бактерицидными свойствами, поэтому, как и 2,3-диметилхиноксалин, используется в качестве консерванта.

Сезамол (Sigma-Aldrich, S3003-5G, степень очистки 98%) это натуральное органическое соединение, входящее в состав семян кунжута и кунжутного масла. Было обнаружено, что оно является антиоксидантом в широком смысле этого слова, который может предотвратить порчу растительных масел [182] и использоваться как консервирующая добавка. Так же были обнаружены его противогрибковые свойства [183]. Ведутся также работы, связанные с использованием сезамола в средствах дерматологического ухода для борьбы со старением [184].

Мальтол (Sigma-Aldrich, W265608-250G, степень очистки $\geq 99\%$) является одним из продуктов реакции Майяра мальтозы и аминокислоты в женьшене, подвергнутом тепловой обработке [185]. Он широко распространен в природе и хорошо известен в мире как безопасный и надежный усилитель вкуса, пищевой консервант и природный антиоксидант. Между тем, как один из продуктов реакции Майяра, мальтол часто обнаруживается в продуктах, подвергшихся термической обработке, и усиливает свои антиоксидантные свойства [186]. Например, было показано, что термически обработанный женьшень (красный женьшень) показал большую активность по удалению свободных радикалов, чем обычный белый женьшень [187]. После тепловой обработки содержание мальтола в женьшене значительно увеличилось и показало более сильную активность по удалению свободных радикалов [188].

В качестве хелатора ионов металлов мальтол имеет множество практических применений в области катализа, косметики, фармацевтических препаратов и пищевой химии [189, 190].

Этил мальтол (Sigma-Aldrich, W348708-100G, степень очистки $\geq 99\%$) – пищевой усилитель вкуса, имеющий синонимическое название E637. Имеет приятный карамельно-фруктовый аромат и фруктовый приторно-сладкий вкус. Его вкусовая сила превышает такое же свойство мальтола в 4-6 раз [191-193]. Этил мальтол обладает более слабой мутагенной активностью и менее токсичным действием на клетку, чем ванилин, заменой которого является [194].

Ванилин (Sigma-Aldrich, W1104, степень очистки 99%) получают из стручков ванили, образующихся после того, как растение отцветет. Для приготовления пряности используют незрелые стручки, подвергающиеся специальной обработке. Растение сушат в хорошо проветриваемом помещении около двух-трех месяцев до появления белого налета, который символизирует готовность пряности к обработке. Он используется в качестве химического промежуточного продукта при производстве нескольких важных лекарств и других продуктов. Воздействие ванилина на человека происходит при кожном контакте с парфюмерией и приеме внутрь пищевых продуктов, содержащих ванилин в качестве вкусовой добавки. В ряде работ было показано, что он обладает высокой антиоксидантной активностью [195-197].

Изованилин (Sigma-Aldrich, 59927, степень очистки $\geq 99.5\%$) представляет собой фенольный альдегид, органическое соединение и изомер ванилина. Широко применяется в парфюмерной промышленности. Так как в его состав входят альдегидная и фенольная группы, это соединение представляет интерес как эффективный антиоксидант для нейтрализации АФК [198, 199].

Орто-ванилин (Sigma-Aldrich, 120804, степень очистки 99%) также применяется в различных пищевых продуктах, но не пользуется особым спросом и поэтому является менее распространенной пищевой добавкой, чем

ванилин или изованилин. Из данного ряда веществ является наиболее токсичным. Ведутся также работы по изучению его противогрибковых и антибактериальных свойств [200, 201].

Пентахлорфенол (Sigma-Aldrich, P2604, степень очистки 97%) применяется, главным образом, в средствах защиты древесины на целлюлозно-бумажных предприятиях, в качестве фунгицида и пестицида в сельском хозяйстве. Обладает ярко выраженным токсическим воздействием на человека и животных [202, 203]. Запрещен к использованию во многих странах мира [204].

Триклозан (Sigma-Aldrich, 93453-100MG, степень очистки $\geq 99\%$) обладает биоцидными свойствами (противогрибковое и антибактериальное действие широкого спектра действия). Поэтому он широко используется в производстве мыла, дезодорантов, зубных паст и водно-спиртовых растворах для дезинфекции. Триклозан является одним из источников диоксинов в водопроводной воде. Они образуются при разложении триклозана хлором, который используют для ее очистки. В результате этого разложения образуются промежуточные продукты, такие как 2,4-дихлорфенол, которые затем под воздействием ультрафиолетовых лучей превращаются в диоксины [205].

2.5. Методы изучения электронной и пространственной структуры веществ, использованные в работе дополнительно

2.5.1. Циклическая вольт-амперметрия

Метод циклической вольт-амперметрии (ЦВА) — мощный и популярный электрохимический метод, обычно используемый для исследования процессов восстановления и окисления молекул [206]. Он позволяет найти значения $E_{ВЗМО}^{ЭХ}$ и $E_{НВМО}^{ЭХ}$, а следовательно и ширину запрещенной зоны в исследуемых веществах [207]. В работе [208] было выдвинуто предположение, что между первым восстановительным потенциалом в методе ЦВА и значением E_{A_a} в газовой фазе в СДЗЭ существует линейная зависимость.

В ходе научной стажировки в лаборатории термохимии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова с целью освоения метода ЦВА, автором представленной работы были получены кривые ЦВА для молекул пентахлорфенола растворенных в толуоле.

Образцы подготавливались путем растворения пентахлорфенола при температуре $T=291$ °К в толуоле очищенном на Na, в концентрации около 30 моль/л [209]. Из толуола предварительно убиралась молекулы O_2 методом нагрева-охлаждения при высоком вакууме.

Измерения методом ЦВА проводили в условиях инертной атмосферы в перчаточном боксе MBRAUN Labstar. Кривые ЦВА регистрировались со скоростью развертки потенциала 100 мВ s^{-1} при помощи потенциостата Элинс Пи-50-Про-3 при температуре окружающей среды 291-298 °К в самодельной односекционной ячейке с дисковым платиновым рабочим электродом, платиновым спиральным противоэлектродом и электродом сравнения Ag/AgNO₃ (Ag-проволока, погруженная в раствор 0.01 М AgNO₃ и 0.1 М Bu₄NBF₄ в ацетонитриле, отделённая от основного отсека мембраной Coralpor®; ЭС) в пропиленкарбонате с использованием 0.10 М Bu₄NBF₄ в качестве фонового электролита [208, 209]. В экспериментальную ячейку добавляли ферроцен Fc в качестве внутреннего стандарта. Потенциал редокс пары Fc^{+/0} в пропиленкарбонате составил -0.015 В относительно пары Ag/AgNO₃. Регистрация кривых проводилась со скоростью развертки потенциала 100 мВ s^{-1} , в раствор добавлен ферроцен объемом 5 мкл. Окно потенциала находилось в границах от -2400 мВ до 1000 мВ, за ноль был принят потенциал ферроцена. Старт происходил с потенциала равного -1000 мВ, движение в положительную сторону [209].

Энергии электрохимических (ЭХ) ВЗМО и НВМО были рассчитаны с использованием следующих уравнений: $E_{ВЗМО}^{ЭХ} = -e(E_{окисл}^{онсет} + 4.8)$ эВ и $E_{НВМО}^{ЭХ} = -e(E_{вост}^{онсет} + 4.8)$ эВ, где $E_{вост}^{онсет}$ и $E_{окисл}^{онсет}$ – потенциалы в точке отрыва от базовой линии катодного и анодного пиков, потенциал пары Fc^{+/0}

относительно уровня вакуума взят равным -4.8 эВ [210, 211]. Полученные результаты представлены в §3.4.

2.5.2. Спектроскопия полного тока

«Для изучения плотности незаполненных электронных состояний в тонких полимерных пленках (ВМО σ^* -типа лежащие выше 7 эВ) используется, так называемый, метод спектроскопии полного тока (СПТ). В качестве основного инструмента в данном методе используется тестирующий пучок низкоэнергетических электронов (до 20 эВ) и производится регистрация интегрального тока вторичных электронов. Анализ спектров СПТ с использованием КХР позволяет идентифицировать природу обнаруженных максимумов и определить расположение в молекуле ВМО σ^* -типа» [212, 213].

В ходе научной стажировки на кафедре электроники твердого тела СПбГУ, с целью освоения метода СПТ, автором представленной работы, данным методом были исследованы тонкие пленки 2-метилхиноксалина и 2,3-диметилхиноксалина образованные на поверхности окисленного цинка ZnO. Толщину пленок 2-метилхиноксалина и 2,3-диметилхиноксалина на подложке ZnO в процессе осаждения доводили до 6–8 нм. Параллельный пучок электронов площадью $0.2-0.4$ мм² направлялся по нормали к исследуемой поверхности, и регистрировалась производная по энергии от полного тока $S(E)$, проходящего через образец, как функция энергии падающих электронов, которая варьировалась в пределах от 0 до 25 эВ [214]. Зависимость $S(E)$, в данном случае, отражала изменения значения коэффициента упругого рассеяния падающих низкоэнергетических электронов от поверхности исследуемого образца, который связан с зависимостью плотности незаполненных электронных состояний от энергии [215, 216]. Полученные результаты представлены в §3.2.

2.5.3. Электронный парамагнитный резонанс

При помощи метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) можно получать информацию об электронном строении, конформации, внутримолекулярных движениях, например, феноксильных радикалов [217].

Взаимодействие неспаренного электрона с окружающими ядерными спинами приводит к сверхтонкому расщеплению спектра ЭПР. Следовательно, из анализа спектра ЭПР можно определить окружение неспаренного электрона в различных молекулах. Спектроскопия ЭПР играет также решающую роль для идентификации феноксилов и при изучении механизма и кинетики их химических превращений [218].

В ходе научной стажировки в КФТИ им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН (г. Казань) по освоению метода ЭПР, автором представленной работы были проведены исследования спектров ЭПР реакций мальтола и этил мальтола методами аналогичными ранее применяемым для изучения феноксильных радикалов [217]. Экспериментальные образцы получали путем окисления данных веществ, растворенных в толуоле, диоксидом свинца PbO_2 . Пять раз проводили операцию по удалению молекул O_2 из экспериментального образца методом замораживание – откачка – размораживание при высоком вакууме. Измерения проводились на ЭПР-спектрометре «Elexsys E 580» фирмы «Bruker», работающем в X диапазоне с частотой 9.4 МГц, при $T=291$ °К [219]. Полученные результаты представлены в §3.1.

2.5.4. Газовая хромато–масс–спектрометрия

Газовая хромато – масс–спектрометрия (ГХ-МС) — это аналитический метод, который сочетает в себе особенности газовой хроматографии и масс-спектрометрии для идентификации различных веществ в исследуемом образце. Совместно с коллективом лаборатории физико-химических методов анализа УФХ УФИЦ РАН (г. Уфа), были проведены исследования методом ГХ-МС с ионизацией электронным ударом, для экспериментальных образцов 2-кумаранон (Sigma-Aldrich, A18617-1G, степень очистки 97%) и бензофуран-3(2H)-он (Sigma-Aldrich, 12502, степень очистки $\geq 97\%$), используемых в представленной работе.

Образцы анализировали на квадрупольном хромато-масс-спектрометре Agilent 8890/5977B. Использовалась капиллярная колонка HP-5MS 30 м, 0.25 мм. Температурный режим: нагрев от 50 до 300 °С со скоростью 20 °С/мин,

изотерма 4 мин. Скорость потока 1 мл/мин, деление потока 1:40. Температура испарителя и переходной линии 300 °С. Масс-спектры ионизации электронами (70 эВ) регистрировались в диапазоне 41-400 а.е.м. Обработка данных проводилась в программах MassHunter 10.0 и NIST MSSearch 2.0. Использовалась библиотека масс-спектров NIST 20. Полученные результаты представлены в §3.8.

2.5.5. Оптическая спектроскопия

В ходе научной стажировки в лаборатории термохимии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (г. Москва), автором данной работы использовался метод оптической спектроскопии (ОС) для того, чтобы оценить ширину запрещенной зоны $\Delta E_g = E_{\text{НВМО}} - E_{\text{ВЗМО}}$, в растворах пентахлорфенола в толуоле. Указанную величину с помощью ОС, можно рассчитать по началу роста поглощения (по-другому эта точка называется онсет).

Для получения данных ОС применялся прибор типа оптоволоконного спектрометра UV/Vis/NIR AvaSpec-2048 (Avantes) [207, 208]. Регистрация электронных спектров поглощения и люминесценции проводилась в спектральном диапазоне 200-1100 нм, с помощью источника излучения AvaLight-DH-S-BAL, погружным пробником для регистрации спектров поглощения и люминесценции в диапазоне 250-2500 нм с изменяемой длиной оптического пути (0.5-20 мм) FDP-7UVIR200-2-VAR-PK [207, 208]. После усиления сигнал в виде спектра отображается на мониторе и накапливался на магнитном носителе управляющего ПК. В качестве экспериментальных образцов использовались растворы описанные §2.5.1. Полученные результаты представлены в §3.4.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ РЯДА АРОМАТИЧЕСКИХ КСЕНОБИОТИКОВ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ДИССОЦИАТИВНОГО ЗАХВАТА ЭЛЕКТРОНОВ

3.1. Взаимодействие молекул мальтола и этил мальтола с электронами низких энергий

Методом СДЗЭ были исследованы молекулы мальтола и этил мальтола. На рис. 3 и 4 представлены соответствующие КЭВ.

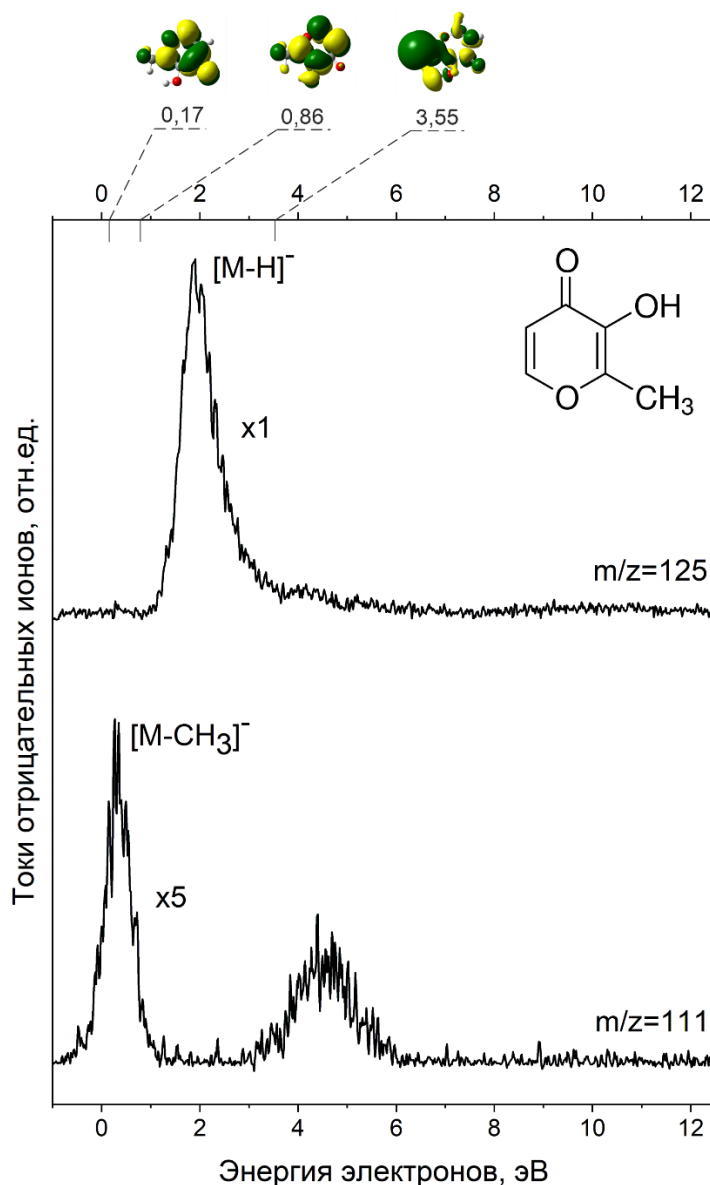


Рис. 3: Спектр ДЗЭ молекулами мальтола с обозначением расположения вакантных МО π^* -типа

Долгоживущие ОМИ в этих молекулах не наблюдались. Как видно, в мальтоле наиболее интенсивный сигнал в спектре ДЗЭ связан с образованием фрагментарного иона $[M-H]^-$. Пик находится при энергии налетающих электронов (здесь и далее – ϵ) равной 1.9 эВ. Как показывают КХР, данный

пик может быть связан как и с наиболее энергетически выгодным отрывом атома Н от гидроксильной группы, что разрешено уже при энергии электронов $\varepsilon = 1$ эВ, так и равновозможным покиданием метильной группы водородами, что разрешено при $\varepsilon = 1.8$ эВ (см. прил. таб. 1). Однако, первый вариант распада, является более предпочтительным по энергетическим соображениям и произойдет с большей вероятностью.

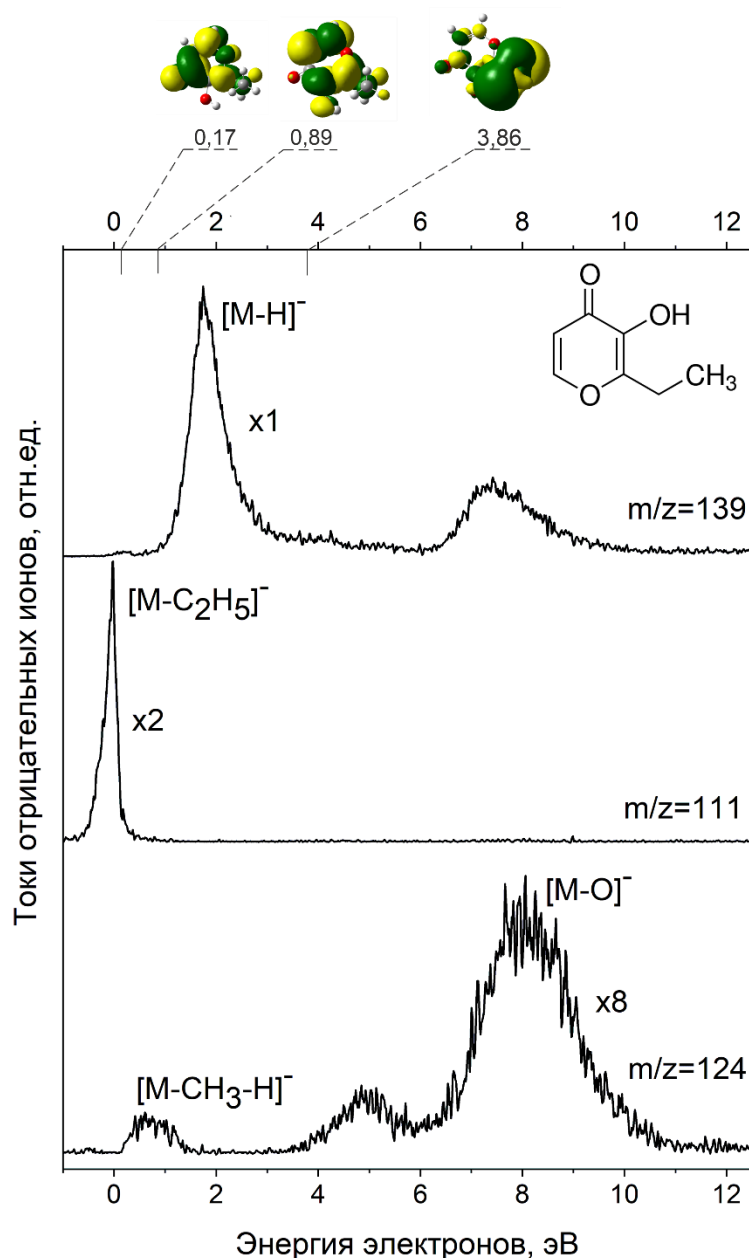


Рис. 4: Спектр ДЗЭ молекулами этил мальтола с обозначением расположения вакантных МО π^* -типа

Аналогичный процесс в молекуле этил мальтола происходит при $\varepsilon=1.8$ эВ. Как было показано КХР, молекулы водорода в этильной группе рассматриваемой молекулы неравнозначны. За счет этого, данный пик может

описываться двумя равновероятными процессами. Первый процесс связан с отрывом атома водорода Н гидроксильной группы при $\varepsilon = 1.1$ эВ. При этой же энергии возможен выброс атома водорода с положения Н¹³ этильной группы (см. прил. таб. 2). На кривой $[M-H]^-$ также наблюдается широкий пик при энергии примерно 7-8 эВ. Он описывает процессы отрыва остальных атомов Н от этильной группы и от кольца.

В масс-спектре ОИ этил мальтола также наблюдался пик при $m/z=124$. Как показали КХР, соответствующая данному пику КЭВ описывает образование двух фрагментарных ионов. Низкоэнергетические пики на КЭВ при $\varepsilon = 0.7$ эВ и $\varepsilon = 4.9$ эВ, могут быть связаны с образованием нейтральной молекулы CH_4 при отрыве метильной группы, с последующим присоединением к ней атома водорода, появившегося в связи с разрывом О-Н связи гидроксильной группы, либо же оторванного с положения Н¹¹ (см. прил. таб. 1).

Широкий пик при $\varepsilon = 8$ эВ, связан со сложными процессами, происходящими при отрыве атома кислорода. Наиболее выгодным с точки зрения термодинамических порогов образования, является процесс отрыва атома кислорода из положения O^3 и последующей миграции на его место, атома Н из разорвавшейся ОН-группы. Процесс отрыва O^3 без перегруппировок, тоже возможен, но он будет происходить при высокой энергии $\varepsilon = 8.9$ эВ. При энергии $\varepsilon = 8.6$ эВ может наблюдаться процесс, при котором с гидроксильной группы мигрирует атом водорода и присоединяется к кислороду в положении O^3 , после чего от молекулы отрывается нейтральный атом кислорода из положения O^2 (см. прил. таб. 1).

Квантово-химическое моделирование ВМО позволило определить, что процессы отрыва метильной группы от мальтола и этильной группы от этил мальтола, происходят при захвате электронов на НВМО, которые в обеих молекулах располагаются при энергии 0.17 эВ. Также на КЭВ этил мальтола наблюдается два широких пика связанных с захватом электронов по механизму электрон-возбужденного резонанса (5 и 8 эВ), который тоже может

наблюдаться в рамках этого распада. В ходе указанных процессов у молекул образуется сходный фрагментарный анион $C_5H_3O_3^-$.

Причем, как показали КХР, образование данных ионов, происходит в два этапа. На первом этапе от мальтола/этил мальтола отрывается метильная/этильная группа. Затем, на место этой группы мигрирует атом водорода, оторвавшийся от гидроксильной группы (рис. 5).

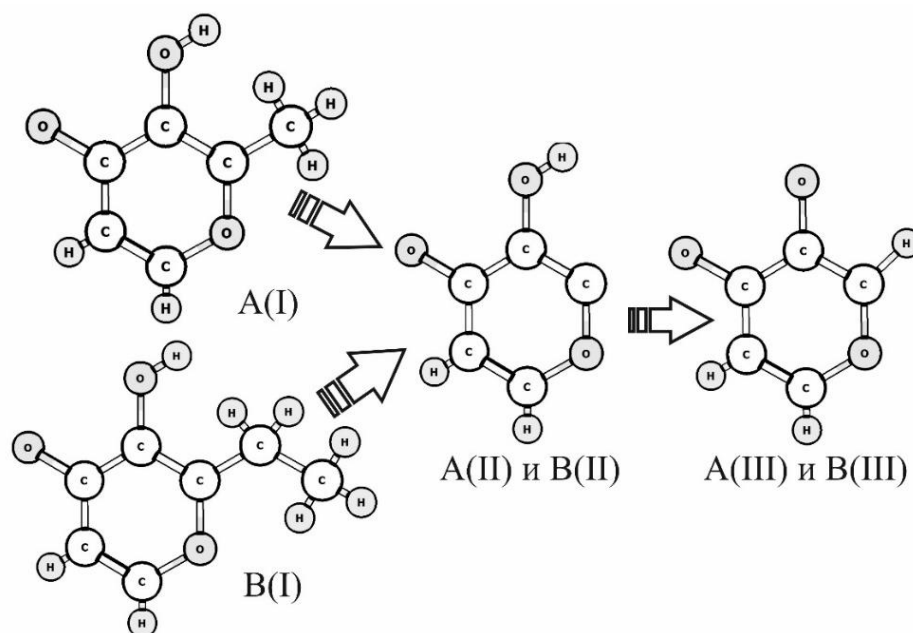


Рис. 5: Отрыв метильной / этильной группы с миграцией атома водорода и образованием конечного продукта для мальтола(A) и этил мальтола (B)

Далее были проведены исследования спектров ЭПР реакций растворов мальтола и этил мальтола в толуоле, связанных с реакционной способностью гидроксильных групп, методами аналогичными ранее применяемым для изучения феноксильных радикалов [217]. Подробно методика эксперимента и экспериментальная установка описаны в §2.4.3. Раствор мальтола не показал никакой реакционной способности с PbO_2 . В случае этил мальтола, при окислении исходного вещества происходил отрыв гидроксильного водорода с образованием соответствующего радикала.

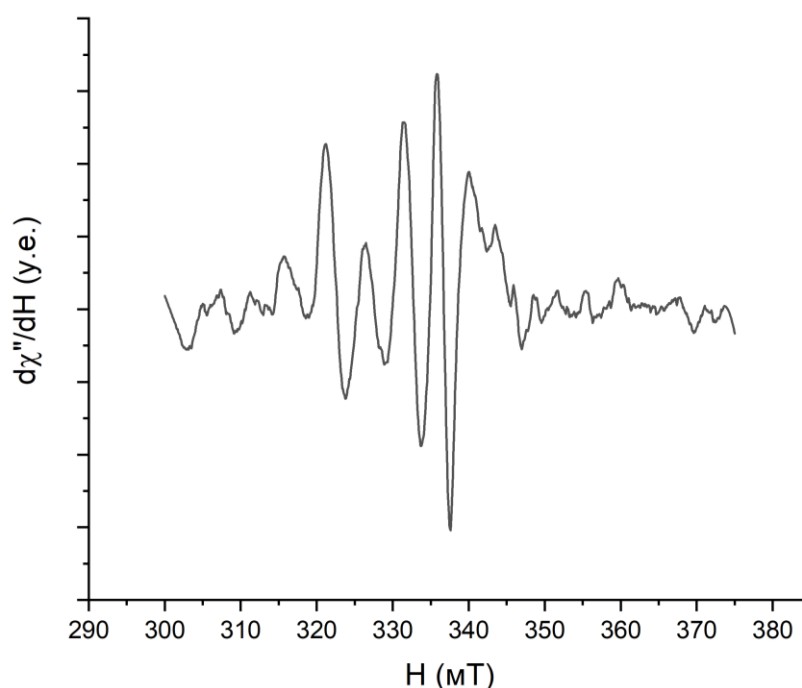


Рис.6: Спектр ЭПР, полученный при окислении этил мальтола под действием PbO_2 в толуоле

В полученном спектре ЭПР (рис. 6) мы можем наблюдать суперсверхтонкую структуру. Как показали результаты моделирования с помощью программы EasySpin, основная группа сигналов на спектре, включающая в себя четыре линии, возникает при взаимодействии неспаренного электрона с ансамблем, состоящим из трех атомов водорода H, расположенных на конце этильной группы $H^{13}H^{14}H^{15}$ [219].

Таким образом, в молекулах этил мальтола и мальтола, примерно, при одинаковой энергии захвата электронов, отрывается атом водорода гидроксильной группы, что может быть связано с антиоксидантными свойствами данных веществ [188]. Образование одинакового фрагментарного аниона $C_5H_3O_3^-$, со схожей перегруппировкой внутри аниона, возможно, может быть связано с наличием у мальтола и у этил мальтола одинакового вкуса и запаха, и может, вероятно, описываться в рамках спектроскопической теории запахов Турина [220, 221]. Такого рода попытки связать теорию запахов и процессы РЗЭ в ряде работ уже предпринимались [222, 223]. Тот факт, что свойства одоранта у этил мальтола более усилены [191, 192], можно связать с большей реакционной способностью данной молекулы, показанной с помощью спектров ЭПР и СДЗЭ.

3.2. Резонансный захват электронов молекулами сезамола, 2-метилхиноксалина и 2,3-диметилхиноксалина

В спектре ДЗЭ молекулами сезамола (рис. 7) не наблюдались ОМИ. В масс-спектре была зафиксирована только одна КЭВ связанная с процессом отрыва атома Н. Этот процесс происходил при энергии равной 1.4 эВ. Как показали КХР наиболее вероятным путем образования фрагмента $[M - H]^-$ является отрыв водорода от гидроксильной группы (см. прил. таб. 3), поскольку расчетный порог данного процесса составляет величину 1.3 эВ. Наличие данного пути распада, может быть связано с антиоксидантными свойствами сезамола [182]. Как было показано, молекулярные механизмы антиоксидантного действия, например, для полифенолов связывали с наличием ОН-групп и способностью их отдавать атом водорода. Согласно одному из предложенных механизмов, оторвавшийся от ОН-группы атом водорода может присоединиться к свободному радикалу, тем самым нейтрализуя его [224]. КХР показали, что у сезамола присутствуют три вакантных МО π^* -типа. Они располагаются при энергиях 0.9 эВ, 1.5 эВ и 4.8 эВ.

В связи с тем, что 2-метилхиноксалин (2-МХ) и 2,3-диметилхиноксалин (ДМХ) используются в качестве пищевых консервантов и противогрибковых препаратов [179], было сделано предположение, что возможно, их токсические свойства для микроорганизмов связаны процессами образования циан-радикалов при ДЗЭ молекулами указанных соединений, другими словами, при их активации путем захвата электрона. Схожие процессы до этого наблюдались для молекул тетрацианохинодиметана. При ДЗЭ, в нем образовывались такие фрагменты как отрицательно заряженный CN^- , нейтральные цианид водорода HCN^\bullet ; CN^\bullet и C_2H^\bullet , которые в итоге могли образовывать молекулу цианоэтена. Все эти процессы происходили при ϵ до 4 эВ [225].

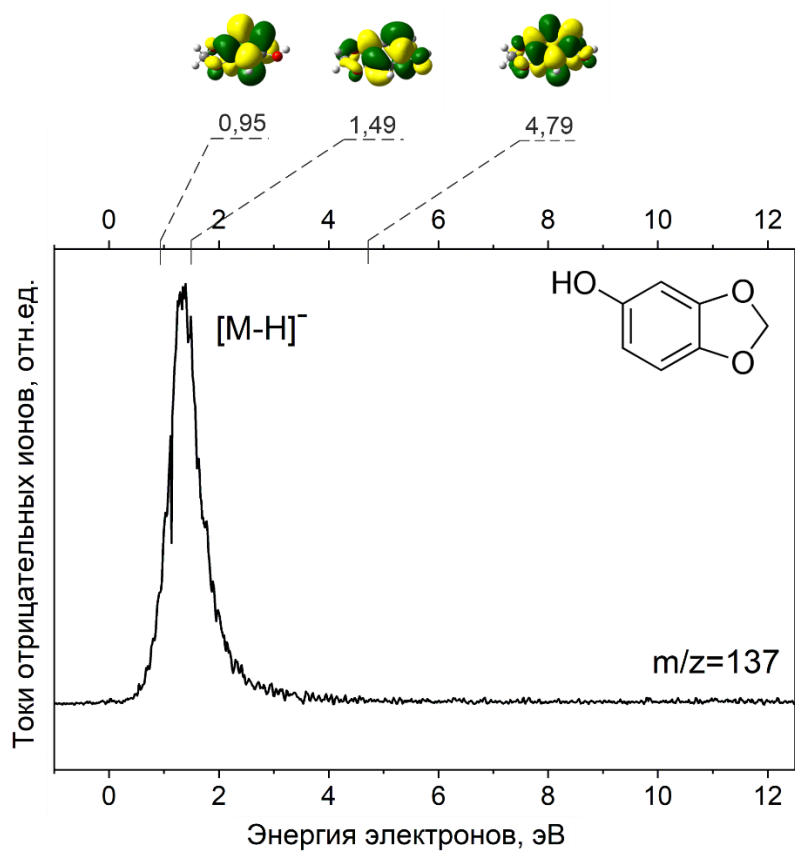


Рис. 7: Спектр ДЗЭ молекулами сезамола с обозначением расположения вакантных МО π^* -типа

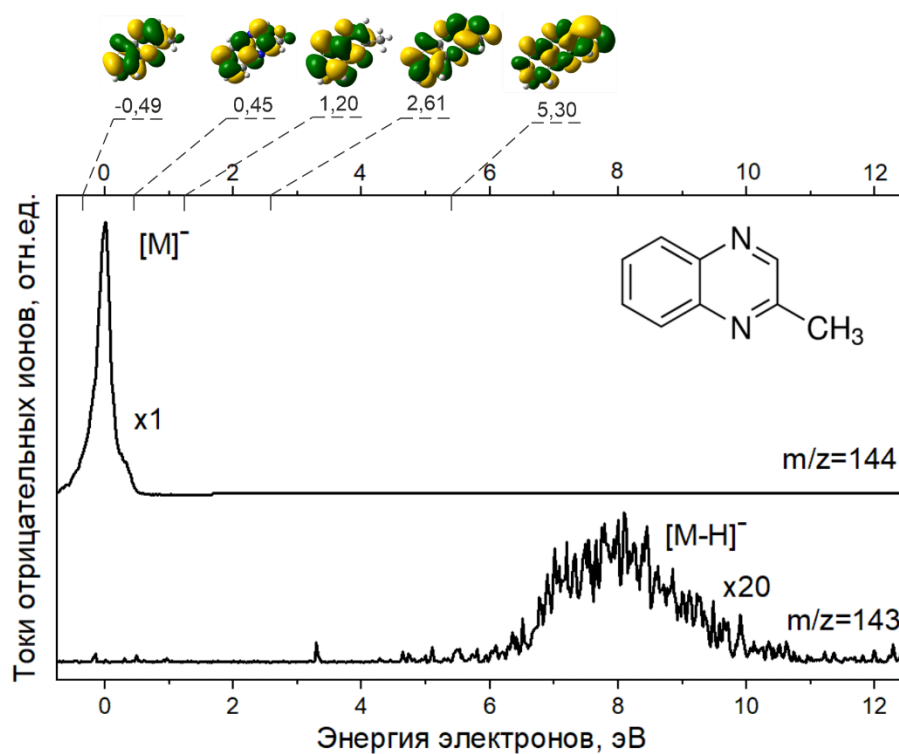


Рис. 8: Спектр ДЗЭ молекулами 2-метилхиноксалина с обозначением расположения вакантных МО π^* -типа

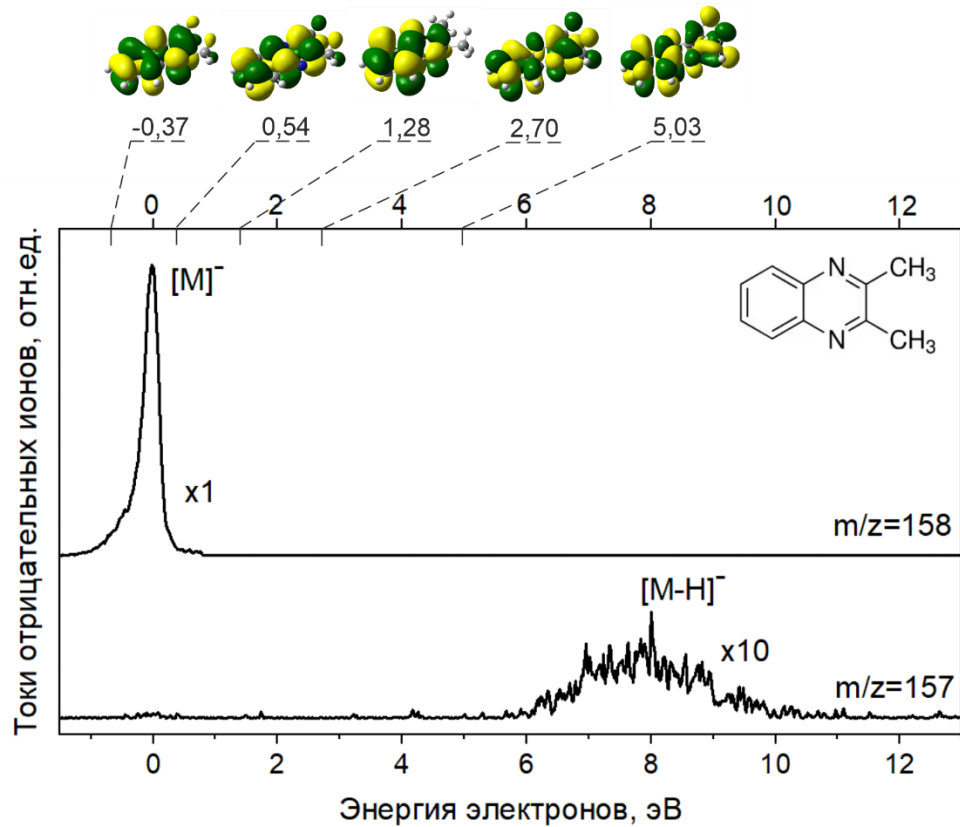


Рис. 9: Спектр ДЗЭ молекулами 2,3- диметилхиноксалина с обозначением расположения вакантных МО π^* -типа

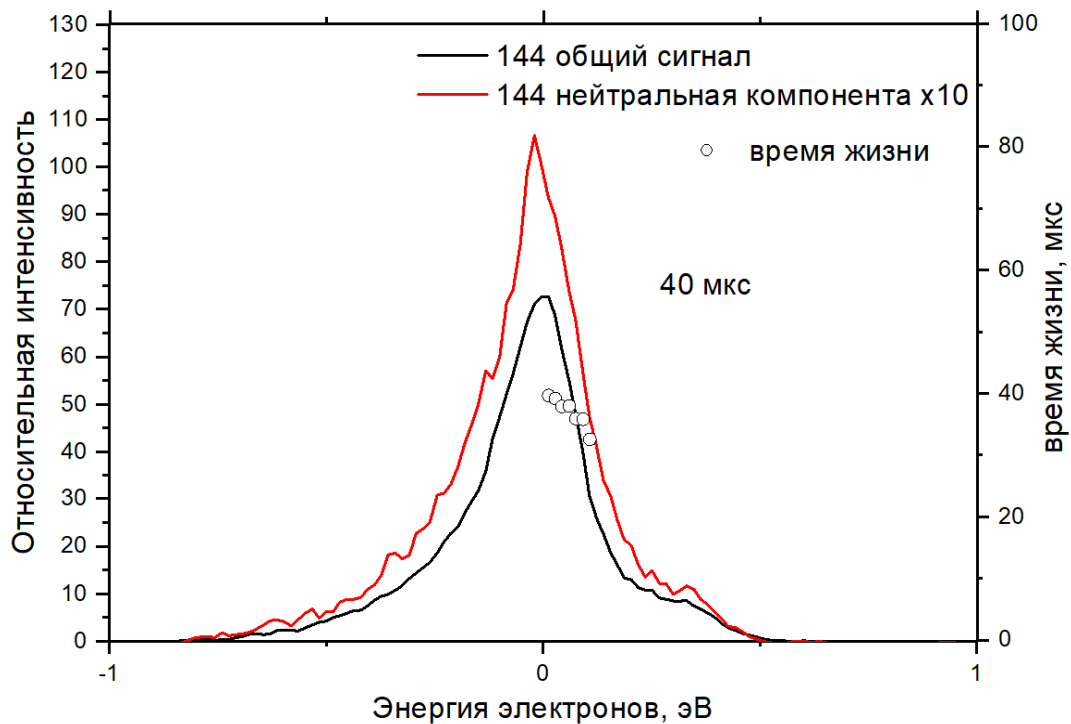


Рис. 10: Оценка времени жизни ОМИ 2-метилхиноксалина

В ходе же исследований ДЗЭ данными молекулами было показано, что они не образуют циан-радикалов и в целом, достаточно плохо подвергаются

диссоциации при взаимодействии с электронами с энергией до 12 эВ (см. рис. 8 и 9). Фрагментарные анионы $[M - H]^-$ образовывались при высоких энергиях ~ 8 эВ, при рассчитанных порогах появления оцениваемых в 2 эВ (см. прил. таб. 4 и 5). В спектрах ДЗЭ для 2-МХ и ДМХ наблюдались долгоживущие ОМИ, время жизни которых составило $\tau_a = 40$ мкс для 2-МХ и $\tau_a = 23$ мкс для ДМХ (см. рис. 11). КХР методом САМ-ВЗЛР/6-311G+(d, p), показали, что величина E_{A_a} для молекул 2-МХ и ДМХ составляет 0.7 и 0.6 эВ, соответственно. В таблице 1 представлены значения экспериментального E_{A_a} при различных значениях τ_0 .

