

УДК 543.544:543.80:543.42:547.572.3:546.56

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА, СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ  
КОМПЛЕКСОВ ФЛАВОНОИДОВ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ.  
СООБЩЕНИЕ 2. ОПТИМИЗАЦИЯ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ  
ЦИНКА С ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНОМ В ВОДНОЙ СРЕДЕ\***

© *Н.Н. Трофимова\*\**, *Е.В. Столповская*, *В.А. Бабкин*

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1,  
Иркутск, 664033 (Россия), e-mail: natrof@irioch.irk.ru*

Целью работы явилось изучение кинетики реакции комплексообразования цинка с 2,3-дигидро-3,5,7-тригидрокси-2-(3,4-дигидроксифенил)-4H-1-бензопиран-4-оном (дигидрокверцетином (ДКВ)) в водной среде, а также изучение влияния условий проведения реакции концентрации реагентов, их исходного молярного соотношения, продолжительности реакции, pH среды, а также аниона цинковой соли на выход образующегося продукта. На основе полученных данных проведена оптимизация выхода продукта реакции состава  $C_{30}H_{26}O_{16}Zn$ . Изучение кинетики реакции показало, что при pH 5,11 стехиометрическое соотношение иона цинка и ДКВ (1:2 моль) в составе комплексного соединения определяется в первую минуту реакции.

*Ключевые слова:* комплексообразование, комплексные соединения, дигидрокверцетин, соли цинка, кинетика реакции, оптимизация, выход продукта.

**Введение**

Сведения о механизме реакции комплексообразования ионов металлов с флавоноидами в зависимости от условий реакции весьма немногочисленны. Известно, что механизм комплексообразования носит диссоциативный характер, большинство реакций образования комплексных соединений металлов с флавоноидами относятся к быстрым реакциям [1], протекают спонтанно при комнатной температуре [2], и скорость реакции комплексообразования ионов некоторых металлов с флавоноидами соответствует скорости обмена молекул воды в составе аква-катиона металла в водно-спиртовых растворах [3]. Кинетика образования лабильных комплексов ранее изучалась для ограниченного числа природных фенольных соединений флавоноидного ряда, в частности, кверцетина, морина [1, 3] и некоторых др. [4, 5].

Для изучения кинетики реакции комплексообразования цинка с дигидрокверцетином в водном растворе и ее оптимизации по выходу продукта были проведены исследования по определению влияния следующих параметров реакции: концентрации исходных реагентов, их молярного соотношения, продолжительности реакции, pH среды, аниона цинковой соли. Усиленные антиоксидантные свойства полученного

---

*Трофимова Наталья Николаевна* – старший научный сотрудник лаборатории химии древесины, кандидат химических наук, e-mail: natrof@inbox.ru

*Столповская Елена Владимировна* – инженер лаборатории химии древесины, тел.: (3952) 51-14-27

*Бабкин Василий Анатольевич* – заведующий лабораторией химии древесины, доктор химических наук, профессор, e-mail: babkin@irioch.irk.ru

комплексного соединения по сравнению с ДКВ [6] предполагают перспективу разработки технологии производства фармакологической субстанции на его основе. Выбор проведения реакции в водном растворе обусловлен экологичностью и простотой его осуществления.

---

\* Предыдущее сообщение: Трофимова Н.Н., Бабкин В.А., Вакульская Т.И., Чупарина Е.В. Исследование методов синтеза, строения и свойств комплексов флавоноидов с ионами металлов. Сообщение 1. Синтез и установление строения комплексов и солей дигидрокверцетина с цинком, медью (II) и кальцием в водных растворах // Химия растительного сырья. 2012. №2. С. 51–62.

\*\* Автор, с которым следует вести переписку.

