

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG CHỐNG OXY HÓA CỦA FERULIC ACID VÀ THYMOL BẰNG TÍNH TOÁN HÓA LƯỢNG TỬ

ANTIOXYDANT ABILITIES OF FERULIC ACID AND THYMOL: AN INVESTIGATION OF QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS

Đinh Quý Hương^{1*}, Nguyễn Thị Huyền Trân¹, Trần Dương¹, Phạm Cẩm Nam²

¹Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế, Việt Nam

²Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng, Việt Nam

*Tác giả liên hệ / Corresponding author: dinhquyhuong@dhsphue.edu.vn

(Nhận bài / Received: 17/4/2023; Sửa bài / Revised: 28/5/2023; Chấp nhận đăng / Accepted: 04/7/2023)

Tóm tắt - Lý thuyết phiếm hàm mật độ đã được áp dụng để nghiên cứu khả năng chống oxy hóa của Ferulic acid và Thymol trong pha khí và pentyl ethanoate. Các cơ chế phản ứng và các thông số nhiệt động học đã được khảo sát ở mức lý thuyết M05-2X/6-311++G(d,p). Bên cạnh đó, hằng tốc độ trong phản ứng giữa Ferulic acid và Thymol với gốc tự do HOO[•] đã được tính toán theo cơ chế chuyển nguyên tử hydro và cơ chế phản ứng cộng trong pha khí và dung môi pentyl ethanoate. Kết quả cho thấy, Ferulic acid có hằng số tốc độ tổng cộng là $8,43 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ trong pha khí và $3,20 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ trong pentyl ethanoate, trong khi các giá trị này của Thymol lần lượt là $4,09 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; $6,30 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Như vậy, Ferulic acid là chất có khả năng bắt gốc tự do tốt hơn Thymol trong cả pha khí và pentyl ethanoate.

Từ khóa - Chất chống oxy hóa; Ferulic acid; Thymol; gốc tự do; hằng số tốc độ.

1. Đặt vấn đề

Ferulic acid ([E]-3-[4-hydroxy-3-methoxy-phenyl]axit prop-2-enoic) thuộc nhóm các axit phenolic thường được tìm thấy trong các mô thực vật [1]. Đây là hợp chất thường được tìm thấy nhiều nhất trong ngũ cốc nguyên hạt, rau bina, rau mùi tây, nho, đại hoàng và hạt ngũ cốc. Ferulic acid có độc tính thấp và có nhiều chức năng sinh lý, bao gồm chống viêm, kháng khuẩn, chống ung thư... Vì vậy, nó đã được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực dược phẩm và thực phẩm.

Thymol (5-Methyl-2-(propan-2-yl)phenol) là monoterpene phenol, có mặt trong các loại tinh dầu được phân lập từ các loài thực vật thuộc họ Lamiaceae, Verbenaceae, Scrophulariaceae [2]. Những loại tinh dầu này thường được sử dụng trong ngành công nghiệp thực phẩm để tạo hương vị, mùi hương. Đặc biệt, trong y học cổ truyền, nó được sử dụng để điều trị đau đầu, ho và tiêu chảy. Bên cạnh đó, Thymol còn được quan tâm nhiều với vai trò là chất chống viêm, chống nhiễm trùng và kháng khuẩn.

Ferulic acid và Thymol là những phân tử có chứa liên kết O-H với năng lượng phân ly liên kết thấp [3, 4]. Vì vậy, chúng hứa hẹn sẽ là các chất chống oxy hóa tiềm năng. Tuy nhiên, các nghiên cứu về hoạt tính chống oxy hóa của Ferulic acid và Thymol vẫn còn rất hạn chế, đặc biệt là cơ chế bắt gốc tự do của nó. Chính vì vậy, trong nghiên cứu này, khả năng chống oxy hóa của chúng sẽ được đánh giá bởi nhiều cơ chế khác nhau như: Cơ chế

Abstract - Density functional theory has been applied to study the antioxydant capacity of Ferulic acid and Thymol in gas phase and pentyl ethanoate. The reaction mechanisms and thermodynamic parameters have been investigated at the theoretical level of M05-2X/6-311++G(d,p). Besides, the rate constants in the reactions between Ferulic acid and Thymol with the free radical HOO[•] have been calculated according to hydrogen atom transfer and radical adduct formation mechanisms in the gas phase and pentyl ethanoate. The results show that Ferulic acid has the total rate constant of $8.43 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ in the gas phase and $3.20 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ in pentyl ethanoate, while these values of Thymol are $4.09 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $6.30 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectively. Therefore, Ferulic acid is a better free radical scavenger than Thymol in the gas phase and pentyl ethanoate.

Key words - Antioxidant; Ferulic acid; Thymol; free radical; rate constant.

chuyển nguyên tử hydro (HAT), cơ chế chuyển electron chuyển proton (SETPT), cơ chế chuyển proton chuyển electron (SPLET) và cơ chế cộng gốc tự do (RAF) [5-7] trong cả pha khí và pentyl ethanoate (mô phỏng cho môi trường không phân cực).

2. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp M05-2X được đề xuất bởi các tác giả phát triển nên nó [8] và nhiều nhà khoa học cũng đã sử dụng thành công phương pháp này khi tính toán về động học phản ứng. Chính vì vậy, M05-2X/6-311++G(d,p) sẽ được áp dụng để tính toán các thông số nhiệt động học và hằng số tốc độ trong phản ứng giữa Ferulic acid, Thymol và HOO[•]. Tất cả các tính toán được thực hiện bởi phần mềm Gaussian 09 [9].

Bốn cơ chế được sử dụng rộng rãi để đánh giá khả năng chống oxy hóa của một hợp chất là: cơ chế chuyển nguyên tử hydro (HAT), cơ chế chuyển electron chuyển proton (SETPT), cơ chế chuyển proton chuyển electron (SPLET) và cơ chế cộng gốc tự do (RAF). Chi tiết về các cơ chế phản ứng và cách tính toán các thông số nhiệt động học và hằng số tốc độ được trình bày ở Bảng S1 trong phần Thông tin hỗ trợ.