Таблица 1. Сравнение E_{A_a} вычисленного методом ТФП и полученного на эксперименте при различных значениях τ_0

E_{A_a} эксп, эВ			E_{A_a} ТФП, эВ
$\tau_0=100$ фс	$\tau_0=500$ фс	$\tau_0=1000$ фс	
2,3-диметилхиноксалин (T=90 °C)			
0.89	0.79	0.75	0.57
2-метилхиноксалин (T=60 °C)			
0.94	0.82	0.77	0.70

Согласно результатам КХР методом ТФП ВЗЛР/6-31G(d), НВМО π_1^* в обеих молекулах находятся в связанной области энергий и отвечают за образование стабильных состояний долгоживущих ОМИ. Орбитали $\pi_2^* - \pi_5^*$ практически не дают вклада в спектры ДЗЭ, вероятно, из-за малого времени жизни соответствующих РФ. Пики на КЭВ наблюдаемые около 6-10 эВ, скорее всего связаны электронно-возбужденными резонансами и захватом e^- на ВМО σ^* -типа. Экспериментально распределение данных ВМО можно определить с помощью метода СПТ.

Подробно методика эксперимента и экспериментальная установка описаны в §2.4.2. В ходе исследований методом СПТ, было показано, что 2-МХ и ДМХ на ZnO образуют пленки с неупорядоченной поверхностью, в связи с чем картины дифракционных рефлексов медленных электронов (до 20 эВ) на них не наблюдались. На кривых СПТ был зафиксирован только сигнал поверхности самой подложки ZnO. Поэтому, пики при 6-10 эВ, наблюдаемые в эксперименте СДЗЭ для 2-МХ и 2,3-ДМХ не удалось описать в рамках

формализма плотности незаполненных электронных состояний от энергии метода СПТ. Совместно с коллегами из СПбГУ, на основе их многолетнего опыта изучения органических тонких пленок, были сформулированы принципы для подбора объектов класса биологически активных соединений для дальнейших исследования методом СПТ.

Как показывает практика, для образования органическими молекулами пленок с островковой структурой с толщиной до 10 нм на поверхности того или иного материала, данные молекулы должны представлять из себя либо полимерные цепочки, либо иметь в своей составе три и более бензольных колец. Молекулы меньшего размера тоже могут образовывать такого рода кластеры, но для этого у них в составе либо должны присутствовать тяжелые атомы заместителей (F, S, Cl, Br и т.д), либо же сложные органические группы [226].

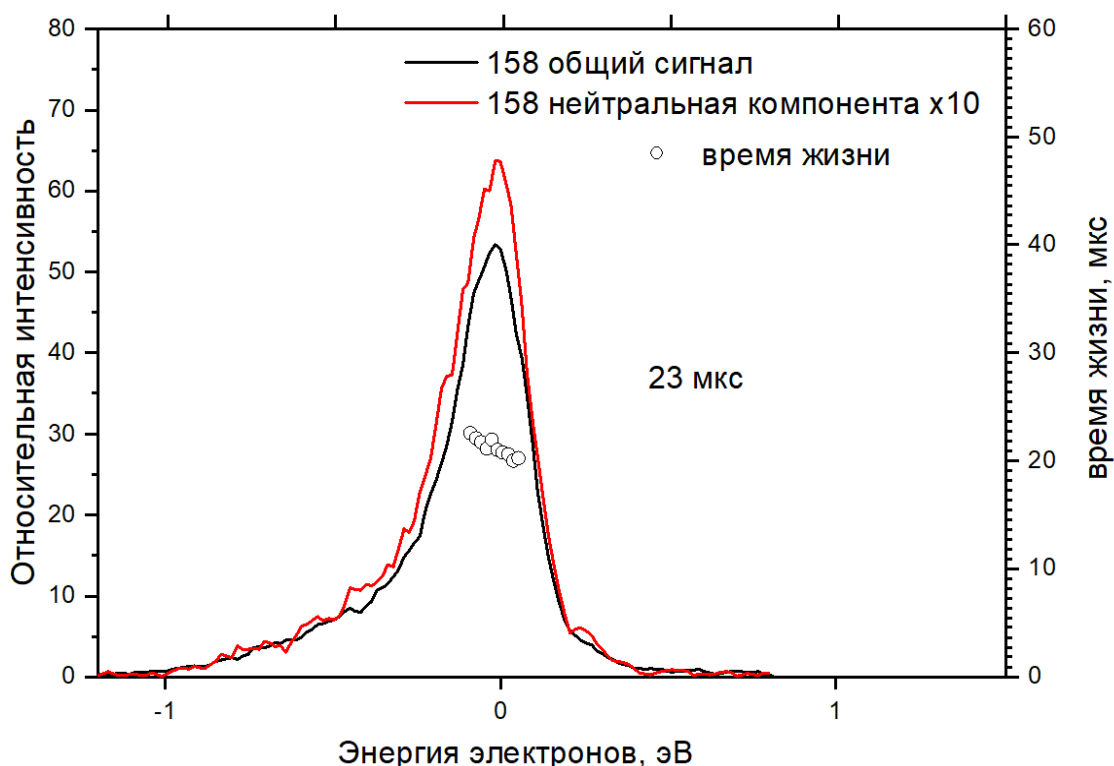


Рис. 11: Оценка времени жизни ОМИ 2,3-диметилхиноксалина

Данный факт говорит о целесообразности рассуждений наших коллег, в работах, где рассматривались процессы адсорбции в камере ионизации источника ионов в эксперименте ДЗЭ, при рассмотрении молекул SF₆, тетрацианохинодиметана и т.д. [227-229]. Однако, с другой стороны, в данном

случае, вероятность адсорбции в камере ионизации на поверхности слоя углерода толщиной в 20 мкм, нанометровых кластеров, рассматриваемых далее в работе молекул, будет небольшой.

На базе полученных данных, можно сформулировать вывод о том, что в молекулах 2МХ и ДМХ при ДЗЭ наблюдаются долгоживущие ОМИ и в них не образуют циан-радикалы. Энергия разрыва О-Н связи в данных молекулах достаточно большая и составляет в газовой фазе 6-8 эВ. Это может объяснить умеренную биологическую активность данных веществ, и то, что они разрешены к использованию в качестве консервирующих добавок [178, 179]. В сезамоле же напротив, наблюдался процесс разрыва О-Н связи, при достаточно низкой энергии, который можно связать с высокой антиоксидантной активностью данного вещества [182, 224].

3.3. Внутренние вращения при ДЗЭ в отрицательных ионах триклозана

Как показали КХР (рис.12) пики, наблюдаемые на КЭВ триклозана в диапазоне энергий 0-1.5 эВ, связаны с захватами электронов по механизму РФ на ВМО π_1^* - π_4^* . Механизмом РФ, также можно объяснить максимум КЭВ при $\epsilon \sim 4$ эВ. В данном случае, в захвате электронов будут задействованы π_5^* и π_6^* ВМО. Резонансы наблюдаемые при более высоких энергиях, являются электронно-возбужденными.

Долгоживущие ОМИ в спектрах ДЗЭ триклозана не наблюдались. КХР термодинамических порогов формирования фрагментов $[M-C_6H_3ClOH]^-$ и $[M-C_6H_3Cl]^-$ (см. прил. таб. 6) показали хорошую сходимость с экспериментальными данными. Фрагментарный ОИ Cl^- на КЭВ наблюдался при энергии, примерно, $\epsilon = 0.2$ эВ. КХР было показано, что атомы хлора Cl в триклозане могут оторваться примерно с одинаковой энергетикой в 0.09-0.12 эВ, что может соответствовать отрыву любого атома Cl^- из исходной структуры. Было показано также, что при в масс-спектре при $m/z = 138$ наблюдается, достаточно стабильный анион, образование которого, связано с разрывом связи С-О, и, сопровождается миграцией атома водорода из ОН-

группы. В качестве нейтрального фрагмента, в данном случае, образуется молекула метадихлорбензола с закрытой оболочкой.

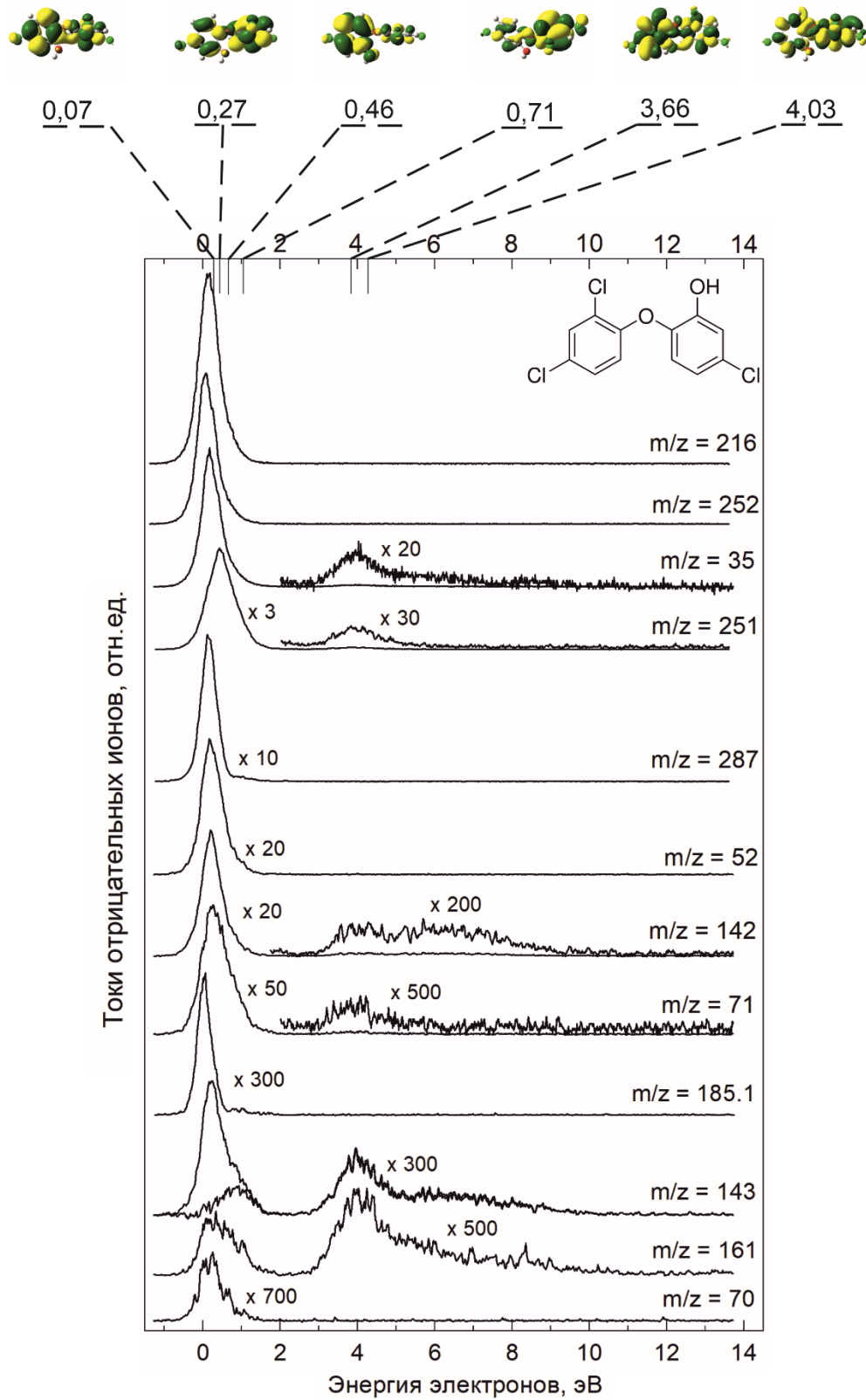


Рис. 12: Спектр ДЗЭ молекулами триклозана с обозначением расположения вакантных МО π^* -типа

Как показывают КХР (см. прил. таб. 6), рассчитанный термодинамический порог для наблюдения процесса отрыва атома водорода из гидроксильной группы составляет 0.4 эВ, что несколько выше, чем зафиксированный на эксперименте пик КЭВ $[M-H]^-$. Вероятно, это означает, что часть избыточной колебательной энергии, запасенной в исходной молекуле, используется для преодоления порога образования аниона с $m/z = 287$.

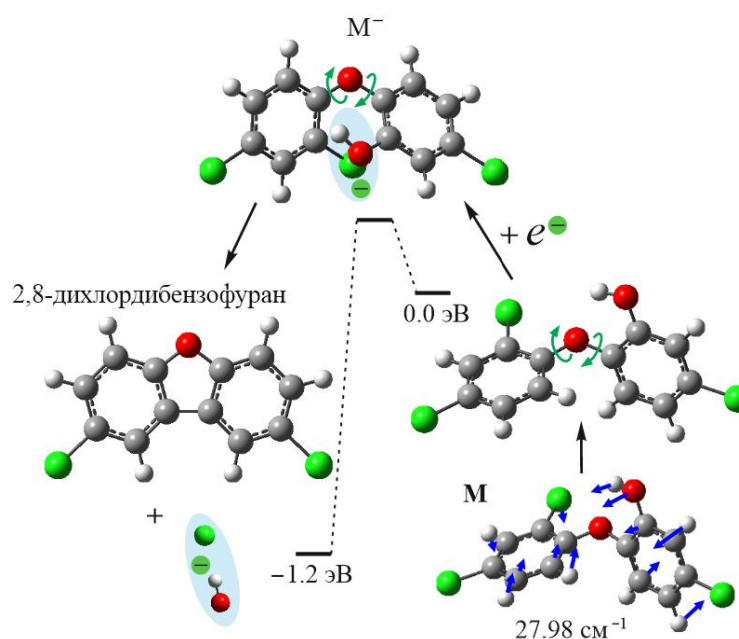


Рис. 13: Механизм образования ДХБ при ДЗЭ молекулами трикложана

При анализе спектров ДЗЭ трикложана, было обнаружено, что образование аниона C_1O^- происходит при энергии $\epsilon = 0.2$ эВ, что не сходится с КХР, для наиболее вероятного отрыва с положений атомов $C^1O^5H^{24}$ из оптимизированной структуры. Дальнейшие расчеты, показали, что такой процесс возможен только в том случае, если он происходит в несколько этапов. На первом этапе, за счет дополнительной энергии, пришедшей вместе с электроном ϵ , в короткоживущем (не наблюдаемом в эксперименте) ОМИ происходит совместное вращение колец вокруг связей $C^6-O^4-C^7$ (рис.13). За счет этого, уменьшается расстояние между атомом C^1 и группой O^5H^{24} . Это способствует механизму, при котором энергия необходимая для образования аниона C_1O^- уменьшается. Причем, в качестве нейтрального фрагмента, при данном распаде, образуется стабильная структура молекулы 2,8-

дихлордифензофурана (ДХБ) с закрытой оболочкой. В этой реакции число расщепленных связей молекулы-мишени равно числу связей, вновь образующихся в продуктах. Поэтому ее можно считать (за исключением изменения типа связи) изодесмическим процессом по определению Хехри [230]. Ранее, схожие процессы, связанные с внутренними вращениями и образованием фрагментарных ионов при ДЗЭ, наблюдались в анионах дианилиндоантрацена и декабромдифенилового эфира [115, 231-233].

Таким образом, ОМИ триклозана в оптимизированной геометрии, является очень нестабильной структурой, т.к. содержит в себе легко отрывающиеся при низких энергиях тяжелые атомы Cl и два вращающихся вокруг атома O⁴ кольца. Поэтому, M⁻ триклозана можно рассматривать как "вращательно активированный слабосвязанный анионный комплекс" с коротким временем жизни.

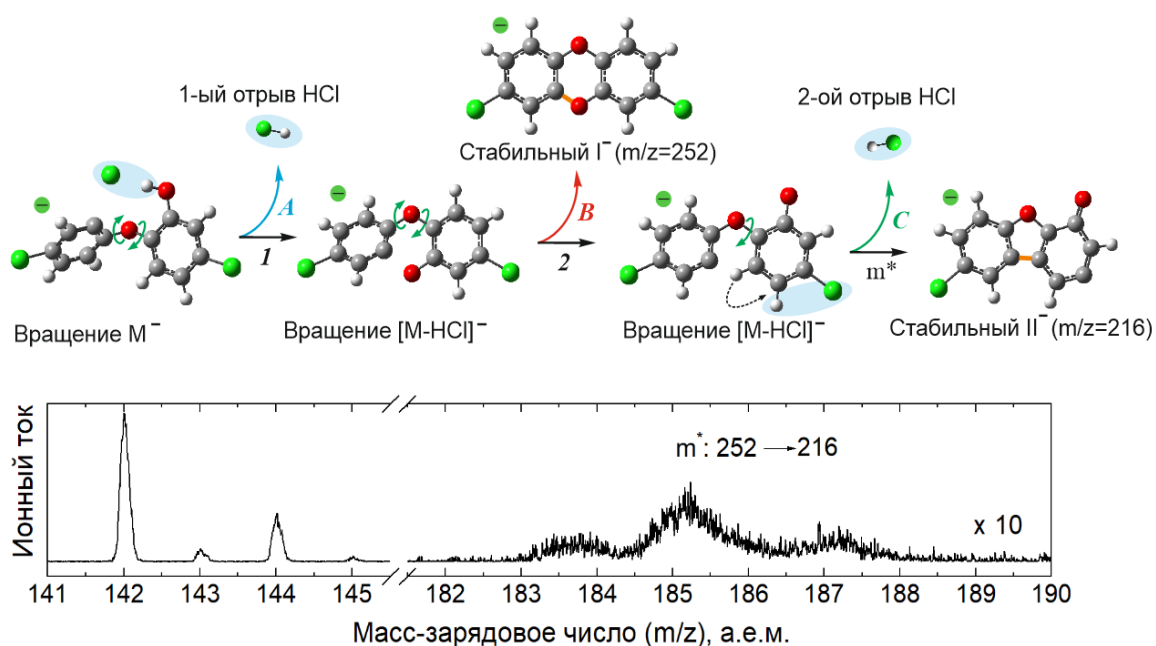


Рис. 14: Механизм образования стабильных ионов I и II при ДЗЭ молекулами триклозана

С процессами внутримолекулярного вращения можно связать также и распады ведущие к образованию наиболее интенсивных в спектре ДЗЭ фрагментов $m/z = 216$ и $m/z = 252$. Как показали КХР, образуются они в несколько этапов и ассоциируются с последовательными отрывами от

короткоживущего ОМИ молекул соляной кислоты с закрытой оболочкой и вращениями, что можно увидеть с помощью метастабильного состояния, наблюдаемого в спектре ОИ при $m/z = 185.1$ (см. рис. 14).

Вкратце, ОМИ претерпевает вращение, которое сопровождается выбросом из него молекулы HCl и затем, продолжая уже начатое вращение, полученная структура замыкается в стабильный фрагментарный анион I (см. рис. 14) с $m/z = 252$. В случае, если в процессе далее продолжающегося вращения связь C^{11} и O^5 (см. прил. табл. 6) не успевает замкнуться, происходит еще один отрыв молекулы HCl . После этого анион уже стабилизируется в структуру II с $m/z = 216$. Все эти процессы происходят в течении нескольких пкс, что позволяет их зафиксировать с помощью масс-спектрометрической техники.

На основе полученных результатов и литературных данных [115, 231-234], можно сделать вывод о том, что СДЗЭ можно рассматривать как инструмент для исследования внутренних вращений в отрицательных ионах, образованных путем резонансного захвата электронов, посредством мониторинга продуктов диссоциации, при образовании которых предполагается возникновение вращательных движений. Также, несмотря на данные о том, что наибольшую токсичность проявляют нейтральные молекулы триклозана [235], было показано, что при ДЗЭ тепловых и нетепловых энергий, образуется большое количество опасных и потенциально опасных продуктов данной реакции.

3.4. Комплексное изучение электронной структуры и диссоциативных распадов молекул пентахлорфенола

Пентахлорфенол (ПХФ) уже выступал в качестве объекта для изучения методом СДЗЭ [87]. В ходе экспериментов исследовалась энергетика процесса разрыва водородной связи гидроксильной группы для данной молекулы. В представленной же диссертации, бóльший акцент будет сделан на изучении различных каналов распада ПХФ при ДЗЭ с образованием токсичных

фрагментов, а также исследовании данной молекулы с помощью метода циклической вольтамперметрии (ЦВА).

ОМИ в ПХФ не наблюдались, поэтому с помощью метода СДЗЭ оценить величину E_{A_a} не представлялось возможным. С целью определения E_{A_a} для молекул ПХФ, были приведены исследования методом ЦВА его растворов в толуоле. Методика эксперимента и экспериментальная установка описаны в §2.4.1. Полученная кривая ЦВА представлена на рис.15.

На графике виден только один пик, связанный с процессом необратимого восстановления, с началом катодного потенциала при -1.25 эВ относительно ферроцена (рис.15). Пики, представленные правее от него, связаны с сигналом ферроцена и служат для зануления потенциала. Величину $E_{ВЗМО}^{ЭХ}$, а следовательно, и ширину запрещенной зоны ΔE_g , в связи с отсутствием пика для процесса окисления, по полученному графику найти не удалось. Скорее всего, его отсутствие связано с электрон-обменными процессами между атомами хлора в данной молекуле.

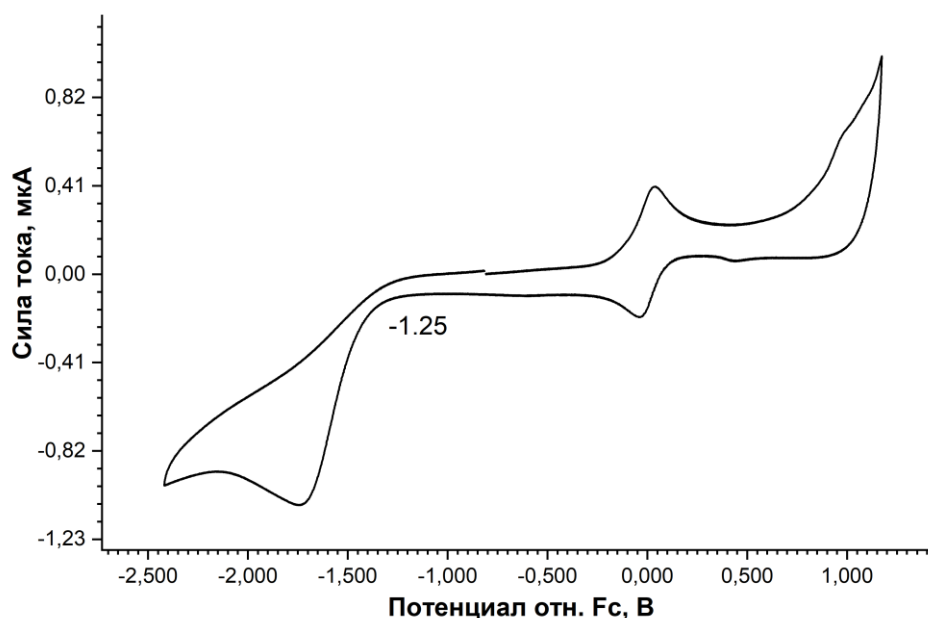


Рис. 16: Кривая ЦВА для раствора молекул ПХФ в толуоле

На рис.16 представлен спектр ДЗЭ молекулами ПХФ с обозначением на нем расположения вакантных МО π^* -типа. Как видно из графика, наиболее интенсивным каналом диссоциативного распада при РЗЭ у ПХФ, является процесс отрыва при тепловой энергии (кТ) ионов Cl^- . Как показывают КХР

(см. прил. таб. 7) наиболее энергетически выгодным процессом является отрыв хлора из положения Cl^1 с последующей миграцией на его место атома Н гидроксильной группы. Данный дихлорированный радикал, может присоединять к себе атомы водорода с энергетической выгодой 3.58 эВ.

Также при тепловых энергиях захваченного электрона, в ОМИ происходит процесс отрыва нейтральных атомов водорода и хлора, расположенных по соседству (см. прил. таб. 7). Данные атомы соединившись, образуют молекулу соляной кислоты HCl с замкнутой оболочкой. При энергии около $\varepsilon = 1.1$ эВ, аналогично происходит и процесс образования молекулы хлорформалина. Данное вещество является токсичным и широко используется для дезинфекции [236]. Также на КЭВ наблюдается второй интенсивный пик при энергии 3 эВ.

На кривых фрагмента $[M-Cl_2]^-$ расположен пик при энергии 0.4 эВ, который не описывается с помощью КХР, т.к. по расчетам данный распад с образованием нейтрального атома Cl_2 , связан с бóльшим термодинамическим порогом появления данных продуктов. С энергетической точки зрения, наиболее вероятен сценарий, при котором, в анионе после отрыва Cl_2 из положений Cl^2 и Cl^4 (см. прил. таб. 7) произойдет миграция атома Н из гидроксильной группы на атом углерода в положении C^9 . КХР методом $SAM-B3LYP/6-311G+(d, p)$, как основным используемым в данной работе, оценили порог для данного процесса в 1.18 эВ. Расчеты в более упрощенном базисе $B3LYP/6-31+G(d)$ дали более низкий результат в 0.77 эВ.

На КЭВ фрагмента $[M-H]^-$ ПХФ, наблюдаются широкий пик с максимумом при энергии 0.1 эВ, и менее интенсивный пик при энергии 4.7 эВ. КХР методом $SAM-B3LYP/6-311G+(d, p)$ снова завысили энергетику данного процесса, показав результат в 0.24 эВ. Согласно КХР методом $B3LYP/6-31+G(d)$, образование данного фрагментарного ОИ разрешено уже при $\varepsilon=0.02$ эВ (см. прил. таб. 7).

Как показали КХР методом $B3LYP/6-31G(d)$ у ПХФ имеются три ВМО π^* -типа. Нижняя из них находится в области связанных состояний при энергии

в 0.25 эВ. Каналы распада связанные с образованием фрагментов Cl^- , $[\text{M-H}]^-$, $[\text{M-HCl}]^-$ и $[\text{M-Cl}_2]^-$ скорее всего связаны с захватом e^- , по механизму РФ, на вторую ВМО π_2^* , расположенную при энергии $\epsilon=0.08$ эВ.

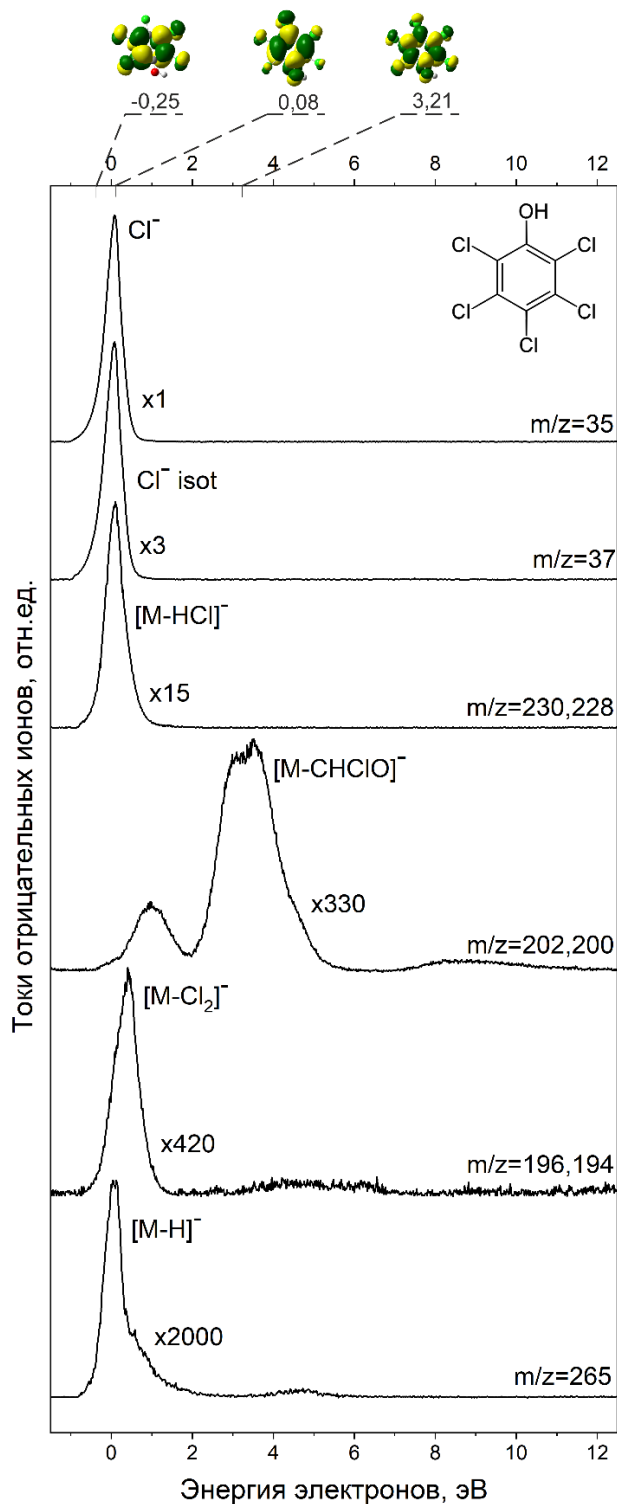


Рис. 15: Спектр ДЗЭ молекулами ПХФ с обозначением расположения вакантных МО π^* -типа

Согласно данным ОС (см. §2.4.5), величина ΔE_g в экспериментальном образце составила 3.75 эВ (рис.17).

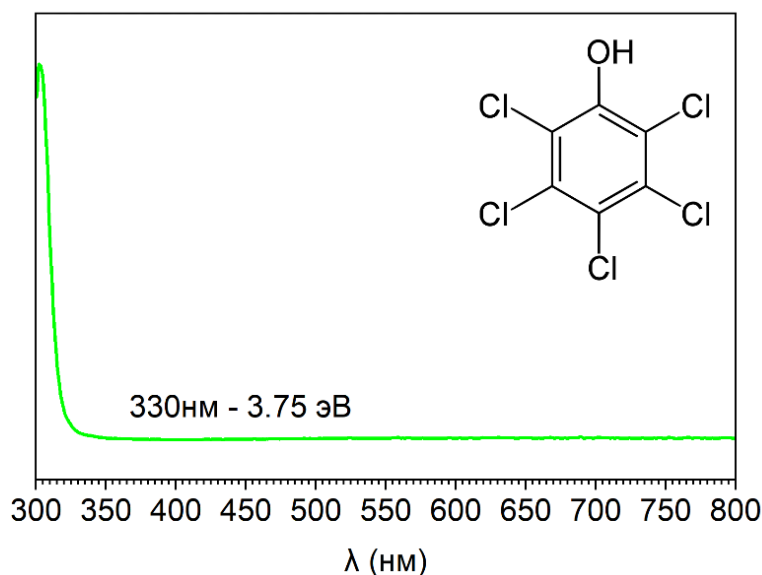


Рис. 17: Спектр оптического поглощения раствора ПХФ в толуоле

Анализ кривой ЦВА, показывает, что величина $E_{\text{НВМО}}^{\text{ЭХ}}$ для ПХФ составила 3.55 эВ. В предположении, что между первым восстановительным потенциалом и значением E_{A_a} существует линейная корреляция [208], величина E_{A_a} составила 1.25 ± 0.10 эВ. С учетом того, что КХР обычно завышают оценки E_{A_a} (см. §2.3), данный результат хорошо коррелируется со значением полученным методом ТФП САМ-ВЗЛУР/6-311G+(d, p), составившим 1.39 эВ.

