

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

А. М. Мальтанова¹, С. К. Позняк¹, Н. В. Белько^{2*}, М. П. Самцов²

УДК 535.37

¹ Научно-исследовательский институт физико-химических проблем

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

² Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь; e-mail: nikita.belko@gmail.com

(Поступила 12 марта 2021)

Исследовано влияние структуры молекул индотрикарбоцианиновых красителей на их спектрально-люминесцентные и окислительно-восстановительные свойства. Введение хлорзамещенного ортофениленового мостика в полиметиновую цепь приводит к значительному гипсохромному сдвигу спектров поглощения и флуоресценции, в то время как изменение структуры заместителей на индололиновых концевых группах оказывает лишь слабое влияние на спектры. Методом циклической вольтамперометрии изучены электрохимические свойства полиметиновых красителей: определены потенциалы их окисления и восстановления, рассчитаны соответствующие энергии высшей занятой и низшей вакантной молекулярных орбиталей. Восстановление молекул красителей является необратимым процессом, тогда как обратимость процесса окисления зависит от структуры полиметиновой цепи и природы противоиона. Введение в полиметиновую цепь хлор-ортофениленового мостика приводит к существенному увеличению обратимости реакции окисления красителей вследствие повышения стабильности дикатион-радикалов. Установлено, что окисление бромид-ионов протекает при меньших значениях потенциала по сравнению с окислением красителей с замещенной полиметиновой цепью, что, вероятно, приводит к снижению обратимости электрохимического окисления этих красителей в присутствии бромид-ионов в растворе.

Ключевые слова: полиметиновые красители, спектрально-люминесцентные свойства, окислительно-восстановительные свойства, циклическая вольтамперометрия.

The influence of the molecular structure of indotricarbocyanine dyes on their spectral luminescent and redox properties has been studied. The introduction of a chloro-orthophenylene bridge into the polymethine chain results in a significant hypsochromic shift of the absorption and fluorescence spectra, whereas a change in the substituents structure at the indolenine terminal groups affects the spectra insignificantly. The electrochemical properties of the polymethine dyes have been studied by cyclic voltammetry. The oxidation and reduction potentials of the dyes have been determined and the corresponding energies of the highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals have been calculated. The reduction of the dye molecules is an irreversible process, whereas the reversibility of the oxidation process depends on the structure of the polymethine chain and the nature of the counter-ion. The introduction of a chloro-orthophenylene bridge into the polymethine chain leads to a significant increase in the reversibility of the oxidation reaction of dyes due to a growth in the stability of dication-radicals. The oxidation of bromide ions has been shown to occur at smaller values of the potential compared to the oxidation of the dyes with substituted polymethine chain, which probably results in a decrease in the reversibility of the electrochemical oxidation of these dyes in the presence of bromide ions in solution.

Keywords: polymethine dyes, spectral luminescent properties, redox properties, cyclic voltammetry.

OPTICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF INDOTRICARBOCYANINE DYES PROMISING FOR PHOTODYNAMIC THERAPY

H. M. Maltanova¹, S. K. Poznyak¹, N. V. Belko^{2*}, M. P. Samtsov² (¹ Research Institute for Physical Chemical Problems of Belarusian State University, Minsk, Belarus; ² A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: nikita.belko@gmail.com)

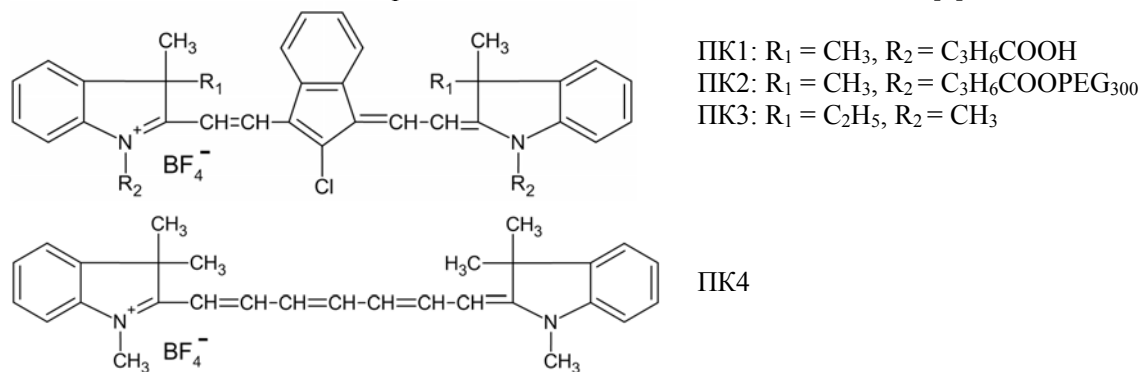
Введение. Фотодинамическая терапия (ФДТ) — перспективный метод лечения онкологических заболеваний, основанный на повреждении опухолевых тканей фотосенсибилизатором (ФС), который активируется лазерным излучением [1, 2]. Основным механизмом противоопухолевой активности большинства используемых в медицинской практике ФС является их способность к генерации синглетного кислорода [1, 2]. Синглетный кислород оказывает существенное токсическое действие, приводящее к некрозу или апоптозу клеток.

