



Nghiên cứu cơ chế và động học của phản ứng giữa hợp chất allyl-isothiocyanate và gốc tự do HOO• bằng phương pháp DFT

A DFT study on the mechanisms and kinetics of the reaction between allyl-isothiocyanate and the HOO• radical

Ngô Thị Chinh^{a,b*}, Phạm Quang Khương^c, Nguyễn Thị Kim Yên^b
Ngo Thi Chinh^{a,b*}, Pham Quang Khuong^c, Nguyen Thi Kim Yen^b

^a*Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*

^a*Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Viet Nam*

^b*Khoa Môi trường và Khoa học tự nhiên, Trường Công nghệ và Kỹ thuật, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*

^b*Faculty of Environment and Natural Sciences, School of Engineering and Technology, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Viet Nam*

^c*Khoa Dược, Khối Y Dược, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*

^c*Faculty of Pharmacy, Medicine & Pharmacy Division, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Viet Nam*

(Ngày nhận bài: 25/02/2025, ngày phản biện xong: 08/03/2025, ngày chấp nhận đăng: 10/03/2025)

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, phản ứng giữa gốc tự do hydro peroxyl (HOO•) và hợp chất allyl-isothiocyanate đã được nghiên cứu bằng phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT). Ba cơ chế phản ứng gồm chuyển hydro (HT), cộng gốc tự do (RAF) và chuyển đơn điện tử (SET) đã được đánh giá ở mức lý thuyết M06-2X/6-311++G (3df, 3pd)//M06-2X/6-311++G (d, p) trong môi trường nước và pentyl ethanoate (PEA). Kết quả cho thấy phản ứng HT là phản ứng loại bỏ gốc tự do chiếm ưu thế với hằng số tốc độ phản ứng cao nhất: $1,24 \times 10^1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (nước) và $2,54 \times 10^0 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (PEA). Như vậy, allyl-isothiocyanate ưu tiên phản ứng với gốc HOO• theo cơ chế chuyển hydro tại vị trí C3-H.

Từ khóa: allyl-isothiocyanate; chất chống oxy hóa; HT; RAF; SET.

Abstract

This study investigated the reaction between the hydroperoxyl (HOO•) radical and allyl-isothiocyanate using the density functional theory (DFT) method. Three reaction mechanisms, including hydrogen transfer (HT), radical adduct formation (RAF), and single electron transfer (SET), were calculated at M06-2X/6-311++G (3df, 3pd)//M06-2X/6-311++G (d,p) level of theory in water and pentyl ethanoate (PEA). The results showed that the HT reaction is predominant, with the highest rate constants being $1.24 \times 10^1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (water) and $2.54 \times 10^0 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (PEA). Thus, allyl-isothiocyanate preferentially reacts with the HOO• radical *via* the HT mechanism at the C3-H position.

Keywords: allyl-isothiocyanate; antioxidant; HT; RAF; SET.

*Tác giả liên hệ: Ngô Thị Chinh

Email: ngothichinh@duytan.edu.vn

1. Giới thiệu

Các gốc tự do có thể nhận hoặc cho điện tử do sự thiếu điện tử ghép đôi và chúng có thể hoạt động như một chất khử hoặc chất oxy hóa [1, 2]. Sự hình thành gốc tự do có thể xảy ra từ nguồn nội sinh hoặc ngoại sinh. Sự gia tăng quá mức của các gốc tự do nội sinh sẽ dẫn đến mất cân bằng oxy hóa. Các gốc tự do sinh học này tấn công các phân tử quan trọng trong cơ thể như lipid, protein hay các ADN, gây ra tổn thương nghiêm trọng. Do đó, việc bổ sung các chất chống oxy hóa có lợi cho cơ thể để loại bỏ và làm giảm thiểu tác hại do các gốc tự do gây ra là hết sức cần thiết.

