

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 535-379; 541.14; 542.924; 547.535-39

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ

© 2022 г. И. Ф. Русина^{1*}, Т. Л. Вепринцев², Р. Ф. Васильев²

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: rusina939@mail.ru

Поступила в редакцию 27.07.2021;
после доработки 16.08.2021;
принята в печать 20.08.2021

Исследованы на антиоксидантную активность девять соединений, в том числе из класса катехоламинов, содержащих в качестве общего структурного фрагмента 3,4-гидроксифенил (катехол), который придает соединениям в реакциях окисления углеводородного субстрата антиоксидантные свойства. Антирадикальная активность определена хемилюминесцентным методом по перехвату пероксильных радикалов в модельной реакции инициированного окисления этилбензола (RH). Механизм ингибирования процессов цепного окисления соединениями двухатомных фенолов обеспечивается наличием двух активных гидроксигрупп с возможной внутримолекулярной водородной связью, приводящей к ослаблению связи O–H и высокой константе скорости отрыва атома водорода в реакции с пероксильными радикалами (k_{inh}). Эта реакция является доминирующей и определяет ингибирующую активность антиоксидантов в процессах окисления. Максимальную ингибирующую активность показали: 3,5- и 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехины, дофамин и эпикатехин.

Ключевые слова: хемилюминесценция, катехоламины, антиоксиданты.

DOI: 10.31857/S0207401X22020108

ВВЕДЕНИЕ

Двухатомные фенолы, содержащие группы OH в *орто*-положении, широко распространены в живой природе. Фрагменты пирокатехина присутствуют во многих флавоноидах. Подобные соединения играют важную роль при ингибировании нежелательных окислительных процессов в живых системах, защищая их от последствий окислительного стресса. Большой интерес к изучению полифенолов вызван способностью этих соединений снижать риск развития атеросклероза, онкологических и сердечно-сосудистых заболеваний. В литературе до 90-х годов практически отсутствовали сведения об антиокислительных и биологических свойствах стерически затрудненных двухатомных фенолов группы катехоламинов. В последнее время к определению антиоксидантной активности (АОА) этих соединений приковано большое внимание. В исследованиях используются разнообразные подходы к оценке АОА. Однако результаты многих работ представляются неоднозначными. Изучение АОА природных соединений и их аналогов чаще всего проводят в гетерогенных системах, имитирующих по строению клетку живого организма — мицеллах и липосомах. Однако определенная в этих условиях АОА зависит от различных факторов. Для того чтобы исключить

влияние этих факторов, необходимо проводить исследования при окислении модельных систем в гомогенной системе. Актуальным представляется изучение АОА полифенолов при ингибировании окисления в растворе.

Поиск лекарственных средств среди соединений двухатомных фенолов и их производных представляется одним из наиболее перспективных путей создания новых препаратов для лечения таких заболеваний, как полинейропатии различной этиологии, болезни Паркинсона, Альцгеймера и осложнений после заболевания, вызванного коронавирусной инфекцией COVID-19.

Катехоламины — группа биогенных аминов, содержащих в качестве общего структурного фрагмента 3,4-дигидроксифенол (катехол), который придает этим соединениям статус антиоксидантов в реакциях окисления органических соединений. Катехоламины — водорастворимые соединения, выполняющие в живых организмах функции природных нейромедиаторов (адреналин, норадреналин, дофамин) [1–6]. Это обстоятельство поставило задачу определения ключевых кинетических характеристик антиокислительного действия и разработки удобных и надежных инструментальных методов их определения.

