

ИССЛЕДОВАНИЕ АВТООКИСЛЕНИЯ АДРЕНАЛИНА МЕТОДАМИ УФ-ВИДИМОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

М. А. Иванова¹, Е. К. Нефедова¹, Е. М. Мальцева¹,
А. В. Каленский², А. А. Звекон^{1,2*}

УДК 544.422.6;541.128.124+591.147.6

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-5-701-708>

¹ Кемеровский государственный медицинский университет, Кемерово, Россия

² Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия; e-mail: zvekova@gmail.com

(Поступила 10 июня 2022)

Методами УФ-видимой спектроскопии экспериментально исследован процесс автоокисления адреналина в щелочной среде (рН 10.65) в присутствии сульфита. При обработке экспериментальных зависимостей выделены спектры поглощения конечного продукта автоокисления ($\lambda_m = 290\text{—}300$ нм, $\varepsilon_m = 8400\text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), промежуточного аддукта адренохрома с сульфитом ($\lambda_m = 343$ нм, $\varepsilon_m = 68000\text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и реакционноспособного промежуточного продукта, предположительно, адренолутина ($\lambda_m = 311$, $\varepsilon_m = 140000\text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $\lambda_m = 373$ нм, $\varepsilon_m = 129000\text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Оцененная константа равновесия образования аддукта адренохрома с сульфитом 5000 М^{-1} согласуется с литературными данными для карбонильных соединений. Результаты объясняют противоречия в данных, касающихся окисления и автоокисления адреналина в щелочной среде, полученных разными авторами.

Ключевые слова: адреналин, адренохром, автоокисление, УФ-видимая спектроскопия, кинетика химических реакций.

The process of adrenaline autooxidation in an alkaline medium (pH=10.65) in the presence of sulfite was experimentally studied by UV-Vis spectroscopy. The absorption spectra of the final product of autooxidation ($\lambda_m = 290\text{—}300$ nm, $\varepsilon_m = 8400\text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), the intermediate adduct of adrenochrome with sulfite ($\lambda_m = 343$ nm, $\varepsilon_m = 68000\text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), and the reactive an intermediate product, presumably adrenolutin ($\lambda_m = 311$, $\varepsilon_m = 140000\text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ and $\lambda_m = 373$ nm, $\varepsilon_m = 129000\text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) were determined with experimental data processing. The estimated equilibrium constant for the formation of adrenochrome adduct with sulfite 5000 М^{-1} agrees with the literature data for carbonyl compounds. The results obtained explain the contradictions in the results of various authors concerning the oxidation and autooxidation of adrenaline in an alkaline medium.

Keywords: adrenaline, adrenochrome, autooxidation, UV-visible spectroscopy, kinetics of chemical reactions.

Введение. Окисление адреналина в различных условиях изучается в последние десятилетия как способ оценки активности различных окислителей [1—4] или антиоксидантов [5]. В [5, 6] для оценки антиоксидантной активности предложено использовать процесс автоокисления адреналина в щелочной среде, под которым понимается окисление растворенным в воде кислородом без добавления дополнительных окислителей [6]. В то же время для автоокисления адреналина существуют противоречивые экспериментальные данные и их интерпретации. Окисление адреналина сопровождается образованием продуктов реакции, окрашенных в ближней УФ и видимой областях спектра. В [1—4] продукт, интерпретируемый как адренохром, регистрируется при $\lambda = 480$ нм, тогда как в [5—8] при 347 нм. Изменение спектра поглощения раствора при автоокислении адреналина в [9] показывает одновременный рост оптической плотности в диапазоне 320—600 нм, при этом полоса при 480 нм появляется быстро, затем дополнительные полосы в области 350—450 нм. Кинетические зависимости

STUDY OF ADRENALIN AUTOOXIDATION WITH UV-VIS SPECTROSCOPY METHODS

М. А. Ivanova¹, Е. К. Nefyodova¹, Е. М. Maltseva¹, А. В. Kalenskii², А. А. Zvekov^{1,2*} (¹ Kemerovo State Medical University, Kemerovo, Russia; ² Kemerovo State University, Kemerovo, Russia; e-mail: zvekova@gmail.com)

