

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-7-13>



УДК 615.32

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

Исследование реакционной способности производных
коричной кислоты – предшественников лигнина

О.Х. Каримов^{1,@}, Г.Ю. Колчина², Г.А. Тептерева¹, И.А. Четвертнева³,
Э.Х. Каримов¹, А.Р. Бадретдинов¹

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, 450062 Россия

²Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, Стерлитамак, 453103 Россия

³ООО «Сервисный Центр СБМ» Волго-Уральского региона, Москва, 119330 Россия

@Автор для переписки, e-mail: karimov.oleg@gmail.com

Цели. Производные коричной кислоты относятся к большому классу фенольных соединений, которые широко распространены в растительности и обладают высоким потенциалом для применения в медицине и промышленности. Они обладают различными практически полезными свойствами, например, антиоксидантными, противовоспалительными, антиагрегантными и антимеланогенными свойствами. Отдельный интерес представляют оксикоричные кислоты как фенолпропаноиды, являющиеся исходными соединениями лигнина. Целью данной работы является исследование электронной структуры и анализ реакционной способности простейших представителей фенолпропаноидов, образующихся в процессе биосинтеза: кумаровой (*n*-оксикоричной), кофейной (3,4-дигидроксикоричной), феруловой (3-метокси-4-гидроксикоричной), синаповой (3,5-диметокси-4-гидроксикоричной) и 3,4-диметоксикоричной кислот. Эти кислоты являются биогенетическими предшественниками большинства других фенольных соединений (кумаринов, меланинов, лигнина и флавоноидов) и встречаются практически во всех высших растениях.

Методы. В рамках ограниченного метода Хартри Фока и метода гибридного функционала плотности оптимизированы исследуемые молекулы. Все расчеты проводились с использованием программы Firefly.

Результаты. Проведен сравнительный квантово-химический расчет геометрических параметров молекул оксикоричных кислот двумя методами, приведены значения зарядов на атомах по Малликену. При введении гидроксильных и метоксильных заместителей в *m*- и *p*-положения относительно карбоксильного фрагмента происходит смещение электронной плотности в сторону бензольного кольца и, как следствие, понижение симметрии молекулы. Также в исследуемых структурах имеется π, π -сопряжение карбоксильного фрагмента молекулы $-\text{C}=\text{C}-\text{COOH}$ с ароматическим кольцом, что существенно сказывается на геометрической конфигурации молекул. Максимальный положительный заряд сосредоточен на атоме C_α , а максимальный отрицательный – на атомах кислорода, относящихся к метоксильным заместителям и гидроксильной группе, что подтверждает роль кислородных атомов в химических превращениях кислот.

Выводы. В работе двумя различными методами были рассчитаны геометрические, электронные и энергетические параметры, а также индексы электрофильности

исследуемых оксикоричных кислот в газовой фазе. Полученные величины согласуются в пределах погрешностей с экспериментальными данными, а также описываемыми в ранних работах при расчетах другими методами.

Ключевые слова: оксикоричные кислоты, кумаровая кислота, кофейная кислота, синаповая кислота, феруловая кислота, диметоксикоричная кислота.

Для цитирования: Каримов О.Х., Колчина Г.Ю., Тептерева Г.А., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х., Бадретдинов А.Р. Исследование реакционной способности производных коричной кислоты – предшественников лигнина. *Тонкие химические технологии*. 2020;15(4):7-13. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-7-13>

RESEARCH ARTICLE

The reactivity of cinnamic acid derivatives as lignin precursors

Oleg K. Karimov^{1,@}, Galina Y. Kolchina², Galina A. Teptereva¹,
Irina A. Chetvertneva³, Eduard K. Karimov¹, Almaz R. Badretdinov¹