Một số nghiên cứu trước đây đã cho thấy vai trò của các hợp chất thiên nhiên trong việc loại bỏ gốc tự do và ngăn chặn sự mất cân bằng oxy hóa. Nhiều nghiên cứu lý thuyết đã làm rõ cơ chế chống oxy hóa của các hợp chất này thông qua phản ứng với gốc tự do hoạt động. Ví dụ, Galano và cộng sự [3] đã kết hợp các nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm để làm rõ cơ chế quét gốc tự do HO[•] của axit nordihydroguaiaretic. Công trình này cho thấy hợp chất được nghiên cứu có khả năng quét gốc HO[•] hiệu quả với hằng số tốc độ phản ứng cao và nằm trong giới hạn khuếch tán. Nhóm tác giả Purushothaman [4] cũng nghiên cứu hoạt tính quét gốc HO[•] của N-acetyl tryptophan và N-acetyl serotonin, bằng phương pháp lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT). Ngoài ra, Boulebd và cộng sự [5] đã nghiên cứu cơ chế quét gốc tự do HO[•], HOO[•], NO[•] và NO₂[•] của daphnetin trong môi trường sinh lý, bằng các tính toán hóa học lượng tử. Kết quả của tác giả cho thấy hằng số tốc độ phản ứng với gốc HO[•] là cao nhất $4,00 \times 10^9$ và $7,50 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, tương ứng trong môi trường nước và lipid. Khả năng quét gốc tự do của các hợp chất terpenoid tự nhiên cũng được chứng minh trong các nghiên cứu của Ngo và cộng sự [6-7]. Gần đây, nhóm nghiên cứu của Markovic [8] đã chứng minh tiềm năng bảo vệ protein của alizarin chống lại tác hại của gốc HOO[•].

Ngoài ra, các hợp chất Isothiocyanate tự nhiên có trong mầm bông cải xanh cũng thể hiện tiềm năng chống oxy hóa. Một nghiên cứu Jang và cộng sự [9] về các thành phần có trong mầm bông cải xanh của đã chỉ ra rằng các hợp chất Isothiocyanate bay hơi điển hình có hoạt tính chống oxy hóa. Theo đó, Nguyễn và cộng sự [10] đã thực hiện nghiên cứu đánh giá hoạt tính chống oxy hóa của chín dẫn xuất isothiocyanate có trong mầm bông cải xanh. Trong nghiên cứu đó, các thông số nhiệt động năng lượng phân ly liên kết (BDE) và năng lượng ion hóa lần lượt đặc trưng cho các cơ chế chống oxy hóa như chuyển nguyên tử hydro (HAT) và chuyển điện tử (SET) đã được tính toán trong pha khí ở mức lý thuyết B3LYP/6-311++G(3df, 3p)//B3LYP/6-311++G(d, p). Gần đây, chúng tôi cũng đã nghiên cứu khả năng quét gốc tự do HO[•] của bốn hợp chất isothiocyanate tiềm năng (allylisothiocyanate, 1-isothiocyanate-3-methylbutane, 4-methylphenyl isothiocyanate, và 2-phenylethyl isothiocyanate) nhằm ứng dụng làm chất phụ gia chống oxy hóa trong các sản phẩm dầu mỡ [11]. Kết quả cho thấy hợp chất allyl-isothiocyanate thể hiện hoạt tính tốt nhất với tốc độ tương đối lớn trong cả hai dung môi nước và pentyl ethanoate (PEA).

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiếp tục đánh giá khả năng phản ứng của hợp chất allyl-isothiocyanate tiềm năng với gốc tự do HOO[•]. Ba cơ chế phản ứng gồm chuyển hydro (HT), cộng gốc tự do (RAF) và chuyển đơn điện tử (SET) sẽ được nghiên cứu để đánh giá một cách toàn diện khả năng phản ứng xảy ra. Năng lượng tự do Gibbs và hằng số tốc độ các phản ứng được tính trong pha nước và PEA.

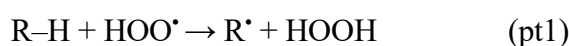
2. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp lý thuyết phiếm hàm mật độ (*Density Functional Theory – DFT*) M06-2X [12] với bộ hàm cơ sở 6-311++G (d, p) được sử dụng để tối ưu hóa cấu trúc phân tử và tính toán tần số dao động. Sau đó, năng lượng cho tất cả

các trạng thái của phản ứng với gốc tự do được tính ở mức lý thuyết 6-311++G(3df, 3pd). Các tính toán trong pha nước và PEA dựa trên mô hình dung môi liên tục SMD [13]. Phần mềm Gaussian 16, phiên bản C.01 được sử dụng để thực hiện tất cả các tính toán trong nghiên cứu này [14].