накопления продуктов (оптическая плотность при 347 нм) в [5] имеют *S*-образный вид, в [6] при той же длине волны — близкий к линейному, в [1] также наблюдается близкая к линейной зависимость оптической плотности от времени при $\lambda = 480$ нм. В [8] для объяснения поглощения продуктов реакции в полосе при 347 нм предполагается существование изомера адренохрома — адренолютина. Указанные противоречия частично снимаются, если учитывать, что в [1—4] раствор адrenalина готовится из химического реактива, а в [5—8] из фармпрепарата, содержащего натрия метабисульфит, гидролизующийся до сульфита. В работе [10] исследовано фотоокисление адrenalина в присутствии сульфита и показано существование аддукта адренохрома и сульфита с максимумом поглощения вблизи 350 нм. Данный аддукт способен эффективно генерировать синглетный кислород при фотовозбуждении, делая фотоокисление адrenalина автокаталитическим процессом. Изомер адренохрома адренолютин получен и исследован в [11]. Адренолютин способен к дальнейшему окислению из-за наличия 1,2-гидрохинонного фрагмента [11]. Спектр вещества, образующегося из адренохрома и ассоциированного с адренолютином, измерен в [12] при pH 7.5, максимум поглощения наблюдался при $\lambda = 400$ нм. При высоких концентрациях адренохрома могут иметь место также более сложные продукты окисления. В [13] на основании результатов исследования автоокисления методами хроматографии приводится схема, содержащая продукт присоединения адренохрома к 3,5,6-тригидрокси-N-метилендолу (енольная форма адренолютина с пиррольным кольцом), а также продукт димеризации окисленной по пиррольному кольцу формы адренолютина — 5,6-дигидрокси-N-метилизатина.

Таким образом, процесс автоокисления адrenalина в присутствии сульфита имеет особенности, в частности, остается дискуссионным вопрос о продуктах реакции и кинетических закономерностях их накопления. В связи с этим применение автоокисления адrenalина как индикаторного процесса при оценке антиоксидантной активности недостаточно обосновано с химической точки зрения.

Цель настоящей работы — определение и интерпретация продуктов автоокисления адrenalина в присутствии сульфита, получение их кинетических зависимостей, оценка константы равновесия образования промежуточного продукта реакции и объяснение противоречий в экспериментальных результатах, полученных разными авторами.

Методика эксперимента. К 4 мл 0.2 М натрий-карбонатного буфера (pH 10.65) добавляли 0.2 мл 0.1 %-ного раствора адrenalина гидрохлорида (аптечный препарат), во втором варианте к 4 мл 0.2 М натрий-карбонатного буфера добавляли 0.05 мл раствора метабисульфита натрия, затем 0.2 мл 0.1 %-ного раствора адrenalина гидрохлорида (аптечный препарат). При использовании аптечного препарата, который уже содержит натрия метабисульфит с концентрацией 1 мг/мл, концентрация сульфит ионов в первом образце 0.47 мМ. Из-за дополнительной добавки концентрация сульфита во втором растворе в два раза больше, чем в первом, и составляет 0.94 мМ. Оба раствора перемешивали, переливали в кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см, которые помещали в кюветное отделение спектрофотометра. Затем измеряли спектры поглощения раствора в области 230—450 нм, используя натрий-карбонатный буферный раствор в качестве образца сравнения, на спектрофотометре СФ-2000 через каждые 2.5 мин. Область меньших длин волн неинформативна из-за сильного поглощения карбонат и гидрокарбонат ионов буферного раствора.

Результаты и их обсуждение. Полученные спектры поглощения растворов в процессе автоокисления приведены на рис. 1, *а*. Исходный спектр согласуется со спектром поглощения адrenalина, приведенным в [14] для рассматриваемой области pH. По мере протекания реакции наблюдается небольшое снижение оптической плотности в полосе с максимумом 242 нм с гипсохромным смещением, что свидетельствует о расходе адrenalина. В области 290—300 нм оптическая плотность увеличивается и появляется полоса поглощения продуктов реакции в области 350 нм, максимум которой испытывает гипсохромный сдвиг в область 320—330 нм. При $\lambda = 252$ нм находится изобестическая точка, положение которой не изменяется с течением времени. Согласно [15], указанные изменения спектра характерны для системы, содержащей более двух спектрально различимых компонентов.

В случае дополнительной добавки сульфита натрия, приводящей к удвоению его концентрации, спектр поглощения системы изменяется подобно случаю без добавки (рис. 1, *б*). Наблюдаются количественные изменения скорости роста оптической плотности при $\lambda = 347$ и 290 нм (рис. 2). Добавление метабисульфита натрия до концентрации 0.94 мМ приводит к небольшому уменьшению скорости роста оптической плотности во всей области поглощения продуктов. До 5 мин кинетические зависимости оптических плотностей при 347 нм близки к прямолинейным, далее они становятся сублинейными, а разница между оптическими плотностями при концентрациях сульфита 0.94 и 0.47 мМ становится практически постоянной. Для $\lambda = 290$ нм наблюдается совершенно иная картина: допол-

нительная добавка метабисульфита натрия приводит к существенному увеличению индукционного периода роста оптической плотности. Таким образом, сульфит оказывает достаточно сложное влияние на накопление различных продуктов реакции автоокисления адреналина.