¹Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, 450062 Russia

²Bashkir State University, Sterlitamak Branch, Sterlitamak, 453103 Russia

³SBM Service Center of the Volga-Ural region, Moscow, 119330 Russia

@Corresponding author, e-mail: karimov.oleg@gmail.com

Objectives. Cinnamic acid derivatives belong to a large class of phenolic compounds, which are widely distributed in plants and have high potential for use in the medical and industrial fields. They have various useful practical properties, e.g., antioxidant, anti-inflammatory, antiplatelet, and anti-melanogenic properties. Hydroxycinnamic acids are of particular interest as phenylpropanoids, which are the starting compounds of lignin. The aim of this work was to study the electronic structure and analyze the reactivity of the simplest representatives of phenylpropanoids formed during the biosynthesis of the coumaric (*p*-hydroxycinnamic), caffeic (3,4-dihydroxycinnamic), ferulic (3-methoxy-4-hydroxycinnamic), sinapic (3,5-dimethoxy-4-hydroxycinnamic), and 3,4-dimethoxycinnamic acids. These acids are the biogenetic precursors of most other phenolic compounds (coumarins, melanins, lignins, and flavonoids) and are found in almost all higher plants.

Methods. Calculations with full optimization of the geometric parameters were performed using the original Hartree–Fock theory and hybrid density functional method. All calculations were performed using the Firefly program.

Results. A comparative quantum chemical calculation of the geometric parameters of hydroxycinnamic acid molecules was conducted via two methods, and the values of the charges on atoms according to Mulliken were determined. It was found that with the addition of hydroxyl and methoxy substituents at the meta and para positions relative to the carboxyl fragment, the electron density shifts toward the benzene ring, and the symmetry of the molecule decreases. Additionally, in these structures, there is π, π -conjugation of the carboxyl fragment of the $-\text{CH}=\text{CHCOOH}$ molecule with the aromatic ring, which significantly affects the geometric configuration of the molecule. The maximum positive charge is concentrated on the C_9 atom, while the maximum negative charge is on the oxygen atoms belonging to the methoxy substituents and the hydroxyl group, which confirms the role of oxygen atoms in the chemical transformations of acids.

Conclusions. Two different methods were used to calculate the geometric, electronic, and energy parameters and electrophilicity indices of the studied hydroxycinnamic acids in the gas phase. The obtained values were consistent (within the limits of error) with the experimental data as well as the results described in earlier works' calculations by other methods.

Keywords: oxy-cinnamic acids, coumaric acid, caffeic acid, sinapic acid, ferulic acid, dimethoxycinnamic acid.

For citation: Karimov O.K., Kolchina G.Y., Teptereva G.A., Chetvertneva I.A., Karimov E.K., Badretdinov A.R. The reactivity of cinnamic acid derivatives as lignin precursors. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(4):7-13 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-7-13>

Производные коричной кислоты (оксикоричные кислоты) относятся к большому классу фенольных соединений, которые широко распространены в растительности и обладают высоким потенциалом для применения в медицине и промышленности. Они могут вовлекаться в процессы биосинтеза лигнина и флавоноидов, вступать во взаимодействие с сахарами, полисахаридами клеточных стенок, ациклическими и алициклическими кислотами, терпенами, аминами, алкалоидами и некоторыми другими веществами.

Известны разнообразные биологические свойства оксикоричных кислот. Например, кумаровая кислота обладает антиоксидантными, противовоспалительными, антиагрегантными и антимеланогенными свойствами [1]. Другая кислота – кофейная кислота – представляет собой полярное соединение с сильной хелатирующей способностью по отношению к металлам, также обладающее антиоксидантной активностью [2, 3].