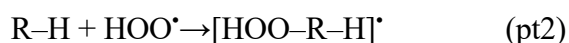
Khả năng phản ứng giữa $\text{HOO}^\bullet$ và allyl-isothiocyanate được đánh giá dựa trên sự biến thiên của năng lượng tự do phản ứng Gibbs (ΔG^0). Các giá trị này được tính toán dựa trên sự chênh lệch năng lượng của sản phẩm và chất phản ứng.

- *Phản ứng chuyển hydro (HT):*



$$\Delta G_{HT}^0 = (G_{\text{R}^\bullet} + G_{\text{HOOH}}) - (G_{\text{R-H}} + G_{\text{HOO}^\bullet}) \quad (\text{bt1})$$

- *Phản ứng cộng gốc tự do (RAF):*



$$\Delta G_{RAF}^0 = G_{[\text{HOO-R-H}]^\bullet} - (G_{\text{R-H}} + G_{\text{HOO}^\bullet}) \quad (\text{bt2})$$

- *Phản ứng chuyển đơn điện tử (SET):*



$$\Delta G_{SET}^0 = (G_{\text{HOO}^-} + G_{\text{R-H}^{+\bullet}}) - (G_{\text{R-H}} + G_{\text{HOO}^\bullet}) \quad (\text{bt3})$$

Hằng số tốc độ phản ứng được tính dựa trên lý thuyết trạng thái chuyển tiếp (*transition state theory* - TST) theo biểu thức [15-17]:

$$k_T = \sigma \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-(\Delta G^\ddagger)/RT}$$

Trong đó, h là hằng số Planck, R là hằng số khí lý tưởng, k_B là hằng số Boltzmann, T là nhiệt độ (K), $\Delta G^\ddagger$ là năng lượng hoạt hóa phản ứng Gibbs, σ là số đường phản ứng, κ hệ số điều chỉnh đường hầm được tính theo phương pháp

Eckart [18]. Lý thuyết Marcus được sử dụng để tính toán năng lượng hoạt hóa cho phản ứng chuyển điện tử [19-20].

Trong dung môi, hằng số tốc độ nhiệt phản ứng (k_T) trong một số trường hợp gần với giá trị giới hạn khuếch tán, nên hằng số tốc độ hiệu chỉnh khuếch tán biểu kiến (the apparent diffusion-corrected rate constant - k_{app}) được tính theo lý thuyết Collins - Kimball [21] như sau:

$$k_{app} = \frac{k_D k_T}{k_D + k_T} \quad (\text{bt 4})$$

Với k_T là hằng số tốc độ nhiệt, k_D là hằng số tốc độ khuếch tán theo Smoluchowski [22] được tính toán như sau:

$$k_D = 4\pi D_{AB} R_{AB} N_A \quad (\text{bt 5})$$

Trong đó, D_{AB} là hệ số khuếch tán giữa chất phản ứng A và B, R_{AB} (Å) là khoảng cách giữa hai nguyên tử tương tác của A và B và N_A là số Avogadro. Và D_{AB} được ước tính từ tổng của D_A và D_B theo đề xuất của Truhlar [23], và được tính toán bằng mô hình Stoke – Einstein [24-25]:

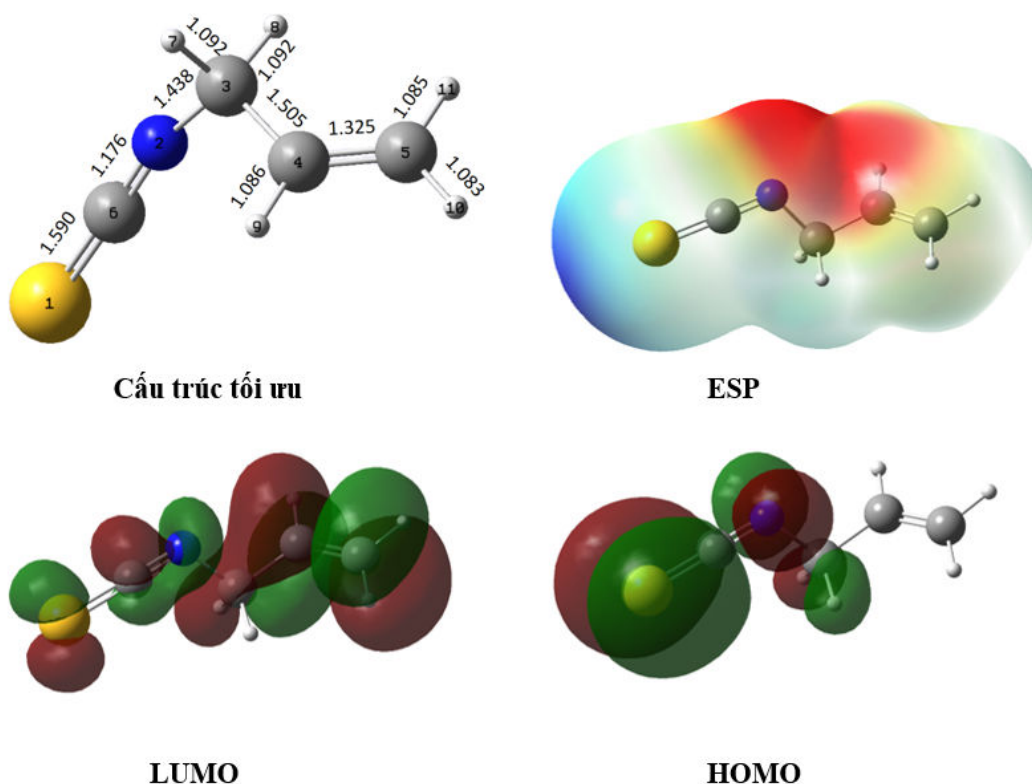
$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (\text{bt 5})$$