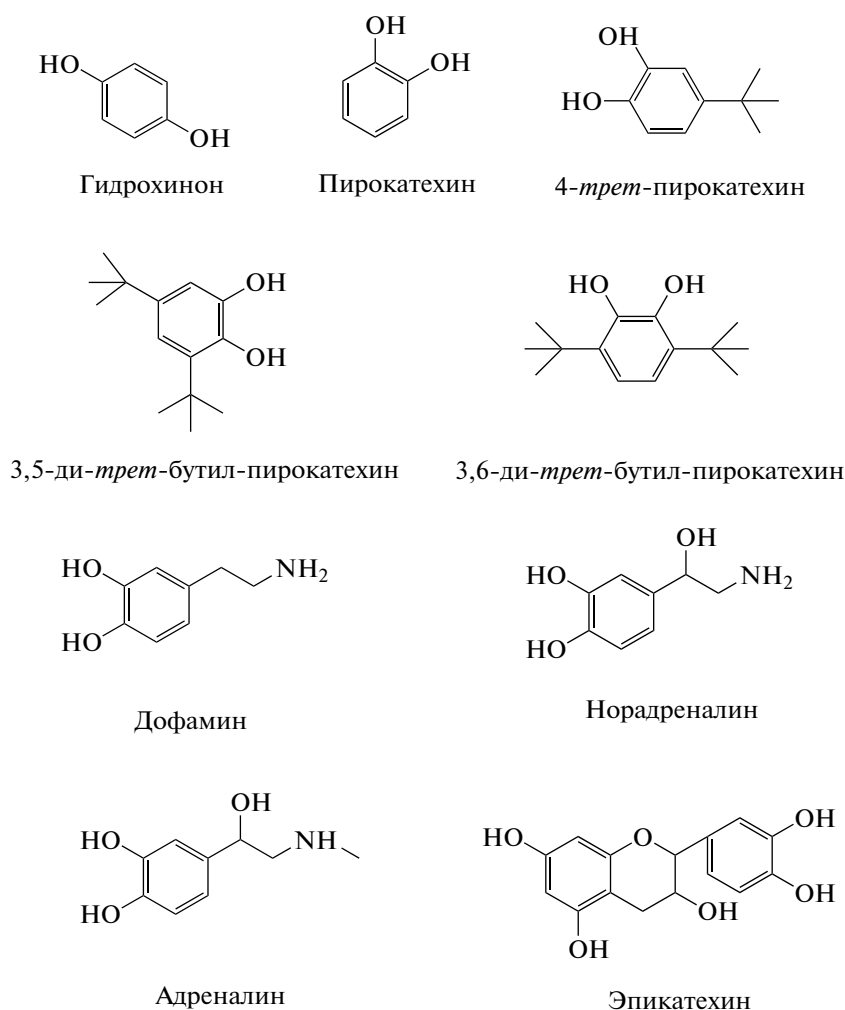


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых двухатомных фенолов.

Для исследования кинетики окислительных процессов, в том числе с участием антиоксидантов, удобнее всего использовать хемилюминесцентные методы [7–15]. В настоящей работе рассмотрены возможности применения хемилюминесцентного метода, основанного на измерении интенсивности хемилюминесценции (ХЛ), сопровождающей инициированное окисление углеводородов, для получения количественных характеристик антирадикальной активности двухатомных фенолов: констант скорости реакции перекисного радикала с молекулой ингибитора (k_{inh}) и стехиометрического коэффициента ингибирования (f). Структурные формулы изученных в настоящей работе соединений представлены на рис. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследованы пять соединений двухатомных фенолов, гомологов пирокатехина, син-

тезированных и предоставленных лабораторией синтеза пространственно-затрудненных фенолов (ИБХФ РАН), и четыре соединения ряда природных катехоламинов (Fluka) на антирадикальную активность по отношению к пероксильным радикалам, ведущим цепь окисления. Антирадикальные свойства двухатомных фенолов исследовали по эффекту торможения жидкофазного окисления этилбензола (РН), инициированного термическим распадом инициатора 2,2'-азобисизобутиронитрила (АИБН). Инициатор перекристаллизовывали дважды из этанола с последующей сушкой в вакууме до постоянного веса. Растворитель хлорбензол (Merck) и модельный углеводород этилбензол (Aldrich, 99.8%) использовали без предварительной очистки. Окисляющую реакцию смесь (5 мл) помещали в термостатированную при 50°C кювету хемилюминометра и насыщали кислородом путем барботирования воздуха нагнетающим компрессором. Слабое первичное свечение (триплет-синглетное испускание света воз-

бужденным продуктом – ацетофеноном) усиливали за счет переноса энергии на эффективный люминофор – 9,10-дибромантрацен (ДБА) и регистрировали на хемилюминометре с фотосенсорным модулем Н7467 (Hamamatsu, Япония) с интерфейсом RS-232C.

Скорость инициированного окисления, W_i , рассчитывали с помощью соотношения

$$W_i = 2f_{\text{кл}}k_0[\text{АИБН}] = 1.2 \times 1.58 \times 10^{15} \exp(-30800/RT)[\text{АИБН}], \quad (1)$$

где $f_{\text{кл}}$ – выход радикалов из клетки ($f_{\text{кл}} = 0.6$), а k_0 – константа скорости распада инициатора, практически не зависящая от природы растворителя [16–21].

