

характерные размеры рассеивающих областей исследуемых систем  $L=2\cdot\pi/s$ . Диаметр пор в образце  $C_3$  составил 20,2 нм, а в образце  $C_4$  — 12,7 нм, то есть полученные ПУМ можно охарактеризовать как мезопористые.

### Выводы

Таким образом, можно констатировать, что турбостратная структура ПУМ, полученных из опавшей листвы, характеризуется кристаллитами, параметры которых существенно зависят от условий пиролиза. Повышение температуры пиролиза и использование активирующего агента приводит к увеличению фрактальной размерности ПУМ и уменьшению диаметра пор.

### Литература

1. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. — Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 1995 — 513с.
2. Дмитрук А.Ф., Лесишина Ю.О., Шендрик Т.Г., Галушко Л.Я., Горбань О.А., Чотий К.Ю. Возможности комплексного использования палой листвы // Химия раст. Сырья, 2005. — № 4. — С. 71–78.
3. Химический анализ лекарственных растений / Под ред. Гринкевича Н.И. — М.: Высш. шк., 1983. — 176 с.
4. Починок Х.Н. Методы биохимического исследования растений. — Киев: Наук.думка, 1976. — 334 с.
5. Zhenhui Kang et al . — 2005 Nanotechnology 16 1192–1195.
6. Окисление и самовозгорание твердого топлива / Под ред. В.А. Сапунова. — К.: Наукова думка, 1994.— 264 с.
7. Schedrin B.V., Feigin L.A. Crystallography, 1966. — V. 11. — 159 p.
8. Svergun D.I., Semenyak A.V., Feigen L.A. Acta Cryst., A44, 244 (1988).
9. Marin J.E., Hurd A.J. J.Appl.Cryst., 20, 61 (1987).
10. Porod G., Kolloid Z., 51, 109 (1952).
11. Беленьков Е.А. Особенности анализа профиля рентгеновских дифракционных линий углеродных материалов. // Известия Челябинского научного центра, 2000. — Вып.4. — С. 70–75.
12. Кинле Х. Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер. — Л.: Химия, 1984. — 215 с.
13. Hopkins A., Howard G.J., J.Polym. Sci. A9 (1971) 841.

© Медведева Е.Л., Лесишина Ю.О., Каменев В.И., Кулик Ю.О., Дмитрук А.Ф., 2009  
Поступила в редакцию 14.10.2008 г.

УДК 547.57

**Илькевич Н.С.<sup>1</sup>, Рыбаченко В.И.<sup>1</sup>, Шредер Г.<sup>2</sup>, Дмитрук А.Ф.<sup>1</sup>, Чотий К.Ю.<sup>1</sup>**  
(<sup>1</sup>ИнФОРУ НАНУ, <sup>2</sup>Chemical Department of Adam Mickiewicz University, Poland)

### АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ГОССИПОЛА И ЕГО НЕКОТОРЫХ ИМИНО-ПРОИЗВОДНЫХ

*Методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и квантовой химии исследовано строение и состояние в растворах природного полифенола госсипола и четырех его имино-производных, три из которых синтезированы впервые. Изучено взаимодействие этих соединений с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ) в этаноле. Антиоксидантная активность изученных соединений в реакции с ДФПГ оценена с помощью величин стехиометрических коэффициентов реакции,  $EC_{50}$ ,  $TEC_{50}$  и АЕ параметров. Показано, что гидразоны госсипола в 5–10 раз более эффективные, а основания Шиффа менее эффективные антиоксиданты, в сравнении с самим госсиполом.*

*Ключевые слова:* госсипол, имино-производные,ДФПГ, антирадикальная активность.