В настоящее время активно ведется разработка новых ФС для ФДТ с улучшенными характеристиками. Перспективными представляются соединения из класса полиметиновых красителей (ПК) [3—13], которые обладают полосами поглощения в ближней ИК-области с высоким молярным коэффициентом поглощения [14, 15]. Фототоксичность ФС на основе некоторых ПК обеспечивается генерацией не только синглетного кислорода, но и реактивных свободных радикалов, чем объясняется противоопухолевая активность таких ПК в гипоксических условиях [16, 17]. В частности, подобными свойствами обладает синтезированный в НИИПФП им. А. Н. Севченко БГУ индотрикарбоцианиновый краситель, который зарекомендовал себя как эффективный ФС для ФДТ [5]. Для создания более совершенных протоколов ФДТ необходимо понимание механизмов противоопухолевой активности ФС на основе таких красителей.

Некоторые аспекты фотохимических процессов, в которых участвуют молекулы индотрикарбоцианиновых красителей, можно изучить с помощью методов оптической спектроскопии [18]. Интермедиаты в таких процессах часто являются короткоживущими, и их наблюдение требует особых условий эксперимента. Генерация радикалов в контролируемых условиях, а также их эффективное обнаружение возможны также с помощью электрохимических методов. В [19—22] показана возможность определения времени жизни радикалов и потенциалов их формирования, выявлена взаимосвязь между структурой молекул красителей и стабильностью формирующихся свободных радикалов.

В настоящей работе исследовано влияние структуры молекул катионных индотрикарбоцианиновых красителей, перспективных для ФДТ, на их оптические и окислительно-восстановительные свойства с целью получения более полной информации о механизме их противоопухолевой активности.

Методика эксперимента. Соединения ПК1—ПК3 с хлорзамещенным ортофениленовым мостиком в полиметиновой цепи синтезированы в НИИПФП им. А. Н. Севченко БГУ [5]:



ПК2 обладает высокой противоопухолевой активностью в опытах на перививных опухолях экспериментальных животных *in vivo* [5], а ПК1 является его гидрофобным прекурсором. ПК3 отличается от ПК1 структурой заместителей на индолениновых остатках, а ПК4 с незамещенной полиметиновой цепью представляет собой известный краситель НТС [18, 23]. В качестве противоионов в молекулах использованы как борфторид-анион (BF_4^-), который электрохимически не активен в широком диапазоне потенциалов, так и бромид-анион. Выбранная совокупность красителей позволяет исследовать влияние заместителей в полиметиновой цепи и на индолениновых остатках на их фотофизические и электрохимические свойства.

Электронные спектры поглощения зарегистрированы на спектрофотометре SOLAR PV1251, спектры флуоресценции — на спектрофлуориметре SPEX Fluorolog при 20 °C в кварцевых кюветах с толщиной образца 0.13—10.00 мм. Квантовые выходы флуоресценции ПК1—ПК4 измерены в разбавленных ($5 \cdot 10^{-7}$ моль/л) растворах красителей относительным методом, оптическая плотность в области перекрытия спектров поглощения и флуоресценции ≤ 0.04 . В качестве эталона использован раствор красителя НТС в этаноле с квантовым выходом флуоресценции 28 % при 20 °C [23]. Относительная погрешность определения квантового выхода флуоресценции ≤ 7 %.