Скорость инициирования, W_i , дополнительно контролировали и измеряли непосредственно в реакционной смеси до и после опыта по кинетике ХЛ после введения известного количества стандартного ингибитора хромана (CrC_1) – 6-гидрокси-2,2,5,7,8-пентаметилхромана, что позволяло также фиксировать влияние продуктов окисления на скорость окисления (W_{O_2}).

Основная проблема, возникающая при изучении АОА полифенолов в неполярной среде, связана с их крайне низкой растворимостью в этих условиях. Для приготовления рабочих растворов полифенолов приходится использовать добавки полярных растворителей. Однако полярность среды может оказывать существенное влияние на активность ингибиторов. Причиной такого влияния является образование водородной связи между группой ОН фенола и растворителем.

Это ведет к усложнению механизма действия антиоксидантов и дополнительной погрешности в измерении элементарных констант ингибирования. Поэтому была предпринята попытка подобрать такой растворитель, чтобы в нем сочетались хорошая растворимость исследуемых соединений и минимальное влияние на параметры измерений. Подходящим растворителем оказался диметилсульфоксид (ДМСО) в сочетании с ацетонитрилом (АЦН). Сначала растворяли соединение в ДМСО до концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ М, затем десятикратным разбавлением в ацетонитриле приготавливали разбавленный базовый раствор ($1 \cdot 10^{-4}$ М). Диметилсульфоксид и АЦН в контрольных измерениях не оказывали влияния на скорость инициирования в реакции окисления углеводов, поэтому в дальнейшем растворы исследуемых ингибиторов готовили с использованием ДМСО и АЦН.

Эффективную антирадикальную активность измеряли хемилюминесцентным методом, суть которого состоит в регистрации интенсивности ХЛ, сопровождающей инициированное окисление углеводорода (РН) при известной скорости инициирования (W_i). При введении ингибитора скорость окисления уменьшается, и пропорционально ей меняется интенсивность ХЛ, которая затем анализируется [17].

Окисление углеводов и липидов (РН) развигивается по цепному свободно-радикальному механизму, ключевыми стадиями которого являются инициирование, продолжение и обрыв цепи [18–21]:

Схема 1

Инициирование радикалов: $Y \rightarrow 2R^{\bullet} \xrightarrow{+ [RH]} 2R^{\bullet} \xrightarrow{+ O_2} 2ROO^{\bullet}$.

Продолжение цепей: $ROO^{\bullet} + RH \xrightarrow{k_p} ROOH + R^{\bullet}$.

Обрыв цепей: $ROO^{\bullet} + ROO^{\bullet} \xrightarrow{k_t} \text{Продукты} + h\nu$.

Здесь $R^{\bullet}$ и $RO_2^{\bullet}$ – свободные радикалы, Y – инициатор, $ROOH$ – гидропероксид, первичный продукт окисления. При умеренных температурах (40–60°C), небольших степенях превращения и неизменной скорости окисления образующиеся гидропероксиды не влияют на инициирование цепей и являются нейтральными продуктами окисления, а сама реакция проходит в режиме окисления с вырожденным разветвлением [21–23].

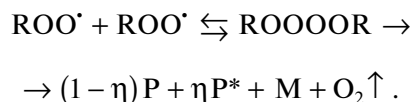
Стационарная концентрация $RO_2^{\bullet}$ в цепном процессе равна

$$[RO_2^{\bullet}] = (W_i/2k_t)^{1/2}, \quad (2)$$

а скорость окисления описывается уравнением

$$W_{O_2} = \frac{k_p}{2k_t} [RH] (W_i)^{1/2}. \quad (3)$$

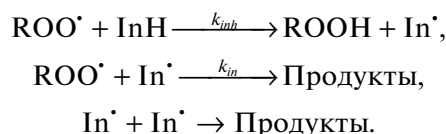
Установлено, что в процессах окисления углеводов источником ХЛ является экзотермическая реакция рекомбинации пероксильных радикалов ($RO_2^{\bullet}$), проходящая через образование промежуточного тетроксидов с последующим распадом на продукты [19, 22]:



В этой реакции обычно выделяется энергия в 100–120 ккал/моль, и в каждом таком элементарном акте возбуждается одна молекула продукта — карбонильного соединения P^* (в случае окисления этилбензола — ацетофенона), которая испускает квант света ХЛ. Скорость этой реакции $W_i = 2k_t[RO_2^\bullet]^2$. Следовательно, измерение интенсивности ХЛ можно использовать как удобный кинетический метод, поскольку она пропорциональна $k_t[RO_2^\bullet]^2$.