Таким образом, ПХФ при ДЗЭ образует множество токсичных фрагментов, имеющих нейтральный заряд— Cl_2 (боевой отравляющий газ), HCl (вызывает ожоги внутренних органов), CHClO (хлорформалин, используется дезинфекции). Также дихлорированный радикал ПХФ может присоединять к себе атомы Н из клеточной среды, тем самым снижая их концентрацию и способность нейтрализовывать АФК. КХР было показано, что сродство активного радикала ПХФ к нейтральному атому Н составляет 3.58 эВ, что может говорить о том, что в данном случае маловероятен процесс, связанный с отрывом окружающих радикал атомов Н от липидов биологических мембран [237-239]. Согласно Грегори, сродство к Н для

проявления данных процессов у радикалов должно составлять в среднем ~ 3.99 эВ [43].

3.5. Схожесть путей диссоциативного распада молекул ванилина и его изомеров

Самым интенсивным сигналом (рис.18) на КЭВ ванилина, является распад связанный с образованием фрагмента $[M-H]^-$ при 1.1 эВ. Сигнал наблюдаемый при $m/z=136$ может соответствовать как отрыву атома О, так и отрыву молекулы метана с закрытой оболочкой, т.е. метильной группы с присоединением атома Н из О-Н. Второй процесс, согласно КХР, является более выгодным (см. прил. таб. 8). Простой отрыв метильной группы происходит при $\epsilon = 0.9$ эВ, $\epsilon = 4.8$ эВ и $\epsilon = 8.5$ эВ. Фрагмент $[M-SOH]^-$ образуется в двух резонансах при 4.8 эВ и 6 эВ. Процесс отрыва $OSCH_3$ -группы, также может сопровождаться захватом атома Н гидроксильной группы, при $\epsilon = 7.8$ эВ, что мы можем наблюдать при $m/z=120$. КХР ВМО показывают, что наибольший вклад в спектры ДЗЭ вносит $VO \pi_4^*$, которая соответствует пикам КЭВ фрагментарных ОИ $[M-CH_3]^-$, $[M-CH_4]^-$ и $[M-SOH]^-$ при $\epsilon = 4.8$ эВ.

В спектрах ДЗЭ изованилина (рис.19) образование фрагмента $[M-CH_3]^-$ наблюдается в двух резонансах при $\epsilon = 0.2$ эВ и $\epsilon = 1.0$ эВ. Сигнал при $m/z=136$, также как и ванилине можно ассоциировать как с образованием фрагмента $[M-O]^-$ при энергии 8.1 эВ, так и с отрывом метильной группы с захватом атома Н из О-Н при захвате электронов в резонансе с более низкими энергиями. Отрыв нейтрального атома Н и образование фрагмента $[M-H]^-$ происходит при $\epsilon = 1.4$ эВ. КХР, этот процесс происходит при разрыве связи О-Н. Отрыв SOH группы происходит в двух резонансах 4.45 и 6 эВ. Отрыв CO_2 происходит при $\epsilon = 0.4$ эВ. Процесс отрыва OS_2H_3 -группы с раскрытием ароматического кольца, сопровождается захватом атома Н с гидроксильной группы при энергии 8 эВ. Сложный распад, связанный с образованием фрагментарного аниона $[M-O-SOH-CH_3]^-$ происходит при $\epsilon = 8.85$ эВ. КХР ВМО показывают, что на КЭВ оказывают влияние π_2^* и π_4^* орбитали.

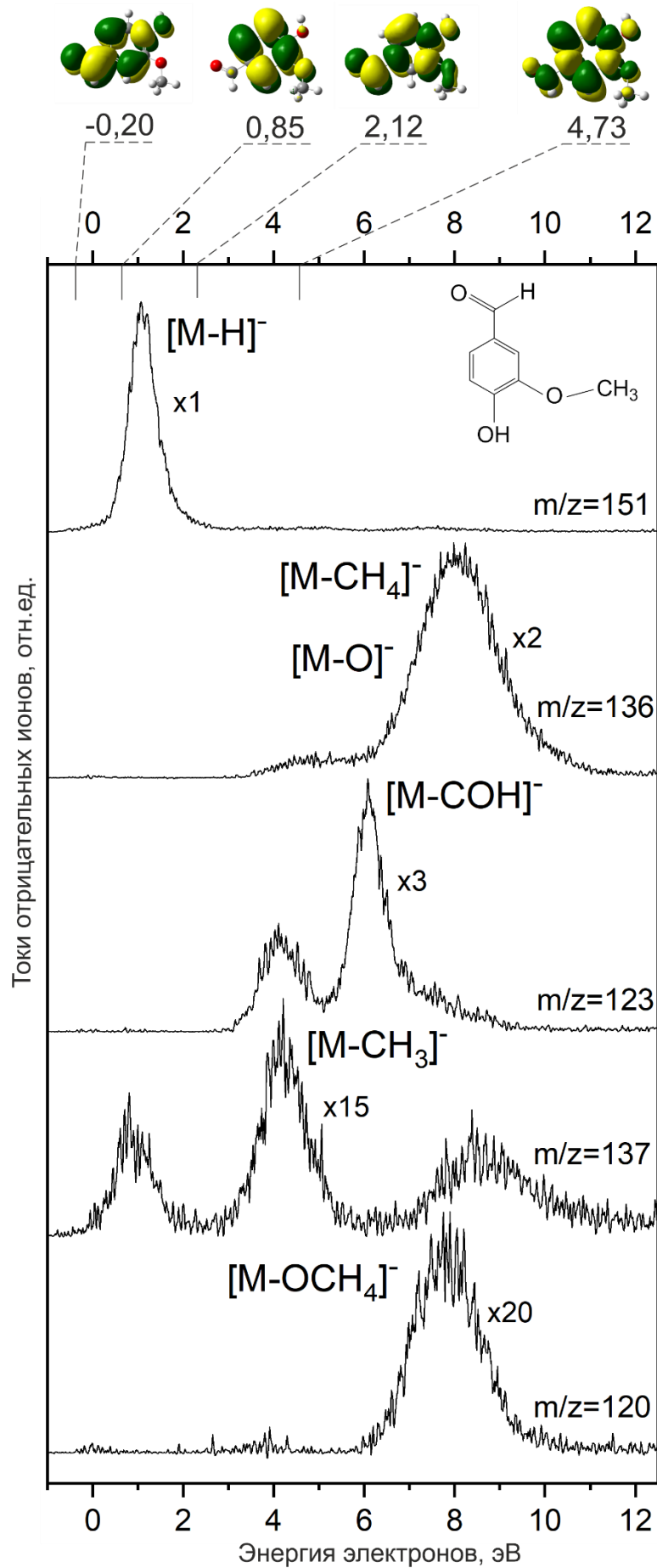


Рис. 18: Спектр ДЗЭ молекулами ванилина с обозначением расположения вакантных МО π^* -типа

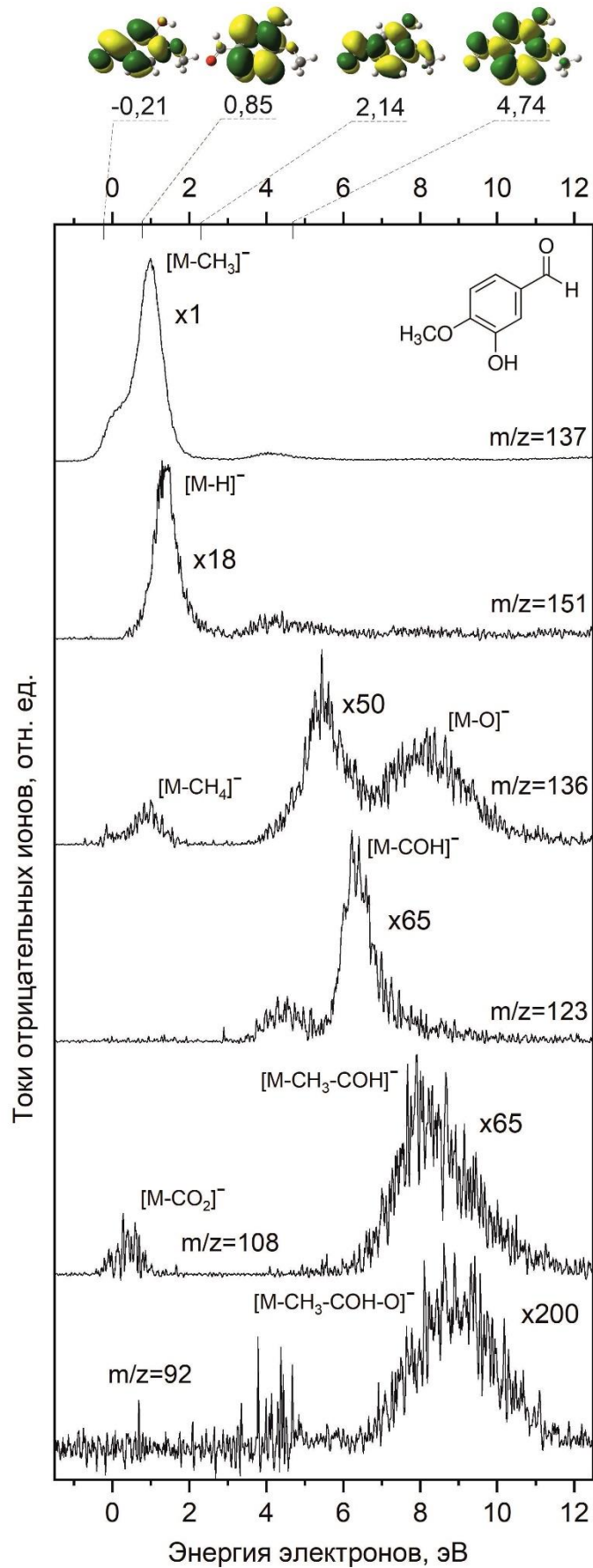


Рис. 19: Спектр ДЗЭ молекулами изованилина с обозначением расположения вакантных МО π^* -типа

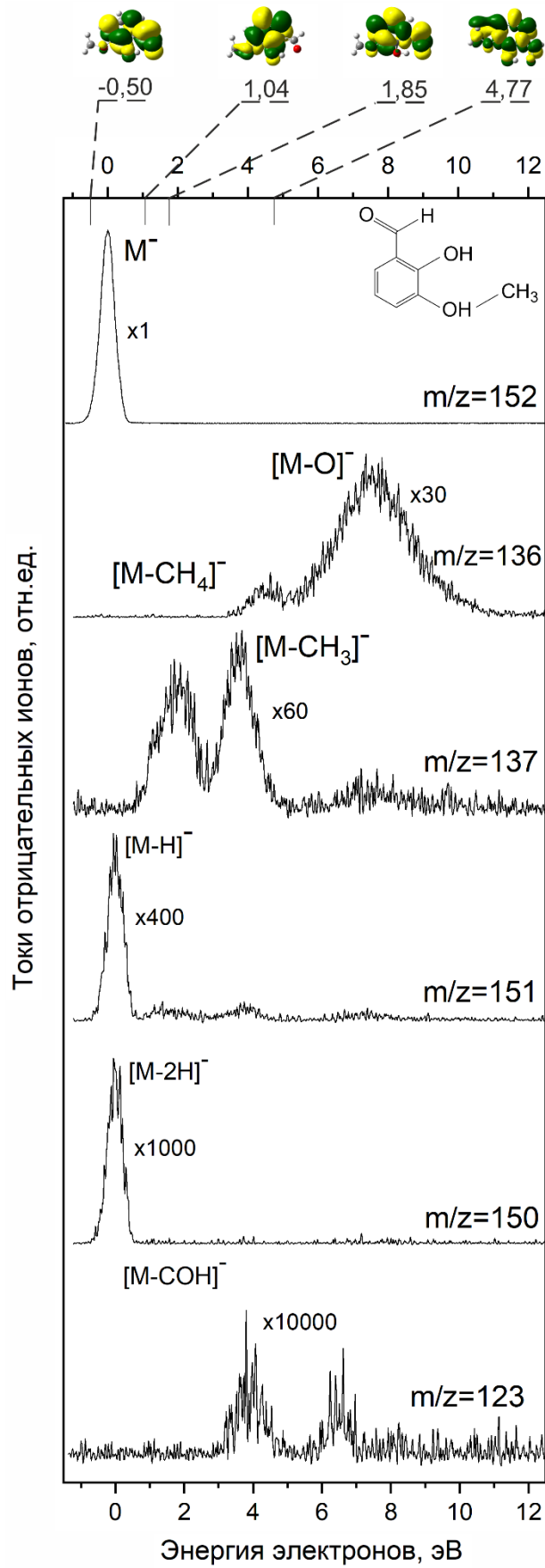


Рис. 20: Спектр ДЗЭ молекулами орто-ванилина с обозначением расположения вакантных МО π^* -типа

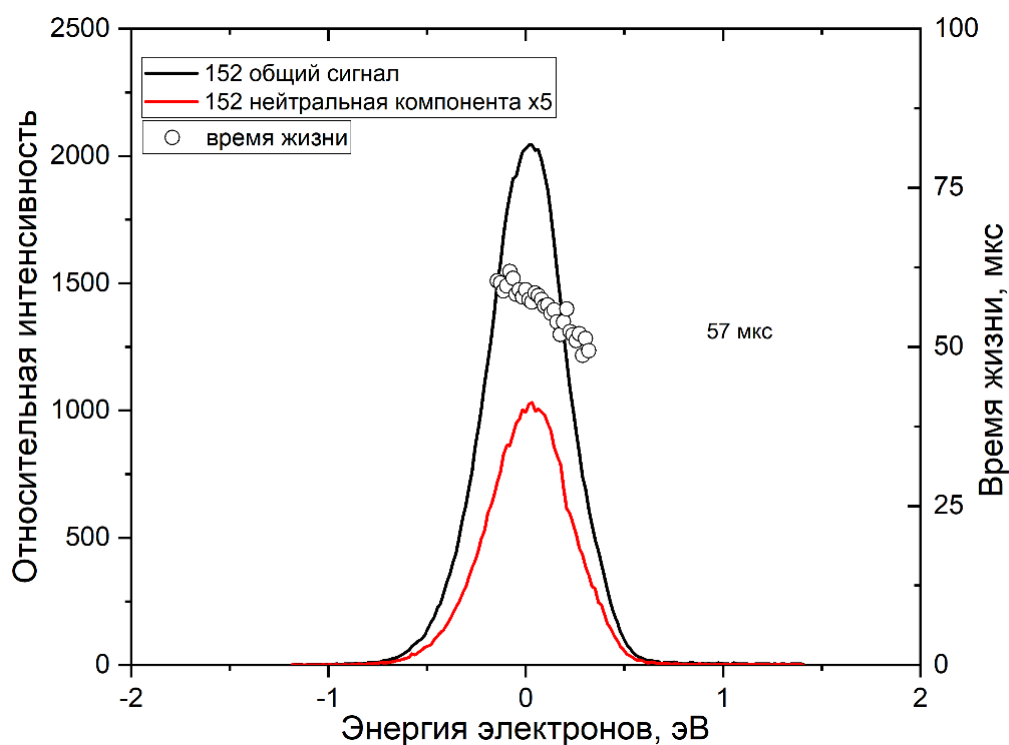


Рис. 21: оценка времени жизни ОМИ орто-ванилина

Таблица 2. Сравнение величин E_{A_a} , вычисленных методом ТФП и полученных экспериментально при различных значениях τ_0

E_{A_a} эксп, эВ			E_{A_a} ТФП, эВ
$\tau_0=100$ фс	$\tau_0=500$ фс	$\tau_0=1000$ фс	
орто-ванилин			
0.97	0.85	0.80	0.69

Таким образом, в ванилине и его изомерах наблюдаются схожие распады при ДЗЭ, которые происходят при примерно одинаковой энергии захваченных электронов. В орто-ванилине в связи с пространственно близким расположением СОН , ОН и ОСН_3 групп, на которых локализуется электрон, наблюдаются долгоживущие ОМИ.

3.6. Долгоживущие ОМИ в спектрах кумарина и ряда его производных

В спектре ДЗЭ дигидрокумарина ОМИ не наблюдались. Здесь самым интенсивным распадом является процесс образования фрагмента $[\text{M} - \text{СОН}]^-$ при энергиях около 1.6 эВ. Первый резонанс на КЭВ фрагмента $[\text{M} - \text{H}]^-$

наблюдается при $\epsilon=1.9$ эВ. Согласно КХР он соответствует отрыву атома водорода из положения Н¹⁴ (см. прил. таб.11). Также на КЭВ данного фрагмента наблюдаются два резонанса при 5.1 эВ и 8 эВ, которые могут описывать отрыв атомов Н из других положений.

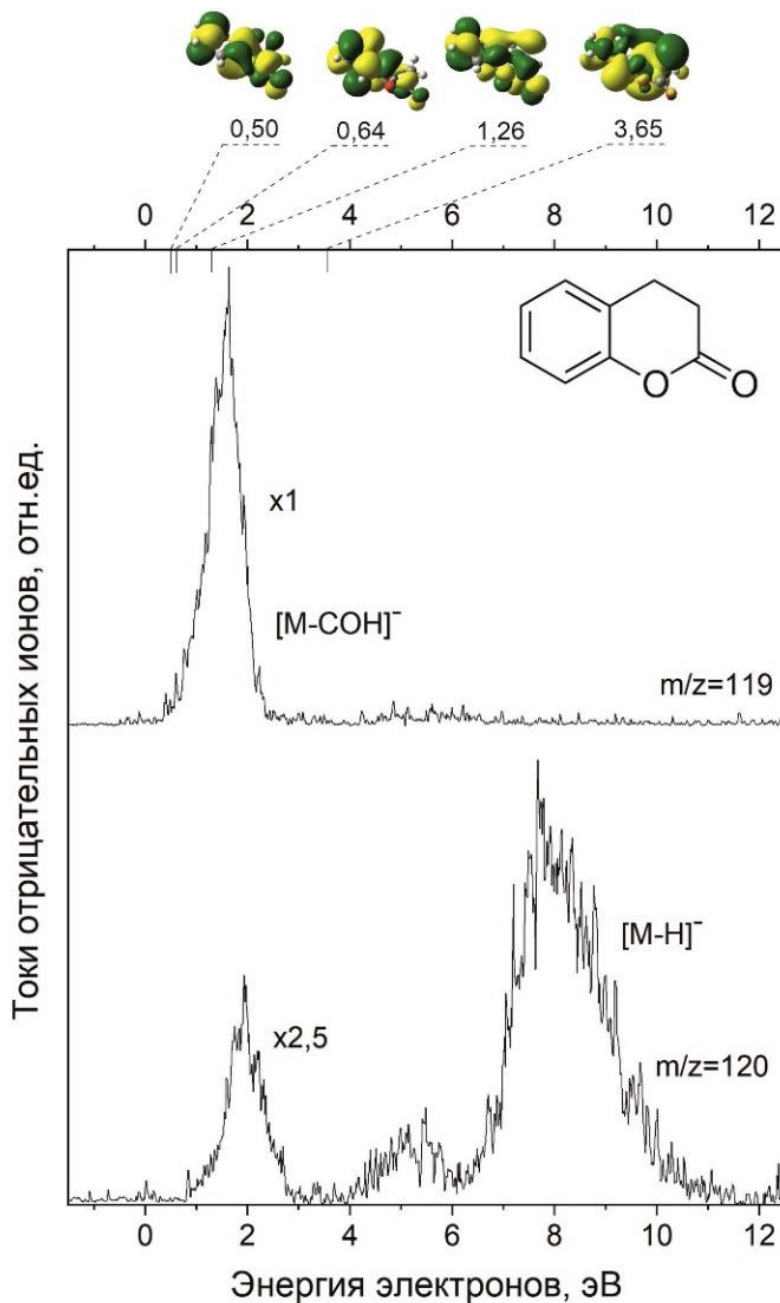


Рис. 22: Спектр ДЗЭ молекулами дигидрокумарина с обозначением расположения вакантных МО π^* -типа

В спектре ДЗЭ кумарина (рис.23) наблюдаются долгоживущие ОМИ, время жизни которых, было оценено в 30 мкс (рис.26). На КЭВ фрагмента $[M-H]^-$ при тепловой энергии наблюдается плечо от сигнала ОМИ (см. прил. рис. 2). Отрыв атомов Н происходит в двух пиках при $\epsilon=3.8$ эВ и $\epsilon=7.4$ эВ.

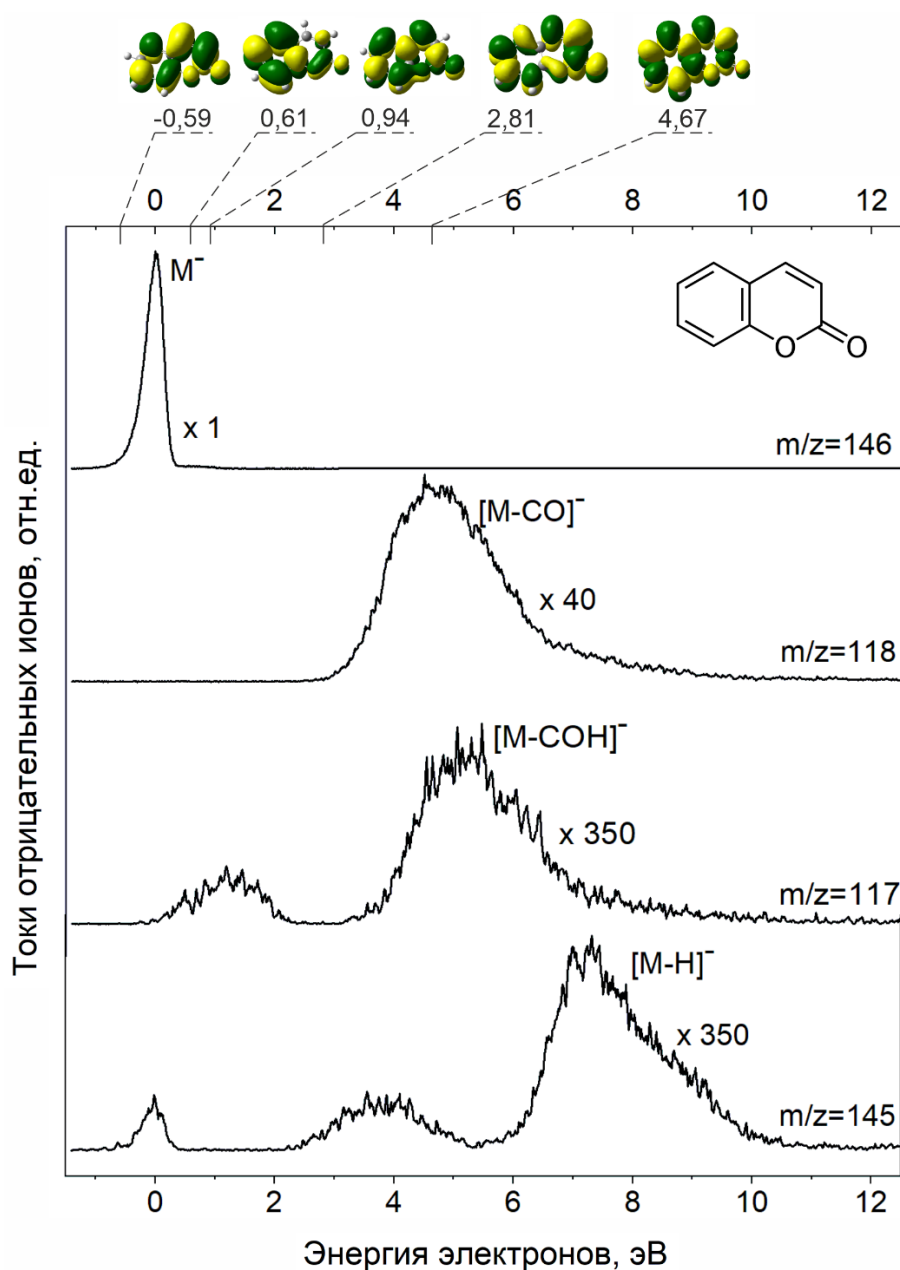


Рис. 23: Спектр ДЗЭ молекулами кумарина с обозначением расположения вакантных МО π^* -типа

Самым интенсивным диссоциативным распадом при взаимодействии с электронами низких энергий является отрыв CO из ароматического кольца, с последующим образованием фрагмента $[M-CO]^-$ в незамкнутой конформации (см. прил. таб. 12). Отрыв СОН-группы в кумарине сопровождается образованием стабильного аниона фенилэтинилового эфира.

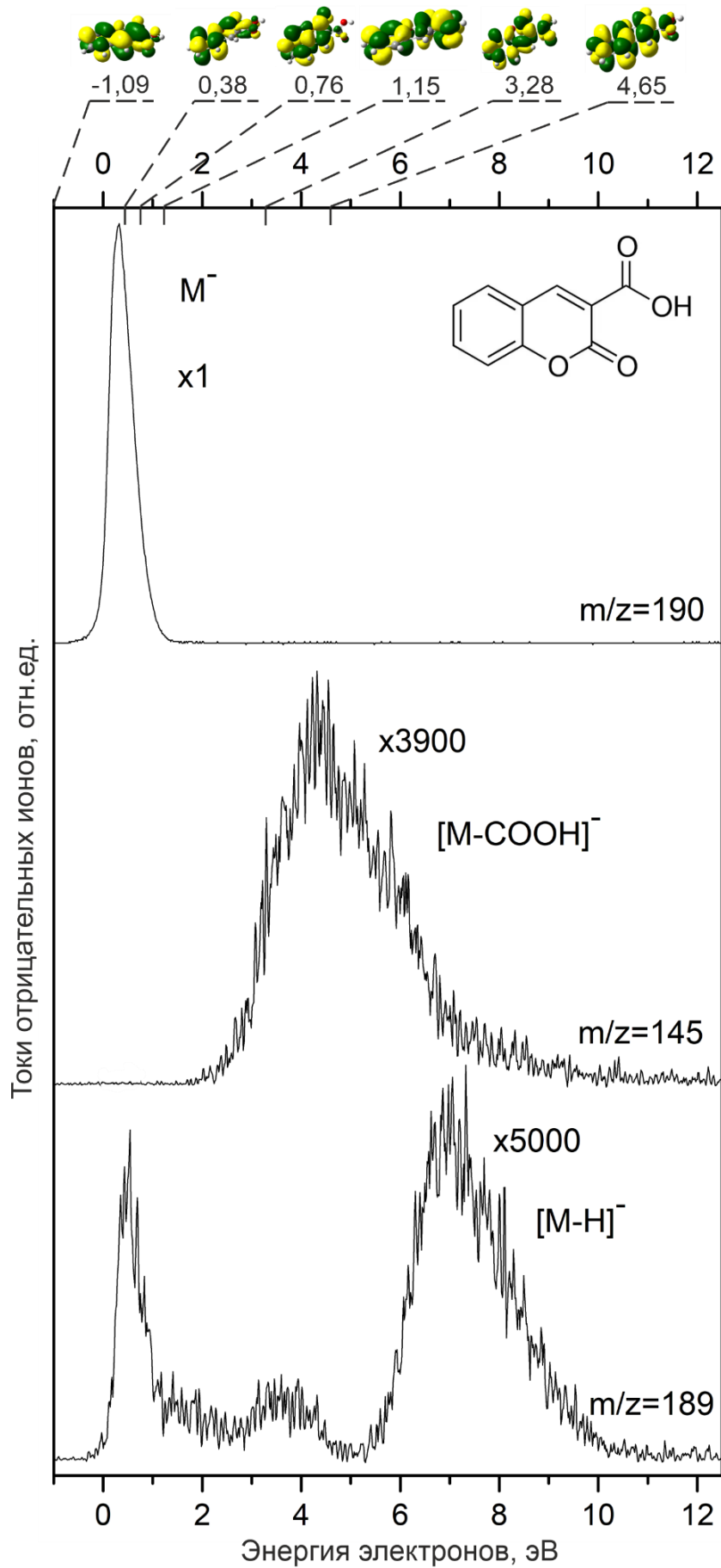


Рис. 24: Спектр ДЗЭ молекулами кумарин-3-карбоновой кислоты с обозначением расположения вакантных МО π^* -типа

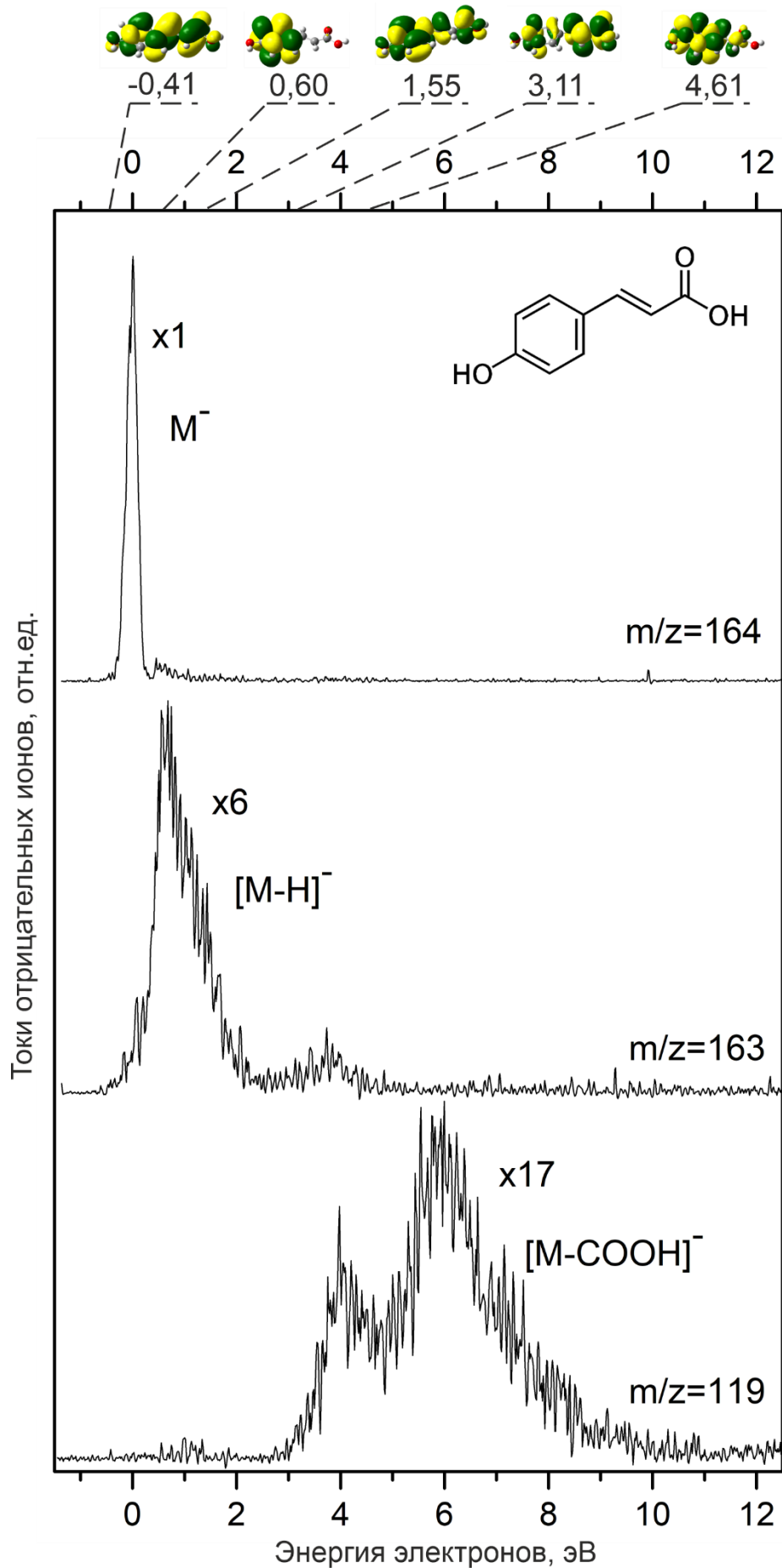


Рис. 25: Спектр ДЗЭ молекулами пара-кумаровой кислоты с обозначением расположения вакантных МО π^* -типа

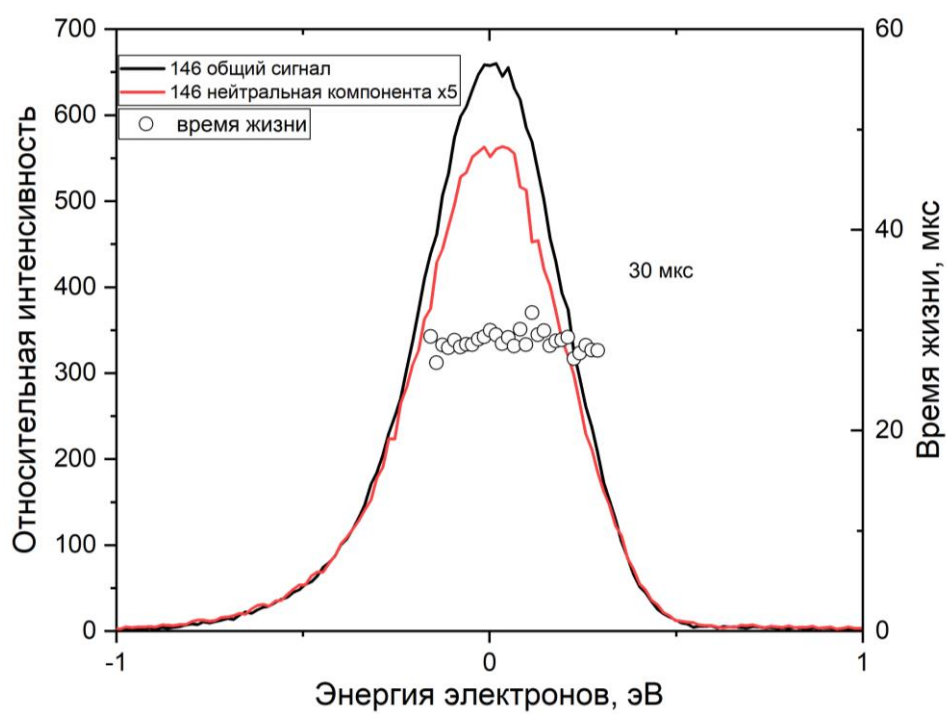


Рис. 26: Оценка времени жизни ОМИ кумарина

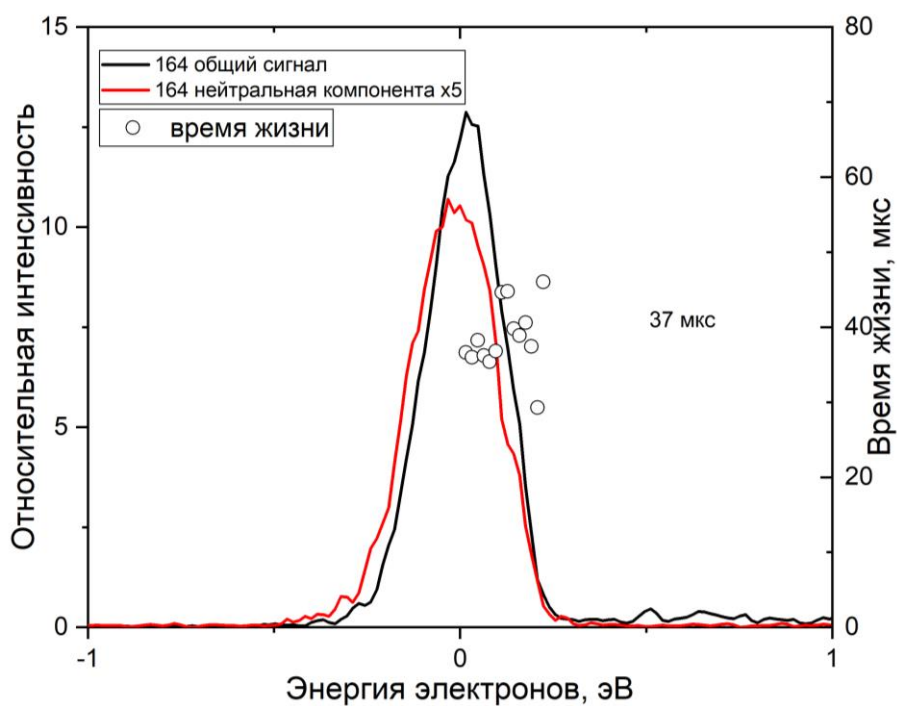


Рис. 27: Оценка времени жизни ОМИ пара-кумаровой кислоты

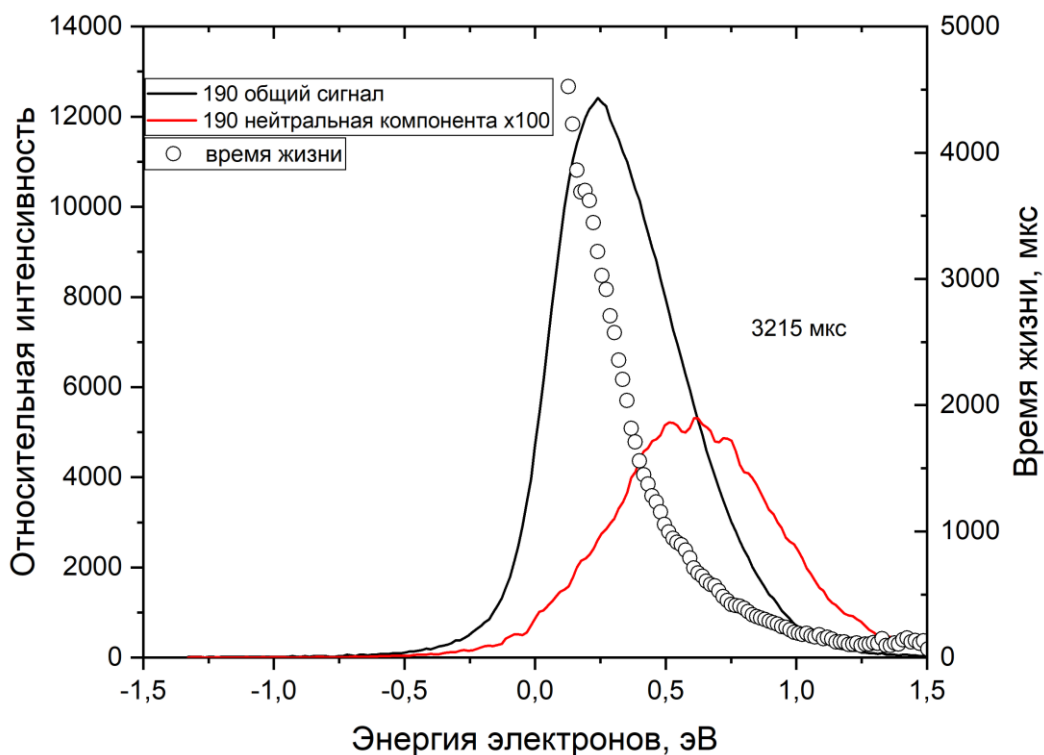


Рис. 28: Оценка времени жизни ОМИ кумарин-3-карбоновой кислоты

Таблица 3. Сравнение величин E_{A_a} , вычисленных методом ТФП и полученных экспериментально при различных значениях τ_0

E_{A_a} эксп, эВ			E_{A_a} ТФП, эВ
$\tau_0=100$ фс	$\tau_0=500$ фс	$\tau_0=1000$ фс	
кумарин			
1.08	0.93	0.87	0.81
пара-кумаровая кислота			
0.90	0.79	0.75	0.78
Кумарин-3-карбоновая кислота			
1.57	1.39	1.32	1.56

Анализ КЭВ фрагментарного ОИ $[M-H]^-$ и масс-спектров ОИ у кумарин-3-карбоновой кислоты (ККК) позволяет сделать вывод о том, что пик наблюдаемый здесь при энергии $\varepsilon=0.3$ эВ обусловлен нисходящим фронтом сигнала ОМИ (см. прил. рис. 3). Максимумы на КЭВ данного фрагмента также показывают, что электроны могут захватываться по механизму РФ на ВМО

молекул ККК при энергиях ~ 3.6 эВ и ~ 7 эВ и выше (см. рис. 24). На КЭВ фрагмента $[\text{M-COOH}]^-$ 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.

