

КИНЕТИКА, МЕХАНИЗМ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ “ОЧИСТИТЕЛЬНОЙ” АКТИВНОСТИ АНТИОКСИДАНТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К 1,2-ДИНИТРОБЕНЗОЛУ В МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ DNB/DNB^{•-} И DNB/DNB²⁻: ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ И ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

© 2019 г. Н. Аршад^{а, *, **}, Н. К. Жанжуа^б

^аОткрытый Университет им. Алламы Икбала, Исламабад, Пакистан

^бУниверситет им. Мухаммеда Али Джинна, Исламабад, Пакистан

*e-mail: nasimaa2006@yahoo.com

**e-mail: nasima.arshad@aiou.edu.pk

Поступила в редакцию 09.04.2018 г.

После доработки 30.05.2018 г.

Принята к публикации 25.07.2018 г.

Проведено систематическое электрохимическое исследование окислительно-восстановительной активности 1,2-динитробензола в присутствии антиоксидантов — кверцетина, морина, рутина, аскорбиновой кислоты и β-каротина. На основе измерений вольтамперометрического отклика и электрохимических параметров в присутствии заданной концентрации антиоксиданта проведена оценка бимолекулярных констант скорости (k_2), активностей антиоксидантов (K_a) и коэффициентов диффузии (D_0). Проведено теоретическое вычисление заряда с помощью РМЗ-параметризации, которое подтвердило правильность результатов нашего электрохимического эксперимента и предложенный нами механизм “очистки”. Полученные данные были детально сопоставлены с нашими ранее опубликованными данными относительно взаимодействия систем на основе 1,3- и 1,4-динитробензола с антиоксидантами.

Ключевые слова: модельные системы DNB/DNB^{•-} и DNB/DNB²⁻, антиоксиданты, кинетика и механизм взаимодействий, циклическая вольтамперометрия, вычисления с помощью РМЗ-параметризации

DOI: 10.1134/S0424857018140025

ВВЕДЕНИЕ

Свободные радикалы — парамагнитные и, как считается, высокореакционно-способные частицы. В аэробном окружении свободные радикалы из класса активных кислород-содержащих и азот-содержащих частиц играют важную роль в физиологии человека [1]. Однако, в большом избытке они оказывают окислительное вредное воздействие, повреждая клеточные мембраны и другие структуры, включая внутриклеточные белки, липиды и ДНК [2–5]. Важно контролировать клеточные повреждения, инициированные свободными радикалами, образующимися в ходе процессов метаболизма, потому что они могут стать причиной губительных болезней, таких как рак, новообразования, старение, расстройства, инсульт, слепота, сердечный приступ, ревматоидный артрит, катаракта, болезнь Паркинсона и болезнь Альцгеймера [6–10]. В этой связи внимание

многих исследователей привлекает возможность электронной “очистки” с участием антиоксидантов. Антиоксиданты — это органические молекулы, широко представленные в природе, главным образом, в овощах и фруктах. Более широкая классификация антиоксидантов включает флавоноиды (полифенольные соединения) и некоторые витамины, такие как витамины С, Е, А и β-каротин (прекурсор витамина А). Роль антиоксидантов в биологической очистке от свободных радикалов для предотвращения окислительных повреждений хорошо ясна и в самые последние десятилетия хорошо описана для ряда антиоксидантов [1, 11–14].

Поскольку электрохимические и биологические процессы имеют между собой много общего, электрохимические механизмы составляют основу большинства биохимических процессов. Электрохимическое обнаружение и тестирование свободных радикалов и окислительно-восстанови-

тельной активности соединений на поверхности электрода — это практическое применение электрохимии. Среди электрохимических методов циклической вольтамперометрии — это наиболее универсальный метод, который можно эффективно применять в анализе, исследованиях механизма и кинетики. Поскольку полную информацию об электроактивных частицах получают в форме волны на циклической вольтамперограмме, циклическую вольтамперометрию рассматривают, как самый удобный электрохимический метод для изучения электрохимического поведения антиоксидантов и их способности “гасить” свободные радикалы [15–17]. Здесь фундаментальные параметры — ток и потенциал; их изменения определяют электрохимический процесс. Циклическая вольтамперометрия оказалась одним из наиболее подходящих электрохимических методов для постановки опытов *in vitro* со свободными радикалами и изучения их взаимодействия с антиоксидантами [15–18].

Динитробензолы (DNB) — это опасные электрофильные ядовитые вещества, причиняющие вред здоровью человека и загрязняющие окружающую среду [19]. Сообщалось об электрохимическом поведении динитробензолов в форме их радикал-аниона ($\text{DNB}^{\cdot-}$) и дианиона (DNB^{2-}) [20]. Электрохимическая устойчивость $\text{DNB}^{\cdot-}$ и DNB^{2-} делает их наилучшими модельными системами для изучения свободных радикалов биологического происхождения *in vitro* [15–17]. В настоящей работе мы использовали 1,2-динитробензол в качестве основы электрохимических модельных систем ($\text{DNB}/\text{DNB}^{\cdot-}$ и $\text{DNB}/\text{DNB}^{2-}$) и изучили взаимодействие последних с антиоксидантами. Были использованы следующие антиоксиданты: флавоноиды (кверцетин, морин, рутин), аскорбиновая кислота и β -каротин; их строение показано на рис. S1 (см. Приложение).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Реактивы и реагенты

1,2-Динитробензол (BDH Chemicals, Ltd.) перекристаллизовывали из этанола и оставляли на ночь сушиться под вакуумом при комнатной температуре. Кверцетин гидрат (Acros Organics, 99%), морин гидрат (Merck), рутин тригидрат (Sigma), β -каротин (BDH Biochemicals) и аскорбиновая кислота (BASF) использовались без дополнительной очистки. В качестве индифферентного электролита использовали тетрафторборат тетрабутиламмония (TBAF_4) (Fischer Scientific, “для электрохимии”). Растворители — N,N-диметилформамид (ДМФ, Panreac Quimica SA, 99%) и диметилсульфоксид (ДМСО, Acros Organics, 99.7%) — перед употреблением сушили над моле-

кулярными ситами (3 Å) и перегоняли при пониженном давлении.

Приборы

Измерения методом циклической вольтамперометрии проводили, используя электрохимический комплекс модель 370, EG & G, Princeton, и Applied Research (PAR), США, состоящий из потенциостата/гальваностата (модель 173), цифрового кулонометра (модель 179) и универсального программатора (модель 175). Циклические вольтамперограммы записывали с помощью X-Y-самописца (VP-65423A), подключенного к электрохимическому комплексу. На протяжении всей экспериментальной работы использовали трехэлектродную ячейку с рубашкой для термостатирования (PAR, модель K65), в крышке которой имелись конусообразные отверстия для рабочего и вспомогательного электродов, и электрода сравнения, термометра и подачи инертного газа. Рабочим служил стеклоглеродный электрод (Metrohm, диаметр 3 мм). Этот рабочий электрод при необходимости полировали тонким порошком оксида алюминия, после чего тщательно ополаскивали дистиллированной водой для того, чтобы получить стекловидную, хорошо проводящую поверхность. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока диаметром 0.5 мм и длиной 1 см, закрепленная одним концом в стеклянном капилляре. Для создания внешнего контакта в этот стеклянный капилляр помещали небольшое количество очищенной ртути, в которую была вставлена медная проволока. Электродом сравнения в измерениях служил хлоридсеребряный электрод, Ag/AgCl (Metrohm) [внутренний и внешний растворы: насыщенный (3 M) KCl].

Методика электрохимического анализа

Электрохимические измерения методом циклической вольтамперометрии проводили в сухой собранной ячейке, содержащей стеклоглеродный, хлоридсеребряный и проволоочный платиновый электроды в качестве, соответственно, рабочего электрода, электрода сравнения и противоиэлектрода. Проводящий раствор получали из индифферентного электролита — тетрафторбората тетрабутиламмония (TBAF_4), путем растворения его отвешенного количества в 10 мл растворителя (ДМФ или ДМСО), так что концентрация TBAF_4 в ячейке равнялась 0.1 M. Вначале снимали “фоновую” циклическую вольтамперограмму в 0.1 M растворе TBAF_4 после пробурливания через него газа — аргона (99.999%) — в течение 10–15 мин. Такая очистка — необходимая стадия в каждом измерении, поскольку она обеспечивает полное удаление кислорода из раствора. После очистки раствора трубку подачи аргона помеща-

Таблица 1. Электрохимические параметры радикал-аниона и дианиона 1,2-DNB (1 мМ + 0.1 М ТВАВF₄) при скорости развертки потенциала 100 мВ/с. Температура 301 ± 0.5 К, бескислородная атмосфера. Погрешность значений потенциала = ±0.005 В

Соединение	Электрохимическая система	Растворитель	Электрохимические параметры						
			$-E_p^c$, В	$-E_p^a$, В	$-\Delta E_p$, В	$-E_{1/2}^c$, В	i_p^c , мкА	i_p^a , мкА	i_p^a/i_p^c
1,2-DNB	DNB/DNB ^{•-}	DMF	0.750	0.683	0.067	0.716	12	11	0.92
		DMCO	0.716	0.666	0.050	0.683	10	09	0.90
	DNB/DNB ²⁻	DMF	1.133	1.066	0.067	1.100	15	13	0.87
		DMCO	1.050	0.983	0.067	1.010	8.5	9	1.05

ли на несколько миллиметров выше уровня раствора для создания над ним “подушки” инертного газа во время измерений.

Затем к раствору добавляли нужное количество 1,2-динитробензола, так что его концентрация составляла 1 мМ. После этого повторяли очистку раствора и создание над ним “подушки” инертного газа, соответственно поднимая трубку подачи аргона. Снимали циклические вольтамперограммы в 1 мМ растворе 1,2-DNB в области потенциала 0...–1.5 В. После этого к раствору добавляли различные количества антиоксиданта, задавая его концентрации в ячейке равными 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 и 10 мМ, и вновь снимали циклические вольтамперограммы 1 мМ раствора 1,2-DNB. Развертку потенциала вели в направлении отрицательного потенциала для записи катодных пиков тока (“прямое направление”), а затем меняли направление развертки потенциала на обратное – к положительным значениям, для записи анодных пиков тока (“обратное направление”). Также снимали циклические вольтамперограммы 1 мМ растворов отдельно в сухих, освобожденных от кислорода растворителях ДМФ и ДМСО, содержащих 0.1 М ТВАВF₄, в области потенциалов –2...+1.5 В; развертку потенциала вели в направлении положительного потенциала для записи анодных пиков тока (“прямое направление”), а затем меняли направление развертки потенциала на обратное – к отрицательным значениям, для записи катодных пиков тока (“обратное направление”).

Во всех вольтамперометрических опытах скорость развертки потенциала равнялась 100 мВ/с. Все измерения проводили при 301 ± 0.5 К в атмосфере аргона. Омическое (*IR*) падение потенциала минимизировали, используя 0.1 М концентрацию ТВАВF₄ и помещая носик капилляра электрода сравнения вплотную к поверхности рабочего электрода. Для измерения коэффициента диффузии циклические вольтамперограммы 1 мМ раствора 1,2-DNB снимали при скорости развертки потенциала в интервале 20–1000 мВ/с.

Теоретические расчеты

Для того, чтобы рассчитать заряды на активных местах радикал-ионов 1,2-DNB и трех структурно-подходящих флавоноидов – кверцетина, морина и рутина, – использовали пакет программ Hyperchem, версия 5.0. Геометрию молекул 1,2-DNB^{•-} и трех флавоноидов (кверцетина, морина и рутина) оптимизировали, используя, соответственно, неограниченный метод Хартри–Фока (UHF) и ограниченный метод Хартри–Фока (RHF) с PM3-параметризацией.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Циклическая вольтамперометрия 1,2-динитробензола

Мы записывали циклические вольтамперограммы как чистого растворителя (ДМФ или ДМСО), так и растворителя, содержащего 0.1 М ТВАВF₄, в качестве фоновых, цель которых – продемонстрировать чистоту растворителя и отсутствие электроактивности индифферентного электролита в интересующей нас области потенциалов. Циклические вольтамперограммы 1,2-DNB (1 мМ) записывали по-отдельности в растворителях ДМФ и ДМСО, используя стеклоуглеродный рабочий электрод в интервале потенциалов 0...–1.5 В отн. Ag/AgCl-электрода сравнения, см. рис. S2 (см. Приложение). Первая волна на циклической вольтамперограмме при менее отрицательном потенциале соответствует восстановлению DNB до радикал-аниона (DNB^{•-}), во время, как вторая волна (при более отрицательном потенциале) – восстановлению радикал-аниона до дианиона (DNB²⁻). Электрохимические параметры аниона и дианиона 1,2-DNB в растворителях ДМФ и ДМСО были получены непосредственно из этих вольтамперограмм; они приведены в табл. 1. Эти электрохимические данные свидетельствуют об электрохимической обратимости как радикал-аниона, так и дианиона 1,2-DNB в обоих растворителях.