Мерой антиокислительной активности ингибиторов может служить степень тушения ими химилюминесценции (ХЛ). В присутствии ингибиторов (InH) скорость обрыва цепей увеличивается вследствие участия ингибитора (InH) в реакциях с пероксильными радикалами:

Схема 2



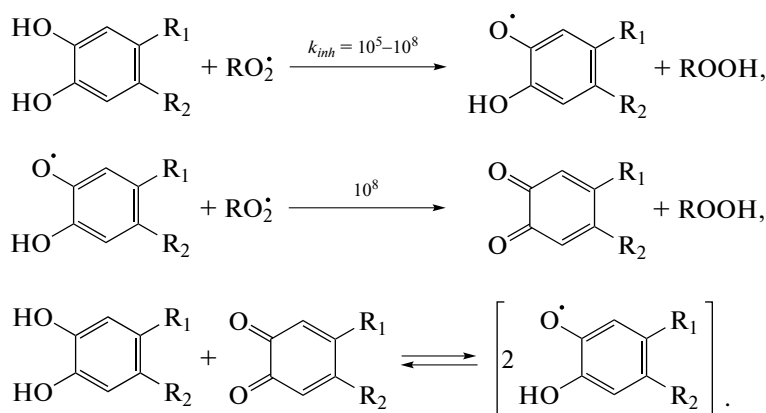
Реакции линейного обрыва цепей на ингибиторе приводят к снижению концентрации $RO_2^\bullet$ и скорости ингибированного окисления, которая в простейшем случае, не осложненном побочными реакциями с участием ингибитора, определяется соотношением

$$W_{O_2} = \frac{k_p[RH]W_i}{k_{inh}f[InH]}, \quad (4)$$

где f — стехиометрический коэффициент ингибирования, показывающий, сколько обрывов цепей приходится на одну молекулу $[InH]$ (обычно $1 < f < 2$).

Для производных пирокатехина механизм взаимодействия с пероксильными радикалами представлен следующим образом [23, 24]:

Схема 3



Конечный продукт реакции — хинон, который не взаимодействует с пероксильными радикалами (реагирует только с алкильными радикалами), но может восстанавливаться до ингибиторного радикала при взаимодействии с исходным соединением пирокатехина. Стехиометрический коэффициент ингибирования при этом $f = 2$.

При изучении кинетики окисления удобно использовать не абсолютные (I), а относительные (i) значения интенсивности ХЛ, определяемые соотношением

$$i = I/I_0 = [RO_2^\bullet]^2 / [RO_2^\bullet]_0^2 = k_t[RO_2^\bullet]^2 / W_i, \quad (5)$$

где I — текущее значение абсолютной интенсивности, а I_0 — значение интенсивности в отсутствие ингибитора.

Площадь светосуммы ХЛ над кинетической кривой тушения ХЛ ингибитором показывает, сколько пероксильных радикалов погибло на ингибиторе с момента введения до полного его расходования, и является количественной характеристикой стехиометрического коэффициента ингибирования f , не зависящей от k_{inh} .

Роль продуктов окисления минимизировали использованием низкой скорости иницирования $W_i \sim 10^{-9} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$, которую дополнительно контролировали, измеряя непосредственно в реакци-