Nếu phản ứng xảy ra theo nhiều cơ chế khác nhau như HAT và RAF, thì tổng độ phản ứng tổng sẽ được tính theo công thức sau [10]:

$$k_{\text{tot}} = k_{\text{HAT}} + k_{\text{RAF}} \quad (1)$$

¹ University of Education, Hue University, Vietnam (Đinh Quý Hương, Nguyễn Thị Huyền Trân, Trần Dương)

² The University of Danang – University of Science and Technology, Vietnam (Phạm Cẩm Nam)

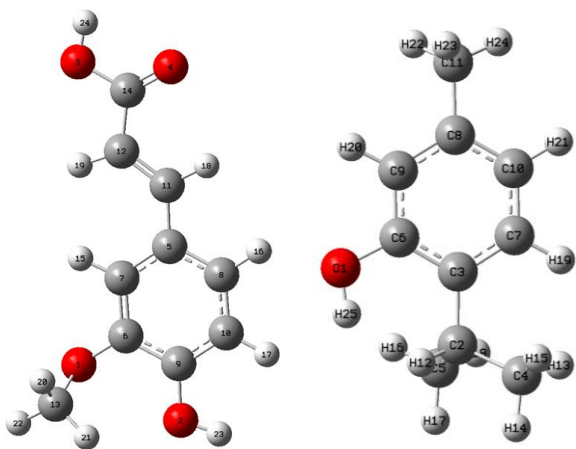
Phần trăm lượng tương đối của sản phẩm (Γ_i) được tạo ra theo các cơ chế phản ứng khác nhau sẽ được xác định như sau:

$$\Gamma_i = \frac{k_i}{k_{tot}} \cdot 100 \quad (2)$$

Trong đó, i đại diện cho mỗi cơ chế phản ứng.

3. Kết quả và thảo luận

Đầu tiên, các dạng cấu hình của Ferulic acid và Thymol sẽ được khảo sát ở mức lý thuyết M05-2X/6-311++G(d,p) để tìm ra dạng cấu hình bền nhất (Hình 1). Sau đó, khả năng chống oxy hóa của Ferulic acid sẽ được khảo sát theo ba cơ chế: HAT, SETPT và SPLET trên quan điểm nhiệt động học. Các đại lượng năng lượng phân ly liên kết (BDE), năng lượng ion hóa (IE), năng lượng phân ly proton (PDE), ái lực proton (PA), năng lượng trao đổi electron (ETE) đã được tính toán trong cả pha khí và pentyl ethanoate và được trình bày ở Bảng 1.



Hình 1. Cấu trúc tối ưu của Ferulic acid và Thymol

Khi xét theo cơ chế chuyển nguyên tử hydro, năng lượng phân ly liên kết (BDE) là một trong các đại lượng quan trọng cần khảo sát [11]. Các liên kết O2-H23 của Ferulic acid và O1-H25 của Thymol có năng lượng phân ly liên kết thấp nhất đối với mỗi hợp chất. Các liên kết này lần lượt có giá trị BDE là 80,2; 84,7 kcal.mol⁻¹ trong pha khí (Bảng 1). Trong pentyl ethanoate, giá trị này tăng lên với Ferulic acid (82,0 kcal.mol⁻¹) nhưng lại giảm nhẹ với Thymol (84,5 kcal.mol⁻¹).

Xét theo cơ chế SETPT, giá trị IE và PDE cần được khảo sát. Ferulic acid có giá trị IE là 184,9 kcal.mol⁻¹, giá trị này của Thymol là 184,4 kcal.mol⁻¹. Các giá trị này đều giảm mạnh trong môi trường pentyl ethanoate từ 47,5 ÷ 50,2 kcal.mol⁻¹. Điều này chứng tỏ quá trình cho electron của Ferulic acid và Thymol thuận lợi hơn trong môi trường pentyl ethanoate. Tương tự IE, giá trị PDE của Thymol và Ferulic acid cũng giảm từ 205,2 ÷ 205,9 kcal.mol⁻¹.

Xét theo cơ chế SPLET, PA và ETE của các chất chống oxy hóa là các đại lượng cần được tính toán. PA của Ferulic acid và Thymol lần lượt có giá trị là 325,6 và 345,7 kcal.mol⁻¹. Các giá trị này đều giảm trong dung môi pentyl ethanoate. Ngược lại, ETE của Ferulic acid và Thymol lại tăng lên trong pentyl ethanoate. Điều này chứng tỏ quá trình cho electron của anion không thuận lợi trong

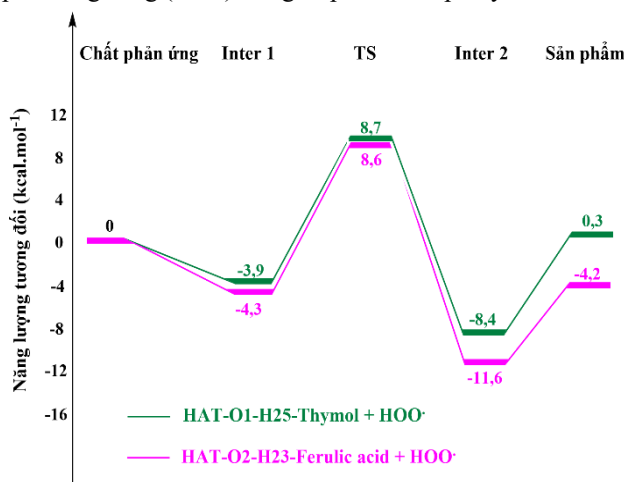
môi trường pentyl ethanoate.

Trong cả hai môi trường, giá trị BDE của các liên kết trong Ferulic acid và Thymol nhỏ hơn tổng giá IE và PDE hoặc PA và ETE. Vì vậy, có thể kết luận rằng HAT là con đường phản ứng chủ yếu trong pha khí, trong khi SPLET là cơ chế chính trong dung môi pentyl ethanoate khi xét trên quan điểm nhiệt động học [12].

Bảng 1. Các thông số nhiệt động học của Ferulic acid và Thymol trong pha khí và trong pentyl ethanoate

Các thông số nhiệt động học (kcal.mol ⁻¹)	Ferulic acid		Thymol	
	Pha khí	PE	Pha khí	PE
BDE	80,2	82,0	84,7	84,5
IE	184,9	137,4	184,4	134,2
PDE	209,4	3,4	214,3	9,1
PA	325,6	55,4	345,7	67,8
ETE	68,7	85,4	53,0	75,5

Để có sự đánh giá tổng quan hơn về khả năng bắt gốc tự do của Ferulic acid và Thymol, động học phản ứng của chúng với gốc HOO^{*} (được lựa chọn làm đại diện) [10] được nghiên cứu ở cùng mức lý thuyết M05-2X/6-311++G(d,p). Hai cơ chế được lựa chọn khảo sát là cơ chế chuyển nguyên tử hydro (HAT) và cơ chế phản ứng cộng (RAF) trong cả pha khí và pentyl ethanoate.