Анализ КЭВ фрагмента $[\text{M-H}]^-$ у пара-кумаровой кислоты (ПКК) выявляет два резонанса находящихся при энергиях $\varepsilon=0.6$ и $\varepsilon=3.7$ эВ (см. рис.25). НВМО в молекуле находится в связанной области энергий и отвечает образованию стабильных состояний ОМИ (см. рис.25). Резонанс при энергии ~ 0.6 эВ связан с захватом электрона на ВМО π_2^* , которая согласно расчетам и масштабированию находится при энергии 0.6 эВ. На КЭВ фрагмента $[\text{M-COOH}]^-$ можно увидеть два широких пика при энергиях ~ 4.6 эВ и 5.9 эВ. Сопоставив эти данные и результаты КХР 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.

Несмотря на то, измеренные величины τ_a для ОМИ ККК значительно превышают границы временного окна эксперимента (3.3 нс), расчет в приближении Аррениуса [130, 132] приводит к величинам E_{A_a} достаточно близким к оцененным КХР значениям. В кумарине и ПКК наблюдались, наоборот, долгоживущие ОМИ с временем жизни близким к минимально экспериментально определяемому (30 и 37 пкс, соответственно). Анализ экспериментальных данных и КХР величины E_{A_a} , показал, что подгоночный параметр τ_0 для молекул класса кумаринов в среднем составляет 500 фс.

3.7. Особенности механизма образования ОМИ в 4-7 дигидроксикумарине

Согласно КХР, молекулы 4,7-дигидроксикумарина (47ДГК) и 6,7-дигидроксикумарина (67ДГК) имеют по пять вакантных МО π^* -типа, причем первые четыре из них находятся в диапазоне энергий до 4 эВ (см. рис.29 и 30). Предсказанные положения РФ с захватом электронов на ВМО π_2^* хорошо согласуются с экспериментальными пиками, наблюдаемыми около 0.5 эВ и у

67ДГК и у 47ДГК. Орбитали π_3^* и π_4^* в обеих молекулах практически не дают вклада в спектры ДЗЭ.

В спектрах ДЗЭ 67ДГК и 47ДГК наблюдались фрагментарные ОИ $[M - 2H]^-$. Согласно кинетическим соображениям, образование молекулярного водорода H_2 скорее возможно при ДЗЭ молекулами 67ДГК, так как в них по соседству располагаются O^2N^{18} и O^3N^{19} -группы (см. прил. таб. 15). Но как показали результаты эксперимента СДЗЭ и КХР, такой же процесс возможен и в молекулах 47ДГК, у которых O^2N^{18} и O^3N^{19} -группы расположены друг от друга на некотором удалении. Ранее сходные механизмы образования H_2 при ДЗЭ наблюдались в молекулах полифенольных соединений [4, 99].

Пик при ~ 4 эВ в КЭВ анионов $[M - COH]^-$ в 67ДГК по результатам КХР, может быть обусловлен образованием фрагментарного ОИ с замкнутым 5-членным циклом после отрыва нейтрального СОН. Причем СОН может образовываться и путем отрыва от кольца ОН-группы с атомом C^7 или C^{10} . В связи с тем, что пик находится при ~ 5 эВ, так же возможен и процесс отрыва от кольца $C^{13}O^4$ с присоединением H^{17} . На КЭВ $[M - COOH]^-$ этой молекулы, единственный интенсивный пик находится в широкой зоне при ~ 4.8 эВ. Наблюдение его, по всей видимости, тоже связано со сходными процессами, т.к. КХР показали возможность замыкания кольца при энергии 4.88 эВ. В 47ДГК энергия образования для раскрытой конформации фрагмента $[M - CO]^-$ в КХР составила 0.62 эВ.

КЭВ для фрагментов $[M - H]^-$ 67ДГК и 47ДГК показывают, что в них наблюдаются сходные максимумы при энергиях $\epsilon=0.6$ эВ и $\epsilon=4$ эВ. Первые максимумы, согласно КХР (см. прил. таб. 15 и 16) соответствуют процессу отрыва атома Н от ОН-группы. Вторые максимумы, по-видимому, связаны с отрывом атомов Н с бензольных колец.

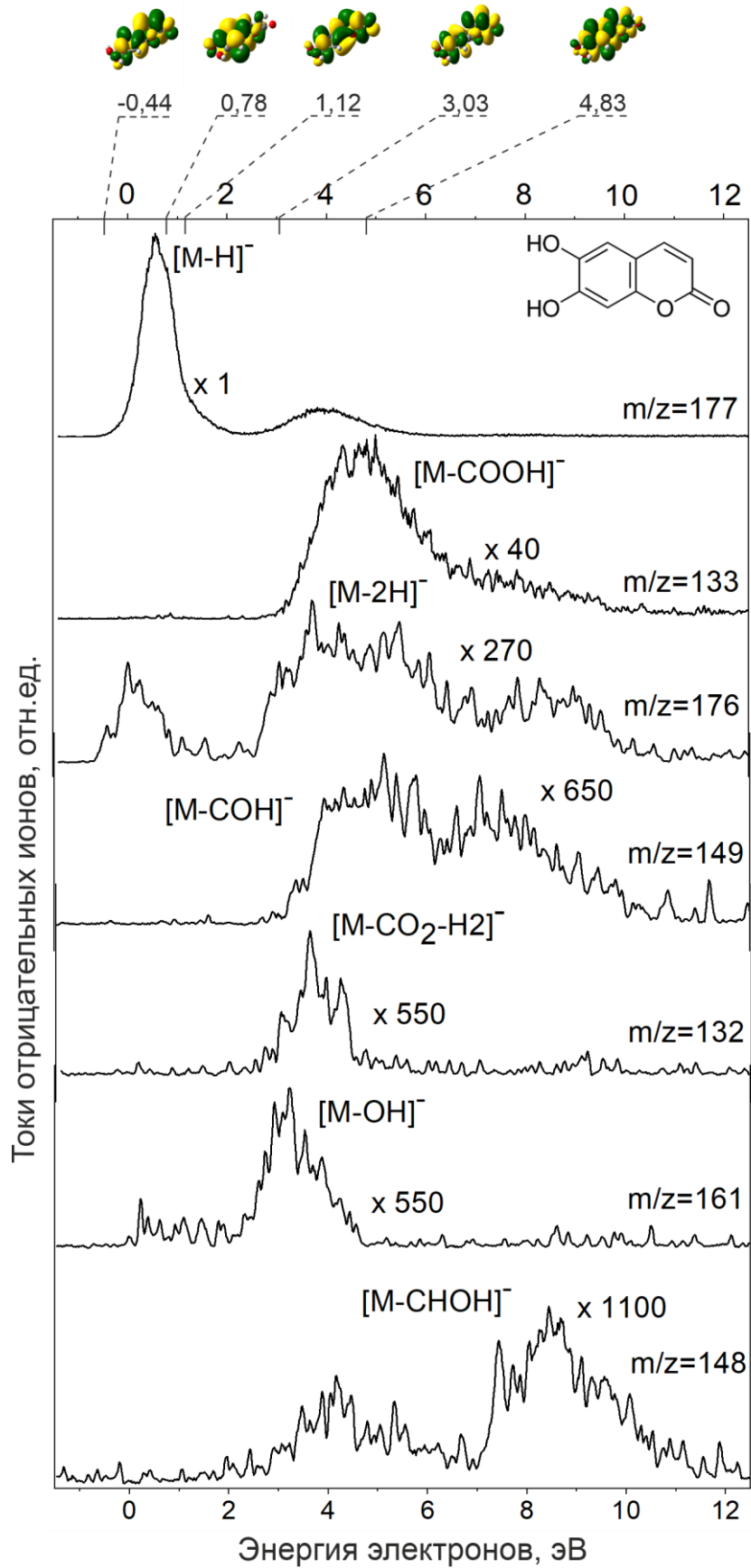


Рис. 29: Спектр ДЗЭ молекулами 6,7-дигидроксикумарин с обозначением расположения вакантных МО π^* -типа

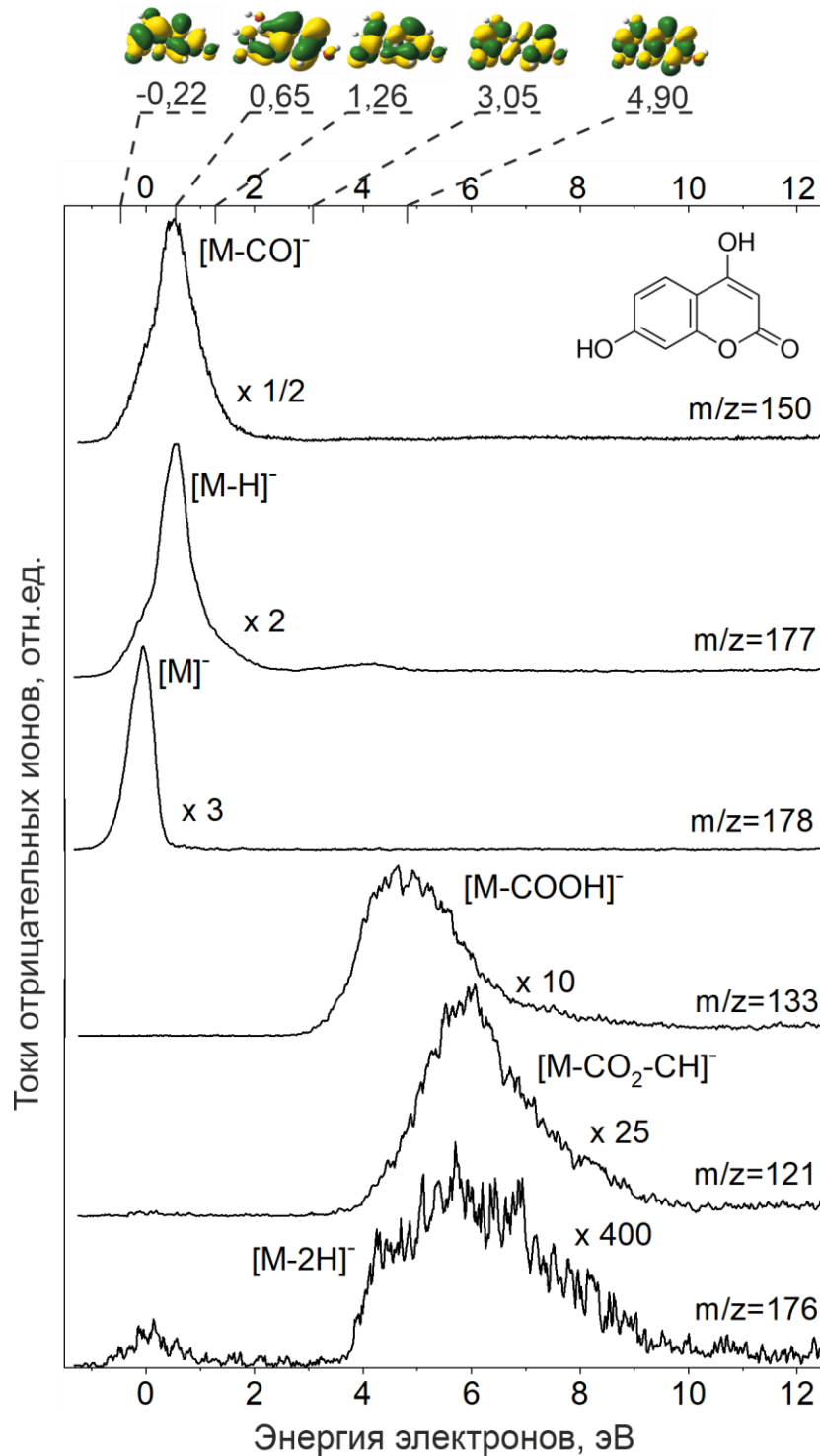


Рис. 30: Спектр ДЗЭ молекулами 4,7 дигидроксикумарина с обозначением расположения вакантных МО π^* -типа

В спектре ДЗЭ 47ДГК наблюдаются долгоживущие ($\tau_a = 33$ мкс) ОМИ с максимумом при тепловых энергиях кТ (см. рис.31). Несмотря на то, что 67ДГК и 47ДГК имеют сходное строение (отличающееся лишь расположением гидроксильных групп), одинаковую энергетику образования фрагментарных ОИ и примерно равное E_{A_a} полученное с помощью КХР, в

67ДГК ОМИ не наблюдались. Поэтому, было выдвинуто предположение, что при образовании ОМИ в 47ДГК происходят структурные превращения и перегруппировки. Данный факт был подтвержден КХР, которые показали, что E_{A_a} рассчитанное для исходной молекулярной структуры (0.55 эВ) очень сильно отличается от E_{A_a} оцененного в ходе экспериментов. Дальнейшие расчеты обнаружили, что образование ОМИ, может быть связано с многостадийным процессом, показанным на рис.32.

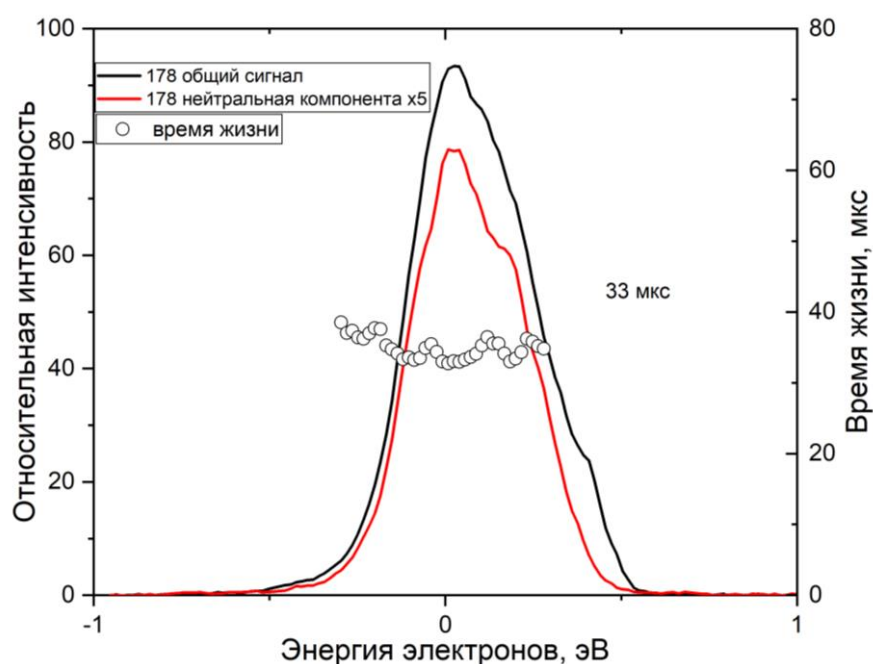


Рис. 31: Оценка времени жизни ОМИ 4,7 дигидроксикумарина

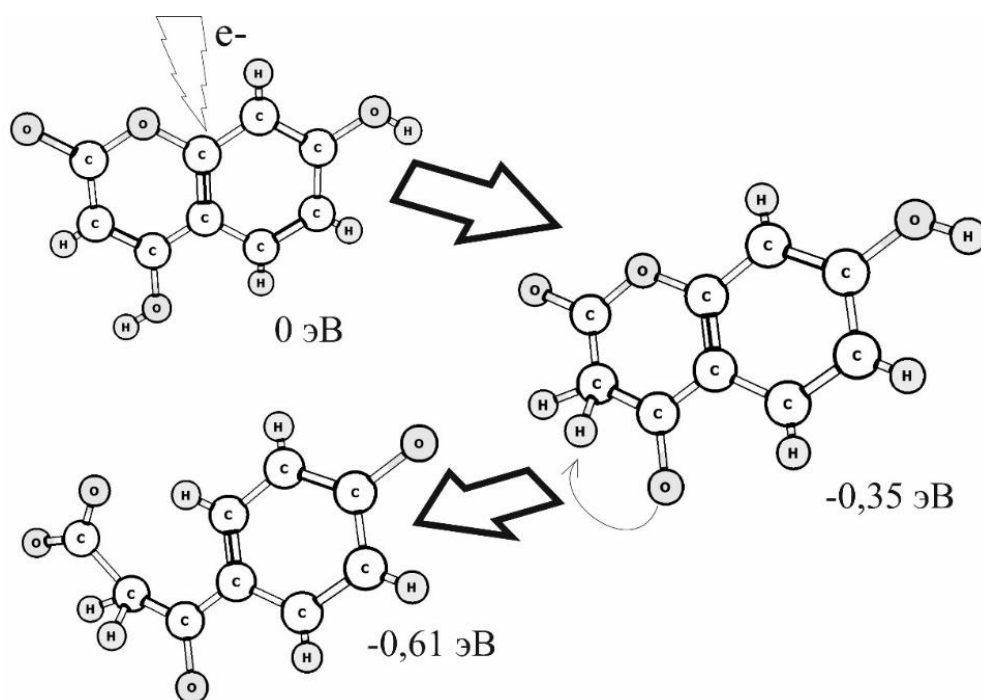


Рис. 32: Механизм образования ОМИ 47ДГК

На первом этапе данного процесса происходит миграция атома водорода H^{18} из гидроксильной группы на C^{12} (см. прил. таб. 16). Далее происходит раскрытие 6-членного цикла в молекуле с миграцией атома H^{18} на атом C^6 . Данный процесс приводит к образованию колебательно-возбуждённого состояния ОИ с открытой структурой. КХР САМ-B3LYP/6-311G+(d, p) показали, что величина E_{A_a} для разорванной конформации составляет 1.17 эВ, что достаточно близко к значению, оцененному по экспериментальным данным, представленным в таблице 4, которые составили 1.12 эВ при $\tau_0=500$ фс.

Ранее, сходные механизмы образования ОМИ были предложены для молекул этиленгликоля [240] и фталида [241]. Причем во фталиде, после образования аниона с разорванной конформацией, отщепление электрона от ОМИ, согласно КХР должно приводить систему к нейтральной циклической структуре. В 47ДГК такого, вероятно, не происходит в связи с бóльшим количеством внутримолекулярных перегруппировок сопровождающих раскрытие ароматического кольца.

Таблица 4. Сравнение величин E_{A_a} , вычисленных методом ТФП и полученных экспериментально при различных значениях τ_0

E_{A_a} эксп, эВ			E_{A_a} ТФП, эВ
$\tau_0=100$ фс	$\tau_0=500$ фс	$\tau_0=1000$ фс	
4,7-дигидроксикумарин			
1.28	1.12	1.06	1.17

Таким образом, образование ОМИ, в частных случаях, может происходить путем внутримолекулярного разрыва связи, который сопровождается перегруппировками атомов. Эти процессы приводят к колебательно-возбуждённому состоянию ОИ с открытой структурой. Предложенный механизм можно считать одним из вероятных способов «сброса» избыточной энергии ОИ. Это позволяет им избежать диссоциативного распада и даёт возможность наблюдать их на микросекундной шкале времени. В то же время, данный процесс ведет их к изомеризации.

3.8. Определение типа примесей с помощью СДЗЭ и ГХ-МС в образцах изомеров фталида.

Далее, в рамках представленной работы были проведены исследования методом СДЗЭ изомеров фталида бензофуран-3(2Н)-она (32БФ) и бензофуран-2(3Н)-она (23БФ), с целью изучения механизмов образования их ОМИ (рис. 33-34).

Как следует из КЭВ 23БФ и 32БФ, в данных молекулах долгоживущие ОМИ в них не наблюдались. В 32БФ осколочный ОИ $[M - CO]^-$ не наблюдается, а в спектре ДЗЭ 23БФ он регистрируется как самый интенсивный распад при двух наложенных друг на друга резонансах при $\epsilon=1.1$ и $\epsilon=1.45$ эВ. КХР показывают, что механизм образования $[M - CO]^-$ в 23БФ связан с отрывом нейтрального фрагмента C^6O^2 , который ведет к образованию ОИ с раскрытой структурой. Распады связанные с образованием ОИ $[M - H]^-$ в 23БФ происходят при $\epsilon=1.1$ и $\epsilon=4.6$ эВ. Первый пик на КЭВ у фрагмента $[M - 2H]^-$ тоже располагается при $\epsilon=1.1$ эВ. Максимумы с одинаковой интенсивностью на КЭВ данной молекулы при $\epsilon=5.3$ эВ и $\epsilon=9.8$ эВ связаны с электрон-возбужденными резонансами.

Как показывают расчеты (см. прил. таб. 17 и 18), в обеих молекулах, для отдельного друг от друга, отрыва двух нейтральных атомов Н, при образовании фрагментарного ОИ с $m/z=132$, требуется относительно высокая энергия, и, поэтому данный распад происходит с образованием стабильного H_2 . Несмотря на это, электрон-возбужденные резонансы, которые наблюдаются при энергиях $\epsilon \sim 6$ эВ и выше, говорят о том, что данный процесс все-таки возможен и детектируется. Причем на КЭВ ОИ $[M - H]^-$ 32БФ первый пик состоит из двух наложенных друг на друга резонансов при $\epsilon=0.3$ эВ и 0.6 эВ.

Можно утверждать, что пики у 23БФ при 1.1 эВ у фрагментов $[M - H]^-$ и $[M - CO]^-$ связаны с захватом электрона на π_3^* -орбиталь, которая согласно КХР находится при энергии $\epsilon=1.18$ эВ. С помощью сканирования масс-спектра 23БФ было показано (см. прил. рис. 4), что пик образованный при $\epsilon=1.1$ эВ у

фрагмента $[M - H_2]^-$ является сигналом от нисходящего фронта КЭВ $[M - H]^-$. Пики фрагмента $[M - H]^-$ при 5.3 и 9.8 эВ, скорее всего, связаны с электронно-возбужденными резонансами.

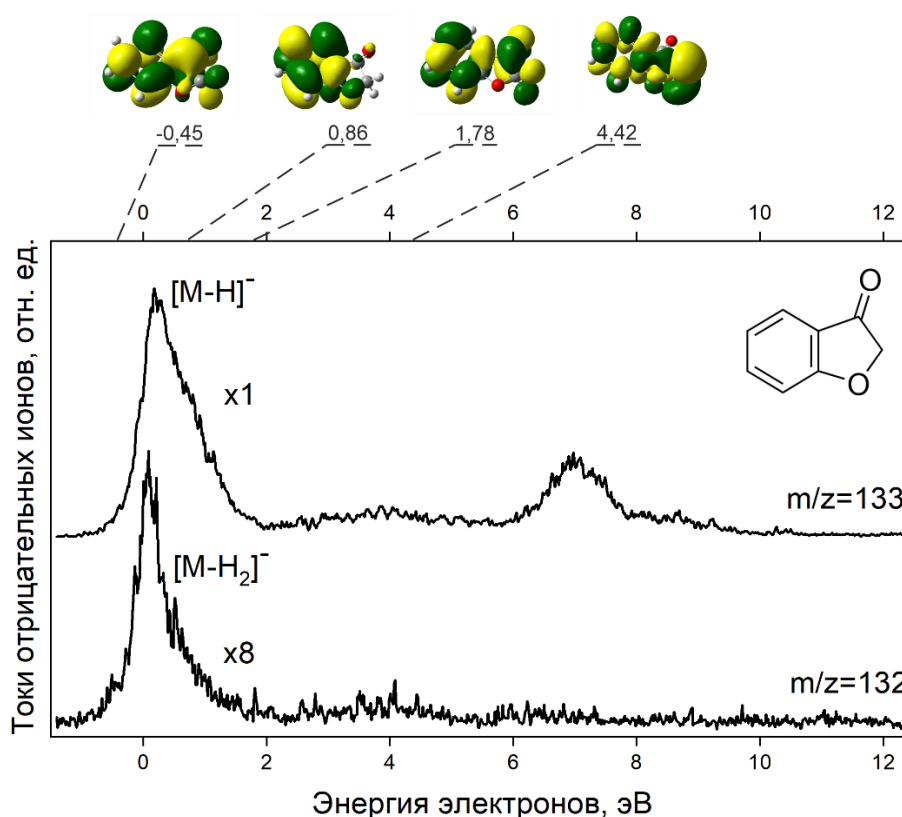


Рис. 33: Спектр ДЗЭ молекулами бензофуран-3(2H)-она с обозначением расположения вакантных МО π^* -типа

Как показали КХР (см. прил. таб.17), пики, наблюдаемые в 32БФ при энергиях около 0.3-0.8 эВ, связанные с отрывом H и H₂, не соответствуют возможным расчетным порогам появления данных фрагментарных ионов. Было сделано предположение о том, что фиксируемые резонансы могут быть проявлениями на КЭВ молекул примесей. Степень очистки обоих экспериментальных образцов составляла 97%, что говорит о том, что данная интерпретация имеет под собой основание, и, стоит учесть возможность влияния примесей также и на КЭВ 23БФ.

По хроматографическим данным полученным методом ГХ МС (см. §2.4.4) основным компонентом в исследуемых образцах 2-cumaranone (Sigma-Aldrich, A18617-1G, степень очистки 97%) является 23БФ (индекс сходства 87.25). В образце Benzofuran-3(2H)-one (Sigma-Aldrich, 12502, степень очистки $\geq 97\%$) основным компонентом является 32БФ (индекс сходства 94.62).

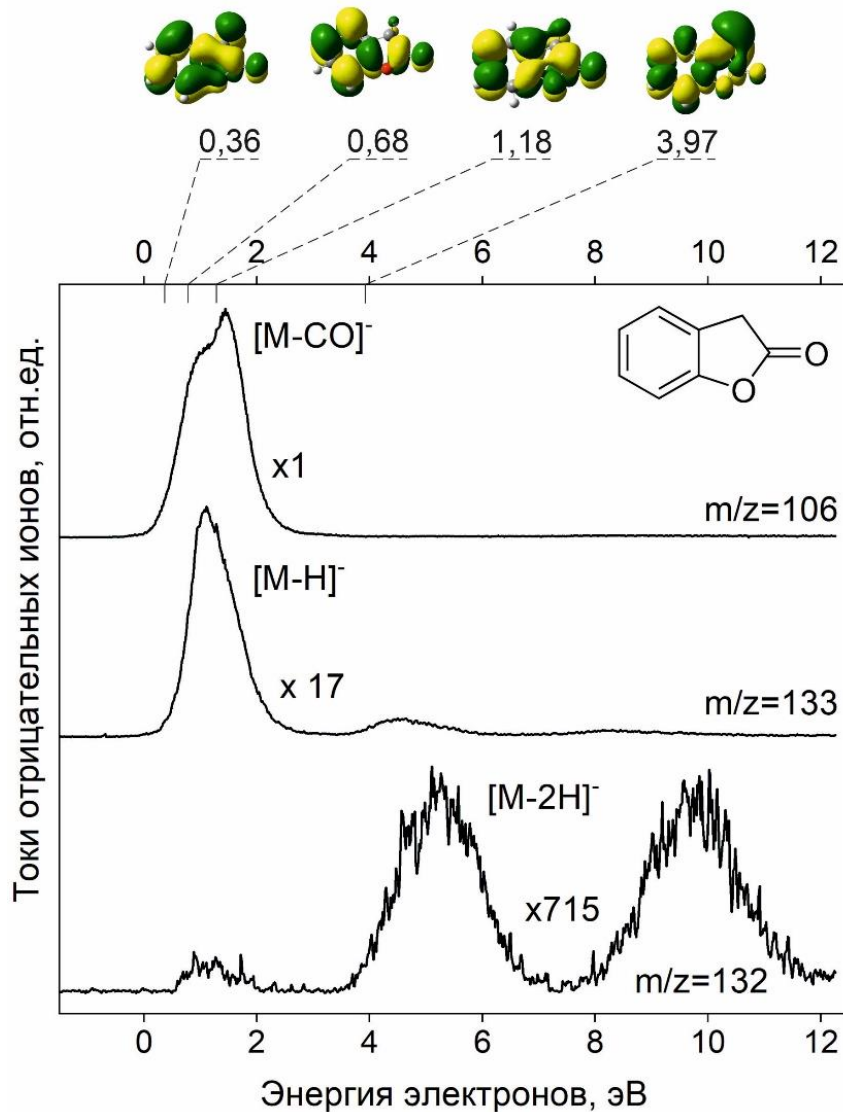


Рис. 34: Спектр ДЗЭ молекулами бензофуран-2(3H)-она с обозначением расположения вакантных МО π^* -типа

Тем не менее, хотя алгоритм программы обработки масс-спектров не определил наличие примесных компонентов в плече основного пика в хроматограммах обоих образцов, анализ масс-спектров в этих плечах пиков показывает их идентичность по сравнению с масс-спектрами в основных хроматографических пиках (см. прил. рис.5-9), что указывает на присутствие в анализируемых образцах изомерных для 23БФ и 32БФ соединений. Так, для 23БФ возможной примесью может быть 5-бензофуранол (индекс сходства 82.29), а для 32БФ могут быть 3-этил фталид (индекс сходства 89.59), о-фталевый альдегид (индекс сходства 84.1), 2-бензофуранол (индекс сходства 83.15) (см. прил. таб.19 и 20).

Для установления принадлежности пиков на КЭВ к тем или иным изомерам изучаемых веществ, были проведены КХР для молекул предполагаемых примесей с целью определения возможных термодинамических порогов образования фрагментарных ОИ $[M - H]^-$ и $[M - H_2]^-$ при ДЗЭ. КХР для молекул 5-бензофуранола (см. прил. таб. 21), показали, что атом Н от них может отрываться при $\epsilon = 1.42$ эВ от гидроксильной группы. Это говорит о том, что данная примесь не имеет влияние на первый пик КЭВ фрагмента $[M - H]^-$ у 23БФ, и, следовательно на $[M - H_2]^-$. Влияние примеси на остальные пики трудно определить, т.к. процессы образования фрагментов $[M - H]^-$, $[M - H_2]^-$ и $[M - CO]^-$ описываются КХР как для молекул 23БФ, так и 5-бензофуранола.

Как показали расчеты, энергетика процесса образования фрагмента $[M - H_2]^-$ у примесного 3-этил фталида (см. прил. таб. 22) такая же высокая как и в 32БФ. Скорее всего, пики на КЭВ $[M - H]^-$ и $[M - H_2]^-$ 32БФ при энергиях 0.3-0.8 эВ, связаны с присутствием в составе Benzofuran-3(2H)-one (Sigma-Aldrich, 12502) примеси 2-бензофуранола. Согласно КХР водород Н из ОН-группы данной примеси может отрываться уже при тепловых энергиях кТ электронов (см. прил. таб. 23). Так же, при этих энергиях он может связываться с собой и другие атомы водородов и образовывать H_2 . КХР для о-фталевого альдегида, показали, что процесс образования нейтрального фрагмента H_2 в нем тоже возможен, уже при кТ. Для этого необходим отрыв атомов водорода из положений H^{15} и H^{16} (см. прил. таб. 24). Таким образом, можно утверждать, что в образце Benzofuran-3(2H)-one (Sigma-Aldrich, 12502, степень очистки $\geq 97\%$) с помощью ГХ МС, СЗДЭ и КХР было определено наличие примесных изомеров 32БФ, таких как 2-бензофуранол и о-фталевый альдегид.

