文章编号:1001-6880(2017)8-1277-08

白藜芦醇类似物结构与抗氧化活性关系研究

裴　玲*,徐秋红

滨州学院化学化工学院滨州市材料化学重点实验室,滨州 256603

摘　要:本研究在白藜芦醇(A)结构的基础上设计了6种白藜芦醇类似物(B-G),采用量子化学密度泛函理论(DFT)计算方法,在气相和溶剂中研究了白藜芦醇及其6种类似物的结构与抗氧化活性的关系。对三种抗氧化机制:抽氢反应(HAT)机制、逐步电子转移质子转移(SET-PT)机制、质子优先损失电子转移(SPLET)机制进行了研究。计算结果表明,在气相中抽氢反应机制是化合物清除自由基活性的最主要机制,在极性溶剂中SPLET机制是热力学上最有利的途径,而在所有环境中SET-PT机制都不是最主要的机制。

关键词:白藜芦醇;抗氧化机制;密度泛函理论;电离势;质子亲和势

中图分类号:O641　　**文献标识码**:A　　DOI:10.16333/j.1001-6880.2017.8.003

Structure-Antioxidant Activity Relationship of Resveratrol and its Analogues

PEI Ling*,XU Qiu-hong

College of Chemistry & Chemical Engineering,Binzhou University,

Binzhou Key Laboratory of Material Chemistry,Binzhou 256603,China

Abstract:Based on the structure of resveratrol (A),six resveratrol analogues (B-G) were designed. Then the relationship between the structure and antioxidant activity of resveratrol and its derivatives were studied in the gas phase and solvents using quantum chemical calculations based on the density functional theory (DFT). The three main working mechanisms,H-atom transfer (HAT),single electron transfer-proton transfer (SET-PT) and sequential proton loss electron transfer (SPLET) were investigated. The result showed that HAT would be the most favorable mechanism for explaining the radical-scavenging activity of four compounds in the gas phase,whereas the SPLET mechanism would be the thermodynamically favorable pathway in polar solvents. The calculations suggested that,SET-PT was not the most preferred mechanism in all environments studied.

Key words:resveratrol;antioxidant mechanism;density functional theory;ionization potential;proton affinity

大量研究表明,人体内多余的活性氧是引发诸多如炎症、癌症、神经退化性疾病等病症的导火索。随着大家生活水平的提高,健康意识也在同步提高,消除体内活性氧的抗氧化剂越来越受到营养学、食品、医药领域的广泛关注[1]。白藜芦醇(3,4′,5-三羟基-1,2二苯乙烯)是一种具有多样生物活性的多酚类化合物,广泛存在于葡萄、桑葚、花生等植物中。它作为一重要的抗氧化剂得到了广泛关注[2-5]。苏丹等[6]采用邻二氮菲-Fe^{2+}氧化法研究了白藜芦醇与白藜芦醇苷清除自由基的能力,实验结果发现白藜芦醇清除·OH的能力比白藜芦醇苷强。余沐洋等[7]从电化学角度对白藜芦醇和紫檀芪的抗氧化活性进行了研究,通过测定并比较其氧化峰电势、氧化峰电流等参数分析了它们的抗氧化活性强弱,结果发现仅有4′位羟基的紫檀芪具有与白藜芦醇相当甚至更好的抗氧化活性。王元成等[8]对氧化白藜芦醇、白藜芦醇、桑皮苷3种化合物的抗氧化和清除自由基的生物活性进行了比较研究。为了系统地比较白藜芦醇类似物的抗氧化性强弱,我们设计了其他六种白藜芦醇类似物(B-G),白藜芦醇及设计的类似物结构列于图1。据文献检索可知,还没有文献报导从理论上研究这些物质的抗氧化性。本课题从结构化学的角度研究和分析它们的抗氧化性,希望为制备合成高效的抗氧化剂提供理论基础。

收稿日期:2016-11-21　　接受日期:2017-06-06

基金项目:山东省自然科学基金联合专项计划(ZR2015BL012);滨州学院科研基金(BZXYL1603);滨州市科技发展计划(2014ZC0306);国家级大学生创新训练计划(201510449023)