*Циклическая вольтамперометрия
антиоксидантов*

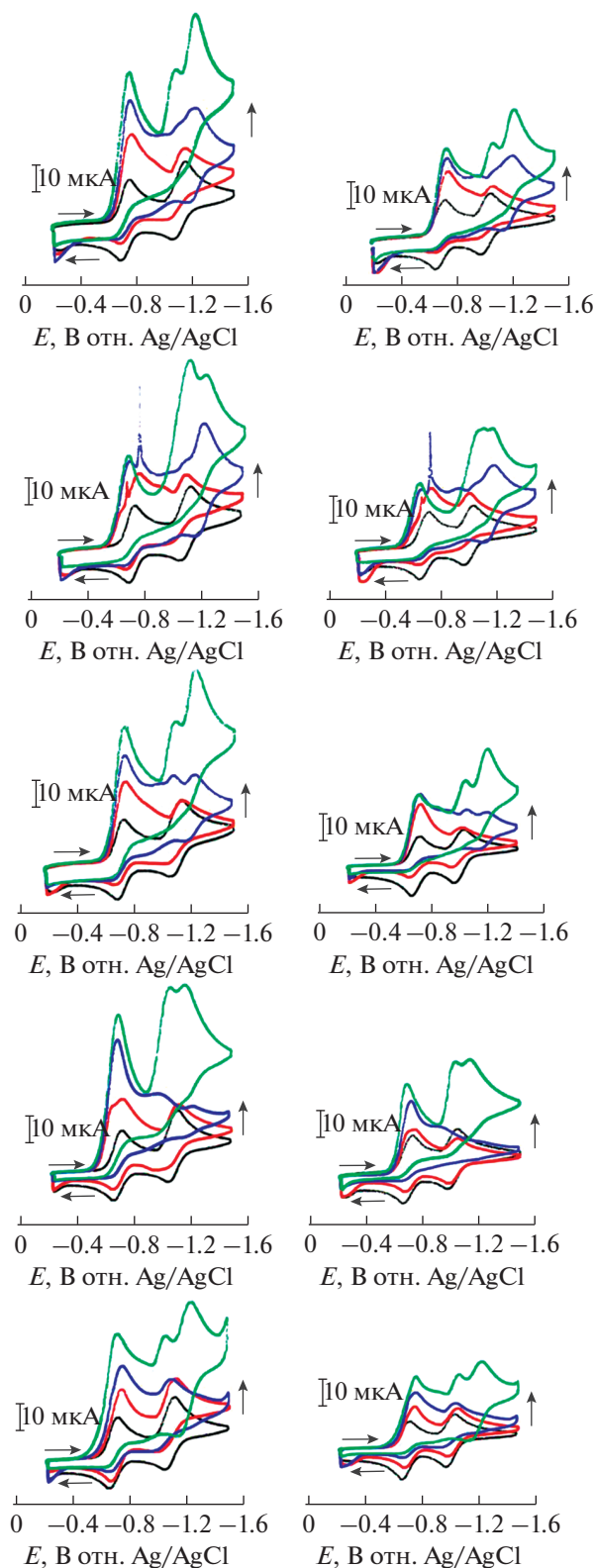


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы 1,2-DNB в присутствии (сверху вниз) кверцетина, мори́на, рутина, аскорбиновой кислоты и β -каротина в растворителях ДМФ (слева) и ДМСО (справа) при скорости развертки потенциала 100 мВ/с. Стрелкой (направление вверх) показана тенденция к сдвигу циклической вольтамперограммы 1,2-DNB (1 мМ) после добавления 1, 3 и 10 мМ антиоксиданта.

На циклических вольтамперограммах всех исследованных антиоксидантов при развертке потенциала в интервале $-2...+1.5$ В имеется пик тока необратимого окисления, рис. S3 (см. Приложение) [17]. Однако, в интервале потенциалов $0...-1.5$ В, где 1,2-DNB демонстрирует обратимые пики тока, соответствующие его восстановлению до $\text{DNB}^{\cdot-}$ и DNB^{2-} , не наблюдается такого же катодного пика тока.

Кверцетин демонстрирует два пика тока окисления при $+0.833$ и $+0.633$ В в ДМФ и при $+0.833$ и $+0.500$ В в ДМСО, а также более широкий необратимый катодный пик при -1.700 В в ДМФ и при -1.733 В в ДМСО. В случае мори́на наблюдается единственный пик окисления при $+0.600$ В в ДМФ и при $+0.583$ В в ДМСО. Гораздо более широкий необратимый катодный пик появляется при -1.600 В в ДМСО, в то время, как в ДМФ катодного пика не наблюдается. Для рутина опять-таки наблюдается только пик окисления при $+0.783$ В в ДМФ и при $+0.733$ В в ДМСО. Как в ДМФ, так и в ДМСО наблюдается обратимый катодный пик при -1.600 В. Эти обратимые катодные пики не очень острые. На циклической вольтамперограмме аскорбиновой кислоты виден только пик при $+0.866$ В в ДМФ и при $+0.850$ В в ДМСО. Катодных пиков тока в интервале потенциалов $+1.5...-2$ В в ДМФ не наблюдается. Однако, в ДМСО мы наблюдаем два очень широких пика тока при -1.700 и -0.900 В. В случае β -каротина мы видим единственный пик окисления при $+1.083$ В в ДМФ; каких-либо других пиков тока окисления или восстановления в интервале потенциалов $+1.5...-2$ В не наблюдается. В ДМСО в том же интервале потенциалов не наблюдается пиков тока ни окисления, ни восстановления β -каротина.

*Исследование взаимодействия антиоксидантов
с 1,2-динитробензолом методом
циклической вольтамперометрии*

На рис. 1 приведены циклические вольтамперограммы радикал-аниона и дианиона 1,2-DNB в присутствии различных концентраций антиоксидантов в растворителях ДМФ и ДМСО. Наблюдаемые тенденции в вольтамперометрическом отклике 1,2-DNB после добавления антиоксидантов подобны тем, что мы нашли с 1,3- и 1,4-DNB в наших предшествующих работах [17, 18]. Однако, зависимости взаимодействия радикалов от концентрации этих антиоксидантов оказались другими.

Пик тока восстановления радикал-аниона ($1,2\text{-DNB}^{\cdot-}$) при добавлении различных концентраций каждого антиоксиданта растет с концентрацией по линейному закону. Циклические

вольтамперограммы 1,2-DNB^{•-} в присутствии кверцетина не сдвигаются, в то время, как при добавлении 10 мМ морины наблюдается значительный сдвиг пиков восстановления при 0.084 В в ДМФ и при 0.050 В в ДМСО к положительным значениям потенциалов. В обоих растворителях после добавления 0.5 мМ морины появляется резкий скачок на кривых перед первым пиком восстановления 1,2-DNB. С ростом концентрации морины этот резкий скачок увеличивается по высоте и постепенно сдвигается к более отрицательным потенциалам. При концентрации морины 10 мМ этот скачок полностью исчезает. Появление этого резкого скачка можно приписать влиянию реакции предпротонирования, протекающей между 1,2-DNB и морином и дающей некоторые промежуточные продукты, которые могут адсорбироваться на поверхности электрода.

Рутин демонстрирует аналогичное действие на 1,2-DNB^{•-}, что и кверцетин, что можно объяснить присутствием групп *орто*-гидроксила в одном и том же реакционном сегменте молекул (кольцо-В) в аналогичном положении. Можно предположить, что эти *орто*-гидроксильные группы участвуют во взаимодействии как кверцетина, так и рутина с системой 1,2-DNB. После добавления 10 мМ рутина наблюдался несколько меньший “положительный сдвиг” потенциала первого пика восстановления ($E_p^c = -0.733$ В в ДМФ и -0.700 В в ДМСО). Величина этого положительного смещения относительно меньше: 0.017 и 0.016 В в ДМСО. После добавления 3 мМ каждого из этих флавоноидов наблюдалась необратимость реакции 1,2-DNB^{•-}, что ясно свидетельствует о реакции протонирования, протекающей между 1,2-DNB^{•-} и исследуемыми флавоноидами. Дальнейшее их добавление вплоть до концентрации 10 мМ лишь повышает пик тока восстановления. Никаких других заметных изменений мы не увидели.

Мы исследовали также взаимодействие системы 1,2-DNB^{•-} с аскорбиновой кислотой и β -каротином. Наряду с уширением пиков тока, после добавления 10 мМ аскорбиновой кислоты наблюдали небольшой положительный сдвиг первого пика восстановления при 0.034 В в ДМФ и 0.016 В в ДМСО, в то время, как добавление β -каротина не вызывало сдвига пиков тока. После добавления 4 мМ как аскорбиновой кислоты, так и β -каротина наблюдалась полная необратимость системы 1,2-DNB^{•-} в обоих растворителях.

Этот положительный сдвиг первого пика восстановления и необратимость в присутствии морины и аскорбиновой кислоты указывает на легкость переноса протона от этих соединений на 1,2-DNB^{•-}. Далее, это может указывать на относительно более кислотную природу морины и ас-

корбиновой кислоты с низкими значениями pK_a (соответственно, 3.46 и 4.17) по сравнению с другими антиоксидантами, имеющими сравнительно более высокие значения pK_a (6.74 и 7.1, соответственно, для кверцетина и рутина) [17]. Постепенное отклонение анодного тока радикал-аниона 1,2-DNB в результате добавления антиоксидантов указывает на концентрационно-зависимую необратимость или “очистку” от 1,2-DNB^{•-} под действием антиоксидантов. На рис. 2 приведен график зависимости анодного тока i_{pa} от концентрации антиоксидантов в растворителях ДМФ и ДМСО.

Второй пик тока восстановления, отвечающий образованию дианиона 1,2-DNB, появляется в ДМФ и ДМСО, соответственно, при -1.133 и -1.050 В. Как снижение высоты второго пика восстановления, так и появление нового необратимого пика восстановления при менее отрицательном потенциале (E_p^c : -1.083 , -1.100 , -1.083 , -1.066 , -1.066 В в ДМФ и 1.033 , -1.100 , -1.016 , -1.050 , -1.050 В в ДМСО после добавления 10 мМ, соответственно, кверцетина, морины, рутина, аскорбиновой кислоты и β -каротина) можно связать с дальнейшим восстановлением протонированного дианиона до новой необратимо электроактивной частицы. Исчезновение второго пика тока восстановления указывает на то, что дианион взаимодействует с антиоксидантом. Поскольку концентрация дианиона в результате равновесия диспропорционирования очень мала, можно предположить, что дианионная составляющая потребляется в быстрой реакции протонирования.

Постепенное наступление необратимости в восстановлении как радикал-аниона, так и дианиона 1,2-DNB с ростом концентрации антиоксиданта ясно видно на рис. 1. Эти результаты можно привязать к механизму, включающему диспропорционирование радикал-аниона с образованием его дианиона и нейтральной частицы, сопровождаемое водородным связыванием или протонированием [21–24]. В табл. 2 даны изменения электрохимических параметров 1,2-DNB после добавления антиоксидантов.