### 1. Введение

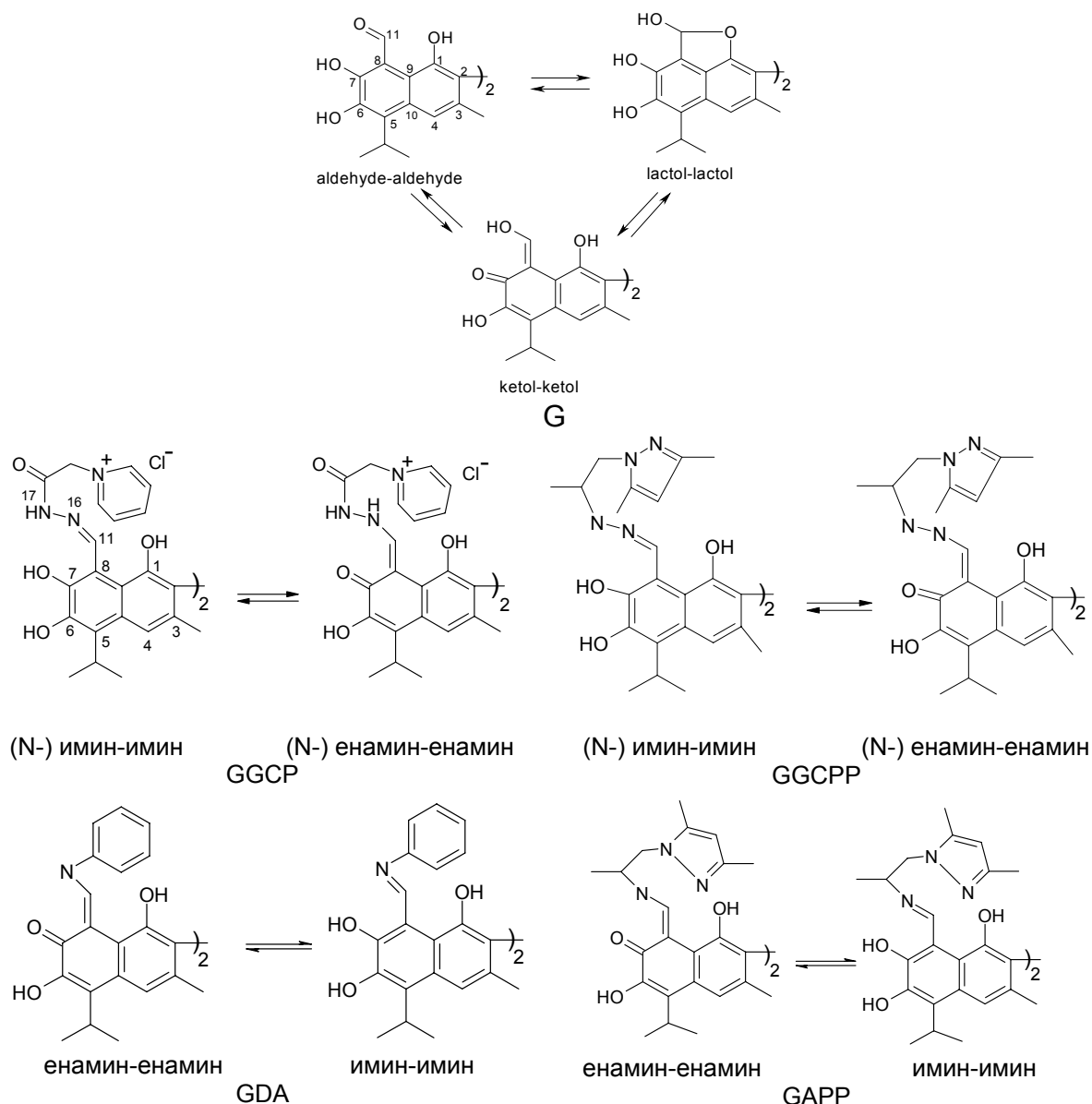
Госсипол (G) 2,2'-бис(8-формил-1,6,7-тригидрокси-5-изопропил-3-метилнафтален) — желтый природный пигмент семян хлопка, который *in vivo* защищает клеточные липиды от окисления и фотодеструкции [1]. Значительное внимание к нему обусловлено разнообразными биологическими проявлениями, особенно влиянием на репродуктивную функцию [2], и широкими возможностями химической модификации природной молекулы [3,4]. Использование госсипола в фармации ограничено из-за многочисленных побочных эффектов [5]. Поэтому значительные усилия направлены на синтез его различных производных с тем, чтобы сохранить полезные свойства и уменьшить токсичность [6]. Известно, что основания Шиффа и гидразоны госсипола более дружественны для культур клеток, а их биологические проявления разнообразнее и отчетливее выражены. Среди них найдены соединения, которые *in vitro* угнетают размножение вирусов [7], раковых клеток [8], активны как инсектициды [9] и др. В литературе мы не встретили работ, посвященных изучению взаимодействия отмеченных производных госсипола со стабильными радикалами. Вместе с тем биологическая активность большинства растительных полифенолов обусловлена во многом именно способностью ингибировать свободно-радикальные процессы [10].