*通信作者 E-mail:peiling1201@163.com

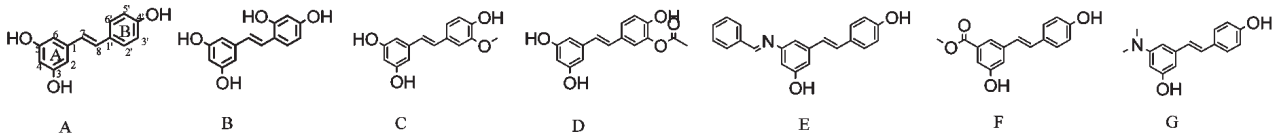

图 1 白藜芦醇及其类似物的结构和原子序号

Fig. 1 Structure and atomic number of resveratrol and its analogues

1 计算理论和方法

1.1 理论指标的选取

酚类物质的抗氧化性主要与它们的结构有关系,其中有三种主要的抗氧化机制被广泛地运用[9-11]。第一种是抽氢反应机制(HAT,方程式 1),在此机制中 R·自由基从 ArOH 直接抽取一个 H 原子,在此机制中,ArOH 的反应活性主要靠 O-H 的键解离焓(BDE)来表征,BDE 越小,物质的抗氧化性越强。第二种机制是逐步电子转移质子转移机制(SET-PT,方程式 2),在此机制中 ArOH 失去电子成 $ArOH^{+}\cdot$,接着是质子转移,其主要用电离势(IP)和质子解离焓(PDE)来表征,分子的 IP、PDE 越小,其抗氧化性越强。第三种抗氧化机制是质子优先损失电子转移机制(SPLET,方程式 3),在此机制中 ArOH 首先失去一个质子成 ArO^{-},接着是电子转移,根据反应式可以看出第一步的反应焓变主要是苯氧化合物阴离子 ArO^{-}的质子亲和势(PA),接下来的反应焓变主要是电子转移焓(ETE)。所有的机制或许同时进行,但是速率不同。在现在的研究中 BDE、IP 和 PA 的值被用作主要的分子描述,以阐明化合物清除自由基的活性。

$R\cdot + ArOH \rightarrow RH + ArO\cdot$ 方程式 (1)

$R\cdot + ArOH \rightarrow R^{-} + ArOH^{+}\cdot \rightarrow RH + ArO\cdot$ 方程式 (2)

$ArOH \rightarrow ArO^{-} + H^{+}$ $ArO^{-} + R\cdot \rightarrow ArO\cdot + R^{-}R^{-} + H^{+} \rightarrow RH$ 方程式 (3)

1.2 理论方法

近年来,提出了许多有关的理论方法,尤其是密度泛函理论(DFT)方法被成功地用来计算多酚提取物的生物化学参数(如 BDE、IP)和说明酚类抗氧化剂的结构-活性关系。在本文中,用 DFT 理论研究了四种物质的结构和电子性质,在 B3LYP/6 - 311G(d,p)水平上得到它们的几何构型,在 B3LYP/6 - 311 + +G(2d,2p)计算其单点能,通过计算物理化学参数(BDE、IP、PDE、PA 和 ETE)以说明它们的抗氧化性。以上五个参数的计算公式根据文献[9]公式计算。

$$BDE = H(ArO\cdot) + H(H\cdot) - H(ArOH)$$

$$IP = H(ArOH\cdot^{+}) + H(e^{-}) - H(ArOH)$$

$$PDE = H(ArO\cdot) + H(H^{+}) - H(ArOH\cdot^{+})$$

$$PA = H(ArO^{-}) + H(H^{+}) - H(ArOH)$$

$$ETE = H(ArO\cdot) + H(e^{-}) - H(ArO^{-})$$

分子在 298K 下的焓由 B3LYP/6-311 + +G(2d,2p)计算的单点能量(SPE)值和 B3LYP/6-311G(d,p)计算的零点振动能量来计算。为了计算在气相和溶剂中反应的焓变,需要用到 H 原子、质子和电子的焓。根据文献,在气相中用 B3LYP/6-311 + +G(2d,2p)方法预测的 H 原子焓是-313.87 kcal/mol[12],质子和电子的焓分别是 1.484 和 0.752 kcal/mol[13]。在溶剂中质子和电子的焓主要根据文献[14]得到,在溶剂中 H 原子的焓根据文献[15]得到。另外,用 B3LYP/6 - 311G(d,p)基组通过化合物的全优化结构得到物质的 HOMO 和 LUMO 轨道,用 UB3LYP/6 - 311 + +G(2d,2p)基组得到了每个化合物自由基原子的自旋密度,溶剂效应(苯、甲醇和水)用 CPCM 模型。所有计算都使用高斯 03 执行软件包[16]。