Hình 2. Bề mặt thế năng của phản ứng giữa Ferulic acid và gốc HOO^{*} theo cơ chế HAT

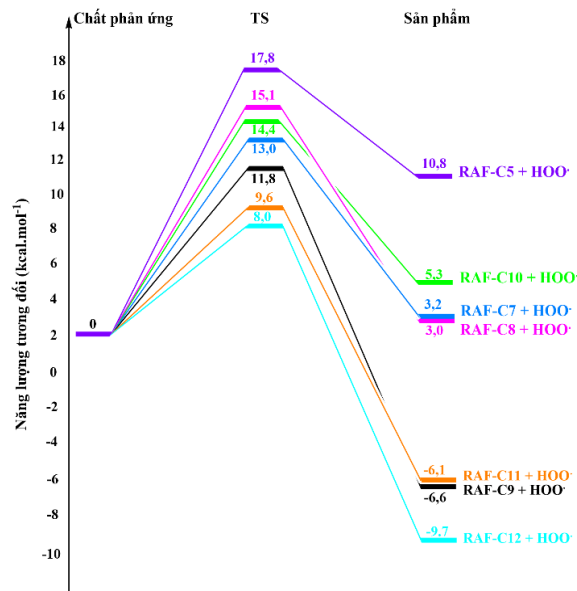
Đầu tiên, phản ứng của Ferulic acid, Thymol và HOO^{*} được khảo sát theo cơ chế HAT. Bề mặt thế năng của phản ứng giữa chúng và HOO^{*} theo cơ chế HAT trong pha khí được biểu diễn ở Hình 2. Các phản ứng bắt đầu với sự hình thành của trạng thái trung gian 1 (Inter 1), qua trạng thái chuyển tiếp (TS), hình thành trạng thái trung gian 2 (Inter 2) và tạo ra sản phẩm. Ferulic acid có các giá trị năng lượng tương đối Inter 1, TS, Inter 2 và sản phẩm lần lượt là -4,3; -8,6; -11,6 và -4,2 kcal.mol⁻¹ ở vị trí O2-H23. Trong khi đó, các giá trị này của Thymol là -3,9; 8,7; -8,4 và 0,3 kcal.mol⁻¹ ở vị trí O1-H25. Nhìn chung, vị trí O2-H23 của Ferulic acid có các giá trị năng lượng Inter1, TS, Inter2 và sản phẩm đều thấp hơn giá trị này ở vị trí O1-H25 của Thymol.

Tiếp đến, hằng số tốc độ phản ứng của Ferulic acid, Thymol với HOO^{*} theo cơ chế HAT được tính toán bằng phần mềm Eyringpy [13]. Kết quả ở Bảng 2 cho thấy, hằng

số tốc độ phản ứng của Ferulic acid ở vị trí O2-H23 có giá trị là $8,43 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ trong pha khí và $3,20 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ trong pentyl ethanoate. Trong khi đó, giá trị này của Thymol tương ứng là $4,09 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ và $6,30 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Như vậy, Ferulic acid là chất có khả năng phản ứng với HOO^\bullet theo cơ chế HAT nhanh hơn Thymol cả trong pha khí và trong pentyl ethanoate.

Bảng 2. Các giá trị tính toán được khi khảo sát phản ứng giữa Ferulic acid và HOO^\bullet theo cơ chế HAT

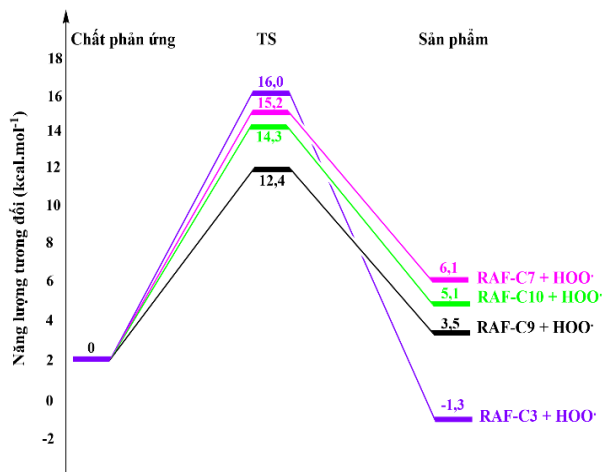
Hợp chất	Pha	$k_{\text{HAT}} (\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$
Ferulic acid O2-H23	Pha khí	$8,43 \times 10^4$
	PE	$3,20 \times 10^4$
Thymol O1-H25	Pha khí	$4,09 \times 10^4$
	PE	$6,30 \times 10^3$



Hình 3. Bề mặt thế năng của phản ứng giữa Ferulic acid và HOO^\bullet theo cơ chế RAF

mặt thế năng theo cơ chế phản ứng cộng khi Ferulic acid phản ứng với gốc tự do HOO^\bullet trong pha khí. Quan sát Hình 3, năng lượng tương đối của trạng thái chuyển tiếp (TS) ở các vị trí C5, C7, C8, C9, C10, C11 và C12 có giá trị lần lượt là 17,8; 13,0; 15,1; 11,8; 14,4; 9,6 và 8,0 kcal.mol⁻¹. Như vậy, phản ứng ở vị trí C12 có giá trị TS là thấp nhất. Dựa vào phần mềm Eyringpy, hằng số tốc độ phản ứng theo cơ chế RAF (k_{RAF}) được tính toán ở Bảng 3. Hằng số phản ứng tổng cộng theo cơ chế RAF của Ferulic acid với HOO^\bullet có giá trị là $4,01 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ trong pha khí và $6,86 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ trong pentyl ethanoate.

Bề mặt thế năng phản ứng của Thymol và HOO^\bullet trong pha khí cũng được mô tả ở Hình 4. Năng lượng tương đối của trạng thái chuyển tiếp (TS) ở các vị trí C3, C7, C9, C10 của Thymol có giá trị lần lượt là 16,0; 15,2; 12,4; 14,3 kcal.mol⁻¹. Như vậy, trong các vị trí phản ứng, C9 có giá trị TS là thấp nhất. Hằng số phản ứng tổng cộng theo cơ chế RAF của Thymol với HOO^\bullet có giá trị là $3,21 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ trong pha khí và $2,41 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ trong pentyl ethanoate.



Hình 4. Bề mặt thế năng của phản ứng giữa Thymol và HOO^\bullet theo cơ chế RAF

Bảng 3. Các kết quả tính toán được khi khảo sát phản ứng giữa Ferulic acid và HOO^\bullet theo cơ chế RAF

Pha	Vị trí	$k_{\text{RAF}} (\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	$k_{\text{RAF}(\text{total})} (\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$
Pha khí	C5	$3,13 \times 10^{-8}$	$4,01 \times 10^{-1}$
	C7	$2,17 \times 10^{-4}$	
	C8	$1,63 \times 10^{-5}$	
	C9	$9,63 \times 10^{-4}$	
	C10	$3,13 \times 10^{-5}$	
	C11	$2,65 \times 10^{-2}$	
	C12	$3,73 \times 10^{-1}$	
Pentyl ethanoate	C5	$2,10 \times 10^{-8}$	$6,86 \times 10^{-2}$
	C7	$3,70 \times 10^{-5}$	
	C8	$1,40 \times 10^{-5}$	
	C9	$3,10 \times 10^{-4}$	
	C10	$5,80 \times 10^{-6}$	
	C11	$2,20 \times 10^{-3}$	
	C12	$6,66 \times 10^{-2}$	

Hai phân tử Ferulic acid và Thymol có các liên kết pi ở nhân thơm, vì vậy chúng có thể phản ứng với HOO^\bullet theo cơ chế phản ứng cộng (RAF) ở các vị trí đó. Hình 3 là bề

Như vậy, xét theo cơ chế RAF, Ferulic acid có hằng số tốc độ phản ứng tổng cộng cao hơn so với giá trị này của Thymol trong cả pha khí và pentyl ethanoate.