η là độ nhớt của dung môi (nước: $\eta = 8,91 \times 10^{-4}$ Pa.s và PEA: $\eta = 8,62 \times 10^{-4}$ Pa.s), a là bán kính của chất tan, k_B là hằng số Boltzmann, T là nhiệt độ (K).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Cấu trúc tối ưu hóa và cấu trúc điện tử

Hình 1 biểu diễn cấu trúc tối ưu, giản đồ bề mặt thế năng tĩnh điện (electron surface potential-ESP) sự phân bố HOMO (highest occupied molecular orbital), và LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) tính ở mức lý thuyết M06-2X/6-311++G(d, p) trong pha khí.



Hình 1. Cấu trúc tối ưu, bề mặt thế năng tĩnh điện (ESP), phân bố LUMO và HOMO của hợp chất nghiên cứu. (Độ dài liên kết có đơn vị Å).

Cấu trúc tối ưu của hợp chất allyl-isothiocyanate cho thấy độ dài liên kết C–H thay đổi từ 1,083–1,092 Å, liên kết C–C là 1,505 Å và liên kết C=C dao động từ 1,176–1,590 Å. Sự phân bố LUMO được xác định trên hầu khắp phân tử. Trong khi đó, sự phân bố HOMO lại tập trung ở nhóm –N=C–S chứa các nguyên tử có độ âm điện lớn. Giản đồ bề mặt thế năng tĩnh điện (ESP) của hợp chất nghiên cứu cho thấy vùng điện tích tích âm (màu đỏ) tập trung chủ yếu quanh các nguyên tử N và O và các vùng điện tích dương (màu xanh) lại tập trung chủ yếu vào các nhóm methylene (–CH_2) và nguyên tử S.

3.2. Khả năng quét gốc tự do $\text{HOO}^\bullet$

Khả năng quét gốc tự do $\text{HOO}^\bullet$ của allyl-isothiocyanate được đánh giá thông qua ba cơ

chế phản ứng gồm chuyển hydro (HT), cộng gốc tự do (RAF) và chuyển đơn điện tử (SET). Biến thiên năng lượng tự do Gibbs (ΔG^0) và hằng số tốc độ (k) các phản ứng được tính trong pha nước và pentyl ethanoate (PEA). Giá trị ΔG^0 càng âm thì phản ứng càng dễ xảy ra.