### Экспериментальная часть

*Общие методы.* УФ-спектры получали на спектрофотометре СФ-26, в кюветах  $l=1,0$  см. рН-Метрию проводили на приборе Эксперт-001 (НПП Эконикс-Эксперт, Москва). Рентгеновский энергодисперсионный анализ выполнен с помощью электронного микроскопа фирмы Hitachi марки ТМ 3000, датчик: X-ray детектор SDD XFlash 430-H.

Общие условия синтезов комплексных соединений приведены в [7]. Для изучения влияния концентраций исходных реагентов на выход продукта использовали концентрации ДКВ 0,0066; 0,033; 0,066 и 0,11 моль/л, концентрации иона цинка составляли 0,0099; 0,0495; 0,099 и 0,165 моль/л. Были использованы молярные соотношения иона цинка и ДКВ, равные 10 : 1, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2. Для поддержания постоянной рН среды реакция проводилась в буферных растворах с рН 3,56; 4,01; 7,50; 9,18 и без использования буферов. Найдено по элементному анализу, %: С 46,00; Н 2,83; Zn 8,85. Найдено по рентгеновскому энергодисперсионному анализу, %: С 49,03; О 42,20; Zn 8,77. Вычислено, %: С 50,92; О 36,21; Н 3,68; Zn 9,19. М 707. Брутто-формула:  $C_{30}H_{26}O_{16}Zn$ .

Для изучения кинетики реакции комплексообразования из реакционной смеси каждые 5 мин с первой минуты до пятнадцатой и затем каждые 15 мин отбирали аликвоты, в которых определяли содержание ДКВ спектрофотометрическим методом и иона цинка – титриметрическим методом.

#### **Построение градуировочного графика для спектрофотометрического определения содержания ДКВ в анализируемом растворе.**

*Приготовление стандартного раствора №1.* 0,10 г ДКВ стандартного образца (точная навеска) растворяли в 70 мл этилового спирта 96% в мерной колбе вместимостью 100 мл, доводили объем раствора этиловым спиртом 96% до метки и перемешивали. Концентрация полученного раствора ДКВ составила  $10^{-3}$  г/мл.

*Приготовление стандартных растворов №2.* Из раствора №1 разведением готовили серию растворов с содержанием ДКВ  $7,5 \cdot 10^{-4}$ ;  $5,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $2,5 \cdot 10^{-4}$  и  $1,0 \cdot 10^{-4}$  г/мл.

*Приготовление стандартных растворов №3.* Из растворов №2 готовили растворы для построения калибровочного графика следующим образом: 1 мл раствора переносили в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводили объем раствора до метки этиловым спиртом 96% и перемешивали. Концентрации полученных растворов составили  $1,5 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-5}$ ;  $5 \cdot 10^{-6}$  и  $2 \cdot 10^{-6}$  г/мл.

Оптическую плотность D растворов №3 измеряли на спектрофотометре в максимуме поглощения при  $290 \pm 2$  нм в кювете с толщиной слоя 1 см. В качестве раствора сравнения использовали этиловый спирт 96%.

По полученным значениям оптической плотности строили график зависимости:  $D=f(C)$ . Уравнение зависимости имеет вид:  $y = 0,0609x - 0,0069$ ;  $R^2 = 0,9992$ .

*Спектрофотометрическое определение содержания ДКВ в анализируемом растворе.* В мерную колбу на 50 мл отбирали аликвоту 0,025 мл анализируемого раствора и доводили до метки 96% этиловым спиртом. Содержание ДКВ в исследуемом растворе рассчитывали по формуле, выведенной из градуировочного графика:

$$m(\text{ДКВ}) = (D + 0,0069) \cdot V_{\text{общ}} \cdot 0,82 / V_{\text{ал}},$$

где D – оптическая плотность, %,  $V_{\text{общ}}$  – объем анализируемого раствора, мл,  $V_{\text{ал}}$  – объем аликвоты, мкл.