В ходе анализа экспериментальных образцов, показано, что метод СДЗЭ и ТФП расчеты можно использовать в качестве дополнения в ГХ МС для более точного определения типа изомеров в исследуемых образцах. Это достигается за счет того, что различные изомеры, в большинстве своем, будут иметь на КЭВ резонансы при разных энергиях электронов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучаемые в рамках данной диссертации ксенобиотики являются широко распространенными в нашей повседневной жизни. Например, 90 % всех когда-либо выпущенных парфюмерных ароматов типа фужер, содержат в своем составе кумарин и его производные [242]. Мальтол входит в состав большинства усилителей вкуса [190, 243], а триклозан является основным ингредиентом антибактериальных зубных паст, мыла и т.д. [244]. Производство мороженого и шоколада потребляет более 75 % рынка ванилина и его изомеров [245]. Данный список можно продолжать и далее.

В ходе данной работы, впервые (кроме, пентахлорфенола), с помощью метода СДЗЭ были получены данные об образовании ОМИ и диссоциативных распадах при взаимодействии с электронами низких (до 12 эВ) энергий для 18 соединений, являющихся ксенобиотиками. С помощью КХР были определены наиболее вероятные структуры фрагментарных ОИ, а также были выдвинуты предположения о возможных механизмах их образования, с учетом энергетических порогов для наблюдения процессов диссоциации и перегруппировки атомов (отражено в работах [49, 119, 234]). Для получения более точных данных, в частных случаях, метод СДЗЭ комбинировался с другими методами изучения электронной структуры и химического состава изучаемых образцов, такими как ЦВА, СПТ, ЭПР, ГХ МС и ОС [209, 219].

На основе полученных данных, было показано, что:

1. Важнейшим типом перегруппировок в молекулах ксенобиотиков является перегруппировки атомов водорода гидроксильных групп. Так, например, было показано, что перегруппировка во фрагментарных ОИ мальтола и этил мальтола происходит с миграцией атомов водорода на место оторвавшейся метильной/этильной группы после разрыва наиболее энергетически слабой связи О-Н. Сходные перегруппировки наблюдались также и для фрагментарных ОИ пентахлорфенола и ОМИ 4,7-дигидроксикумарина.

2. На примере молекул триклозана было установлено, что

внутренние вращения в отрицательных ионах, образованных при резонансном захвате электронов, можно исследовать посредством мониторинга продуктов диссоциации, во время образования которых предполагается возникновение вращательных движений. Данный вывод подтвержден, тем, что ранее сходные процессы наблюдались для молекул дианилиндоантрацена и декабромдифенилового эфира [115, 231-233].

3. Образование долгоживущих ОМИ 4,7-дигидроксикумарина происходит путём двухэтапного процесса, состоящего из миграции атома водорода из О-Н-связи и последующего разрыва связи С-О шестичленного цикла. Ранее, сходные механизмы образования ОМИ были предложены для молекул этиленгликоля [240] и фталида [241]. Таким образом, показано, что образование ОМИ, в частных случаях, происходит путем внутримолекулярного разрыва связи, что приводит к колебательно-возбуждённому состоянию ОИ с открытой структурой.

4. На примере триклозана и пентахлорфенола, продемонстрировано образование активных радикалов при ДЗЭ молекулами токсичных соединений, ответственных за повреждение клеток в рамках модели воздействия свободных радикалов. На примере исследованных соединений антиоксидантов, показано влияние на их активность наличия, количества и взаимного расположения гидроксильных групп, из которых при ДЗЭ медленных электронов отрываются атомы Н.

5. Выявлено, что результаты, полученные для энергии первого пика восстановления в методе ЦВА, линейно коррелируют с результатами оценки сродства к электрону по данным о временах жизни ОМИ в методе СДЗЭ и результатами КХР.

6. Показано, что метод СДЗЭ и ТФП расчеты можно использовать в комплексе с ГХ МС для более точного определения типа изомеров в исследуемых образцах. Это достигается за счет того, что различные изомеры, в большинстве своем, будут иметь на КЭВ резонансы при разных энергиях электронов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- АДФ – аденозиндифосфат
- АТФ – аденозинтрифосфат
- АФК – активные формы кислорода
- ВАХ – вольтамперная характеристика
- ВМО – вакантная молекулярная орбиталь
- ВЗМО – верхняя занятая молекулярная орбиталь
- ВЭУ – вторичный электронный умножитель
- ГХ-МС – газовая хромато–масс–спектрометрия
- ДДТ – дихлордифенилтрихлорметилметан
- ДЗЭ – диссоциативный захват электрона
- ДМХ – 2,3-диметилхиноксалин
- ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота
- ДХБ – 2,8-дихлордибензофуран
- ЖКТ – желудочно-кишечный тракт
- НВМО – нижняя вакантная молекулярная орбиталь
- ИИ – источник ионов
- ИМР – ион-молекулярное равновесие
- КИ – камера ионизации
- ККК – кумарин-3-карбоновая кислота
- КЭВ – кривые эффективного выхода
- КХР – квантово-химические расчеты
- МС – масс-спектрометрия
- МО – молекулярная орбиталь
- ОИ – отрицательный ион
- ОМИ – отрицательный молекулярный ион
- ОО – остовные орбитали
- ПК – персональный компьютер
- ПКК – пара-кумаровая кислота

ПО – программное обеспечение

ПХФ – пентахлорфенол

РЗЭ – резонансный захват электрона

РФ – резонанс формы

СДЗЭ – спектроскопия диссоциативного захвата электронов

СПТ – спектроскопия полного тока

ТФП – теория функционала плотности

ТЭМ – трохoidalный электронный монохроматор

ЦАП – цифро-аналоговый преобразователь

ЦВА – циклическая вольт-амперметрия

ЦПЭ – цепь переноса электронов

ЭВР – электронно-возбужденный резонанс

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

23БФ – бензофуран-2(3Н)-он

32БФ – бензофуран-3(2Н)-он

47ДГК – 4,7-дигидроксикумарин

67ДГК – 6,7-дигидроксикумарин

2-МХ – 2-метилхиноксалин

E_{A_a} – адиабатическое сродство к электрону

E_{A_v} – энергия вертикального захвата электрона, полученная экспериментально методом спектроскопии проходящих электронов

ΔE_g – ширина запрещенной зоны

$O E_v$ – энергия виртуальной вакантной орбитали

ε – энергия налетающего электрона

m/z – отношение массового числа иона к заряду

τ_a – измеренное на эксперименте ДЗЭ время автоотщепления электрона

ЛИТЕРАТУРА

1. Пшеничнюк, С. А. Современное состояние и перспективы спектроскопии диссоциативного захвата электронов / С. А. Пшеничнюк, Н. Л. Асфандиаров, А. С. Воробьев, Ш. Матейчик // Успехи физических наук. – 2022. – Т. 192. – №. 2. – С. 177-204.
2. Муфтахов, М. В. Инструментальный метод масс-спектрометрии резонансного захвата электронов для фундаментальных и прикладных исследований органических соединений / М. В. Муфтахов, Л. З. Хатымова, Р. В. Хатымов, В. А. Мазунов // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2014. – №. 4. – С. 38-49.
3. Khatymov, R. V. Resonant electron capture negative ion mass spectrometry: the state of the art and the potential for solving analytical problems / R. V. Khatymov, A. G. Terentyev // Russian Chemical Bulletin. – 2021. – Т. 70. – №. 4. – С. 605-646.
4. 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. – Т. 15. – №. 5. – С. 1588-1600.
5. Pshenichnyuk, S. A. Can mitochondrial dysfunction be initiated by dissociative electron attachment to xenobiotics? / S. A. Pshenichnyuk, A. Modelli // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – Т. 15. – №. 23. – С. 9125-9135.
6. Pshenichnyuk, S. A. Dissociative electron attachment to resveratrol as a likely pathway for generation of the H₂ antioxidant species inside mitochondria / S. A. Pshenichnyuk, A. S. Komolov // The journal of physical chemistry letters. – 2015. – Т. 6. – №. 7. – С. 1104-1110.
7. Pshenichnyuk, S. A. Hypothesis for the mechanism of ascorbic acid activity in living cells related to its electron-accepting properties / S. A. Pshenichnyuk, A. Modelli, E. F. Lazneva, A. S. Komolov // The Journal of Physical Chemistry A. – 2016. – Т. 120. – №. 17. – С. 2667-2676.

8. Sanche, L. Effect of the condensed phase on dissociative electron attachment: CH₃Cl condensed on a Kr surface / L. Sanche, A. D. Bass, P. Ayotte, I. I. Fabrikant // *Physical review letters*. – 1995. – Т. 75. – №. 19. – С. 3568.
9. Lu, Q. B. Large enhancement in dissociative electron attachment to HCl adsorbed on H₂O ice via transfer of presolvated electrons/ Q. B. Lu, L. Sanche // *The Journal of Chemical Physics*. – 2001. – Т. 115. – №. 13. – С. 5711-5713.
10. Ingólfsson, O. The reactivity of slow electrons with molecules at different degrees of aggregation: gas phase, clusters and condensed phase / O. Ingólfsson, F. Weik, E. Illenberger // *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*. – 1996. – Т. 155. – №. 1-2. – С. 1-68.
11. Лозановская, И. Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении / И.Н. Лозановская, Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова // Москва: Высш. шк. – 1998.– 287 с.
12. Прохоров, Б.Б. Экология человека / Б.Б. Прохоров// Москва: Академия – 2003. – 320 с.
13. Mansuy, D. Le métabolisme des xénobiotiques: effets bénéfiques, effets néfastes / D. Mansuy // *Biologie Aujourd'hui*. – 2013. – Т. 207. – №. 1. – С. 33-37.
14. Díaz E. Bacterial degradation of aromatic pollutants: a paradigm of metabolic versatility/ E. Díaz– Реал, 2004. –180 с.
15. Михайлов, И. Н. Строение кожи//Кожа: строение, функция, общая патология и терапия/ И. Н. Михайлов, Е. В. Виноградова – М.: Медицина. – 1982. – С. 19-59.
16. Яковлев Е. Технология лазерной биоревитализации кожи / Е. Яковлев // *Современные тенденции в косметологии*. – 2008. – Т. 12. – С. 28-31.
17. Norle'n, L. Stratum corneum lipid organization as observed by atomic force, confocal and two-photon excitation fluorescence microscopy / L. Norle'n, I. Plasencia, L. Bagatolli // *Internat. J. of Cosmetic Science*–2008.–№30. –С. 391–411.
18. Цинкер, М. Ю. Трехмерное моделирование дыхательной системы человека для задач оценки рисков здоровью при ингаляционной экспозиции

химических веществ / М. Ю. Цинкер // Гигиена и санитария. – 2016. – Т. 95. – №. 1. – С. 90-93.

19. Каракчиев, Н.И. Военная токсикология и защита от ядерного и химического оружия/ Н.И. Каракчиев – Ташкент, 1988. –с. 259.

20. Кароли, Н. А., Хроническая обструктивная болезнь легких и кардиоваскулярная патология / Н. А. Кароли, А. П. Ребров // Клиницист. – 2007 – №. 1. – С. 13-19.

21. Янин В. С. Основы экологической токсикологии. Учебное пособие/ В. С. Янин – Пенза: ПГУАС, 2014. – 196 с.

22. Пилат, Т. Л. Роль желудочно-кишечного тракта в процессах интоксикации и детоксикации организма / Т. Л. Пилат, Л. П. Кузьмина, М. М. Коляскина, Л. М. Безрукавникова // Экспериментальная и клиническая гастроэнтерология. – 2020. – №. 11 (183). – С. 118-125.

23. Купраш, Л. П. Взаимодействие лекарственных веществ и пищи / Л. П. Купраш, С. А. Гударенко, Е. В. Купраш // Фітотерапія. – 2014. – №. 3. – С. 14-17.

24. Гальперин, Ю. М. Пищеварение и гомеостаз/ Ю. М. Гальперин, П. И. Лазарев – Москва, 2020. –307 с.

25. Murphy, M. P. How mitochondria produce reactive oxygen species / M. P. Murphy // Biochemical Journal. –2009. – Т. 417. – №. 1. – С. 1-13.

26. Andreyev, A. Y. Mitochondrial metabolism of reactiveoxygen species / A. Y.Andreyev, Y. E. Kushnareva, A. A. Starkov // Biochemistry (Moscow). – 2005. – Т. 70. – №. 2. – С. 200-214.

27. Selivanov, V. A. M. Reactive oxygen species production by forward and reverse electron fluxes the mitochondrial respiratory chain / V. A. Selivanov, T. V. Votyakova, V. N. Pivtoraiko, J. Zeak, T. Sukhomlin, M. Trucco, J. Roca, M. Cascante // PLoS Computational Biology – 2011. – Т. 7. – №2– С. e1001115/1-17.

28. Chen, Q. Production of reactive oxygen species by mitochondria: central role of complex III / Q. Chen, J. Vazquez, E. S. Moghaddas, C. L. Hoppel,

E. J. Lesnefsky // *Journal of Biological Chemistry*. – 2003. – Т. 278. – №. 38. – С. 36027-36031.

29. Costa, R. A. The role of mitochondrial DNA damage in the cytotoxicity of reactive oxygen species / R. A. Costa, C. D. Romagna, J. L. Pereira, N. C. Souza-Pinto // *Journal of Bioenergetics and Biomembranes*. – 2011. – Т. 43. – №. 1. – С. 25-29.

30. Greaves, L. C. Mitochondrial DNA and disease / L. C. Greaves, A. K. Reeve, R. W. Taylor, D. M. Turnbull // *The Journal of Pathology*. – 2012. – Т. 226. – №. 2. – С. 274-286.

31. Avery, S. V. Molecular targets of oxidative stress / S. V. Avery // *Biochemical Journal*. – 2011. – Т. 434. – №. 2. – С. 201-210.

32. Донцов, В. И. Активные формы кислорода как система: значение в физиологии, патологии и естественном старении / В. И. Донцов, В. Н. Крутько, Б. М. Мрикаев, С. В. Уханов // *Труды ИСА РАН*. – 2006. – Т. 19. – С. 50-69.

33. Szewczyk, A. Mitochondria as a pharmacological target / A. Szewczyk, L. Wojtczak // *Pharmacological Reviews*. – 2002. – Т. 54. – №. 1. – С. 101-127.

34. Ervin, K. M. The only stable state of O_2^- is the $X^2\Pi_g$ ground state and it (still!) has an adiabatic electron detachment energy of 0.45 eV / K. M. Ervin, I. Anusiewicz, P. Skurski, J. Simons, W. C. Lineberger // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2003. – Т. 107. – №. 41. – С. 8521-8529.

35. Salyards, M. J. Effects of oxygen and water on the resonance electron capture reactions of low electron affinity compounds / M. J. Salyards, W. B. Knighton, E.P. Grimsrud // *International Journal of Mass Spectrometry*. – 2003. – Т. 222. – №. 1-3. – С. 201-212.

36. 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. – Т. 37. – №. 1. – С. 125-170.

37. Biaglow, J. E. Cellular electron transfer and radical mechanisms for drug metabolism/ J. E. Biaglow//Radiation Research. – 1981. – T. 86. – №. 2. – C. 212-242.
38. Kovacic, P. Dermal toxicity and environmental contamination: electron transfer, reactive oxygen species, oxidative stress, cell signaling, and protection by antioxidants / P. Kovacic, R. Somanathan //Reviews of environmental contamination and toxicology. – New York: Springer, 2010. – C.119-138.
39. Kovacic, P. Pulmonary toxicity and environmental contamination: radicals, electron transfer, and protection by antioxidants / P. Kovacic, R. Somanathan //Reviews of Environmental Contamination and Toxicology – Springer US, 2009. – T. 201. – C. 41-69.
40. Kovacic, P. Mode of action of anti-infective agents: focus on oxidative stress and electron transfer / P. Kovacic, L. E. Becvar //Current Pharmaceutical Design. – 2000. – T. 6. – №. 2. – C. 143-167.
41. Kovacic, P. Mechanism of organophosphates (nerve gases and pesticides) and antidotes: electron transfer and oxidative stress / P. Kovacic //Current Medicinal Chemistry. – 2003. – T. 10. – №. 24. – C. 2705-2709.
42. Kovacic, P. Unifying mechanism for toxicity and addiction by abused drugs: electron transfer and reactive oxygen species / P. Kovacic , A. L. Cooksy // Medical Hypotheses. – 2005. – T. 64. – №. 2. – C. 357-366.
43. Gregory, N. L. Carbon tetrachloride toxicity and electron capture / N. L. Gregory //Nature. – 1966. – T. 212. – №. 5069. – C. 1460-1461.
44. Slater, T. F. Necrogenic action of carbon tetrachloride in the rat: a speculative mechanism based on activation / T. F. Slater //Nature. – 1966. – T. 209. – №. 5018. – C. 36-40.
45. Slater, T. F. Free-radical mechanisms in tissue injury / T. F. Slater //Biochemical Journal. – 1984. – T. 222. – №. 1. – C. 1-15.
46. Slater, T. F. 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. – Т. 311. – №. 1152. – С. 633-645.

47. Stemmler E. A., Hites R. A. Electron capture negative ion mass spectra of environmental contaminants and related compounds/ E. A. Stemmler, R. A. Hites– Нью-Йорк: VCH, 1988. – 390 с.

48. Fabrikant, I. I. Electron attachment to molecules in a cluster environment / I. I. Fabrikant, S. Caprasecca, G. A. Gallup, J. D Gorfinkiel //The Journal of chemical physics. – 2012. – Т. 136. – №. 18.

49. Таюпов, М.М. Методы спектроскопии диссоциативного захвата электронов и теории функционала плотности для моделирования биологической активности производных хиноксалина/ М.М. Таюпов, Р.Г. Рахмеев, А.В. Маркова, А.М. Сафронов // Математическая физика и компьютерное моделирование. – 2021 – Т. 24 – № 2 – С. 54-67

50. Saveant, J. M. Electron transfer, bond breaking, and bond formation / J. M. Saveant //Accounts of Chemical Research. – 1993. – Т. 26. – №. 9. – С. 455-461.

51. Maran, F., Workentin, M. S. Dissociative electron transfer / F. Maran, M. S. Workentin // Interface-Electrochemical Society. – 2002. – Т. 11. – №. 4. – С. 44-50.

52. Antonello, S. Intramolecular dissociative electron transfer / S. Antonello, F. Maran // Chemical Society Reviews. – 2005. – Т. 34. – №. 5. – С. 418-428.

53. Corderman, R. R. Negative ion spectroscopy / R. R. Corderman, W. C. Lineberger //Annual Review of Physical Chemistry. – 1979. – Т. 30. – №. 1. – С. 347-378.

54. Kebarle, P. Electron affinities and electron-transfer reactions / P. Kebarle, S. Chowdhury // Chem. Rev. – 1987. – № 7. – P. 513.

55. Chen, E. S. Classification of organic molecules to obtain electron affinities from half wave reduction potentials: The aromatic hydrocarbons / E. S.

Chen, E. C.M. Chen, N. Sane, L. Talley, N. Kozanecki, S. Shulze // The Journal of chemical physics. – 1999. – T. 110. – №. 18. – C. 9319-9329.

56. Wentworth, W. E. Electron affinities of hexafluorobenzene and pentafluorobenzene / W. E. Wentworth, T. Limero, E. C. M. Chen //Journal of Physical Chemistry. – 1987. – T. 91. – №. 1. – C. 241-245.

57. Chen, E. C. M. Electron affinities from gas chromatography electron capture detector and negative ion mass spectrometry responses and complementary methods / E. C. M. Chen, E. S. Chen //Journal of Chromatography A. – 2018. – T. 1573. – C. 1-17.

58. Chen, E. C. M. Negative ion mass spectra, electron affinities, gas phase acidities, bond dissociation energies, and negative ion states of cytosine and thymine / E. C. M. Chen, E. S. Chen //The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – T. 104. – №. 32. – C. 7835-7844.

59. Chen, E. C. M. Electron affinity, gas-phase acidity, bond dissociation energy, and negative ion states of nitromethane / E. C. M. Chen, N. Welk, E. S. Chen, W. E. Wentworth //The Journal of Physical Chemistry A. – 1999. – T. 103. – №. 45. – C. 9072-9079.

60. Knighton, W. B. Gas-phase electron-transfer reactions between selected molecular anions and halogenated methanes / W. B. Knighton, E. P. Grimsrud //Journal of the American Chemical Society. – 1992. – T. 114. – №. 7. – C. 2336-2342.

61. Sears, L. J. Ionization dynamics within the high pressure electron capture mass spectrometer; the unusual spectra of derivatized polycyclic aromatic amines and perchlorinated unsaturated hydrocarbons / L. J. Sears, J. A. Campbell, E. P. Grimsrud //Biomedical & environmental mass spectrometry. – 1987. – T. 14. – №. 8. – C. 401-415.

62. Knighton, W. B. Resonance electron capture rate constants for substituted nitrobenzenes / W. B. Knighton, R. S. Mock, D. S. McGrew, E. P. Grimsrud // The Journal of Physical Chemistry. – 1994. – T. 98. – №. 14. – C. 3770-3776.

63. Dressler, M. Selective gas chromatographic detectors/ M. Dressler– Elsevier, 1986. –319 c.
64. Giles, K. The kinetic ion mobility mass spectrometer: measurements of ion-molecule reaction rate constants at atmospheric pressure / K. Giles, E. P. Grimsrud // The Journal of Physical Chemistry. – 1992. – T. 96. – №. 16. – C. 6680-6687.
65. Eiceman, G. A. Ion mobility spectrometry / G. A. Eiceman, Z. Karpas, H. H. Hill Jr– CRC press, 2013. – 428 c.
66. Sahlstrom, K. E. Thermal electron detachment of the molecular anion of azulene at elevated pressures by ion mobility spectrometry / K. E. Sahlstrom, W. B. Knighton, E. P. Grimsrud // International journal of mass spectrometry. – 1998. – T. 179. – C. 117-127.
67. Dougherty, R. C. Negative chemical ionization mass spectra of polycyclic chlorinated insecticides / R. C. Dougherty, J. Dalton, F. J. Biros //Organic Mass Spectrometry. – 1972. – T. 6. – №. 11. – C. 1171-1181.
68. Griffen, G. W. Ion mass assignments based on mobility measurements validity of plasma chromatographic mass mobility correlations / G. W. Griffen, I. Dzidic, D. I. Carroll, R. N. Stillwell, E. C. Horning // J. Anal. Chem. – 1973. – T. 45. – №. 7. – C. 1204-1209.
69. Hyotylainen, T. Chromatographic methods in metabolomics/ T. Hyotylainen, S. Wiedmer – Royal Society of Chemistry, 2013. – 245 c.
70. van Cauteren, H. Cancer risk evaluation / H. van Cauteren, M. C. M. de Kok, F. J. van Schooten // Toxicology. Principles and Applications.– 1996. – C. 384-413.
71. Corradi, M. A review on airway biomarkers: exposure, effect and susceptibility / M. Corradi, M. Goldoni, A. Mutti // Expert. Rev. Respir. Med. — 2015. — T. 9. — № 2. — C. 205–220.
72. Chen, E. C. M. Determination of the electron affinities of molecules using negative ion mass spectrometry / E. C. M. Chen, J. R. Wiley, C. F. Batten, W.

E. Wentworth // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1994. – Т. 98. – №. 1. – С. 88-94.

73. Хвостенко, В. И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии / В.И. Хвостенко. – Наука, 1981. – 159 с.

74. Мазунов, В. А. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в режиме резонансного захвата электронов (учебный обзор) / В. А. Мазунов, П. В. Щукин, Р. В. Хатымов, М. В. Муфтахов // *Масс-спектрометрия*. – 2006. – Т. 3. – №. 1. – С. 11-32.

75. Schulz, G. J. Resonances in electron impact on atoms / G. J. Schulz // *Reviews of Modern Physics*. – 1973. – Т. 45. – №. 3. – С. 378.

76. Schulz, G. J. Resonances in electron impact on diatomic molecules / G. J. Schulz // *Reviews of Modern Physics*. – 1973. – Т. 45. – №. 3. – С. 423.

77. Burrow, P. D. On the treatment of LUMO energies for their use as descriptors / P. D. Burrow, A. Modelli // *SAR and QSAR in Environmental Research*. – 2013. – Т. 24. – №. 8. – С. 647-659.

78. Dolgounitcheva, O. Accurate ionization potentials and electron affinities of acceptor molecules IV: electron-propagator methods / O. Dolgounitcheva, M. Díaz-Tinoco, V. G. Zakrzewski, R. M. Richard, N. Marom, C. D. Sherrill, J. V. Ortiz // *Journal of chemical theory and computation*. – 2016. – Т. 12. – №. 2. – С. 627-637.

79. Spence, D. Temperature dependence of electron attachment at low energies for polyatomic molecules/ D. Spence, G. J. Schulz // *The Journal of Chemical Physics*. – 1973. – Т. 58. – №. 5. – С. 1800-1803.

80. Acharya, P. K. Vibration-induced electron detachment in molecular anions / P. K. Acharya, R. A. Kendall, J. Simons // *Journal of the American Chemical Society*. – 1984. – Т. 106. – №. 12. – С. 3402-3407.

81. Gerchikov, L. G. Electron attachment to SF₆ and lifetimes of SF₆-negative ions / L. G. Gerchikov, G. F. Gribakin // *Physical Review A*. – 2008. – Т. 77. – №. 4. – С. 042724.

82. Ong, V. S. Electron capture mass spectrometry of organic environmental contaminants / V. S. Ong, R. A. Hites // *Mass Spectrometry Reviews*. – 1994. – T. 13. – №. 3. – C. 259-283.
83. Leis, H. J. Electron-capture mass spectrometry: a powerful tool in biomedical trace level analysis / H. J. Leis, G. Fauler, G. N. Rechberger, W. Windischhofer // *Current medicinal chemistry*. – 2004. – T. 11. – №. 12. – C. 1585-1594.
84. Muftakhov, M. V. Specific features of resonance electron capture by the molecules of dibenzo-p-dioxin and its monochlorinated derivatives / M. V. Muftakhov, R. V. Khatymov, V. A. Mazunov // *Russian Chemical Bulletin*. – 2000. – T. 49. – №. 8. – C. 1489-1489.
85. Muftakhov, M. V. Regrouping Processes in Negative Ions Formed from Dibenzo-n-Dioxin and Its Monochlorinated Derivatives / M. V. Muftakhov, R. V. Khatymov, V. A. Mazunov, V. V. Takhistov, D. A. Ponomarev, // *Chemical physics reports c/c of khimicheskaja fizika*. – 2001. – T. 19. – №. 12. – C. 2287-2300.
86. Muftakhov, M. V. Mechanism of negative ion formation from phenol and para-chlorophenol by interaction with free electrons / M. V. Muftakhov, R. V. Khatymov, V. A. Mazunov // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. – 2000. – T. 14. – №. 16. – C. 1468-1473.
87. Khatymov, R. V. Phenol, chlorobenzene and chlorophenol isomers: resonant states and dissociative electron attachment / R. V. Khatymov, M. V. Muftakhov, V. A. Mazunov // *Rapid communications in mass spectrometry*. – 2003. – T. 17. – №. 20. – C. 2327-2336.
88. Rice-Evans, C.A. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids / C.A. Rice-Evans, N.J. Miller, G. Paganga // *Free Rad. Biol. Med.* – 1996. – T. 20. – C. 933-956.
89. Heim, K.E. Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationships / K.E. Heim, A.R. Tagliaferro, D.J. Bobilya // *J. Nutr. Biochem.* – 2002. – T. 13. – C. 572-584.

90. Amić, D. Structure-radical scavenging activity relationships of flavonoids / D. Amić, D. Davidović-Amić, D. Bešlo, N. Trinajstić // *Croatica chemica acta*. – 2003. – T. 76. – №. 1. – C. 55-61.
91. Burda, S. Antioxidant and antiradical activities of flavonoids / S. Burda, W. Oleszek // *Journal of agricultural and food chemistry*. – 2001. – T. 49. – №. 6. – C. 2774-2779.
92. Harborne, J. B. Advances in flavonoid research since 1992 / J. B. Harborne, C. A. Williams // *Phytochemistry*. – 2000. – T. 55. – №. 6. – C. 481-504.
93. Yang, B. Estimation of the antioxidant activities of flavonoids from their oxidation potentials / B. Yang, A. Kotani, K. Arai, F. Kusu, // *Analytical sciences*. – 2001. – T. 17. – №. 5. – C. 599-604.
94. Farkas, O. Quantitative structure–antioxidant activity relationships of flavonoid compounds / O. Farkas, J. Jakus, K. Héberger // *Molecules*. – 2004. – T. 9. – №. 12. – C. 1079-1088.
95. Yang, J. G. Structure-activity relationship of flavonoids active against lard oil oxidation based on quantum chemical analysis / J. G. Yang, B. G. Liu, G. Z. Liang, Z. X. Ning // *Molecules*. – 2008. – T. 14. – №. 1. – C. 46-52.
96. Hendrickson, H. P. Electrochemistry of catechol-containing flavonoids / H. P. Hendrickson, A. D. Kaufman, C. E. Lunte // *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*. – 1994. – T. 12. – №. 3. – C. 325-334.
97. Seyoum, A. Structure–radical scavenging activity relationships of flavonoids / A. Seyoum, K. Asres, F. K. El-Fiky // *Phytochemistry*. – 2006. – T. 67. – №. 18. – C. 2058-2070.
98. Pshenichnyuk, S. A. Low-energy electron interaction with retusin extracted from *Maackia amurensis*: towards a molecular mechanism of the biological activity of flavonoids / S. A. Pshenichnyuk, Y. N. Elkin, N. I. Kulesh, E. F. Lazneva, A. S. Komolov // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – T. 17. – №. 26. – C. 16805-16812.
99. Asfandiarov, N. L. 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. – T. 412. – C. 26-37.

100. Pshenichnyuk, S. A. Dissociative electron attachment to anthralin to model its biochemical reactions / S. A. Pshenichnyuk, A. S. Komolov // *The journal of physical chemistry letters*. – 2014. – T. 5. – №. 16. – C. 2916-2921.

101. Pshenichnyuk S. A. et al. Low-energy electron interaction with melatonin and related compounds // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2017. – T. 121. – №. 16. – C. 3965-3974.

102. Hendrickson, H. P. Electrochemistry of catechol-containing flavonoids / H. P. Hendrickson, A. D. Kaufman, C. E. Lunte // *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*. – 1994. – T. 12. – №. 3. – C. 325-334.

103. Rotko, G. Stepwise and concerted dissociative electron transfer onto a σ^* -type orbital in polybrominated aromatics / G. Rotko, P. Romańczyk, P. G. Andryianau, S. S. Kurek // *Electrochemistry communications*. – 2014. – T. 43. – C. 117-120.

104. Brett, A. M. O. Electrochemical oxidation of quercetin / A. M. O. Brett, M. E. Ghica // *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*. – 2003. – T. 15. – №. 22. – C. 1745-1750.

105. Recknagel, R. O. Mechanisms of carbon tetrachloride toxicity / R. O. Recknagel, E. A. Glende Jr, J. A. Dolak, R. L. Waller // *Pharmacology & therapeutics*. – 1989. – T. 43. – №. 1. – C. 139-154.

106. Schweizer, S. Electrolytic dechlorination of DDT in a bicontinuous microemulsion / S. Schweizer, J. F. Rusling, Q. Huang // *Chemosphere*. – 1994. – T. 28. – №. 5. – C. 961-970.

107. Rotko, G. Reductive debromination of decabromodiphenyl ether yields brominated dibenzofurans in a Pschorr-type cyclisation / G. Rotko, P. P. Romańczyk, S. S. Kurek // *Electrochemistry communications*. – 2013. – T. 37. – C. 64-67.

108. Alrawaiq, N. S. A review of flavonoid quercetin: metabolism, bioactivity and antioxidant properties / N. S. Alrawaiq, A. Abdullah //International Journal of PharmTech Research. – 2014. – Т. 6. – №. 3. – С. 933-941.

109. Поглазов, К.Ю. Теоретическая оценка энергии сродства к электрону методами теории функционала плотности для молекул кумарина и производных хиноксалина / К. Ю. Поглазов, А. М. Сафронов // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы. – 2022. – №. 1-1 (62). – С. 153-157.

110. Recknagel, R. O. Carbon tetrachloride hepatotoxicity / R. O. Recknagel //Pharmacological Reviews. – 1967. – Т. 19. – №. 2. – С. 145-208.

111. Brattin, W. J. Pathological mechanisms in carbon tetrachloride hepatotoxicity / W. J. Brattin, E. A. Glende Jr, R. O. Recknagel //Journal of free radicals in biology & medicine. – 1985. – Т. 1. – №. 1. – С. 27-38.

112. Chu, S. C. Dissociative attachment of electrons in the chloromethanes / S. C. Chu, P. D. Burrow //Chemical physics letters. – 1990. – Т. 172. – №. 1. – С. 17-22.

113. Pshenichnyuk, S. A. 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. Rakhmeyer, A. S. Komolov //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Т. 20. – №. 34. – С. 22272-22283.

114. Modelli, A. Empty-Level Structure and Reactive Species Produced by Dissociative Electron Attachment to Tert-Butyl Peroxybenzoate / A. Modelli, S. A. Pshenichnyuk //The Journal of Physical Chemistry A. – 2012. – Т. 116. – №. 14. – С. 3585-3592.

115. Pshenichnyuk, S. A. Degradation of gas phase decabromodiphenyl ether by resonant interaction with low-energy electrons / S. A. Pshenichnyuk, G. S. Lomakin, A. Modelli //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – Т. 13. – №. 20. – С. 9293-9300.

116. Stamatovic, A. Trochoidal electron monochromator / A. Stamatovic, G. J. Schulz // *Review of Scientific Instruments*. – 1968. – Т. 39. – №. 11. – С. 1752-1753.
117. Муфтахов, М. В. Электронный монохроматор для источника ионов масс-спектрометра МИ-1201 / М. В. Муфтахов, Ю. В. Васильев, Э. Р. Назиров, В. А. Мазунов // *Приборы и техника эксперимента*. – 1989. – №. 2. – С. 166-168.
118. Таюпов, М.М. 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.
119. Пшеничнюк, С. А. Резонансный захват электронов органическими электроактивными молекулами / С. А. Пшеничнюк, А. В. Кухто, И. Н. Кухто, Н. Л. Асфандиаров // *Химическая физика*. – 2010. – Т. 29. – №. 11. – С. 82-96.
120. Edelson, D. Autodetachment of Electrons in Sulfur Hexafluoride / D. Edelson, J.E. Griffiths, R.B. McAfee // *J. Chem. Phys.* – 1962. – Т. 37. – № 4. – С. 917-918
121. Stockdale, J.A. Negative Ion in Selected Hexafluoride Molecules / J.A. Stockdale, R.N. Compton, H.C. Schwinler // *J. Chem. Phys.* – 1970. – Т. 53. – № 4 – С. 1502-1507.
122. Cunningham, J. Photo-assisted surface reactions studied by dynamic mass spectrometry / J. Cunningham, E. Finn, N. Samman // *Faraday Discussions of the Chemical Society*. – 1974. – Т. 58. – С. 160-174.
123. Compton, R.N. Nondissociative Electron Capture in Complex Molecules and Negative-Ion Lifetimes / R.N. Compton, L.G. Christophorou, G.S. Hurst, P.W. Reinhardt // *J. Chem. Phys.* – 1966. – Т. 45. – № 12. – С. 4634-4639.
124. Thyne, J.C.J. Negative Ion Formation by Tungsten Hexafluoride / J.C.J. Thyne, P.W. Harland // *Int. J. Mass Spectrom. And Ion Phys.* – 1973. – Т. 11. – С. 137-147.

125. Harland, P.W. Autodetachment Lifetimes, Attachment Cross Sections, and Negative Ions Formed by Sulfur Hexafluoride and Sulfur Tetrafluoride / P.W. Harland, J.C.J. Thyne // *J. Phys. Chem.* – 1971. – Т. 75. – № 23. – С. 3517-3523.