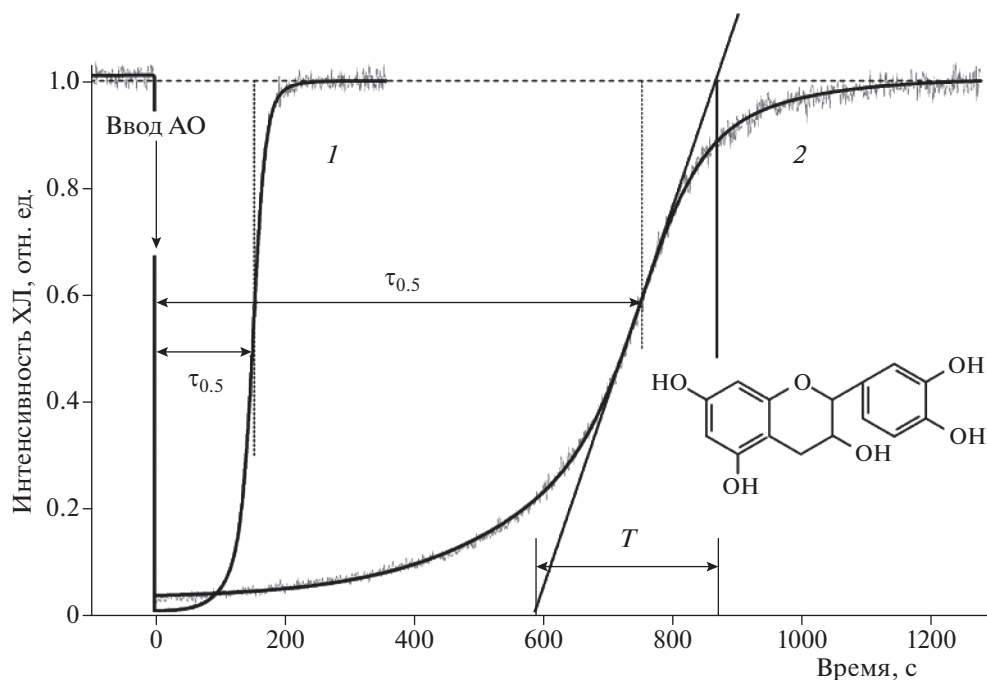


Рис. 2. Кинетические кривые тушения ХЛ при окислении этилбензола (20%-ный раствор в хлорбензоле, $W_i = 4.8 \cdot 10^{-9} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$, $[\text{ДБА}] = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, 50°C) после введения антиоксидантов: 1 – хромана ($[\text{CrC}_1] = 3.8 \cdot 10^{-7} \text{ М}$), 2 – эпикатехина ($[\text{ЭПК}] = 4 \cdot 10^{-6} \text{ М}$). На кинетических кривых стрелками обозначены периоды торможения $\tau_{0.5}$ и обратная крутизна кинетической кривой восстановления интенсивности ХЛ ($T = 1/\text{tg}\varphi$, где φ – угол наклона кривой в точке перегиба).

онной смеси до и после опыта по кинетике тушения ХЛ стандартным ингибитором, синтетическим аналогом α -токоферола – хроманом (CrC_1) в соответствии с соотношением

$$W_i = f[\text{InH}]_0 / \tau_{0.5}, \quad (6)$$

в котором для хромана $f = 2$, $[\text{InH}]_0$ – концентрация ингибитора, $\tau_{0.5}$ – период торможения в секундах от момента введения хромана до выхода интенсивности свечения на уровень $0.5I_0$ по мере расходования антиоксиданта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены кинетические кривые тушения ХЛ в процессе окисления этилбензола добавками хромана (CrC_1) и образца катехолами́на (эпикатехин). По мере расходования антиоксиданта интенсивность ХЛ восстанавливается по S-образной симметричной кривой, определяемой константой скорости (k_{inh}) реакции антиоксиданта с перекисным радикалом, т.е. индивидуальной кинетической характеристикой антиоксиданта. Максимальный наклон кривой зависимости восстановления свечения ХЛ $i(t)$ в точке перегиба определяется как

$$(di/dt)_{\max} = 1/T = 0.273W_i^{1/2} k_{inh} / (2k_t)^{1/2}. \quad (7)$$

Из выражения (7) следует расчетное соотношение для k_{inh}

$$(k_{inh})|_{\text{tg}\varphi} = \frac{(2k_t)^{1/2} \text{tg}\varphi}{0.273W_i^{1/2}}. \quad (8)$$

На рис. 3 приведены четыре характерные кинетические кривые тушения ХЛ после введения в модельную реакцию окисления этилбензола исследуемых антиоксидантов. Результаты измерений параметров ингибирования сведены в табл. 1 вместе с условиями эксперимента.

Как видно из табл. 1, скорости иницирования для всех АО близки, что позволило совместить их на одном графике (рис. 3).

В табл. 2 представлены результаты определения параметров антиокислительной активности двухатомных фенолов – констант скорости взаимодействия с перекисными радикалами k_{inh} и стехиометрических коэффициентов ингибирования f при использовании соотношений (8) и (6) соответственно. Для данных, представленных в табл. 1 и 2, ошибка измерения составила $\leq 15\%$.