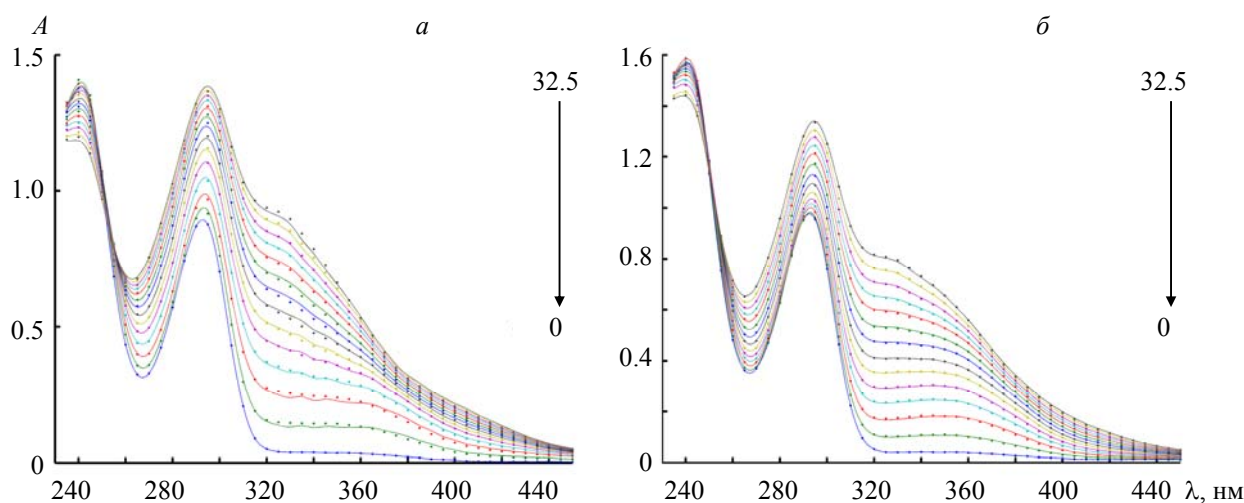


Рис. 1. Зависимости оптической плотности A от длины волны λ раствора адреналина при концентрациях сульфита 0.47 (а) и 0.94 мМ (б); точки — результаты измерений, линии — аппроксимация; шаг изменения времени 2.5 мин

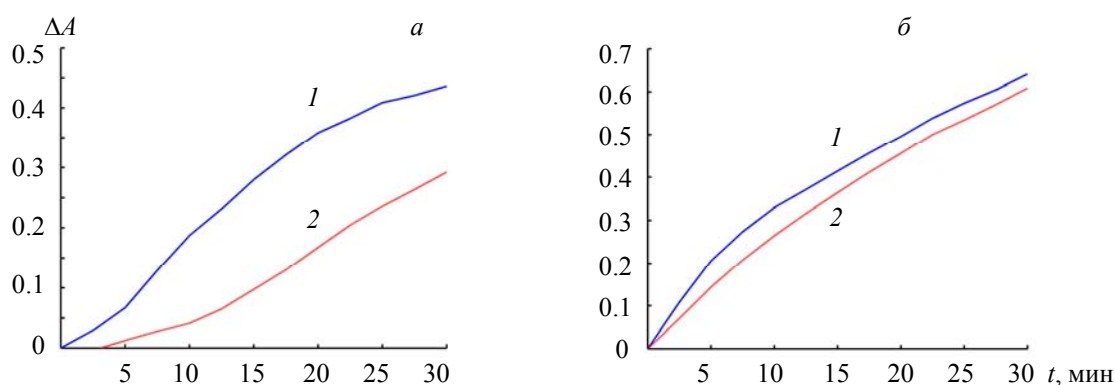


Рис. 2. Зависимости изменения оптической плотности A на $\lambda = 290$ (а) и 347 нм (б) от времени t при концентрациях сульфита 0.47 (1) и 0.94 мМ (2)

Обработка спектрально-кинетических зависимостей (рис. 1) с использованием метода Каца—Уоллеса [15] позволила выяснить, что в системе присутствуют три спектрально различных компонента — адреналин и два продукта его окисления. Следовательно, в результате решения обратной спектрально-кинетической задачи в случае автоокисления адреналина должны быть получены кинетические зависимости изменения концентрации адреналина и двух продуктов его окисления и спектральные зависимости молярного коэффициента поглощения обоих продуктов. Оптическая плотность при каждой длине волны представляется в виде суммы $A(\lambda) = \sum_{i=1}^3 \epsilon_i(\lambda) C_i l$ в соответствии с за-

коном Бугера—Ламберта—Бера и правилом аддитивности. Решение задачи разбивалось на два этапа.