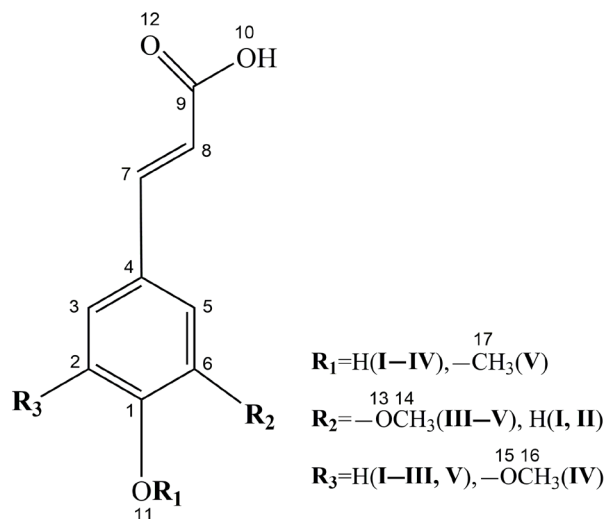
Отдельный интерес представляют оксикоричные кислоты как фенилпропаноиды, являющиеся исходными соединениями лигнина. В процессе биосинтеза они подвергаются восстановлению до оксикоричных спиртов [4], которые служат непосредственными предшественниками лигнина.

Изучению строения и свойств предшественников лигнина посвящено немало работ. Например, в работе [5] методами квантовой химии изучались антиоксидантные свойства кумаровой и синаповой кислот. Расчетами в рамках теории функционала плотности B3LYP в базисе 6-311+G(2d,2p) для соединений в вакууме и водной среде было показано, что за антиоксидантные свойства отвечает ОН-группа. В другой работе [6] структура кумаровой и кофейной кислоты сравнительно исследовалась физико-химическими методами анализа и квантово-химическими расчетами. Полученные результаты, рассчитанные также в рамках теории функционала плотности B3LYP в базисе 6-311G, хорошо согласовывались с экспериментально полученными значениями.

Ограниченным методом Хартри-Фока в наборе 6-311G(d) исследовались производные коричной кислоты: *o*-кумаровая, *m*-кумаровая, кофейная, феруловая и хлорогеновая кислота (кофеил-3-хинная кислота) [7]. Производные оксикоричной кислоты, в которых карбоксильная группа отделена от ароматического кольца виниленовым мостиком, характеризуются более высокой антиоксидантной активностью, чем соответствующие производные бензойной кислоты.

Целью данной работы является исследование электронной структуры и анализ реакционной способности простейших представителей фенилпропаноидов, образующихся в процессе биосинтеза: кумаровой

(*n*-оксикоричной) (I), кофейной (3,4-дигидроксикоричной) (II), феруловой (3-метокси-4-гидроксикоричной) (III), синаповой (3,5-диметокси-4-гидроксикоричной) (IV) и 3,4-диметоксикоричной кислот (V) (см. рисунок). Эти кислоты являются биогенетическими предшественниками большинства других фенольных соединений (кумаринов, меланинов, лигнина и флавоноидов) и встречаются практически во всех высших растениях.



Структурные формулы оксикоричных кислот.
Structural formulas of hydroxycinnamic acids.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Расчеты с полной оптимизацией геометрических параметров выполнялись с использованием оригинальной теории Хартри-Фока RHF и гибридного метода функционала плотности B3LYP в базисе 6-311(d,p) с применением программы Firefly¹, представляющей собой версию программы GAMESS (USA) [8] с новыми алгоритмами вычислений [9, 10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет геометрических параметров (табл. 1) показывает, что при введении гидроксильных и метоксильных заместителей в *мета*- и *пара*-положения относительно карбоксильного фрагмента происходит смещение электронной плотности в сторону бензольного кольца и, как следствие, понижению симметрии молекулы. Также в исследуемых структурах имеется π, π -сопряжение карбоксильного фрагмента молекулы $-\text{CH}=\text{CHCOOH}$ с ароматическим кольцом, что существенно сказывается на геометрической конфигурации молекул.

Учитывая теорию валентных связей, углы $\angle \text{CCO}$ между связями должны составлять примерно 111° . Раскрытие $\angle \text{CCO}$ (117.74° – 124.96°)

¹ Granovsky A.A. Firefly version 7.1.G. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (дата обращения 02.03.2020) [Granovsky A.A. Firefly version 7.1.G. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (Accessed March 2, 2020).]

связано с введением метоксильных групп, и, как следствие, возникновения сильного напряжения и повышенной реакционной способности (табл. 1). Искажение валентного угла $\angle C_7C_8C_9$ и его увеличение связано с влиянием карбоксильной группы.