Наличие двух фенольных ОН-групп в соседних положениях в структуре фрагмента пирокатехина приводит к образованию внутримолекулярной водородной связи, за счет которой происходит ослабление одной из связей гидроксигруппы.

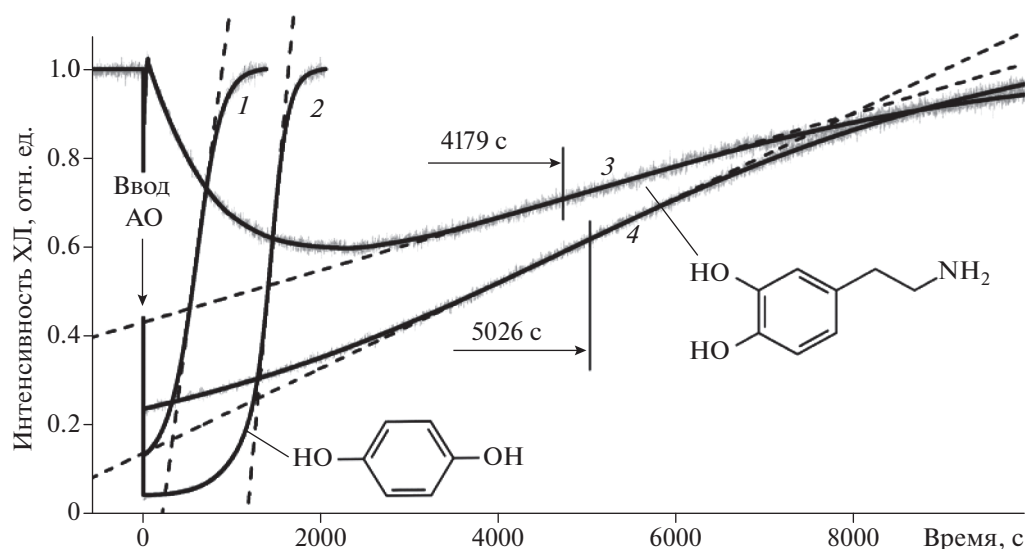


Рис. 3. Кинетические кривые тушения ХЛ при окислении этилбензола (20%-ный раствор в хлорбензоле, $W_i = 4.8 \cdot 10^{-9} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$, $[\text{ДБА}] = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, 50°C) после введения исследуемых антиоксидантов (1–4, см. табл. 1).

Это приводит к резкому увеличению константы скорости взаимодействия с пероксильными радикалами в сравнении с фенолом и другими двухатомными фенолами. Было показано, что упомянутое свойство сохраняется для ди-*трет*-бутилзамещенных пирокатехинов. Так 3,5- и 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехины по константе скорости взаимодействия с пероксильными радикалами значительно превосходят ди-*трет*-замещенные фенолы и приближаются по эффективности к α -токоферолу [23–27]. При этом стехиометрический коэффициент ингибирования $f = 2$.

Особенностью пирокатехинов является низкая устойчивость образующихся в процессе ингибирования продуктов *орто*-хинонов, что обуславливает их высокую активность по отношению к алкильным радикалам при измерениях

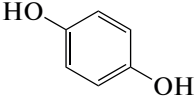
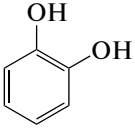
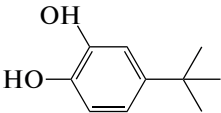
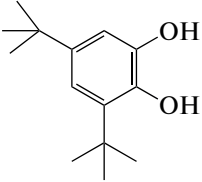
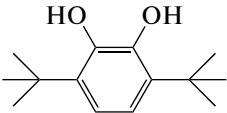
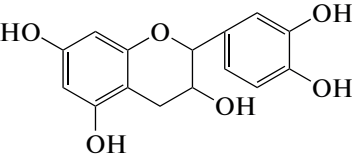
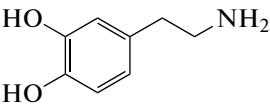
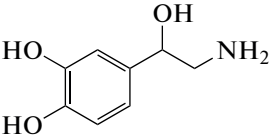
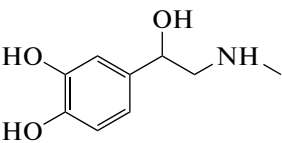
АОА катехоламинов в водно-мицеллярных субстратах [27–31, 33].

