

УДК 535.35:547.97:547.96

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА АГРЕГАЦИЮ 6,6'-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ТИАКАРБОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2024 г. П. Г. Пронкин^{1*}, Л. А. Шведова¹, А. С. Татиколов¹

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: pronkinp@gmail.com

Поступила в редакцию 14.11.2022;

после доработки 15.02.2023;

принята в печать 20.02.2023

Спектрально-флуоресцентными методами изучены агрегационные свойства ряда 6,6'-замещенных тиакарбоцианиновых красителей (Т-304, Т-306, Т-307, Т-336 и, для сравнения, тиакарбоцианина Суан 2, не имеющего заместителей в 6,6'-положениях), в водных буферных растворах и в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) различного типа. Для характеристики спектров поглощения (положения полос, ширины, формы) был применен метод моментов. Заместители в 6,6'-положениях существенно увеличивают способность красителей Т-304, Т-306, Т-307, Т-336 к агрегации (димеризации, а также к образованию неупорядоченных агрегатов, обладающих широкими малоинтенсивными спектрами поглощения). Введение ПАВ приводит к перестройке спектров, связанной со сложным характером равновесий между мономерами и агрегатами различного строения (включающими и молекулы ПАВ при их наличии), в частности с уменьшением вклада неупорядоченных агрегатов. Однако распад димерных агрегатов 6,6'-замещенных цианинов наблюдается только при очень высоких концентрациях ПАВ (~20 ККМ и выше, где ККМ — критическая концентрация мицеллообразования ПАВ). При этом при концентрациях ПАВ выше ККМ спектрально-флуоресцентные свойства красителей существенно не изменяются, что, вероятно, обусловлено достаточно сильными взаимодействиями красителей с отдельными молекулами и премицеллярными ассоциатами ПАВ.

Ключевые слова: тиакарбоцианиновые красители, 6,6'-заместители, спектрально-флуоресцентные свойства, агрегация, поверхностно-активные вещества.

DOI: 10.31857/S0207401X24030016 EDN: VGWISY

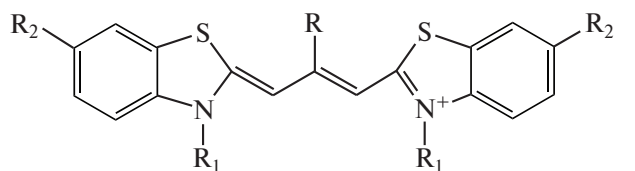
ВВЕДЕНИЕ

Благодаря набору уникальных физико-химических свойств цианиновые красители нашли свое применение в различных областях науки и технологии. В частности, цианиновые красители широко используются в качестве зондов для обнаружения и визуализации биомакромолекул [1, 2]. Исследования спектрально-флуоресцентных свойств цианиновых красителей в присутствии биомолекул продолжаются и в настоящее время [3–8].

При разработке спектрально-флуоресцентных зондов, помимо показателей чувствительности и селективности, важен также комплекс других характеристик, одной из которых является агрегация в водных растворах. Вследствие того, что красители-зонды, реагируя на биомолекулы, функцио-

нируют обычно в виде мономеров, агрегация как побочный процесс, уменьшающий концентрацию мономеров, может сильно затруднять их практическое использование [2]. Это обуславливает важность изучения агрегации цианинов в водных растворах и поиска возможностей ее ослабления.

В настоящей работе спектрально-флуоресцентными методами выполнено подробное исследование агрегационных свойств в водных буферных растворах ряда триметинцианинов, синтезированных и предложенных ранее в качестве потенциальных флуоресцентных зондов для ДНК [9]. Это 6,6'-дизамещенные красители 3,3'-диэтил-6,6'-ди(бензоиламино)тиакарбоцианин-йодид (Т-304), 3,3'-диэтил-6,6'-ди(бензоиламино)-9-метилтиакарбоцианин-йодид (Т-306), 3,3'-диэтил-



Суан2: $R=R_1=-CH_3$, $R_2=-H$

T-304: $R=-H$, $R_1=-C_2H_5$, $R_2=-$

T-306: $R=-CH_3$, $R_1=-C_2H_5$, $R_2=-$

T-307: $R=-OCH_3$, $R_1=-C_2H_5$, $R_2=-$

T-336: $R=-CH_3$, $R_1=-C_2H_5$, $R_2=-NHCH_3$

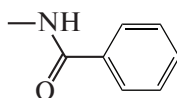


Рис. 1. Структуры исследованных цианиновых красителей.