В табл. 2 приведены значения зарядов на атомах по Малликену, рассчитанные различными методами. Полученные значения показывают, что на атомах C_1 и C_9 концентрируются положительные значения у всех исследуемых соединений. Положительные заряды данных атомов в интервале от 0.227 (C_1) до 0.585 (C_9)

частично скомпенсированы сферой отрицательных зарядов на атомах кислорода гидроксильных и карбоксильных групп от -0.394 до -0.461 .

Распределение точечных зарядов на атомах таково, что максимальный положительный заряд сосредоточен на атоме C_9 , а максимальный отрицательный – на атомах кислорода, относящихся к метоксильным заместителям ($O_{11} - V, O_{13}, O_{15}$) и гидроксильной группе ($O_{11} - I-IV$), что подтверждает роль кислородных атомов в химических превращениях кислот. Наибольшее сосредоточение электронной плотности

Таблица 1. Значения валентных и диэдральных углов молекул кислот, рассчитанные методами RHF/6-311(d,p) и B3LYP/6-311(d,p)
Table 1. The values of the valence and dihedral angles of the acid molecules as calculated by the RHF/6-311(d,p) and B3LYP/6-311(d,p) methods

Углы Angles	I		II		III		IV		V	
	RHF	B3LYP	RHF	B3LYP	RHF	B3LYP	RHF	B3LYP	RHF	B3LYP
$\angle O_{11}C_1C_2$	117.744	117.580	120.141	120.438	119.909	120.521	120.205	120.871	124.959	124.853
$\angle C_5C_4C_7$	123.346	123.277	122.761	122.761	122.915	122.500	122.559	122.528	122.998	123.012
$\angle C_7C_8C_9$	124.675	125.259	124.802	125.473	124.678	125.483	124.786	125.503	124.520	125.181
$\angle C_8C_9O_{10}$	117.582	117.471	117.639	117.542	117.577	117.539	117.649	117.571	117.491	117.410
$\angle O_{10}C_9C_8C_7$	-23.340	-21.822	-23.017	-20.897	-23.666	-20.348	-22.959	-20.480	-24.246	-22.315

Таблица 2. Значения зарядов на атомах по Малликену в молекулах кислот, рассчитанные методами RHF/6-311(d,p) и B3LYP/6-311(d,p)
Table 2. The values of the charges on atoms according to Mulliken in the acid molecules as calculated by the RHF/6-311(d,p) and B3LYP/6-311(d,p) methods

Углы Angles	I		II		III		IV		V	
	RHF	B3LYP	RHF	B3LYP	RHF	B3LYP	RHF	B3LYP	RHF	B3LYP
C_1	0.257	0.165	0.256	0.174	0.264	0.166	0.227	0.160	0.258	0.182
C_{ra}	0.133	–	0.141	–	0.143	–	0.110	–	0.133	–
C_2	-0.105	-0.086	-0.092	-0.085	-0.093	-0.087	0.226	0.137	-0.121	-0.013
C_3	-0.060	-0.061	-0.075	-0.061	-0.065	-0.054	-0.090	-0.049	-0.075	-0.065
C_4	-0.096	-0.088	-0.088	-0.096	-0.079	-0.099	-0.068	-0.090	-0.070	-0.076
C_5	-0.062	-0.047	-0.103	-0.052	-0.068	-0.071	-0.122	-0.068	-0.072	-0.032
C_6	-0.131	-0.120	0.219	0.121	0.174	0.151	0.284	0.176	0.216	0.124
C_7	-0.016	-0.047	-0.013	-0.046	-0.016	-0.042	-0.016	-0.043	-0.021	-0.050
C_8	-0.262	-0.213	-0.265	-0.218	-0.263	-0.222	-0.267	-0.220	-0.259	-0.211
C_9	0.583	0.377	0.584	0.378	0.583	0.378	0.585	0.379	0.582	0.377
m	0.314	–	0.321	–	0.318	–	0.308	–	0.300	–
O_{10}	-0.395	-0.306	-0.394	-0.306	-0.394	-0.306	-0.394	-0.306	-0.395	-0.307
O_{11}	-0.443	-0.349	-0.450	-0.347	-0.450	-0.345	-0.458	-0.355	-0.461	-0.344
O_{12}	-0.426	-0.316	-0.425	-0.318	-0.426	-0.319	-0.426	-0.319	-0.425	-0.316
O_{13}	–	–	-0.495	-0.406	-0.520	-0.405	-0.523	-0.411	-0.485	-0.363
O_{15}	–	–	–	–	–	–	-0.489	-0.367	–	–