Ранее мы исследовали окисление госсипола и дианилиногоссипола (GDA) кислородом воздуха [11] и комплексообразование ряда азометинов и гидразонов госсипола с катионами металлов [12–15]. В настоящей работе изучено взаимодействие G и четырех его производных (рис. 1), три из которых (GAPP, GGCP, GGCPP) синтезированы впервые, со стабильным свободным радикалом — 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ) в этаноле.

### 2. Экспериментальная часть

В работе использованы ДФПГ и растворители класса «спектрально чистые» фирмы Aldrich. Растворители перед использованием выдерживали над молекулярными ситами 3Å. Госсипол получен экстракцией из семян хлопка и очищен по методике Адамса [16] из размола семян хлопка сорта «Приднепровский» украинской селекции. Основания Шиффа с анилином (GDA) и 1-(2-аминопропил)-3,5-диметилпиразолом (GAPP) и гидразоны с 1-гидразинокарбонилметилпиридиний хлоридом (GGCP) и 1-(2-гидразинокарбонилпропил)-3,5-диметил-1H-пиразолом (GGCPP) синтезированы как в [17]. Чистоту полученных веществ контролировали с помощью ЯМР(<sup>1</sup>H) и ИК-фурье спектров. Спектры ЯМР получены в растворах DMSO-d<sub>6</sub> на спектрометре Bruker ARX-400; ИК-спектры в таблетках KBr и растворах CHCl<sub>3</sub> (кювета с окнами KRS-5, *l*=0,2 мм; разрешение не хуже 4 см<sup>-1</sup>) — на спектрометре Perkin-Elmer Spectrum BX.

Кинетические измерения проводили на УФ спектрофотометре Helios γ в кюветах *l*=0,5 см при λ=518 нм и *T*=298K, регистрируя расходование ДФПГ в реакции с полифенольным соединением. При этом для определения стехиометрических коэффициентов реакции *n* в кювету вносили 1,7 мл раствора ДФПГ *c*=(2±0,1)·10<sup>-4</sup> моль/л и 0,1 мл раствора фенола *c*=(5±0,2)·10<sup>-5</sup> моль/л, тогда исходное соотношение концентраций фенол/ДФПГ составляло 0,13±0,005. В случае определения величин EC<sub>50</sub> соотношение концентраций фенол/ДФПГ было в пределах 0,05–0,47.



**Рис 1.** Структура таутомеров и нумерация атомов молекулы госсипола G и имино-производных госсипола: GGCP — гидразон с 1-гидразинокарбонилметил-пиридиний хлоридом; GGCPP — гидразон с 1-(2-гидразинокарбонилпропил)-3,5-диметил-1Н-пиразолом; GDA — дианилиногоссипол; GAPP — основание Шиффа с 1-(2-аминопропил)-3,5-диметилпиразолом

Расчеты *ab initio* выполнены с помощью компьютерной программы PC GAMESS [18] в базе 6-31G. Оптимизация геометрии всех форм выполнена для газовой фазы. Эффекты сольватации вычислены для оптимальных конфигураций в континуальном приближении PCM без процедуры оптимизации [18].

### 3. Результаты и обсуждение

Структура возможных таутомерных форм госсипола [19] и его синтезированных имино-производных приведена на рис. 1. Здесь же указаны использованные аббревиатуры исследованных соединений и нумерация их атомов.

#### 3.1. Теоретические расчеты и спектроскопические данные.

Вычисленные полные энергии ( $E_{tot}$ ) различных таутомерных форм G и GDA приведены в Таблице 1. Как видно, в случае госсипола наиболее предпочтительны

две таутомерные формы — альдегидная и лактольная. Для дианилиногоссиопола энергия ди-енаминной формы ниже ди-иминной, и такое различие энергий таутомерных форм сохраняется при включении в расчеты эффектов сольватации («варьировании растворителя»).