*Определение содержания иона цинка в анализируемом растворе.* Содержание иона цинка в анализируемом растворе определяли комплексонометрическим титрованием трилоном Б (индикатор – кислотный хром черный специальный) [8] по формуле

$$m(\text{Zn}^{2+}) = (N(\text{ТрБ}) \cdot M_{\text{э}}(\text{Zn}^{2+}) \cdot V(\text{ТрБ}) \cdot V_{\text{общ}}) / (V_{\text{ал}} \cdot 1000), \text{ г},$$

где  $N(\text{ТрБ})$  – эквивалентная концентрация трилона Б, моль-экв/л,  $M_{\text{э}}(\text{Zn}^{2+})$  – эквивалентная масса иона цинка, г-экв/моль,  $V(\text{ТрБ})$  – объем трилона Б, пошедшего на титрование, мл,  $V_{\text{общ}}$  – объем анализируемого раствора, мл,  $V_{\text{ал}}$  – объем аликвоты, мл.

*Установление эквивалентной концентрации трилона Б.* Из раствора ГСО, содержащего ионы  $\text{Zn}^{2+}$  1 мг/мл, готовили водные растворы объемом 10 мл с содержанием иона цинка 1 и 2 мг, добавляли 2 мл аммиачного буферного раствора, 3–4 капли индикатора кислотный хром черный и титровали раствором трилона Б. Нормальность трилона Б рассчитывали по формуле

$$N(\text{ТрБ}) = m(\text{Zn}^{2+}) \cdot 1000 / (V(\text{ТрБ}) \cdot M_{\text{э}}(\text{Zn}^{2+})).$$

**Обсуждение результатов**

Ранее нами было проведено исследование методов синтеза, строения и свойств комплексов дигидрокверцетина с ионами цинка, меди (II) и кальция [7]. В продолжение этой работы проведена оптимизация выхода продукта реакции комплексообразования иона цинка с дигидрокверцетином в водной среде.

С целью изучения влияния концентраций исходных веществ на образование и выход комплексного соединения были проведены синтезы с использованием различных концентраций исходных реагентов в диапазонах, приведенные в таблице 1. В реакцию были взяты ДКВ и ацетат цинка двухводный, молярное соотношение иона цинка и ДКВ составляло 1,5 : 1,0.

При увеличении концентрации в исходных растворах  $Zn^{2+}$  от 0,0099 моль/л и ДКВ от 0,0066 моль/л до 0,165 и 0,11 моль/л соответственно, выход образующегося продукта повышается от 11,3 до 57,4% соответственно. Последнее значение не является показателем максимального выхода продукта. Тем не менее полученная зависимость выхода образовавшегося продукта реакции от концентрации веществ, взятых в реакцию, позволяет установить, что чем ниже концентрация реагентов, а следовательно, чем выше разбавление раствора, тем меньше выход образующегося соединения.

Комплексообразование металлов с флавоноидами с формированием стабильных моно- или билигандных комплексов, поддающихся удовлетворительному определению стехиометрического состава комплексного соединения, происходит в широком диапазоне исходных молярных соотношений металла и флавоноида от 1 : 9 до 9 : 1 моль [2, 9].

Следующим, изученным нами параметром, оказывающим влияние на выход и состав продукта реакции, было соотношение исходных веществ, взятых в реакцию. В данной серии экспериментов в качестве соли использовался ацетат цинка двухводный. При этом молярные соотношения иона цинка и ДКВ были рассчитаны как равные 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1 и 10 : 1 моль (табл. 2).

Показано, что в данных условиях реакции максимальный выход 72,3% индивидуального продукта получается при молярном соотношении исходных реагентов  $Zn^{2+}$  и ДКВ, равном 2 : 1 моль. Содержание цинка в комплексном соединении и его стехиометрия соответствуют расчетной структуре билигандного комплексного соединения  $C_{30}H_{26}O_{16}Zn$  с содержанием цинка 9,2%.