Влияние резонансных структур радикал-аниона 1,2-динитробензола

Резонансные структуры 1,2-DNB показаны на рис. S4 (см. Приложение). В радикал-анионе 1,2-DNB нитро-группы связаны между собой в резонансе, так что отрицательный заряд полностью размазан по обеим нитро-группам, вызывая широкую его делокализацию. Меньшие по величине отрицательные заряды на каждой из нитро-групп в радикал-анионе, также как и эта широкая делокализация, имеют своим результатом повы-

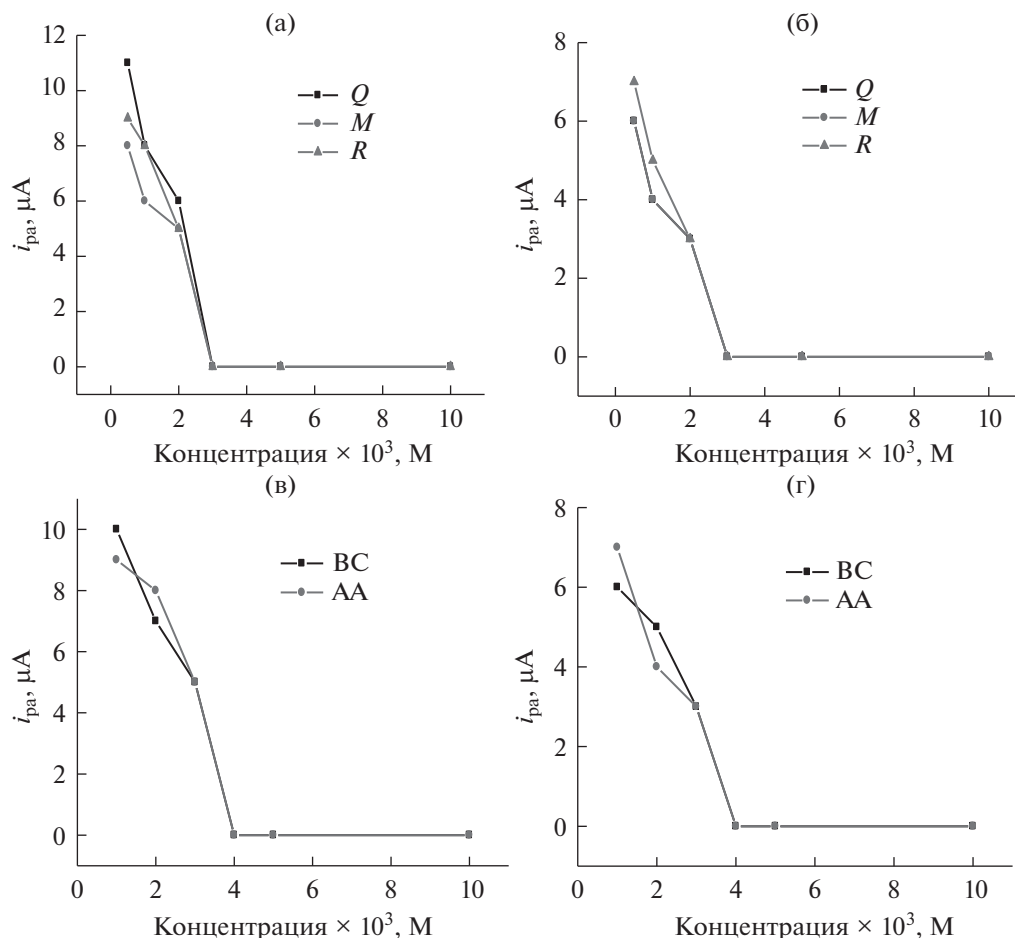


Рис. 2. Концентрационные зависимости "очистки" с помощью кверцетина, мори́на, рутина (Q, M, R) и β -каротина, аскорбиновой кислоты (BC и AA) от радикал-анионов 1,2-DNB в ДМФ (а, в) и ДМСО (б, г).

шение устойчивости и снижение реакционной способности. Более сильное взаимодействие с антиоксидантом может быть связано с положительным сдвигом потенциалов восстановления систем радикал-аниона и дианиона DNB. Поэтому, наряду с рассмотрением вклада резонансных структур, нельзя упускать из внимания также природу и строение частиц, взаимодействующих с радикал-анионом и дианионом DNB.

При сравнении с резонансными структурами 1,3-DNB $^{\cdot-}$, присутствие нитро-групп в *meta*-положении не увеличивает делокализацию отрицательного заряда, который локализован прежде всего на одной из этих нитро-групп. Как результат слабой делокализации отрицательного заряда, число резонансных структур снижается, что определяет менее устойчивую и более реакционно-способную природу 1,3-DNB $^{\cdot-}$ [15, 17].

В настоящей работе наблюдается положительный сдвиг первого пика восстановления 1,2-DNB под влиянием мори́на и аскорбиновой кислоты. Однако, на основании рассмотрения структуры

можно предположить, что взаимодействие между радикал-анионом (атомами кислорода нитро-групп) и антиоксидантом (гидроксильными группами) происходит посредством переноса протона. Наблюдаемый сдвиг в сторону положительных потенциалов при взаимодействии 1,2-DNB $^{\cdot-}$ с мори́ном меньше, чем в случае 1,3-DNB $^{\cdot-}$ [17] и 1,4-DNB $^{\cdot-}$ [16]. Такое поведение можно связать с нитро-группами, расположенными ближе друг к другу и поэтому не стимулирующими антиоксидант к атаке радикал-аниона 1,2-DNB.

Дианион является более основным соединением по сравнению с радикал-анионом DNB. Это можно связать с потенциалом его восстановления, который отрицательнее, чем потенциал восстановления радикал-аниона. Результат перехода второго электрона – почти полный отрицательный заряд на обеих нитро-группах, что приводит к более сильному взаимодействию антиоксидантов с дианионом и большому положительному сдвигу второй волны восстановления [17, 23].

Таблица 2. Электрохимические параметры 1,2-DNB в присутствии 10 мМ антиоксидантов

1,2-DNB–А.О.	Растворитель	Первый пик тока восстановления					Второй пик тока восстановления				
		$-E_p^c$, В	$-E_p^a$, В	$-E_{1/2}^c$, В	i_p^c , мкА	i_p^a , мкА	$-E_p^c$, В	$-E_p^a$, В	$-E_{1/2}^c$, В	i_p^c , мкА	i_p^a , мкА
1,2 DNB–Q	ДМФ	0.750	*	0.716	55	*	1.083	*	1.050	24	*
	ДМСО	0.733	*	0.700	32	*	1.033	*	1.000	12	*
1,2 DNB–M	ДМФ	0.666	*	0.633	33	*	1.100	*	1.060	50	*
	ДМСО	0.666	*	0.633	25	*	1.100	*	1.066	33	*
1,2 DNB–Ru	ДМФ	0.733	*	0.700	46	*	1.083	*	1.050	21	*
	ДМСО	0.700	*	0.666	27	*	1.033	*	1.000	13	*
1,2 DNB–AA	ДМФ	0.716	*	0.666	57	*	1.066	*	1.033	39	*
	ДМСО	0.700	*	0.666	32	*	1.050	*	1.033	23	*
1,2 DNB–BC	ДМФ	0.733	*	0.700	45	*	1.066	*	1.033	10	*
	ДМСО	0.733	*	0.700	26	*	1.050	*	1.033	08	*

*Не удается измерить по причине необратимости системы.

Кинетика диффузии

Характеристические пики на циклических вольтамперограммах динитробензолов вызваны образованием двух диффузионных слоев вблизи поверхности электрода. Циклические вольтамперограммы 1,2-DNB записывались при скорости развертки потенциала 20, 50, 100, 200, 500 и 1000 мВ/с до и после добавления каждого из антиоксидантов по-отдельности. На рис. 3 значения I_p отложены в зависимости от $v^{1/2}$ для 1,2-DNB в отсутствие и в присутствии антиоксидантов. Получается линейная зависимость пиковых токов от корня квадратного из скорости развертки потенциала. Линейный характер этих графиков показывает, что электрохимический процесс, проте-

кающий до и после добавления антиоксидантов, контролируется диффузией [25, 26]. Коэффициент диффузии (D_o) дает сравнительную меру изменения во времени потока электроактивных частиц и создания концентрационного поля. Чем выше значение D_o , тем интенсивнее идет диффузия частиц и быстрее перенос электрона.

Коэффициенты диффузии (D_o) для первого и второго процесса восстановления DNB до и после добавления каждого из антиоксидантов по-отдельности как в ДМФ, так и в ДМСО в качестве растворителей были вычислены с использованием уравнения Рэндлса–Шевчика (1) [27]:

$$i_p = 2.99 \times 10^5 n (\alpha n_\alpha)^{1/2} A c_o^* D_o^{1/2} v^{1/2}, \quad (1)$$

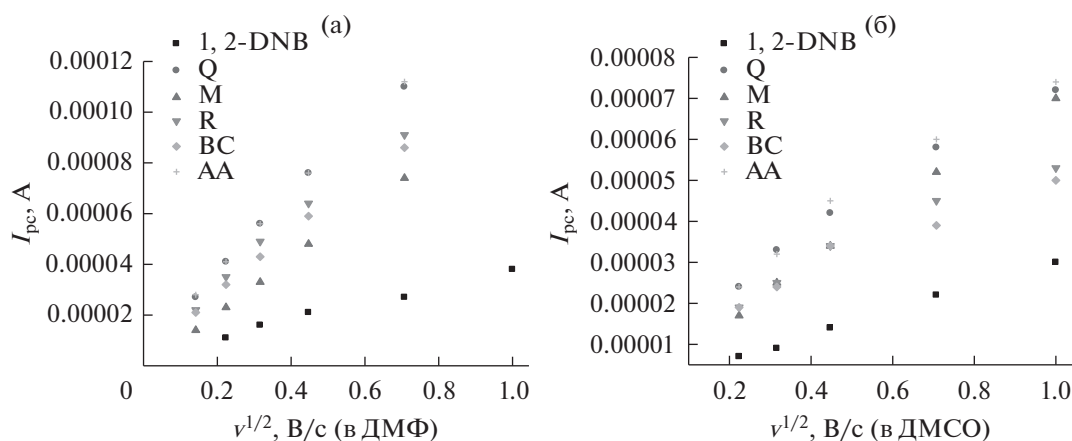


Рис. 3. Влияние скорости развертки потенциала на пиковый ток восстановления радикал-аниона 1,2-DNB в отсутствие (черные значки) и в присутствии кверцетина (Q), морина (M), рутина (R), β -каротина (BC) и аскорбиновой кислоты (AA) в ДМФ (слева) и ДМСО (справа).

Таблица 3. Коэффициенты диффузии для первого и второго процессов восстановления системы 1,2-DNB в отсутствие и в присутствии антиоксидантов

1,2-DNB–А.О.	Растворитель	D_0 , см ² с ⁻¹	
		1-й	2-й
1,2-DNB	ДМФ	4.51×10^{-5}	3.92×10^{-5}
	ДМСО	2.60×10^{-6}	1.34×10^{-6}
1,2-DNB–Q	ДМФ	7.58×10^{-6}	1.69×10^{-6}
	ДМСО	1.79×10^{-7}	4.24×10^{-7}
1,2-DNB–M	ДМФ	3.11×10^{-6}	6.86×10^{-6}
	ДМСО	1.47×10^{-7}	2.50×10^{-7}
1,2-DNB–R	ДМФ	5.29×10^{-6}	1.18×10^{-6}
	ДМСО	1.03×10^{-7}	1.69×10^{-7}
1,2-DNB–AA	ДМФ	1.54×10^{-6}	1.05×10^{-6}
	ДМСО	1.02×10^{-7}	1.27×10^{-7}
1,2-DNB–BC	ДМФ	7.77×10^{-6}	4.13×10^{-6}
	ДМСО	1.91×10^{-7}	1.94×10^{-7}

где i_p – пиковый ток в амперах (А), n – число переноса, n_α – число электронов, перенесенных до замедленной стадии и включая эту самую стадию, α – коэффициент переноса (обычно $0.3 < \alpha < 0.7$), A – площадь поверхности электрода (см²), c_o^* – объемная концентрация электроактивных частиц (моль см⁻³), v – скорость развертки потенциала (В см⁻¹), а D_0 – коэффициент диффузии (см² с⁻¹). Значения полученных коэффициентов диффузии приведены в табл. 3.

Сравнение этих значений показывает, что коэффициенты диффузии как анионной, так и дианионной частиц в ДМСО меньше, чем в ДМФ. Такое соотношение можно связать с влиянием вязкости. Вязкость ДМСО больше вязкости ДМФ, и потому ДМСО оказывает более сильное сопротивление процессу диффузии. Фактически, коэффициенты диффузии испытывают влияние со стороны как природы взаимодействия, так и молекул растворителя [28].

Оценка коэффициентов диффузии аниона и дианиона 1,2-DNB в присутствии каждого антиоксиданта дает относительно меньшие значения, чем в их отсутствие. Эти меньшие значения указывают на то, что имеет место взаимодействие антиоксидантов с $DNB^{\cdot-}$ или DNB^{2-} , и что процес-

сы диффузии в присутствии антиоксидантов замедлены.

Однако, значения D_0 , полученные для $DNB^{\cdot-}$ в присутствии аскорбиновой кислоты, оказались больше, чем в случае других антиоксидантов как в ДМФ, так и в ДМСО. Этот результат можно понять в рамках представлений о меньшем размере молекулы аскорбиновой кислоты. Кроме того, вычисленные значения D_0 для радикал-аниона 1,2-DNB с β -каротином оказались меньше, чем в присутствии других антиоксидантов в обоих растворителях, что указывает на более медленную диффузию; их можно далее сопоставить с более длинной цепочкой в молекуле β -каротина.

Кинетика переноса электрона

Для 1,2-DNB был предложен $E_p C_i$ -механизм, аналогичный тому, что был описан для взаимодействия 1,3- и 1,4-DNB с антиоксидантами (обратимая электрохимическая реакция, за которой следует необратимая химическая реакция) [15–17]. Этот двухстадийный механизм включал кинетику реакции псевдопервого порядка, обратимо генерирующей $DNB^{\cdot-}$ и DNB^2 , за которой следовала стадия второго порядка – перенос протона от реакционно-способной части антиоксиданта на $DNB^{\cdot-}$ и DNB^{2-} (уравнение (2)):

1,3-DNB^{•-} и 1,4-DNB^{•-} в наших предшествующих работах [16, 17]. Такое поведение можно объяснить, приняв, что две нитро-группы в 1,2-DNB^{•-} расположены близко друг к другу и могут воспрепятствовать атаке антиоксидантов при таком близком соседстве; отсюда и ослабление взаимодействия.