3.2.1. Phản ứng chuyển hydro (HT)

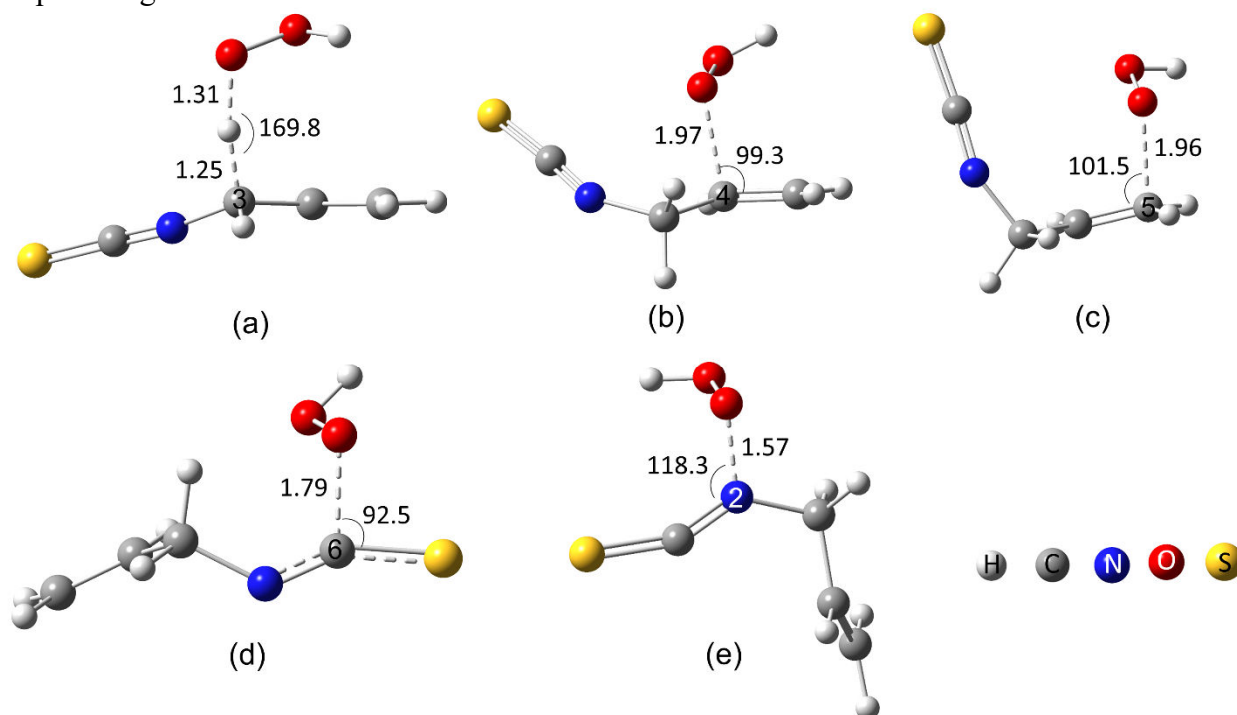
Khả năng nhường một nguyên tử H cho gốc tự do của các hợp chất chống oxy hóa theo cơ chế HT được đặc trưng bởi năng lượng phân ly liên kết (BDE). Giá trị BDE càng thấp thì liên kết tại vị trí đó kém bền và nguyên tử H càng dễ dàng tách ra khỏi phân tử của chất chống oxy hóa. Giá trị BDE của các liên kết trong pha nước và PEA của hợp chất nghiên cứu được trình bày ở Bảng 1.

Bảng 1. Giá trị năng lượng phân ly liên kết C–H (BDE, kcal/mol) và năng lượng tự do Gibbs (ΔG^0 , kcal/mol) của phản ứng HT giữa allyl-isothiocyanate với gốc tự do $\text{HOO}^\bullet$ tại 298K trong nước và PEA.

Liên kết	BDE (kcal/mol)		ΔG^0 (kcal/mol)	
	Nước	PEA	Nước	PEA
C3-H	80,5	77,8	-8,5	-8,0
C4-H	110,4	109,4	20,2	22,4
C5-H	111,9	110,9	21,8	24,2

Kết quả cho thấy, BDE của các liên kết C–H dao động từ 80.5–111,9 kcal/mol trong nước và từ 77.8–110.9 kcal/mol trong PEA. Liên kết C3–H là liên kết có giá trị BDE thấp nhất trong cả hai dung môi khảo sát. Điều này cho thấy H tại vị trí C3 là dễ cắt nhất và là vị trí ưu tiên nhất cho phản ứng HT.

Bảng 1 cho thấy giá trị ΔG^0 của phản ứng HT chỉ âm tại vị trí C3–H (–8.5 kcal/mol trong nước và –8.0 kcal/mol trong PEA). Do đó, động học phản ứng sẽ được tính toán chi tiết tại vị trí này. Hình 2a biểu diễn trạng thái chuyển tiếp của phản ứng HT.