6,6'-ди(бензоиламино)-9-метокситиакарбоцианин-йодид (Т-307), 3,3'-диэтил-6,6'-ди(метиламино)-9-метокситиакарбоцианин-йодид (Т-336), а также, для сравнения, 3,3',9-триметилтиакарбоцианин-йодид (Суан 2), не имеющий заместителей в 6,6'-положениях (рис. 1).

Поскольку известно, что введение поверхностно-активных веществ (ПАВ) обычно подавляет агрегацию красителей [10, 11], в работе изучено влияние ПАВ различных типов (использовались анионный SDS, катионный СТАВ, неионогенные Triton X-100, Brij 35, Tween-20) на агрегацию вышеуказанных красителей в водных растворах. Для сравнения были также изучены спектрально-флуоресцентные свойства красителей в органических растворителях — этаноле и диметилсульфоксиде (ДМСО).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Красители Т304–Т336 и Суан 2 предоставлены проф. С.М. Ярмолюком (Институт молекулярной биологии и генетики НАН Украины). В качестве ПАВ использовали SDS с критической концентрацией мицеллообразования ПАВ (ККМ) $\sim 8.2 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ [12], СТАВ (ККМ $\sim 9.1 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; [13]), Triton X-100 (ККМ $\sim 2.4 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; [12]), Brij 35 (ККМ $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; [12]), Tween-20 (ККМ $\sim 0.9 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; [12]) — все производства компании Sigma-Aldrich (USA). Растворы готовили в буфере HEPES (0.1 моль $\cdot$ л $^{-1}$, pH 7.1). В качестве растворителей использовали также этанол и ДМСО марки “ч.д.а”.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-2000; спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции измеряли на спектрофлуориметре “Флюорат-02-Панорама” (Рос-

сия). Спектры измеряли с использованием стандартных полистироловых кювет (Sarstedt, Germany) и кварцевых полумикрокювет (Bio-Rad, USA). Для получения рабочих растворов в измерительную кювету вводили микролитровые объемы маточных растворов красителей (растворитель — ДМСО; разведение — 1 : 100 ÷ 1 : 200). После перемешивания спектры красителей регистрировали несколько раз до тех пор, пока они не переставали изменяться во времени. Измерения проводились при комнатной температуре ($(22 \pm 3)^\circ\text{C}$). При регистрации спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции корректировались на спектральную характеристику канала возбуждения и на поглощение раствора.

При анализе спектров поглощения красителей для более точного описания изменений в спектрах использовался метод спектральных моментов [14]:

$$S_l = \int v_l \rho(v) dv, \quad (1)$$

$$M_l = \frac{1}{S_0} \int (v - v_1)^l \rho(v) dv, \quad (2)$$

где S_l и M_l — начальный и центральный спектральные моменты, $l = 0, 1, 2$ — порядок момента; $\rho(v) = \varepsilon(v)/v$ — распределение интенсивности поглощения в спектрах; $\varepsilon(v)$ — поглощение образца, v — волновое число (cm^{-1}); $v_1 = S_1/S_0$ — первый момент нормированного распределения фотонов. Показатель $M^{-1} = 10^7/v_1$ — среднее положение полосы в шкале длин волн (2) в нм.

Ширину спектральных кривых (σ , cm^{-1}) красителей определяли по величине второго момента:

$$\sigma = M_2^{1/2}. \quad (3)$$

Асимметрия спектральных кривых и их форма характеризуются безразмерными коэффициентами $\gamma_{1,2}$:

$$\gamma_1 = \frac{M_3}{\sigma^3}, \quad (4)$$

$$\gamma_2 = \frac{M_4}{\sigma^4}. \quad (5)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектрально-флуоресцентные свойства красителей в растворах

Спектры поглощения красителей Суан 2, Т-304–Т-336 в полярных органических растворителях (этанол, ДМСО) представляют собой оди-

