

УДК 662.73

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПРОГНОЗ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

© 2020 г. Т. А. Яркова^{1,*}, А. М. Гюльмалиев^{2,**}

¹ ФГБОУ ВО «Московский государственный университет технологий и управления имени К.Г. Разумовского (ПКУ)», Москва 123110, Россия

² ФГБУН Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва 119991, Россия

*e-mail: tat772003@list.ru

**e-mail: gyulmaliev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 24.06.2019 г.

После доработки 15.07.2019 г.

Принята к публикации 04.10.2019 г.

По результатам расчета квантово-химическим методом функционала плотности $DFT_{b3lyp/6-31g(d,p)}$ проведен сравнительный анализ индексов реакционной способности модельной структуры гуминовых кислот (ГК) и ряда антиоксидантов. На примере 15 соединений показано, что величина индекса электроотрицательности χ линейно коррелирует с энергией нижней вакантной молекулярной орбитали ($E_{\text{НВМО}}$), $R^2 = 0.977$. ГК ($E_{\text{НВМО}} = -2.52$) располагаются рядом с молекулярным кислородом ($E_{\text{НВМО}} = -3.07$), что указывает на высокую электроотрицательность этих природных соединений. Предложено оценивать антиоксидантную способность органической части ГК по величине энергии адсорбции молекулярного кислорода. Определением локальных минимумов энергии зондирования O_2 на различных участках ГК квантово-химическим методом rtb установлено, что кислород адсорбируется гидроксильной группой с энергией $\Delta E_{\text{адс}} = -70$ ккал/моль. Это позволяет высоко реакционноспособной органической части ГК ингибировать молекулярный кислород в окислительных процессах.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, инициаторы и ингибиторы свободных радикалов, антиоксиданты, квантово-химические расчеты электронной структуры, индексы реакционной способности

DOI: 10.31857/S0023117720010119

Уникальные свойства гуминовых препаратов находят широкое применение в областях народного хозяйства. Гуминовые кислоты (ГК) – полифункциональные высокомолекулярные соединения, являются одним из факторов, обуславливающих их способность проявлять на практике свойства как окислителей, так и восстановителей. ГК относятся к классу так называемых редокс-полимеров, которые могут динамически обратимо переносить электроны от находящихся с ними в контакте ионов или молекул [1]. Некоторые исследователи рассматривают ГК как доноры или акцепторы электронов, свободных радикалов, другие считают, что величина стандартного окислительного потенциала ГК определяется количеством парамагнитных центров. В работе [1] приведены данные о ярко выраженных восстановительных свойствах ГК: они способны восстанавливать ионы металлов, в частности за счет углеводов, входящих в их состав [2]. Нативные ГК бурых углей [3] и их ацилированные производ-

ные [4] проявляли антиокислительную активность (АОА), исследованную газовольюметрическим методом, по отношению к процессу жидкофазного окисления кислородом кумола и этилбензола. Выявлено торможение процесса окисления углеводородного субстрата, причем наблюдаемый эффект усиливался с увеличением концентрации ГК. Наличие антиоксидантной активности и ее зависимость от концентрации подтверждены также методами амперометрии и манометрии [5]. Отмечено увеличение каталитической активности ГК различных типов торфов на процесс электровосстановления кислорода. Метод интересен тем, что позволяет получить количественную информацию о восстанавливающих или окисляющих на микроэлектроде электроактивных веществах благодаря кривым в координатах “сила тока–потенциал” (вольтамперограмма). Установлено, что при добавлении антиоксидантов сила тока, создаваемая электроактивными компонентами: молекулой O_2 и ее ак-

тивным радикалом супероксид-анионом O_2^- , уменьшается. Предполагается, что данная АОА связана со взаимодействием кислорода с центральным атомом металла, закомплексованном в ГК. Обнаружено увеличение АОА в процессе хранения ГК, которую авторы связывают с “высвобождением активных центров” [6, 7]. Высказываются предположения о ведущей роли металлов – комплексообразователей в процессе инициирования или ингибирования окислительных реакций [7].

Высокая АОА ГК позволяет использовать их в медицине как перспективные наноразмерные антиоксиданты природного происхождения, основу для разработки новых классов лекарственных препаратов и новых наноматериалов для биомедицинских целей; их использование возможно для лечения патологий, связанных с нарушением окислительно-восстановительного гомеостаза организма.

В связи с обширными экспериментальными исследованиями в вопросе изучения АОА ГК представляет несомненный интерес выяснение механизмов активации молекулы кислорода ее ингибирования ГК в окислительно-восстановительных процессах. Активация молекулярного кислорода ферментами, инициирование и ингибирование свободнорадикальных процессов в биохимических системах подробно рассматриваются в [8]. В общем случае окислителями могут быть молекулы электрофильного свойства, например нейтральные, анион- или катион-радикалы, кислоты Льюиса.

