

Анизотропия и спектроскопические свойства комплексов молекул мезо-тетра(4-карбоксифенил)порфирина с алмазными наночастицами

© Ю.А. Кальвинковская^{1*}, Ю.Б. Цаплева², А.В. Трофимов^{2,3}, А.А. Романенко¹,
С.Б. Бушук⁴, Т.А. Павич¹, В.А. Лапина¹

¹ Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,
220072 Минск, Беларусь

² Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,
119334 Москва, Россия

³ Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
141701 Долгопрудный, Московская обл., Россия

⁴ ГНПО „Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника“,
220072 Минск, Беларусь

* e-mail: juliet@ifanbel.bas-net.by

Поступила в редакцию 23.01.2020 г.

В окончательной редакции 23.01.2020 г.

Принята к публикации 15.03.2020 г.

Спектроскопически исследованы комплексы мезо-тетра(4-карбоксифенил)порфирина с наноразмерными алмазами. Поляризационные характеристики их стационарной флуоресценции свидетельствуют об образовании ковалентно связанного комплекса между молекулами порфирина и алмазными наночастицами. На основе данных по стационарной анизотропии флуоресценции были оценены гидродинамические объемы исследованных комплексов. Проведенные измерения показали, что фотофизические свойства порфирина существенно не изменяются при образовании органо-неорганического гибридного комплекса с наноалмазами. Изученные комплексы могут быть перспективными в области биомедицинских исследований, в частности, в целях диагностики и разработки нового поколения фотосенсибилизаторов для практической медицины.

Ключевые слова: наноразмерные алмазы, мезо-тетра(4-карбоксифенил)порфирин, спектрально-люминесцентные свойства, стационарная анизотропия флуоресценции, фотосенсибилизаторы.

DOI: 10.21883/OS.2020.09.49877.13-20

Введение

Порфирины являются важным классом пигментов, изучение фотофизических свойств которых представляет огромный интерес, так как они определяют их биологическую активность и использование в практической медицине. Известно, что порфирины могут использоваться как активные фотоагенты в различных оптических технологиях, в частности, в качестве фотосенсибилизаторов для целей фотодинамической терапии (ФДТ). В этой связи особое внимание привлекают порфирины с гидрофильными боковыми группами, так как они имеют высокую растворимость в водных растворах [1,2]. Однако молекулы порфиринов благодаря наличию заряженных групп в зависимости от окружения способны к различным реакциям агрегации, образованию димеров, олигомеров и т.д. [3], что существенно влияет на их фотофизические и функциональные свойства [4,5]. В настоящий момент проводятся многочисленные исследования по поиску носителей для молекул порфиринов, которые позволяют модулировать их свойства [6,7], в частности, препятствовать обширной агрегации и сохранять свойства, присущие их мономерной форме. Одними из таких носителей являются наноалмазные частицы,

так как они могут быть эффективно модифицированы благодаря наличию развитой химии поверхности [8] и могут образовывать гибридные органо-неорганические комплексы [9,10].

В настоящей работе спектроскопическими методами исследован процесс формирования и свойства органо-неорганического гибридного комплекса мезо-тетра(4-карбоксифенил)порфирина с наноразмерными алмазами. Изучение фотофизических характеристик молекул порфирина в составе комплекса даст возможность тонкой настройки свойств комплекса для целенаправленного формирования эффективного фотодинамического агента и его дальнейшего использования.