Так, согласно [32], растворимость кислорода воздуха в хлорбензоле при 50°C в 47 раз превышает его концентрацию в водно-мицеллярном субстрате, что исключает наличие достаточной концентрации алкильных радикалов для активации их реакции с *орто*-хиноном. Поэтому в использованной нами модельной реакции инициированного окисления этилбензола взаимодействие катехоламинов с алкильными радикалами не проявляется. Возможно, высокая активность адреналина в водно-мицеллярных средах может проявляться вследствие более сложного механизма торможения процесса окисления и увеличения стехиометрического коэффициента в связи с дополнительным ингибированием продуктами окисления в отличие от

Таблица 1. Параметры ингибирования хемилюминесцентного процесса окисления этилбензола антиоксидантами, полученные при обработке данных рис. 3

№ кривой на рис. 3	Антиоксидант	$[\text{АО}], \text{ М}$	f	$k_{inh}, \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$W_i (\text{М} \cdot \text{с}^{-1})$ по $\tau_{0.5}$
1	α -нафтол	$1.96 \cdot 10^{-6}$	2.0	$3.6 \cdot 10^5$	$6.54 \cdot 10^{-9}$
2	гидрохинон	$9.77 \cdot 10^{-6}$	2.0	$5.5 \cdot 10^5$	$6.78 \cdot 10^{-9}$
3	дофамин	$1.44 \cdot 10^{-5}$	1.9	$1.5 \cdot 10^5$	$5.88 \cdot 10^{-9}$
4	ионол	$1.48 \cdot 10^{-5}$	2.0	$2.4 \cdot 10^4$	$5.88 \cdot 10^{-9}$

Таблица 2. Параметры ингибирования хемилюминесцентного процесса окисления этилбензола двухатомными фенолами

Структурная формула	Название	$k_{inh}, \text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	f
	<i>p</i> -дигидроксибензол (гидрохинон)	$5.5 \cdot 10^5$	2.0
	<i>o</i> -диоксибензол (пирокатехин)	$2.8 \cdot 10^6$	2.0
	4- <i>трет</i> -бутил-пирокатехин	$4.0 \cdot 10^6$	2.1
	3,5-ди- <i>трет</i> -бутил-пирокатехин	$7.7 \cdot 10^6$	2.1
	3,6-ди- <i>трет</i> -бутил-пирокатехин	$6.8 \cdot 10^6$	1.8
	эпикатехин	$7.0 \cdot 10^5$	2.0
	дофамин	$1.5 \cdot 10^5$	1.9
	норадреналин	$2.4 \cdot 10^3$	0.5
	адреналин	$4.9 \cdot 10^3$	1.6

модельной реакции окисления углеводов [34–36].

ВЫВОДЫ

Предложена методика определения истинной реакционной способности двухатомных фенолов по отношению к пероксильным радикалам с использованием в качестве субстрата окисления модельного углеводорода — этилбензола, на основе которой определены параметры антиоксидантной активности (k_{inh} и f) для девяти соединений катехоламинов при окислении этилбензола. Значение стехиометрического коэффициента $f = 2$, независимо от числа гидроксильных групп.

Установлено, что двухатомные фенолы являются сильными антиоксидантами, сравнимыми по эффективности торможения процессов окисления с α -токоферолом. Максимальную ингибирующую активность показали: 3,5-ди-*трет*-бутил-пирокатехин, 3,6-ди-*трет*-бутил-пирокатехин, эпикатехин и дофамин.

