02

## Спектрально-люминесцентные свойства катионного водорастворимого комплекса Pd(II) с нильским красным

© В.А. Феоктистова $^{1}$ , Р.И. Байчурин $^{1}$ , Т.А. Новикова $^{1}$ , А.Ю. Плеханов $^{2}$ , М.В. Пузык $^{1}$ 

<sup>1</sup> РГПУ им. А.И. Герцена,

191186 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт гриппа им. А.А. Смородинцева,

197376 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: puzyk@mail.ru

Поступила в редакцию 22.12.2022 г. В окончательной редакции 23.01.2023 г. Принята к публикации 01.02.2023 г.

Разработана методика синтеза катионного водорастворимого комплекса Pd(II) с 9-диэтиламино-5H-бензо[a]феноксазин-5-оном (нильский красный) [PdEnNR]OAc (En — этилендиамин, NR — депротонированный нильский красный, OAc — внешнесферный ацетат-ион) и установлен положительный сольватохромизм его люминесцентных свойств. Исследовано влияние ДНК на спектрально-люминесцентные свойства [PdEnNR]OAc, в воде обнаружена интеркаляция комплекса в ДНК.

**Ключевые слова:** циклометаллированный комплекс Pd(II), нильский красный, люминесценция, интеркаляция комплекса Pd(II) в ДНК.

DOI: 10.21883/OS.2023.02.55018.4480-22

### Введение

Феноксазиновые красители эффективно поглощают свет в видимом диапазоне, интенсивно флуоресцируют в красной области спектра, а с начала 20-го века нашли применение в гистологии для обнаружения внутриклеточных липидов [1,2]. Нильский красный (HNR) — 9-диэтиламино-5H-бензо[a]феноксазин-5он (рис. 1), бензоконденсированная гетероциклическая система, имеющая плоскостное строение, реагирует с Pt(II) и Pd(II) как циклометаллирующий лиганд, образуя семейство комплексов, флуоресцирующих в красной области. Смешанно-лигандные комплексы платиновых металлов с нильским красным в настоящее время исследуют в нескольких направлениях: с  $\beta$ -дикетонатами [3,4] (далее [Me(NR)O^O]) для использования в светодиодах типа OLED; димерные комплексы — как сенсоры на эндогенный СО в живых организмах (эмбрионы рыбок, мыши); с полиалкилированными основаниями Шиффа как жидкокристаллические фотопроводники [5-7].

С 1960-х гг. идет поиск комплексов платиновых металлов, используемых как противораковые препараты, способные ковалентно связываться с ДНК. Розенбергом была открыта противоопухолевая активность *цис*дихлородиаммин Pt(II) (цисплатин) [8]. А с 1979 г. цисплатин стал важным компонентом химиотерапии для лечения некоторых онколологических заболеваний. К сожалению использование цисплатина ограничено серьезными побочными эффектами, сокращающими дозу, и врожденной или приобретенной лекарственной устойчивостью [9].

С середины 1970-х гг. Липпард с сотрудниками расширили область исследования противораковых препаратов в сторону нековалентного взаимодействия ДНК с интеркаляторами — платиновыми металлокомплексами с азотсодержащими лигандами (аммиак, этилендиамин, 2,2',2'-терпиридин, 1,10-фенантролин, 2,2'бипиридил) [10]. Согласно полученным ими данным катионные комплексы Pt(II) с дииминными лигандами (2,2',2''-терпиридин, 1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридил) эффективно интеркалируются в ДНК по правилу исключения ближайшего соседа: один комплекс на каждые две пары азотистых оснований. В качестве интеркалирующего стандартного вещества для нашего эксперимента мы выбрали хлорид (2,2'-бипиридил)этилендиамин Pt(II) (далее [PtEnBipy]Cl<sub>2</sub>, рис. 1), интеркаляция которого в настоящее время доказана множеством инструментальных методов: рентгено-дифракционными, дифракцией упругих нейтронов, гель-электрофорезом, изотермической титриметрической калориметрией, ИК линейным дихроизмом, двумерным ЯМР [11,12].