Экспериментальная часть

Приготовление образцов

Для синтеза органо-неорганического гибридного комплекса мезо-тетра(4-карбоксифенил)порфирина с наноалмазами (ND-TCPP) и спектральных измерений использовали тетракарбоксифенилпорфирин (TCPP) фирмы „PorphyChem“ (Франция), наноалмазы (ND) от

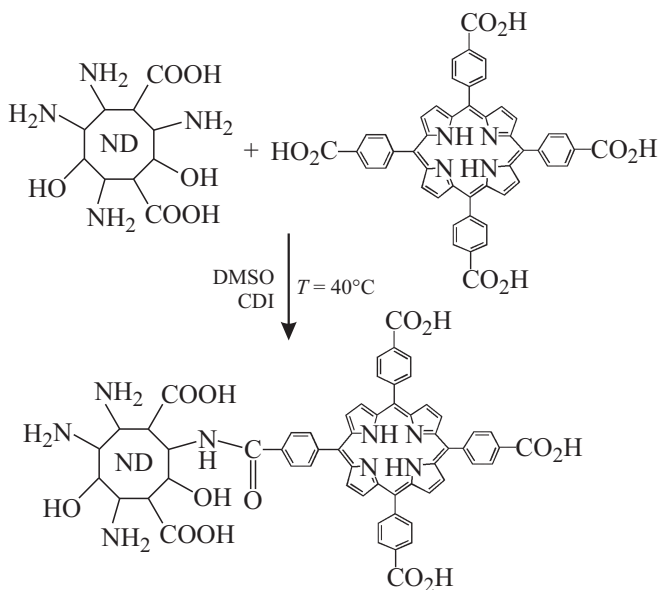


Рис. 1. Схема синтеза комплекса ND–TCPP.

производителя НП ЗАО „Синта“ (Минск, Республика Беларусь), 1, 1'-карбонилдидиимдазол (CDI) и диметилсульфоксид (DMSO) производства фирмы „Sigma-Aldrich“, диэтиловый эфир, ацетон и глицерин — марки (х.ч.). Синтез комплекса ND-TCPP осуществляли согласно схеме, приведенной на рис. 1, следующим образом: к раствору TCPP в безводном DMSO добавляли 1, 1'-карбонилдидиимдазол и перемешивали на магнитной мешалке в атмосфере азота. В полученную реакционную смесь приливали коллоидную суспензию ND при перемешивании на магнитной мешалке. Полученный таким образом комплекс ND-TCPP (рис. 1) очищали от свободного (избыточного) TCPP и побочных продуктов реакции промывкой DMSO с дальнейшим центрифугированием.

Для записи спектров поляризации по возбуждению и испусканию были приготовлены растворы свободного основания TCPP и комплекса ND-TCPP в маловязком растворителе ацетоне и в вязком растворителе глицерине при $T = 293$ К (вязкость ацетона 0.0003 Па·с, вязкость глицерина 0.9340 Па·с). Спектры возбуждения флуоресценции измеряли в фосфатном буфере (pH 7.4) с добавлением 5% DMSO. Все растворы имели одинаковую оптическую плотность 0.15 в максимуме поглощения полосы Core TCPP.

Спектральные измерения

Измерения стационарных спектров флуоресценции, возбуждения флуоресценции, спектральной зависимости анизотропии флуоресценции, а также кинетики затухания флуоресценции проводились с использованием многофункционального спектрофлуориметра Fluolog-3 (Horiba Scientific, США–Франция–Япония). В стационарных измерениях в качестве источника возбуждения

флуоресценции выступала непрерывная ксеноновая лампа мощностью 450 W, излучение которой пропусклось через двойной монохроматор для выделения нужной длины волны возбуждения.

Все спектральные измерения проводились в стандартной 90-градусной геометрии, при комнатной температуре. В канале регистрации флуоресценции использовался дифракционный спектрометр iHR320 (Horiba Scientific) и термоэлектрически охлаждаемый ФЭУ PPD-850 (Horiba Scientific) в качестве детектора. Спектры флуоресценции и спектры возбуждения флуоресценции были скорректированы на спектральную чувствительность прибора.

При измерении спектров анизотропии по испусканию и возбуждению предварительно определялась спектральная зависимость фактора коррекции $G(\lambda)$ на различное пропускание монохроматором вертикально и горизонтально поляризованного излучения.