Квантово-химические результаты хорошо согласуются с известными литературными данными о том, что в растворах госсипол находится в двух таутомерных формах — альдегидной и лактольной (соотношение между которыми в ДМСО [19] ~1/4), а основания Шиффа только в ди-енаминной [20]. Полученные нами спектроскопические величины подтверждают это (табл. 2). Так, в ИК спектрах госсипола регистрируется интенсивное карбонильное поглощение, а в ЯМР — значительно бóльшая (~3 раза) величина сигнала- $C_{11}$ -H протонов, чем  $O_1$ -H. В спектрах GDA наблюдаются сигналы протонов  $C_{11}$ -H и  $N_{16}$ -H групп и проявляются колебания внекольцевой C=C-связи. Подобное характерно и для другого азометинового производного (GAPP), в спектрах которого отчетливо различаются сигналы протонов  $O_1$ H,  $O_6$ H,  $C_{11}$ H,  $N_{16}$ H групп и регистрируется уширенная полоса средней интенсивности колебаний связи C=C.

**Таблица 1.** Полная энергия ( $-E_{tot}$ , ат. ед.) для таутомерных структур госсипола и дианилиногоссиопола в различных растворителях

Таутомерная форма	Растворитель				
	vacuum	$C_6H_6$	$CHCl_3$	$CH_3OH$	DMSO
$G_{альд}$	1751,709367	1751,724769	1751,735826	1751,749688	1751,747338
$G_{лактол}$	1751,698066	1751,718203	1751,733077	1751,751596	1751,749302
$G_{кетол}$	1751,660011	1751,685304	1751,702971	1751,722677	1751,7214048
$GDA_{енам}$	2170,986352	2171,005081	2171,018457	2171,036631	2171,035489
$GDA_{имин}$	2170,973474	2170,988866	2171,000825	2171,016954	2171,014095

**Таблица 2.** Химические сдвиги (м.д.) протонов и частоты характеристических колебаний госсипола и его производных

Соединение	$\delta$ , м.д (растворы в ДМСО- $d_6$ )						$\nu$ , $cm^{-1}$ (таблетки в KBr)		
	$O_1$ H	$O_6$ H	$O_7$ H	$C_{11}$ H	$N_{16}$ H	$N_{17}$ H	C=O	C=N	C=C
G	5,60	8,40	9,95	11,20	-	-	1619	-	1573
GDA	5,63	8,62	-	10,42	14,90	-	-	-	1615
GAPP	5,69	8,33	-	9,20	13,25	-	-	-	1610(ш)
GGCP	5,76	6,78	14,12	10,18	-	6,18	1680	1615	1567
GGCPP	5,80	6,89	14,22	9,90	-	6,22	1630	1606	1563

(ш)-широкая полоса ( $\Delta\nu_{1/2} \sim 30-40 cm^{-1}$ )

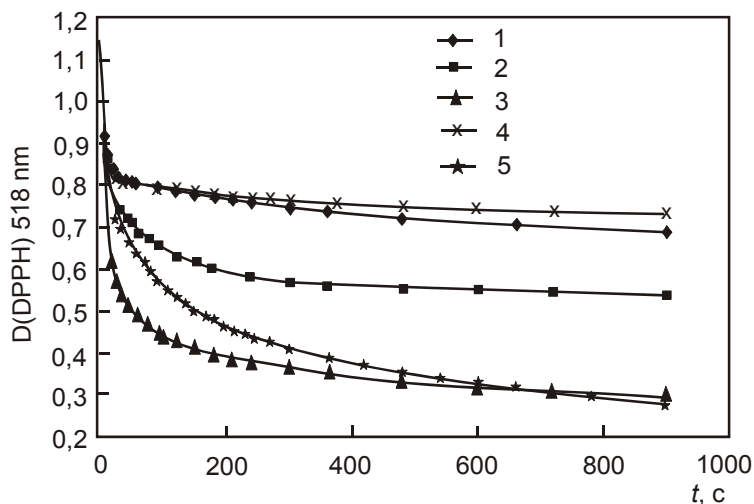
В спектрах гидразонов (GGCP и GGCPP) проявляются сигналы всех трех O-H групп остова госсипола, сигнал протонов  $C_{11}$ -H, смещенный в слабое поле сигнал протонов группы  $N_{17}$ -H, колебания  $\nu_{C=O}$  гидразидного фрагмента и азометиновой C=N-связи. Все это указывает на то, что гидразоны госсипола, в отличие от азометинов, существуют в растворах как диимины.