На первом этапе применялась грубая аппроксимация зависимости молярного коэффициента поглощения (ϵ) от энергии кванта для каждого из двух продуктов автоокисления в виде суммы двух гауссианов. Спектр поглощения адреналина считался совпадающим со спектральной зависимостью, измеренной в начальный момент времени. На данном этапе абсолютные молярные коэффициенты поглощения не могут быть определены, поэтому спектральная часть обратной задачи требует определения 10 варьируемых параметров — двух длин волн максимумов полос, двух полуширин полос и отношения интенсивности второй полосы к первой для каждого из двух продуктов. Остальные варь-

ируемые параметры представляли собой вклады компонентов (далее нумеруются нижним индексом) в суммарную оптическую плотность при длине волны максимума его поглощения $A_i(\lambda_m) = \varepsilon_i(\lambda_m)C_i l$, где $\varepsilon_i(\lambda_m)$ — молярный коэффициент поглощения в максимуме первой полосы. С учетом изменений спектра поглощения максимум поглощения продукта 2 в начальном приближении выбран при 350 нм, а продукта 3 при 310 нм. Минимизация суммы квадратов отклонений расчетных и экспериментальных спектров выполнялась методом Нелдера—Мида. Использование гауссова приближения для полос поглощения позволяет уменьшить число варьируемых параметров и получить приближенный вид спектра поглощения каждого компонента.

В результате аппроксимации спектральных зависимостей на первом этапе решения обратной задачи получены спектры поглощения продуктов с максимумами при $\lambda = 341$ и 305 нм для продуктов 2 и 3. На втором этапе проводилось уточнение спектральных зависимостей и концентраций компонентов. Варьируемыми параметрами выступали молярные коэффициенты поглощения продуктов автоокисления в диапазоне 235—450 нм через каждые 5 нм и вклады в оптическую плотность трех компонентов в максимумах поглощения. Использование двухэтапной процедуры позволило сократить время поиска оптимального описания за счет уменьшения числа варьируемых параметров на первом этапе.

Если между реагирующими веществами соблюдаются стехиометрические соотношения $\sum_i \nu_i C_i = \text{const}$, то систему называют закрытой [15]. Пока спектральные зависимости молярных коэффициентов поглощения продуктов не установлены, используется следующий критерий закрытого характера системы: если можно подобрать коэффициенты x_i , которые позволяют удовлетворить уравнению $A_1(t=0) - A_1(t) = x_2 A_2(t) + x_3 A_3(t)$ в каждый момент времени t , то система закрытая. Оптические плотности могут быть выбраны при любых длинах волн. Применение критерия показывает, что исследуемая система закрыта, т. е. все продукты автоокисления адреналина наблюдаются в доступной для измерения спектральной области. Закрытый характер системы позволяет получить спектры поглощения адреналина и продуктов реакции (рис. 3) и их кинетические зависимости (рис. 4) в абсолютных единицах. Из рис. 3 следует, что продукт с максимумом молярного коэффициента поглощения (ε_m) в области 350 нм ($\varepsilon_m = 62000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) является промежуточным, а максимум поглощения конечного в данных условиях продукта находится в области 290—300 нм ($\varepsilon_m = 8400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Из кинетических зависимостей видно, что продукт 2 образуется непосредственно из адреналина, превращаясь в продукт 3.

Аналогичным образом обработаны спектры поглощения в случае дополнительной добавки сульфита. Сравнение спектральных зависимостей свидетельствует об изменении спектра промежуточного продукта при увеличении концентрации сульфита, т. е. промежуточный продукт существует в нескольких формах, соотношение концентраций которых зависит от концентрации сульфита в системе. Удвоение концентрации сульфита приводит к снижению стационарной скорости реакции в 1.2 раза, увеличению индукционного периода появления конечного продукта до 5 мин и росту концентрации промежуточного продукта в 1.7 раза.

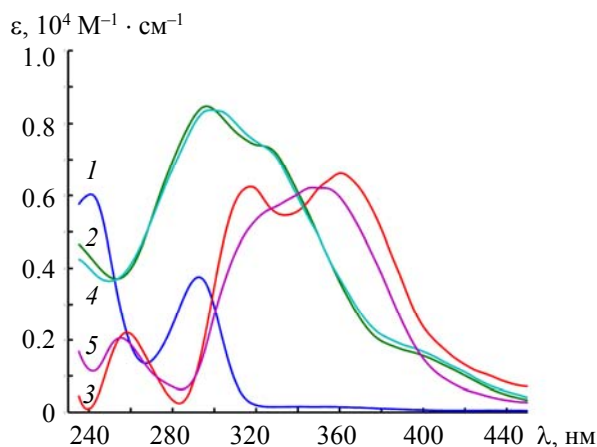


Рис. 3. Зависимости молярного коэффициента поглощения ε от длины волны λ для адреналина (1), конечного (2, 4) и промежуточных (3, 5) продуктов его окисления при концентрациях сульфита 0.47 (2, 3) и 0.94 mM (4, 5); значения ε промежуточных продуктов (3, 5) уменьшены в 10 раз