С известным $G(\lambda)$ спектр анизотропии испускания и возбуждения вычислялся по формуле [11]:

$$r(\lambda) = \frac{[I_{VV}(\lambda) - G(\lambda)I_{VH}(\lambda)]}{[I_{VV}(\lambda) + 2G(\lambda)I_{VH}(\lambda)]},$$

где I_{VV} — регистрируемая интенсивность флуоресценции при вертикальной поляризации возбуждения и вертикальной поляризации регистрируемого сигнала, I_{VH} — регистрируемая интенсивность флуоресценции при вертикальной поляризации возбуждения и горизонтальной поляризации регистрируемого сигнала.

Кинетики затухания флуоресценции регистрировались методом времякоррелированного счета одиночных фотонов. В качестве источника возбуждения флуоресценции использовался импульсный светодиод DeltaDiode DD-310 (Horiba Scientific) с пиковой длиной волны 314 nm и длительностью импульса возбуждения 0.9 ns. Затухание сигнала флуоресценции аппроксимировалось в программном обеспечении DAS6 (Horiba Scientific) двухэкспоненциальной зависимостью с использованием соотношения

$$I_f = B + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2),$$

где $I_f(t)$ — зависимость интенсивности флуоресценции от времени, τ_1 и τ_2 — постоянные времени затухания, B , A_1 и A_2 — экспериментальные константы.

Весовой вклад f_i -компоненты с постоянной времени τ_i оценивался в соответствии с формулой

$$f_i = \frac{A_i \tau_i}{\sum_{j=1}^2 A_j \tau_j}.$$

Среднее время жизни возбужденного состояния τ_0 для случая регистрации затухания свечения определялось как

$$\tau_0 = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}.$$

Аппроксимация проводилась с использованием метода наименьших квадратов, качество аппроксимации оценивалось по приведенному параметру χ^2 .

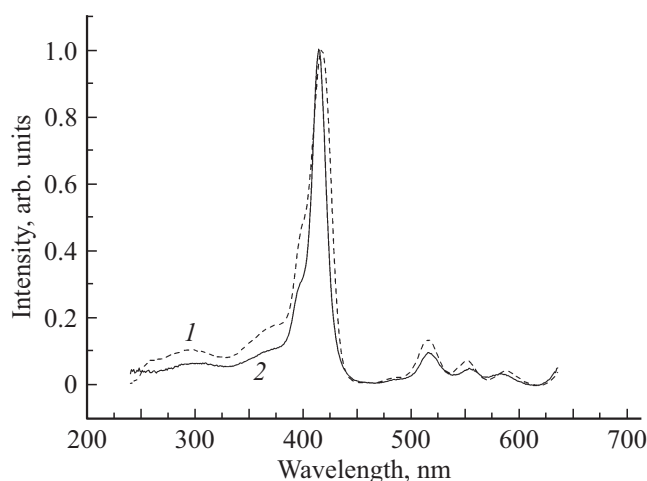


Рис. 2. Спектры возбуждения флуоресценции: 1 — TCPP, 2 — ND-TCPP в фосфатном буфере (pH 7.4) с добавлением 5% DMSO. Длина волны регистрации 650 nm.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены спектры возбуждения флуоресценции свободного TCPP и порфирина, включенного в наноконкомплекс ND-TCPP, в фосфатном буфере (pH 7.4) с добавлением 5% DMSO. Как видно, в спектрах наблюдаются характерные для порфиринов интенсивная полоса Soret в области 400 nm и обычно используемые для ФДТ Q -полосы поглощения в видимой области 450–650 nm. По порядку интенсивности Q -полос TCPP в данных условиях можно отнести к *этио*-типу [12]. Установлено небольшое смещение Q -полосы (в области 550 nm) в длинноволновую область у связанного порфирина, что может косвенно свидетельствовать о наличии ковалентной связи порфирина с наночастицей.