Константы скорости (k_2) для реакций с участием дианиона 1,2-DNB не были вычислены, потому что высота второго пика тока восстановления уменьшалась, и в конце концов этот пик исчез, что, в общем, указывает на то, что дианион потребляется в ходе взаимодействия с этими антиоксидантами. При добавлении 10 мМ антиоксидантов дальнейшее восстановление протонированного дианиона протекает при относительно меньшей константе скорости; эти значения k_2 приведены в табл. 4.

Влияние растворителя на кинетику реакций

Динамика растворителя оказывает существенное влияние на кинетику реакций переноса электрона и играет ключевую роль в определении скорости электронного переноса в растворе [32]. Растворители с высокой диэлектрической постоянной ϵ обычно предпочтительнее для электрохимических исследований, так как они позволяют минимизировать сопротивление раствора и омические потери, что уменьшает ошибку в измерении потенциала [33]. В растворах с высокой диэлектрической постоянной взаимодействием ион-радикалов с катионами индифферентного электролита можно пренебречь, так что в таких растворах ион-радикалы остаются единственными взаимодействующими частицами [30]. Другим важным фактором, определяющим критерии реакции и контролирующим ее кинетику, является полярность растворителя. С ростом диэлектрической постоянной ϵ константа скорости обычно увеличивается; однако, если вязкость среды высока, влияние ϵ на константу скорости может различаться. В общем случае, протонирование способствует водородному связыванию в полярных растворителях [34] и процессу переноса электрона в целом.

Взаимодействие 1,2-DNB с антиоксидантами в ДМСО наступает раньше, чем в ДМФ; при низкой концентрации антиоксидантов это приводит к необратимости в системах как DNB/DNB^{•-}, так и DNB^{•-}/DNB²⁻. Причиной этого может быть относительно более высокая полярность ДМСО, что явствует из значений диэлектрической постоянной: $\epsilon = 46.7$ (ДМСО) и 36.7 (ДМФ), — что создает сравнительно более благоприятное окружение для более раннего восстановления системы 1,2-DNB. Далее, относительно низкие зна-

чения констант второго порядка (k_2) для радикал-аниона и дианиона в присутствии каждого из антиоксидантов в ДМСО можно объяснить на основе более полярной природы ДМСО по сравнению с ДМФ, что может вызывать сильнее выраженную ориентацию молекул вблизи нитро-групп DNB, так что требуется более высокая энергия реорганизации для того, чтобы преодолеть эту ориентацию, чтобы произошел перенос электрона [17]. А сравнительно медленные диффузионные процессы (меньшие значения D_0) в ДМСО можно объяснить вязкостью ДМСО (1.96 сП), которая вдвое превышает вязкость ДМФ (0.92 сП) [17].

Активность антиоксидантов

Взаимодействие антиоксидантов с радикальными частицами можно количественно охарактеризовать через активность антиоксидантов, пользуясь методом циклической вольтамперометрии [15, 35, 36]. Измерения пикового тока окисления до и после добавления антиоксиданта позволяет оценить степень его взаимодействия с радикальными частицами [15, 36]. Соответствующий параметр — коэффициент активности антиоксиданта K_a , — показывает, насколько сильно данный антиоксидант способен “гасить” свободные радикалы. Это можно оценить, определив коэффициент активности антиоксиданта K_a по следующему уравнению [35]:

$$K_a = \frac{\Delta i_{\text{pas}}}{i_{\text{pa}} \Delta c}, \quad (4)$$

где i_{pas} — пиковый ток окисления системы DNB^{•-}, измеренный в присутствии данного антиоксиданта, а i_{pa} — тот же ток, но измеренный в отсутствие антиоксиданта; c (моль л⁻¹) — это концентрация антиоксиданта в той области, где значение отношения пиковых токов, $i_{\text{pas}}/i_{\text{pa}}$, есть линейная функция концентрации. Из линейных сегментов графиков зависимости отношения пиковых токов ($i_{\text{pas}}/i_{\text{pa}}$) от концентрации антиоксиданта (в области 0.5–10 мМ), рис. S5 (см. Приложение), была получена оценка активности антиоксидантов. Результаты приведены в табл. 5, вместе со значениями среднего стандартного отклонения.

При более высоких концентрациях добавленного антиоксиданта анодный пик тока окисления 1,2-DNB^{•-} постепенно снижается и в конце концов приводит к необратимости. Такие изменения вольтамперометрического отклика ясно свидетельствуют о том, что радикал-анион, образовавшийся как продукт электрохимического восстановления 1,2-DNB, “гасится” в результате взаимодействия с антиоксидантом. Далее, соединение может выступать как антиоксидант, если оно протонирует исследуемый радикал, что видно по

увеличению катодного тока и одновременному уменьшению анодного тока [15]. Порядок активности антиоксидантов таков:



Изменения в этом порядке можно объяснить полярностью растворителя, а также и другими факторами, такими как растворимость, структурные взаимодействия между антиоксидантами и молекулами растворителя и устойчивость радикала антиоксиданта [15].

Предлагаемая схема взаимодействия антиоксидант–1,2-DNB

Возможные схемы взаимодействия 1,2-DNB^{•-} и DNB²⁻ с исследуемыми антиоксидантами могут включать перенос протона и отщепление атома водорода посредством гомолитического расщепления реакционно-способной части молекул кверцетина, морина, рутина (гидроксильные группы на кольце-В) и аскорбиновой кислоты (гидроксильные группы на аскорбиновой кислоте). В β-каротине, поскольку в нем нет реакционно-способных гидроксильных групп, можно рассматривать метильную группу циклогексенового кольца в α-положении, как донор атома водорода

Таблица 5. Активность антиоксидантов по отношению к радикал-аниону 1,2-DNB при 301 К

Антиоксидант	K_a , л моль ⁻¹	
	ДМФ	ДМСО
Кверцетин	286 ± 0.097	206 ± 0.089
Морин	169 ± 0.073	206 ± 0.089
Рутин	247 ± 0.024	285 ± 0.059
Аскорбиновая кислота	182 ± 0.074	222 ± 0.091
β-Каротин	227 ± 0.037	166 ± 0.045

радикал-аниону и протона – дианиону 1,2-DNB. Получающиеся радикалы антиоксидантов электрохимически не активны в рабочем интервале потенциалов. Однако, для подтверждения возможных механизмов, в дополнение к настоящему вольтамперметрическому доказательству, необходимо еще отдельное исследование.

Схема механизма “очистки” в системе флавоноид–радикал 1,3-DNB^{•-} уже была приведена в нашей предшествующей работе [15]. В настоящей работе мы предлагаем схему взаимодействия аскорбиновой кислоты и β-каротина с DNB^{•-} (схемы 1 и 2), а также с 1,2-DNB²⁻ (схемы S1 и S2, см. Приложение).

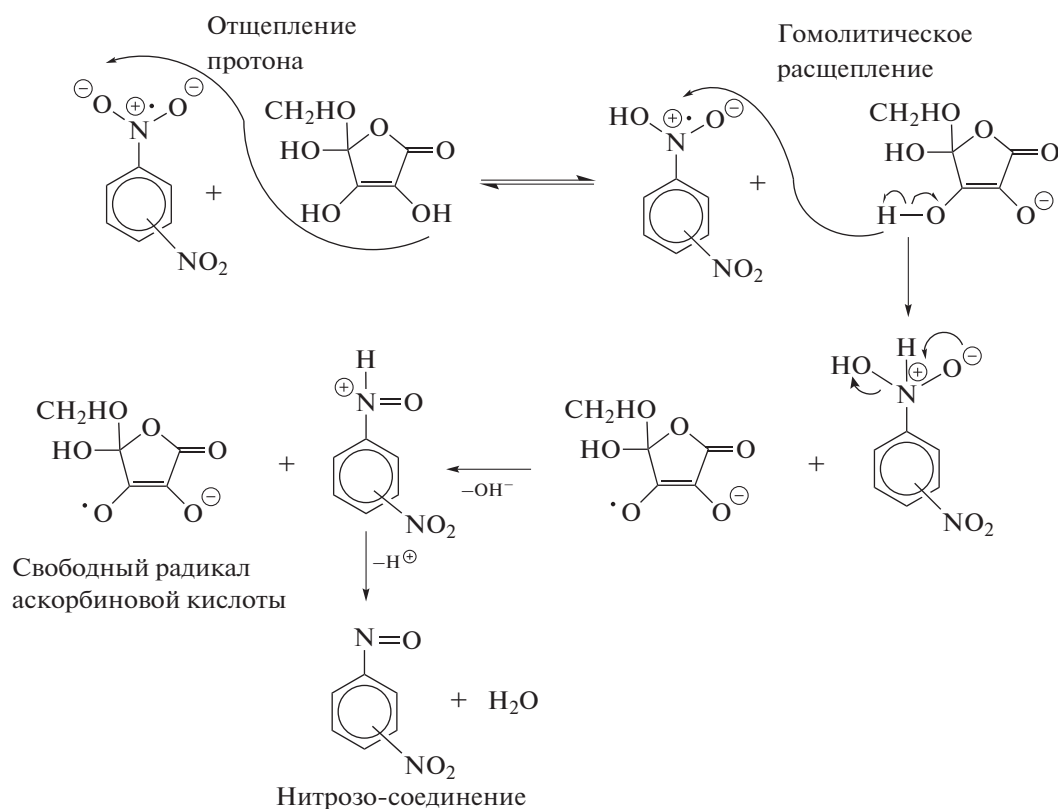


Схема 1. Предлагаемый механизм взаимодействия DNB^{•-} с аскорбиновой кислотой.

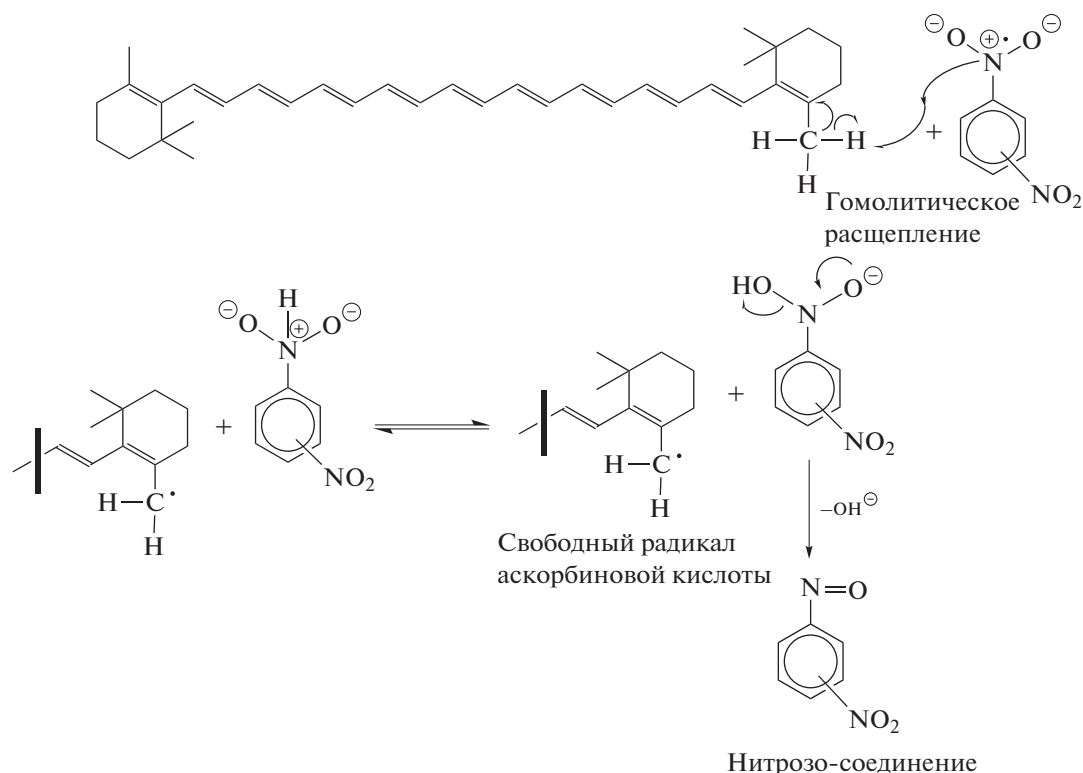


Схема 2. Предлагаемый механизм взаимодействия $\text{DNB}^{\bullet-}$ с β -каротином.