Актуальность работ по изучению взаимодействия интеркаляторов с ДНК имеет огромное значение как для развития теоретических моделей биологических процессов (репликация и транскрипция), так и для разработки новых противоопухолевых агентов. Однако известные комплексы [ $Me(NR)O^O$ ] плохо растворимы в воде [3,4]. Поэтому с целью исследования интеркаляции нами был синтезирован новый катионный водорастворимый комплекс палладия (II) — [PdEnNR]OAc (En — этилендиамин, NR — депротонированный нильский красный, OAc — внешнесферный ацетат-ион) (puc. 1). Наличие положительного заряда, ароматического лиганда и

$$(a) CH_{3} (b) CH_{3}$$

$$H_{2}C CH_{3}$$

$$GH_{2}C CH_{3}$$

$$GH_{3}C CH_{3}$$

$$GH_{2}C CH_{3}$$

**Рис. 1.** Структурные формулы: (a) нильский красный, (b) [PdEnNR]<sup>+</sup>, (c) [PtEnBipy]<sup>2+</sup>.

плоскоквадратное строение комплекса согласно рекомендациям Липпарда [10] будет благоприятствовать взаимодействию [PdEnNR]OAc с отрицательно заряженной молекулой ДНК в растворе.

### Экспериментальная часть

9-диэтиламино-5H-бензо[a]феноксазин-5-он (HNR), ацетат палладия (PdOAc), этилендиамин (En), 2,2'-бипиридил (Віру), тетрахлороплатинит калия ( $K_2$ [PtCl<sub>4</sub>]), ледяная уксусная кислота и ДНК тимуса телёнка (коммерческие вещества Sigma-Aldrich, "Невареактив") были использованы без дополнительной очистки. Все растворители очищали с использованием стандартных методик [13].

Циклометаллированный комплекс [PdEnNR]OAc получали в несколько стадий по методике, аналогичной синтезу комплексов Pd(II) [14,15]. Отличие, как правило, проявляется в цвете получаемых веществ. Вначале при слабом нагревании в ледяной уксусной кислоте (5 ml) растворяли ацетат палладия (21.6 mg,  $9.6 \cdot 10^{-5}$  mol). Далее к полученному раствору добавляли нильский красный (HNR) (29.3 mg, 9.6 · 10<sup>-5</sup> mol) и наблюдали образование фиолетовой окраски. Затем смесь кипятили 180 min до появления однородной темно-синей окраски, после чего упаривали досуха. Полученный осадок  $[Pd(NR)(\mu\text{-OAc})]_2$  растворяли в метаноле (10 ml) и прибавляли водный раствор этилендиамина (0.1 ml,  $9.2 \cdot 10^{-5} \, \text{mol}$ ), при этом наблюдали изменение окраски на светло-синюю. Смесь перемешивали 30 min при температуре 50°C. После испарения растворителя осадок просушивали при  $100^{\circ}$ С. Масса продукта составила 20.8 mg, выход — 88%. Комплекс [PtEnBipy]Cl<sub>2</sub> получали согласно методике [16].

### 9-диэтиламино-5H-бензо[a]- феноксазин-5-он (HNR)

Спектр ЯМР  $^1$ Н,  $\delta$ , ppm:  $1.14\,\mathrm{T}$  (6H, CH $_3$ ,  $^3J7.0\,\mathrm{Hz}$ ),  $3.48\,\mathrm{K}$  (4H, CH $_2$ ,  $^3J7.0\,\mathrm{Hz}$ ),  $6.27\,\mathrm{c}$  (1H, H $^6$ ),  $6.65\,\mathrm{g}$  (1H, H $^8$ ,  $^4J2.4\,\mathrm{Hz}$ ),  $6.81\,\mathrm{g.g.}$  (1H, H $^{10}$ ,  $^3J9.1$ ,  $^4J2.4\,\mathrm{Hz}$ ),  $7.60\,\mathrm{g}$  (1H, H $^{11}$ ,  $^3J9.1\,\mathrm{Hz}$ ),  $7.69\,\mathrm{g.g.}$  (1H, H $^2$ ,  $\langle ^3J \rangle = 7.4\,\mathrm{Hz}$ ),  $7.78\,\mathrm{g.g.}$  (1H, H $^3$ ,  $\langle ^3J \rangle = 7.4$ ,  $^4J1.0\,\mathrm{Hz}$ ),  $8.10\,\mathrm{g.g.}$  (1H, H $^1$ ,  $^3J7.4\,\mathrm{Hz}$ ),  $8.53\,\mathrm{g.g.}$  (1H, H $^4$ ,  $^3J8.0\,\mathrm{Hz}$ ). Данные спектроскопии ЯМР  $^1$ H соответствуют литературным [17].