Работа выполнена в рамках тем государственного задания №№ 0082-2018-0006 (регистрационный номер АААА-А18-118020890097-1), 0084-2014-0004 (регистрационный номер 001201253314).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Laguerre M., Bayrasy C., Panya A. et al.* // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2014. V. 55. № 2. P. 183.
2. *Maldonado O.S., Lucas R., Comelles F. et al.* // Tetrahedron. 2011. V. 67. P. 7268.
3. *Ruiz-Ruiz J.C., Ortiz-Vazquez E.L., Segura-Campos M.R.* // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2017. V. 57. P. 1423.
4. *Song C., Shieh C., Wu Y. et al.* // Prog. Lipid Res. 2016. V. 62. P. 41.
5. *Кольман Я., Рём К.* // Наглядная биохимия. Пер. с нем. М.: Мир, 2004.
6. *Михасько Т.А., Дубовик Б.В., Шадыро О.И., Полозов Г.И.* // Медицинские новости (Минск, РБ). 2002. Т. 82. № 4. С. 81.
7. *Fedorova G.F., Lapina V.A., Menshov V.A. et al.* // Photochem. Photobiol. 2019. V. 95. № 3. P. 780.
8. *Васильев Р.Ф., Трофимов А.В., Цаплев Ю.Б.* // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 2. С. 91.
9. *Цаплев Ю.Б., Трофимов А.В.* // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 11. С. 1716.
10. *Fedorova G.F., Menshov V.A., Trofimov A.V.* // Photochem. Photobiol. 2017. V. 93. № 2. P. 579.
11. *Цаплев Ю.Б., Васильев Р.Ф., Кънчева В.Д. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 6. С. 7.
12. *Васильев Р.Ф., Кънчева В.Д., Наумов В.В. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 6. С. 36.
13. *Наумов В.В., Федорова Г.Ф., Васильев Р.Ф. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 2. С. 24.
14. *Меньшов В.А., Кънчева В.Д., Яблонская О.И. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 2. С. 49.
15. *Kancheva V.D., Dettori M.A., Fabbri D. et al.* // Antioxidants. 2021. V. 10. № 4. P. 624.
16. *Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К.* Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965.
17. *Шляпникох В.Я., Карпунин О.Н., Постников Л.М., Захаров И.В., Вичутинский А.А., Цепалов В.Ф.* Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М.: Наука, 1966.
18. *Frankel E.N.* Lipid oxidation. Second Ed. Chap. 1. Philadelphia: Woodhead Publishing, 2012.
19. *Васильев Р.Ф., Русина И.Ф.* // ДАН СССР. 1964. Т. 156. № 6. С. 1402.
20. *Русина И.Ф., Карпунин О.Н., Касаикина О.Т.* // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 8. С. 49.
21. *Эмануэль Н.М., Гал Д.* Окисление этилбензола. Модельная реакция. М.: Наука, 1984.
22. *Fedorova G.F., Trofimov A.V., Vasil'ev R.F., Veprintsev T.L.* // ARKIVOC. 2007. № VIII. P. 163.
23. *Азатян Н.А., Карпунин О.Н., Белостоцкая И.С., Комиссарова Н.Л.* // Нефтехимия. 1973. № 3. С. 435.
24. *Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А.* Пространственно-затрудненные фенолы. М.: Химия, 1972.
25. *Тихонов И.В., Рогинский В.А., Плисс Е.М., Русаков А.И.* // Башкирский хим. журн. 2006. Т. 13. № 4. С. 112.
26. *Yen G.-C., Hsieh C.L.* // Biosci. Biotechnol. Biochem. 1997. V. 61. № 10. P. 1646.
27. *Ягунов С.Е., Хольшин С.В., Кандалицева Н.В.* // Вестн. Новосибирского гос. пед. ун-та. 2013. Т. 5. № 15. С. 5.
28. *Едимечева И.П., Островская Н.И., Полозов Г.И., Шадыро О.И.* // ЖОХ. 2005. Т. 75. № 4. С. 632.
29. *Бельков М.Б., Ксендзова Г.А., Кузовков П.В. и др.* // Журн. прикл. спектроскопии (Минск, РБ). 2007. Т. 74. № 5. С. 577.
30. *Рогинский В.А.* Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. М.: Наука, 1988.
31. *Менгеле Е.А., Плащина И.Г., Касаикина О.Т.* // Коллоид. журн. 2011. Т. 73. № 6. С. 815.
32. *Battino R., Rettich T.R., Tominaga T.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1983. V. 12. № 2. P. 163.
33. *Fedorova G.F., Menshov V.A., Trofimov A.V. et al.* // Analyst. 2009. V. 134. № 10. P. 2128.
34. *Васильев Р.Ф., Кънчева В.Д., Федорова Г.Ф. и др.* // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 4. С. 533.
35. *Васильев Р.Ф., Вепринцев Т.Л., Долматова Л.С. и др.* // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 2. С. 157.
36. *Shimizu T., Nakanishi Y., Nakahara M. et al.* // J. Clin. Biochem. Nutr. 2010. V. 47. № 3. P. 181.