Несмотря на то, что большинство реакций комплексообразования металлов с флавоноидами относятся к быстрым реакциям, представляло интерес изучение скорости реакции, характера и направления протекания реакции по типу образования моно- или билигандного комплексного соединения, а также исследование изменения состава комплекса во времени, т.е. определение стабильности образующегося соединения во времени в условиях реакции. Для данного исследования в качестве цинксодержащей соли был выбран ацетат цинка двухводный (рН реакционного раствора, содержащего ДКВ и ацетат цинка, составлял 5,11).

С этой целью был проведен мониторинг изменения содержания  $Zn^{2+}$  и ДКВ в реакционной смеси, взятых в реакцию в соотношении 1,5 : 1 моль, и молярных отношений комплексообразующего иона и лиганда в составе комплекса в течение 2 ч. Изменение содержания компонентов в комплексном соединении во времени представлен на рисунке 1.

Таблица 1. Зависимость выхода продукта от концентрации исходных веществ в растворе

$C(Zn^{2+})$ , моль/л	$C(ДКВ)$ , моль/л	Выход продукта, %
0,0099	0,0066	11,3
0,0495	0,033	33,7
0,099	0,066	54,9
0,165	0,11	57,4

Таблица 2. Зависимость выхода продукта и содержания цинка в составе комплексного соединения по данным элементного анализа от соотношения исходных реагентов

$Zn^{2+}$ :ДКВ, моль	Выход продукта, %	Содержание Zn в продукте, %
1 : 2	59,5	8,85
1 : 1	60,3	9,37
2 : 1	72,3	9,97
10 : 1	68,5	9,51

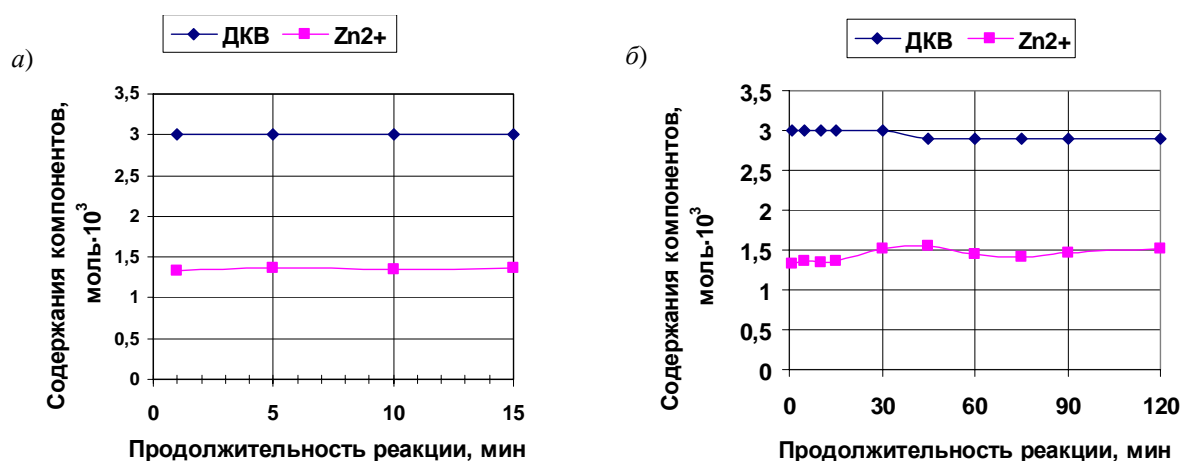
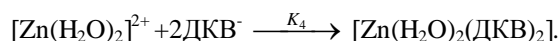
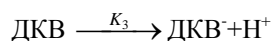
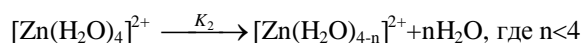
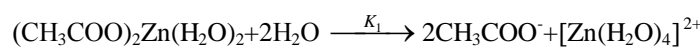


Рис. 1. Изменение содержания компонентов в составе комплексного соединения во времени: а) в течение первых 15 мин; б) в течение 2 ч

Из рисунка 1а видно, что в условиях данного эксперимента стехиометрическое соотношение иона металла и флавоноида в составе комплексного соединения определяется в первую минуту реакции и приводит к образованию структуры билигандного комплексного соединения. Продолжительность реакции до 2 ч в условиях нагрева водяной бани, как видно из рисунка 1б, практически не меняет состав полученного соединения на протяжении всего эксперимента, что позволяет сделать вывод о стабильности соединения в течение данного времени при нагреве реакционной среды до 100 °С.