Lượng sản phẩm của từng loại phản ứng giữa các hợp chất nghiên cứu với HOO^\bullet được tính toán theo công thức (2). Sản phẩm được tạo ra theo cơ chế HAT chiếm 100,0 % so với tổng sản phẩm được tạo ra theo hai cơ chế HAT, RAF. Như vậy, HAT là cơ chế chính khi Ferulic acid và Thymol phản ứng với gốc tự do trong cả pha khí và pentyl ethanoate.

Bảng 4. Các kết quả tính toán được khi khảo sát phản ứng giữa Thymol và HOO^\bullet theo cơ chế RAF

Pha	Vị trí	$k_{\text{RAF}} (\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	$k_{\text{RAF}(\text{total})} (\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$
Pha khí	C3	$4,52 \times 10^{-6}$	$3,21 \times 10^{-3}$
	C7	$4,70 \times 10^{-5}$	
	C9	$2,95 \times 10^{-3}$	
	C10	$2,05 \times 10^{-4}$	
Pentyl ethanoate	C3	$6,84 \times 10^{-7}$	$2,41 \times 10^{-4}$
	C7	$3,60 \times 10^{-6}$	
	C9	$4,70 \times 10^{-5}$	
	C10	$1,90 \times 10^{-4}$	

4. Kết luận

Khả năng chống oxy hóa của Ferulic acid và Thymol đã được nghiên cứu bằng tính toán hóa lượng tử. Kết quả cho thấy:

- O2-H23 và O1-H25 là hai vị trí phản ứng chính của Ferulic acid và Thymol theo cơ chế chuyển nguyên tử hydro.

- Tốc độ phản ứng của Ferulic acid với gốc tự do HOO[•] theo cơ chế HAT có giá trị là $8,43 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ trong pha khí và $3,20 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ trong pentyl ethanoate.

- Tốc độ phản ứng của Thymol với gốc tự do HOO[•] theo cơ chế HAT có giá trị là $4,09 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ và $6,30 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ trong pentyl ethanoate.

- Khi phản ứng với HOO[•] theo cơ chế RAF, Ferulic acid chủ yếu phản ứng ở vị trí C12 trong khi Thymol xảy ra ở vị trí C9.

- Hằng số phản ứng tổng cộng theo cơ chế RAF của Ferulic acid và Thymol với HOO[•] nhỏ hơn nhiều so với hằng số phản ứng tổng cộng theo cơ chế HAT trong cả pha khí và pentyl ethanoate.

- Sản phẩm được tạo ra theo cơ chế HAT của Ferulic acid và Thymol chiếm gần như 100,0 % so với tổng sản phẩm được tạo ra theo hai cơ chế HAT và RAF.

- Ferulic acid là chất có khả năng chống oxy hóa tốt hơn Thymol trong cả pha khí và pentyl ethanoate.

Thông tin tài trợ: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế trong đề tài có mã số T.23-TN-03.

Mâu thuẫn lợi ích: Không có lợi ích tài chính cạnh tranh hay mối quan hệ cá nhân nào có thể ảnh hưởng đến công trình nghiên cứu của bài báo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] K. Zdunska, A. Dana, A. Kolodziejczak, and H. Rotszajn, "Antioxidant Properties of Ferulic Acid and Its Possible Application", *Skin Pharmacol Physiol*, vol. 31, no. 6, pp. 332-336, 2018.
- [2] A. Marchese *et al.*, "Antibacterial and antifungal activities of thymol: A brief review of the literature", *Food Chem*, vol. 210, pp. 402-14, 2016.
- [3] H. Boulebd, "Are thymol, rosefuran, terpinolene and umbelliferone good scavengers of peroxy radicals?", *Phytochemistry*, vol. 184, p. 112670, 2021.
- [4] N. T. Hoa, L. T. Ngoc Van, and Q. V. Vo, "The hydroperoxyl antiradical activity of natural hydroxycinnamic acid derivatives in physiological environments: the effects of pH values on rate constants", *RSC Adv*, vol. 12, pp. 15115-15122, 2022.
- [5] J. M. Mayer, D. A. Hrovat, J. L. Thomas, and W. T. Borden, "Proton-Coupled Electron Transfer versus Hydrogen Atom Transfer in Benzyl/Toluene, Methoxyl/Methanol, and Phenoxy/Phenol Self-Exchange Reactions", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 37, pp. 11142-11147, 2002.
- [6] A. Urbaniak, M. Szela, and M. Molski, "Theoretical investigation of stereochemistry and solvent influence on antioxidant activity of ferulic acid", *Comput. Theor. Chem.*, vol. 1012, pp. 33-40, 2013.
- [7] M. Musialik and G. Litwinienko, "Scavenging of dpph[•] Radicals by Vitamin E Is Accelerated by Its Partial Ionization: The Role of Sequential Proton Loss Electron Transfer", *Org. Lett.*, vol. 7, no. 22, pp. 4951-4954, 2005.
- [8] Y. Zhao, N. E. Schultz, and D. G. Truhlar, "Design of Density

Functionals by Combining the Method of Constraint Satisfaction with Parametrization for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions", *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 2, no. 2, pp. 364-82, 2006.

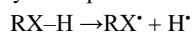
- [9] M. J. Frisch *et al.*, *Gaussian 09*, Rev. B.01. Wallingford, CT2009.
- [10] A. Galano and J. R. Alvarez-Idaboy, "A computational methodology for accurate predictions of rate constants in solution: application to the assessment of primary antioxidant activity", *J. Comput. Chem.*, vol. 34, no. 28, pp. 2430-2445, 2013.
- [11] J. S. Wright, E. R. Johnson, and G. A. DiLabio, "Predicting the Activity of Phenolic Antioxidants: Theoretical Method, Analysis of Substituent Effects, and Application to Major Families of Antioxidants", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 6, pp. 1173-1183, 2001.
- [12] D. Q. Huong, M. V. Bay, and P. C. Nam, "Antioxidant activity of thiourea derivatives: An experimental and theoretical study", *Journal of Molecular Liquids*, vol. 340, p. 117149, 2021.
- [13] A. Galano and J. R. Alvarez-Idaboy, "A computational methodology for accurate predictions of rate constants in solution: application to the assessment of primary antioxidant activity", *J. Comput. Chem.*, vol. 34, no. 28, pp. 2430-45, 2013.