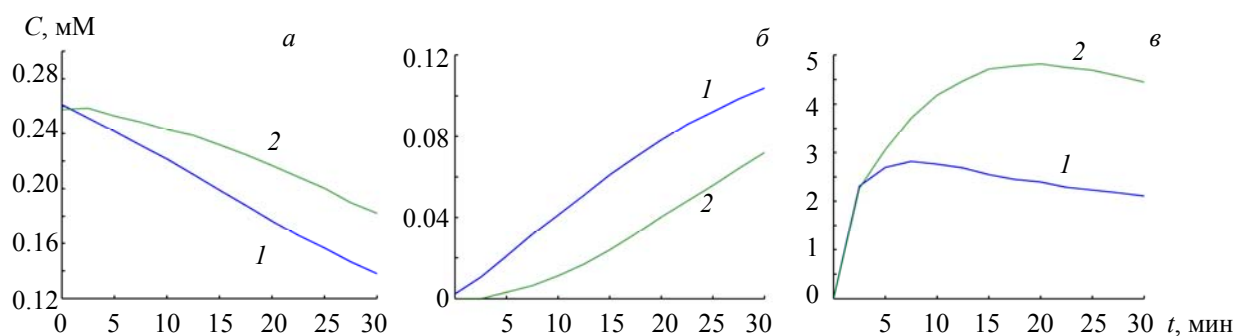
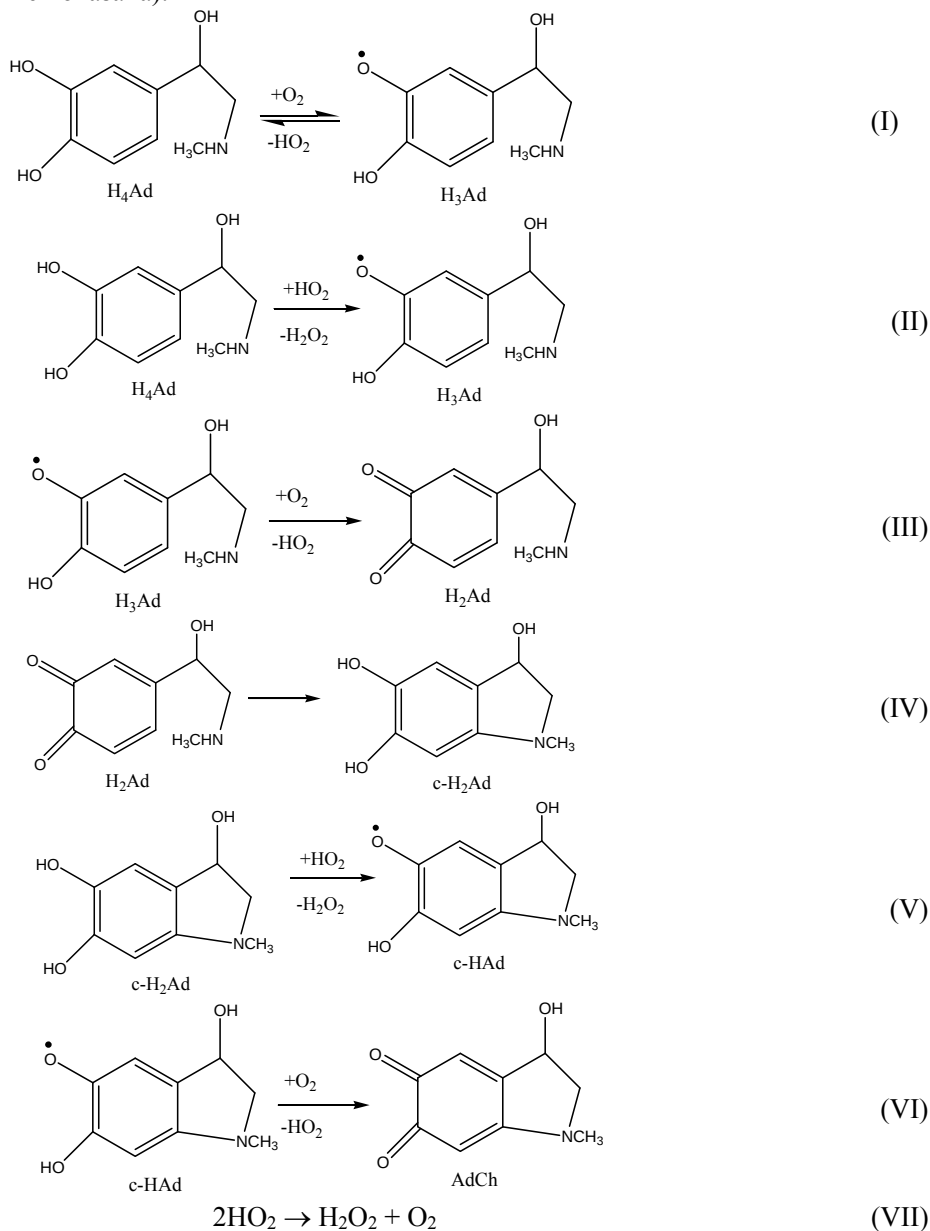