2 结果与讨论

2.1 化合物和自由基的优化

运用 B3LYP /6-311G(d,p)法优化得到的 7 种物质结构和主要结构参数分列于图 2 和表 1 中。由白藜芦醇及其类似物的优化的 α(C6′ - C1′ - C8 - C7)和 θ(C8 - C7 - C1 - C2)值看出,这些物质 A 环和 C 环几乎共平面,p 电子的离域促进了构型的稳定,堆积相互作用的平面性对称二苯代乙烯和菲体系也可能有促进电子转移的作用。

2.2 抽氢反应(HAT)机制

在气相和溶剂中计算的 7 种物质的 BDE 数值列于表 2。通过最小的 BDE 数值能看出在 HAT 机制中物质的最活跃部位,通过表 2,可以看出气相和

www.rpgwhere.com

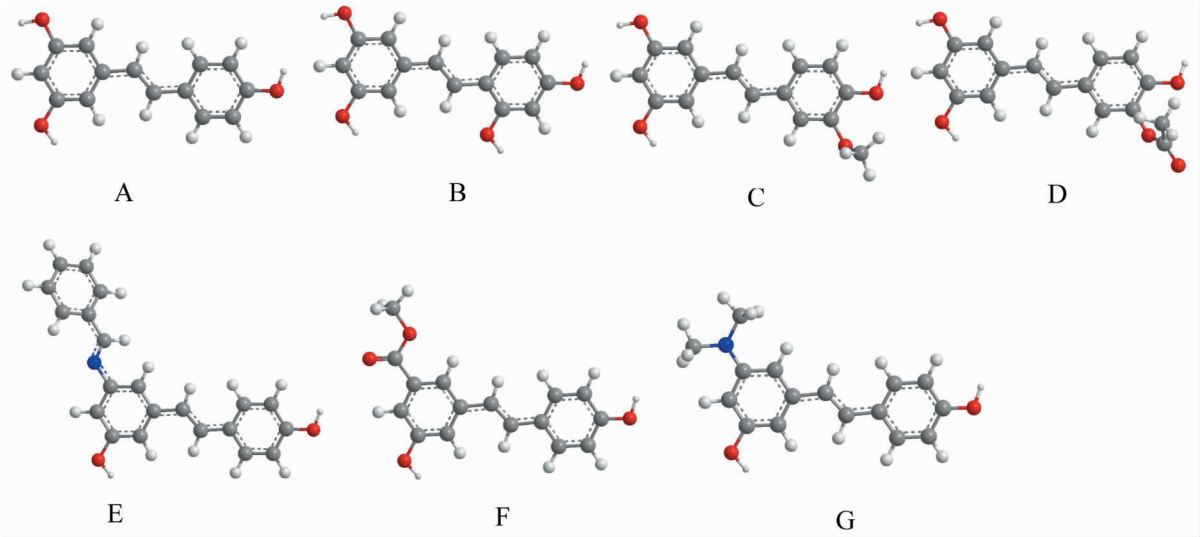

图 2　在 B3LYP/6-311G(d,p)上优化的白藜芦醇及其类似物的结构

Fig. 2　Geometries of resveratrol and its analogues optimized by B3LYP/6-311G(d,p)

表 1　7 种物质的主要参数(键长:nm,键角:度)

Table 1　Main structural parameters of the seven compounds(bond lengths in nm and angles in degree)

	A	B	C	D	E	F	G
$R_{O(2')-H}$	–	0.09624	–	–	–	–	–
$R_{O(4')-H}$	0.09628	0.09628	0.09628	0.09629	0.09628	0.09628	0.09627
$R_{O(3)-H}$	0.09626	0.09627	0.09626	0.09627	0.09626	0.09627	0.09624
$R_{O(5)-H}$	0.09626	0.09627	0.09626	0.09627	–	–	–
$D_{2-1-7-8}$	6.38	0.38	-0.41	-8.51	1.48	-0.00	1.54
$D_{7-8-1'-6'}$	-175.14	-178.09	-0.82	-8.76	-0.10	0.02	0.57