Реакцию комплексообразования иона цинка с дигидрокверцетином в водной среде можно рассматривать как многостадийный процесс, сопровождающийся протеканием следующих основных реакций:



Лимитирующей стадией реакции образования комплексного соединения, согласно [3], является стадия обмена воды (выхода молекулы воды во внешнюю координационную сферу) в акваионах цинка  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ , и поэтому скорости образования комплексных соединений металлов с флавоноидами соответствуют скорости этой стадии реакции. В целом образование комплексного соединения протекает по диссоциативному механизму  $S_N1$ .

Скорость реакции образования полученного комплексного соединения рассчитывалась по формуле

$$v = \Delta C / \Delta t = (C_0 - C_i) / (t_i - t_0).$$

График зависимости скорости реакции от продолжительности синтеза представлен на рисунке 2. Из рисунка видно, что начиная с первой минуты реакции ее скорость резко снижается и после пятнадцатой минуты остается практически постоянной до конца эксперимента (120 мин). Это подтверждает, что основная масса продукта реакции образуется в первую минуту синтеза.

Еще одним важным параметром реакции образования комплекса является рН среды. По литературным данным оптимальным для комплексообразования является рН 6 [2]. Диссоциация флавоноидов в водных растворах происходит с образованием соответствующих анионов – флавонолятов, причем диссоциировать может не одна, а сразу несколько гидроксильных групп, что обуславливает структурное разнообразие образующихся комплексных соединений. Большинство флавоноидов имеют рКа ниже 7 и при физиологических значениях рН находятся преимущественно в диссоциированной форме [10].

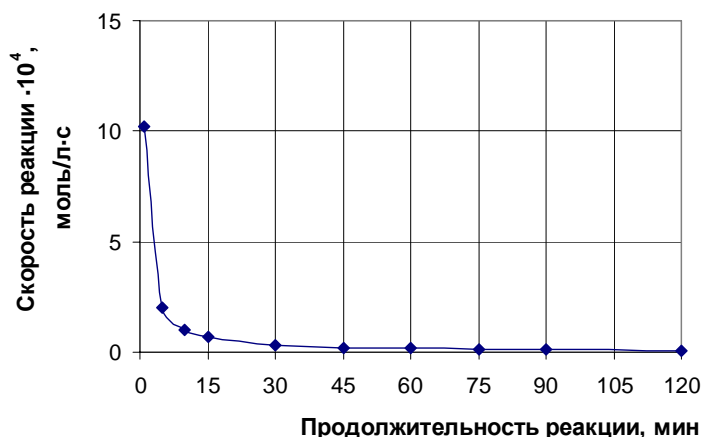
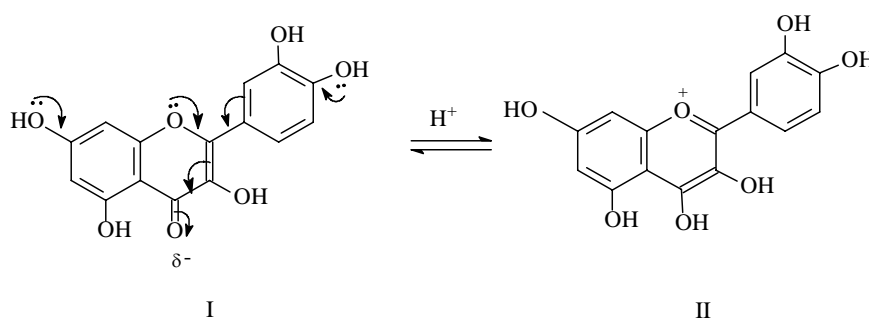