Цель данной работы – исследование окислительно-восстановительных свойств ГК с позиций их электронного строения с привлечением современных методов квантовой химии, ранее применявшихся к этим природным соединениям [9]. Для достижения цели рассмотрены теоретические аспекты антиокислительных свойств органической массы ГК в реакциях окисления молекулярным кислородом. Поскольку именно молекула кислорода является причиной образования активных радикалов в биохимических процессах, необходимо установить, способно ли вещество адсорбировать (хемосорбировать) кислород на своей поверхности и ингибировать образование радикалов. Для оценки энергии адсорбции молекулы кислорода на поверхности природного полимера использовали модель структурного фрагмента ГК с брутто-формулой $C_{32}H_{15}O_{13}N$. В отличие от ранее предложенной среднестатистической структурной модели ГК [10], для упрощенной схемы квантово-химического расчета, исследуемый фрагмент состоит в основном из кислород- и азотсодержащих конденсированных гетероциклов и ароматических колец, с которыми молекулярный кислород может активно взаи-

модействовать. С целью сравнения антиокислительных свойств ГК с другими веществами использовали метод, предложенный в [11], где антиокислительные свойства молекул оцениваются по квантово-химическим индексам реакционной способности. По значениям энергий верхней занятой $E_{ВЗМО}$ и нижней вакантной $E_{НВМО}$ молекулярных орбиталей, вычисленных квантово-химическим методом *DFTub3lyp/6-31g(d, p)*, в программном пакете [15] определены следующие индексы реакционной способности [12–14]:

абсолютная химическая жесткость

$$\eta = 1/2(E_{НВМО} - E_{ВЗМО}), \quad (1)$$

абсолютная электроотрицательность

$$\chi = -1/2(E_{ВЗМО} + E_{НВМО}), \quad (2)$$

индекс электрофильности

$$\omega = \mu^2/2\eta \quad (3)$$

или

$$\omega = \frac{1}{4} \frac{(E_n + E_{n+1})^2}{(E_{n+1} + E_n)}$$

Энергетические характеристики определяются по известным уравнениям:

$$E_0 = E_{elec} + E_{vib}, \quad (4)$$

$$E = E_0 + E_{vib} + E_{rot} + E_{transl}, \quad (5)$$

$$H = E + RT, \quad (6)$$

$$G = H - TS. \quad (7)$$

Здесь E_{elec} – электронная энергия молекулы, E_0 – энергия нулевых колебаний, E_{vib} – колебательная энергия молекулы при температуре $T = 298$ К, E_{rot} – вращательная энергия, E_{transl} – поступательная энергия, H – энтальпия, S – энтропия, G – свободная энергия Гиббса. В пакете программ [15] все перечисленные величины вычисляются в атомных единицах (а.е.), 1 а.е. = 627.5095 ккал/моль.

Значения индексов реакционной способности структурного фрагмента ГК, атома кислорода O (терм основного состояния атома кислорода – 3P_2), молекулы кислорода O_2 с мультиплетностью $M = 3$ и супероксидного аниона O_2^- с мультиплетностью $M = 2$ (рис. 1) определены по квантово-химическому методу функционала плотности *ub3lyp/6-31g(d, p)* [15] и представлены в табл. 1, где приведены значения индексов реакционной способности веществ, которые общепризнаны как АОА [11]. На рис. 1 показано заполнение электронами энергетических уровней молекулы O_2 и супероксидного аниона O_2^- , а также изменение заряда q и мультиплетности M .

Интересно отметить, что, согласно данным табл. 1 и рис. 2, индексы реакционной способно-

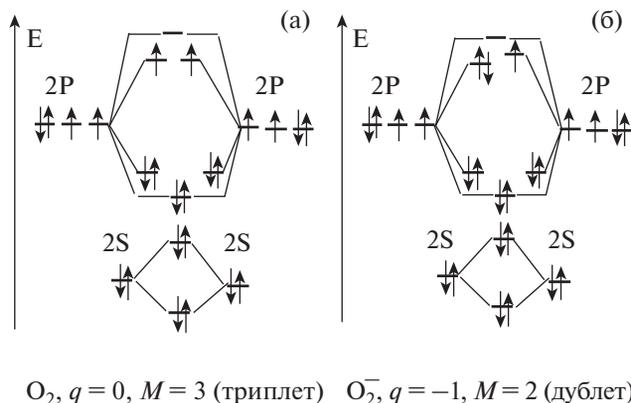


Рис. 1. Электронные конфигурации: а – молекулы O_2 , б – супероксидного аниона O_2^- .