*Полуэмпирическое
квантово-механическое исследование*

На рис. 4 показаны оптимизированные структуры $1,2\text{-DNB}^{\bullet-}$ и морина; структуры других флавоноидов приведены на рис. S6 (см. Приложение). В Приложении также имеются данные о полном заряде (в разделе “Вычисления по программе Nurgchem PM3”).

Из данных о заряде флавоноидов следует, что атомы кислорода гидроксильных групп катехола в кольце-В (в отличие от атомов кислорода других гидроксильных групп) несут небольшой отрицательный заряд; отсюда следует, что перенос протона от гидроксильной группы кольца-В вполне вероятен. По сравнению с $1,2\text{-DNB}^{\bullet-}$, один атом кислорода каждой нитро-группы сильнее отрицательно заряжен, чем такой же атом в кольце-В флавоноида. В отличие от радикалов $1,3\text{-}$ и $1,4\text{-DNB}$, в которых заряд на атомах кислорода обеих нитро-групп намного больше, чем в кольце-В флавоноидов [15, 16], один из атомов кислорода нитро-группы в $1,2\text{-DNB}^{\bullet-}$ заряжен менее отрицательно, а один даже несет слабый положительный заряд, рис. 4. Причиной этого может быть недостаточно эффективная оптимизация структуры $1,2\text{-DNB}^{\bullet-}$. Это осложнение можно далее приписать стерическим препятствиям между объемистыми нитро-группами на прилегающих друг к другу атомах углерода $1,2\text{-DNB}^{\bullet-}$.

Благодаря чрезвычайной близости этих нитро-групп, взаимодействие между антиоксидантами и $1,2\text{-DNB}^{\bullet-}$ может быть менее сильным, чем то, о котором ранее сообщалось в отношении $1,3\text{-DNB}^{\bullet-}$ и $1,4\text{-DNB}^{\bullet-}$ [15, 16].

Данные о заряде, полученные путем PM3-оптимизации геометрии радикал-аниона и флавоноидов, опять-таки поддерживают умозаключение о сравнительно небольших бимолекулярных константах скорости $1,2\text{-DNB}^{\bullet-}$ в присутствии антиоксидантов. Поскольку общий заряд на атомах кислорода нитро-групп $1,2\text{-DNB}^{\bullet-}$, которые, как предполагается, являются реакционно-способным “субъектом” для акцептирования протона от антиоксидантов, оказался относительно меньше, чем ранее сообщалось для $1,3\text{-DNB}^{\bullet-}$ и $1,4\text{-DNB}^{\bullet-}$ [15, 16], то и скорость взаимодействия должна быть меньше. Этот теоретический результат сравним с экспериментально определенными константами скорости для $1,3\text{-DNB}^{\bullet-}$ [17], $1,4\text{-DNB}^{\bullet-}$ [16] в наших предшествующих работах и для $1,2\text{-DNB}^{\bullet-}$ в настоящей работе (табл. 3).

Бимолекулярные константы скорости для радикал-анионов $1,2\text{-DNB}^{\bullet-}$ в настоящей работе и для $1,3\text{-}$, $1,4\text{-DNB}$ в наших предшествующих работах [16, 17] в присутствии антиоксидантов кверцетина, морина, рутина, по нашей оценке, оказались больше в случае морина, наряду с тем фактом, что полные заряды на атомах кислорода

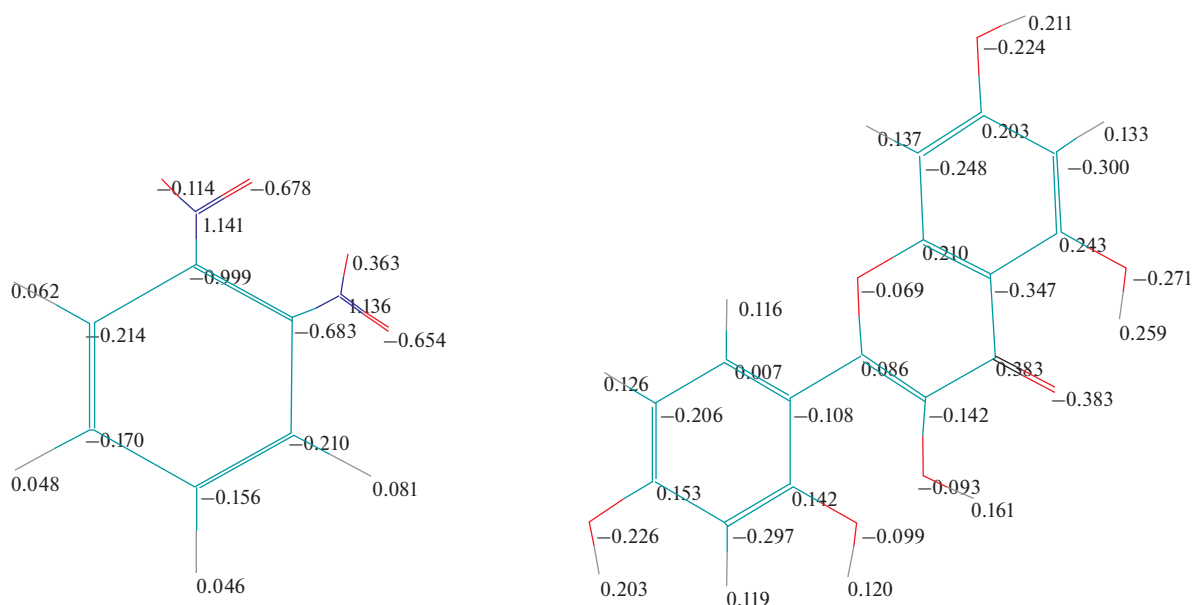


Рис. 4. Заряды на оптимизированных структурах радикал-анионов 1,2-DNB и морина, вычисленные по PM3-методу с использованием программы Nuclech, версия 5.

гидроксильных групп реакционно-способной части молекулы (катехол в кольце-В) в морине и рутине сравнимы по величине. В морине запрет на внутримолекулярное водородное связывание из-за пренебрежимо слабой связи между гидроксильными группами в *мета*-положении (2', 4') может играть ключевую роль в более легкой потере протона, чем в кверцетине и морине, где нельзя не учитывать межмолекулярное взаимодействие, обусловленное присутствием 3'-ОН и 4'-ОН. Данные о заряде реакционно-способных частей молекул в 1,2-DNB^{•-} и флавоноидах приведены в табл. 6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом циклической вольтамперометрии радикал-аниона и дианиона 1,2-DNB в присутствии возрастающих концентраций антиоксидантов выявлено наличие $E_p C_i$ -механизма с участием реакции переноса протона. Более низкие значения коэффициента диффузии (D_0) в системах 1,2-DNB–антиоксиданты, чем для индивидуального 1,2-DNB, служат дальнейшим подтверждением взаимодействия в них. Сдвиг пика восстановления 1,2-DNB к менее отрицательным потенциалам, вместе с необратимостью в присутствии морина и аскорбиновой кислоты – это прямое следствие легкого переноса протона от этих антиоксидантов на радикал-анион. Тот же вывод следует из относительно повышенной константы скорости второго порядка 1,2-DNB^{•-} в присутствии морина и аскорбиновой кислоты по сравнению с другими антиоксидантами. Более низкие бимолекулярные константы скорости протонирования антиоксидантами радикал-

аниона 1,2-DNB^{•-} по сравнению с радикал-анионами 1,3- и 1,4-DNB объясняются близким расположением нитро-групп в 1,2-DNB^{•-}, что может тормозить атаку со стороны объемистых молекул антиоксидантов. Все это выражается в пониженной активности 1,2-DNB^{•-} по отношению к антиоксидантам и в низких значениях k_2 . Оценка активности антиоксидантов по изменению анодного тока показала вариативность их порядка как в ДМФ, так и в ДМСО. Обнаружено влияние на активности антиоксидантов таких характеристик растворителей, как диэлектрическая постоянная, полярность и вязкость, а также их влияние на необратимость, константы скорости и скорость диффузии в системах 1,2-DNB в присутствии антиоксидантов. Предложены механизмы и схемы взаимодействия 1,2-DNB^{•-} и 1,2-DNB²⁻ с антиоксидантами, подтвержденные полуэмпирическими квантово-механическими PM3-расчетами изменений реакционно-способных фрагментов антиоксидантов и радикал-аниона и дианиона 1,2-DNB.

Таблица 6. Данные Nuclech для заряда реакционно-способных групп

Флавоноид	2'-ОН	3'-ОН	4'-ОН
Кверцетин	...	-0.218	-0.214
Морин	-0.099	...	-0.226
Рутин	...	-0.081	-0.227
Заряды на атомах кислорода нитро-групп в 1,2-DNB ^{•-}			
	-0.114	-0.678	
	0.363	-0.654	

ПРИЛОЖЕНИЕ

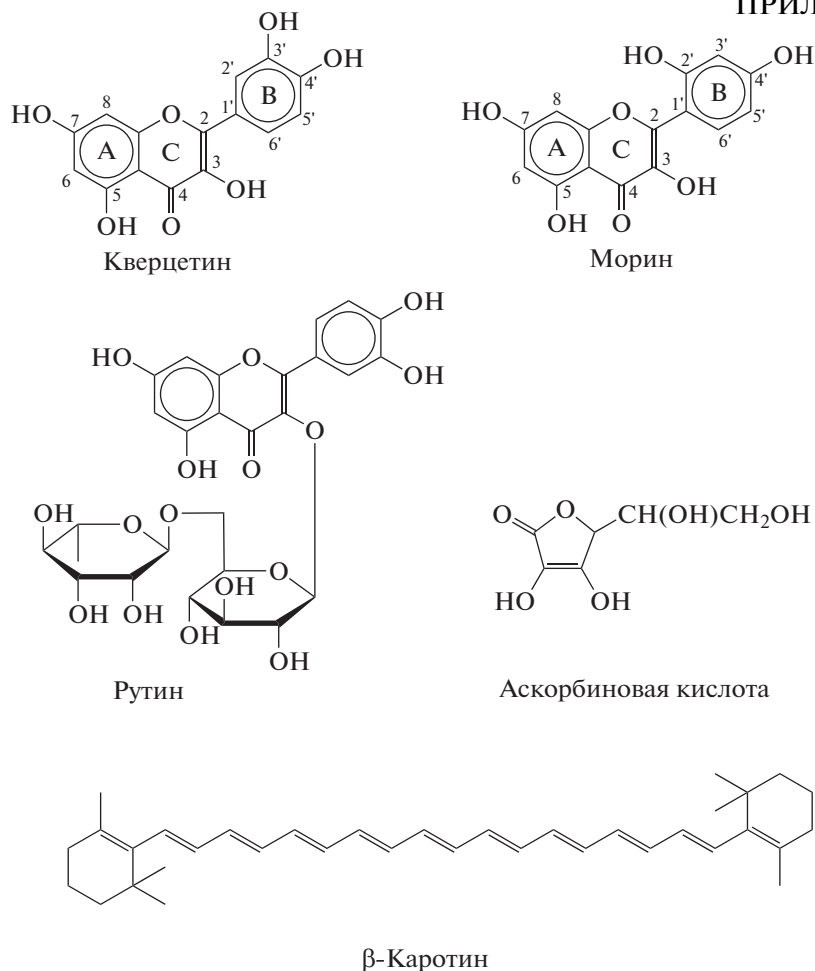
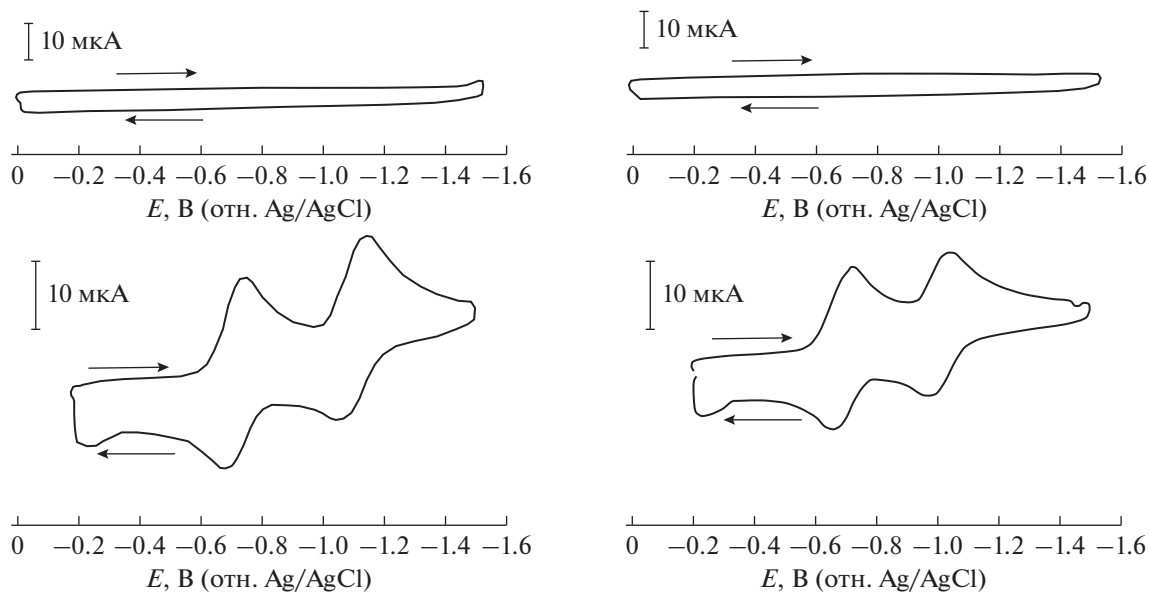


Рис. S1. Структура молекул антиоксидантов.