шинства цианиновых красителей коротковолновое плечо, соответствующее вибронному переходу [15]. По сравнению с Суан 2 максимумы полос поглощения (λ_{abs}) 6,6'-дизамещенных красителей Т-304–Т-336 имеют значительные батохромные сдвиги (в этаноле — 30–44 нм). Анализ спектров поглощения красителей в этаноле по методу моментов также выявил батохромные смещения центров тяжести спектров поглощения 6,6'-дизамещенных красителей ($\Delta M^{-1} = 20\text{--}31$ нм) и ощутимо большую ширину спектральных полос (σ_{abs} , см^{-1}). В частности, для Т-306 и Т-307 $\sigma_{abs} \sim 1010$ и 1002 см^{-1} , соответственно, тогда как для Суан 2 $\sigma_{abs} \sim 888$ см^{-1} . Для раствора Т-304 в этаноле сдвиг M^{-1} составляет 17 нм, относительное увеличение σ_{abs} ($\Delta\sigma_{abs}$) — 48%; для Т-306 и Т-307 $\Delta M^{-1} \sim 26\text{--}28$ нм и $\Delta\sigma_{abs} \sim 40\text{--}45\%$. Все эти эффекты объясняются влиянием заместителей в 6- и 6'-положениях красителей [9].

За счет влияния мезозаместителей, для Т-306, Т-307, Т-336 характерна более слабая флуоресценция в органических растворителях (примерно в 13–20 раз), чем для их незамещенного аналога Т-304 [9]. Известно, что мезозаместители определяют возможность полярно-зависимого (динамического) равновесия между *цис*- и *транс*-изомерными формами триметинцианинов [16, 17]. В полярных средах это равновесие смещается в сторону коротковолновых нефлуоресцирующих *цис*-изомеров красителей. В растворах этанола и ДМСО максимумы спектров возбуждения флуоресценции красителей (соответствуют по положению флуоресцирующим *транс*-изомерам) Т-306, Т-307, Т-336 батохромно смещены относительно спектров поглощения ($\Delta\lambda = \lambda_{ex} - \lambda_{abs} \sim 8\text{--}10$ нм), что объясняется одновременным присутствием *цис*- и *транс*-изомеров красителей с различными флуоресцентными свойствами. Конфигурация мезонезамещенного Т-304 как в полярных, так и в неполярных растворителях соответствует *транс*-изомеру как энергетически более выгодной форме (при этом $\Delta\lambda = 0$ нм [18]).

Способность образовывать агрегаты различного типа в водных растворах — одна из особенностей цианиновых красителей [10, 19]. Димеризация Суан 2 заметна при концентрациях красителя порядка $c_{\text{Суан 2}} = (5.0\text{--}9.0) \cdot 10^{-6}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; при $c_{\text{Суан 2}} < 1.0 \cdot 10^{-6}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ ее эффекты минимальны. В спектрах поглощения полосе димеров соответствует $\lambda_{abs} \sim 490$ нм (вблизи вибронного плеча ос-

новной полосы) [20]. Центр тяжести спектра поглощения смещается гипсохромно: $\Delta M^{-1} \sim -17$ нм (по сравнению со спектрами в этаноле), полосы уширены на $\sim 50\%$ ($\sigma_{abs} = 1303$ см^{-1} в буфере НЕРЕС), вершины спектров сглажены ($\gamma_2 = 1.34$ и 3.36 в НЕРЕС и в этаноле соответственно). При дальнейшем увеличении концентрации (а также с течением времени) краситель может образовывать Н-агрегаты более высоких порядков, имеющие еще более коротковолновое поглощение [21].

В отличие от Суан 2, образующего в основном только димеры, спектры поглощения 6,6'-дизамещенных красителей в водных растворах, приведенные на рис. 2а, представляют собой широкие полосы, не похожие на спектры в органических растворителях, что свидетельствует о значительно более выраженной агрегации, которая проявляется даже при очень малых концентрациях красителей: $\sim 10^{-7}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$. На рис. 2а приведены также спектры поглощения красителя Т-336 при различных концентрациях: при разбавлении раствора красителя Т-336 до $c \sim 4.18 \cdot 10^{-7}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ в спектре все еще наблюдаются эффекты агрегации (образование димеров), что приводит к уширению и изменению формы спектральной кривой. Это отражается в росте s и немономонном изменении M^{-1} при разбавлении раствора (рис. 2б). В целом, в спектрах 6,6'-дизамещенных красителей максимумы полос поглощения сдвинуты гипсохромно по сравнению со спектрами в этаноле. В частности, полоса спектра поглощения Т-304 имеет $\lambda_{abs} = 518$ нм, для Т-306 и Т-307 $\lambda_{abs} = 513\text{--}514$ нм, а в спектрах поглощения Т-336 наблюдается коротковолновое поглощение димерных агрегатов с $\lambda_{abs} = 536$ нм (основной максимум имеет $\lambda_{abs} = 571$ нм). По сравнению с Суан 2 усиливаются гипсохромные сдвиги M^{-1} : $\Delta M^{-1} \sim 23\text{--}30$ нм, ширина полос поглощения составляет 145–168% от ширины спектров в этаноле (см. выше), вершины спектров сильнее сглажены ($\gamma_2 \sim 0.14\text{--}0.38$). В водных растворах красители характеризуются слабой флуоресценцией (для Т-304 наблюдается снижение флуоресценции в ~ 200 раз по сравнению с этанолом) из-за влияния агрегации.