Рис. 2. Изменение скорости реакции во времени

Диссоциация флавонолов на примере кверцетина [11] характеризуется равновесием, сдвиг которого зависит от pH среды:



При низких значениях pH часть кверцетина (I) находится в протонированной форме (II), не склонной к комплексообразованию. С увеличением pH раствора возрастает количество молекул в форме (I), обладающей донорными свойствами, и как следствие, растет концентрация образуемого этой формой флавоноида комплекса с ионами металлов [11].

Реакция комплексообразования иона цинка с ДКВ проводилась с использованием доступных водорастворимых солей – хлорида, сульфата и ацетата. Хлорид и сульфат цинка, имеющие в качестве аниона остатки сильных кислот, показывали с раствором ДКВ pH 3–3,5, и в таких растворах комплексообразование не происходило. Это связано с тем, что при низких значениях pH (при pH < 4) происходит образование протонированной формы флавоноида. При использовании в качестве реагентов хлорида и сульфата цинка комплексообразование происходило при доведении pH растворов до 5,1–6,0 добавлением в реакционную смесь раствора щелочи. Добавление раствора щелочи прекращали после того, как прекращалось образование осадка (продукта реакции).

Использование для синтеза ацетата цинка, имеющего в качестве аниона остаток слабой кислоты, дает с раствором ДКВ pH 5,11, и в данных условиях реакции сразу происходит образование продукта. Для изучения влияния pH среды на выход продукта были проведены синтезы комплексных соединений в буферных растворах с pH 3,56; 4,01; 7,50; 9,18 и без использования буферов. Синтезы проводили с использованием ацетата цинка. В условиях данного эксперимента максимальный выход продукта наблюдается при pH 5,11 (рис. 3).

Это позволяет сделать вывод, что оптимальной средой из выбранных для реакции образования комплексного соединения состава  $C_{30}H_{26}O_{16}Zn$  является pH 5,11. При использовании в качестве цинксодержащей соли хлорида или сульфата цинка наиболее полное протекание реакции наблюдается при доведении pH до 5,1–6,0.

Таким образом, изучение кинетики реакции комплексообразования цинка с дигидрокверцетином в водном растворе позволило провести оптимизацию реакции по выходу продукта состава  $C_{30}H_{26}O_{16}Zn$ , соответствующего структуре билигандного комплекса. Полученное соединение проявляет усиленные антиоксидантные свойства по сравнению с исходным ДКВ, что предполагает перспективу разработки технологии производства фармакологической субстанции с антиоксидантными свойствами на его основе.