溶剂中化合物的 4′-OH 的 BDE 都是最小的,因此可认为其活跃部位是 4′-OH,从 4′-OH 抽取 H 比其他 OH 更容易。另外,从表 2 也可看出在同一种介质中尤其是极性溶剂中 A 环的 3-OH 和 5-OH 的 BDE 基本相等,即两者的活跃性相差不大。

表 2　7 种物质在气相和各溶剂中的键解离焓

Table 2　Bond dissociation enthalpy (BDE) values of seven compounds in gas phase and solvents (kcal/mol)

Molecule	BDE			
	Gas	Benzene	Water	Methanol
A				
3OH	83.67	81.84	81.29	81.33
4′OH	78.34	76.13	74.98	75.04
5OH	84.38	82.31	81.28	81.35
B				
2′OH	78.16	76.16	75.30	75.36
3OH	83.64	81.79	81.23	81.26
4′OH	77.39	75.20	74.15	74.21
5OH	84.10	82.05	81.16	81.21

www.trcw.ac.

Molecule	BDE			
	Gas	Benzene	Water	Methanol
C				
3OH	84.43	82.34	81.33	81.39
4′OH	73.14	72.02	72.31	72.30
5OH	83.77	81.93	81.39	81.42
D				
3OH	84.81	82.69	81.59	81.65
4′OH	75.78	74.30	73.69	73.73
5OH	84.18	82.24	81.50	81.54
E				
4′OH	78.16	76.00	74.95	75.01
5OH	84.56	82.69	82.05	82.09
F				
4′OH	78.77	76.64	75.60	75.66
5OH	85.28	83.68	83.38	83.40
G				
4OH	77.59	75.43	74.40	74.46
5OH	83.57	81.16	79.39	79.47

在气相和苯中各物质的 BDE 顺序为 4′-OH < 3-OH < 5-OH，4′-OH < 2′-OH < 3-OH < 5-OH，4′-OH < 5-OH < 3-OH，4′-OH < 5-OH < 3-OH，4′-OH < 5-OH，4′-OH < 5-OH 和 4′-OH < 5-OH，而在水和甲醇极性溶剂中其顺序可表示为 4′-OH < 5-OH ≈ 3-OH，4′-OH < 2-OH < 5-OH ≈ 3-OH，4′-OH < 3-OH ≈ 5-OH，4′-OH < 5-OH ≈ 3-OH，4′-OH < 5-OH，，4′-OH < 5-OH 和 4′-OH < 5-OH，这可以看出 4′-OH 上的 H 比其他 OH 的 H 更易发生反应。

表 2 能很清晰地看出 7 种物质在气相和溶剂中最小的 BDE 顺序为 F > A > E > G > B > D > C，因此可判断各物质的供氢能力即抗氧化性为 C > D > B > G > E > A > F。进一步的说，在各环境中 C 总是比其他物质的供氢能力强，这充分说明 B 环中 OH 的数量影响抗氧化性。

当 3′-OH 被其他基团取代时（如 C 和 D），剩余的 OH 对 BDE 的影响可以得到。如图 2 所示，比较 G、E、A 和 F 四种物质发现，当 A 环的 3-OH 被电子供体取代时，它的抗氧化性增强。取代 OH 的电子供体在一定程度上能改变不成对电子的离域性。

随着溶剂极性的增强，BDE 的数值减小，在极性介质中比在气相中的小，其中在水中的最小，但整体来看溶剂效应对 BDE 的影响很小，各种介质中每种化合物的 BDE 相差不大，比如在气相最大的 BDE 和水中最小的 BDE 差值仅有 4.19 kcal/mol，7 种物质在水中和气相中的 4′-OH 的 BDE 差值为 0.84 ~ 3.36 kcal/mol。极性溶剂中 BDE 的减小与相应自由基的稳定性有关，事实上，极性溶剂缓解了电荷分离，溶剂极性越大，越容易分离电荷[17]。

2.3 逐步电子转移质子转移（SET-PT）机制

研究的物质和自由基的 IP 和 PDE 数值列于表 3 中。从表 3 可以看出，除了在气相中，G 的 IP 都是最小的，这表明在溶剂中 G 的供电子能力总是最强的，在气相和苯中 IP 的的顺序为 G < B < E < C < A < F < D，而在水和甲醇中稍有不同，顺序为 G < B < E < A < C < F < D。比较看出，IP 的顺序不同于 BDE，这个区别主要在于 BDE 主要是物质的周围环境导致的，而 IP 主要是整个分子的结构影响的，比如离域和 p 电子的结合[18]。