Концентрация красителей с противоионом BF_4^- в растворах ацетонитрила для электрохимических исследований $1.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л для ПК1, $2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л для ПК2 и ПК3, $2.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л для ПК4. Различие концентраций исследуемых красителей обусловлено разной растворимостью в ацетонитриле. Концентрация красителей ПК1 и ПК2 с противоионом Bf^- составляла $2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Окислительно-восстановительная активность индотрикарбоцианиновых красителей исследована с помощью циклической вольтамперометрии с использованием потенциостата Autolab PGSTAT302N в стандартной трехэлектродной ячейке. В качестве рабочего и противоэлектрода использованы платиновый дисковый электрод диаметром 0.4 мм и платиновая проволока. Электродом сравнения служил Ag/Ag^+ -электрод (0.01 моль/л AgBF_4 в ацетонитриле) с потенциалом +0.32 В относительно насыщенного каломельного электрода (НКЭ). Все потенциалы пересчитаны и приведены относительно НКЭ. В качестве фоновой электролита использован 0.1 моль/л раствор тетрабутиламмония тетрафторбората (TBAF_4) в ацетонитриле (Honeywell, $\geq 99.9\%$, с содержанием воды $< 0.02\%$). Из электролита перед измерениями удалялся растворенный кислород путем многократного вакуумирования электрохимической ячейки с последующим заполнением ее пространства очищенным аргоном. Тетрабутиламмония тетрафторборат (Fluka, $\geq 99.0\%$) перед приготовлением электролита для электрохимических измерений сушили при 80°C под вакуумом в течение 6 ч.

Результаты и их обсуждение. Спектры электронного поглощения и флуоресценции растворов красителей ПК1—ПК4 в ацетонитриле, содержащем фоновый электролит, представлены на рис. 1. Положения максимумов основных полос в спектрах поглощения и флуоресценции, а также некоторые другие оптические характеристики приведены в табл. 1. Форма и положение полос в спектрах поглощения и флуоресценции ПК1 и ПК2 практически совпадают. Спектры ПК3 характеризуются небольшим (< 10 нм) гипсохромным сдвигом, а спектры ПК4 — существенным (~ 30 нм) батохромным сдвигом относительно спектров ПК1 и ПК2.

Введение ортофениленового мостика в полиметиновую цепь приводит к существенному снижению квантового выхода флуоресценции при комнатной температуре в полярном ацетонитриле для ПК3 (0.05) по сравнению с ПК4 (0.37). Примерно такие же изменения наблюдали авторы [24] при закреплении части звеньев полиметиновой цепи красителя ПК4 насыщенными мостиковыми группами. Присутствие объемных заместителей при атомах азота индолениновых остатков вызывает увеличение квантового выхода флуоресценции красителей ПК1 и ПК2 по сравнению с ПК3. По-видимому, это обусловлено снижением вероятности диссипации энергии электронного возбуждения вследствие затруднения торсионных колебаний в полиметиновой цепи [14, 25]. Следует отметить, что спектрально-люминесцентные свойства красителей при используемых концентрациях не зависят от противоиона. В полярном ацетонитриле красители находятся в растворе в виде полностью диссоциированных свободных ионов [14].

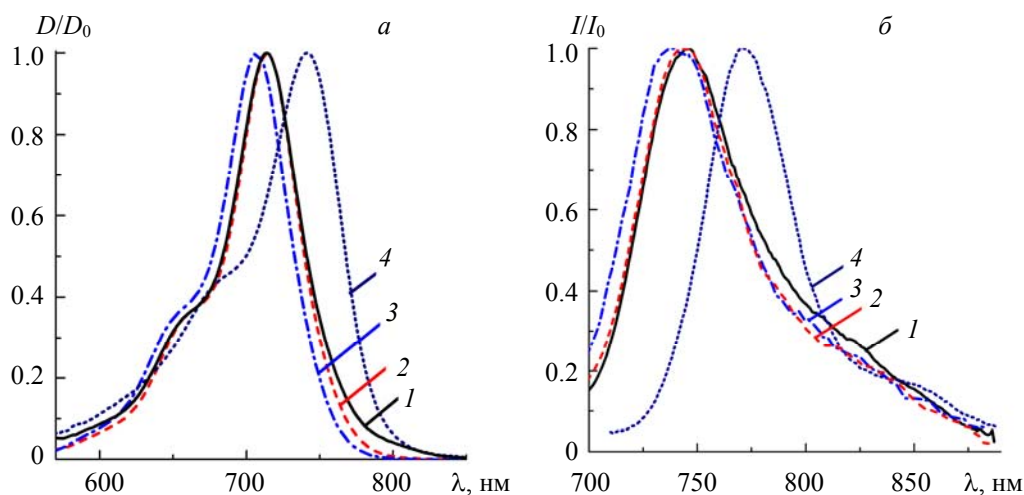


Рис. 1. Нормированные спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) ПК1 (1), ПК2 (2), ПК3 (3) и ПК4 (4) в ацетонитриле с фоновым электролитом: а — концентрация (моль/л) ПК1 = $1.4 \cdot 10^{-4}$; ПК2 и ПК3 = $2.5 \cdot 10^{-4}$; ПК4 = $2.0 \cdot 10^{-4}$; б — концентрация красителей $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $\lambda_{\text{возб}} = 650$ нм