отмечается на атоме C_2 (V) = -0.121 в виду ближнего расположения метоксильных групп в *o*- и *m*-положениях относительно него, что соответствует центру электрофильной атаки в ароматическом кольце.

При рассмотрении атома C_{11} , связанного с фенольным гидроксилем, значения локальной электрофильности m показывают, что данные значения убывают при переходе к метокси-замещенным кислотам. Соединения IV и V менее электрофильны, чем фенол, в виду влияния метоксильных заместителей, находящихся в *o*-положениях к фенольному гидроксилу. Согласно работе [11] метод гибридного функционала плотности B3LYP занижает значение потенциалов ионизации, а метод Хартри-Фока приводит значения, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными.

С помощью полученных расчетных данных были вычислены значения индекса электрофильности, приведенные в табл. 3. Исходя из рассчитанных данных, ω для фенола составляет 0.244 эВ [12]. Все исследуемые соединения являются более электрофильными, чем фенол. Это явление обусловлено электроноакцепторным влиянием групп -CH=CHCOOH и -OCH₃-групп, находящихся в *m*-положении к фенольному гидроксилу.

Потенциал ионизации (IP) определяет восстановительную активность соединения – его способность легко отдавать электрон. Минимальное значение IP из рассматриваемых кислот имеет синаповая кислота, что подтверждает ее высокие антиоксидантные свойства [13]. Ряд антиоксидантной активности в таком случае следующий: синаповая кислота > феруловая кислота > кофейная кислота ~ 3,4-диметоксикоричная кислота > кумаровая кислота. Приведенные в таблице значения хорошо согласуются с расчетами в других работах, например, потенциал ионизации кумаровой кислоты в работе [6] равен -6.4 эВ, а синаповой кислоты -6.1 эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами квантовой химии проведена оптимизация молекул производных коричной кислоты и рассчитаны геометрические, электронные и энергетические характеристики исследуемых молекул.

По результатам данных значений выстроены ряды реакционной способности атомов углерода и кислорода исследуемых молекул в электрофильно-нуклеофильных реакциях. Для кумаровой кислоты положительный заряд имеют два атома углерода

Таблица 3. Значения основных энергетических характеристик кислот, рассчитанные методами RHF/6-311(d,p) и B3LYP/6-311(d,p)*

Table 3. The values of the acids' main energy characteristics as calculated by the methods RHF/6-311(d,p) and B3LYP/6-311(d,p) methods*

Метод расчета Calculation method	I		II		III		IV		V	
	RHF	B3LYP	RHF	B3LYP	RHF	B3LYP	RHF	B3LYP	RHF	B3LYP
- IP, эВ - IP, eV	8.559	6.424	8.445	6.252	8.498	6.148	8.341	6.106	8.416	6.254
- E_A , эВ - E_A , eV	-1.859	2.051	-1.752	2.081	-1.807	2.0122	-1.803	2.005	-1.898	1.979
η , эВ η , eV	10.418	4.373	10.197	4.171	10.305	4.136	10.144	4.101	10.314	4.275
S , эВ S , eV	0.096	0.229	0.098	0.240	0.097	0.242	0.099	0.244	0.097	0.234
E_{min}^* , $\times 10^{-3}$, эВ E_{min}^* , $\times 10^{-3}$, eV	-15.515	-15.608	-17.553	-17.655	-18.615	-18.725	-21.715	-21.842	-19.677	-19.794
- μ , эВ - μ , eV	3.350	4.238	3.347	4.167	3.346	4.080	3.269	4.056	3.259	4.117
ω , эВ ω , eV	0.539	2.053	0.549	2.081	0.543	2.013	0.527	2.005	0.515	1.982
$\Delta\omega$, эВ $\Delta\omega$, eV	0.295	1.809	0.305	1.837	0.299	1.769	0.283	1.761	0.271	1.738