与溶剂对 BDE 的影响不一样，溶剂对 IP 有很大的影响。我们都知道阳离子自由基对不同溶剂的极性很敏感，正如所预料的，在溶剂中 IP 的数值远远小于在气相中。在所研究的环境中 IP 的大小顺序为水相 < 甲醇 < 苯相 < 气相，这说明了溶剂尤其

www.ircw.ac.cn

表 3　7 种物质在气相和各溶剂中的电离势和质子解离焓

Table 3　Ionization potential (IP) and proton dissociation enthalpy (PDE) values of seven compounds in gas phase and solvents (kcal/mol)

Molecule	IP				PDE			
	Gas	Benzene	Water	Methanol	Gas	Benzene	Water	Methanol
A	161.10	139.08	100.47	105.67				
3OH					238.68	42.65	26.67	22.23
4′OH					233.34	36.94	20.36	15.95
5OH					239.39	43.12	26.67	22.25
B	157.71	136.23	98.07	103.24				
2′OH					236.55	39.82	23.09	18.69
3OH					242.04	45.46	29.02	24.59
4′OH					235.78	38.87	21.94	17.54
5OH					242.49	45.71	28.94	24.54
C	159.27	138.37	100.61	105.77				
3OH					241.38	43.90	26.60	22.21
4OH					230.10	33.59	17.57	13.12
5OH					240.72	43.50	26.65	22.24
D	165.32	142.84	103.22	108.46				
3OH					235.72	39.78	24.24	19.78
4OH					226.69	31.39	16.34	11.86
5OH					235.09	39.32	24.14	19.66
E	157.80	137.85	100.31	105.47				
4OH					236.59	38.08	20.51	16.13
5OH					242.99	44.76	27.61	23.21
F	163.33	141.27	102.09	107.32				
4OH					231.67	35.31	19.37	14.93
5OH					238.18	42.34	27.15	22.66
G	152.15	131.66	93.74	98.93				
4OH					241.67	43.71	26.54	22.13
5OH					247.65	49.44	31.52	27.13

是极性溶剂能促进电子离域。

与相关物质进行比较,看出在气相中白藜芦醇类似物的 IP 比苯酚(201.99 kcal/mol)的小 36 ~ 50 kcal/mol。这也就是说白藜芦醇类似物的供电子能力比苯酚强,同样的结论也可从其他溶剂中的数据得到。

由表 3 中所列数据可以看出,在气相和苯中化合物不同 OH 的 PDE 顺序为 4′-OH < 3-OH < 5-OH, 4′-OH < 2′-OH < 3-OH < 5-OH 和 4′-OH < 5-OH,在水和甲醇中为 4′-OH < 5-OH ≈ 3-OH, 4′-OH < 2′-OH < 5-OH ≈ 3-OH 和 4′-OH < 5-OH。这样的顺序类似于 BDE 的顺序,主要是因为 SET-PT 机制中的第二步是电子转移反应。

在溶剂中质子的高溶剂焓大大降低了 PDE 的大小。如表 3 中所列,PDE 的顺序为甲醇 < 水相 < 苯相 < 气相,甲醇和气相中的差值平均值为 218kcal/mol。从表 3 也可看出在气相中各物质最小的 PDE 顺序为 D < C < F < A < B < E < G,这个顺序不同于溶剂,在溶剂中是 D < C < F < A < E < B < G。另外,在气相中最小的 PDE(226.09 ~ 251.07 kcal/mol)比苯酚(195.16 kcal/mol)的要大,这充分说明了各物质质子解离的能力要稍弱于苯酚。

www.trcw.ac.cn

通过比较我们还可以发现,在所研究的介质中,BDE 的数值总是小于 IP 的,这意味着在所研究的介质中 HAT 机制看起来更有可能代表反应过程。

2.4 质子优先损失电子转移(SPLET)机制

根据 SPLET 机制,在气相和溶剂中,通过计算质子亲和势(PA)和电子转移焓(ETE)来研究酚羟基的去质子化和电子转移能力,PA 和 ETE 的数值列于表 4。7 种物质的 4′-OH 的 PA 在所研究的环境中总是最小的,各物质不同 OH 的 PA 顺序为 4′-OH < 5-OH < 3-OH,4′-OH < 2′-OH < 5-OH < 3-OH 和 4′-OH < 5-OH,这充分说明了 4-O^- 阴离子比其他阴离子更容易形成。通过表 4 可以看出最小的 PA 顺序为 D < F < E < C < B < A < G,这充分说明了 D 的 PA 比其他几种物质的 PA 要小,这是由于 B 环的 OH 影响。