Исследованы спектры флуоресценции свободного и включенного в наноконкомплекс порфирина в буферных растворах (рис. 3). Спектры порфирина и наноконкомплекса имеют две полосы испускания: полосу I (максимум 650 nm) и полосу II (максимум 718 nm). Спектр флуоресценции порфирина в составе наноконкомплекса имеет незначительные отличия от спектра свободного порфирина. Таким образом, конъюгирование порфирина с наночастицами не оказывает существенного влияния на электронно-возбужденные уровни TCPP, что является важным фактором для использования полученного наноконкомплекса в качестве фотосенсибилизатора.

Время жизни флуоресценции свободного TCPP и ND-TCPP было измерено в растворе в чистом диметилформамиде при длине волны регистрации 650 nm. Параметры χ^2 качества аппроксимации двухэкспоненциальной зависимостью для TCPP и ND-TCPP составили соответственно 1.09 и 1.12. Времена затухания флуоресценции составили 11.2 и 3.1 ns с относительными вкладами 95 и 5% для чистого TCPP и 11.0 и 1.1 ns с относительными вкладами 87 и 13% для ND-TCPP. Для раствора ND-TCPP наблюдалось уменьшение зна-

чения короткого времени жизни и рост его вклада, что может быть соотнесено с образованием ковалентной связи молекулы порфирина с наноалмазом. Из ранее полученных спектральных данных для свободного порфирина и порфирина, включенного в наноконкомплекс, было установлено, что конъюгирование порфирина с наночастицами не оказывает существенного влияния на фотофизические свойства TCPP, что может объяснить малый вклад короткого времени жизни флуоресценции.

Средние времена жизни возбужденного состояния для свободного TCPP ($\tau_0 = 10.8$ ns) и для ND-TCPP ($\tau_0 = 9.8$ ns) различаются незначительно.

Анизотропия флуоресценции

Поскольку вышеприведенные спектрально-люминесцентные исследования не могут дать однозначного свидетельства о наличии ковалентной связи между TCPP и наноалмазной частицей в составе комплекса, были проведены исследования поляризационных характеристик (спектров анизотропии по возбуждению и испусканию) для свободного TCPP и комплекса ND-TCPP в маловязком растворителе ацетоне и вязком растворителе глицерине. Можно предположить, что ковалентная связь молекулы TCPP и наноалмазной частицы должна приводить к замедлению вращательной диффузии этой молекулы даже в маловязком ацетоне. Ожидаемые значения предельной стационарной анизотропии флуоресценции для молекулы TCPP могут быть оценены по измерениям в глицерине. По данным [8], размер наноалмазной частицы составляет от 4 до 25 nm, а молекулу TCPP можно представить как плоскую молекулу [13], размер которой порядка 1.5 nm.

По литературным данным [14], полосе Soret в поглощении и полосам испускания TCPP может быть сопоставлена модель плоского осциллятора. По данным, приведенным в [12], при этом предельная анизотропия

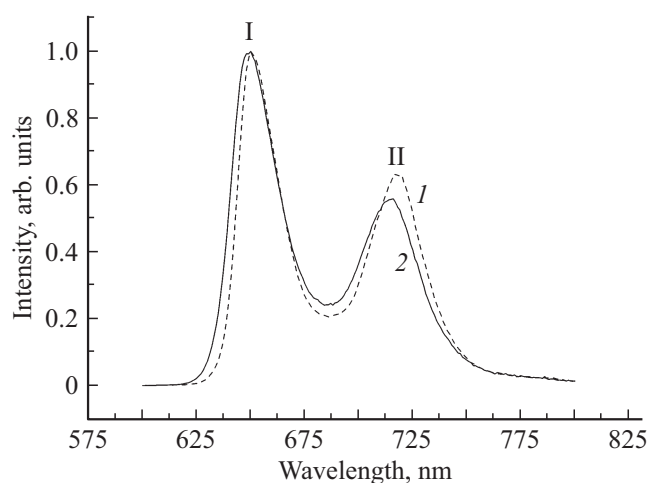


Рис. 3. Спектры флуоресценции: 1 — TCPP, 2 — ND-TCPP в фосфатном буфере (pH 7.4) с добавлением 5% DMSO. Длина волны возбуждения 420 nm.