PHỤ LỤC

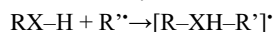
Bảng SI. Chi tiết các cơ chế phản ứng

Bốn cơ chế được sử dụng rộng rãi để đánh giá khả năng chống oxy hóa của một hợp chất là: Cơ chế chuyển nguyên tử hydro (HAT), cơ chế chuyển electron chuyển proton (SETPT), cơ chế chuyển proton chuyển electron (SPLET) và cơ chế cộng gốc tự do (RAF). Chi tiết về các cơ chế phản ứng và cách tính toán các thông số nhiệt động học được trình bày trong phần Thông tin hỗ trợ.

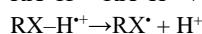
Trong đó, cơ chế HAT được đặc trưng bằng quá trình chuyển nguyên tử hydro từ phân tử chất chống oxy hóa sang gốc tự do.



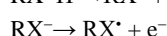
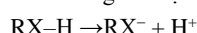
Cơ chế RAF có thể được mô tả như sau:



Đối với cơ chế SETPT, cơ chế này gồm hai bước như sau:



Cuối cùng là cơ chế SPLET, được đề xuất bởi Ingold và Litwinienko với hai giai đoạn sau:



Các đại lượng nhiệt động đặc trưng cho các cơ chế chống oxy hóa ở 298,15 K và 1 atm được tính toán như sau:

$$\text{BDE} = H(\text{RN}^{\bullet}) + H(\text{H}^{\bullet}) - H(\text{RN-H})$$

$$\text{IE} = H(\text{RN-H}^{\bullet+}) + H(\text{e}^{-}) - H(\text{RN-H})$$

$$\text{PDE} = H(\text{RN}^{\bullet}) + H(\text{H}^{\bullet}) - H(\text{RN-H}^{\bullet+})$$

$$\text{PA} = H(\text{RN}^{-\bullet}) + H(\text{H}^{\bullet}) - H(\text{RN-H})$$

$$\text{ETE} = H(\text{RN}^{\bullet}) + H(\text{e}^{-}) - H(\text{RN}^{-\bullet})$$

Các hằng số tốc độ phản ứng và năng lượng tự do Gibbs hoạt hóa theo cơ chế HAT và RAF được tính toán bằng phần mềm Eyringpy. Theo lý thuyết của Marcus, phản ứng trao đổi electron (SET) dựa trên sự chuyển đổi của trạng thái chuyển tiếp để xác định hàng rào hoạt hóa trao đổi electron ($\Delta G_{\text{ET}}^{\ddagger}$) dựa trên hai thông số nhiệt động học là năng lượng tự do của phản ứng (ΔG_{ET}^0) và năng lượng tái tổ chức hạt nhân (λ):

$$\Delta G_{\text{ET}}^{\ddagger} = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G_{\text{ET}}^0}{\lambda} \right)^2$$

Một cách gần đúng, λ được xác định như sau:

$$\lambda \approx \Delta E_{\text{ET}} - \Delta G_{\text{ET}}^0$$

Trong đó, ΔE_{ET} chính là hiệu năng lượng không đo nhiệt

giữa các chất tham gia phản ứng và sản phẩm tạo thành. Cách tiếp cận này cũng tương tự với các nghiên cứu của Nelsen và các cộng sự đã sử dụng cho một số lượng lớn các phản ứng tự trao đổi.

Các hằng số tốc độ (k) được tính toán trong pha khí bằng cách sử dụng lý thuyết trạng thái chuyển tiếp và trạng thái tiêu chuẩn 1 M.

$$k = \sigma \cdot \kappa \cdot \frac{k_B \cdot T}{h} e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

Trong đó, k_B là hằng số Boltzmann, T là nhiệt độ (K), h là hằng số Planck, R là hằng số khí, ΔG^\ddagger là năng lượng tự do Gibbs hoạt hóa, σ là số đối xứng phản ứng, đại diện cho số lượng đường phản ứng khác nhau nhưng tương đương có thể xảy ra và κ tính đến sự hiệu chỉnh đường ngầm được tính toán theo phương pháp của Wigner và Eckart.

Nếu phản ứng xảy ra theo nhiều cơ chế khác nhau như HAT và RAF, thì tốc độ phản ứng tổng sẽ được tính theo công thức sau:

$$k_{\text{tot}} = k_{\text{HAT}} + k_{\text{RAF}}$$

Trong đó, k_{HAT} , k_{RAF} lần lượt là tốc độ phản ứng xảy ra theo cơ chế chuyển nguyên tử hydro, cơ chế chuyển electron, cơ chế phản ứng cộng.

$$k_{\text{HAT}} = k_{\text{HAT}(1)} + k_{\text{HAT}(2)} + k_{\text{HAT}(3)}$$

$$k_{\text{RAF}} = k_{\text{RAF}(1)} + k_{\text{RAF}(2)} + k_{\text{RAF}(3)}$$

(1), (2), (3): là các hướng phản ứng khác nhau có thể xảy ra trong mỗi cơ chế phản ứng.

Phần trăm lượng tương đối của sản phẩm (Γ_i) được tạo ra theo các cơ chế phản ứng khác nhau sẽ được xác định như sau:

$$\Gamma_i = \frac{k_i}{k_{\text{tot}}} \cdot 100$$

Trong đó, i đại diện cho mỗi cơ chế phản ứng.

Bảng S2. Cấu trúc tối ưu của các dạng tồn tại của Ferulic acid trong pha khí ở M05-2X/6-311++G(d,p)

Dạng trung hòa	$C_{10}H_{10}O_4$		
0 1			
O	-2.61111800	1.61251500	-0.47425100
O	-3.92357200	-0.76272500	-0.19314900
O	4.62304900	1.37705500	-0.13219700
O	4.52203200	-0.83051500	0.21115300
C	0.23024600	-0.65071400	-0.00252700
C	-1.90786300	0.46653900	-0.24041000
C	-0.52959000	0.51073800	-0.18882400
C	-0.44104400	-1.86449000	0.13790000
C	-2.56739600	-0.76606900	-0.11081100
C	-1.82660400	-1.92274100	0.08520500
C	1.68857400	-0.64339400	0.05644900
C	2.49814700	0.41210500	-0.07460700
C	-3.36160700	2.08239500	0.65005000
C	3.95238500	0.21402100	0.02086300
H	-0.06348400	1.47881700	-0.30760600
H	0.12603600	-2.77342500	0.28665000
H	-2.33736900	-2.87263100	0.18718800
H	2.16585400	-1.60322400	0.22598400
H	2.15236200	1.41989600	-0.24958100
H	-2.68853400	2.29181800	1.48331000
H	-4.11146400	1.35066500	0.94507800
H	-3.84588900	2.99895300	0.32782500
H	-4.25435700	-1.66149200	-0.13384500
H	5.56222100	1.16965200	-0.05718300