сти O , O_2 и O_2^- разные и на корреляционных линиях занимают различные положения, следовательно, по-разному будут участвовать в реакциях. Полученные для кислорода энергетические характеристики приведены в табл. 2.

На рис. 2 показана зависимость электроотрицательности χ от энергии $E_{НВМО}$, которая описывается линейным уравнением с хорошим коэффициентом корреляции:

$$\chi = -23.725E_{НВМО} - 58.235 (R^2 = 0.9771). \quad (8)$$

Поскольку электроотрицательность химической частицы, по определению, означает способность притягивать электроны, то со снижением

$E_{НВМО}$ она возрастает. Функция электроотрицательности проходит через начало координатной системы, где $E_{НВМО}$ меняет знак. После добавления (табл. 1) супероксида-аниона зависимость индекса электрофильности ω от $E_{НВМО}$ с более высоким коэффициентом корреляции, чем в [11], описывается квадратичной функцией:

$$\omega = 6.0114E_{НВМО}^2 - 18.692E_{НВМО} + 31.415 (R^2 = 0.9993). \quad (9)$$

Проведенный анализ показывает, что на прямой, описываемой функцией $\chi = f(E_{НВМО})$, нахо-

Таблица 1. Индексы реакционной способности антиоксидантов

№	Антиоксидант	$E_{ВЗМО}$	$E_{НВМО}, \text{эВ}$	χ	$\eta, \text{ккал/моль}$	ω
1	Тролокс	-5.07	0.05	57.9	59.01	28.41
2	Катехин	-5.56	-0.07	64.87	63.27	33.26
3	Аскорбиновая кислота	-6.34	-0.93	83.73	62.39	56.18
4	Галловая кислота	-5.99	-1.06	81.18	56.84	57.97
5	Пирокатехин	-5.63	0.20	62.54	67.25	29.08
6	Кверцетин	-5.83	-1.13	80.42	54.02	59.86
7	Флороглюцин	-5.84	0.59	60.54	74.17	24.71
8	Пирогаллол	-5.60	0.50	58.74	70.31	24.54
9	АВТС	-5.36	-1.46	78.66	44.99	68.76
10	3-третбутил-4-гидроксианизол	-5.30	0.09	60.07	62.22	28.99
11	Пропилгаллат	-5.89	-0.90	78.38	57.51	53.41
12	ГК	-7.56	-2.52	116.25	58.24	116.09
13	$O_2, M = 3$	-8.39	-3.07	132.07	61.30	142.27
14	$O_2^-, q = -1, M = 2$	3.71	7.07	-124.25	38.72	199.36
15	$O, M = 3$	-8.64	-4.48	151.35	48.00	238.60

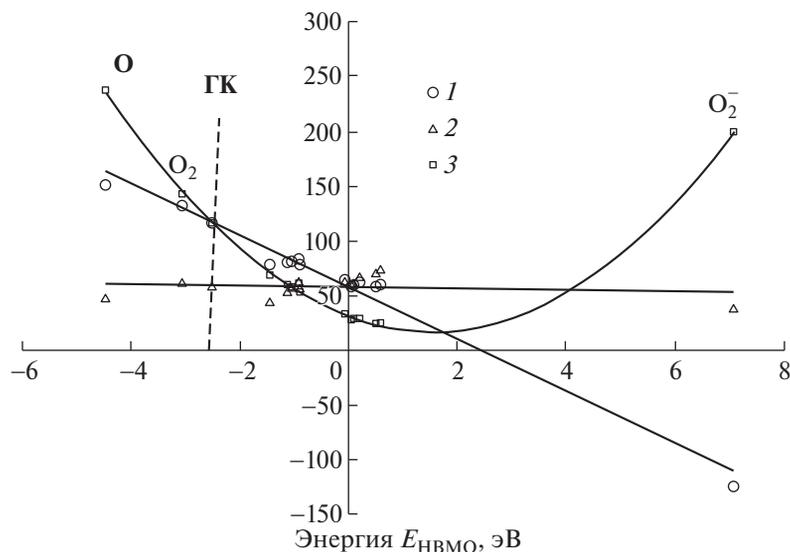


Рис. 2. Сравнительный анализ индексов реакционной способности антиоксидантов: 1 – электроотрицательности χ ; 2 – абсолютной химической жесткости η ; 3 – индекса электрофильности ω .