### 3.2. Реакция с ДФПГ.

Для количественной оценки антиоксидантной активности госсипола и его имино-производных нами выбрана реакция со стабильным азот-центрированным свободным радикалом, 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом, в растворах этанола [21]. При этом, согласно [22,23], происходит отрыв подвижного (фенольного и (или) иминного) атома водорода с образованием ДФПГ-Н (1) и соответствующих O-центрированных радикалов, быстро гибнущих в реакциях (1а, 1б):



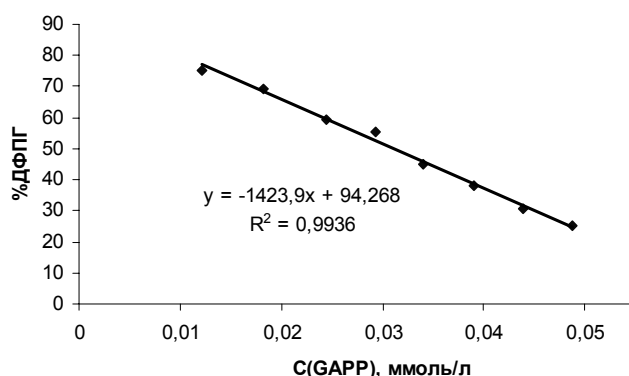
При взаимодействии наблюдается изменение окраски раствора, что связано с конверсией ДФПГ, расход которого легко контролируется по уменьшению интенсивности поглощения при  $\lambda=518\text{nm}$ .



**Рис. 2.** Зависимость оптической плотности раствора ДФПГ от времени в присутствии G и его производных (1 — GDA, 2 — G, 3 — GGCP, 4 — GAPP, 5 — GGCPP; соотношение концентраций фенол/ДФПГ  $0,13 \pm 0,005$ )

На рис. 2 приведены кинетические кривые изученных реакций, а в таблице 3 вычисленные характеристики антирадикальной активности госсипола и его производных.

В качестве первичного теста на антирадикальную активность природных полифенолов обычно используют величину  $EC_{50}$ , которую чаще всего выражают как количество мкг антиоксиданта в 1 мл раствора ДФПГ стандартизованной концентрации ( $\approx 10^{-4}$  моль/л), необходимое для ее уменьшения в 2 раза. Полученные нами как в [24] значения  $EC_{50}$  исследованных соединений (табл. 3) характерны для высокоактивных природных антиоксидантов. Для соединений установленной молекулярной



**Рис. 3.** Расчет величины  $EC_{50}^6$  для реакции GAPP с ДФПГ ( $EC_{50} = 3,11 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ;  $C_0$  ДФПГ =  $1,86 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ; %ДФПГ — количество непрореагировавшего ДФПГ в процентах)

структуры, величины  $EC_{50}$  предпочтительнее выразить как молярную концентрацию антиоксиданта, достаточную для уменьшения исходной концентрации ДФПГ в два раза. В таблице 3 приведены значения  $EC_{50}$  (моль/л), полученные графически (см. рис. 3). Как видно, способ выражения  $EC_{50}$  влияет на порядок изменения этих величин, что необходимо иметь в виду при анализе результатов.

Для изученных соедине-

ний интересно и важно знать стехиометрию взаимодействия между молекулами полифункционального антиоксиданта и ДФПГ. Для этого исходная концентрация АН учитывается как  $nC_0$ , где стехиометрический коэффициент  $n$  определяет количество радикалов, захватываемых одной молекулой антиоксиданта:

$$n = (D_0 - D_t)/\epsilon c_0 l, \quad (2)$$

$\epsilon$  — молярный коэффициент экстинкции ДФПГ при 518 нм;  $c_0$  — аналитическая концентрация антиоксиданта;  $D_0$  и  $D_t$  — оптическая плотность раствора ДФПГ при 518 нм в состоянии  $t=0$  и в момент времени  $t$ ;  $l$  — толщина кюветы.