Hình 2. Trạng thái chuyển tiếp (Ts) của phản ứng giữa allyl-isothiocyanate với gốc tự do $\text{HOO}^\bullet$ trong dung môi nước: (a) HT; (b-e) RAF.

(Độ dài và góc liên kết có đơn vị lần lượt là Å và độ ($^\circ$))

Kết quả tính toán động học cho thấy năng lượng hoạt hóa phản ứng ($\Delta G^\ddagger$), hằng số tốc độ khuếch tán (k_D), hằng số tốc độ nhiệt (k_T) và hằng số tốc độ biểu kiến (k_{app}) của phản ứng HT tại vị trí C3–H trong nước và PEA lần lượt là $\Delta G^\ddagger$ (21,1; 22,1 kcal/mol), k_D ($1,36 \times 10^9$; $1,34 \times 10^9$

$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$), k_T ($1,24 \times 10^1$; $2,54 \times 10^0 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), k_{app} ($1,24 \times 10^1$; $2,54 \times 10^0 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Như vậy, hằng số tốc độ phản ứng trong môi trường nước cao hơn trong PEA nên phản ứng HT ưu tiên xảy ra trong môi trường nước.

3.2.2. Phản ứng cộng gốc tự do (RAF)

Phản ứng RAF được khảo sát tại liên kết đôi C4=C5, C6 và N2 của nhóm $-N=C-S$. Các

thông số nhiệt động và hằng số tốc độ của phản ứng RAF giữa các hợp chất với gốc $HOO^{\bullet}$ được trình bày ở Bảng 2.

Bảng 2. Năng lượng tự do Gibbs phản ứng (ΔG^0 , kcal/mol), năng lượng hoạt hóa phản ứng ($\Delta G^{\ddagger}$, kcal/mol), hằng số tốc độ khuếch tán (k_D , $M^{-1}s^{-1}$), hằng số tốc độ nhiệt (k_T , $M^{-1}s^{-1}$), hằng số tốc độ biểu kiến (k_{app} , $M^{-1}s^{-1}$) và hằng số tốc độ tổng (k_{RAF} , $M^{-1}s^{-1}$) của phản ứng RAF với gốc tự do $HOO^{\bullet}$ ở điều kiện 298K trong nước và PEA.

Vị trí	ΔG^0	$\Delta G^\ddagger$	k_D	k_T	k_{app}	k_{RAF}
Nước						
C4	4,5	23,2	$2,05 \times 10^9$	$2,82 \times 10^{-3}$	$2,82 \times 10^{-3}$	$1,14 \times 10^{-2}$
C5	4,0	22,5	$2,04 \times 10^9$	$8,55 \times 10^{-3}$	$8,55 \times 10^{-3}$	
C6	15,9	32,1	$1,87 \times 10^9$	$7,77 \times 10^{-10}$	$7,77 \times 10^{-10}$	
N	45,2	46,4	$1,64 \times 10^9$	$2,08 \times 10^{-20}$	$2,08 \times 10^{-20}$	
PEA						
C4	5,9	24,3	$2,02 \times 10^9$	$3,99 \times 10^{-4}$	$3,99 \times 10^{-4}$	$8,31 \times 10^{-4}$
C5	6,8	24,3	$2,01 \times 10^9$	$4,32 \times 10^{-4}$	$4,32 \times 10^{-4}$	
C6	17,5	34,5	$1,87 \times 10^9$	$1,40 \times 10^{-11}$	$1,40 \times 10^{-11}$	
N	43,6	44,9	$1,64 \times 10^9$	$2,47 \times 10^{-19}$	$2,47 \times 10^{-19}$	

Kết quả cho thấy giá trị ΔG^0 của phản ứng RAF đều dương và dao động từ 4,5 đến 45,2 kcal/mol trong nước và 5,9 đến 43,6 kcal/mol trong PEA. Giá trị $\Delta G^{\ddagger}$ của các phản ứng cũng tương đối lớn và nằm trong khoảng 23,2 đến 46,4 kcal/mol trong nước và 24,3 đến 44,9 kcal/mol trong PEA. Do đó, hằng số tốc độ phản ứng RAF khá nhỏ trong cả hai dung môi, đặc biệt trong trường hợp cộng ở vị trí N2 ($k_{app}=2,08 \times 10^{-20} M^{-1}s^{-1}$ trong nước) (Bảng 2). Ngoài ra, kết quả cho thấy hằng số tốc độ phản ứng RAF tại C4=C5 (*i.e.*, $k_{app}=2,82 \times 10^{-3}$ và $8,55 \times 10^{-3} M^{-1}s^{-1}$ trong nước) lớn hơn tại C6 (*i.e.*, $k_{app}=7,77 \times 10^{-10} M^{-1}s^{-1}$ trong