дятся как молекулы-акцепторы электронов (прооксиданты), так и молекулы-доноры электронов (антиоксиданты). Чем больше модуль отрицательного значения энергии $E_{\text{HВМО}}$, тем сильнее выражена электроноакцепторная способность частицы. Уравнения (8), (9) описывают свойства электроотрицательности и электрофильности частиц самой различной природы, в частности молекулы, супероксидного аниона, атома кислорода, различные антиоксиданты и ГК, единой закономерностью. ГК по свойствам акцептора электронов близки к молекулярному кислороду. Возникает закономерный вопрос: экспериментально установленные антиоксидантные свойства молекул ГК (ингибирующих процессы окисления молекулярным кислородом) прояв-

ляются только за счет окислительно-восстановительных реакций с участием металлов, входящих в ее состав или благодаря ее органической части? ГК адсорбируют активные молекулы кислорода и могут уменьшить их концентрацию в реакционной среде, выполняя роль ингибитора окисления. Активность ГК в этом процессе определяется индексами реакционной способности. Энергию адсорбции молекулярного кислорода на ГК рассчитывали квантово-химическим методом *PM6* [14]. Для этого комплексы $[\text{ГК} \cdots \text{O}_2]$, образованные адсорбцией кислорода различными по химической природе участками ГК, исследовали на определение минимума электронной энергии. Экспериментальных данных по адсорбции кислорода на ГК в литературе не обнаружено.

Молекула кислорода во всех случаях находится в основном триплетном состоянии. Энергию связывания ГК и молекулы кислорода ΔE оценивали по формуле

$$\Delta E = E(\text{ГК} \cdots \text{O}_2) - [E(\text{ГК}) + E(\text{O}_2)], \quad (10)$$

где ΔE – энергия связывания ГК и молекулы кислорода, $E(\text{ГК} \cdots \text{O}_2)$ – полная энергия комплекса, $E(\text{ГК})$ и $E(\text{O}_2)$ – полные энергии ГК и O_2 . На рис. 3 ΣE соответствует сумме энергии изолированных молекул ГК и O_2 , которая в дальнейшем принимается за начало отсчета. В комплексе (2) молекула O_2 адсорбирована на углерод-углеродной связи бензольного кольца ($\Delta E = -25.8$ ккал/моль), в комплексе (3) один атом кислорода ориентирован к

Таблица 2. Энергетические характеристики O_2 , O_2^- и O

Энергия, а.е.	$\text{O}_2, M=3$	$\text{O}_2^-, q=-1, M=2$	$\text{O}, M=3$
E_0	-150.316263	-150.296932	-75.060623
E	-150.313900	-150.294555	-75.059207
H	-150.312956	-150.293611	-75.058263
G	-150.336242	-150.316734	-75.075575
E_{elec}	-150.3200421	-150.2996937	-75.0606231

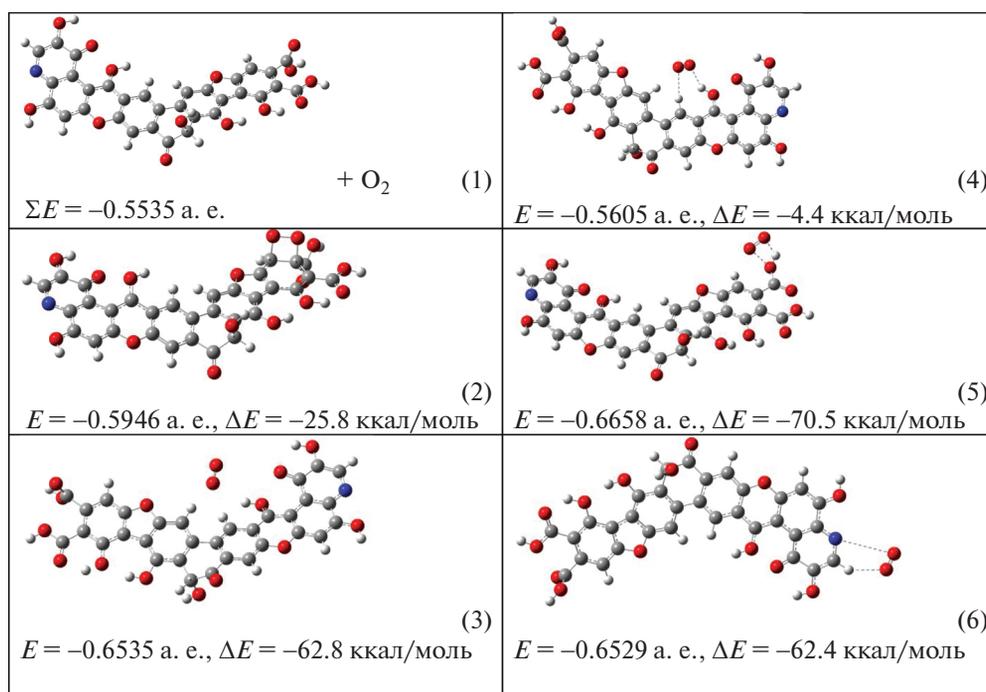


Рис. 3. Оценка энергии координации молекулы O₂ на различных участках ГК. Условные обозначения атомов цветом: серый – С, красный – О, белый – Н и синий – N; пунктирными линиями указаны места координации O₂.