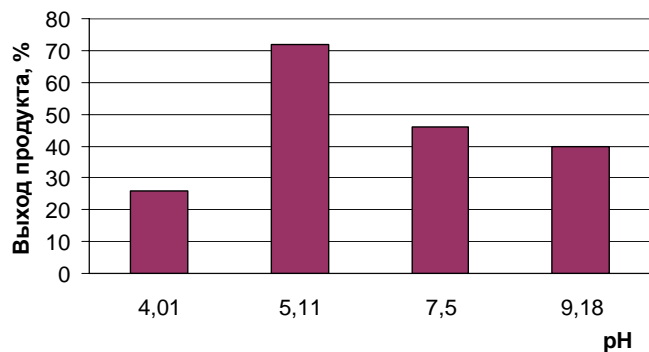


Рис. 3. Зависимость выхода комплексного соединения от pH раствора

### Выводы

Изучена кинетика реакции комплексообразования цинка с 2,3-дигидро-3,5,7-тригидрокси-2-(3,4-дигидроксифенил)-4H-1-бензопиран-4-оном (дигидрокверцетином (ДКВ)) в водной среде. Исследовано влияние условий проведения реакции концентрации исходных реагентов, их соотношения в реакционном растворе, продолжительности реакции, pH среды, а также аниона цинковой соли, на выход образующегося комплексного соединения. Показано, что для реакции образования комплексного соединения состава  $C_{30}H_{26}O_{16}Zn$  на выход продукта оказывают влияние различные параметры реакции. При разбавлении раствора выход образующегося соединения уменьшается. Оптимальным является молярное соотношение исходных реагентов  $Zn^{2+}$  и ДКВ, равное 2:1. Стехиометрическое соотношение иона металла и флавоноида в составе комплексного соединения определяется в первую минуту синтеза. Максимальный выход продукта наблюдается при pH 5,11. При использовании в реакции цинксодержащих солей, имеющих в качестве анионов остатки сильных кислот, комплексообразование начинается при доведении pH до 5,1-6,0.

### Список литературы

1. Макашев Ю.А., Шаронов В.П., Грачев С.А., Миронов В.Е., Макашева И.Е. Кинетика комплексообразования некоторых переходных металлов с кверцетином и морином // Известия АН СССР. Сер. Химическая. 1976. №4. С. 907–909.
2. Malesev D., Kuntic V. Investigation of metal-flavonoid chelates and the determination of flavonoids *via* flavonoid complexing reactions (review) // J. Serb. Chem. Soc. 2007. Vol. 72, №10. Pp. 921–939.
3. Макашев Ю.А., Шаронов В.П., Миронов В.Е., Макашева И.Е., Блохин В.В. О скоростях образования кверцетиновых и мориновых комплексов переходных металлов // Журнал общей химии. 1975. Т. 45, №12. С. 2748.
4. Макашева И.Е., Головкина М.Т. Взаимодействие кверцетина с ионами меди (II) в водно-спиртовых растворах // Журнал общей химии. 1973. Т. 43, №7. С. 1640–1645.
5. Макашева И.Е., Мирзаева Л.К., Головкина М.Т. Спектрофотометрическое исследование взаимодействия кверцетина с цинком // Журнал общей химии. 1974. Т. 44, №7. С. 1570–1575.
6. Столповская Е.В., Трофимова Н.Н., Бабкин В.А., Костыро Я.А. Биологическая активность комплексов дигидрокверцетина с ионами двухвалентных металлов // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : мат. V Всерос. конф. с международным участием. Барнаул, 2012. С. 273.
7. Трофимова Н.Н., Бабкин В.А., Вакульская Т.И., Чупарина Е.В. Исследование методов синтеза, строения и свойств комплексов флавоноидов с ионами металлов. Сообщение 1. Синтез и установление строения комплексов и солей дигидрокверцетина с цинком, медью (II) и кальцием в водных растворах // Химия растительного сырья. 2012. №2. С. 51–62.
8. Государственная фармакопея СССР: Вып. 2: Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. 11-е изд., доп. М., 1989. 400 с.
9. De Souza Rubens F.V., De Giovanni Wagner F. Synthesis, spectral and electrochemical properties of Al(III) and Zn(II) complexes with flavonoids // Spectrochimica Acta. Part A. 2005. Vol. 61, №9. Pp. 1985–1990.
10. Костюк В.А., Потапович А.И. Биорадикалы и биоантиоксиданты. Минск, 2004. 174 с.
11. Головкина М.Т., Караван С.В., Покровская М.В. О взаимодействии кверцетина с ионами Fe(II) и Fe(III) // Журнал органической химии. 1974. Т. XLIV, вып. 11. С. 2569–2572.

Поступило в редакцию 30 ноября 2012 г.