по испусканию даже в отсутствие вращения молекул не превышает 0.1. Можно провести оценку ожидаемой степени анизотропии флуоресценции по формуле Левшина–Перрена:

$$\frac{r_0}{r} = 1 + \frac{k_B T}{\eta V} \tau, \quad (1)$$

где r — степень анизотропии в среде с вязкостью η , r_0 — предельная степень анизотропии, k_B — постоянная Больцмана ($1.38 \cdot 10^{23}$ J/K), V — объем молекулы с сольватной оболочкой, T — температура, τ — время жизни возбужденного состояния. Формула (1) была получена в приближении сферической симметрии молекул. При $T = 293$ K, вязкости ацетона 0.0003 Pa·s и вязкости глицерина 0.9340 Pa·s, $\tau \sim 11$ ns и среднем диаметре наноалмаза ~ 9 nm ожидаемые значения анизотропии для TCPP и ND-TCP в ацетоне составляют 0.003 и 0.070 соответственно, а в глицерине для TCPP и ND-TCP практически одинаковы (~ 0.090) и близки к предельной.

Были проведены измерения анизотропии флуоресценции TCPP и ND-TCP по возбуждению и испусканию в ацетоне и глицерине. Измерения анизотропии по возбуждению проводились только в пределах полосы Сорэ. Спектры возбуждения флуоресценции TCPP и ND-TCP в области 375–450 nm в ацетоне и глицерине представлены на рис. 4.

Можно увидеть, что связывание TCPP с наночастицей практически не оказывает влияние на положение спектров возбуждения флуоресценции в данном растворителе, однако влияние природы растворителя может быть зафиксировано по смещению спектров [15]. Небольшое красное смещение спектров возбуждения в глицерине можно объяснить большей полярностью глицерина по сравнению с ацетоном ($\epsilon = 42.5$ для глицерина, $\epsilon = 20.7$ для ацетона). То же можно сказать и о спектрах флуоресценции, для которых влияние растворителя еще

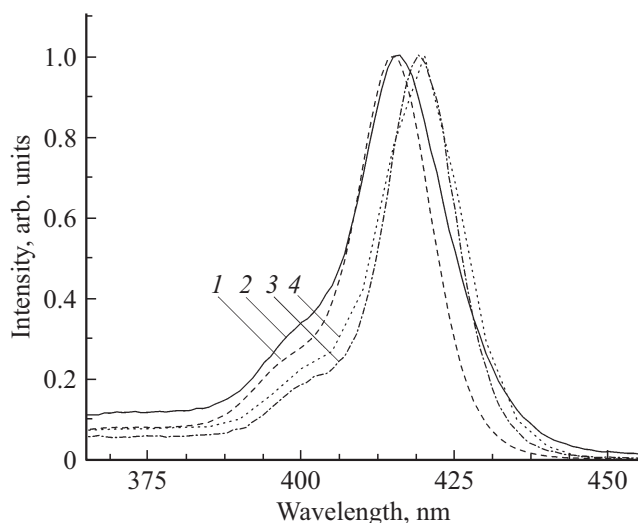


Рис. 4. Спектры возбуждения флуоресценции: 1 — TCPP в ацетоне, 2 — ND-TCP в ацетоне, 3 — TCPP в глицерине, 4 — ND-TCP в глицерине. Длина волны регистрации 650 nm.