В водном буферном растворе в спектрах флуоресценции Т-304 наблюдаются две полосы испускания с максимумами $\lambda_{fl} = 535$ и 685 нм (при возбуждении $\lambda_{ex} = 490$ нм). Спектры возбуждения флуоресценции (рис. 2в) имеют максимумы при

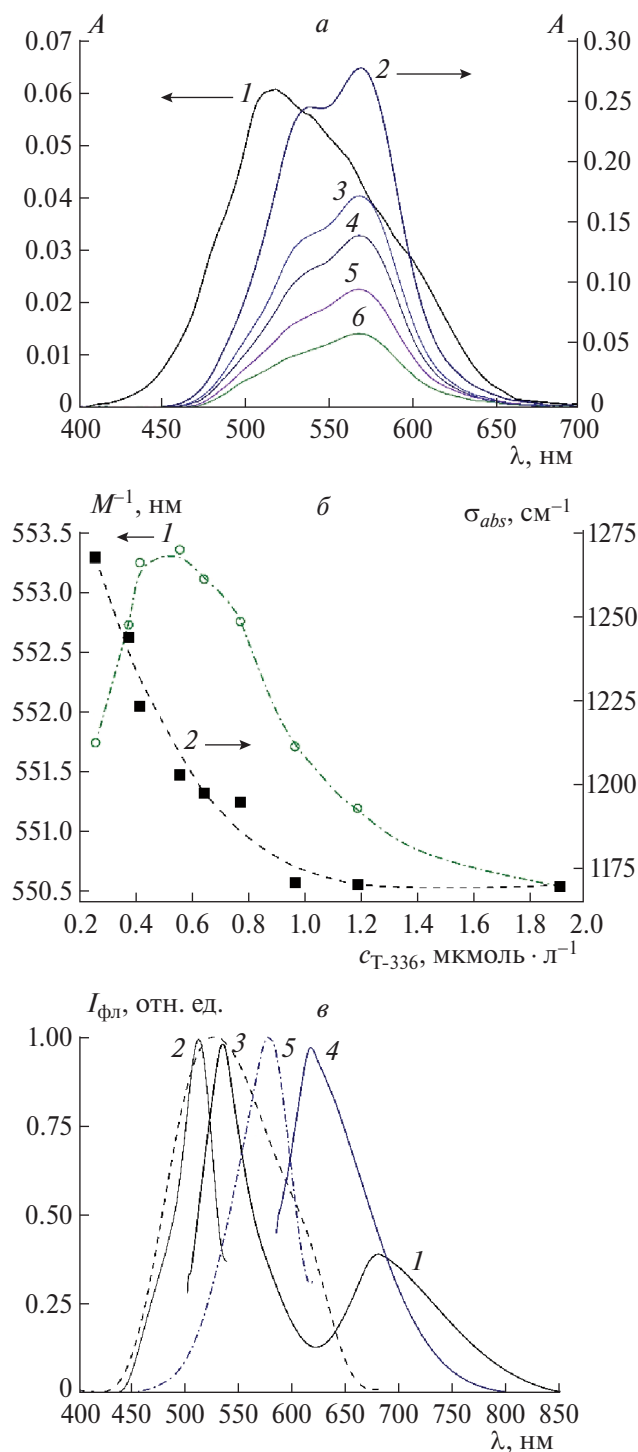


Рис. 2. *a* – Спектры поглощения красителей Т-304 (кривая 1; $c_{\text{T-304}} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) и Т-336, полученные при различных концентрациях красителя: $c_{\text{T-336}} = 1.92 \cdot 10^{-6}$ (кривая 2), $1.2 \cdot 10^{-6}$ (3), $9.72 \cdot 10^{-7}$ (4), $6.47 \cdot 10^{-7}$ (5) и $4.18 \cdot 10^{-7}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (6) в буферном растворе НЕРЕС; *б* – зависимости M^{-1} (1) и σ_{abs} от концентрации Т-336 в буферном растворе; *в* – спектры флуоресценции (1 – Т-304, $\lambda_{\text{ex}} = 490$ нм и 4 – Т-336, $\lambda_{\text{ex}} = 550$ нм) и возбуждения флуоресценции (2 – Т-304, $\lambda_{\text{reg}} = 550$ нм; 3 – Т-304, $\lambda_{\text{reg}} = 700$ нм; 5 – Т-336, $\lambda_{\text{reg}} = 640$ нм).