Примечание: IP – потенциал ионизации; E_A – энергия сродства к электрону; η – индекс абсолютной химической жесткости; S – индекс абсолютной химической мягкости; E_{min}^ – минимальная энергия соединения; μ – электронный химический потенциал; ω – глобальный индекс электрофильности; $\Delta\omega = \omega - \omega_{\text{PhOH}}$.

Note: IP – ionization potential; E_A – energy of electron affinity; η – index of absolute chemical hardness; S – index of absolute chemical softness; E_{min}^ – minimum energy of matter; μ – electronic chemical potential; ω – global electrophilicity index; $\Delta\omega = \omega - \omega_{\text{PhOH}}$.

с реакционной способностью $C_9 > C_1$, в ряду атомов с отрицательными зарядами реакционная способность следующая $C_8 > C_6 > C_4 > C_2 > C_3 > C_7 = C_5$ и $O_{11} > O_{12} > O_{10}$. Для кофейной кислоты положительный заряд имеют три атома углерода с реакционной способностью $C_9 > C_1 > C_6$; реакционная способность в ряду атомов с отрицательными зарядами следующая: $C_8 > C_{14} > C_4 > C_2 > C_5 > C_3 > C_7$ и $O_{13} > O_{11} > O_{12} > O_{10}$. Для синаповой кислоты положительный заряд имеют атомы с реакционной способностью $C_9 > C_6 > C_1 > C_2$, а отрицательный: $C_8 > C_{14} > C_{16} > C_4 > C_5 > C_3 > C_7$ и $O_{13} > O_{15} > O_{11} > O_{12} > O_{10}$. Для 3,4-диметоксикоричной кислоты выстроены следующие ряды реакционной способности: положительный заряд имеют атомы $C_9 > C_1 > C_2$, а атомы с реакционной способностью $C_8 > C_{17} > C_{14} > C_4 > C_3 > C_7 > C_5 > C_2$ и $O_{13} > O_{11} > O_{12} > O_{10}$ имеют отрицательный заряд.

Наибольший положительный заряд у всех исследуемых соединений сосредоточен на атоме углерода карбонильной группы, а наибольший отрицательный – на атомах кислорода, относящихся к метоксильным заместителям и гидроксильной группе.

Показано, что большие деформации валентных углов $\angle O_{11}C_1C_2$ и $\angle C_7C_8C_9$ приводят к возникновению сильного напряжения, что ведет к повышению реакционной способности молекул оксикоричных кислот.