Спектр ЯМР  $^{13}$ С{ $^{1}$ H},  $\delta$ , ppm: 12.99 (CH<sub>3</sub>), 45.00 (CH<sub>2</sub>), 96.55 (С<sup>8</sup>), 105.08 (С<sup>6</sup>), 110.84 (С<sup>10</sup>), 123.90 (С<sup>4</sup>), 124.77 (С<sup>11a</sup>), 125.58 (С<sup>1</sup>), 130.51 (С<sup>2</sup>), 131.50 (С<sup>11</sup>), 131.60 (С<sup>12b</sup>), 132.14 (С<sup>3</sup>, С<sup>4a</sup>), 138.80 (С<sup>12a</sup>), 146.98 (С<sup>7a</sup>), 151.39 (С<sup>9</sup>), 152.40 (С<sup>6a</sup>), 182.51 (С<sup>5</sup>).

# Ацетат 9-диэтиламино-5H-бензо[a]-феноксазин-5-онатоэтилендиамин-палладия (II)[PdEnNR]OAc

Спектр ЯМР  $^{1}$ Н,  $\delta$ , ppm:  $1.15\,\mathrm{T}$  (6H, CH<sub>3</sub>,  $^{3}J7.0\,\mathrm{Hz}$ ),  $2.70\,\mathrm{ym.c}$  (4H, CH<sub>2</sub>N),  $3.50\,\mathrm{K}$  (4H, CH<sub>2</sub>,  $^{3}J7.0\,\mathrm{Hz}$ ),  $4.64\,\mathrm{ym.c}$  (1H, NH),  $5.57\,\mathrm{ym.c}$  (1H, NH),  $6.27\,\mathrm{c}$  (1H, H<sup>6</sup>),  $6.65-6.75\,\mathrm{m}$  (2H, H<sup>8</sup>, H<sup>10</sup>),  $6.93\,\mathrm{ym.c}$  (1H, NH),  $7.17\,\mathrm{g}$  (1H, H<sup>11</sup>,  $^{3}J8.8\,\mathrm{Hz}$ ),  $7.32\,\mathrm{g}$  (1H, H<sup>2</sup>,

 $^{3}J$  7.4 Hz), 7.39 т (1H, H<sup>3</sup>,  $\langle {}^{3}J \rangle$  7.6 Hz), 7.65 д (1H, H<sup>4</sup>,  $^{3}J$  7.5 Hz).

Спектр ЯМР  $^{13}$ С{ $^{1}$ H},  $\delta$ , ppm: 13.01 (CH<sub>3</sub>), 45.09 (CH<sub>2</sub>), 44.60, 46.62 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 97.65 (С<sup>8</sup>), 106.80 (С<sup>6</sup>), 110.27 (С<sup>10</sup>), 121.30 (С<sup>4</sup>), 122.84 (С<sup>11a</sup>), 128.00 (С<sup>11</sup>), 130.20 (С<sup>3</sup>), 131.26 (С<sup>4a</sup>), 136.05 (С<sup>2</sup>), 144.18 (С<sup>12b</sup>), 148.18 (С<sup>7a</sup>), 150.48 (С<sup>12a</sup>), 150.97 (С<sup>9</sup>), 152.06 (С<sup>6a</sup>), 153.64 (С<sup>1</sup>), 184.15 (С<sup>5</sup>).

Спектр ИК (KBr),  $\nu$ , cm<sup>-1</sup>: 3309 (N-H), 1580, 1407, 1348, 1290, (C=C, C=N), 1637 (C=O).

Спектр поглощения в этаноле,  $\lambda_{\text{max}}$ , nm, (коэффициент экстинкции, l·mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>): 263 (13200), 299 (4050), 330 (4000), 443 (1800), 623 (13550).

Найдено, %: С 53.17; Н 5.13; N 10.37.  $C_{24}H_{28}N_4O_4Pd$ . Вычислено, %: С 53.89, Н 5.24; N 10.48.