Cation	$[C_{10}H_{10}O_4]^{+}$		
1 2			
O	-2.48334400	1.66415500	-0.00013300
O	-3.83385400	-0.80362000	0.00003500
O	4.65667900	1.41876200	0.00020000
O	4.53227200	-0.82465300	-0.00015000
C	0.28683700	-0.59620300	-0.00008800
C	-1.86600100	0.51185600	-0.00011300
C	-0.47175600	0.55913800	-0.00022100
C	-0.38288300	-1.86975900	0.00007700
C	-2.51585700	-0.78569500	0.00003700
C	-1.74409000	-1.95730300	0.00014700
C	1.73458900	-0.61546900	-0.00014200
C	2.53195200	0.46308000	0.00011200
C	-3.91800600	1.89530900	0.00009500
C	4.00887900	0.25279000	0.00003200
H	-0.02480500	1.54169000	-0.00040100
H	0.21588600	-2.77013100	0.00014600
H	-2.24242200	-2.91790800	0.00025000
H	2.21962900	-1.58519900	-0.00036100
H	2.17918500	1.48458800	0.00040500
H	-4.35919400	1.47182900	0.89618500
H	-4.35951000	1.47190100	-0.89586500
H	-4.00250800	2.97452600	0.00016200
H	-4.19072800	-1.70148200	0.00009600
H	5.60846000	1.24657500	0.00014300
Radical Form (O2-H23)	$C_{10}H_9O_4^{\cdot}$		
0 2			
O	2.52074800	-1.67496200	-0.00046500
O	3.84359900	0.87916900	-0.00053000
O	-4.59621500	-1.44769100	-0.00021800
O	-4.52644600	0.78954200	0.00032300
C	-0.24118000	0.63573600	0.00002100
C	1.90414100	-0.49513800	-0.00021700
C	0.52185700	-0.53307100	-0.00019700
C	0.41821800	1.90098000	0.00020800
C	2.60963400	0.79706500	-0.00020500
C	1.77124300	1.98043000	0.00011700
C	-1.68964600	0.62747600	0.00010300
C	-2.48567900	-0.45272200	-0.00010800
C	3.95122600	-1.82849800	0.00082800
C	-3.94737800	-0.26555500	0.00002900
H	0.05738600	-1.50824500	-0.00029700
H	-0.18488800	2.79938700	0.00040500
H	2.29562600	2.92531200	0.00021000
H	-2.18132700	1.59419400	0.00036300
H	-2.12264000	-1.46936100	-0.00038500
H	4.38393600	-1.37647900	0.88762500
H	4.38548700	-1.37706200	-0.88549600
H	4.09980000	-2.90329500	0.00132100
H	-5.54147800	-1.25312900	-0.00011000
Anion (O2-H23)	$C_{10}H_9O_4^-$		
-1 1			
O	-2.64092700	1.62794800	-0.44090200
O	-3.91733300	-0.86255400	-0.20178500
O	4.61994300	1.39644700	-0.10771400
O	4.51053600	-0.81590900	0.18804800
C	0.21892100	-0.64277800	-0.00371200

C	-1.94052800	0.45904700	-0.22204500
C	-0.57956800	0.51889100	-0.17188300
C	-0.46623100	-1.87255700	0.12341300
C	-2.67232100	-0.80072500	-0.12018900
C	-1.83255200	-1.95532500	0.07588300
C	1.63634800	-0.62157500	0.04763900
C	2.48648900	0.44129700	-0.05864400
C	-3.54468700	1.95553100	0.60822700
C	3.90407600	0.22874900	0.02350300
H	-0.11974500	1.49387500	-0.27487400
H	0.12149700	-2.77461700	0.25824300
H	-2.34145600	-2.90667600	0.16202500
H	2.11856400	-1.58487800	0.19194400
H	2.14740900	1.45473900	-0.20752200
H	-2.99219200	2.11001700	1.54045000
H	-4.28205500	1.16553100	0.73335100
H	-4.03024500	2.88540800	0.31716900
H	5.54078800	1.12581600	-0.03511400

C	-1.78885700	-1.96451600	0.11354400
C	1.67438400	-0.65795500	0.04518800
C	2.47687500	0.42522900	-0.06200400
C	-3.47369400	2.06905900	0.60463300
C	3.94892400	0.23647200	0.01619500
H	-0.03777000	1.50427200	-0.31088000
H	0.15688400	-2.78466100	0.29960800
H	-2.30975400	-2.90590800	0.21928700
H	2.15151800	-1.62045700	0.18362100
H	2.11706900	1.43357100	-0.19940500
H	-2.88232900	2.28201500	1.49257800
H	-4.24233700	1.33175500	0.81132000
H	-3.91671200	2.97880100	0.21882500
H	-4.22077700	-1.66468400	-0.15290000
H	5.54314900	1.24097100	-0.01658900

Radical Form (O2-H23)		C ₁₀ H ₉ O ₄ [•]	
0 2			
O	2.52051200	-1.67267800	-0.07458000
O	3.84480300	0.87898300	-0.06288100
O	-4.58810800	-1.44920700	-0.00240800
O	-4.52946500	0.78823500	0.01523700
C	-0.23979100	0.63783500	-0.00272100
C	1.90369500	-0.49364300	-0.03400000
C	0.52084900	-0.53119100	-0.03796500
C	0.42054000	1.90361600	0.03425700
C	2.60884600	0.79785200	-0.02078600
C	1.77339800	1.98152100	0.02960600
C	-1.68884100	0.63307200	0.00304900
C	-2.48401100	-0.44816100	-0.00404700
C	3.94056500	-1.83838900	0.10799900
C	-3.94565100	-0.26872000	0.00403900
H	0.05421100	-1.50534400	-0.06390700
H	-0.18107600	2.80217700	0.06582900
H	2.29396200	2.92853400	0.05242600
H	-2.17288700	1.60300600	0.01650500
H	-2.11725900	-1.46355900	-0.01340900
H	4.26246000	-1.35866500	1.02715100
H	4.48338300	-1.42550200	-0.73521500
H	4.07598300	-2.91286600	0.16741600
H	-5.53829400	-1.27319600	0.00367300

Anion (O2-H23)		C ₁₀ H ₉ O ₄ ⁻	
-1 1			
O	2.65548600	-1.61024000	-0.47221900
O	3.93233700	0.85839200	-0.21471600
O	-4.59421500	-1.38705300	-0.13591600
O	-4.49524200	0.81894900	0.21138500
C	-0.20592700	0.65294300	0.00132000
C	1.94761300	-0.44763900	-0.24368400
C	0.58422500	-0.50793900	-0.18597000
C	0.47886200	1.87798800	0.13889100
C	2.67787900	0.80374800	-0.12825100
C	1.84933600	1.95668700	0.08288800
C	-1.63161700	0.63327300	0.05895400
C	-2.47122700	-0.42766500	-0.06795400
C	3.42682500	-2.02122500	0.65745000
C	-3.89817100	-0.22691900	0.02109600
H	0.12096400	-1.48084700	-0.29333300
H	-0.10301200	2.78104200	0.28759900

Bảng S3. Cấu trúc tối ưu của các dạng tồn tại của Ferulic acid trong pentyl ethanoate ở M05-2X/6-311++G(d,p)