nước) của nhóm $-N=C-S$. Hằng số tốc độ phản ứng tổng k_{RAF} đạt $1,14 \times 10^{-2} M^{-1}s^{-1}$ (trong nước) và $8,31 \times 10^{-4} M^{-1}s^{-1}$ (trong PEA). Như vậy, phản ứng RAF cũng ưu tiên xảy ra trong môi trường nước hơn PEA.

3.2.3. Phản ứng chuyển đơn điện tử (SET)

Phản ứng chuyển đơn điện tử (SET) được thực hiện thông qua việc chuyển điện tử từ hợp chất nghiên cứu cho gốc tự do $HOO^{\bullet}$. Các giá trị năng lượng và hằng số tốc độ phản ứng SET được trình bày ở Bảng 3.

Bảng 3. Năng lượng tự do Gibbs phản ứng (ΔG^0 , kcal/mol), năng lượng hoạt hóa phản ứng ($\Delta G^{\ddagger}$, kcal/mol), hằng số tốc độ nhiệt (k_T , $M^{-1}s^{-1}$), hằng số tốc độ khuếch tán (k_D , $M^{-1}s^{-1}$) và hằng số tốc độ biểu kiến (k_{SET} , $M^{-1}s^{-1}$) của phản ứng SET với gốc $HOO^{\bullet}$ tại 298K trong nước và PEA.

ΔG^0	$\Delta G^{\ddagger}$	k_T	k_D	k_{SET}
Nước				
53,7	239,9	$2,25 \times 10^{-162}$	$8,09 \times 10^9$	$2,25 \times 10^{-162}$
PEA				
78,7	79,4	$0,00 \times 10^0$	$8,10 \times 10^9$	$0,00 \times 10^0$

Kết quả từ Bảng 3 cho thấy giá trị ΔG^0 và $\Delta G^\ddagger$ trong cả hai môi trường đều dương và tương đối cao. Điều này cho thấy phản ứng SET không thuận lợi xảy ra, nên giá trị hằng số tốc độ phản ứng k_{SET} cũng tương đối nhỏ và có thể bỏ qua. Như vậy, hợp chất allyl-isothiocyanate không ưu tiên loại bỏ gốc $\text{HOO}^\bullet$ theo cơ chế SET. Trong ba cơ chế, phản ứng theo cơ chế HT là ưu tiên nhất. Tuy nhiên, khả năng quét gốc tự do $\text{HOO}^\bullet$ của hợp chất này nhỏ hơn rất nhiều khi phản ứng với $\text{HO}^\bullet$ ($k_{app} \sim 10^9$) [11]. Điều này được giải thích bởi khả năng phản ứng cao hơn của gốc $\text{HO}^\bullet$ so với gốc $\text{HOO}^\bullet$.

4. Kết luận

Khả năng phản ứng của gốc tự do $\text{HOO}^\bullet$ và hợp chất allyl-isothiocyanate đã được nghiên cứu bằng phương pháp DFT trong pha nước và PEA. Kết quả cho thấy allyl-isothiocyanate dễ nhường nguyên tử hydro nhất tại vị trí C3-H với năng lượng tự do Gibbs của phản ứng lần lượt -8,5 kcal/mol trong nước và -8,0 kcal/mol trong PEA. Thứ tự ưu tiên phản ứng với gốc tự do theo ba cơ chế lần lượt là $\text{HT} > \text{RAF} > \text{SET}$. Khả năng phản ứng với gốc tự do $\text{HOO}^\bullet$ ưu tiên xảy ra theo cơ chế HT với hằng số tốc độ phản ứng đạt $1,24 \times 10^1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ trong nước và $2,54 \times 10^0 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ trong PEA.