Спектральные исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Физико-химические методы исследования нитросоединений, координационных, биологически активных веществ и наноструктурированных материалов" Междисциплинарного ресурсного центра коллективного пользования "Современные физико-химические методы формирования и исследования материалов для нужд промышленности, науки и образования" Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. Спектры ЯМР  ${}^{1}$ H,  ${}^{13}$ C{ ${}^{1}$ H},  ${}^{1}$ H- ${}^{1}$ H dqf-COSY,  $^{1}$ H $^{-1}$ H NOESY,  $^{1}$ H $^{-13}$ H HMQC и  $^{1}$ H $^{-13}$ C HMBC регистрировали на спектрометре Jeol ECX400A с рабочими частотами 399.78 (<sup>1</sup>H) и 100.53 (<sup>13</sup>C); растворитель — ДМСО- $d_6$ . В качестве внутреннего стандарта использовали остаточные сигналы растворителя. Сигналы протонов интерпретировались по характеру расщепления (константам спин-спинового взаимодействия). Спинспиновая связь между протонами обнаруживалась по соответствующим кросс-пикам в спектрах  ${}^{1}\mathrm{H}{}-{}^{1}\mathrm{H}\,\mathrm{COSY}.$ Для надежного отнесения протонов  $H^8$ ,  $H^{10}$  использовались эксперименты  ${}^{1}H - {}^{1}H$  NOESY, а именно наличие соответствующих кросс-пиков с протонами метиленовой группы NCH2, обусловленные ядерным эффектом Оверхаузера. Сигналы протонированных атомов углерода в спектрах ЯМР <sup>13</sup>С надежно относились по соответствующим кросс-пикам в спектрах  ${}^{1}H-{}^{13}CHMQC$ , а сигналы четвертичных (непротонированных) атомов углерода по анализу кросс-пиков (гетероядерные КССВ через 2-3 связи) в спектрах  ${}^{1}H-{}^{13}C$  HMBC.

Инфракрасные спектры получены фурьеспектрометре Shimadzu IRPrestige-21 в таблетках КВг. Элементный анализ проведен на анализаторе (CHN Электронные EuroVector EA3000 Dual). спектры поглощения на СФ-2000 Спектр", Санкт-Петербург, Россия). Люминесцентные исследования проводили при комнатной температуре на спектрофлуориметре Флюорат-02-Панорама (ГК "Люмэкс", Санкт-Петербург, Россия).

Методика титрования комплексов [PtEnBipy]Cl $_2$  и [PdEnNR]OAc водным раствором ДНК состояла в фиксировании спектров поглощения растворов комплексов

**Таблица 1.** Координационно индуцированные сдвиги (CIS, ppm) углерода

Углерод	$C^1$	$C^2$	$C^3$	$C^4$	$C^{4a}$	$C^5$	$C^6$	$C^{6a}$
CIS Углерод CIS	28.06 C <sup>7a</sup> 1.20	5.54 C <sup>8</sup> 1.10	-1.94 C <sup>9</sup> -0.42	$-2.60$ $C^{10}$ $-0.57$	$-0.88$ $C^{11}$ $-3.50$	1.64 C <sup>11a</sup> -1.93	1.72 C <sup>12a</sup> 11.68	$-0.34$ $C^{12b}$ 12.58

Pt(II) или Pd(II) (объем раствора комплекса — 2.5 ml, концентрация —  $10^{-5}\,\mathrm{mol}\cdot l^{-1})$  при последовательном добавлении по  $10\,\mu\mathrm{l}$  раствора ДНК (3.2 mg ДНК растворили в 5 ml воды).

### Результаты и обсуждение

Комплекс [PdEnNR]OAc синтезирован согласно следующим уравнениям:

- 1)  $PdOAc_2 + 2AcOH = H_2[PdOAc_4]$ ,
- 2)  $2H_2[PdOAc_4] + 2HNR = [Pd(NR)(\mu-OAc)]_2 + 2AcOH$ ,
- 3)  $[PdNR(\mu-OAc)]_2 + 2En = 2[PdEnNR]OAc$ .

Состав и строение [PdEnNR]ОАс были подтверждены данными ИК, ЯМР  $^1$ Н и  $^{13}$ С{ $^1$ H} спектроскопии с привлечением гомоядерных ( $^1$ H $^-$ 1H COSY,  $^1$ H $^-$ 1H NOESY) и гетероядерных ( $^1$ H $^-$ 13C HMQC,  $^1$ H $^-$ 13C HMBC) экспериментов, а также в сравнении с данными некоординированного HNR.