Т а б л и ц а 1. Спектрально-люминесцентные характеристики индотрикарбоцианиновых красителей в ацетонитриле

Краситель	λ_{abs} , нм	λ_{fl} , нм	$\Delta\lambda_{\text{abs}}$, нм	$\Delta\lambda_{\text{fl}}$, нм	ϵ , $10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	Φ_{fl}
ПК1	714	745	60	76	2.6	0.07
ПК2	714	745	59	58	2.6	0.08
ПК3	707	739	49	48	2.8	0.05
ПК4	741	770	59	47	2.5	0.37

П р и м е ч а н и е: λ_{abs} и λ_{fl} — максимумы спектров поглощения и флуоресценции, $\Delta\lambda_{\text{abs}}$ и $\Delta\lambda_{\text{fl}}$ — полуширины спектров поглощения и флуоресценции, ϵ — молярный коэффициент поглощения, Φ_{fl} — квантовый выход флуоресценции при 20 °С.

Изменение природы заместителей на гетероостатках для ПК1—ПК3 мало влияет на положение максимумов поглощения и флуоресценции, в то время как присутствие хлорзамещенного ортофениленового мостика в полиметиновой цепи (при сопоставлении ПК1—ПК3 с ПК4) вызывает существенный сдвиг спектров поглощения и флуоресценции. Наблюдаемые закономерности обусловлены тем, что спектрально-люминесцентные характеристики красителей определяются переходом $S_0 \rightarrow S_1$ в полиметиновой цепи [26], на который слабо влияет изменение структуры заместителей на гетероостатках. Присутствие хлорзамещенного ортофениленового мостика снижает степень делокализации электронов в полиметиновой цепи, вследствие чего спектры поглощения ПК1—ПК3 смещаются гипсохромно относительно спектра ПК4.

На рис. 2, а приведены типичные циклические вольтамперограммы ПК1—ПК4, измеренные в диапазоне 0—1.1 В на платиновом электроде в фоновом электролите. При развертке потенциала в анодном направлении от равновесного потенциала на платиновом электроде в растворах ПК1—ПК4 наблюдается выраженная волна анодного тока, причем потенциал максимума волны зависит от структуры красителя. Наименее положительный потенциал (0.55 В) наблюдается для ПК4 без ароматического цикла в полиметиновой цепи. В то же время ПК1—ПК3, характеризующиеся одинаковой структурой полиметиновой цепи, но разными заместителями на атомах азота боковых гетероциклических ядер, имеют близкие потенциалы волны окисления (в диапазоне 0.88—0.91 В). Степени обратимости окислительного процесса разных красителей также различаются. Например, электрохимическое окисление ПК4 является необратимым, тогда как ПК2 и ПК3 характеризуются сравнительно высокой обратимостью окислительного процесса. Электроокислительный процесс для ПК1 лишь частично обратим: сопряженная восстановительная волна существенно меньше, чем окислительная.

Основываясь на данных [19], можно предположить, что электроокисление ПК1—ПК4 в области потенциалов 0.4—1.1 В связано с образованием радикал-дикатионов, стабильность которых зависит от структуры красителя. Радикал-дикатионы ПК4, не имеющего заместителей в полиметиновой цепи, подвергаются быстрой димеризации через четные атомы углерода полиметиновой цепи [27],