**Таблица 3.** Характеристики антирадикальной активности госсипола и его производных

Соединение	EC <sub>50</sub> <sup>a</sup> мкг/мл	EC <sub>50</sub> <sup>b</sup> ( $\times 10^{-5}$ ) моль/л	$n_{300}$ <sup>b</sup>	$n_{tot}$ <sup>г</sup>	$n_{str}$ <sup>д</sup>	TEC <sub>50</sub> с	AE( $\times 10^3$ ) л/моль·с
G	4,1	1,92	3,95	4,8	6	20	2,60
GDA	10,0	3,07	2,51	3,1	6	90	0,36
GAPP	20,44	3,11	2,47	3,0	6	130	0,25
GGCPP	8,1	1,57	4,94	5,8	8	5-7	~12,0
GGCP	8,5	1,43	5,17	6,1	8	≥5	≤14,0

<sup>a</sup>количество мкг антиоксиданта на 1 мл  $1,8 \cdot 10^{-4}$ М раствора ДФПГ, необходимое для уменьшения количества свободных радикалов в 2 раза;

<sup>b</sup>концентрация антиоксиданта, необходимая для уменьшения концентрации свободных радикалов  $1,8 \cdot 10^{-4}$ М раствора ДФПГ в 2 раза;

<sup>в</sup>стехиометрический коэффициент на участке 0–300 с;

<sup>г</sup>стехиометрический коэффициент по завершении реакции;

<sup>д</sup>возможное число О-Н и(или) N-Н групп в молекуле антиоксиданта.

В таблице 3 приведены величины  $n_{str}$  (максимально возможное, из полученных структурных данных, число ОН и NH групп в молекуле), а также  $n_{300}$  и  $n_{tot}$ , которые характеризуют стехиометрию взаимодействия полифенола с ДФПГ, соответственно, на практически значимом (300 с [25]) «быстром» участке реакции и по ее завершении (~15–20 мин.). Сопоставление величин  $n$  между собой показывает, что за 300 с конверсия ДФПГ проходит достаточно глубоко, до 80–85%. Во всех случаях  $n_{tot} < n_{str}$ , т.е. не все «подвижные» атомы Н (ОН, NH) способны переходить к ДФПГ. Мы считаем, что причины этого связаны со структурными особенностями изученных соединений. В частности, в спиртовых растворах самого госсипола значительно содержание лактольного таутомера, окисление которого может стабилизировать лактольную форму в продуктах и, как следствие, вести к накоплению соединений, содержащих слабо окисляющуюся спиртовую C<sub>11</sub>-ОН группу. С другой стороны известно [26], что реакционная способность аминогрупп по отношению к ДФПГ в сравнении с фенольными значительно ниже. Поэтому, близость стехиометрических коэффициентов  $n_{tot}$  для изученных оснований Шиффа и гидразонов госсипола к общему количеству ОН групп в их предпочтительных таутомерных формах можно рассматривать как проявление того, что антиоксидантные свойства этих производных госсипола связаны с переносом Н только от фенольных О-Н групп.

Допустим теперь, что все ОН группы исследованных полифенолов равноценны, независимы и переносят Н-атом к ДФПГ с одинаковой константой скорости второго порядка  $k_2$ . Тогда для необратимой реакции второго порядка имеем [23]:

$$k_2 = 1/[t \cdot (c_0^{ДФПГ} - n_t \cdot c_0^Ф)] \cdot \ln[c_0^Ф \cdot (c_0^{ДФПГ} - c_t^{ДФПГ}) / (c_0^{ДФПГ} \cdot (n_t \cdot c_0^Ф - c_t^{ДФПГ}))] \quad (3)$$

где  $c_0^{\text{ДФПГ}}$  — начальная концентрация ДФПГ;  $n_t$  — стехиометрический коэффициент при времени  $t$ ;  $c_0^{\text{Ф}}$  — начальная концентрация полифенола;  $c_t^{\text{ДФПГ}}$  — концентрация ДФПГ в момент времени  $t$ .