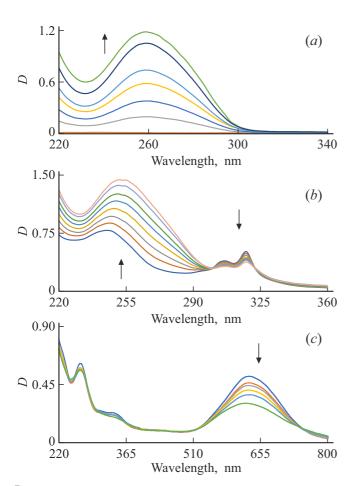
В табл. 1 представлены значения координационно индуцированного сдвига (CIS =  $\delta_{\text{комплекса}} - \delta_{\text{лиганда}}$ ), который рассчитывали как разность значений химических сдвигов ядер атомов углерода комплекса ( $\delta_{\text{комплекса}}$ ) и некоординированного лиганда — HNR ( $\delta_{\text{лиганда}}$ ). Из представленных данных видно, что расположенные ближе к атому палладия атомы углерода ( $C^1$ ,  $C^2$ ,  $C^{12a}$ ,  $C^{12b}$ ) имеют высокое значение CIS, указывающее на уменьшение электронной плотности на рассматриваемом атоме. Наибольшее значение CIS имеет атом углерода  $C^1$ , подвергшийся депротонированию и образованию химической связи с палладием.

Электронные абсорбционные и эмиссионные свойства соединения HNR и комплекса рассмотрим в рамках теории локализованных молекулярных орбиталей [18]. Известно [19,20], что HNR обладает положительным сольватохромизмом, который проявляется в батохромном смещении максимумов поглощения и флуоресценции при переходе от неполярного растворителя к полярному (табл. 2). Увеличение дипольного момента молекулы HNR при поглощении кванта света и переходе в возбужденное состояние обусловлено внутримолекулярным переносом заряда от амино-диэтильной группы к карбонильной: возбуждение молекулы сопровождается поворотом амино-диэтильной группы и выходом из плоскости хромофора. Положительный сольватохромизм характерен и для [PdEnNR]OAc (табл. 2). Сравнивая спектрально-люминесцентные свойства некоорди-

**Таблица 2.** Максимумы люминесценции (nm) HNR и [PdEnNR]<sup>+</sup> в некоторых растворителях (в скобках — полярность растворителя, kcal/mol [13], н/р — не растворим)

Комплекс	Бензол	ДСМ	Ацетон	ДМФА	ДМСО	Этанол	Метанол	Вода
	(54.0)	(64.2)	(65.7)	(68.5)	(71.1)	(81.2)	(83.6)	(94.6)
HNR	576	603	613	626	634	639	638	н/р
[PdEnNR] <sup>+</sup>	н/р	675	680	687.5	697.5	700	703.5	719

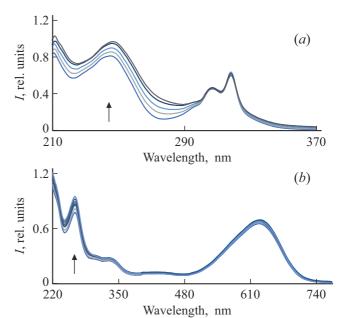
Примечание. ДСМ — дихлорметан, ДМФА — диметилформамид, ДМСО — диметилсульфоксид



**Рис. 2.** Изменения спектров поглощения водных растворов при возрастании концентрации ДНК: (a) вода, (b) [PtEnBipy]Cl<sub>2</sub>, (c) [PdEnNR]OAc. Стрелки указывают направление изменения спектров при увеличении концентрации ДНК.

нированного лиганда (HNR) и известных комплексов  $[Me(NR)O^{\wedge}O]$  [3,4] со свойствами нового комплекса  $[PdEnNR]^{+}$ , можно сделать вывод, что на них влияют как природа металла, так и донорно-акцепторные характеристики другого лиганда.