Dạng trung hòa	C ₁₀ H ₁₀ O ₄		
0 1			
O	-2.62426800	1.60349000	-0.49509900
O	-3.92774800	-0.75939600	-0.19095600
O	4.61185900	1.37342700	-0.12648200
O	4.51986000	-0.83683900	0.20000100
C	0.22323200	-0.65424900	-0.00366400
C	-1.91106500	0.46128200	-0.25454400
C	-0.53355600	0.50841400	-0.20287900
C	-0.45047900	-1.86677900	0.14763300
C	-2.57446500	-0.76858400	-0.11060400
C	-1.83573000	-1.92581200	0.09545300
C	1.68041800	-0.65122700	0.05485300
C	2.49233200	0.40537100	-0.06909700
C	-3.29242600	2.11796900	0.66602700
C	3.94487600	0.21174200	0.01940400
H	-0.06444800	1.47440200	-0.32913400
H	0.11555000	-2.77525900	0.30416500
H	-2.34854400	-2.87297500	0.20466600
H	2.14976300	-1.61585700	0.21709000
H	2.14358200	1.41403500	-0.23377400
H	-2.55755600	2.37936400	1.42828200
H	-3.99623700	1.38500200	1.05594600
H	-3.82434400	3.00742700	0.34360000
H	-4.27040600	-1.65168900	-0.08689500
H	5.55618800	1.18132400	-0.05914800
Cation	[C ₁₀ H ₁₀ O ₄] ⁺		
1 2			
O	-2.58601500	1.60491600	-0.44690100
O	-3.83530300	-0.77859500	-0.21643400
O	4.59059900	1.40127400	-0.07466700
O	4.48968200	-0.82978200	0.14654600
C	0.24521000	-0.63793900	-0.00683100
C	-1.87572900	0.49875900	-0.21410400
C	-0.50974400	0.54116000	-0.18929700
C	-0.43333300	-1.89164600	0.15128600
C	-2.53581100	-0.78165200	-0.09424500

H	2.35429100	2.90980600	0.17813200
H	-2.10841200	1.59527800	0.22517600
H	-2.12760500	-1.43641500	-0.24145300
H	2.76198000	-2.27227900	1.48739300
H	4.11504000	-1.23104900	0.95080700
H	3.98211200	-2.90521900	0.35376800
H	-5.52906200	-1.16021500	-0.06479900

Bảng S4. Cấu trúc tối ưu của các dạng tồn tại của Thymol trong pha khí ở M05-2X/6-311++G(d,p)

Dạng trung hòa	$C_{10}H_{14}O$		
0 1			
O	-0.35194100	2.26415900	0.37282100
C	-2.08910100	-0.04762300	0.21507100
C	-0.57677300	-0.13920000	0.14594200
C	-2.76394300	-1.36480000	0.59286300
C	-2.65607700	0.46392600	-1.11865700
C	0.20143500	1.02367600	0.20996200
C	0.10010200	-1.34326500	-0.02789200
C	2.24352200	-0.23459800	-0.07010300
C	1.58429500	0.97647600	0.10554800
C	1.48381900	-1.39874900	-0.13785800
C	3.74613300	-0.27774500	-0.15509600
H	-2.35077400	0.66639200	1.00622800
H	-2.65438400	-2.10139400	-0.20409900
H	-3.83124000	-1.20129700	0.74281500
H	-2.34474800	-1.77941600	1.50929100
H	-2.20348600	1.40798900	-1.42344500
H	-3.73667100	0.59997600	-1.05364500
H	-2.44660200	-0.26701100	-1.90088700
H	-0.46357900	-2.26422600	-0.07967100
H	2.13258800	1.90780200	0.16422800
H	1.97427400	-2.35347700	-0.27552500
H	4.12925600	0.56550100	-0.72866000
H	4.18808800	-0.23120700	0.84175500
H	4.08246500	-1.19851600	-0.62896200
H	-1.30013000	2.18702600	0.48933400
Cation	$[C_{10}H_{14}O]^+$		
1 2			
O	0.31138100	2.21571000	-0.39220200
C	2.09975000	-0.03467700	-0.21642900
C	0.60365500	-0.16016200	-0.15281100
C	2.80197200	-1.34320900	-0.57367100
C	2.62507300	0.49908500	1.13612200
C	-0.21956600	1.03348100	-0.22006200
C	-0.06268800	-1.35485200	0.01392700
C	-2.26005800	-0.20042600	0.05833800
C	-1.62826700	0.99579800	-0.11352300
C	-1.45227100	-1.38748400	0.11992300
C	-3.74224800	-0.32410600	0.17943000
H	2.34827600	0.68535800	-1.00633700
H	2.70924700	-2.07054600	0.23315800
H	3.86356800	-1.14992100	-0.71549200
H	2.40942200	-1.77572800	-1.49316100
H	2.17109200	1.44355300	1.43861100
H	3.70218900	0.64353500	1.07071500
H	2.42369700	-0.23222000	1.91842000
H	0.49181400	-2.27980600	0.06000300

H	-2.16536400	1.93183700	-0.17646400
H	-1.95087800	-2.33883400	0.25180000
H	-4.22943400	0.64496300	0.12095500
H	-4.13022600	-0.96379400	-0.61556400
H	-4.00183100	-0.79418400	1.12990300
H	1.27526700	2.18941100	-0.46640200
Radical Form (O1-H25)	$C_{10}H_{13}O^{\cdot}$		
0 2			
O	-0.37214800	2.20244300	-0.41999200
C	-2.10826000	0.00123000	-0.21670500
C	-0.61288000	-0.12666900	-0.14688300
C	-2.63639300	0.53686100	1.12476000
C	-2.81638500	-1.29917700	-0.58718300
C	0.17581300	1.10262400	-0.24131500
C	0.05460200	-1.31868800	0.03419600
C	2.24587300	-0.19623700	0.05671100
C	1.61748000	1.00161200	-0.12736000
C	1.44789300	-1.36388200	0.13587900
C	3.74142700	-0.30944200	0.17219700
H	-2.32019800	0.75701900	-0.97489200
H	-2.41426800	-0.17146900	1.92523100
H	-3.71790700	0.66809500	1.07228100
H	-2.18084300	1.49573600	1.36287200
H	-2.41709900	-1.72790800	-1.50683800
H	-3.87907800	-1.10651400	-0.73358200
H	-2.72689900	-2.04038300	0.20925800
H	-0.50035100	-2.24432900	0.09737000
H	2.16802400	1.93016600	-0.20224600
H	1.93630400	-2.31940200	0.27818000
H	4.21139400	0.66909900	0.10178800
H	4.02113100	-0.75779400	1.12631600
H	4.14195200	-0.94124400	-0.62158100
Anion (O1-H25)	$C_{10}H_{13}O^{-}$		
-1 1			
O	-0.44173700	2.22203200	0.40140200
C	-2.08342300	-0.03532700	0.23071800
C	-0.57874500	-0.13604600	0.13854800
C	-2.78317500	-1.35519200	0.54695500
C	-2.65384200	0.56921100	-1.05924800
C	0.14906700	1.11308200	0.23101200
C	0.09828200	-1.32738500	-0.04852100
C	2.22626800	-0.20711500	-0.07116900
C	1.57185700	0.99997300	0.11595900
C	1.49260200	-1.39183600	-0.15904600
C	3.73569600	-0.24551100	-0.13969800
H	-2.29074900	0.67930100	1.03216400
H	-2.67612700	-2.06439000	-0.27802300
H	-3.85251700	-1.18753100	0.69911700
H	-2.37147900	-1.81720300	1.44611800
H	-2.16697800	1.52447300	-1.24777800
H	-3.73442000	0.72737500	-0.97717800
H	-2.46428500	-0.10506800	-1.89908800
H	-0.46484500	-2.25288700	-0.11255800
H	2.13720300	1.92410100	0.18180000
H	1.99319100	-2.34139500	-0.30694000
H	4.12780500	0.66476900	-0.59538200
H	4.17122800	-0.33081000	0.85949000
H	4.07833500	-1.10011800	-0.72600400