На основании расчета физико-химических параметров составлен ряд антиоксидантной активности рассмотренных соединений: синаповая кислота > феруловая кислота > кофейная кислота ~ 3,4-диметоксикоричная кислота > кумаровая кислота.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интереса.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guan X.-Q., Mao J.-L., Tang Y.-X., Wang J.-H., Sun R. Research progress on pharmacological effects of *p*-coumaric acid. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*. 2018;49(17):4162-4170. <http://dx.doi.org/10.7501/j.issn.0253-2670.2018.17.030>
2. Santos-Sánchez N.M., Salas-Coronado R., Villanueva-Cañongo C., Hernández-Carlos B. Antioxidant Compounds and Their Antioxidant Mechanism. *Antioxidants. IntechOpen*. 2019. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.85270>
3. Birkova A., Hubková B., Bolerázka B., Mareková M., Čižmarová B. Caffeic acid: a brief overview of its presence, metabolism, and bioactivity. *Bioactive Compounds in Health and Disease*. 2020;3(4):74-81. <http://dx.doi.org/10.31989/bchd.v3i4.692>
4. Каримов О.Х., Колчина Г.Ю., Мовсумзаде Э.М. Исследование реакционной способности производных оксикоричного спирта – модельных соединений лигнина. *Бутлеровские сообщения*. 2020;61(1):33-39.
5. Urbaniak A., Molski M., Szeląg M. Quantum-chemical calculations of the antioxidant properties of trans-*p*-coumaric acid and trans-sinapinic acid. *Computational methods in science and technology*. 2012;18(2):117-128. <http://dx.doi.org/10.12921/cmst.2012.18.02.117-128>
6. Kumar N., Pruthi V., Goel N. Structural, thermal and quantum chemical studies of *p*-coumaric and caffeic acids. *J. of Molecular Structure*. 2015;1085:242-248. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.12.064>
7. Машенцева А.А., Сейтеметов Т.С. Экспериментальное и теоретическое исследование взаимосвязи «структура-активность» производных коричной кислоты. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2010;2(3):183-192.
8. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *Comput. Chem. Eng.* 1993;14:1347-1363.
9. Yang W., Mortier W. The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines. *J. Amer. Chem. Soc.* 1986;108:5708-5711.

REFERENCES

1. Guan X.-Q., Mao J.-L., Tang Y.-X., Wang J.-H., Sun R. Research progress on pharmacological effects of *p*-coumaric acid. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*. 2018;49(17):4162-4170. <http://dx.doi.org/10.7501/j.issn.0253-2670.2018.17.030>
2. Santos-Sánchez N.M., Salas-Coronado R., Villanueva-Cañongo C., Hernández-Carlos B. Antioxidant Compounds and Their Antioxidant Mechanism. *Antioxidants. IntechOpen*. 2019. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.85270>
3. Birkova A., Hubková B., Bolerázka B., Mareková M., Čižmarová B. Caffeic acid: a brief overview of its presence, metabolism, and bioactivity. *Bioactive Compounds in Health and Disease*. 2020;3(4):74-81. <http://dx.doi.org/10.31989/bchd.v3i4.692>
4. Karimov O.K., Kolchina G.Y., Movsumzade E.M. The study of the reactivity of derivatives of hydroxycinnamic alcohol as model compounds of lignin. *Butlerov Communications*. 2020;61(1):33-39 (in Russ.).
5. Urbaniak A., Molski M., Szeląg M. Quantum-chemical calculations of the antioxidant properties of trans-*p*-coumaric acid and trans-sinapinic acid. *Computational methods in science and technology*. 2012;18(2):117-128. <http://dx.doi.org/10.12921/cmst.2012.18.02.117-128>
6. Kumar N., Pruthi V., Goel N. Structural, thermal and quantum chemical studies of *p*-coumaric and caffeic acids. *J. of Molecular Structure*. 2015;1085:242-248. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.12.064>
7. Mashenceva A.A., Seitembetov T.S. The Study of the “Structure-Activity” Relationship For a Cinnamic Acid Derivative. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2010;2(3):183-192 (in Russ.).
8. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *Comput. Chem. Eng.* 1993;14:1347-1363.
9. Yang W., Mortier W. The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines. *J. Amer. Chem. Soc.* 1986;108:5708-5711.

10. Cioslowski J., Martinov M., Mixon S.T. Atomic Fukui indexes from the topological theory of atoms in molecules applied to Hartree-Fock and correlated electron densities. *J. Phys. Chem.* 1993;97:10948-10951.

11. Wei K., Luo S.-W., Fu Y., Lu L., Guo Q.-X. A theoretical study on bond dissociation energies and oxidation potentials of monolignols. *J. Mol. Struct.-Theochem.* 2004;712:197-205.

12. Функ А.А., Коренек В.В. Индексы электрофильности монолигнолов – модельных соединений лигнина. *Химия растительного сырья.* 2008;3:39-44

13. Chen C. Sinapic Acid and Its Derivatives as Medicine in Oxidative Stress-Induced Diseases and Aging. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity.* 2016;article 3571614. <https://doi.org/10.1155/2016/3571614>

10. Cioslowski J., Martinov M., Mixon S.T. Atomic Fukui indexes from the topological theory of atoms in molecules applied to Hartree-Fock and correlated electron densities. *J. Phys. Chem.* 1993;97:10948-10951.