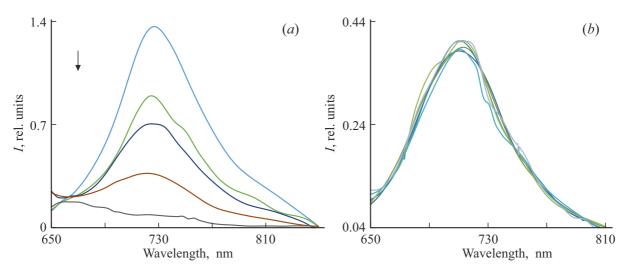
Спектры поглощения HNR характеризуются рядом спин-разрешённых внутрилигандных переходов различной интенсивности. Положение длинноволновой полосы зависит от полярности растворителя, а в комплексах —



**Рис. 3.** Изменения спектров поглощения водноэтанольных растворов при возрастании концентрации ДНК: (a) [PtEnBipy]Cl<sub>2</sub>, (b) [PdEnNR]OAc. Стрелки указывают направление изменения спектров при увеличении концентрации ДНК.

от природы металла и другого лиганда. Это обусловлено перенос-зарядным характером этого перехода и частичным примешиванием электронной плотности металлакомплексообразователя (Pt(II) или Pd(II)) [3,4]. При исследовании интеркаляции комплекса [PdEnNR]ОАс в ДНК было установлено снижение оптической плотности именно длинноволновой части спектра, которая ответственна за внедрение этой части молекулы в спираль ДНК.

Сравнение изменений в спектрах поглощения (рис. 2) выбранного нами стандарта [PtEnBipy]  $Cl_2$  и нового комплекса — [PdEnNR] OAc, вызванных титрованием раствором ДНК, позволяет выявить несколько схожих элементов. Первое: увеличение концентрации ДНК в растворе приводит к увеличению оптической плотности раствора в области поглощения азотистых оснований ДНК (260 nm). Второе: оптическая плотность длинноволнового перехода внутрилигандного типа, локализованного на Віру и NR, снижается. Третье: в спектрах



**Рис. 4.** Изменение спектров люминесценции комплекса [PdEnNR]OAc при возрастании концентрации ДНК: a- в воде, b- в 65%-растворе этанола.

поглощения комплексов появляются изосбестические точки, указывающие на один продукт реакции — интеркалят, состоящий из ДНК и внедрившихся в нее катионов комплекса Pt(II) или Pd(II). Однако после того, как все катионы комплексов из раствора внедрятся в ДНК, очередная добавка раствора ДНК приводит к нарушению изосбестических точек.

Замена воды на 65%-водный этанол (рис. 3) привела к частичному воспроизведению в спектрах поглощения ранее наблюдаемых эффектов: увеличению оптической плотности растворов лишь в области поглощения азотистых оснований ДНК ( $\sim 260\,\mathrm{nm}$ ). Длинноволновые полосы поглощения (для [PtEnBipy]Cl $_2$  305—318 nm, для [PdEnNR]OAc 622 nm) при увеличении концентрации ДНК не изменяли свою оптическую плотность. Это обусловлено тем, что в воде при интеркалировании комплексной частицы в ДНК происходит частичное экранирование ароматического гетероциклического лиганда (Віру или NR), а в растворе этанола этого не происходит.

При титровании водного раствора [PdEnNR]ОАс раствором ДНК в спектре флуоресценции (рис. 4) наблюдали снижение интенсивности флуоресценции, аналогичное спектру поглощения комплекса. Смена растворителя (воды на 65%-этанольный раствор) не привела к изменению спектров флуоресценции комплекса.

Таким образом, получение водорастворимого катионного комплекса [PdEnNR]ОАс позволило изучить его интеркаляцию (межмолекулярное взаимодействие с ДНК) спектрально-люминесцентными методами. Наличие плоского ароматического лиганда нильского красного в [PdEnNR]ОАс и бипиридила в [PtEnBipy]Cl2 способствует встраиванию комплексов между соседними парами азотистых оснований двойной спирали ДНК в воде, тем самым обусловливая стэкинг за счет  $\pi-\pi$ -взаимодействия.

#### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания при финансовой поддержке Министерства просвещения России (проект № FSZN-2020-0026).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] J.F. Thorpe. J. Chem. Soc., 91, 324 (1907).DOI: 10.1039/CT9079100324
- [2] P. Greenspan, E.P. Mayer, S.D. Fowler. J. Cell Biology, 100 (3), 965 (1985). DOI: 10.1083/jcb.100.3.965
- [3] M. La Deda, M. Ghedini, I. Aiello, T. Pugliese, F. Barigelletti, G. Accorsi. J. Organomet. Chem., **690** (4), 857 (2005). DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.10.028
- [4] T. Pugliese, N. Godbert, I. Aiello, M. La Deda, M. Ghedini, M. Amati, S. Belviso, F. Lelj. Dalton Trans., 6563 (2008). DOI: 10.1039/b810561h
- [5] K. Liu, X. Kong, Y. Ma, W. Lin. Angew. Chem. Int. Ed., 56 (43), 13489 (2017). DOI: 10.1002/anie.201707518
- [6] D. Madea, M. Martínek, L. Muchová, J. Váňa, L. Vítek,
   P. Klán. J. Org. Chem., 85 (5), 3473 (2020).
   DOI: 10.1021/acs.joc.9b03217
- [7] A. Ionescu, N. Godbert, A. Crispini, R. Termine, A. Golemme, M. Ghedini. J. Mater. Chem., 22 (44), 23617 (2012). DOI: 10.1039/C2JM34946A
- [8] B. Rosenberg, L. VanCamp, J.E. Trosko, V.H. Mansour. Nature, 222, 385 (1969). DOI: 10.1038/222385a0
- [9] C.R. Brodie, J.G. Collins, J.R. Aldrich-Wright. Dalton Trans., 1145 (2004). DOI 10.1039/b316511f
- [10] S.J. Lippard. Accounts of Chem. Res., 11 (5), 211 (1978). DOI: 10.1021/ar50125a006
- [11] S.A. Lee, H. Grimm, W. Pohle, W. Scheiding, L. van Dam, Z. Song, M.H. Levitt, N. Korolev, A. Szabó, A. Rupprecht. Phys. Rev. E, 62 (5), 7044 (2000). DOI: 10.1103/physreve.62.7044

- [12] A. Szabo, S.A. Lee. J. Biomolec. Struct. Dynamics, 26 (1), 93 (2008). DOI: 10.1080/07391102.2008.10507227
- [13] А. Гордон, Р. Форд. *Спутник химика* (Мир, М., 1976), с. 438–444. [А.J. Gordon, R.A. Ford. The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References (1st Edition. 1976)].
- [14] Е.А. Катленок, М.В. Пузык, К.П. Балашев. ЖОХ, **81** (8), 1367 (2011). [Е.А. Katlenok, M.V. Puzyk, K.P. Balashev. Rus. J. Gen. Chem., **81** (8), 1711 (2011). DOI: 10.1134/S1070363211080214]
- [15] Р.И. Байчурин, И.Т. Дуланова, А.М. Пузык, М.В. Пузык. Опт. и спектр., 129 (11), 1387 (2021). DOI: 10.21883/OS.2021.11.51637.2253-21
- [16] М.В. Пузык, М.А. Иванов, К.П. Балашев. Опт. и спектр., **95** (4), 624 (2003). [М.V. Риzyk, М.А. Ivanov, К.Р. Balashev. Opt. Spectrosc., **95** (4), 581 (2003). DOI: 10.1134/1.1621442].
- [17] Ю.Е. Москаленко, А.Ю. Меньшикова, Н.Н. Шевченко, В.В. Фараонова, А.В. Грибанов. Хим. высоких энергий, **45** (3), 214 (2011). [Yu.E. Moskalenko, A.Yu. Men'shikova, N.N. Shevchenko, V.V. Faraonova, A.V. Gribanov. High Energy Chem., **45** (3), 183 (2011). DOI: 10.1134/S0018143911030118].
- [18] M. Ghedini, I. Aiello, A.Crispini, A. Golemme, M. La Deda, D. Pucci. Coord. Chem. Rev., 250 (11–12), 1373 (2006). DOI: 10.1016/j.ccr.2005.12.011
- [19] J.F. Deye, T.A. Berger, A.G. Anderson. Anal. Chem., 62 (6), 615 (1990). DOI: 10.1021/ac00205a015
- [20] N. Sarkar, K. Das, D.N. Nath, K. Bhattacharyya. Langmuir, 10 (1), 326 (1994). DOI: 10.1021/la00013a04