126. Лукин, В.Г. Экспериментальное определение времени жизни отрицательных ионов относительно автоотщепления добавочного электрона / В.Г. Лукин, О.Г. Хвостенко // *УФН.* – 2017. – Т. 187. – № 9. – С. 981-1002

127. Asfandiarov, N.L. Frozen Shell Approximation Violation in Negative Ion Formation from Halogenated Benzenes via Dissociative Attachment / N.L. Asfandiarov, V.S. Fal'ko, A.I. Fokin, O.G. Khvostenko, G.S. Lomakin, V.G. Lukin and E.P. Nafikova // *Rapid Comm. Mass Spectrom.* – 2000. – Т. 14. – С. 274-279.

128. Illenberger, E. Electron attachment to free and bound molecules / E. Illenberger, B. M. Smirnov // *Physics-Uspekhi.* – 1998. – Т. 41. – № 7. – С. 651.

129. De Lima Ribeiro, F. A., QSAR model of the phototoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons / F. A. De Lima Ribeiro, M. M. C. Ferreira // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM.* – 2005. – Т. 719. – № 1-3. – С. 191-200.

130. Asfandiarov, N. L. 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, A. Modelli // *Rapid Communications in Mass Spectrometry.* – 2014. – Т. 28. – № 14. – С. 1580-1590.

131. Asfandiarov, N. L. 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 // *The Journal of Chemical Physics.* – 2015. – Т. 142. – № 17. – С. 174308/1-6

132. Воробьев, А. С. Многоэкспоненциальный распад отрицательных молекулярных ионов как следствие распределения молекул-мишеней по колебательным состояниям / А. С. Воробьев, Н. Л. Асфандиаров, В. Г. Лукин, Г. С. Ломакин // *Журнал технической физики.* – 2009. – Т. 79. – № 9. – С. 11-19.

133. Воробьев, А. С. Внутренняя конверсия как основной механизм стабилизации долгоживущих молекулярных отрицательных ионов / А. С. Воробьев, С. А. Пшеничнюк, Н. Л. Асфандиаров, Е. П. Нафикова //Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84. – №. 9. – С. 17-25.

134. Chen, E. S. Electron affinities of substituted nitrobenzenes from negative ion mass spectrometry lifetimes and literature electron affinities / E. S. Chen, E. C. M. Chen // Rapid Communications in Mass Spectrometry: RCM. – 2018. – Т. 32. – №. 7. – С. 604-606.

135. Matejčík, Š. Formation and decay of C⁻ 60 following free electron capture by C₆₀ / Š. Matejčík, T. D. Märk, P. Španěl, D. Smith, T. Jaffke, E. Illenberger //The Journal of chemical physics. – 1995. – Т. 102. – №. 6. – С. 2516-2521.

136. Asfandiarov, N. L. Dissociative electron attachment to 2, 4, 6-trichloroanisole and 2, 4, 6-tribromoanisole molecules / N. L. Asfandiarov, M. V. Muftakhov, S. A. Pshenichnyuk, P. Papp, M. Danko, M. Lacko, A. Modelli //The Journal of Chemical Physics. – 2017. – Т. 147. – №. 23.

137. Asfandiarov, N. L., 4-Bromobiphenyl: Long-lived molecular anion formation and competition between electron detachment and dissociation / N. L. Asfandiarov, S. A. Pshenichnyuk, R. G. Rakhmeyer, R. F., Tuktarov, N. L. Zaitsev, A. S. Vorob'Ev, A. Modelli //The Journal of Chemical Physics. – 2019. – Т. 150. – №. 11.

138. Frisch, M. Gaussian 09, Revision a. 02, 200, gaussian / M. Frisch, G. Trucks, H. B. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, H. Nakatsuji //Inc., Wallingford, CT. – 2009. – Т. 271.

139. Illenberger, E. Gaseous molecular ions: an introduction to elementary processes induced by ionization/ E. Illenberger, J.Momigny – Springer Science & Business Media, 1992. – Т. 2.

140. Modelli, A. Effect of halo-substitution on the lowest-lying empty π^* orbitals in benzene derivatives: electron transmission and dissociative attachment

spectra / A. Modelli, A. Foffani, F. Scagnolari, D. Jones. //Chemical physics letters. – 1989. – T. 163. – №. 2-3. – C. 269-275.

141. Jordan, K. D. Temporary anion states of polyatomic hydrocarbons / K. D. Jordan, P. D. Burrow //Chemical Reviews. – 1987. – T. 87. – №. 3. – C. 557-588.

142. Jordan, K. D. Studies of the temporary anion states of unsaturated hydrocarbons by electron transmission spectroscopy / K. D. Jordan, P. D. Burrow //Accounts of chemical research. – 1978. – T. 11. – №. 9. – C. 341-348.

143. Modelli, A. Electron attachment and intramolecular electron transfer in unsaturated chloroderivatives / A. Modelli //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2003. – T. 5. – №. 14. – C. 2923-2930.

144. Simons, J. Ab initio electronic structure of anions / J. Simons, K. D. Jordan //Chemical Reviews. – 1987. – T. 87. – №. 3. – C. 535-555.

145. Staley, S. W. Calculation of the energies of π^* negative ion resonance states by the use of Koopmans' theorem / S. W. Staley, J. T. Strnad //The Journal of Physical Chemistry. – 1994. – T. 98. – №. 1. – C. 116-121.

146. Chen, D. The relationship of the virtual orbitals of self-consistent-field theory to temporary negative ions in electron scattering from molecules / D. Chen, G. A. Gallup //The Journal of chemical physics. – 1990. – T. 93. – №. 12. – C. 8893-8901

147. Komolov, A. S. Unoccupied electronic states and potential barrier in films of substituted diphenylphthalides on the surface of highly ordered pyrolytic graphite / A. S. Komolov, E. F. Lazneva, N. B. Gerasimova, V. S. Sobolev, S. A. Pshenichnyuk, N. L. Asfandiarov, B. Handke //Physics of the Solid State. – 2021. – T. 63. – C. 362-367.

148. Komolov, A. S. 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, P. S. Repin //Semiconductors. – 2013. – T. 47. – C. 956-961.

149. 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 // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2012. – Т. 116. – №. 1. – С. 761-766.

150. Pshenichnyuk, S. A. 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 // *Technical Physics*. – 2011. – Т. 56. – С. 754-759.

151. Rienstra-Kiracofe, J. C. Atomic and molecular electron affinities: photoelectron experiments and theoretical computations / J. C. Rienstra-Kiracofe, G. S. Tschumper, H. F. Schaefer, S. Nandi, G. B. Ellison, // *Chemical reviews*. – 2002. – Т. 102. – №. 1. – С. 231-282.

152. Ruíz-Vargas, G. Electron transport coefficients in the mixtures of H₂O with N₂, O₂, CO₂ and dry air for the optimization of non-thermal atmospheric pressure plasmas / G. Ruíz-Vargas, M. Yousfi, J. de Urquijo // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2010. – Т. 43. – №. 45. – С. 455201.

153. Modelli, A. 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 // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2004. – Т. 108. – №. 36. – С. 7440-7447.

154. Khatymov, R. V. Fragmentation and slow autoneutralization of isolated negative molecular ions of phthalocyanine and tetraphenylporphyrin / R. V. Khatymov, M. V. Muftakhov, R. F. Tuktarov, O. A. Raitman, A. V. Shokurov, E. Y. Pankratyev // *The Journal of Chemical Physics*. – 2019. – Т. 150. – №. 13.

155. Пономарев, О. А. Время жизни отрицательных молекулярных ионов, образующихся в нескольких резонансах при надтепловых энергиях / О. А. Пономарев, В. А. Мазунов // *Известия Академии наук СССР. Серия химическая*. – 1986. – №. 2. – С. 347-352.

156. Modelli, A. Electron attachment to dye-sensitized solar cell components: Rhodanine and rhodanine-3-acetic acid / A. Modelli, D. Jones, S. A.

Pshenichnyuk //The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – T. 114. – №. 3. – C. 1725-1732.

157. Pshenichnyuk, S. A. Complex fragmentation pathways of rhodanine and rhodanine-3-acetic acid upon resonant capture of low-energy electrons / S. A. Pshenichnyuk, A. Modelli //International Journal of Mass Spectrometry. – 2010. – T. 294. – №. 2-3. – C. 93-102.

158. Wattenberg, L. W. Inhibition of chemical carcinogen-induced neoplasia by coumarins and α -angelicalactone / L. W. Wattenberg, L. K. T. Lam, A. V. Fladmoe //Cancer research. – 1979. – T. 39. – №. 5. – C. 1651-1654.

159. Schramm, S. Mechanistic investigations of the 2-coumaranone chemiluminescence / S. Schramm, I. Navizet, D. P. Karothu, P. Oesau, V. Bensmann, D. Weiss, P. Naumov //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2017. – T. 19. – №. 34. – C. 22852-22859.

160. Wang, S. Discovery of benzofuran-3 (2H)-one derivatives as novel DRAK2 inhibitors that protect islet β -cells from apoptosis / S. Wang, L. Xu, Y. T. Lu, Y. F. Liu, B. Han, T. Liu, F. Yang //European Journal of Medicinal Chemistry. – 2017. – T. 130. – C. 195-208.

161. Verma, N. Benzofuran-3 (2H)-Ones Derivatives: Synthesis, Docking and Evaluation of Their in Vitro Anticancer Studies / N. Verma, K. Shaily, K. Chauhan, S. Kumar //Proceedings of International Conference on Trends in Computational and Cognitive Engineering: TCCE 2019. – Springer Singapore, 2021. – C. 317-325.

162. Hausen, B. M. The sensitizing capacity of coumarins (I) / B. M. Hausen, M. Schmieder //Contact dermatitis. – 1986. – T. 15. – №. 3. – C. 157-163.

163. Pittler, M. H. Horse chestnut seed extract for chronic venous insufficiency / M. H. Pittler, E. Ernst // Cochrane database of systematic reviews. – 2012. – T.1. –№. 11. –C. 03230.

164. Milanović, Ž. Degradation mechanisms of 4, 7-Dihydroxycoumarin derivatives in advanced oxidation processes: Experimental and kinetic DFT study / Ž. Milanović, D. Dimić, E. Klein, M. Biela, V. Lukeš, M. Žižić, Z. Marković

//International journal of environmental research and public health. – 2023. – T. 20.
– №. 3. – C. 2046.

165. Milanović, Ž. Direct scavenging activity of 4, 7-dihydroxycoumarin derivative towards series of chloromethylperoxy radicals/ Ž. Milanović, E. Avdović, M. Antonijević, Z. Marković, // 1-st International Conference on Chemo and Bioinformatics – 2021.

166. Govindaiah, P. Synthesis and biological evaluation of novel 4, 7-dihydroxycoumarin derivatives as anticancer agents / P. Govindaiah, N. Dumala, P. Grover, M. J. Prakash //Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. – 2019. – T. 29. – №. 14. – C. 1819-1824.

167. Ramuthai, M. Structure, Spectroscopic Investigation, Molecular Docking and In vitro Cytotoxicity Studies on 4, 7-dihydroxycoumarin: A Breast Cancer Drug / M. Ramuthai, S. Jeyavijayan, R. Premkumar, M. Uma Priya, N. D. Jayram //Journal of Computational Biophysics and Chemistry. – 2022. – T. 21. – №. 02. – C. 219-236.

168. Rettie, A. E. The pharmacogenomics of warfarin /A. E.Rettie, G. Tai //Molecular interventions. – 2006. – T. 6. – №. 4. – C. 223.

169. Croteau, R. Origin of natural odorants / R. Croteau, F. Karp // Perfumes: art, science and technology. –1991. – T.1– №1 – C. 101-126.

170. Gani, A. Whole-grain cereal bioactive compounds and their health benefits: A review / A. Gani, S. M. Wani, F. A. Masoodi, G. Hameed // J Food Process Technol. – 2012. – T. 3. – №. 3. – C. 146-56.

171. Krishna, N. A. V. Cumulative activity of the p-coumaric acid and syringaldehyde for antimicrobial activity of different microbial strains / N. A. V. Krishna, M. D. Nadeem, M. P. Saradhi, B. Mahendran, S. Bharathi // Euro. J. Exp. Biol. – 2014. – T. 4. – C. 40-43.

172. Yoon, S. A. p-coumaric acid modulates glucose and lipid metabolism via AMP-activated protein kinase in L6 skeletal muscle cells / S. A. Yoon, S. I. Kang, H. S. Shin, S. W. Kang, J. H. Kim, H. C. Ko, S. J. Kim // Biochemical and biophysical research communications. – 2013. – T. 432. – №. 4. – C. 553-557.

173. Ferguson, L. R. Antioxidant and antigenotoxic effects of plant cell wall hydroxycinnamic acids in cultured HT-29 cells / L. R. Ferguson, S. Zhu, P. J. Harris // *Molecular nutrition & food research*. – 2005. – T. 49. – № 6. – C. 585-593.
174. Roy, A. J. Preventive effects of p-coumaric acid on cardiac hypertrophy and alterations in electrocardiogram, lipids, and lipoproteins in experimentally induced myocardial infarcted rats / A. J. Roy, P. S. M. Prince // *Food and Chemical Toxicology*. – 2013. – T. 60. – C. 348-354.
175. Stražišar, M. Effect of β -cyclodextrin on antioxidant activity of coumaric acids / M. Stražišar, S. Andrenšek, A. Šmidovnik // *Food Chemistry*. – 2008. – T. 110. – № 3. – C. 636-642.
176. Dobson, A. J. Coumarin-3-carboxylic acid / A. J. Dobson, R. E. Gerkin // *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*. – 1996. – T. 52. – № 12. – C. 3081-3083.
177. Liu, X. Enhanced suppression of proliferation and migration in highly-metastatic lung cancer cells by combination of valproic acid and coumarin-3-carboxylic acid and its molecular mechanisms of action / X. Liu, L. Chen, F. Sun, G. Zhang // *Cytotechnology*. – 2013. – T. 65. – C. 597-608.
178. Ohmori, S. Determination of methylglyoxal as 2-methylquinoxaline by high-performance liquid chromatography and its application to biological samples / S. Ohmori, M. Mori, M. Kawase, S. Tsuboi // *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*. – 1987. – T. 414. – C. 149-155.
179. Montisci, F. Dispensing essential oil components through cocrystallization: sustainable and smart materials for food preservation and agricultural applications / F. Montisci, P. P. Mazzeo, C. Carraro, M. Prencipe, P. Pelagatti, F. Fornari, A. Bacchi // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2022. – T. 10. – № 26. – C. 8388-8399.
180. 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. Journal Europeen de Toxicologie. – 1975. – T. 8. – №. 4. – C. 212-219.

181. Dong, Z. Mechanism of induction of cytochrome P-450ac (P-450j) in chemically induced and spontaneously diabetic rats / Z. Dong, J. Hong, Q. Ma, D. Li, J. Bullock, F. J. Gonzalez, C. S Yang // Archives of Biochemistry and Biophysics. – 1988. – T. 263. – №. 1. – C. 29-35.

182. Kim, J. Y. Antiphot-oxidative activity of sesamol in methylene blue- and chlorophyll-sensitized photo-oxidation of oil / J. Y. Kim, D. S. Choi, M. Y. Jung // Journal of agricultural and food chemistry. – 2003. – T. 51. – №. 11. – C. 3460-3465.

183. Wynn, J. P. Sesamol as an inhibitor of growth and lipid metabolism in *Mucor circinelloides* via its action on malic enzyme / J. P. Wynn, A. Kendrick, C. Ratledge // Lipids. – 1997. – T. 32. – №. 6. – C. 605-610.

184. Sharma, S. Development and evaluation of sesamol as an antiaging agent / S. Sharma, I. P. Kaur // International journal of dermatology. – 2006. – T. 45. – №. 3. – C. 200-208.

185. Kang, K. S. Heat-processed Panax ginseng and diabetic renal damage: active components and action mechanism / K. S. Kang, J. Ham, Y. J. Kim, J. H. Park, E. J. Cho, N. Yamabe // Journal of ginseng research. – 2013. – T. 37. – №. 4. – C. 379.

186. Lee, K. G. Antioxidant properties of aroma compounds isolated from soybeans and mung beans / K. G. Lee, T. Shibamoto // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2000. – T. 48. – №. 9. – C. 4290-4293.

187. Kang, K. S. Increase in the free radical scavenging activity of ginseng by heat-processing / K. S. Kang, H. Y. Kim, J. S. Pyo, T. Yokozawa // Biological and Pharmaceutical Bulletin. – 2006. – T. 29. – №. 4. – C. 750-754.

188. Kang, K. S. Protective effect of sun ginseng against diabetic renal damage / K. S. Kang, H. Y. Kim, N. Yamabe, R. Nagai, T. Yokozawa, // Biological and pharmaceutical bulletin. – 2006. – T. 29. – №. 8. – C. 1678-1684.

189. Krishnakumar, V. Spectroscopic properties, NLO, HOMO–LUMO and NBO of maltol / V. Krishnakumar, D. Barathi, R. Mathammal, J. Balamani, N. Jayamani // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2014. – T. 121. – C. 245-253.
190. Anwar-Mohamed, A. Induction of cytochrome P450 1a1 by the food flavoring agent, maltol / A. Anwar-Mohamed, A. O. S. El-Kadi // *Toxicology in vitro*. – 2007. – T. 21. – №. 4. – C. 685-690.
191. Park, S. M. Determining potency of odorants: concentration-detection functions and recognition point of fragrance chemicals: дис. канд. биол. наук/ Sang Mun Park – University of California, San Diego, 2012. – 40 с.
192. Tromelin, A. Study of Odorants Sharing the Odor Notes of an Aroma Blending Mixture by a Pharmacophore Approach / A. Tromelin, F. Koensgen, M. Rugard, K. Audouze, T. Thomas-Danguin, E. Guichard // 8 Strasbourg Summer School in Chemoinformatics. – 2022.
193. Zeng, S. Molecular mechanisms of caramel-like odorant-olfactory receptor interactions based on a computational chemistry approach / S., Zeng, L. Zhang, P. Li, D. Pu, Y. Fu, R. Zheng, Y. Zhang // *Food Research International*. – 2023. – C. 113063.
194. Chen, J. The formation, determination and health implications of polar compounds in edible oils: Current status, challenges and perspectives / J. Chen, L. Zhang, Y. Li, N. Zhang, Y. Gao, X. Yu // *Food Chemistry*. – 2021. – T. 364. – C. 130451.
195. Aini, N. Structure–antioxidant activities relationship analysis of isoeugenol, eugenol, vanillin and their derivatives / N. Aini, B. Purwono, I. Tahir // *Indonesian Journal of Chemistry*. – 2007. – T. 7. – №. 1. – C. 61-66.
196. Tai, A. Evaluation of antioxidant activity of vanillin by using multiple antioxidant assays / A. Tai, T. Sawano, F. Yazama, H. Ito // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*. – 2011. – T. 1810. – №. 2. – C. 170-177.

197. Mourtzinis, I. Thermal oxidation of vanillin affects its antioxidant and antimicrobial properties / I. Mourtzinis, S. Konteles, N. Kalogeropoulos, V. T. Karathanos // *Food Chemistry*. – 2009. – Т. 114. – №. 3. – С. 791-797.
198. Хилько, С. Л. Антирадикальная активность ванилинов в реакциях с ДФПГ / С. Л. Хилько, Р. А. Макарова, Р. Г. Семенова // *Вестник Новгородского государственного университета им. Ярослава Мудрого*. – 2017. – №. 5 (103). – С. 93-96.
199. Дикусар, Е. А. Бензальдегиды ванилинового ряда. Синтез производных, применение и биологическая активность / Е. А. Дикусар, В. И. Поткин, Козлов Н. Г. // Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. – 2012. – Т. 612. – С. 604.
200. Berk, B. The synthesis, antimicrobial activity studies, and molecular property predictions of novel benzothiazole-2-thione derivatives / B. Berk, Y. Tahirovic, E. Bülbül, S. Biltekin // *ACTA Pharmaceutica Scientia*. – 2017. – Т. 55. – №. 3. – С. 83-96.
201. Li, Q. The antifungal activity of o-vanillin against *Aspergillus flavus* via disrupting ergosterol biosynthesis and promoting oxidative stress, and an RNA-seq analysis thereof / Q. Li, X. Zhu, Y. Zhao, Y. Xie // *Lwt*. – 2022. – Т. 164. – С. 113635.
202. Zheng, W. Global trends and diversity in pentachlorophenol levels in the environment and in humans: a meta-analysis / W. Zheng, X. Wang, H. Yu, X. Tao, Y. Zhou, W. Qu // *Environmental science & technology*. – 2011. – Т. 45. – №. 11. – С. 4668-4675.
203. Proudfoot, A. T. Pentachlorophenol poisoning / A. T. Proudfoot // *Toxicological reviews*. – 2003. – Т. 22. – №. 1. – С. 3-11.
204. Seiler, J. P. Pentachlorophenol / J. P. Seiler // *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*. – 1991. – Т. 257. – №. 1. – С. 27-47.
205. Buth, J. M. Dioxin photoproducts of triclosan and its chlorinated derivatives in sediment cores / J. M. Buth, P. O. Steen, C. Sueper, D. Blumentritt, P.

J. Vikesland, W. A. Arnold, K. McNeill // *Environmental science & technology*. – 2010. – Т. 44. – №. 12. – С. 4545-4551.

206. Elgrishi, N. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry / N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey // *Journal of chemical education*. – 2018. – Т. 95. – №. 2. – С. 197-206.

207. Heinze, J. Cyclic voltammetry—“electrochemical spectroscopy”. New analytical methods / J. Heinze // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1984. – Т. 23. – №. 11. – С. 831-847.

208. Goryunkov, A. A. Dissociative Electron Attachment to Hexachlorobenzene / A. A. Goryunkov, N. L. Asfandiarov, R. G. Rakhmeev, A. V. Markova, S. A. Pshenichnyuk, A. V. Rybalchenko, I. N. Ioffe // *ChemPhysChem*. – 2022. – Т. 23. – №. 10. – С. e202200038.

209. Таюпов, М.М. Комплексное исследование структуры электронных орбиталей молекул пентахлорфенола. Эксперименты и моделирование / М.М. Таюпов, А.В. Маркова, А.В. Рыбальченко // *Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы*. – 2023. – Т.66 – № 1-1– С. 94-99.

210. Trasatti, A. The absolute electrode potential: an explanatory note (Recommendations 1986)/ A. Trasatti // *Pure Appl. Chem*. –1988– Т.58 – С. 955–966.

211. Pommerehne, J. Efficient two-layer leds on a polymer blend basis/ J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R.F. Mahrt, H. Bäessler, M. Porsch, J. Daub // *Adv. Mater*. –1995. –Т.7. – С. 551–554.

212. Komolov, A. S. Density of vacant electronic states of semiconductor films of molecules of naphthalene and diphenylphthalide modified by electroactive functional groups / A. S. Komolov, E. F. Lazneva, N. B. Gerasimova, A. V. Baramygin, V. S. Sobolev, S. A. Pshenichnyuk, B. Handke // *Physics of the Solid State*. – 2020. – Т. 62. – С. 1256-1261.

213. Komolov, A. S. Electronic properties of the surface of perylene tetracarboxylic acid dianhydride film upon deposition of the ultrathin conjugated

layers of Pyronine B / A. S. Komolov, E. F. Lazneva, S. N. Akhremtchik //Applied surface science. – 2010. – Т. 256. – №. 8. – С. 2419-2422.

214. Pshenichnyuk, S. A. Microsecond dynamics of molecular negative ions formed by low-energy electron attachment to fluorinated tetracyanoquinodimethane / S. A. Pshenichnyuk, A. Modelli, N. L., Asfandiarov, R. G. Rakhmeyev, A. M. Safronov, M. M. Tayupov, A. S Komolov//The Journal of Chemical Physics. – 2021. – Т. 155. – №. 18.

215. Komolov, A. S. Unoccupied electronic states at the interface of oligo (phenylene-vinylene) films with oxidized silicon / A. S. Komolov, E. F. Lazneva, S. N. Akhremtchik, N. S. Chepilko, A. A. Gavrikov //The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Т. 117. – №. 24. – С. 12633-12638.

216. Komolov, A. S. Density of the unoccupied electronic states of the ultrathin films of the aziridinylphenylpyrrol substituted fullerene / A. S. Komolov, E. F. Lazneva, N. B. Gerasimova, Y. A. Panina, G. D. Zashikhin, A. V. Baramygin, A. A. Gavrikov // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2015. – Т. 205. – С. 52-56.

217. Садыков, Р. А. Спектры ЭПР феноксильных радикалов из 2, 6-диизоборнил-4-метилфенола / Р. А. Садыков, Г. Д. Сафина, И. Ю. Чукичева, Р. Р. Кинзябулатов, А. В. Кучин // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2012. – №. 8. – С. 1650.

218. Рогинский, В. А. Фенольные антиоксиданты: Реакционная способность и эффективность / В.А. Рогинский – Москва: Наука, 1988. – 247 с.

219. Таюпов, М.М. Исследования методом электронно-парамагнитного резонанса радикалов этил мальтола образованных путем разрыва О-Н связи / М.М. Таюпов, И.В. Яцык, А.А. Суханов // Комплексный анализ, математическая физика и нелинейные уравнения: Сборник тезисов Международной научной конференции, оз. Банное, 13–17 марта 2022 года. – Уфа – 2023. – С.109-110.

220. Turin, L. A spectroscopic mechanism for primary olfactory reception / L. Turin // *Chemical senses*. – 1996. – Т. 21. – №. 6. – С. 773-791.
221. Solov'yov, I. A. Vibrationally assisted electron transfer mechanism of olfaction: myth or reality? / I. A. Solov'yov, P. Y. Chang, K. Schulten // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – Т. 14. – №. 40. – С. 13861-13871.
222. Pshenichnyuk S. A. et al. Can the Electron-Accepting Properties of Odorants Be Involved in Their Recognition by the Olfactory System? // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2018. – Т. 9. – №. 9. – С. 2320-2325.
223. Zhang S. Q. et al. Multiphonon processes of the inelastic electron transfer in olfaction // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2022. – Т. 24. – №. 8. – С. 5048-5051.
224. Leopoldini, M. The molecular basis of working mechanism of natural polyphenolic antioxidants / M. Leopoldini, N. Russo, M. Toscano // *Food Chemistry*. – 2011. – Т. 125. – №. 2. – С. 288-306.
225. Pshenichnyuk, S. A. Resonance electron attachment to tetracyanoquinodimethane / S. A. Pshenichnyuk, A. Modelli, E. F. Lazneva, A. S. Komolov // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2014. – Т. 118. – №. 34. – С. 6810-6818.
226. Туриев А. М. Модификация пленок органических материалов под действием лазерного излучения: дис. докт. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Туриев Анатолий Майранович – СПб: СПбГУ–2011. –236 с.
227. Lukin, V.G. The negative ions adsorption on the ion source surface at the resonant electron capture by molecules and measurements of the ion lifetime / V.G. Lukin, O.G. Khvostenko, G.M. Tuimedov // *International Journal of Mass Spectrometry*. – 2016. – Т. 399-400. – С. 17-26.
228. Лукин, В.Г. Влияние поверхностной адсорбции отрицательных ионов в ионном источнике на результаты измерений их времени жизни / В.Г. Лукин, О.Г. Хвостенко // *Успехи физических наук*. – 2017. –Т. 187. –№ 8. – С. 981-1002.

229. Лукин, В.Г. Разброс в измерениях времени жизни отрицательных ионов как следствие их адсорбции на стенках камеры ионизации / В.Г. Лукин, О.Г. Хвостенко, Г.М. Туймедов // Журнал технической физики. – 2017. – Т.87. – № 7. – С. 982-989.
230. Hehre, W. J. Ab Initio Molecular Orbital Theory/ W. J. Hehre, L. Radom, J. A. Pople, and P. v. R. Schleyer // Wiley, New York– 1986. – Т.1. – № 1. – С. 127.
231. Pshenichnyuk, S. A. Interruption of the inner rotation initiated in isolated electron-driven molecular rotors / S. A. Pshenichnyuk, N. L. Asfandiarov, A. V. Kukhta //Physical Review A. – 2012. – Т. 86. – №. 5. – С. 052710.
232. Pshenichnyuk, I. A. Motor effect in electron transport through a molecular junction with torsional vibrations / I. A. Pshenichnyuk, M. Čížek //Physical Review B. – 2011. – Т. 83. – №. 16. – С. 165446.
233. Pshenichnyuk, S. A. Structural rearrangements as relaxation pathway for molecular negative ions formed via vibrational Feshbach resonance / S. A. Pshenichnyuk, N. L. Asfandiarov //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2020. – Т. 22. – №. 28. – С. 16150-16156.
234. Pshenichnyuk, S. A. Electron attachment spectroscopy as a tool to study internal rotations in isolated negative ions/ S. A. Pshenichnyuk, A. Modelli, N. L. Asfandiarov, R. G. Rakhmeyev, M. M. Tayupov, A. S. Komolov // Physical Review Research – 2020. – Т.2– №. 1. – С.012030.
235. Orvos, D. R. Aquatic toxicity of triclosan / D. R. Orvos, D. J. Versteeg, J. Inauen, M. Capdevielle, A. Rothenstein, V. Cunningham, //Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal. – 2002. – Т. 21. – №. 7. – С. 1338-1349.
236. Fahy, P. C. Managing *Pseudomonas tolaasii*, Bacterial Blotch of *Agaricus* spp., by Integrated Biological and Chemical Practices / P. C. Fahy, J. K. Bradley //Plant Pathogenic Bacteria: Proceedings of the Sixth International Conference on Plant Pathogenic Bacteria, Maryland, June 2–7, 1985. – 1987. – С. 944-949.

237. Kaufman, J. J. Correlation between energetics and toxicities of single-carbon halides / J. J. Kaufman, W. S. Koski, S. Roszak, K. Balasubramanian // *Chemical Physics*. – 1996. – T. 204. – №. 2-3. – C. 233-237.
238. Roszak, S. Balasubramanian, K. Structures and Electron Attachment Properties of Halomethanes (CX_nY_m , $X=H, F$; $Y=Cl, Br, I$; $n=0,4$; $m=4-n$) / S. Roszak, W. S. Koski, J. J. Kaufman // *SAR and QSAR in Environmental Research*. – 2001. – T. 11. – №. 5-6. – C. 383-396.
239. Christophorou, L. G. Electron attachment and molecular toxicity / L. G. Christophorou, D. Hadjiantoniou // *Chemical Physics Letters*. – 2006. – T. 419. – №. 4. – C. 405-410.
240. Robertson, W. D. Negative ions of ethylene sulfite / W. D. Robertson, N. I. Hammer, J. E. Bartmess, R. N. Compton, K. Diri, K. D. Jordan // *The Journal of Chemical Physics*. – 2005. – T. 122. – №. 20. – C. 204319/1-6.
241. Vasil'sev, Y. V. Dynamics of the electron structure of phthalide derivatives at the interaction with low-energy electrons / Y. V. Vasil'sev, B. G. Zыkov, V. S. Fal'ko, A. N. Lachinov, V. I. Khvostenko, N. G. Gileva // *Synthetic Metals*. – 1997. – T. 84. – №. 1. – C. 975-976.
242. Egan D. The pharmacology, metabolism, analysis, and applications of coumarin and coumarin-related compounds / D. Egan, R. O'Kennedy, E. Moran, D. Cox, E. Prosser, R. D. Thornes // *Drug metabolism reviews*. – 1990. – T. 22. – №. 5. – C. 503-529.
243. Parker, D. K. Beer: Production, sensory characteristics and sensory analysis / D. K Parker // *Alcoholic beverages*. – Woodhead Publishing, 2012. – C. 133-158.
244. Cullinan, M. P. Long term use of triclosan toothpaste and thyroid function / M. P. Cullinan, J. E. Palmer, A. D. Carle, M. J. West, G. J. Seymour // *Science of the total environment*. – 2012. – T. 416. – C. 75-79.
245. Fache, M. Vanillin production from lignin and its use as a renewable chemical / M. Fache, B. Boutevin, S. Caillol // *ACS sustainable chemistry & engineering*. – 2016. – T. 4. – №. 1. – C. 35-46.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1. Энергии резонансов на КЭВ, относительные интенсивности сигналов ОИ, наиболее вероятные структуры фрагментарных ОИ с рассчитанными термодинамическими порогами образования для молекул мальтола. Нумерация атомов указана на соответствующем рисунке

Мальтол (C ₆ H ₆ O ₃)				
Анион	Нейтраль	Относительная интенсивность ионного тока, %	Энергия максимума КЭВ, эВ	Порог появления. ТФП САМ-В3LYP/6-311+G(d, p), эВ
C ₆ H ₅ O ₃	H ¹⁰	100	1.91	1.78
	H ¹³			2.37
	H ¹⁴			2.57
	H ¹⁵			1.09
C ₅ H ₃ O ₃	CH ₃	20	0.4 4.48	1.77
	CH ₃ -H ¹⁵ (H ¹⁵ перемещается на C ⁴ после отрыва CH ₃)			0.63

Таблица 2. Энергии резонансов на КЭВ, относительные интенсивности сигналов ОИ, наиболее вероятные структуры фрагментарных ОИ с рассчитанными термодинамическими порогами образования для молекул этил мальтола. Нумерация атомов указана на соответствующем рисунке

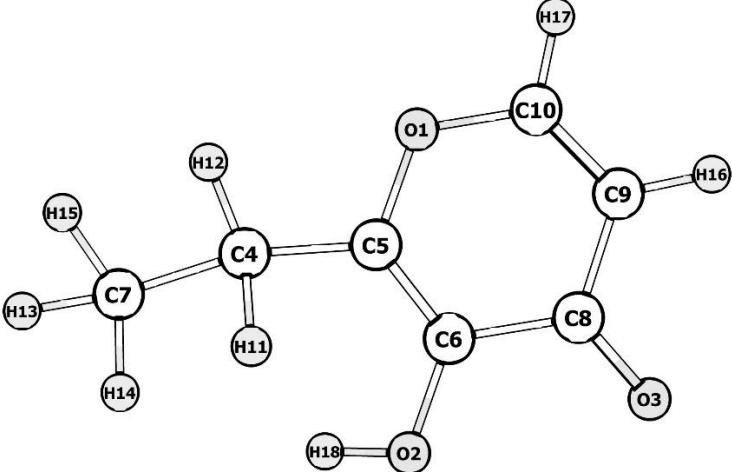
Этил мальтол (C ₇ H ₈ O ₃)				
				
Анион	Нейтраль	Относительная интенсивность ионного тока, %	Энергия максимума КЭВ, эВ	Порог появления. ТФП САМ-ВЗЛР/6-311+G(d, p), эВ
C ₇ H ₇ O ₃	H ¹¹	100	1.75 7.47	1.56
	H ¹²			1.81
	H ¹³			1.06
	H ¹⁶			3.02
	H ¹⁷			2.57
	H ¹⁸			1.06
C ₅ H ₃ O ₃	C ₂ H ₅	50	0	1.65
	C ₂ H ₅ мигр. H ¹⁸			0.51
C ₇ H ₈ O ₂	O ³	12.5	0.69 4.94 8.03	8.92
	O ² (H ¹⁸ на соседний O)			8.56
	O ² -H ¹⁸ (H ¹⁸ вместо O)			6.87
C ₆ H ₄ O ₃	CH ₃ -H ¹⁸			-1.02
	CH ₃ -H ¹¹			0.63
	CH ₃ -H ¹²			1.03

Таблица 3. Энергии резонансов на КЭВ, относительные интенсивности сигналов ОИ, наиболее вероятные структуры фрагментарных ОИ с рассчитанными термодинамическими порогами образования для молекул сезамола. Нумерация атомов указана на соответствующем рисунке