В табл. 4 приведены результаты обработки кинетических кривых (см. рис. 2) по уравнению (3) для двух реакций изученных полифенолов с ДФПГ в этаноле. Как видно, вычисленные величины  $k_2$  сильно меняются во времени, т.е. сделанное выше допущение не корректно, и исследуемые реакции протекают по более сложному механизму, к которому не применимы простые кинетические схемы.

**Таблица 4.** Вычисленные константы скорости (л/моль·с) для реакции  $1,8 \cdot 10^{-4}$ М ДФПГ с  $2,5 \cdot 10^{-5}$ М полифенолов в этаноле при 298К

Вещество	Время наблюдения, сек			
	60	150	300	600
	$k_2=f(t)$			
Госсипол	434	246	104	62
GGCP	658	301	182	143

Поэтому для оценки реакционной способности изученных соединений вернемся к величинам  $EC_{50}$ . Их недостаток, как теста на антиоксидантную активность, очевиден — это отсутствие связи со временем реакции. Поэтому предложено использовать дополнительный тест,  $TEC_{50}$  — время достижения полупревращения ДФПГ [24,26]. Вместе с тем оба параметра легко объединить, взяв, например, произведение их значений. Для характеристики реакционных свойств это не совсем удобно, т.к. сами значения  $EC_{50}$  и  $TEC_{50}$ , а priori, антибаты антиоксидантной активности. Лучше использовать величину обратного произведения, которая введена в [27] и названа «антиоксидантной эффективностью» (АЕ):

$$AE = 1/EC_{50} \times TEC_{50} \quad (4)$$

У этой величины размерность л/моль·с, т.е. константы скорости 2 порядка. Записав (4) как  $TEC_{50} = 1/EC_{50} \times AE$  видим, что по форме оно подобно выражениям, определяющим время превращения доли вещества (в частности,  $t_{1/2} = 1/k_2 \cdot c$ ) в бимолекулярной реакции [28]. Ясно, что АЕ нельзя отождествлять с константой скорости  $k_2$ , однако целесообразность использования именно этого комбинированного теста для характеристики антиоксидантной активности различных соединений представляется вполне очевидной.

Данные таблицы 3 свидетельствуют, что наиболее отчетливо влияние строения на антиоксидантные свойства характеризуют именно величины АЕ, которые позволяют сравнивать антиоксидантную активность, пусть приближенно, но в терминах реакционной способности. Сопоставление величин АЕ показывает, что полученные нами гидразоны госсипола в 5–10 раз более активны, чем сам госсипол, а основания Шиффа — в 5–10 раз менее активны. По возрастанию антирадикальной активности в реакции с ДФПГ, изученные соединения образуют последовательность: GAPP < GDA < Госсипол < GGCPP < GGCP. В результате можно сделать вывод, что модификация госсипола путем введения гидразоновых фрагментов является весьма эффективным и перспективным способом повышения антиоксидантной активности базовой структуры природного полифенола — госсипола.

#### 4. Выводы

В работе впервые определены различные количественные характеристики (тесты) реакционной способности госсипола, двух его оснований Шиффа и двух

гидразонов при взаимодействии с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом в этаноле. Госсипол и, особенно, его гидразоны, по своей антиоксидантной активности значительно превосходят типичные полифенольные соединения природного происхождения (феноловые кислоты, катехины, флаванолы и др.).