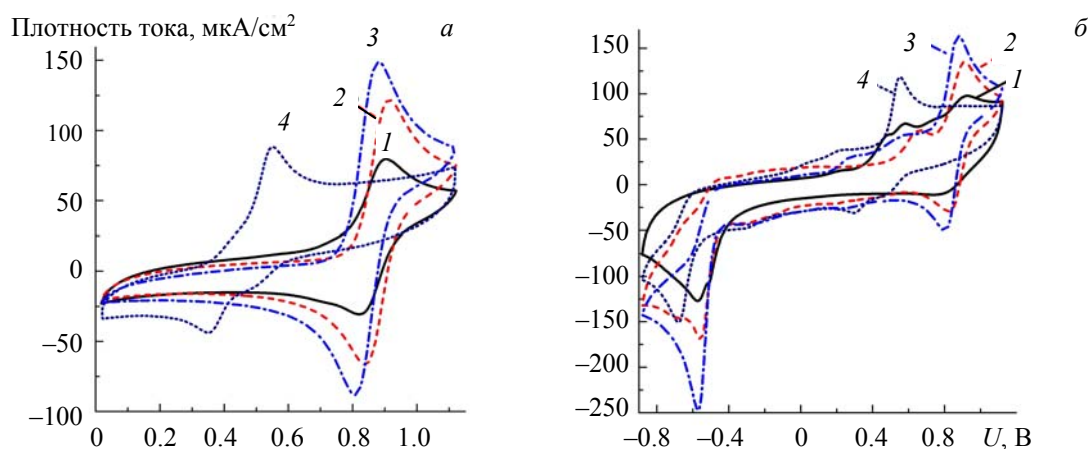


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы ПК1 (1), ПК2 (2), ПК3 (3) и ПК4 (4) в областях потенциалов 0—1.1 (а) и -0.9—1.1 В (б), полученные на Pt-электроде в фоновом электролите; скорость развертки потенциала (U) 0.2 В/с

что объясняет необратимость реакции окисления этого красителя. Появление заместителя (ароматического цикла) в полиметиновой цепи в случае ПК1—ПК3 создает стерические затруднения для реакции димеризации образующихся радикал-дикатионов, что может заметно повышать их время жизни и, соответственно, обратимость электроокислительного процесса.

При потенциалах ниже -0.4 В на циклической вольтамперограмме наблюдается выраженная волна катодного тока (рис. 2, б), которая, по-видимому, связана с восстановлением молекул красителей до соответствующих нейтральных радикалов. Как и в случае анодного окисления, максимум восстановительной волны зависит от структуры красителя: -0.57 В для ПК1 и ПК3, -0.56 В для ПК2, -0.68 В для ПК4. Данный восстановительный процесс не обратим для всех изученных красителей.

Энергетические уровни высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО) рассчитаны из окислительно-восстановительных потенциалов, определенных по положению экстремумов полупроизводной вольтамперограмм по методике, описанной в [28, 29]. Окислительно-восстановительные потенциалы ($E_{\text{ox/red}}$) скорректированы по ферроценовому (Fc) стандарту. Абсолютный окислительно-восстановительный потенциал ферроцена ($E_{\text{abs}}(\text{Fc}^+/\text{Fc})$) в ацетонитриле принят 4.97 В согласно расчетным и экспериментальным данным [30]. Данное значение использовано для расчета энергий (эВ) ВЗМО и НВМО:

$$E_{\text{ВЗМО}} = -(E_{\text{ox}} + E_{\text{abs}}(\text{Fc}^+/\text{Fc})), \quad (1)$$

$$E_{\text{НВМО}} = -(E_{\text{red}} + E_{\text{abs}}(\text{Fc}^+/\text{Fc})). \quad (2)$$

Из табл. 2 видно, что красители ПК1—ПК3 с одинаковой структурой полиметиновой цепи, но разными заместителями при атомах азота имеют близкие потенциалы окисления и восстановления. Отсутствие заместителя в полиметиновой цепи красителя ПК4 приводит к снижению E_{ox} и E_{red} , что сопровождается увеличением энергии ВЗМО и НВМО. Следует отметить, что энергия ВЗМО сильнее зависит от структуры полиметиновой цепи по сравнению с НВМО, что согласуется с ранее полученными результатами для красителей полиметинового класса иного строения [31].

Т а б л и ц а 2. Окислительно-восстановительный потенциал и соответствующие энергии ВЗМО и НВМО исследуемых красителей

Краситель	$E_{\text{ox}}, \text{В}$	$E_{\text{red}}, \text{В}$	$E_{\text{ВЗМО}}, \text{эВ}$	$E_{\text{НВМО}}, \text{эВ}$
ПК1	0.44	-0.95	-5.41	-4.02
ПК2	0.45	-0.95	-5.42	-4.02
ПК3	0.42	-0.97	-5.39	-4.00
ПК4	0.07	-1.08	-5.04	-3.89

Установлено [18], что одним из механизмов фотодинамической активности индотрикарбоцианиновых красителей может быть генерация высокореакционных радикалов $\text{Br}^\bullet$ возбужденными молекулами красителя при их взаимодействии с противоионами Br^- . В связи с этим исследованы редокс-свойства ПК2, а также его гидрофобного аналога ПК1 с противоионами Br^- .