Bảng S5. Cấu trúc tối ưu của các dạng tồn tại của Thymol trong pentyl ethanoate ở M05-2X/6-311++G(d,p)

Dạng trung hòa		C ₁₀ H ₁₄ O	
0 1			
O	-0.34946500	2.26988500	-0.37482500
C	-2.09266900	-0.04501800	-0.20804100
C	-0.57949500	-0.13359000	-0.14571400
C	-2.65504300	0.44792600	1.13457700
C	-2.76493500	-1.36037500	-0.59759300
C	0.19965100	1.02639400	-0.21243700
C	0.10088300	-1.34027400	0.01933900
C	2.24636700	-0.23177800	0.05562700
C	1.58636200	0.97814200	-0.11681100
C	1.48409500	-1.39779700	0.12049000
C	3.74659000	-0.28385900	0.17616500
H	-2.36138900	0.67802400	-0.98742700
H	-2.44062100	-0.29145300	1.90771500
H	-3.73603300	0.57923700	1.07256800
H	-2.20867100	1.39261800	1.44637600
H	-2.34946200	-1.76424000	-1.52066100
H	-3.83249400	-1.19499500	-0.74210500
H	-2.65117400	-2.10546600	0.19084200
H	-0.46347400	-2.26105100	0.06680400
H	2.13740900	1.90749100	-0.18174500
H	1.97494900	-2.35436800	0.24663100
H	4.18996000	0.68729100	-0.03565700
H	4.04068400	-0.57944000	1.18424500
H	4.16568100	-1.01312700	-0.51714100
H	-1.30047800	2.20177300	-0.48546400
Cation		[C ₁₀ H ₁₄ O] ⁺	
1 2			
O	-0.30031400	2.22631400	-0.38536400
C	-2.10065300	-0.02567200	-0.21179900
C	-0.60494700	-0.15030500	-0.15301800
C	-2.62067600	0.46737500	1.15620500
C	-2.79867400	-1.32693800	-0.60221800
C	0.22191500	1.03952600	-0.21826200
C	0.05504600	-1.34709300	0.01517900
C	2.25548500	-0.20631700	0.05730400
C	1.63084900	0.99268300	-0.11259400
C	1.44386800	-1.38872800	0.12223500
C	3.73715800	-0.33586700	0.17413500
H	-2.35651000	0.71323800	-0.97918000
H	-2.40628100	-0.28332700	1.91659300
H	-3.69880900	0.60674000	1.09859800
H	-2.16844900	1.40750300	1.47239100
H	-2.39619800	-1.73649500	-1.52786200
H	-3.85908600	-1.12790200	-0.74624000
H	-2.70814600	-2.07284400	0.18748800
H	-0.50332700	-2.26873400	0.06570600
H	2.17482900	1.92431900	-0.17330100
H	1.93573400	-2.34219700	0.25868600
H	4.22456900	0.63249500	0.11060200
H	3.99456500	-0.80501300	1.12491400

Radical Form (O1-H25)		C ₁₀ H ₁₃ O [•]	
0 2			
O	-0.36268000	2.21310300	0.41903600
C	-2.10981700	0.01024000	0.21104400
C	-0.61416100	-0.11795700	0.14696600
C	-2.81776700	-1.28100400	0.61399100
C	-2.63491000	0.50653400	-1.14684800
C	0.18121300	1.10727900	0.24001600
C	0.04823700	-1.31338200	-0.03267600
C	2.24524900	-0.19930500	-0.05620700
C	1.62205100	1.00096200	0.12604700
C	1.44102500	-1.36538900	-0.13420600
C	3.73916800	-0.32075000	-0.17146200
H	-2.32724000	0.78304800	0.94971200
H	-2.72644600	-2.04247300	-0.16241600
H	-3.88031400	-1.08303200	0.75421700
H	-2.41850000	-1.68485800	1.54471900
H	-2.17036600	1.45150600	-1.42205700
H	-3.71491100	0.64963000	-1.09704800
H	-2.42038100	-0.23131900	-1.92218500
H	-0.51013600	-2.23670900	-0.09595400
H	2.18128800	1.92475900	0.19904700
H	1.92495200	-2.32291300	-0.27584400
H	4.21527700	0.65447400	-0.09903200
H	4.13289900	-0.95890600	0.62042000
H	4.01358100	-0.77138800	-1.12585300
Anion (O1-H25)		C ₁₀ H ₁₃ O ⁻	
-1 1			
O	-0.41346300	2.24546000	0.40712400
C	-2.09046300	-0.01592600	0.21769200
C	-0.58366400	-0.11623600	0.13764800
C	-2.78729900	-1.32224300	0.59337500
C	-2.65824500	0.51845200	-1.10420000
C	0.16402500	1.11555700	0.23173800
C	0.08354900	-1.31577200	-0.04375500
C	2.22880700	-0.22369200	-0.06318300
C	1.57967200	0.99175500	0.12182700
C	1.47823800	-1.39507100	-0.14810600
C	3.73610900	-0.26579800	-0.15450300
H	-2.30881600	0.72893900	0.98650200
H	-2.68326500	-2.06879800	-0.19720800
H	-3.85508400	-1.14689400	0.73854000
H	-2.37900600	-1.74280800	1.51372200
H	-2.18075800	1.46351400	-1.35811900
H	-3.73776100	0.67610100	-1.03288100
H	-2.46832900	-0.20063600	-1.90540500
H	-0.48934800	-2.23427800	-0.10472400
H	2.16037000	1.90695400	0.18834400
H	1.96606900	-2.35173600	-0.28840900
H	4.10160500	0.42731300	-0.91384200
H	4.19366300	0.01917700	0.79496400
H	4.08398900	-1.26667500	-0.40967400