Tài liệu tham khảo

- [1] Hayyan, M., Hashim, M. A., AlNashef, I. M. (2016). "Superoxide ion: generation and chemical implications". *Chemical reviews* (116), 3029-3085.
- [2] Cheeseman, K. H., Slater, T. F. (1993). "An introduction to free radical biochemistry". *British Medical Bulletin* (49), 481-493.
- [3] Galano, A., Macías-Ruvalcaba, N.A., Medina Campos, O.N., Pedraza-Chaverri, J. (2010). "Mechanism of the OH Radical Scavenging Activity of Nordihydroguaiaretic Acid: A Combined Theoretical and Experimental Study". *The Journal of Physical Chemistry B* (114), 6625-6635.
- [4] Purushothaman, A., Sheeja, A. A., Janardanan, D. (2020). "Hydroxyl radical scavenging activity of melatonin and its related indolamines". *Free Radical Research* (54), 373-383.
- [5] Boulebd, H., Khodja, I. A. (2021). "A detailed DFT-based study of the free radical scavenging activity and mechanism of daphnetin in physiological environments". *Phytochemistry* (189), 112831.
- [6] Ngo, T. C., Nguyen, T. H., Dao, D. Q. (2019). "Radical Scavenging Activity of Natural-Based Cassaine Diterpenoid Amides and Amines". *Journal of Chemical Information and Modeling* (59), 766-776.
- [7] Ngo, T. C., Dao, D. Q., Mai, T. V. T., Nguyen, T. L. A., Huynh, L. K. (2022). "On The Radical Scavenging and DNA Repairing Activities by Natural Oxygenated Diterpenoids: Theoretical Insights". *Journal of Chemical Information and Modeling* (62), 2365-2377.
- [8] Marković, Z., Komolkin, A. V., Egorov, A. V., Milenković, D., Jeremić, S. (2023). "Alizarin as a potential protector of proteins against damage caused by hydroperoxyl radical". *Chemico-Biological Interactions* (373), 110395.
- [9] Jang, H. W., Moon, J. K., Shibamoto, T. (2015). "Analysis and antioxidant activity of extracts from broccoli (Brassica oleracea L.) sprouts". *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (63), 1169-1174.
- [10] Phan, T. X. N., Dao D.Q., Ngo T.C. (2018). "A Density Functional Theory Study of Antioxidant Activity of Isothiocyanates in Broccoli Sprouts (Brassica Oleracea L.)". *Vietnam Journal of Science and Technology* (54), 306.
- [11] Chinh, N. T., Hieu, T. D., Le-Anh, N. T., Khuong, P. Q., Quang, D. D. (2025). "Are Natural-Based Isothiocyanate Derivatives Alternative Antioxidant Additives Used in Petrochemical Products?" *Royal Society Open Science* (12), 241929.
- [12] Zhao, Y., Truhlar, D. G. (2008). "The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals". *Theoretical Chemistry Accounts* (120), 215-241.
- [13] Marenich, A. V., Cramer, C. J., Truhlar, D. G. (2009). "Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions". *The Journal of Physical Chemistry B* (113), 6378-6396.
- [14] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., et al. (2016). Gaussian 16 Rev. C.01. Wallingford, CT.
- [15] Evans, M. G., Polanyi, M. (1935). "Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution". *Transactions of the Faraday Society* (31), 0.
- [16] Eyring, H. (1935). "The Activated Complex in Chemical Reactions". *The Journal of Chemical Physics* (3), 107-115.

- [17] Truhlar, D. G., Hase, W. L., Hynes, J. T. (1983). "Current status of transition-state theory". *Journal of Physical Chemistry* (87), 2664-2682.
- [18] Eckart, C. (1930). "The penetration of a potential barrier by electrons". *Physical Review* 35(11), 1303.
- [19] Marcus, R. A. (1993). "Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment". *Reviews of Modern Physics* (65), 599-610.
- [20] Marcus, R. A. (1997). "Transfer reactions in chemistry. Theory and experiment". *Pure and Applied Chemistry* (69), 13-30.
- [21] Collins, F. C., Kimball, G. E. (1949). "Diffusion-controlled reaction rates". *Journal of Colloid Science* (4), 425-437.
- [22] Smoluchowski, M. V. (1918). "Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen". *Zeitschrift für physikalische Chemie* (92), 129-168.
- [23] Truhlar, D. G. (1985). "Nearly encounter-controlled reactions: The equivalence of the steady-state and diffusional viewpoints". *Journal of Chemical Education* (62), 104.
- [24] Stokes, G. G. (1905). *Mathematical and Physical Papers*. Cambridge: Cambridge University Press.
- [25] Einstein, A. (1905). "Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen". *Annalen der Physik* (322), 549-560.