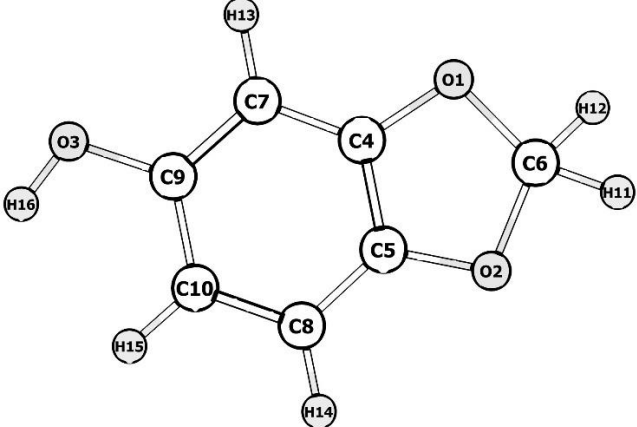
Сезамол (C ₇ H ₆ O ₃)				
				
Анион	Нейтраль	Относительная интенсивность ионного тока, %	Энергия максимума КЭВ, эВ	Порог появления. ТФП САМ-ВЗЛУР/6-311+G(d, p), эВ
C ₇ H ₅ O ₃	H ¹¹	100	1.4	3.20
	H ¹³			3.04
	H ¹⁴			3.07
	H ¹⁵			2.99
	H ¹⁶			1.34

Таблица 4. Энергии резонансов на КЭВ, относительные интенсивности сигналов ОИ, наиболее вероятные структуры ОИ с рассчитанными термодинамическими порогоми образования для молекул фрагментарных 2-метилхиноксалина. Нумерация атомов указана на соответствующем рисунке

2-метилхиноксалин (C ₉ H ₈ N ₂)				
Анион	Нейтраль	Относительная интенсивность ионного тока, %	Энергия максимума КЭВ, эВ	Порог появления. ТФП САМ-ВЗЛР/6-311+G(d, p), эВ
C ₉ H ₇ N ₂	H ¹²	5	7.92	3.36
	H ¹³			3.35
	H ¹⁴			3.15
	H ¹⁵			3.30
	H ¹⁶			3.31
	H ¹⁷			1.97
	H ¹⁸			1.97
	H ¹⁹			1.97

Таблица 5. Энергии резонансов на КЭВ, относительные интенсивности сигналов ОИ, наиболее вероятные структуры фрагментарных ОИ с рассчитанными термодинамическими порогоми образования для молекул 2,3-диметилхиноксалина. Нумерация атомов указана на соответствующем рисунке

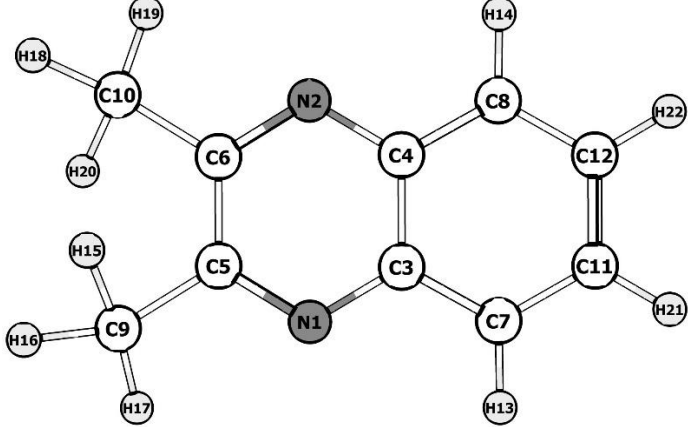
2, 3-диметилхиноксалин (C ₁₀ H ₁₀ N ₂)				
				
Анион	Нейтраль	Относительная интенсивность ионного тока, %	Энергия максимума КЭВ, эВ	Порог появления. ТФП САМ-ВЗЛР/6-311+G(d, p), эВ
C ₁₀ H ₉ N ₂	H ¹³	10	7.77	3.41
	H ¹⁴			3.41
	H ¹⁵			2.00
	H ¹⁶			2.00
	H ¹⁷			2.00
	H ¹⁸			2.00
	H ¹⁹			2.00
	H ²⁰			2.00
	H ²¹			3.37
	H ²²			3.37

Таблица 6. Энергии резонансов на КЭВ, относительные интенсивности сигналов ОИ, наиболее вероятные структуры фрагментарных ОИ с рассчитанными термодинамическими порогоми образования для молекул триклозана. Нумерация атомов указана на соответствующем рисунке

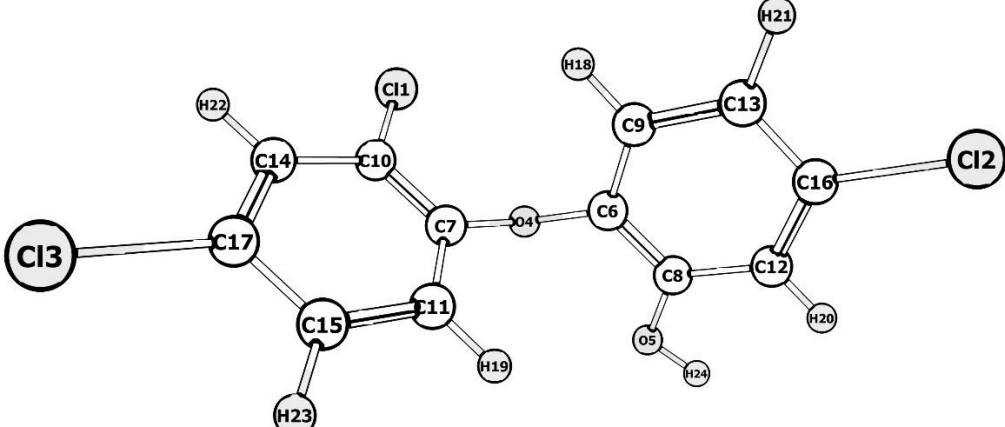
Триклозан (C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂)				
				
Анион	Нейтраль	Относительная интенсивность ионного тока, %	Энергия максимума КЭВ, эВ	Порог появления. ТФП САМ-В3LYP/6-311+G(d, p), эВ
C ₁₂ H ₆ Cl ₃ O ₂	H	7.7	0.1 0.9	0.44
I	HCl	79	0.1 0.3	-0.18
I-HCl	2HCl	100	0.1 0.3	1.68
C ₁₂ H ₄ ClO ₂	2HCl	100	0.1 0.3	3.35
II	2HCl	100	0.1 0.3	-0.39
C ₆ H ₃ Cl ₂ O	C ₆ H ₃ ClOH	0.1	0.3 4 6-9	0.31
C ₆ H ₃ ClO ₂	C ₆ H ₃ Cl ₂	0.1	0.9 4 6-9	0.18
C ₆ H ₂ ClO ₂	C ₆ H ₄ Cl ₂	3.4	0.2 4 6-9	-1.72
ClOH	C ₁₂ H ₅ Cl ₂ O	3.6	0.2	3.85
ClOH	III	3.6	0.2	-1.2
Cl	C ₁₂ H ₆ Cl ₂ O ₂	71	0.2 4	0.09
Cl	C ₁₂ H ₆ Cl ₂ O ₂	71	0.2 4	0.11
Cl	C ₁₂ H ₆ Cl ₂ O ₂	71	0.2 4	0.12

Таблица 7. Энергии резонансов на КЭВ, относительные интенсивности сигналов ОИ, наиболее вероятные структуры фрагментарных ОИ с рассчитанными термодинамическими порогоми образования для молекул пентахлорфенола. Нумерация атомов указана на соответствующем рисунке

Пентахлорфенол (C ₆ HCl ₅ O)					
Анион	Нейтраль	Относительная интенсивность ионного тока, %	Энергия максимума КЭВ, эВ	Порог появления. ТФП САМ-ВЗЛР/6-311+G(d, p), эВ	Порог появления. ТФП ВЗЛР/6-31+G(d), эВ
C ₆ Cl ₅ O	H	0.05	0.1	0.24	0.02
Cl ¹	C ₆ HCl ₄ O	100	0.1	0.10	0.10
Cl ²				0.16	0.16
Cl ³				0.03	0.02
Cl ⁴				1.29	1.2
Cl ⁵				1.48	1.2
Cl ¹ (H мигр на C ⁸)				-1.15	-1.23
C ₆ HCl ₃ O	Cl ¹ Cl ² (улетают вместе)	0.24	0.41	2.45	2.44
	Cl ¹ Cl ³			2.50	2.50
	Cl ¹ Cl ⁴			3.02	3.02
	Cl ¹ Cl ⁵			2.39	2.39
	Cl ² Cl ³			2.41	2.63
	Cl ² Cl ⁴			2.28	2.29
	Cl ² Cl ⁵			2.65	2.35
	Cl ³ Cl ⁴			2.22	2.40
	Cl ³ Cl ⁵			2.29	2.22
	Cl ⁴ Cl ⁵			2.34	2.26
	Cl ² Cl ⁴ (H мигр на C ⁹)			1.18	0.77
C ₆ Cl ₄ O	HCl ¹	6.66	0.10	-0.15	-0.14
	HCl ²			-0.15	-0.14
C ₅ Cl ₄	C ⁷ ОНCl ¹	0.30	1.07	1.13	0.99

	C^7OHCl^2		3.29	1.13	0.99
--	-------------	--	------	------	------

Таблица 8. Энергии резонансов на КЭВ, относительные интенсивности сигналов ОИ, наиболее вероятные структуры фрагментарных ОИ с рассчитанными термодинамическими порогами образования для молекул ванилина. Нумерация атомов указана на соответствующем рисунке

Ванилин ($C_8H_8O_3$)				
Анион	Нейтраль	Относительная интенсивность ионного тока, %	Энергия максимума КЭВ, эВ	Порог появления. ТФП САМ-В3LYP/6-311+G(d, p), эВ
$C_8H_7O_3$	H^{12}	100	1.07	2.30
	H^{13}			3.16
	H^{14}			2.91
	H^{15}			3.16
	H^{17}			3.29
	H^{19}			0.70
$C_7H_5O_3$	CH_3	6.66	0.9 4.18 8.52	-0.07
$C_7H_4O_3$	CH_3-H^{12}	50	8.03	0.31
	CH_3-H^{19}			-2.01
$C_8H_8O_2$	O^3			9.15
	O^2			6.40
$C_7H_7O_2$	$C^{10}O^3H^{15}$	3.33	4.13 6.10	3.04
$C_7H_4O_2$	$C^{11}O^1H_3-H^{12}$	5	7.84	6.14
	$C^{11}O^1H_3-H^{19}$			4.59

Таблица 9. Энергии резонансов на КЭВ, относительные интенсивности сигналов ОИ, наиболее вероятные структуры фрагментарных ОИ с рассчитанными термодинамическими порогами образования для молекул изованилина. Нумерация атомов указана на соответствующем рисунке

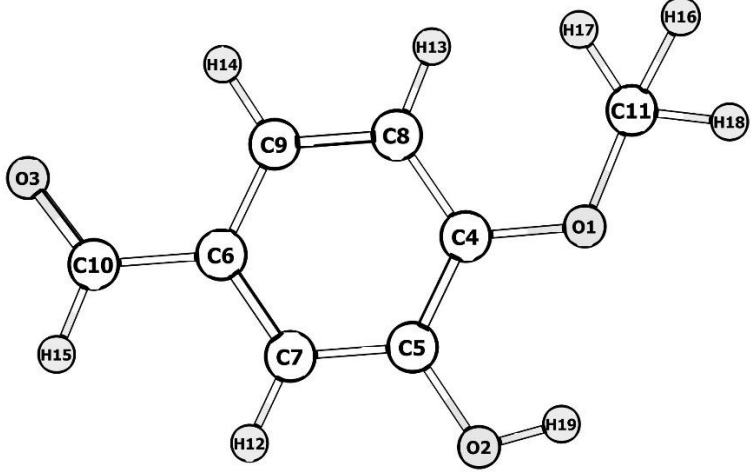
Изованилин (C ₈ H ₈ O ₃)				
				
Анион	Нейтраль	Относительная интенсивность ионного тока, %	Энергия максимума КЭВ, эВ	Порог появления. ТФП САМ-ВЗЛР/6-311+G(d, p), эВ
C ₈ H ₇ O ₃	H ¹²	5.55	1.38	2.93
	H ¹³			2.72
	H ¹⁴			3.34
	H ¹⁵			3.26
	H ¹⁷			2.94
	H ¹⁹			1.07
C ₇ H ₅ O ₃	CH ₃	100	0.19 1.01	-0.71
C ₇ H ₇ O ₂	C ¹⁰ O ³ H ¹⁵	1.54	4.45 6.34	3.08
C ₇ H ₄ O ₃	CH ₃ -H ¹³	2	0.91 5.42	-0.35
	CH ₃ -H ¹⁹			-1.81
C ₈ H ₈ O ₂	O ³		8.14	9.17
	O ²			6.74
C ₆ H ₄ O ₂	C ₂ H ₄ O	1.54	0.39 8.04	4.04
C ₇ H ₈ O ₂	CO ₂			0.10
C ₆ H ₄ O	C ₂ H ₄ O ₂	0.5	8.82	6.49

Таблица 10. Энергии резонансов на КЭВ, относительные интенсивности сигналов ОИ, наиболее вероятные структуры фрагментарных ОИ с рассчитанными термодинамическими порогами образования для молекул орто-ванилина. Нумерация атомов указана на соответствующем рисунке

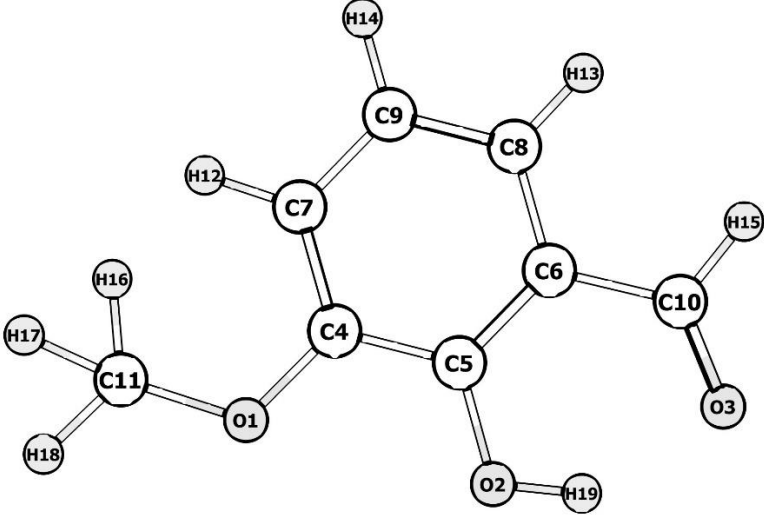
Орто-ванилин (C ₈ H ₈ O ₃)				
				
Анион	Нейтраль	Относительная интенсивность ионного тока, %	Энергия максимума КЭВ, эВ	Порог появления. ТФП САМ-ВЗЛР/6-311+G(d, p), эВ
C ₈ H ₇ O ₃	H ¹²	0.25	0	2.74
	H ¹⁴			3.22
	H ¹⁵			2.80
	H ¹⁶			3.28
	H ¹⁹			1.35
C ₈ H ₆ O ₃	H ¹² H ¹⁴	0.1	0	2.42
	H ¹³ H ¹⁴			2.66
	H ¹³ H ¹⁵			2.54
	H ¹⁵ H ¹⁹			0.45
	H ¹⁶ H ¹²			2.19
	H ¹⁶ H ¹⁷			2.16
	H ¹⁶ H ¹⁹			0.79
	H ¹⁴ H ¹⁹			1.67
C ₇ H ₄ O ₃	CH ₃ -H ¹²	3.33	4.36	0.31
	CH ₃ -H ¹⁹		7.40	-1.47
C ₈ H ₈ O ₂	O ²			6.67
	O ³			8.62
C ₇ H ₅ O ₃	CH ₃	1.66	1.76	-0.02
			3.55	
C ₇ H ₇ O ₂	C ¹⁰ O ³ H ¹⁵	0.05	4	2.71
	C ¹⁰ O ³ H ¹⁵ с мигр		6.5	1
	H ¹⁹			
	C ¹⁰ O ³ H ¹⁹			1.04

Таблица 11. Энергии резонансов на КЭВ, относительные интенсивности сигналов ОИ, наиболее вероятные структуры фрагментарных ОИ с рассчитанными термодинамическими порогами образования для молекул дигидрокумарина. Нумерация атомов указана на соответствующем рисунке

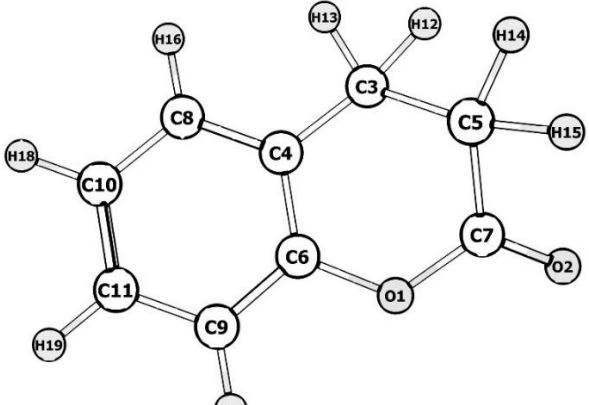
Дигидрокумарин (C ₉ H ₈ O ₂)				
				
Анион	Нейтраль	Относительная интенсивность ионного тока, %	Энергия максимума КЭВ, эВ	Порог появления. ТФП САМ-ВЗЛР/6-311+G(d, p), эВ
C ₉ H ₅ O ₄	H ¹²	40	1.90 5.15 7.80	2.35
	H ¹⁴			1.90
	H ¹⁶			3.11
	H ¹⁷			3.07
	H ¹⁸			3.32
	H ¹⁹			3.30
C ₈ H ₅ O ₂	C ⁷ O ² H ¹⁴	1	1.64	3.87
	C ⁷ O ² H ¹⁵			3.81
	C ⁷ O ² H ¹⁸			3.88
	C ⁷ O ² H ¹³			2.94
	C ⁷ O ² H ¹³ не соед.			1.56

Таблица 12. Энергии резонансов на КЭВ, относительные интенсивности сигналов ОИ, наиболее вероятные структуры фрагментарных ОИ с рассчитанными термодинамическими порогами образования для молекул кумарина. Нумерация атомов указана на соответствующем рисунке

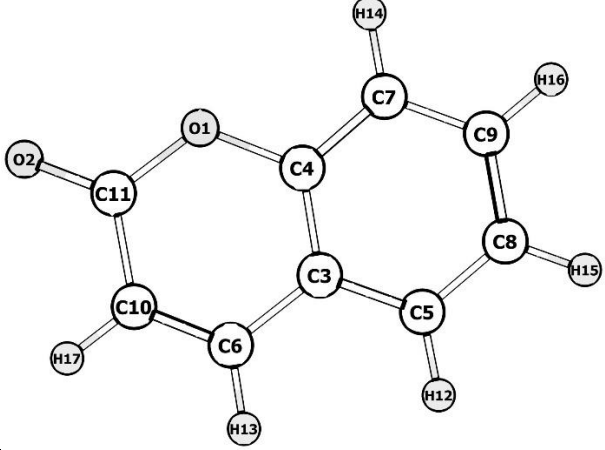
Кумарин (C ₉ H ₆ O ₂)				
				
Анион	Нейтраль	Относительная интенсивность ионного тока, %	Энергия максимума КЭВ, эВ	Порог появления. ТФП САМ-ВЗЛР/6-311+G(d, p), эВ
C ₉ H ₅ O ₂	H ¹²	0.29	3.78 7.36	2.80
	H ¹³			2.60
	H ¹⁴			2.89
	H ¹⁵			3.07
	H ¹⁶			2.99
	H ¹⁷			2.82
C ₈ H ₆ O	C ¹¹ O ²	2.5	4.72	1.83
C ₈ H ₅ O	C ¹¹ H ¹⁷ O ²	0.29	1.4 4.9	2.82
	C ¹¹ H ¹⁷ O ² хвост			1.92
Фенилэтиниловый эфир	C ¹¹ H ¹⁷ O ²			0.25

Таблица 13. Энергии резонансов на КЭВ, относительные интенсивности сигналов ОИ, наиболее вероятные структуры фрагментарных ОИ с рассчитанными термодинамическими порогами образования для молекул кумарин-3-карбоновой кислоты. Нумерация атомов указана на соответствующем рисунке

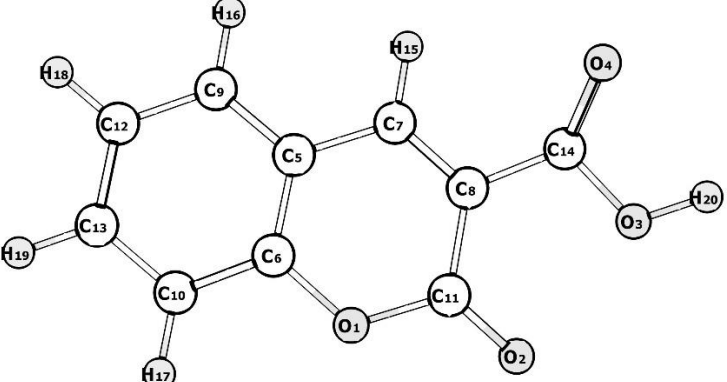
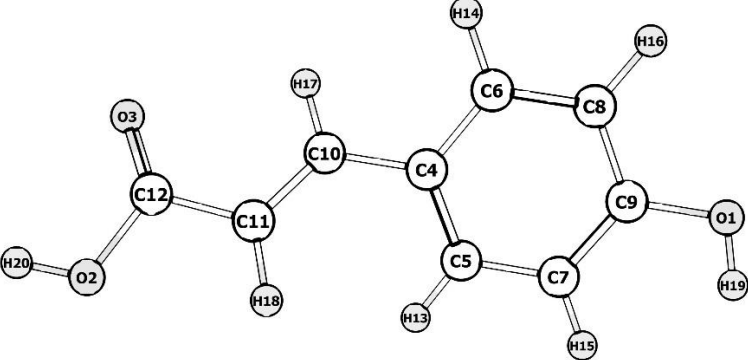
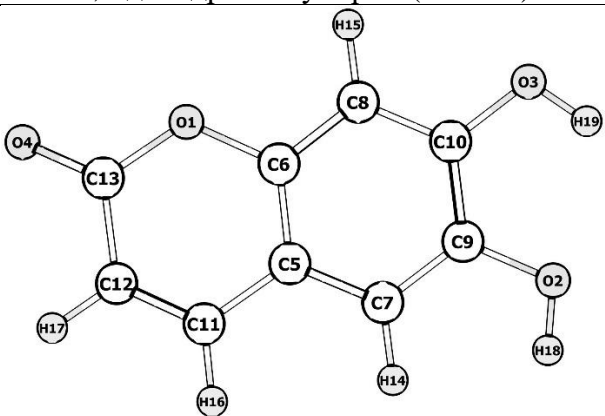
кумарин-3-карбоновая кислота (C ₁₀ H ₆ O ₄)				
				
Анион	Нейтраль	Относительная интенсивность ионного тока, %	Энергия максимума КЭВ, эВ	Порог появления. ТФП САМ-В3LYP/6-311+G(d, p), эВ
C ₁₀ H ₅ O ₄	H ¹⁵	0.02	0.3	2.30
	H ¹⁶		3.60	2.55
	H ¹⁷		7	2.64
	H ¹⁸			2.83
	H ¹⁹			2.68
	H ²⁰			0.76
C ₉ H ₅ O ₂	CO ₂ H	0.03	4.3	2.24

Таблица 14. Энергии резонансов на КЭВ, относительные интенсивности сигналов ОИ, наиболее вероятные структуры фрагментарных ОИ с рассчитанными термодинамическими порогами образования для молекул пара-кумаровой кислоты. Нумерация атомов указана на соответствующем рисунке

пара-кумаровая кислота (C ₉ H ₈ O ₃)				
				
Анион	Нейтраль	Относительная интенсивность ионного тока, %	Энергия максимума КЭВ, эВ	Порог появления. ТФП САМ-В3LYP/6-311+G(d, p), эВ
C ₉ H ₇ O ₃	H ¹³	16.67	0.65	2.93

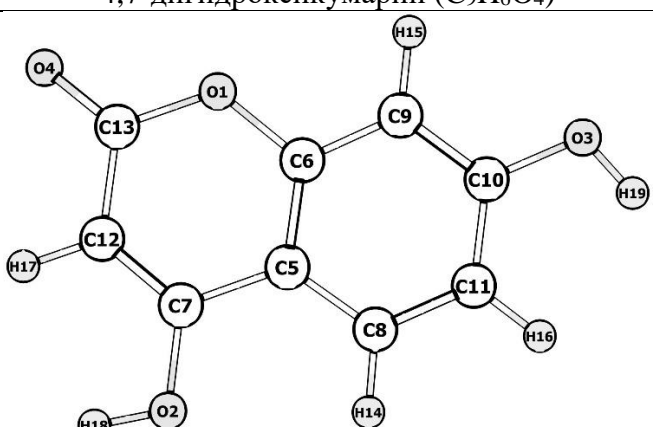
	H ¹⁴		3.70	3.03
	H ¹⁵			2.58
	H ¹⁶			3.02
	H ¹⁷			2.89
	H ¹⁸			2.56
	H ¹⁹			0.61
	H ²⁰			1.14
C ₈ H ₇ O	CO ₂ H	5.88	4.3 6	3.37

Таблица 15. Энергии резонансов на КЭВ, относительные интенсивности сигналов ОИ, наиболее вероятные структуры фрагментарных ОИ с рассчитанными термодинамическими порогами образования для молекул 6,7-дигидроксикумарина. Нумерация атомов указана на соответствующем рисунке

6,7-дигидроксикумарин (C ₉ H ₆ O ₄)				
				
Анион	Нейтраль	Относительная интенсивность ионного тока, %	Энергия максимума КЭВ, эВ	Порог появления. ТФП САМ-В3LYP/6-311+G(d, p), эВ
C ₈ H ₅ O ₄	H ¹⁴	100	0.61 4	2.12
	H ¹⁵			2.66
	H ¹⁶			2.55
	H ¹⁷			2.84
	H ¹⁸			0.39
	H ¹⁹			0.73
C ₉ H ₄ O ₄	H ¹⁴ H ¹⁵	0.37	0.19 4.00 5.41 8.45	2.35
	H ¹⁴ H ¹⁶			2.10
	H ¹⁴ H ¹⁷			2.24
	H ¹⁴ H ¹⁸			0.50
	H ¹⁴ H ¹⁹			0.72
	H ¹⁵ H ¹⁶			2.51
	H ¹⁵ H ¹⁷			2.82
	H ¹⁵ H ¹⁸			0.52
	H ¹⁵ H ¹⁹			-
	H ¹⁶ H ¹⁷			1.98
	H ¹⁶ H ¹⁸			0.32
	H ¹⁶ H ¹⁹			0.63
	H ¹⁷ H ¹⁸			0.54

	H ¹⁷ H ¹⁹			0.91
	H ¹⁸ H ¹⁹			-1.18
C ₈ H ₅ O ₂	C ¹³ O ¹⁷ H ¹⁷	2.5	4.8	4.88
	C ¹³ O ¹⁵ H ¹⁵			5.17
C ₈ H ₅ O ₃	CO ² H ¹⁸ гаусс кольцо	0.18	4.3 7.65	1.23
	CO ³ H ¹⁹ гаусс кольцо			1.23
	CO ⁴ H ¹⁷ кольцо			2.90
C ₈ H ₄ O ₂	C ¹³ O ¹⁻⁴ -H ¹⁶⁻¹⁷	0.15	3.80	-
	C ¹³ O ¹⁻⁴ -H ¹⁴⁻¹⁶			4.66
	C ¹³ O ¹⁻⁴ -H ¹⁴⁻¹⁸			2.89
	C ¹³ O ¹⁻⁴ -H ¹⁸⁻¹⁹			1.08
	C ¹³ O ¹⁻⁴ -H ¹⁵⁻¹⁹			3.49
	C ¹⁰ O ²⁻³ -H ¹⁸⁻¹⁹			-
	C ⁹ O ²⁻³ -H ¹⁸⁻¹⁹			0.94
C ₉ H ₅ O ₃	O ² H ¹⁸	0.15	3.2	2.28
	O ³ H ¹⁹			2.75
	O ⁴ H ¹⁷			6.13
C ₈ H ₄ O ₃	C ⁹ OH ¹⁸⁻¹⁹ кольцо	0.09	4.20 8.50	-0.001
	C ⁹ OH ¹⁴⁻¹⁸ кольцо			2.44
	C ¹⁰ OH ¹⁸⁻¹⁹ кольцо			-0.001
	C ¹⁰ OH ¹⁵⁻¹⁹ кольцо			2.59

Таблица 16. Энергии резонансов на КЭВ, относительные интенсивности сигналов ОИ, наиболее вероятные структуры фрагментарных ОИ с рассчитанными термодинамическими порогами образования для молекул 4,7-дигидроксикумарина. Нумерация атомов указана на соответствующем рисунке

4,7-дигидроксикумарин (C ₉ H ₆ O ₄)				
				
Анион	Нейтраль	Относительная интенсивность ионного тока, %	Энергия максимума КЭВ, эВ	Порог появления. ТФП САМ-ВЗЛР/6-311+G(d, p), эВ
C ₉ H ₅ O ₄	H ¹⁴	25	0.56	2.82

	H ¹⁵		4.08	2.75
	H ¹⁶			2.48
	H ¹⁷			2.42
	H ¹⁸			0.32
	H ¹⁹			0.56
C ₉ H ₄ O ₄	H ¹⁴ H ¹⁵	0.125	0.1 5.76	-
	H ¹⁴ H ¹⁶			1.90
	H ¹⁴ H ¹⁷			2.47
	H ¹⁴ H ¹⁸			0.44
	H ¹⁴ H ¹⁹			0.50
	H ¹⁵ H ¹⁶			2.31
	H ¹⁵ H ¹⁷			2.93
	H ¹⁵ H ¹⁸			0.52
	H ¹⁵ H ¹⁹			1.44
	H ¹⁶ H ¹⁷			2.65
	H ¹⁶ H ¹⁸			0.36
	H ¹⁶ H ¹⁹			1.66
	H ¹⁷ H ¹⁸			0.50
	H ¹⁷ H ¹⁹			0.66
	H ¹⁸ H ¹⁹			-1.15
C ₈ H ₆ O ₃	C ¹³ O ⁴	100	0.65	1.96
	C ⁷ O ² (H ¹⁸ мигр на C ¹² и соед C ¹² -C ⁵)			0.74
	C ¹³ O ⁴			1.81
	C ¹⁰ O ³ (H ¹⁹ мигр на C ¹¹ и соед C ¹¹ -C ⁹)			0.62
C ₈ H ₅ O ₂	СО-О ² H ¹⁸ хвост	5	4.81	3.24
	СО-О ³ H ¹⁹ гаусс кольцо			4.65
	СО-О ¹ H ¹⁵ хвост			7.53
	СО-О ² H ¹⁸ кольцо			3.94
	СО-О ¹ H ¹⁵ кольцо			6.48
C ₇ H ₅ O ₂	СО ₂ -СН (улетели отдельно)	2	5.98	8.60
	СО ₂ -СН (С ¹ или С ⁴ мигр на С ¹²)			5.71

Таблица 17. Энергии резонансов на КЭВ, относительные интенсивности сигналов ОИ, наиболее вероятные структуры фрагментарных ОИ с рассчитанными термодинамическими порогами образования для молекул бензофуран-2(3H)-она. Нумерация атомов указана на соответствующем рисунке

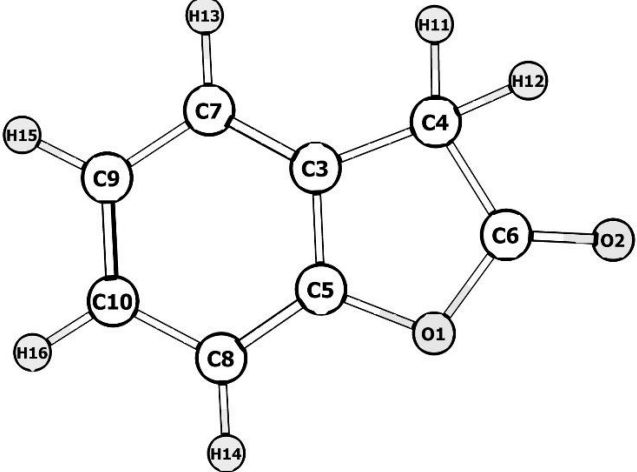
бензофуран-2(3H)-он (C ₈ H ₆ O ₂)				
				
Анион	Нейтраль	Относительная интенсивность ионного тока, %	Энергия максимума КЭВ, эВ	Порог появления. ТФП САМ-В3LYP/6-311+G(d, p), эВ
C ₈ H ₅ O ₂	H ¹¹	5.88	1.08 4.64	1.11
	H ¹³			3.02
	H ¹⁴			2.92
	H ¹⁵			3.30
	H ¹⁶			3.24
C ₈ H ₄ O ₂	H ¹¹ H ¹²	0.14	1.08 5.30 9.80	1.16
	H ¹¹ H ¹³			1.11
	H ¹¹ H ¹⁴			1.16
	H ¹¹ H ¹⁵			1.08
	H ¹¹ H ¹⁶			1.14
	H ¹³ H ¹⁵			2.42
	H ¹³ H ¹⁶			2.74
	H ¹⁴ H ¹⁵			2.74
	H ¹⁴ H ¹⁶			2.30
	H ¹⁵ H ¹⁶			2.53
C ₇ H ₆ O	CO	100	1.08 1.45	0.37

Таблица 18. Энергии резонансов на КЭВ, относительные интенсивности сигналов ОИ, наиболее вероятные структуры фрагментарных ОИ с рассчитанными термодинамическими порогоми образования для молекул бензофуран-3(2H)-она. Нумерация атомов указана на соответствующем рисунке

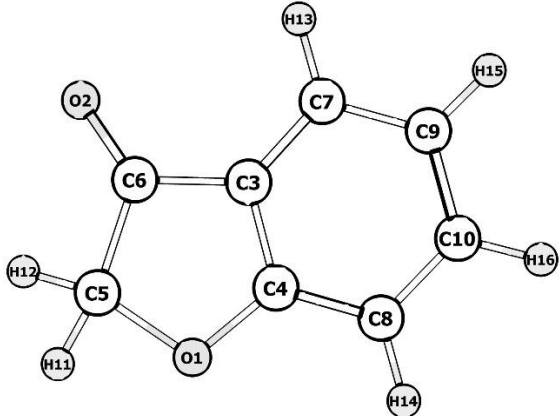
Бензофуран-3(2H)-он (C ₈ H ₆ O ₂)				
				
Анион	Нейтраль	Относительная интенсивность ионного тока, %	Энергия максимума КЭВ, эВ	Порог появления. ТФП САМ-ВЗЛР/6-311+G(d, p), эВ
C ₈ H ₅ O ₂	H ¹¹	100	0.29	1.66
	H ¹³		0.80	3.14
	H ¹⁴		1.32	2.93
	H ¹⁵		7	3.27
	H ¹⁶		7.5	3.06
C ₈ H ₄ O ₂	H ¹¹ H ¹²	12.5	0.6 4	1.14
	H ¹¹ H ¹³			1.98
	H ¹¹ H ¹⁴			1.56
	H ¹¹ H ¹⁵			2.07
	H ¹¹ H ¹⁶			1.89
	H ¹³ H ¹⁴			2.91
	H ¹³ H ¹⁵			2.50
	H ¹³ H ¹⁶			2.75
	H ¹⁴ H ¹⁵			2.77
	H ¹⁴ H ¹⁶			2.23
	H ¹⁵ H ¹⁶			2.42

Таблица 19. Идентификация компонента с $m/z=134$ в спектре ГХ МС образца 2-сумараноне (Sigma-Aldrich, A18617-1G, степень очистки 97%)