На рис. 3 (кривая 1) на циклической вольтамперограмме окисления бромид-ионов на платиновом электроде в фоновом электролите, содержащем $2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л тетрабутиламмония бромида (ТВАВr), наблюдаются два анодных пика при 0.755 и 1.045 В и соответствующие им катодные пики при 0.913 и 0.340 В. Согласно [32, 33], первая волна связана с окислением ионов Br^- до брома с последующей химической реакцией с образованием трибромид-аниона:



Стабильность трибромид-аниона в ацетонитриле заметно выше по сравнению с водным раствором, что приводит к появлению второй волны на вольтамперограмме при более положительных потенциалах, обусловленной протеканием электродной реакции:



Для изучения влияния бромид-ионов на электрохимические свойства ПК1 и ПК2 Br^- введен в электролит либо в форме противоиона в составе красителей, либо добавлением эквимольного количества ($2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) ТВАВr к раствору красителей, синтезированных с противоионом BF_4^- . В последнем случае на циклической вольтамперограмме кроме волны окисления катиона красителя

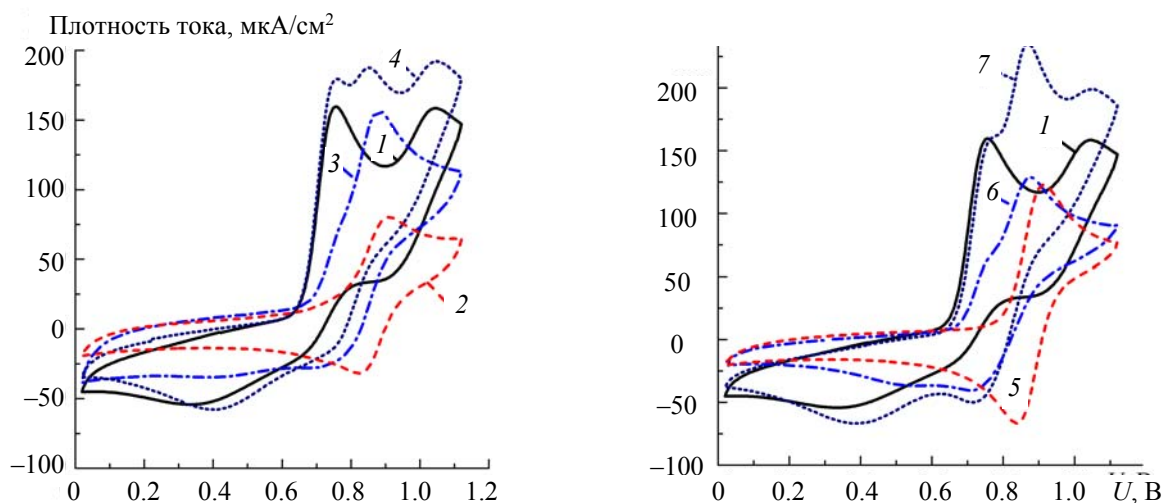


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt-электроде в фоновом электролите с добавками: 1 — ТВАВr, 2 — ПК1 с противоионом BF_4^- , 3 — ПК1 с противоионом Br^- , 4 — ПК1 с противоионом BF_4^- + ТВАВr, 5 — ПК2 с противоионом BF_4^- , 6 — ПК2 с противоионом Br^- , 7 — ПК2 с противоионом BF_4^- + ТВАВr; концентрация красителей ПК1 и ПК2 с противоионами Br^- и ТВАВr $2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; скорость развертки потенциала 0.2 В/с

наблюдаются две дополнительные анодные волны, отвечающие за окисление бромид-ионов (рис. 3, кривые 4 и 7). В случае растворов красителей, синтезированных с противоионом Br^- (кривые 3 и 6), на переднем фронте волны окисления катиона красителя (с максимумами при 0.88 и 0.87 В для ПК1 и ПК2) наблюдается плечо при потенциале ~ 0.76 В, относящееся к окислению бромид-ионов. Заметное снижение анодного тока в области максимума окисления бромид-ионов на вольтамперограммах красителей с бромид-противоионами в их составе может быть связано с недостатком Br^- в субстанции красителей. Отметим, что присутствие бромид-ионов в растворах красителей ПК1 и ПК2 приводит к снижению обратимости окислительного процесса, а также к небольшому сдвигу волны окисления красителей в область менее положительных потенциалов (на 0.02—0.05 В).