трем атомам водорода ($\Delta E = -62.8$ ккал/моль), в комплексе (4) атомы кислорода ориентированы к бензольному кольцу и гидроксильной группе ($\Delta E = -4.4$ ккал/моль), в комплексе (5) атомы кислорода ориентированы к гидроксильной группе ($\Delta E = -70.5$ ккал/моль), в комплексе (6) атомы кислорода ориентированы к атомам азота и водорода пиридинового кольца ($\Delta E = -62.4$ ккал/моль).

Таким образом, приведенные данные показывают, что энергии адсорбции кислорода O₂ на молекулах ГК в различных положениях иногда сравнимы с энергией химической связи (комплексы 3, 5, 6). Отсюда можно сделать вывод, что кроме участия в окислительно-восстановительных реакциях ГК могут проявлять свойства ингибитора в окислительных реакциях молекулярным кислородом. Эта возможность появляется благодаря адсорбции (хемосорбции) кислорода на органической матрице природных полимеров, в частности бензольных, пиридиновых кольцах и гидроксильных группах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Попов А.И.* Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. СПб.: Изд-во СПбУ, 2004. 248 с.
2. *Кононова М.М.* Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 315 с.
3. *Хилько С.Л., Ефимова И.В., Смирнова О.В.* // ХТТ. 2011. № 6. С. 15 [Solid Fuel Chemistry. 2011. vol. 45, no. 6, p. 367. DOI:10.3103/S036152191106005X]
4. *Хилько С.Л., Семёнова Р.Г., Ефимова И.В., Смирнова О.В., Бережной В.С., Рыбаченко В.И.* // ХТТ. 2015. № 4. С. 42 [Solid Fuel Chemistry. 2015, vol. 49, no. 4, p. 206. DOI: 10.3103/S0361521915040047] <https://doi.org/10.7868/S0023117715040040>
5. *Авакумова Н.П., Глубокова М.Н., Катунина Е.Е.* // Изв. Самарского науч. центра РАН. 2013. Т. 15. №3(3). С. 1160.
6. *Короткова Е.И.* Вольт-амперометрический метод определения суммарной активности антиоксидантов в объектах искусственного и природного происхождения. Дис. ... д-ра хим. наук. Томск: ТПУ, 2009. 382 с.
7. *Маслов С.Г., Кусмауль С.А., Воронова О.А., Короткова Е.И.* // Хим. растит. сырья. 2013. № 4. С. 193. <https://doi.org/10.14258/jcprgm.1304193>
8. *Метелица Д.И., Карасёва Е.И.* // Прикл. биохимия и микробиология. 2007. Т. 43. № 5. С. 537 [Appl. Biochem. Microbiol. 2007, vol. 43, no. 5, p. 481. DOI: 10.1134/S000368380705002X]

9. Яркова Т.А., Гюльмалиев А.М. // ХТТ. 2018. № 2. С. 17 [Solid Fuel Chemistry. 2018, vol. 52, no. 2, p. 73. DOI: 10.3103/S036152191802012X] <https://doi.org/10.7868/S0023117718020044>
10. Яркова Т.А., Гюльмалиев А.М. // ХТТ. 2012. № 5. С. 3 [Solid Fuel Chemistry. 2012, vol. 46, no. 5, p. 278. DOI: 10.3103/S0361521912050138]
11. Яркова Т.А., Гюльмалиев А.М. // Вестн. МГТУ имени Баумана. Сер. естеств. науки. 2019. № 3. С. 96 [Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Ser Natural Sciences, 2019. no. 3. p. 96. DOI: 10.18698/1812-3368-2019-3-96-104]
12. Parr R.G., Szentpaly L.V., Liu S. // J. Amer. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 9. P. 1922. <https://doi.org/10.1021/ja983494x>
13. Shubin L. // J. Chem. Sci. 2005. V. 117. № 5. P. 477. <https://doi.org/10.1007/BF02708352>
14. Ralph G. Pearson // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1986. V. 83. P. 8440.
15. GAMESS v.7.1. Granovsky A.A. <http://classic.chem.msu.su/gran/game/index.html>