11. Wei K., Luo S.-W., Fu Y., Lu L., Guo Q.-X. A theoretical study on bond dissociation energies and oxidation potentials of monolignols. *J. Mol. Struct.-Theochem.* 2004;712:197-205.

12. Funk A.A., Korenek V.V. Electrophilic indices of monolignols – model compounds of lignin. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya.* 2008;3:39-44 (in Russ.).

13. Chen C. Sinapic Acid and Its Derivatives as Medicine in Oxidative Stress-Induced Diseases and Aging. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity.* 2016; article 3571614. <https://doi.org/10.1155/2016/3571614>

Об авторах:

Каримов Олег Хасанович, кандидат технических наук, доцент кафедры общей химической технологии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450062, Россия, Уфа, ул. Космонавтов, 1). E-mail: karimov.oleg@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-0383-4268>

Колчина Галина Юрьевна, кандидат химических наук, доцент кафедры химии и химической технологии, Стерлитамакский филиал ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» (453103, Россия, Стерлитамак, Пр. Ленина, 49). E-mail: kolchina.gyu@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0003-2808-4827>

Тептерева Галина Алексеевна, доктор технических наук, доцент кафедры общей, аналитической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450062, Россия, Уфа, ул. Космонавтов, 1). E-mail: teptereva.tga@yandex.ru. <http://orcid.org/0000-0003-2328-6761>

Четвертнева Ирина Амировна, кандидат технических наук, руководитель, ООО «Сервисный Центр СБМ» Волго-Уральского региона (119330, Россия, Москва, ул. Вавилова, 5). E-mail: chetvertneva@ufa.scsbm.ru. <http://orcid.org/0000-0002-6798-0205>

Каримов Эдуард Хасанович, кандидат технических наук, доцент кафедры общей химической технологии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450062, Россия, Уфа, ул. Космонавтов, 1). E-mail: karimov.edyard@gmail.com. <http://orcid.org/0000-0002-4224-4586>

Бадретдинов Алмаз Рафисович, магистрант, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450062, Россия, Уфа, ул. Космонавтов, 1). E-mail:almaz.badretdinov@list.ru. <https://orcid.org/0000-0001-6529-882X>

About the authors:

Oleg K. Karimov, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor, Department of General Chemical Technology, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450062, Russia). E-mail: karimov.oleg@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-0383-4268>

Galina Y. Kolchina, Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor, Department of Chemistry and Chemical Technology, Bashkir State University, Branch of the University in Sterlitamak (49, Lenina pr., Sterlitamak, 453103, Russia). E-mail: kolchina.gyu@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0003-2808-4827>

Galina A. Teptereva, Dr. of Sci. (Engineering), Associate Professor, Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450062, Russia). E-mail: teptereva.tga@yandex.ru. <http://orcid.org/0000-0003-2328-6761>

Irina A. Chetvertneva, Cand. of Sci. (Engineering), Head of the SBM Service Center LLC of the Volga-Ural region (5, Vavilova ul., Moscow, 119330, Russia). E-mail: chetvertneva@ufa.scsbm.ru. <http://orcid.org/0000-0002-6798-0205>

Eduard K. Karimov, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor, Department of General Chemical Technology, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450062, Russia). E-mail: karimov.edyard@gmail.com. <http://orcid.org/0000-0002-4224-4586>

Almaz R. Badretdinov, Postgraduate Student, Department of General Chemical Technology, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450062, Russia). E-mail:almaz.badretdinov@list.ru. <https://orcid.org/0000-0001-6529-882X>

Поступила: 26.05.2020; получена после доработки: 20.07.2020; принята к опубликованию: 28.07.2020.
The article was submitted: May 26, 2020; approved after reviewing: July 20, 2020; accepted for publication: July 28, 2020.