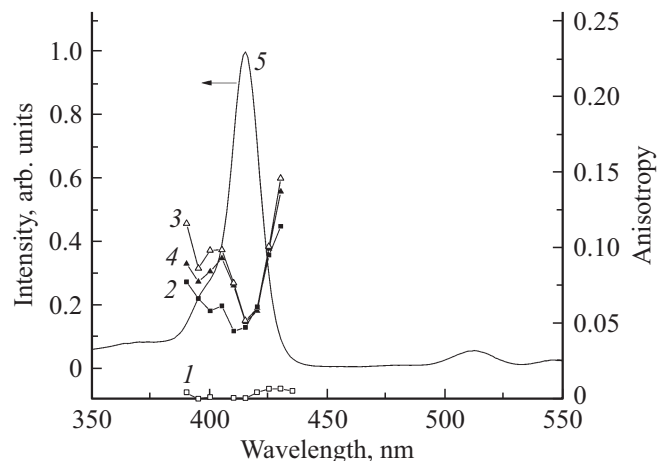


Рис. 5. Спектры анизотропии флуоресценции по возбуждению: 1 — TCPP в ацетоне, 2 — ND-TCP в ацетоне, 3 — TCPP в глицерине, 4 — ND-TCP в глицерине, 5 — спектр возбуждения флуоресценции TCPP в ацетоне. Длина волны регистрации флуоресценции 650 nm.

менее заметно, поэтому в дальнейшем для иллюстрации будут приведены спектры возбуждения флуоресценции и флуоресценции TCPP только для растворов в ацетоне.

Чтобы провести экспериментальную проверку вышеизложенных предположений, были проведены измерения спектров анизотропии флуоресценции TCPP и ND-TCP по возбуждению и испусканию, причем регистрация проводилась на длине волны 650 nm, соответствующей максимуму полосы флуоресценции I (рис. 3). Как можно видеть на рис. 5, флуоресценция TCPP в ацетоне практически полностью деполаризована, тогда как для ND-TCP в ацетоне наблюдается среднее значение анизотропии около 0.1. Для случая растворов в глицерине анизотропия флуоресценции имеет близкие значения, причем даже для случая чистого TCPP. Это можно объяснить заторможенностью вращения молекул TCPP в более вязком растворителе.

Следует отметить существенную спектральную зависимость анизотропии по возбуждению. Ход кривых отчетливо выделяет две области в пределах полосы Сорэ. Ранее в [16] было высказано предположение, подкрепленное расчетами и экспериментом, о том, что под контуром полосы Сорэ содержится два перехода, дипольные моменты переходов которых взаимно перпендикулярны. Спектры анизотропии по возбуждению при регистрации в максимуме полосы флуоресценции I при длине волны 650 nm показывают, что дипольный момент перехода, соответствующий этой полосе, имеет близкое направление с таковым для перехода в коротковолновой части полосы Сорэ, а переход в поглощении в длинноволновой части полосы Сорэ имеет дипольный момент перехода, находящийся под некоторым углом к таковому для этой же полосы флуоресценции.

Интересно отметить наличие второго минимума в спектрах анизотропии по возбуждению в районе 390 nm

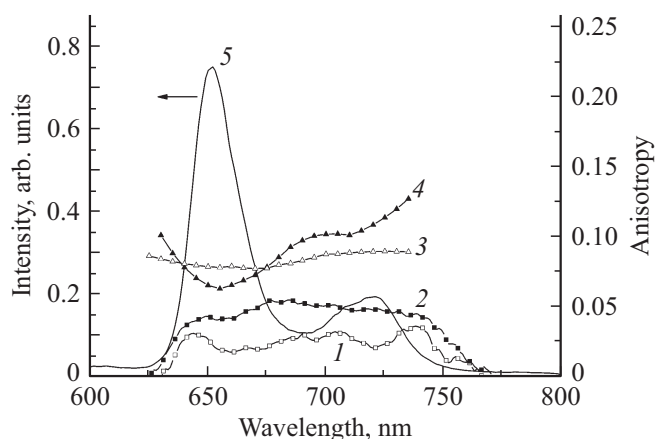


Рис. 6. Спектры анизотропии флуоресценции по испусканию: 1 — ТСРР в ацетоне, 2 — ND-ТСРР в ацетоне, 3 — ТСРР в глицерине, 4 — ND-ТСРР в глицерине, 5 — спектр флуоресценции ТСРР в ацетоне. Длина волны возбуждения 417 nm.