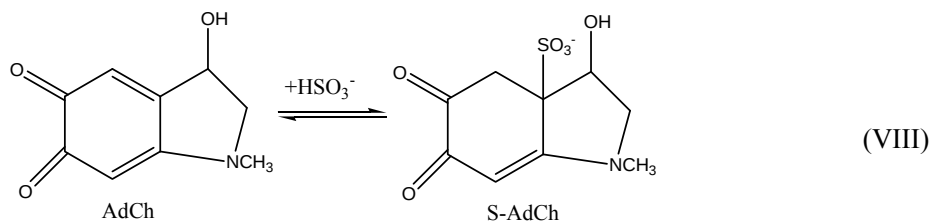
Рис. 4. Зависимости концентрации C адреналина (а), конечного (б) и промежуточного (в) продуктов автоокисления от времени t при концентрациях сульфита 0.47 (1) и 0.94 мМ (2)

Полученные экспериментальные результаты и данные [1, 10, 11] позволяют сформулировать схему стадий автоокисления адреналина, учитывающую присутствие сульфита (кисотно-основная диссоциация соединений не показана):

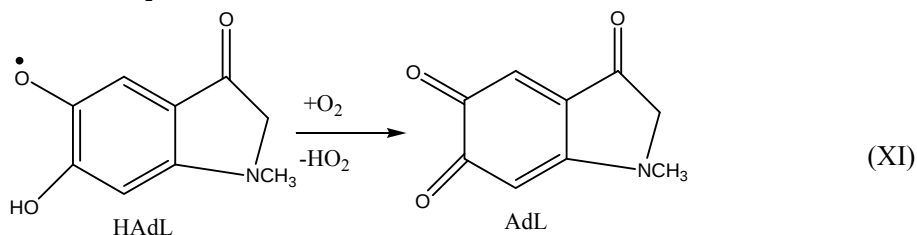
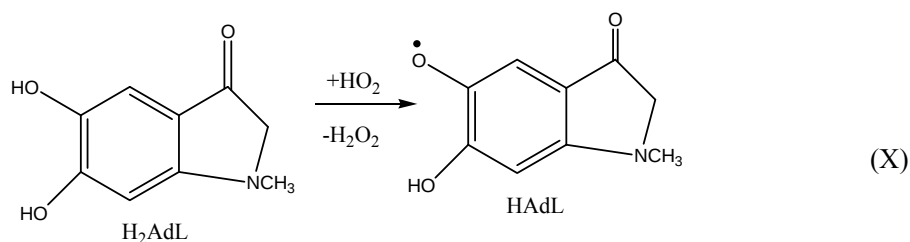
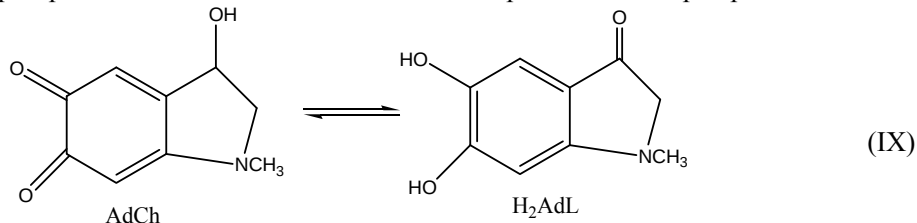


Стадии I и VII представляют собой зарождение и обрыв цепи, стадии II—VI — продолжение цепи [1]. В качестве дополнительных реакций обрыва могут быть добавлены стадии диспропорционирования радикала H_3Ad и окисления радикалов надпероксидом с образованием перекиси водорода. Методом спектрофотометрии можно отследить только концентрацию относительно стабильных продуктов. Концентрации радикальных интермедиатов слишком малы и выходят за границы применимости метода. Промежуточный продукт адренилинхинон H_2Ad циклизуется по стадии III с достаточно большой константой скорости $>7.4 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ [16], поэтому также не проявляется.

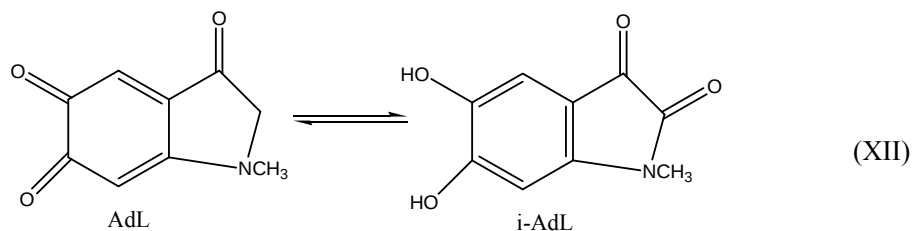
В присутствии сульфита адренохром дает с ним аддукт, что типично для карбонильных соединений [17]. В [2] предложена следующая структура аддукта:



Адренохром может претерпевать дальнейшее автоокисление через свой изомер адренолютин:



Продукт AdL далее изомеризуется с образованием 5,6-дигидрокси-N-метилизатина:



Продукт, обозначенный как i-AdL , вероятно, является конечным продуктом автоокисления.