表 4 7 种物质和苯酚在气相和各溶剂中的质子亲和势和电子转移焓

Table 4 Proton affinity (PA) and electron transfer enthalpy (ETE) values of tested compounds and Phenol in gas phase and solvents (kcal/mol)

Molecule	PA(kcal/mol)				ETE(kcal/mol)			
	Gas	Benzene	Water	Methanol	Gas	Benzene	Water	Methanol
A								
3OH	344.89	101.50	49.03	46.19	54.88	80.23	80.76	81.72
4′OH	335.89	96.40	46.39	43.43	58.55	79.62	71.80	78.18
5OH	344.62	101.60	48.83	46.00	55.86	80.60	78.31	81.92
C								
2′OH	335.94	95.88	45.88	42.91	58.33	80.17	75.28	79.02
3OH	346.97	102.58	49.18	46.37	52.78	79.11	77.91	81.46
4′OH	335.08	95.27	45.62	42.64	58.41	79.82	74.38	78.14
5OH	346.42	102.49	48.99	46.19	53.78	79.45	78.02	81.59
C								
3OH	342.61	101.53	48.71	45.87	58.04	80.74	78.50	82.11
4OH	333.87	94.44	45.32	42.31	55.50	77.51	72.86	76.57
5OH	342.56	101.47	48.94	46.08	57.44	80.40	78.32	81.93
D								
3OH	339.28	99.92	48.43	45.54	61.76	82.70	79.03	82.70
4OH	323.93	88.90	41.72	38.62	68.08	85.33	77.84	81.70
5OH	339.27	99.87	48.61	31.67	61.14	420.71	78.76	96.45
E								
4OH	333.74	96.17	46.36	43.39	60.65	79.76	74.46	78.21
5OH	341.62	101.73	49.17	46.34	59.17	80.89	78.75	82.33
F								
4OH	332.10	95.11	46.14	43.13	62.90	81.47	75.33	79.12
5OH	339.37	99.39	47.57	44.69	62.14	84.22	81.68	85.30
G								
4OH	336.58	97.78	47.02	44.09	57.24	77.58	73.26	76.96
5OH	346.37	105.30	51.87	49.08	53.43	75.79	73.39	76.97

类似于 PDE,由于质子高溶剂焓作用,PA 的数值从气相到溶剂大大减小,在气相中 PA 的平均值为 339.00 kcal/mol,而在苯、水和甲醇中分别是 98.81、43.92、47.57 kcal/mol,这也就是说溶剂更有利于去质子化过程。在气相中 7 种物质最小的 PA 数值为 323.93 ~ 336.58 kcal/mol,都低于苯酚的(345.51 kcal/mol),因此 7 种物质的苯氧羟基的去质子化比苯酚更容易。

通过表 4 的 ETE 可以看出在气相、苯、甲醇和水中其顺序为:气相 < 水相 < 甲醇 < 苯相,在溶剂中

www.trcw.ac.cn

ETE 的数值要大于在气相中,在苯中平均增长了 40 kcal/mol,而在甲醇和水中增长了 16 ~ 29 和 12 ~ 26 kcal/mol。比较中性物质的 IP 发现,相应的 ETE 要大大减小,也就是说从阴离子形式的单电子转移要比中性条件下的更有利,这也与以前的研究是一致的[19,20]。

正如上面论述,IP 和 PA 是 SET-PT 和 SPLET 机制中第一步反应的焓,因此从热力学上 BDE、IP 和 PA 更决定了反应路径,我们的结果表明在气相中物质的 IP 和 PA 比 O-H 的 BDE 的高很多,因此从热力学的观点来看,HAT 在气相中最有可能代表反应过程。在水和甲醇中 PA 的数值比 BDE 和 IP 的要小的多,因此在极性溶剂中 SPLET 机制更有可能表示其反应路径。酚类抗氧化剂包括类黄酮的实验和理论研究也证实了在极性溶剂 SPLET 机制的重要作用[20]。总之,在三种机制中气相中 HAT 是更有可能的路径,极性溶剂中 SPLET 是可能的反应路径,然而,必须指出 HAT、SET-PT 或 SPLET 机制不是唯一的微环境特征[21]。