(коротковолновое плечо полосы *Soret*), возможность которого была предсказана расчетно в работе [16].

На рис. 6 представлены спектры анизотропии ТСРР и ND-ТСРР в ацетоне и глицерине по испусканию на фоне спектра флуоресценции ТСРР в ацетоне при длине волны возбуждения 417 nm. Измерения спектров анизотропии флуоресценции по испусканию показали, в целом, соответствие приведенным выше ожидаемым значениям. Спектральная зависимость по спектру испускания при возбуждении в максимуме полосы *Soret* (417 nm) практически отсутствует для растворов в ацетоне, слабо выражена для раствора ТСРР в глицерине, однако имеет хорошо выраженный вид для суспензии комплекса ND-ТСРР в глицерине. На этой кривой имеется явный минимум в районе первой полосы флуоресценции (максимум 650 nm), что можно ожидать, исходя из анализа спектральной зависимости анизотропии по возбуждению. Также можно заметить минимум, соответствующий второй полосе флуоресценции. Наличие таких двух минимумов в случае ND-ТСРР в глицерине дает возможность сделать предположение о частично анизотропной природе осциллятора испускания также для полосы флуоресценции II (максимум 717 nm), причем этот эффект проявляется для комплекса ND-ТСРР в глицерине, но не проявляется для его суспензии в ацетоне. Можно предположить, что наличие ковалентной связи с нанодиазной частицей в сочетании с полярным и способным к образованию водородной связи глицерином приводит к изменению симметрии молекулы ТСРР в этом случае.

Полученные численные значения для анизотропии флуоресценции по испусканию и возбуждению свидетельствуют об образовании ковалентно связанного комплекса ND-ТСРР.

На основании полученных данных имеется возможность оценить средние объемы комплекса ND-ТСРР и молекулы ТСРР с сольватной оболочкой для аце-

тона с вязкостью $\eta = 0.0003 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ при $T = 293 \text{ K}$ и $\tau \sim 11 \text{ ns}$, используя формулу Левшина–Перрена (1). Средние значения анизотропии в пределах первой полосы испускания (650 nm) для ND-ТСРР и для ТСРР составляют 0.06 и 0.02 соответственно. Тогда для средних гидродинамических объемов комплекса ND-ТСРР и молекулы ТСРР получим $V_{\text{ND-ТСРР}} \sim 220 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$ и $V_{\text{ТСРР}} \sim 37 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$. Из этих данных можно оценить средние диаметры комплекса и молекулы ТСРР в приближении сферической частицы: $D_{\text{ND-ТСРР}} \sim 7.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ и $D_{\text{ТСРР}} \sim 2.1 \cdot 10^{-9} \text{ m}$. Данные, полученные для ТСРР, близки к реальным геометрическим размерам молекулы 1.5 nm. Оцененный размер для комплекса оказался меньше среднего ожидаемого (14 nm). Такая заниженная оценка может быть связана с возможной свободой вращения молекулы ТСРР в составе комплекса вокруг ковалентной амидной связи.

Заключение

Проведенные спектроскопические исследования показали, что конъюгирование порфирина с наночастицами не оказывает существенного влияния на электронно-возбужденные уровни мезо-тетра(4-карбоксифенил)порфирина, что является важным фактором для использования полученного нанокон комплекса в качестве фотосенсибилизатора. Наноалмазные частицы выступают как стабилизаторы для молекул порфиринов, в частности, препятствуют обширной агрегации порфиринов и способствуют сохранению свойств, присущих их мономерной форме. Анализ полученных спектральных данных свидетельствует о незначительном влиянии окружения, в частности растворителя, на фотофизические свойства ТСРР в составе комплекса.