Из кинетических зависимостей (рис. 4) видно, что удвоение концентрации сульфита приводит к увеличению индукционного периода образования конечного продукта до 5 мин и увеличению кон-

центрации промежуточного продукта в 1.7 раза. В рамках схемы реакций и интерпретации природы поглощающих свет частиц этот эффект вполне объясним. Действие сульфита заключается в обратимом образовании побочного продукта с адренохромом, что приводит к уменьшению квазистационарной концентрации адренолютина, замедляя его окисление. Дополнительный эффект сульфита связан со снижением скорости реакции, отслеживаемой по концентрации адреналина и конечного продукта, что и должно иметь место в силу его антиоксидантной активности ($\text{SO}_3^{2-} + \text{HO}_2^* \rightarrow \text{SO}_3^{\cdot-} + \text{OH}^-$ и т. д. [18]). Из-за высокого стандартного окислительно-восстановительного потенциала полуреакции $\text{SO}_3^{2-} - e = \text{SO}_3^{\cdot-}$ и относительно высокой силы сернистой кислоты сульфит не участвует в стадии зарождения цепи.

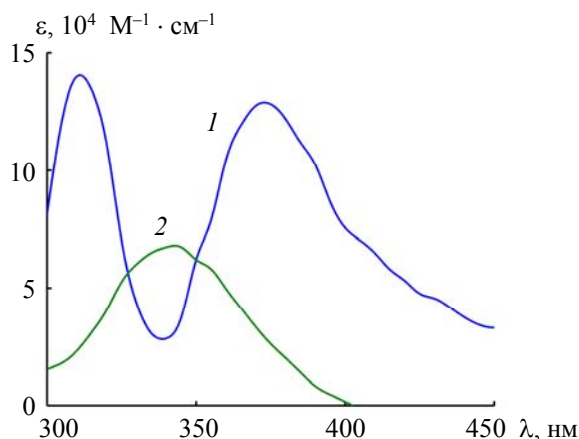


Рис. 5. Зависимости молярного коэффициента поглощения ϵ от длины волны λ для реакционно-способного промежуточного продукта (1) и аддукта адренохрома с сульфитом (2)

Эффективная константа скорости окисления в условиях эксперимента может быть оценена как отношение стационарной скорости к начальной концентрации адреналина $\approx 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Характерные константы скорости реакции взаимодействия карбонильных соединений с сульфитом выше $10^2 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [17], что после умножения на концентрацию сульфита в образце без дополнительной добавки 0.47 мМ приводит к эффективной константе $> 5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Таким образом, равновесие по стадии VIII устанавливается значительно быстрее, чем окисление адренолютина (стадии X—XII). В этом приближении относительное увеличение концентрации промежуточного продукта в точке максимума совпадает с относительным уменьшением мольной доли адренолютина. Концентрация сульфита на несколько порядков превышает концентрацию промежуточного продукта, поэтому при оценках можно пренебречь расходом сульфита при используемых временах наблюдения на образование

аддукта AdCh-S. С учетом концентрации сульфита и соотношения $\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{C_2}{C_1} = \frac{1 + K[\text{SO}_3^{2-}]_2}{1 + K[\text{SO}_3^{2-}]_1}$ получаем

оценку константы равновесия 5000 М^{-1} и мольные доли не связанного в аддукт с сульфитом вещества $\alpha_1 = 0.30$ и $\alpha_2 = 0.18$. Согласно [17], константы равновесия для реакции сульфитов с альдегидами и кетонами составляют $\sim 10\text{—}1000 \text{ М}^{-1}$. Оцененные мольные доли позволяют разложить полученные спектры для промежуточного продукта на спектры двух компонентов (рис. 5). Полоса поглощения с максимумом при 343 нм ($\epsilon_m = 68000 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) соответствует аддукту адренохрома с сульфитом. В спектре компонента, находящегося с ним в равновесии, имеются две полосы при 311 нм ($\epsilon_m = 140000 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) и 373 нм ($\epsilon_m = 129000 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), которые могут относиться как к индивидуальному соединению, так и к двум, соотношение концентраций которых не зависит от концентрации сульфита. В области 400 нм видно плечо, которое может быть связано с полосой поглощения адренолютина при pH 7.5 [12]. В условиях нашего эксперимента (pH 10.65) фенольные группы адренолютина должны диссоциировать, тогда как при pH 7.5 степень их диссоциация пренебрежимо мала. С учетом кислотности среды различия полученного нами спектра поглощения адренолютина и приводимого в литературе объяснимы.