3 结论

在本文中,运用 DFT 理论从热力学方面研究了白藜芦醇及其类似物清除自由基的活性。在气相和溶剂中,通过 BDE、IP、PDE、PA、ETE 和其他分子参数讨论了 HAT、SET-PT 和 SPLET 三种抗氧化机制。一般来说,7 种物质的供氢能力是 C > D > B > G > E > A > F。正如所预测的,在溶剂中 IP、PDE 和 PA 的值远小于在气相中的,在所有环境中 D 比其他三种物质总是有小的 PA,并且 4-O 阴离子比其他更容易形成。

结果显示热力学上在气相中 HAT 机制是主要机制,其次是 SET-PT 和 SPLET 机制,因为 IP 的数值是 BDE 的两倍多,且 PA 的数值也比 BDE 的高。在极性溶剂中如甲醇和水,SPLET 机制是主要的反应路径,在 SET-PT 和 SPLET 机制中溶剂对反应焓变有很大影响,主要是这些机制包含电子转移;相反,与 HAT 机制相关的 O-H 的 BDE 在各个环境中都很接近。

参考文献

1 Takashima M, Horie M, Shichiri Y, *et al*. Assessment of antioxidant capacity for scavenging free radicals in vitro: a rational basis and practical application. *Free Radical Biol Med*, 2012, 52: 1242-1252.

2 Ali B, Habiba AG, Omar H. Homolytic and heterolytic O-H bond cleavage in trans-resveratrol and some phenantrene analogs: A theoretical study. *Comput Theoretic Chem*, 2014, 1037: 1-9.

3 Ding DJ, Cao XY, Dai F. Synthesis and antioxidant activity of hydroxylated phenanthrenes as cis-restricted resveratrol analogues. *Food Chem*, 2012, 135: 1011-1019.

4 Pei L (裴玲), Bian H (卞贺). Density functional theory study on the antioxidative activity of resveratrol and its derivatives. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2016, 28: 1008-1011.

5 Pei L (裴玲), Zhang XN (张雪娜). Density functional theory study on the free radical scavenging of resveratrol. *J Molecul Sci* (分子科学学报), 2016, 32: 346-352.

6 Su D (苏丹), Zhang BL (张邦乐), Huan ML (宦梦蕾), *et al*. Comparison of resveratrol and poludatin on anti-oxidative activities. *China Pharm* (中国药师), 2013, 13: 471-472.

7 Yu MY (余沐洋), Zhang M (张萌), Gao LF (高凌峰), *et al*. An electrochemical study of the difference in antioxidant activity between resveratrol and pterostilbene. *Food Sci* (食品科学), 2012, 33(5): 78-81.

8 Wang YC (王元成), Wu C (伍春), Chen H (陈虎), *et al*. Antioxidant activities of resveratrol, oxyresveratrol, esveratrol, mulberroside A from *Cortex mori*. *Food Sci* (食品科学), 2011, 32: 135-138.

9 Xue YS, Zheng YG, An L, *et al*. Density functional theory study of the structure-antioxidant activity of polyphenolic deoxybenzoins. *Food Chem*, 2014, 151: 198-206.

10 Wang GR, Xue SH, An L, *et al*. Theoretical study on the structural and antioxidant properties of some recently synthesised 2, 4, 5-trimethoxy chalcones. *Food Chem*, 2015, 171: 89-97.

11 Lu LL, Qiang M, Li FL, *et al*. Theoretical investigation on the antioxidative activity of anthocyanidins: A DFT/B3LYP study. *Dyes Pigments*, 2014, 103: 175-482.

12 Nenadis N, Tsimidou MZ. Contribution of DFT computed molecular descriptors in the study of radical scavenging activity trend of natural hydroxybenzaldehydes and corresponding acids. *Food Res Int*, 2012, 48: 538-543.

13 Bartmess JE. Thermodynamics of the electron and the proton. *J Physical Chem*, 1994, 98: 6420-6424

14 Rimarcik J, Lukes V, Klein E, *et al*. Study of the solvent effect on the enthalpies of homolytic and heterolytic N-H bond cleavage in pphenylenediamine and tetracyano-p-phenylenediamine. *J Molecul Struct: Theochem*, 2010, 925: 25-30.

(下转第 1306 页)

www.cjnmcnpc.com