Исследования спектров анизотропии флуоресценции ТСРР и ND-ТСРР по испусканию и возбуждению в ацетоне и глицерине показали, что флуоресценция ТСРР в ацетоне практически полностью деполаризована, тогда как для ND-ТСРР в ацетоне наблюдается значение анизотропии флуоресценции в среднем около 0.1. Ковалентная связь молекулы ТСРР и нанодиазной частицы приводит к значительному замедлению вращательной диффузии этой молекулы даже в маловязком ацетоне. Для случая растворов в глицерине значение анизотропии флуоресценции имеет близкую величину, причем даже для случая чистого ТСРР. Из поляризационных характеристик по испусканию оценены средние диаметры комплекса ND-ТСРР и молекулы ТСРР в приближении сферической частицы. Оценочные величины для комплексов оказались систематически ниже их реальных размеров, что говорит о некоторой свободе движения молекул порфирина вокруг его ковалентной связи с нанодиазной частицей. Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют об образовании ковалентно связанного органо-неорганического гибридного комплекса ND-ТСРР. Изученные комплексы могут быть использованы в области биомедицинских исследований,

направленных на создание нового поколения фотосенсибилизаторов для практической медицины.

Изучение фотофизических и медико-биологических свойств порфиринов и их комплексов продолжает оставаться актуальным в связи с уникальными возможностями их практического применения.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта БРФФИ (грант № Ф18Р-206) и РФФИ (грант № 18-53-00038 Бел_а).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Hu Z., Pan Y., Wang J., Chen J., Li J., Ren L.* // *Biomed. Pharmacother.* 2009. V. 63. N 2. P. 155.
- [2] *Chitgopi U., Lovell J., Rajendiran V.* // *Molecules.* 2018. V. 23. N 4. P. 892. DOI: 10.3390/molecules23040892
- [3] *White W.I.* // *The Porphyrins* / Ed. by Dolphin D. N.Y.: Academic Press. 1979. V. 5. P. 303.
- [4] *Rotomskis R., Augulis R., Snitka V., Valiokas R., Liedberg B.* // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. P. 2833.
- [5] *Schwab A.D., Smith D.E., Rich C.S., Young E.R., Smith W.F., de Paula J.C.* // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. N 41. P. 11339. DOI: 10.1021/jp035569b
- [6] *Yue Z.L., Eccleston M.E., Slater N.K.H.* // *Biomaterials.* 2005. V. 26. N 32. P. 6357. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2005.03.035
- [7] *Marie E., Landfester K., Antonietti M.* // *Biomacromolecules.* 2002. V. 3. N 3. P. 475. DOI: 10.1021/bm015634s
- [8] *Lapina V.A., Akhremkova G.S., Gubarevich T.M.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 84. N 3. P. 267.
- [9] *Lapina V.A., Bushuk S.B., Pavich T.A., Vorobey A. V.* // *J. Appl. Spectrosc.* 2016. V. 83. N 3. P. 344. DOI: 10.1007/s10812-016-0292-3
- [10] *Lapina V.A., Pavich T.A., Pershukevich P.P.* // *Opt. Spectrosc.* 2017. V. 122. N 2. P. 219.
- [11] *Lakowicz J.R.* *Principles of Fluorescence Spectroscopy.* N.Y.: Springer Science + Business Media, 2006. 954 p.
- [12] *Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н.* *Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений.* Минск: Наука и техника, 1968. 517 с.
- [13] *Березин В.Д., Ениколопан Н.С.* *Металлопорфирины.* М.: Наука, 1988. 160 с.
- [14] *Саржевский А.М., Севченко А.Н.* *Анизотропия поглощения и испускания света молекулами.* Минск: Изд. БГУ, 1971. 332 с.
- [15] *Harriman A., Hosie R.J.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.* 1981. V. 77. N 9. P. 1695.
- [16] *Shkirman S.F., Solov'ev K.N., Kachura T.F., Arabei S.A., Skakovskii E.D.* // *J. Appl. Spectrosc.* 1999. V. 66. N 1. P. 68.