Вывод. Исследованы спектрально-люминесцентные и окислительно-восстановительные свойства катионных индотрикарбоцианиновых красителей ПК1—ПК4 с различными структурными особенностями. Изменение структуры заместителей на индолениновых остатках слабо влияет на положение спектров поглощения и флуоресценции, в то время как введение ортофениленового мостика в полиметиновую цепь вызывает значительное гипсохромное смещение спектров. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что окисление красителей ПК1—ПК4 до соответствующих радикал-дикатионов происходит в области потенциалов 0.4—1.1 В, восстановление — при потенциалах ниже -0.4 В. Процесс восстановления является необратимым, в то время как обратимость окислительного процесса зависит от структуры красителя и природы противоиона. Установлено, что появление ароматического цикла в полиметиновой цепи существенно увеличивает обратимость окислительного процесса вследствие повышения стабильности радикал-дикатионов. Присутствие бромид-ионов в растворах красителей ПК1 и ПК2 приводит к снижению обратимости окислительного процесса. Красители с одинаковой полиметиновой цепью, но с разными заместителями при атомах азота имеют близкие окислительно-восстановительные потенциалы и соответствующие энергии верхней заполненной и нижней вакантной молекулярных орбиталей. Отсутствие ароматического цикла в полиметиновой цепи приводит к снижению потенциалов окисления и восстановления. Близость окислительных потенциалов бромид-ионов и катионов красителей ПК1—ПК3 с ортофениленовым мостиком в цепи сопряжения позволяет предположить возможность фотопереноса электрона и генерации этими соединениями радикалов брома с более высокой эффективностью по сравнению с ПК4. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение процессов генерации индотрикарбоцианиновыми красителями радикалов брома и вклада этих радикалов в противоопухолевую активность рассматриваемых соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор Ф19М-074 от 02.05.2019) и Министерства образования РБ.