Рис. S2. Циклические вольтамперограммы 1 мМ растворов 1,2-динитробензола в диметилформамиде (слева) и диметилсульфиде (справа) при скорости развертки потенциала 100 мВ/с. Направление развертки потенциала: прямое (от 0 до -1.5 В), обратное (от -1.5 В до 0). Врезка: циклические вольтамперограммы фона (0.1 М ТВАВF₄) в диметилформамиде (слева) и диметилсульфиде (справа) при скорости развертки потенциала 100 мВ/с.

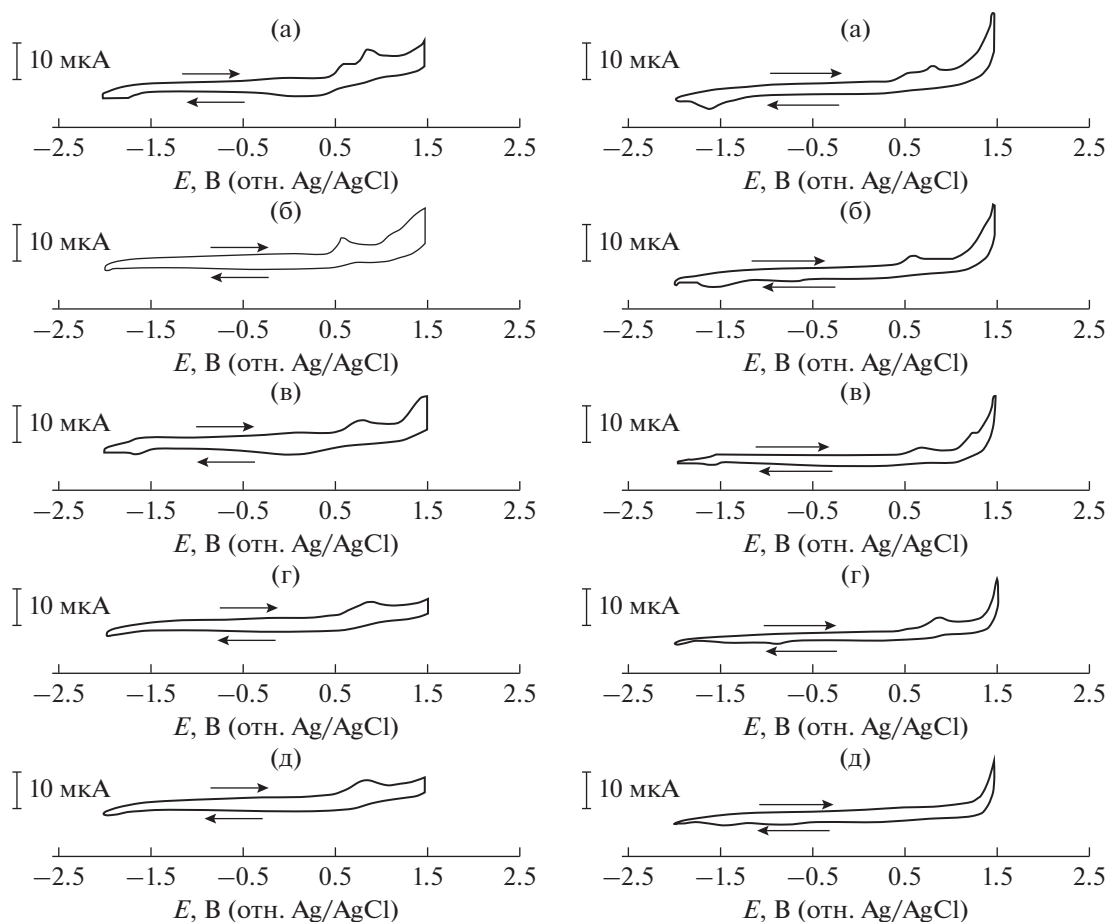


Рис. S3. Циклические вольтамперограммы 1 мМ растворов кверцетина (а), морина (б), рутина (в), аскорбиновой кислоты (г) и β-каротина (д) в диметилформамиде (слева) и диметилсульфоксиде (справа) при скорости развертки потенциала 100 мВ/с. Направление развертки потенциала: прямое (от –2 до –1.5 В), обратное (от +1.5 до –2 В).

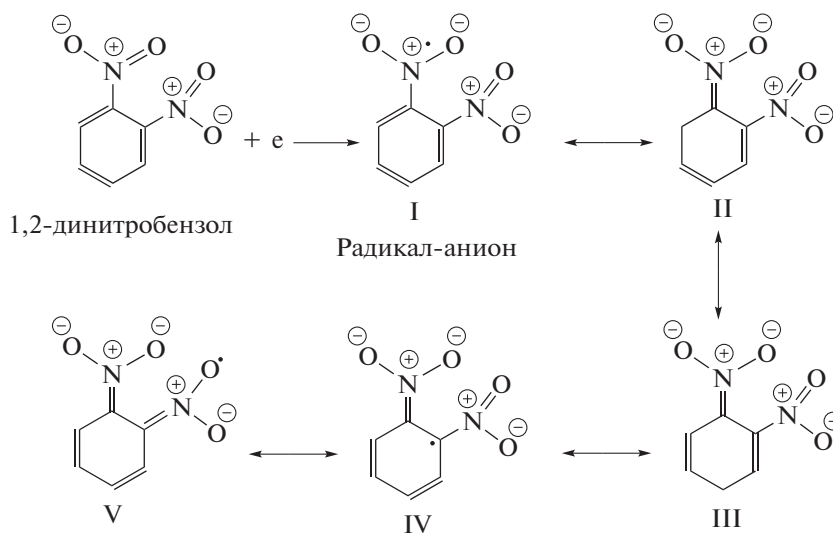


Рис. S4. Резонансные структуры радикал-аниона 1,2-динитробензола.

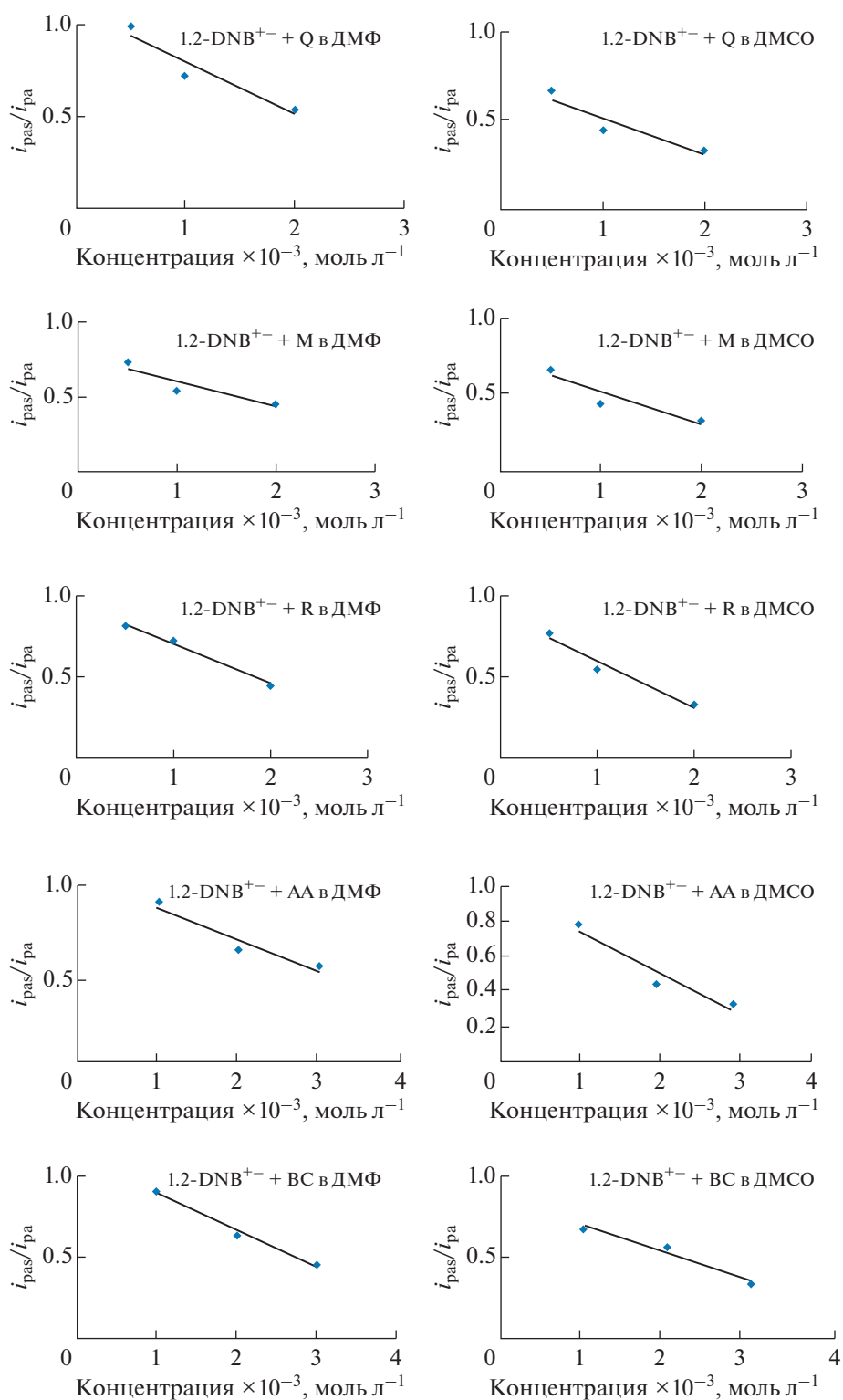


Рис. S5. Зависимость относительных изменений тока первого пика окисления 1,2-динитробензола от различных концентраций антиоксидантов в диметилформамиде и диметилсульфоксиде. Анализ зависимости “концентрация антиоксиданта– i_{pas}/i_{pa} ” по методу линейной регрессии дает для кверцетина, морина, рутина, аскорбиновой кислоты и β -каротина величину R^2 , соответственно, равную 0.909, 0.862, 0.991, 0.923, 0.986 в диметилформамиде и 0.862, 0.862, 0.964, 0.923, 0.964 в диметилсульфоксиде.

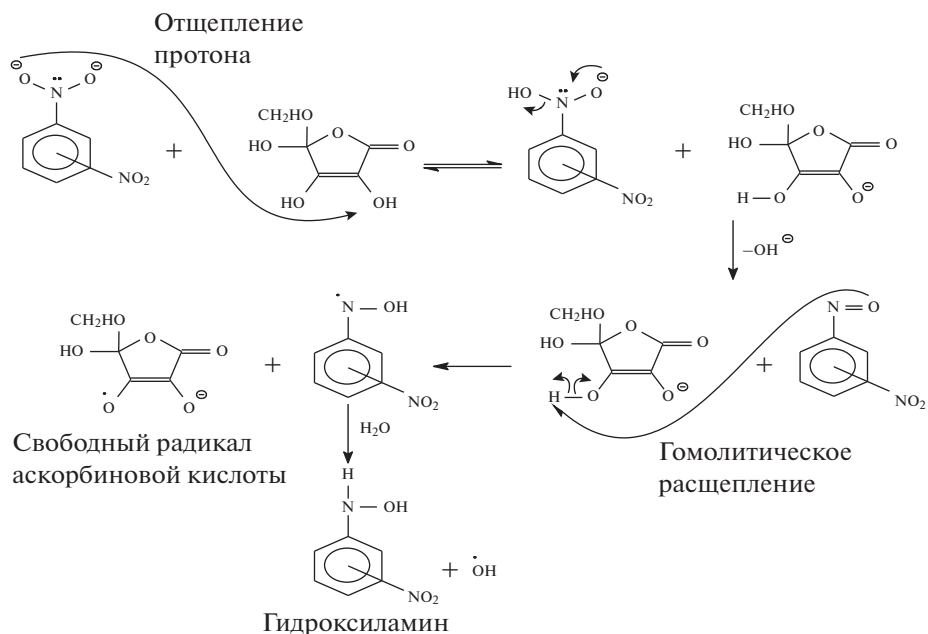


Схема S1. Предложенный механизм реакции DNB^{2-} с аскорбиновой кислотой.