### Литература

1. Dodou K. // *Expert Opin. Investig. Drugs.*, 2005. — Vol. 14. — № 11. — P. 1419.
2. Coutinho E. M. // *Contraception*, 2002. — № 65. — P. 259.
3. Rezhepov K. Zh., Ziyaev Kh. L., Baram N. I., Kamaev F. G., Levkovich M. G., Saiitkulov A. M., Ismailov A. I. // *Chem. Nat. Comp.*, 2003. — Vol. 39. — № 4. — P. 358.
4. Rezhepov K. Zh., Ziyaev Kh. L., Baram N. I., Ismailov A. I., Kamaev F. G., Saiitkulov A. M. // *Chem. Nat. Comp.*, 2000. — Vol. 36. — №4. — P. 319.
5. Dao Vi-Thuy, Gaspard C., Mayer M., Werner G. H., Nguyen S. N., Michelot R. J. // *Eur. J. Med. Chem.*, 2000. — Vol. 35. — P. 805.
6. Dao Vi-Thuy, Dowd M. K., Gaspard C., Martin M., Hemez J., Laprevote O., Mayer M., Michelot R. J. // *Bioor. & Med. Chem.*, 2003. — 11. — P. 2001.
7. Baram N. I., Ismailov A. I., Ziyaev Kh. L., Rezhepov K. Zh. // *Chem. Nat. Comp.*, 2004. — Vol. 40. — № 3. — P. 199.
8. Shelley M. D., Hartley I., Groundwater P. W. // *Anticancers Drugs.*, 2000. — Vol. 11. — № 3. — P. 209.
9. Kovacic P. // *Current Med. Chem.*, 2003. — Vol. 10. — P. 2711.
10. Halliwell B., Schabach R., Loliger J., Aruoma O. J. // *Chem Toxic.*, 1995. — Vol. 33. — №7. — P. 601.
11. Илькевич Н., Касянчук М., Бжезінський Б. // *Донецький вісник Наукового товариства ім. Шевченка: Хімія.* — 2006. — Т 10. — С. 23.
12. Przybylski P., Ilkevych N., Schoeder G., Brzezinski B., Bartl F. // *Biopolymers (Biospectroscopy)*. — 2004. — Vol. 72. — P.470.
13. Przybylski P., Schroeder G., Brzezinski B. // *J. Mol. Struct.*, 2003. — № 658. — P. 115.
14. Przybylski P., Bejcar G., Schroeder G., Brzezinski B. // *J. Mol. Struct.*, 2003. — № 654. — P. 245.
15. Przybylski P., Schroeder G., Brzezinski B., Bartl F. // *J. Phys. Org. Chem.*, 2003. — Vol. 16. — P. 289.
16. Campbell K.N., Morris R.S., Adams R. // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937. — Vol. 59. — P. 1723.
17. Przybylski P., Schroeder G., Pankiewicz R., Brzezinski B., Bartl F. // *J. Mol. Struct.*, 2003. — № 658. — P. 193.
18. Young David C. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems.* Wiley & Sons. 2001. — P. 381.
19. Brzezinski B., Olejnik J., Parzyc S., Aripov T.F. // *J. Mol. Struct.*, 1990. — № 220. — P. 261.
20. Przybylski P., Schilf W., Brzezinski B. // *J. Mol. Struct.*, 2005. — № 734. — P. 123.
21. Samaniego Sanchez C., Troncoso Gonzalez A.M., Garcia-Parrilla M.C., Quesada Granados J.J., Lopez Garcia de la Serrana H., Lopez Martinez M.C. // *Analytica Chimica Acta.*, 2007. — Vol. 593. — P. 103.
22. Molyneux P. // *J. Sci. Technol.*, 2004. — Vol. 26. — № 2. — P. 211.
23. Foti M. C., Daquino C. // *Chem. Commun.*, 2006. — P. 3252.
24. Quan H., Ninorimbere V. // *J. Zhejiang Univ SCI.*, 2004. — Vol. 5. — № 6. — P. 676.
25. Roche M., Dufour C., Mora N., Dangles O. // *Org. Biomol. Chem.*, 2005. — № 3. — P. 423.
26. Gizdavic-Nikolaidis M., Travas-Sejdic J., Kilmartin P.A., Bowmaker G.A., Cooney R.P. // *Current Applied Physics.*, 2004. — № 4. — P. 343.
27. Villano D., Fernandez-Pachon M. S., Moya M. L., Troncoso A. M., Carcia-Parilla M. C. // *Talanta.*, 2007. — Vol. 71. — P. 230.
28. Шмид Р., Сапунов В.Н. *Неформальная кинетика.* — М.: Мир, 1985. — 264с.
29. Przybylski P., Schroeder G., Brzezinski B. // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002. — № 4. — P. 6137.

© Илькевич Н.С., Рыбаченко В.И., Шредер Г.,  
Дмитрук А.Ф., Чотий К.Ю., 2009

Поступила в редакцию 15.12.2008 г.