- [1] J. P. Celli, B. Q. Spring, I. Rizvi, C. L. Evans, K. S. Samkoe, S. Verma, B. W. Pogue, T. Hasan. *Chem. Rev.*, **110**, N 5 (2010) 2795—2838
- [2] P. Agostinis, K. Berg, K. A. Cengel, T. H. Foster, A. W. Girotti, S. O. Gollnick, S. M. Hahn, M. R. Hamblin, A. Juzeniene, D. Kessel, M. Korbelik, J. Moan, P. Mroz, D. Nowis, J. Piette, B. C. Wilson, J. Golab. *CA: Cancer J. Clin.*, **61**, N 4 (2011) 250—281
- [3] Z. Diwu, J. M. Lown. *Pharmacol. Ther.*, **63**, N 1 (1994) 1—35
- [4] J. V. Moore, C. M. L. West, C. Whitehurst. *Phys. Med. Biol.*, **42** (1997) 913—935
- [5] A. A. Lugovskii, M. P. Samtsov, K. N. Kaplevskiy, D. Tarasau, E. S. Voropay, P. T. Petrov, Y. P. Istomin. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **316** (2016) 31—36
- [6] A. Yuan, J. Wu, X. Tang, L. Zhao, F. Xu, Y. Hu. *J. Pharmac. Sci.*, **102**, N 1 (2013) 6—28
- [7] C. Shi, J. B. Wu, D. Pan. *J. Biomed. Opt.*, **21**, N 5 (2016) 050901(1—11)
- [8] A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera. *Chem. Rev.*, **100**, N 6 (2000) 1973—2012
- [9] Z. Sheng, D. Hu, M. Xue, M. He, P. Gong, L. Cai. *Nano-Micro Letters*, **5**, N 3 (2013) 145—150
- [10] R. Watanabe, K. Sato, H. Hanaoka, T. Harada, T. Nakajima, I. Kim, C. H. Paik, A. M. Wu, P. L. Choyke, H. Kobayashi. *ACS Med. Chem. Lett.*, **5**, N 4 (2014) 411—415
- [11] K. Sano, T. Nakajima, T. Ali, D. W. Bartlett, A. M. Wu, I. Kim, C. H. Paik, P. L. Choyke, H. Kobayashi. *J. Biomed. Opt.*, **18**, N 10 (2013) 101304(1—7)
- [12] V. Saxena, M. Sadoqi, J. Shao. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **74**, N 1 (2004) 29—38
- [13] A. Haque, M. S. H. Faizi, J. A. Rather, M. S. Khan. *Bioorg. Med. Chem.*, **25**, N 7 (2017) 2017—2034
- [14] A. A. Ищенко. *Успехи химии*, **60**, № 8 (1991) 1708—1743
- [15] B. I. Shapiro. *Russ. Chem. Rev.*, **75**, N 5 (2006) 433—456
- [16] М. П. Самцов, С. А. Тихомиров, Л. С. Ляшенко, Д. С. Тарасов, О. В. Буганов, В. А. Галиевский, А. С. Сташевский, Е. С. Воропай. *Журн. прикл. спектр.*, **80**, № 2 (2013) 177—182 [M. P. Samtsov, S. A. Tikhomirov, L. S. Lyashenka, D. S. Tarasau, O. V. Buganov, V. A. Galievsky, A. S. Stashevski, E. S. Voropay. *J. Appl. Spectr.*, **80**, N 2 (2013) 170—175]
- [17] Y. P. Istomin, E. N. Alexandrova, E. A. Zhavrid, E. S. Voropay, M. P. Samtsov, K. N. Kaplevskiy, A. P. Lugovsky, A. A. Lugovsky. *Exp. Oncol.*, **28**, N 1 (2006) 80—82
- [18] М. П. Самцов, С. А. Тихомиров, О. В. Буганов, К. Н. Каплевский, Д. Г. Мельников, Л. С. Ляшенко. *Журн. прикл. спектр.*, **76**, № 6 (2009) 830—838 [M. P. Samtsov, S. A. Tikhomirov, O. V. Buganov, K. N. Kaplevskiy, D. G. Melnikov, L. S. Lyashenko. *J. Appl. Spectr.*, **76**, N 6 (2009) 783—790]
- [19] J. R. Lenhard, A. D. Cameron. *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 4916—4925
- [20] J. R. Lenhard, R. L. Parton. *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 5808—5813
- [21] L. Tong, P. Bi-Xian, F. Lou-Zhen, L. Yong-Fang, B. Feng-Lian, P. Zheng-Hong, H. Geise. *Dyes Pigments*, **42** (1999) 113—116
- [22] C. W. Cone, S. Cho, J. L. Lyon, D. M. Eisele, J. P. Rabe, K. J. Stevenson, P. J. Rossky, D. A. Vanden Bout. *J. Phys. Chem. C*, **115** (2011) 14978—14987
- [23] K. Rurack, M. Spieles. *Anal. Chem.*, **83**, N 4 (2011) 1232—1242
- [24] D.-J. Lougnot, P. Brunelo, J.-P. Fouassier, J. Fauer. *J. Chim. Phys.*, **79** (1982) 343—349
- [25] А. А. Ищенко. *Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей*, Киев, Наукова думка (1994) 50—65
- [26] В. А. Светличный, М. П. Самцов, О. К. Базыль, О. В. Смирнов, Д. Г. Мельников, А. П. Луговский. *Журн. прикл. спектр.*, **74**, № 4 (2007) 473—480 [V. A. Svetlichnyi, M. P. Samtsov, O. K. Bazyl', O. V. Smirnov, D. G. Mel'nikov, A. P. Lugovskii. *J. Appl. Spectr.*, **74**, N 4 (2007) 524—532]
- [27] R. L. Parton, J. R. Lenhard. *J. Org. Chem.*, **55**, N 1 (1990) 49—57
- [28] K. B. Oldham. *Anal. Chem.*, **44**, N 1 (1972) 196—198
- [29] J. C. Imbeaux, J. M. Saveant. *J. Electroanal. Chem.*, **44**, N 2 (1973) 169—187
- [30] P. P. Romanczyk, S. S. Kurek. *Molecular Electrochemistry of Coordination Compounds – a Correlation Between Quantum Chemical Calculations and Experiment. Transition Metals in Coordination Environments*, Cham, Springer (2019) 409—438
- [31] A. V. Kulinich, N. A. Derevyanko, A. A. Ishchenko, N. B. Gussyak, I. M. Kobasa, P. P. Romanczyk, S. S. Kurek. *Dyes Pigments*, **161** (2019) 24—33
- [32] M. Tariq. *Z. Phys. Chem.*, **234**, N 2 (2020) 295—312
- [33] G. D. Allen, M. C. Buzzeo, C. Villagran, C. Hardacre, R. G. Compton. *J. Electroanal. Chem.*, **575** (2005) 311—320