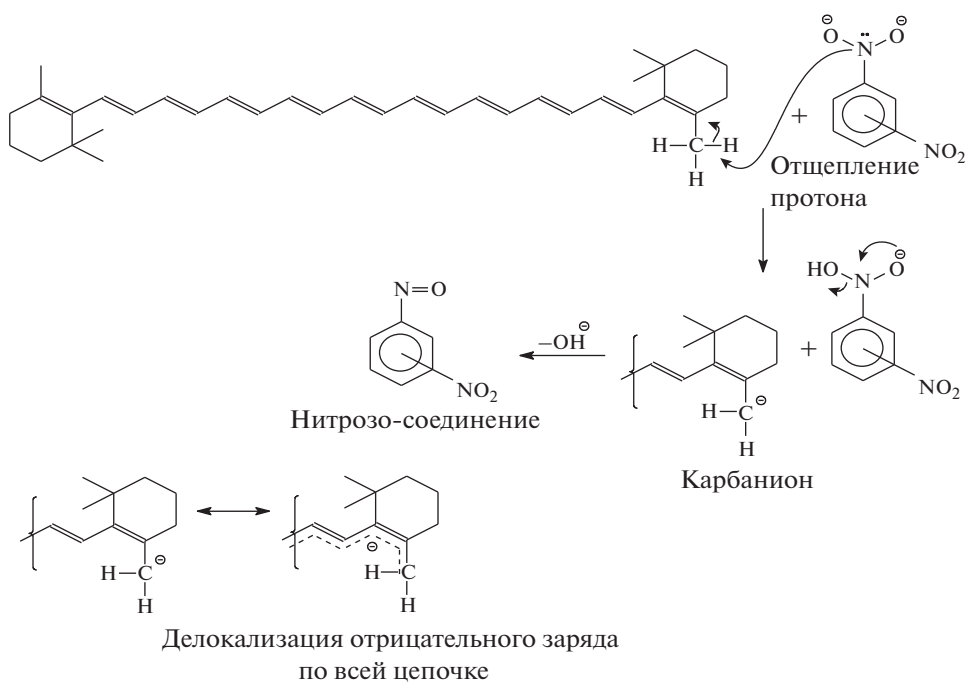


Схема S2. Предложенный механизм реакции DNB^{2-} с β -каротином.

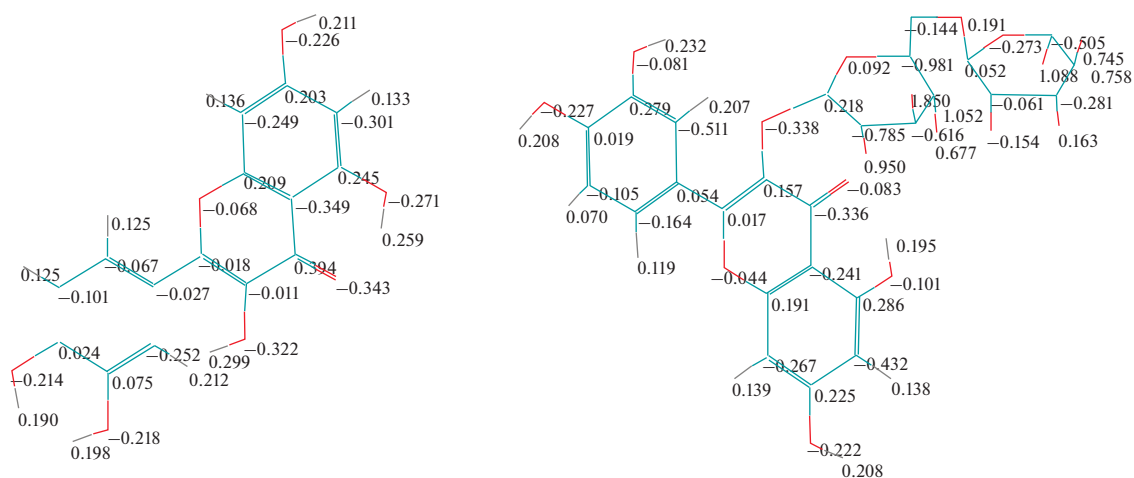


Рис. 6S. Заряды на оптимизированных структурах морина (слева) и рутина (справа), вычисленные по РМЗ-методу с использованием программы Hureschem, версия 5.

ВЫЧИСЛЕНИЯ ПО РМЗ-МЕТОДУ

1,2-DNB

Отдельная точка, полуэмпирический, молекула = 1,2-DNB^{•-}

Предел сходимости = 0.0100000, предел итераций = 50

Ускорение сходимости = Да

Вычисления в ультравысококачастотном диапазоне

Свободные заряды и координаты

Расчет дублетного состояния

Число электронов = 63, в том числе:

Число альфа-электронов = 32

Число бета-электронов = 31

Заряд на системе = -1

Полное число орбиталей = 52

Начало РМЗ-вычислений с 52 орбиталями

Атом	Z	Заряд	Координаты, Å			Масса
			x	y	z	
1	6	-0.170023	-2.65062	-0.26590	0.00000	12.01100
2	6	-0.213871	-2.65062	1.07404	0.00000	12.01100
3	6	-0.156138	-1.38621	-0.99591	0.00000	12.01100
4	6	-0.209770	-0.22574	-0.32591	0.00000	12.01100
5	6	-0.998598	-1.38622	1.80404	0.00000	12.01100
6	6	-0.683322	-0.22577	1.13406	0.00000	12.01100
11	7	1.135525	0.33051	1.43159	0.00000	14.00700
12	8	-0.654000	0.92008	0.99363	0.00000	15.99900
13	8	0.363050	0.41474	1.95378	0.00000	15.99900
14	7	1.141248	-1.38764	2.45912	0.00000	14.00700
15	8	-0.678484	-0.71386	2.88023	0.00000	15.99900
16	8	-0.113585	-1.82560	2.89708	0.00000	15.99900
9	1	0.046148	-1.38621	-2.07591	0.00000	1.00800
10	1	0.081238	0.70958	-0.86589	-0.00000	1.00800
7	1	0.048172	-3.58593	-0.80590	-0.00000	1.00800
8	1	0.062411	-3.58593	1.61404	0.00000	1.00800

Кверцетин

Отдельная точка, полуэмпирический, молекула = Кверцетин

Предел сходимости = 0.0100000, предел итераций = 50

Ускорение сходимости = Да

Вычисления в ультравысококачастотном диапазоне

Расчет дублетного состояния

Число электронов = 112

Число дважды заполненных уровней = 56

Заряд на системе = 0

Полное число орбиталей = 98

Начало РМЗ-вычислений с 98 орбиталями

Свободные заряды и координаты

Атом	Z	Заряд	Координаты, Å			Масса
			x	y	z	
1	6	-0.252262	-1.57101	-1.73206	-0.23297	12.01100
2	6	-0.018173	-0.30661	0.45791	-0.23297	12.01100
3	8	-0.225594	1.77191	5.97062	0.77646	15.99900
4	6	-0.249304	0.74148	3.92895	0.30495	12.01100
5	6	0.202820	1.85144	4.63026	0.56035	12.01100
6	6	-0.301296	3.14586	3.95949	0.60726	12.01100
7	6	0.244529	3.21929	2.64105	0.38698	12.01100
8	6	-0.349329	2.00618	1.87954	0.10393	12.01100
9	6	0.208682	0.80905	2.48758	0.07497	12.01100
10	8	-0.068134	-0.35420	1.82796	-0.23297	15.99900
11	6	0.393645	2.08993	0.45357	-0.13938	12.01100
12	8	-0.270960	4.42389	2.01101	0.42686	15.99900
13	8	-0.343478	3.16048	-0.11928	-0.25840	15.99900
14	6	-0.010525	0.82925	-0.25156	-0.23297	12.01100
15	6	-0.026911	-1.57101	-0.27209	-0.23297	12.01100
16	8	-0.322288	0.79885	-1.60848	-0.31925	15.99900
17	6	-0.066531	-2.73149	0.39792	-0.23297	12.01100
18	6	-0.100715	-3.99588	-0.33208	-0.23297	12.01100
19	6	0.024163	-3.99588	-1.67206	-0.23297	12.01100
20	6	0.074668	-2.73148	-2.40206	-0.23297	12.01100
21	8	-0.217891	-2.73148	-3.76206	-0.23297	15.99900
22	8	-0.213839	-5.17367	-2.35206	-0.23297	15.99900
23	1	0.212240	-0.63570	-2.27206	-0.23297	1.00800
24	1	0.210560	2.65008	6.32040	0.94396	1.00800
25	1	0.135946	-0.21322	4.43254	0.26838	1.00800
26	1	0.132710	4.04169	4.52437	0.81892	1.00800
27	1	0.259372	4.30180	1.07558	0.24895	1.00800
28	1	0.298647	-0.11248	-1.90533	-0.37356	1.00800
29	1	0.125422	-2.73149	1.47792	-0.23297	1.00800
30	1	0.125347	-4.93119	0.20792	-0.23297	1.00800
31	1	0.198118	-3.63658	-4.08206	-0.23297	1.00800
32	1	0.190358	-4.99825	-3.29590	-0.23297	1.00800

Морин

Отдельная точка, полуэмпирический, молекула = Морин

Предел сходимости = 0.0100000, предел итераций = 50

Ускорение сходимости = Да

Вычисления в ультравысококачественном диапазоне

Расчет дублетного состояния

Число электронов = 112

Число дважды заполненных уровней = 56

Заряд на системе = 0

Полное число орбиталей = 98

Начало РМ3-вычислений с 98 орбиталями

Свободные заряды и координаты

Атом	Z	Заряд	Координаты, Å			Масса
			x	y	z	
1	8	-0.099404	-0.63167	-2.38521	-0.23326	15.99900
2	8	-0.224360	1.53762	5.99887	0.77694	15.99900
3	6	0.142001	-1.80946	-1.70521	-0.23326	12.01100
4	6	-0.248430	0.50304	3.95580	0.30466	12.01100
5	6	0.203446	1.61498	4.65843	0.56053	12.01100
6	6	-0.300196	2.90835	3.98560	0.60697	12.01100
7	6	0.242908	2.98084	2.66790	0.38669	12.01100
8	6	0.209800	0.57060	2.51443	0.07469	12.01100
9	6	-0.346851	1.76773	1.90639	0.10364	12.01100
10	8	-0.068607	-0.59265	1.85481	-0.23326	15.99900
11	6	0.086288	-0.54506	0.48476	-0.23326	12.01100
12	6	0.383470	1.85148	0.48042	-0.13966	12.01100
13	6	-0.142208	0.59080	-0.22471	-0.23326	12.01100
14	6	-0.107858	-1.80946	-0.24524	-0.23326	12.01100
15	6	0.006702	-2.96994	0.42477	-0.23326	12.01100
16	6	-0.205892	-4.23433	-0.30523	-0.23326	12.01100
17	6	0.152656	-4.23433	-1.64523	-0.23326	12.01100
18	6	-0.296556	-2.96993	-2.37521	-0.23326	12.01100
19	8	-0.092758	0.56040	-1.58163	-0.31954	15.99900
20	8	-0.383324	2.92203	-0.09243	-0.25869	15.99900
21	8	-0.270556	4.18544	2.03786	0.42657	15.99900
22	8	-0.225795	-5.41211	-2.32525	-0.23326	15.99900
23	1	0.120459	-0.80709	-3.32905	-0.23326	1.00800
24	1	0.210710	2.41640	6.34723	0.94427	1.00800
25	1	0.136955	-0.45167	4.45939	0.26809	1.00800
26	1	0.132631	3.80457	4.54988	0.81857	1.00800
27	1	0.116267	-2.96994	1.50477	-0.23326	1.00800
28	1	0.126368	-5.16964	0.23477	-0.23326	1.00800
29	1	0.119163	-2.96992	-3.45521	-0.23326	1.00800
30	1	0.161060	1.45743	-1.92332	-0.30583	1.00800
31	1	0.258675	4.06335	1.10243	0.24866	1.00800
32	1	0.203238	-5.23668	-3.26908	-0.23326	1.00800