*Trofimova N.N.*<sup>\*</sup>, *Stolpovskaya E.V.*, *Babkin V.A.* THE STUDY OF SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF FLAVONOID COMPLEXES WITH METAL IONS. 2. THE OPTIMIZATION OF THE ZINC COMPLEXATION WITH DIHYDROQUERCETIN IN AQUEOUS SOLUTIONS

*A.E. Favorsky Institute of Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Favorsky St., 1, Irkutsk, 664033 (Russia), e-mail: natrof@irioch.irk.ru*

The kinetics of complexation zinc with dihydroquercetin in aqueous solutions have been studied for optimization the reaction. The dihydroquercetin and zinc ion concentrations were determined by spectrophotometry and titrimetric methods, respectively. The chemical formule  $C_{30}H_{26}O_{16}Zn$  with Zn 9,2% and the stoichiometry of the biligand complex were determined by elemental analysis and energy-dispersive X-ray spectroscopy analysis. It was found that the initial ratio of  $Zn^{2+}$  and dihydroquercetin equal 2 : 1 mol and pH 5,11 were the optimal for maximum yield of the product. The reaction proceeded rapidly, the formation of bulk of the product and the stoichiometry of metal and flavonoid in compound were determined at first minute of synthesis. The beginning of the complexation was observed when adjusting the pH to 5,1–6,0 when zinc salts containing anions of strong acids were used as a reagents.

*Keywords:* dihydroquercetin, complex formation, flavonoids, kinetics of the reaction, optimization, yield of the product.

### References

1. Makashev Iu.A., Sharonov V.P., Grachev S.A., Mironov V.E., Makasheva I.E. *Izvestiia AN SSSR. Ser. Khimicheskaiia*, 1976, no. 4, pp. 907–909. (in Russ.).
2. Malesev D., Kuntic V. *J. Serb. Chem. Soc.*, 2007, vol. 72, no. 10, pp. 921–939.
3. Makashev Iu.A., Sharonov V.P., Mironov V.E., Makasheva I.E., Blokhin V.V. *Zhurnal obshchei khimii*, 1975, vol. 45, no. 12, pp. 2748. (in Russ.).
4. Makasheva I.E., Golovkina M.T. *Zhurnal obshchei khimii*, 1973, vol. 43, no. 7, pp. 1640–1645. (in Russ.).
5. Makasheva I.E., Mirzaeva L.K., Golovkina M.T. *Zhurnal obshchei khimii*, 1974, vol. 44, no. 7, pp. 1570–1575. (in Russ.).
6. Stolpovskaia E.V., Trofimova N.N., Babkin V.A., Kostyro Ia.A. *Novye dostizheniia v khimii i khimicheskoi tekhnologii rastitel'nogo syr'ia: mat. V Vseros. konf. s mezhdunarodnym uchastiem*. [New advances in chemistry and chemical engineering plant materials: the V All-Russian conference with international participation]. Barnaul, 2012, pp. 273. (in Russ.).
7. Trofimova N.N., Babkin V.A., Vakul'skaia T.I., Chuparina E.V. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2012, no. 2, pp. 51–62. (in Russ.). (in Russ.).
8. *Gosudarstvennaia farmakopeia SSSR: Vyp. 2. Obshchie metody analiza. Lekarstvennoe rastitel'noe syr'e. 11-e izd., dop.* [State Pharmacopoeia of the USSR, Vol. 2. Common methods of analysis. Herbal drugs. 11th ed.]. Moscow, 1989, 400 p. (in Russ.).
9. De Souza Rubens F.V., De Giovani Wagner F. *Spectrochimica Acta. Part A*, 2005, vol. 61, no. 9, pp. 1985–1990.
10. Kostiuk V.A., Potapovich A.I. *Bioradikaly i bioantioksidanty*. [Bioradicals and bioantioxidants]. Minsk, 2004, 174 p. (in Russ.).
11. Golovkina M.T., Karavan S.V., Pokrovskaiia M.V. *Zhurnal organicheskoi khimii*. 1974, vol. XLIV, no. 11, pp. 2569–2572. (in Russ.).

Received November 30, 2012

---

<sup>\*</sup> Corresponding author.