В [5—7] предложено использовать сравнение скорости роста оптической плотности при 347 нм в присутствии антиоксидантов и без них для оценки антиоксидантной активности. Предполагалось, что первые 30 мин реакции автоокисления наиболее достоверны и информативны. Спектрофотометрически может быть выделено поглощение излучения не менее чем двумя промежуточными продуктами, соотношение между концентрациями которых определяется концентрацией сульфита, а также конечный продукт автоокисления, причем все они вносят вклад в оптическую плотность при $\lambda = 347$ нм. Конечный продукт автоокисления появляется даже при дополнительной добавке сульфита в течение 10 мин. Наблюдение за оптической плотностью только на указанной длине волны может дать о системе только качественную, а не количественную информацию. Данный вывод не зависит от наличия или отсутствия антиоксидантов в растворе, поэтому методика [5—7] не позволяет на количественном уровне сравнивать антиоксидантную активность различных веществ.

Закключение. Экспериментально исследовано автоокисление адреналина в присутствии сульфита в щелочной среде с помощью методов УФ-видимой спектроскопии. Показано существование промежуточного продукта окисления, находящегося в равновесии с аддуктом адренохрома и сульфита. При обработке экспериментальных зависимостей выделены спектры поглощения при pH 10.65 конечного продукта автоокисления, аддукта адренохрома с сульфитом и реакционноспособного промежуточного продукта, предположительно, адренолютина. Оценена константа равновесия образования аддукта. Дано объяснение противоречий в результатах, касающихся окисления и автоокисления адреналина, полученных разными авторами.

Работа поддержана грантом Президента РФ (проект МД-3502.2021.1.2).

- [1] R. Alhasan, D. Njus. *Anal. Biochem.*, **381** (2008) 142—147
- [2] S. Garnayak, S. Patel. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53** (2014) 12249—12256
- [3] M. Z. A. Rafiquee, M. R. Siddiqui, M. S. Ali, H. A. Al-Lohedan. *Spectrochim. Acta A*, **126** (2014) 21—27
- [4] L. Hu, N. Gao, J. Shan, X. Wang, H. Wang, X. Yang, H. Ma, Q. Wei. *Langmuir*, **36**, N 18 (2020) 5040—5047
- [5] Е. И. Рябинина, Е. Е. Зотова, Е. Н. Ветрова, Н. И. Пономарева, Т. Н. Илюшина. *Химия растит. сырья*, № 3 (2011) 117—121
- [6] Т. В. Сирота. *Биофизика*, **65**, № 4 (2020) 646—655 [T. V. Sirota. *Biophysics*, **65**, N 4 (2020) 548—556]
- [7] Т. В. Сирота. Способ определения антиоксидантной активности супероксиддисмутазы и химических соединений, патент РФ 2 144 674, заявка 99103194/14 (1999)
- [8] Е. А. Гузов, В. Н. Казин, В. А. Мошарева, А. А. Жукова. *Журн. прикл. спектр.*, **85**, № 6 (2018) 985—991 [E. A. Guзов, V. N. Kazin, V. A. Moshareva, A. A. Zhukova. *J. Appl. Spectr.*, **85**, N 6 (2019) 1107—1113]
- [9] I. Cs. Szigyártó, L. Szabó, L. I. Simándi. *J. Mol. Cat. A*, **372** (2013) 66—71
- [10] J. Brustugun, S. Kristensen, H. H. Tønnesen. *Pharmazie*, **59**, N 6 (2004) 457—463
- [11] S. I. Baskin, G. S. Behonick, R. J. Schafer, M. J. Novak, C. M. Arroyo. *Toxic Subst. Mech.*, **19** (2000) 239—252
- [12] M. P. Rigobello, G. Scutari, R. Boscolo, A. Bindoli. *Biol. and Chem.*, **5**, N 1 (2001) 39—46
- [13] A. Palumbo, M. d'Ischia, G. Misuraca, G. Prota. *Biochim. Biophys. Acta*, **990** (1989) 297—302
- [14] S. Corona-Avedaño, G. Alarcón-Angeles, A. Rojas-Hernández, M. A. Romero-Romo, M. T. Ramirez-Silva. *Spectrochim. Acta A*, **61** (2005) 305—311
- [15] И. Я. Берштейн, Ю. Л. Каминский. *Спектрофотометрический анализ в органической химии*, Ленинград, Химия (1975) 26—45
- [16] M. D. Hawley, S. V. Tatawawadi, S. Piekarski, R. N. Adams. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, N 2 (1967) 447—450
- [17] P. Guthrie, Y.-Y. Wu, A. R. Bannister, S. Peiris, I. Povar, E. A. Wilson, Q. Wang. *Can. J. Chem.*, **93** (2015) 227—233
- [18] P. Neta, R. E. Huie. *Env. Health Pers.*, **64** (1985) 209—217