

Metodo įvertinti nitroaromatinių junginių standartinį vienelektroninės redukcijos potencialą vandeninėje terpėje modifikacija

Modified approach for evaluation of standard single-electron reduction potential of nitroaromatic compounds in aqueous medium

Jelena Tamulienė¹, Narimantas Čėnas²

¹Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Teorinės fizikos ir astronomijos institutas, Saulėtekio al. 3. LT-10257, Vilnius

²Vilniaus universitetas, Gyvybės mokslų centras, Biochemijos institutas, Saulėtekio al. 7, LT-10257, Vilnius

Jelena.Tamuliene@tfai.vu.lt

Nitroaromatinių junginių (ArNO_2) citotoksiškumą/terapinį aktyvumą dažnai nulemia laisvųjų radikalų susidarymas fermentinės redukcijos metu ir po to vykstantis oksidacinis stresas. ArNO_2 aktyvumas (E^{17}) vandeninėje terpėje didėja, didėjant vienelektronės redukcijos potencialui ($\text{ArNO}_2/\text{ArNO}_2^-$ redokso poros potencialas) ([1] ir nuorodos jame.). Dažniausiai ArNO_2 E^{17} vertės nustatomos naudojant impulsinę radiolizę, kuriai atlikti reikalinga sudėtinga įranga. Kai kada ši komplikuoja eksperimentinę analizę tampa dar sudėtingesne dėl nepakankamo tiriamų junginių tirpumo vandenyje arba šalutinių laisvųjų radikalų reakcijų. Todėl šiuo metu yra plačiai naudojami teoriniai metodai tam, kad numatyti vieno elektrono redukcijos potencialą. Vienas iš tokių metodų yra Borno-Haberio ciklas, kuriame, vertinant E^{17} , yra atsižvelgiama į numanomo (teoriškai sumodeliuoto) tirpiklio įtaką [2,3]. Tačiau šiuo metodu gauti teorinių tyrimų rezultatai nėra pakankamai tikslūs, jų rezultatai nesutampa su junginių vandeninėje terpėje eksperimentiniais matavimų rezultatais. Be to reikia atsižvelgti į tai, kad teoriniuose tyrimuose tirpiklio įtaka vertinama taikant polarizuojamo kontinuumo modelį (*polarizable continuum model*), tad neatsižvelgiama į tai, kad dėl neigiamų jonų susidarymo vandeninėse terpėse gali susidaryti nestabilūs junginiai dėl dipolinės ar Van der Valso sąveikos.

Atsižvelgdami į aukščiau minėtų metodų taikomų E^{17} vertinimui trūkumus, mes atlikome 12 mono- ir dinitrobenzenų teorinius tyrimus modifikuotu Born-Haber ciklo metodu. Teoriškai buvo tirtas ne nitroaromatinis junginys, o jo darinys su vandens molekule(-ėmis). Skaičiavimai atlikti B3LYP/cc-pVTZ tankio funkcionalo artinyje. Į vandens įtaką taip pat atsižvelgta, skaičiavimus atliekant PCM metodu. Tyrimams buvo naudojama Gaussian09 programa. Gautos teorinės vertės buvo lyginamos su eksperimentiškai matuotomis.

Mes nustatėme, kad:

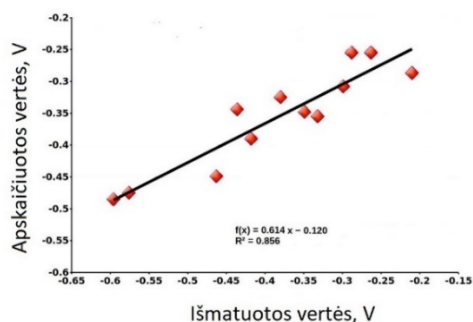
apskaičiuotos E^{17} vertės tikslumas priklauso nuo to, koks yra vandens molekulių skaičius junginyje, t.y. tik tinkamai parinkus vandens molekulių skaičių, teoriškai apskaičiuotos ir išmatuotos vertės sutampa;

stabiliausiuose nitroaromatinių junginių-vandens molekulių junginiuose, dažniausiai dvi vandens

molekulės išsidėsto prie $-\text{NO}_2$ grupės;

vandens molekulių skaičiaus pasirinkimas priklauso nuo tiriamo junginio dipolinio momento projekcijų Dekarto koordinatėse verčių, kai jo orientacija yra parenkama taip, kad viena iš jo simetrijos ašių sutampa su x koordinate. Tad jei tik vienos dipolinio momento projekcijos į x, y ir z ašis vertė nėra lygi nuliui, tai nitroaromatinio junginio su vandens molekulėmis darinyje turi būti dvi vandens molekulės.

Apskaičiuotos ir išmatuotos E^{17} vertės yra pateiktos 1 pav.



1 pav. Išmatuotos ir apskaičiuotos E^{17} vertės,

Naudojant mūsų siūlomą nitroaromatinių junginių vandeninėse terpėse E^{17} vertinimo būdą, galima 86% tikslumu prognozuoti eksperimentinius rezultatus.

Reikšminiai žodžiai: standartinis potencialas, vandeninė terpė, nitroaromatiniai junginiai.

Literatūra

- [1] Čėnas N, Nemeikaitė-Čėnienė A, Sergedienė E, Nivinskas H, Anusevičius Ž, Šarlauskas J, Quantitative structure-activity relationships in enzymatic single-electron reduction of nitroaromatic explosives: implications for their cytotoxicity. *Biochim. Biophys. Acta* 1528 (2001), pp. 31-38.
- [2] Roy LE, Jakubikova E, Batista ER, Accurate Calculation of Redox Potentials Using Density Functional Methods, Associate Directorate for Theory, Simulation, and Computation (ADTSC) LA-UR-09-01756, www.lanl.gov/orgs/adts/publications.php
- [3] Sviatenko LM, Gorb L, Hill CF, Leszczynski J. Theoretical study of ionization and one - electron oxidation potentials of N - heterocyclic compounds, *J. Comput. Chem.* 34 (2013), pp. 1094–1100 <https://doi.org/10.1002/jcc.23228>

Tyrimai yra remiami Europos struktūrinių fondų lėšomis (Measure No. 09.33-LMT-K-712, projekto No. DOTSUT-34/09.3.3.-LMT-K712-01-0058/LSS-600000-58).