Рутин

Отдельная точка, полуэмпирический, молекула = Рутин

Предел сходимости = 0.0100000, предел итераций = 50

Ускорение сходимости = Да

Вычисления в ультравысокочастотном диапазоне

Расчет дублетного состояния

Число электронов = 216

Число дважды заполненных уровней = 108

Заряд на системе = 0

Свободные заряды и координаты

Атом	Z	Заряд	Координаты, Å			Масса
			x	y	z	
1	6	-0.267045	0.58339	-2.58106	-0.29701	12.01100
2	6	0.225118	1.73646	-3.26307	-0.27490	12.01100
3	6	0.190921	0.58339	-1.11983	-0.29701	12.01100
4	6	-0.240795	1.75836	-0.46922	-0.29701	12.01100
5	6	-0.432178	3.00722	-2.54694	-0.25752	12.01100
6	6	0.285953	3.01679	-1.20916	-0.27019	12.01100
7	8	-0.221944	1.72214	-4.62298	-0.26866	15.99900
8	8	-0.043516	-0.62521	-0.47416	-0.36944	15.99900
9	6	0.016607	-0.61771	0.87753	-0.14199	12.01100
10	6	0.156976	0.49003	1.63047	-0.14600	12.01100
11	6	-0.335512	1.77272	0.97984	-0.31035	12.01100
12	8	-0.083409	2.80521	1.61417	-0.45179	15.99900
13	8	-0.337970	0.41127	2.98015	0.00147	15.99900
14	6	0.053610	-1.89399	1.53618	0.12044	12.01100
15	6	-0.511376	-1.93590	2.97433	0.36835	12.01100
16	6	0.279482	-3.10729	3.57885	0.60921	12.01100
17	6	0.019036	-4.34167	2.79932	0.62373	12.01100
18	6	-0.104765	-4.30321	1.47933	0.39620	12.01100
19	6	-0.163913	-3.02692	0.82071	0.13377	12.01100
20	8	-0.226555	-5.53054	3.41285	0.86819	15.99900
22	8	-0.101281	3.95628	-0.67656	-0.26057	15.99900
29	6	0.218249	2.20581	3.62550	0.00392	12.01100
30	8	0.092245	2.74995	4.51331	0.00392	15.99900
31	6	-0.785350	3.15090	2.88088	0.00392	12.01100
32	6	-0.981334	4.46829	4.51331	0.00392	12.01100
33	6	-1.052490	5.12699	3.59686	0.00392	12.01100
34	6	-0.615622	4.61149	2.93816	0.00392	12.01100
35	6	-0.143985	4.49693	5.42976	0.00392	12.01100
36	8	0.191457	5.90024	5.42976	0.00392	15.99900
37	6	0.051677	6.01480	4.42739	0.00392	12.01100
38	8	-0.272629	6.98852	5.00017	0.00392	15.99900
39	6	-0.061194	6.67349	3.62550	0.00392	12.01100
40	6	-0.505219	8.33456	5.00017	0.00392	12.01100
41	6	-0.757803	8.93597	4.31284	0.00392	12.01100
42	6	-0.280530	8.44911	3.59686	0.00392	12.01100
43	8	0.744798	9.13645	4.88561	0.00392	15.99900
44	8	0.163030	8.50639	2.85225	0.00392	15.99900

Атом	Z	Заряд	Координаты, Å			Масса
			x	y	z	
45	8	-0.153942	6.67349	2.73769	0.00392	15.99900
46	8	1.079797	8.04817	4.28420	0.00392	15.99900
47	8	0.676558	5.18427	2.70905	0.00392	15.99900
48	8	1.850496	4.52557	3.65414	0.00392	15.99900
49	8	0.950468	3.26545	2.19355	0.00392	15.99900
50	8	-0.081433	-3.09245	4.62796	0.60400	15.99900
23	1	0.208053	2.62370	-4.95241	-0.25234	1.00800
24	1	0.206658	-1.02279	3.55098	0.35761	1.00800
25	1	0.118604	-2.99591	-0.24316	-0.04962	1.00800
26	1	0.207565	-6.23708	2.76345	0.84218	1.00800
27	1	0.137862	3.93753	-3.09504	-0.23449	1.00800
28	1	0.195009	3.78845	0.26858	-0.27226	1.00800
21	1	0.139441	-0.35455	-3.11616	-0.31500	1.00800
51	1	0.231968	-2.20462	4.88571	0.60400	1.00800
52	1	0.070153	-4.86810	0.96209	0.40400	1.00800

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Химическим факультетам Открытого Университета им. Аллама Икбала и Университета им. Мухаммеда Али Джинна, Исламабад, за предоставленное оборудование для исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lobo, V., Patil, A., Phatak, A., and Chandra, N., Free radicals, antioxidants and functional foods: Impact on human health, *Pharmacogn. Rev.*, 2010, vol. 4, no. 8, p. 118.
- Vaya, J. and Aviram, M., Nutritional antioxidants mechanisms of action, analysis of activities and medical applications, *Curr. Med. Chem. Immunol. Endocr. Met. Agents*, 2001, vol. 1, no. 1, p. 99.
- Fridovich, I., The biology of oxygen radicals, *Science*, 1978, vol. 201, no. 4359, p. 875.
- Nohl, H., Jordan, W., and Dietmer, H., Identification of free hydroxyl radicals in respiring rat heart mitochondria by spin trapping with the nitron DMPO, *FEBS Letters*, 1981, vol. 123, no. 2, p. 241.
- Bors, W., Michel, C., and Stettmaier K., Antioxidant effects of flavonoids, *Bio-Factors*, 1997, vol. 6, no. 4, p. 399.
- Nunomura, A., Castellani, R.J., Zhu, X., Moreira, P., Perry, G., and Smith, M.A., Involvement of oxidative stress in Alzheimer disease, *J. Neuropathol. Exp. Neurol.*, 2006, vol. 65, no. 7, p. 631.
- Kaczmar, A.W., Gandhi, S., and Wood, N.W., Understanding the molecular causes of Parkinson's disease, *Trends Mol. Med.*, 2006, vol. 12, no. 11, p. 521.
- Hitchon, C.A. and El-Gabalawy, H.S., Review: Oxidation in rheumatoid arthritis, *Arthritis Res. Ther.*, 2004, vol. 6, p. 265.
- Valko, M., Leibfritz, D., Moncol, J., Cronin, M.T.D., Mazur, M., and Telser, J., Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease, *Int. J. Biochem. Cell Biol.*, 2007, vol. 39, no. 1, p. 44.
- Van, G.L.F., Mertens, I.L., and De-Block, C.E., Mechanisms linking obesity with cardiovascular disease, *Nature*, 2006, vol. 444, no. 7121, p. 875.
- Fereshteh, A., Simon, G.M., Morteza, H.C., Gholamreza, B., and Mohammad, S.J., Review: Molecular mechanisms behind free radical scavengers function against oxidative stress, *Antioxidants*, 2017, vol. 6, p. 51.
- Satish, B.N. and Dilipkumar, P., Review: Free radicals, natural antioxidants, and their reaction mechanisms, *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, p. 27986.
- Anu, R.A.K., Vivek, S., Brijesh, Y., Ruchi, T., Sandip, C., and Kuldeep, D., Review Article: Oxidative Stress, Prooxidants, and Antioxidants: The Interplay, *Biomed. Res. Int.*, 2014, vol. 2014, p. 19.
- Haiying, F., Mingzhang, L., Yusa, M., Kuniki, H., Yosuke, K., Akinari, Y., Naoya, S., and Yoshihiko, H., Free radical scavenging reactions and antioxidant activities of silybin: Mechanistic aspects and pulse radiolytic studies, *Free Radic. Res.*, 2009, vol. 43, no. 9, p. 887.
- Nasima, A., Naveed, K.J., Athar, Y.K., Javeed, H.Z., and Leif, H.S., Electrochemical studies of interactional mechanism and scavenging activity of antioxidants towards dinitroaromatics, *Montash. Chem.*, 2012, vol. 143, p. 377.
- Nasima, A., Naveed, K.J., Athar, Y.K., Azra, Y., Torsten, B., and Claus, J., Natural Flavonoids Interact with dinitrobenzene system in aprotic media: An elec-

- trochemical probing, *Nat. Prod. Commun.*, 2012, vol. 7, no. 3, p. 311.
17. Nasima, A., Naveed, K.J., Safeer, A., Athar, Y.K., and Leif, H.S., Electrochemical investigations of antioxidant interactions with anion-radical and dianion of 1,3-dinitrobenzene, *Electrochem. Acta*, 2009, vol. 54, p. 6184.
 18. Ai-Hong, Y., Xue-Ying, S., Xue, L., Fang-Fang, L., Qin-Qin, Z., Shu-Xin, J., Jian-Zhong, C., and Hong-ling, G., Spectroscopic and electrochemical studies on the evaluation of the radical scavenging activities of luteolin by chelating iron, *RSC Adv.*, 2014, vol. 48, p. 25227.
 19. Agarwal, A., Environmental toxicants and testicular apoptosis, *Open Reprod. Sci. J.*, 2011, vol. 3, no. 1, p. 114.
 20. Farzana, H., Ghazala, Y., Rashida, P., and Muhammad, A., Protonation reaction of anion radicals of some dinitroaromatics in hexamethylphosphorotriamide (HMPA), *J. Chem. Soc. Pak.*, 2014, vol. 36, no. 3, p. 422.
 21. Syroeshkin, M.A., Mendkovich, A.S., Mikhal'chenko, L.V., and Gul'tyai, V.P., The nature of associates of 1,4-dinitrobenzene dianion with *t*-butyl 3-methylimidazolium and *t*-butyl 2,3-dimethylimidazolium cations, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, 2009, vol. 58, no. 8, p. 1688.
 22. Ruvalcaba, M.N.A., Gonzalez, I., and Martinez, M.A., Evolution from hydrogen bond to proton transfer pathways in the electroreduction of α -NH-Quinones in acetonitrile, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, no. 3, p. E110.
 23. Leonor, C.C., Martin, S.L., and Smith, D.K., Electrochemically controlled hydrogen bonding. redox-dependent formation of a 2 : 1 diarylurea/dinitrobenzene²⁻ complex, *J. Org. Chem.*, 2005, vol. 70, p. 10817.
 24. Mendkovich, A.S., Syroeshkin, M.A., Mikhalchenko L.V., Mikhailov, M.N., Rusakov, A.I., and Gul'tyai V.P., Integrated study of the dinitrobenzene electroreduction mechanism by electroanalytical and computational methods, *Int. J. Electrochem.*, 2011, vol. 2011, p. 12.
 25. Nasima, A., Moazzam, H.B., Shahid, I.F., Samreen, S., and Bushra, M., Synthesis, photochemical and electrochemical studies on triphenyltin(IV) derivative of (Z)-4-(4-cyanophenylamino)-4-oxobut-2-enoic acid for its binding with DNA: biological interpretation, *Arab. J. Chem.*, 2016, vol. 9, no. 3, p. 451.
 26. Nasima, A., Mukhtar, A., Muhammad, Z.A., and Humaira, N., Spectroscopic, electrochemical DNA binding and *in vivo* anti-inflammatory studies on newly synthesized Schiff bases of 4-aminophenazone, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 2014, vol. 138, p. 331.
 27. Wang, J., *Analytical Chemistry*, VCH, 1994, Chapter 6, p. 166.
 28. Niranjana, E., Naik, R.R., Swamy, K.B.E., Bodke, Y.D., Sherigara, B.S., Jayadevappa, H., and Badami, B.V., Cyclic voltammetric investigations of 3-aryl-4-bromosydnone and its derivatives at glassy carbon electrode, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2008, vol. 3, p. 980.
 29. Grimshaw, J., Electrochemical reactions and mechanisms in organic chemistry, *Access online via Elsevier.com* 2000, 416 p. (on p. 240).
 30. Mohammad, M., Khan, A.Y., Begum, W., Ashraf, N., Qurashi, R., and Iqbal, R., Protonation of anion radicals and dianions of some dinitroaromatics, *Res. Chem. Intermed.*, 1991, vol. 16, no. 1, p. 29.
 31. Nicholson, R.S. and Shain, I., Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems, *Anal. Chem.*, 1964, vol. 36, p. 706.
 32. Miller, N.E., Wander, M.C., and Cave, R.J., A theoretical study of the electronic coupling element for electron transfer in water, *J. Phys. Chem. A*, 1999, vol. 103, p. 1084.
 33. Sawyer, D.T., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, Wiley, 1974, p. 170.
 34. Gómez, M., González, F.J., and González, I., Intra and intermolecular hydrogen bonding effects in the electrochemical reduction of α -phenolic-naphthoquinones, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, vol. 578, no. 2, p. 193.
 35. Korotkova, E.I., Avramchik, O.A., Kagiya, T.V., Karbainov, Y.A., and Tcherdyntseva, N.V., Study of antioxidant properties of a water-soluble Vitamin E derivative-tocopherol monoglucoside (TMG) by differential pulse voltammetry, *Talanta*, 2004, vol. 63, no. 3, p. 729.
 36. Ziyatdinova, G.K., Budnikov, H.C., and Pogorel'tzev, V.I., Electrochemical determination of the total antioxidant capacity of human plasma, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, vol. 381, p. 1546.