Кандидат	Формула	CAS №	Масса кандидата	Индекс сходства
2-кумаранон	$C_8H_6O_2$	553-86-6	134	87,25
2-кумаранон	$C_8H_6O_2$	553-86-6	134	86,93
2-кумаранон	$C_8H_6O_2$	553-86-6	134	84,74
2-кумаранон	$C_8H_6O_2$	553-86-6	134	83,66
5-бензофуранол	$C_8H_6O_2$	13196-10-6	134	82,29
2Н-бензимидазол-2-он	$C_7H_6N_2O$	615-16-7	134	76,78
2Н-бензимидазол-2-он	$C_7H_6N_2O$	615-16-7	134	76,3
2,2'-бифуран	$C_8H_6O_2$	5905-00-0	134	76,17

Таблица 20. Идентификация компонента с $m/z=134$ в спектре ГХ МС образца бензофуран-3(2Н)-он (Sigma-Aldrich, 12502, степень очистки $\geq 97\%$)

Кандидат	Формула	CAS №	Масса кандидата	Индекс сходства
Бензофуран-3(2Н)-он	$C_8H_6O_2$	7169-34-8	134	94,62
Бензофуран-3(2Н)-он	$C_8H_6O_2$	7169-34-8	134	94,59
3-этилфталид	$C_8H_6O_2$	87-41-2	134	89,59
3-этилфталид	$C_8H_6O_2$	87-41-2	134	86,91
3-этилфталид	$C_8H_6O_2$	87-41-2	134	86,54
3-этилфталид	$C_8H_6O_2$	87-41-2	134	85,75
3Н-индазол-3-он	$C_7H_6N_2O$	7364-25-2	134	84,12
о-фталевый альдегид	$C_8H_6O_2$	643-79-8	134	84,1
2-бензофуранол	$C_8H_6O_2$	38221-19-1	134	83,15

Таблица 21. Рассчитанные пороги возникновения фрагментов в 5-бензофураноле.
Нумерация атомов указана на соответствующем рисунке

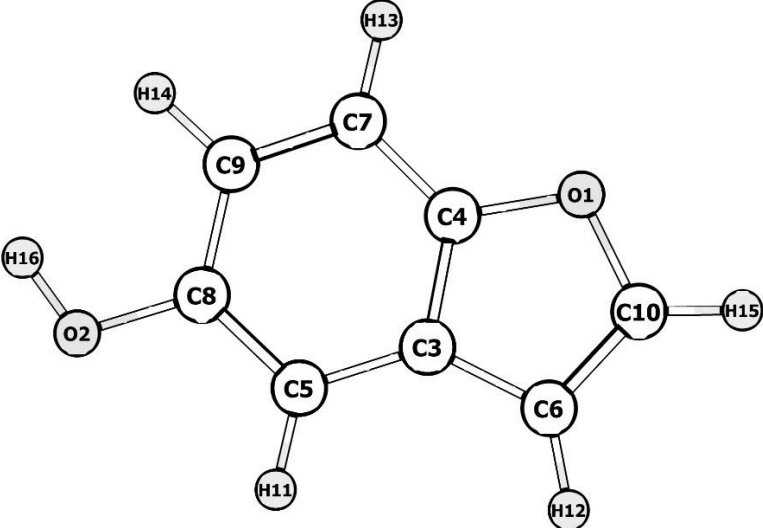
Анион	Нейтраль	Порог появления. ТФП САМ- ВЗЛҮР/6- 311+G(d, p), эВ
5-бензофуранол (C ₈ H ₆ O ₂)		
		
C ₈ H ₅ O ₂	H ¹¹	3.29
	H ¹²	3.06
	H ¹³	3.09
	H ¹⁴	2.96
	H ¹⁵	2.83
	H ¹⁶	1.42
C ₈ H ₄ O ₂	H ¹¹ H ¹²	3.41
	H ¹¹ H ¹³	-
	H ¹¹ H ¹⁴	2.99
	H ¹¹ H ¹⁵	3.16
	H ¹¹ H ¹⁶	-
	H ¹³ H ¹⁴	3.26
	H ¹³ H ¹⁵	3.83
	H ¹³ H ¹⁶	3.21
	H ¹⁴ H ¹⁵	1.59
	H ¹⁴ H ¹⁶	2.56
	H ¹⁵ H ¹⁶	3.14

Таблица 22. Рассчитанные пороги возникновения фрагментов в 3-этил фталиде.
Нумерация атомов указана на соответствующем рисунке

Анион	Нейтраль	Порог появления. ТФП САМ- ВЗЛҮР/6- 311+G(d, p), эВ

3-этил фталид (C ₈ H ₆ O ₂)		
C ₈ H ₅ O ₂	H ¹¹	1,88
	H ¹²	-
	H ¹³	2,84
	H ¹⁴	3,09
	H ¹⁵	3,03
	H ¹⁶	3,15
C ₈ H ₄ O ₂	H ¹¹ H ¹²	1,37
	H ¹¹ H ¹³	1,92
	H ¹¹ H ¹⁴	2,09
	H ¹¹ H ¹⁵	2,11
	H ¹¹ H ¹⁶	2,15
	H ¹³ H ¹⁴	-
	H ¹³ H ¹⁵	2,46
	H ¹³ H ¹⁶	2,91
	H ¹⁴ H ¹⁵	3,04
	H ¹⁴ H ¹⁶	2,67
	H ¹⁵ H ¹⁶	2,61

Таблица 23. Рассчитанные пороги возникновения фрагментов в 2-бензофураноле.
 Нумерация атомов указана на соответствующем рисунке

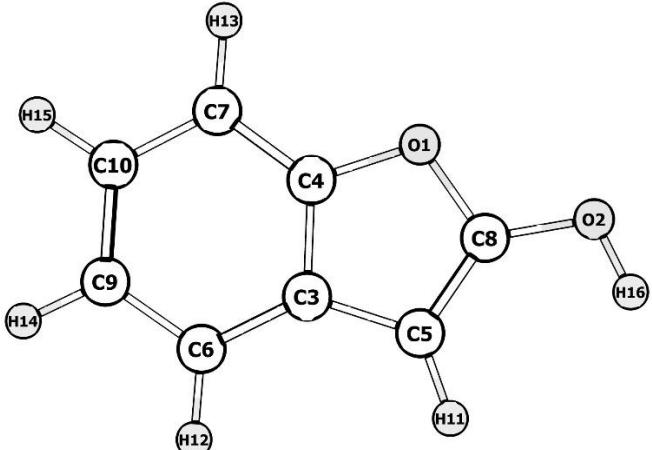
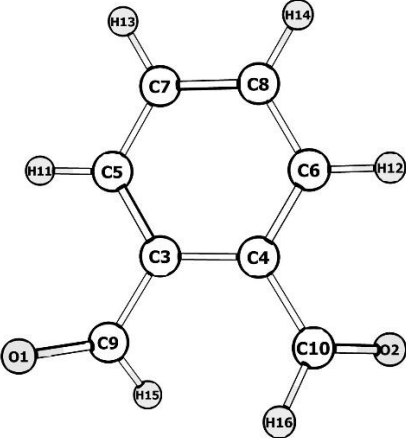
Анион	Нейтраль	Порог появления. ТФП САМ-ВЗЛР/6-311+G(d, p), эВ
2-бензофуранол (C ₈ H ₆ O ₂)		
		
C ₈ H ₅ O ₂	H ¹¹	2,26
	H ¹²	2,91
	H ¹³	2,69
	H ¹⁴	3,12
	H ¹⁵	3,05
	H ¹⁶	-0,27
C ₈ H ₄ O ₂	H ¹¹ H ¹²	2,44
	H ¹¹ H ¹³	2,32
	H ¹¹ H ¹⁴	2,41
	H ¹¹ H ¹⁵	2,46
	H ¹¹ H ¹⁶	-0,07
	H ¹² H ¹³	2,72
	H ¹² H ¹⁴	2,46
	H ¹² H ¹⁵	2,66
	H ¹² H ¹⁶	-0,09
	H ¹³ H ¹⁴	2,59
	H ¹³ H ¹⁵	2,28
	H ¹³ H ¹⁶	-0,05
	H ¹⁴ H ¹⁵	2,52
	H ¹⁴ H ¹⁶	-0,13
H ¹⁵ H ¹⁶	-0,07	

Таблица 24. Рассчитанные пороги возникновения фрагментов в о-фталевом альдегиде.
Нумерация атомов указана на соответствующем рисунке

Анион	Нейтраль	Порог появления. ТФП САМ- ВЗЛУР/6- 311+G(d, p), эВ
о-фталевый альдегид (C ₈ H ₆ O ₂)		
		
C ₈ H ₅ O ₂	H ¹¹	2.99
	H ¹²	2.99
	H ¹³	2.86
	H ¹⁴	2.86
	H ¹⁵	2.36
	H ¹⁶	2.36
C ₈ H ₄ O ₂	H ¹¹ H ¹²	3.26
	H ¹¹ H ¹³	2.47
	H ¹¹ H ¹⁴	2.90
	H ¹¹ H ¹⁵	1.86
	H ¹¹ H ¹⁶	2.15
	H ¹² H ¹³	2.90
	H ¹² H ¹⁴	2.47
	H ¹² H ¹⁵	2.15
	H ¹² H ¹⁶	1.86
	H ¹³ H ¹⁴	2.40
	H ¹³ H ¹⁵	1.92
	H ¹³ H ¹⁶	1.99
	H ¹⁴ H ¹⁵	1.99
	H ¹⁴ H ¹⁶	1.92
H ¹⁵ H ¹⁶	-0.06	

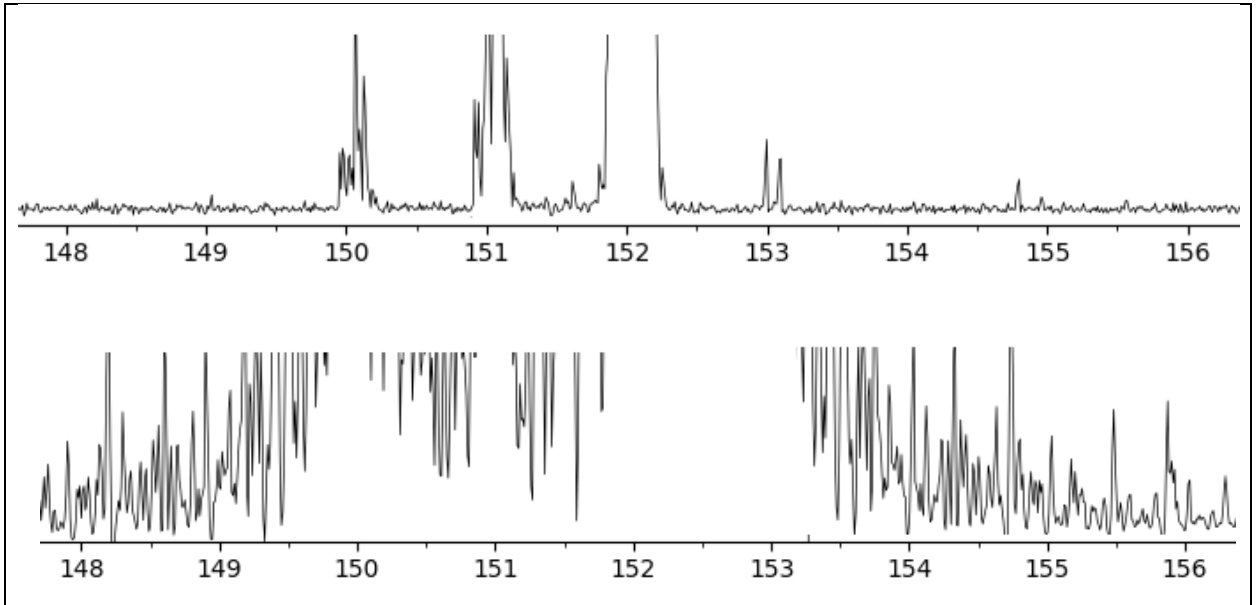


Рис.1: Спектр МС ОИ при всей развертке энергий электронов и при $\varepsilon=kT$ для молекул орто-ванилина

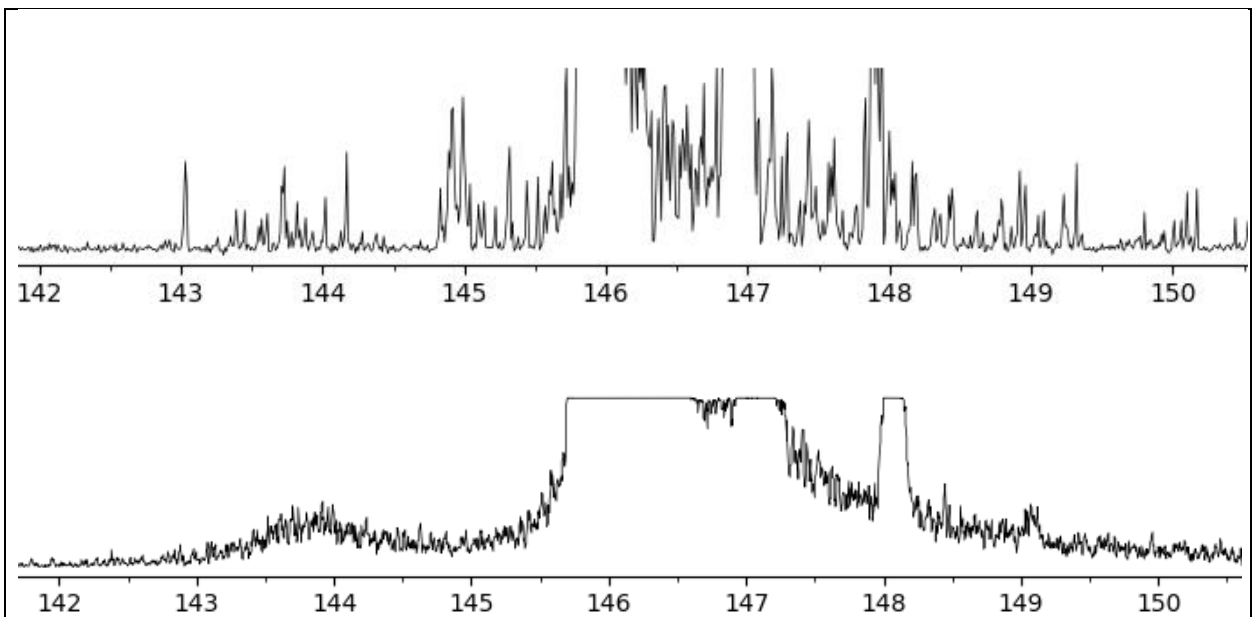
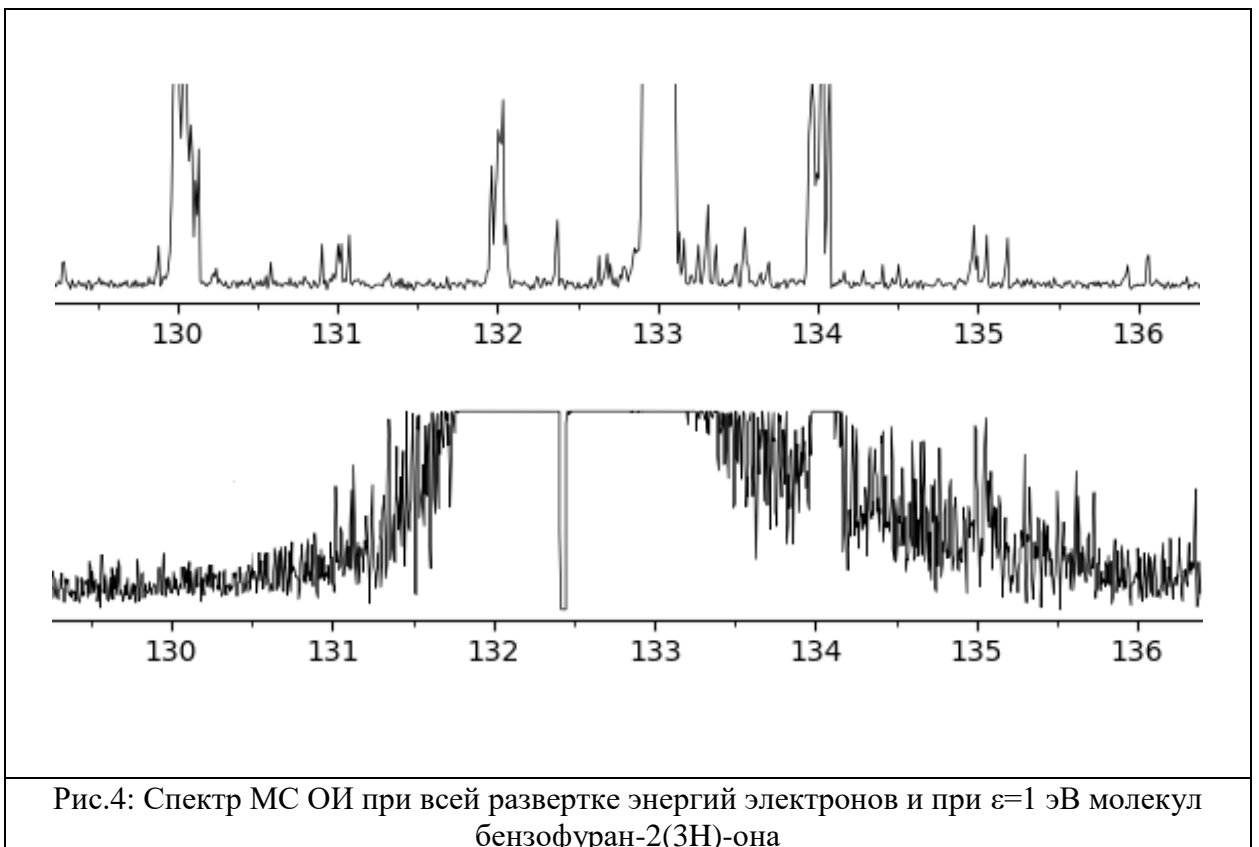
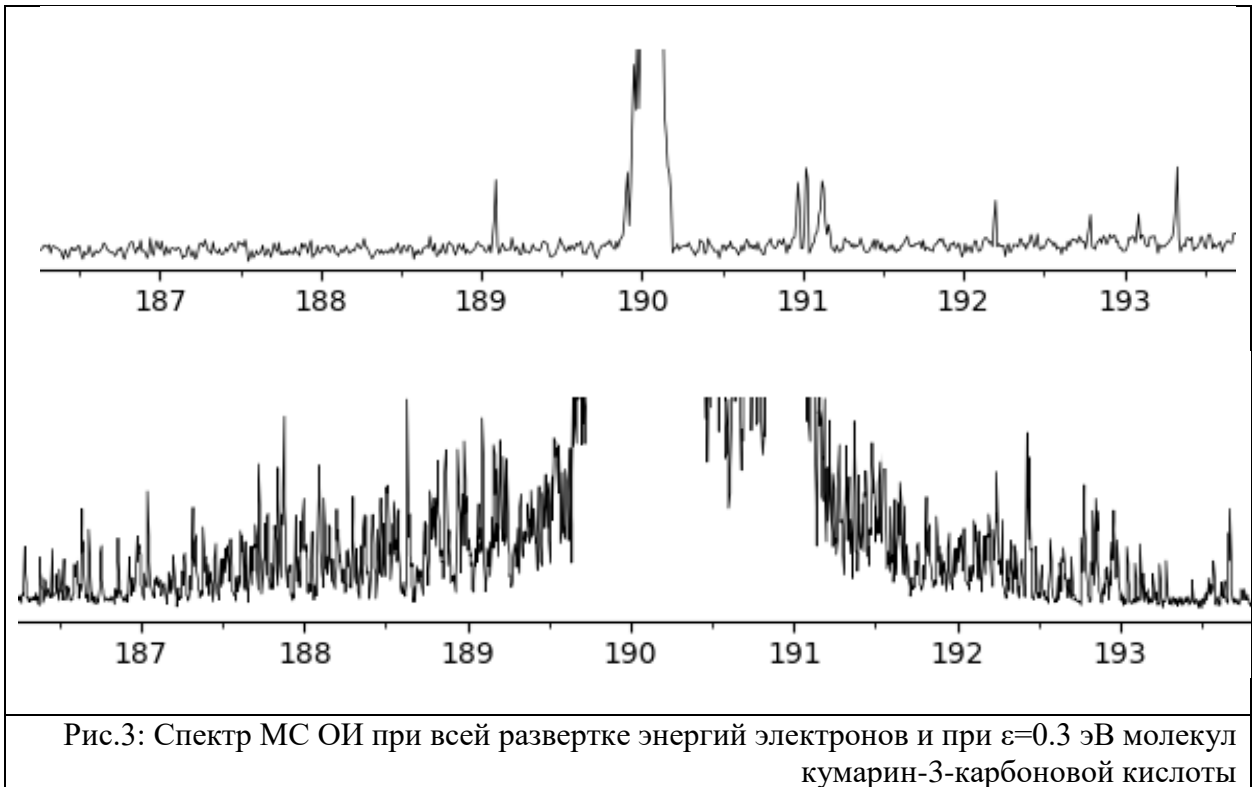


Рис.2: Спектр МС ОИ при всей развертке энергий электронов и при $\varepsilon=kT$ для молекул кумарина



138

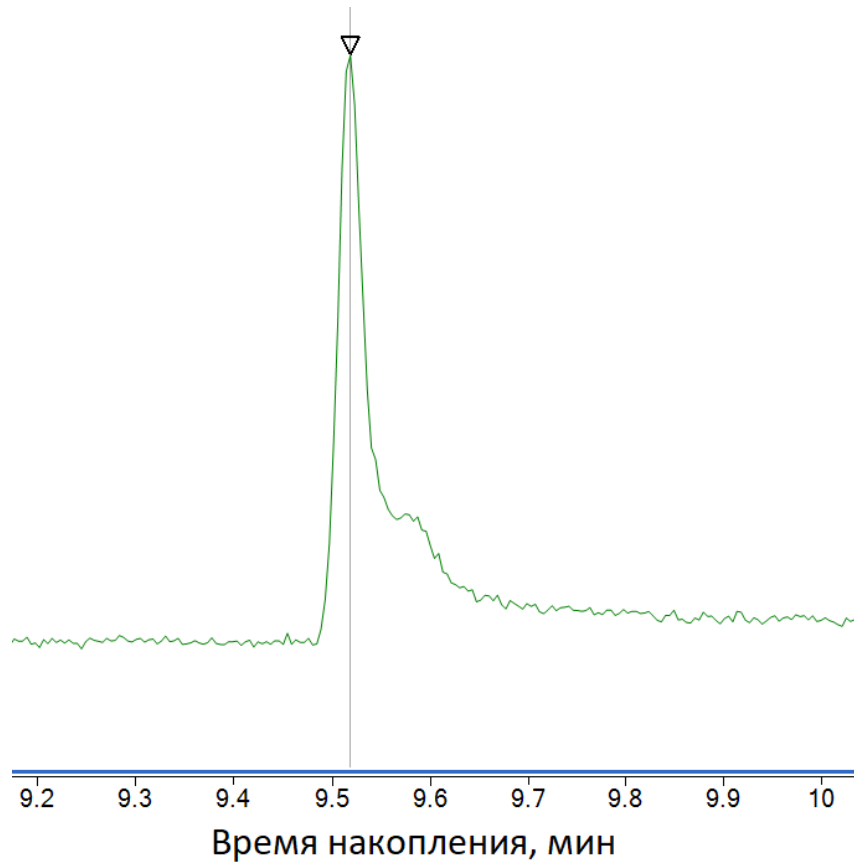


Рис.5: Хроматограмма образца 2-Cumaronone

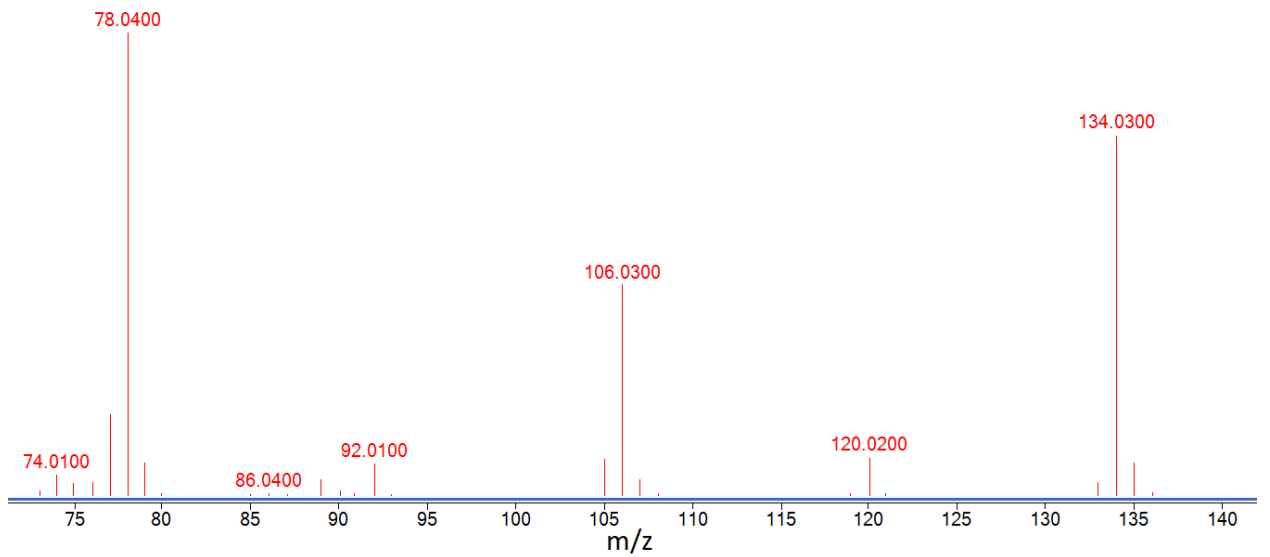


Рис. 6: Масс-спектр положительных ионов образца 2-Cumaronone в основном пике

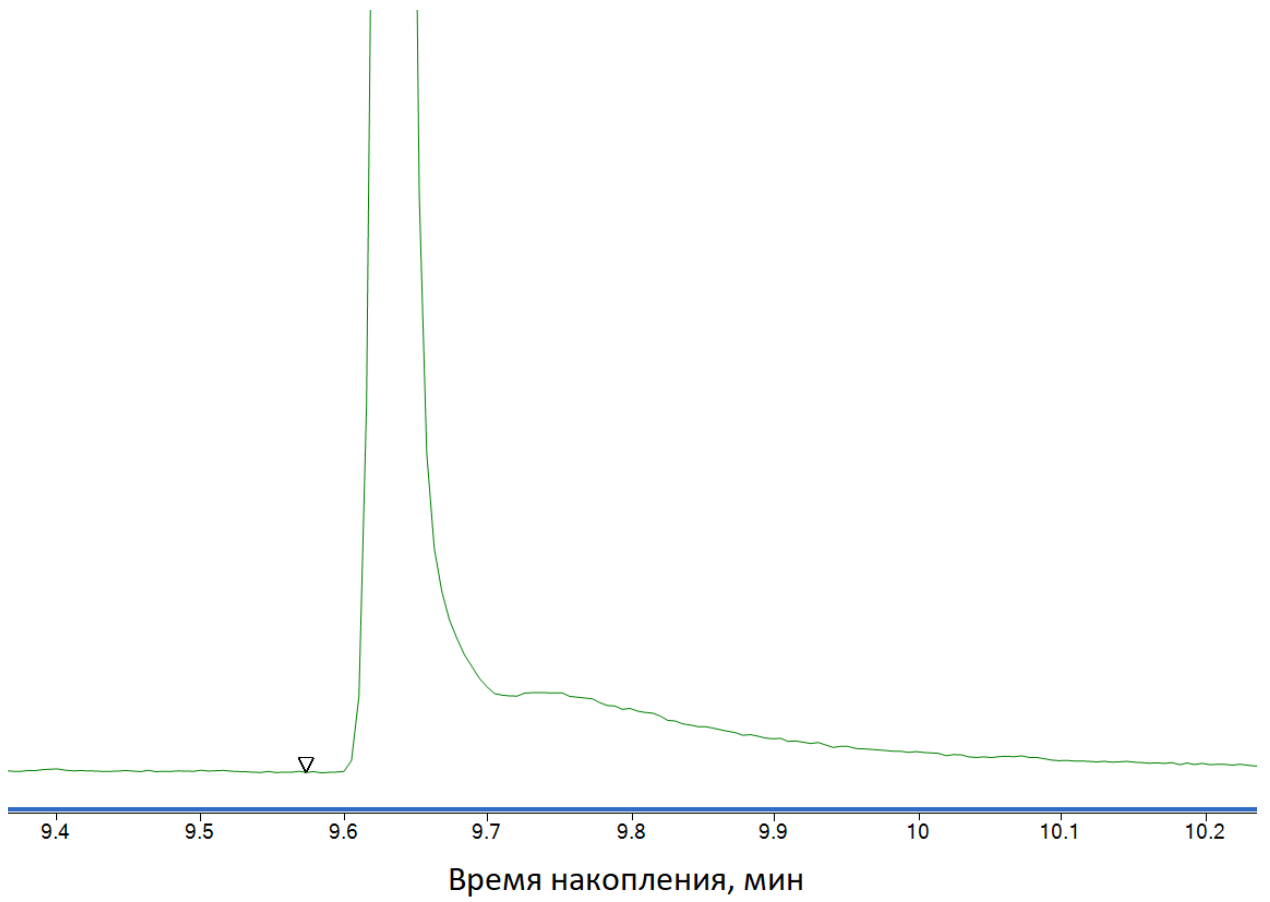


Рис. 7: Хроматограмма образца Benzofuran-3(2H)-one

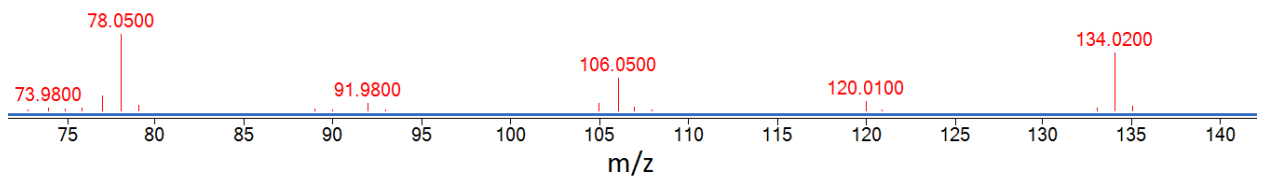


Рис.8: Масс-спектр положительных ионов образца 2-Cumaranone в плече пика

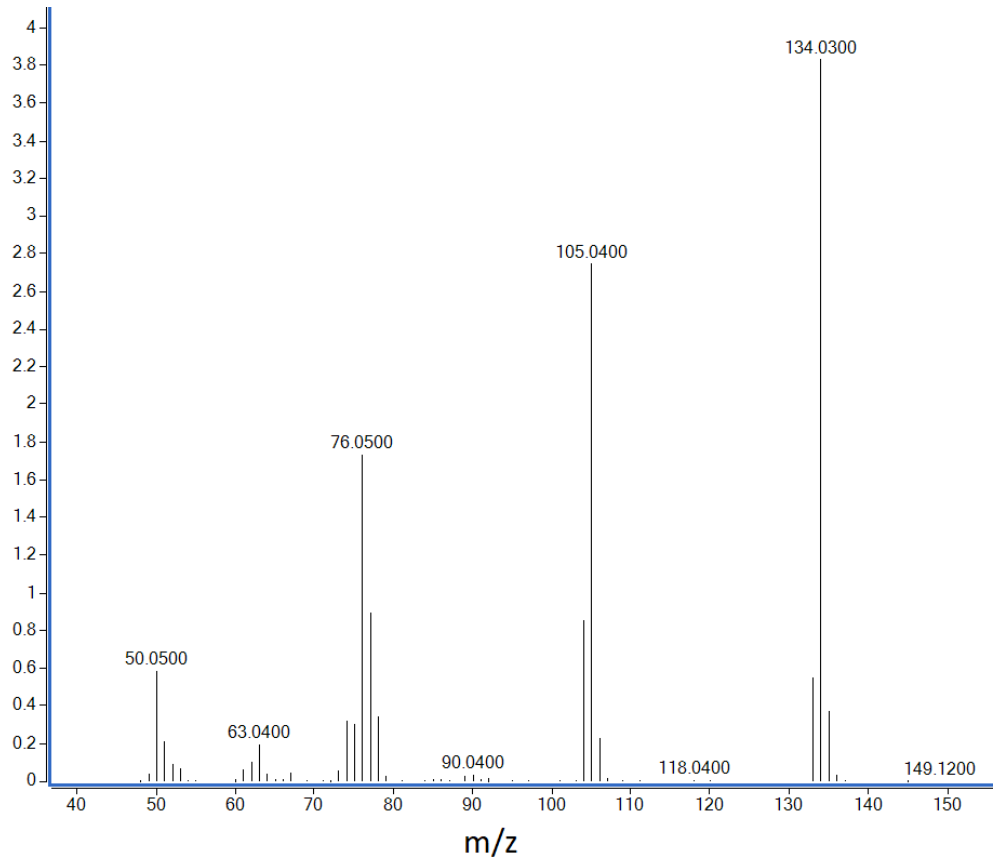


Рис. 9: Масс-спектр положительных ионов образца Benzofuran-3(2H)-one в основном пике

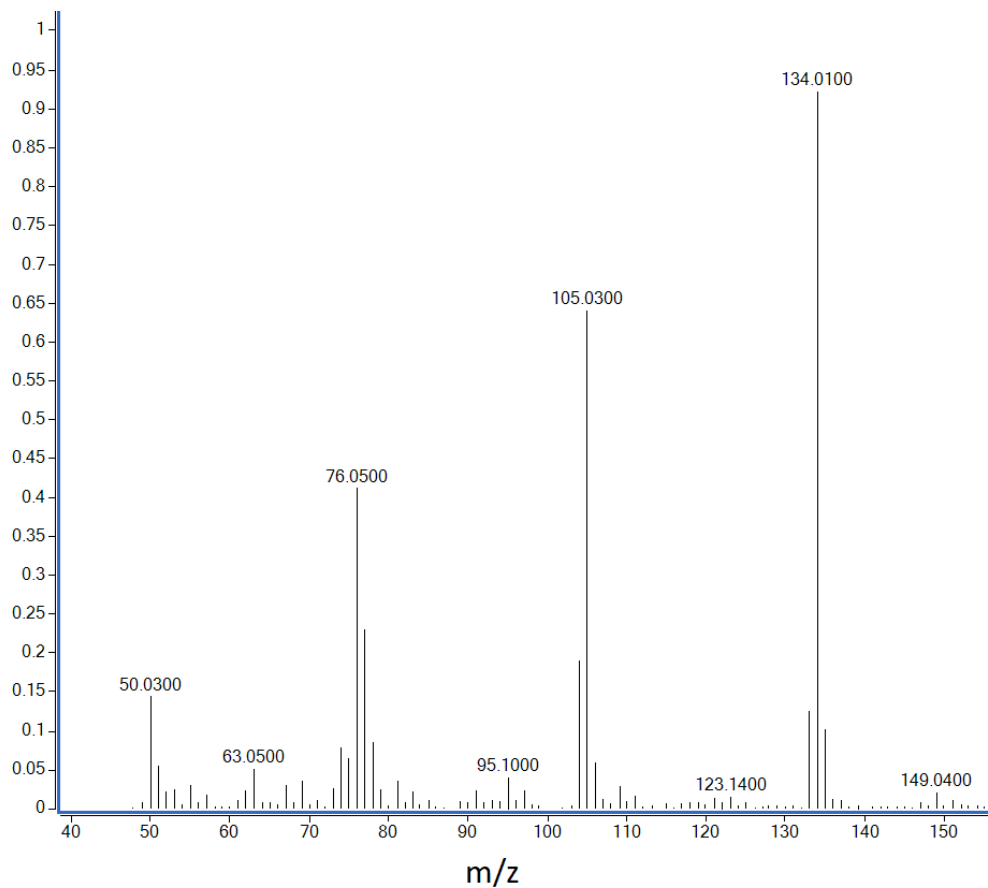


Рис. 10: Масс-спектр положительных ионов образца Benzofuran-3(2H)-one в плече пика