$\lambda_{\text{ex}} = 512$ и 526 нм (при регистрации $\lambda_{\text{reg}} = 550$ и 700 нм соответственно). Такой вид спектров можно объяснить образованием красителем флуоресцирующих агрегатов различного строения (например, Н-димеров и агрегатов более высокого порядка) [13]. В спектрах флуоресценции красителей Т-306, Т-307 и Т-336 наблюдается по одной полосе испускания агрегатов красителей с $\lambda_{\text{fl}} = 678$, 676 и 616 нм (максимумы в спектрах возбуждения флуоресценции $\lambda_{\text{ex}} = 519$, 485 , 577 нм соответственно). Отметим, что для всех исследованных красителей не наблюдались полосы, соответствующие длинноволновым J-агрегатам.

Агрегация красителей в водных растворах определяется рядом факторов, главнейшим из которых является баланс липофильных/гидрофильных свойств молекул красителей. Оценка этих свойств проводилась на базе расчетных коэффициентов распределения в системе октанол–вода ($\log P$) [22]. Величины $\log P$ являются положительными и увеличиваются в ряду Суан 2 < Т-336 < Т-307 < Т-304 < Т-306 ($\log P = 2.31$, 2.73 , 3.25 , 4.25 , 4.8 соответственно). Наличие 6,6'-ди(бензоиламино)-заместителей увеличивает $\log P$ почти в 2 раза, что показывает высокую гидрофобность молекул красителей и определяет их склонность к агрегации в водных растворах. В то же время площадь полярной поверхности (TPSA, $\text{\AA}^2$) молекул красителей Т-304, Т-306, Т-307 составляет ~ 67.02 – 76.25 $\text{\AA}^2$ (для Т-336 TPSA = 32.87 $\text{\AA}^2$), что значительно больше, чем у Суан 2 (TPSA = 8.82 $\text{\AA}^2$) за счет полярных амидных групп в заместителях.

Влияние поверхностно-активных веществ на агрегацию и спектрально-флуоресцентные свойства красителей

Известно, что нековалентные взаимодействия с мицеллами и отдельными молекулами ПАВ способны оказывать существенное влияние на процессы агрегации/деагрегации цианиновых красителей [10, 11]. Влияние ПАВ различных типов (катионного СТАВ, анионного SDS, неионогенных Triton X-100, Brij 35, Tween-20) на агрегацию и изомерное равновесие красителей Суан 2, Т-304, Т-306, Т-307, Т-336 было исследовано спектрально-флуоресцентными методами.

В случае катионных ПАВ (в данном случае – СТАВ) кулоновское отталкивание, очевидно, должно препятствовать образованию премицеллярных агрегатов краситель–ПАВ (при $c_{\text{СТАВ}} <$

(< ККМ). Однако уже в присутствии низких концентраций СТАВ ($c_{\text{СТАВ}} \sim (0.18 \div 7.35) \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, (0.02 $\div$ 0.81) ККМ) в спектрах поглощения красителя Суан 2 наблюдается рост поглощения на ~43–45%, при этом вклад полосы агрегатов (димеров) не изменялся и практически не наблюдалось сдвигов основного максимума (рис. 3а). Параметры спектров поглощения, полученные методом моментов, были более чувствительными к добавлению СТАВ. Так, в области низких концентраций СТАВ ($c_{\text{СТАВ}} \sim (0.18 \div 7.35) \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$,

(0.02 $\div$ 0.81) ККМ) положение M^{-1} претерпевало bathochromный сдвиг ($\Delta M^{-1} = 1$ нм), σ_{abs} уменьшалась на 3%, коэффициент симметрии γ_1 при этом практически не изменялся. Изменения в спектрах поглощения при низких концентрациях ПАВ (< ККМ), вероятно, обусловлены гидрофобными взаимодействиями красителя с отдельными молекулами и премицеллярными ассоциатами СТАВ. Рост полосы поглощения может быть вызван распадом неупорядоченных агрегатов со слабым поглощением, присутствующих в системе. Увели-

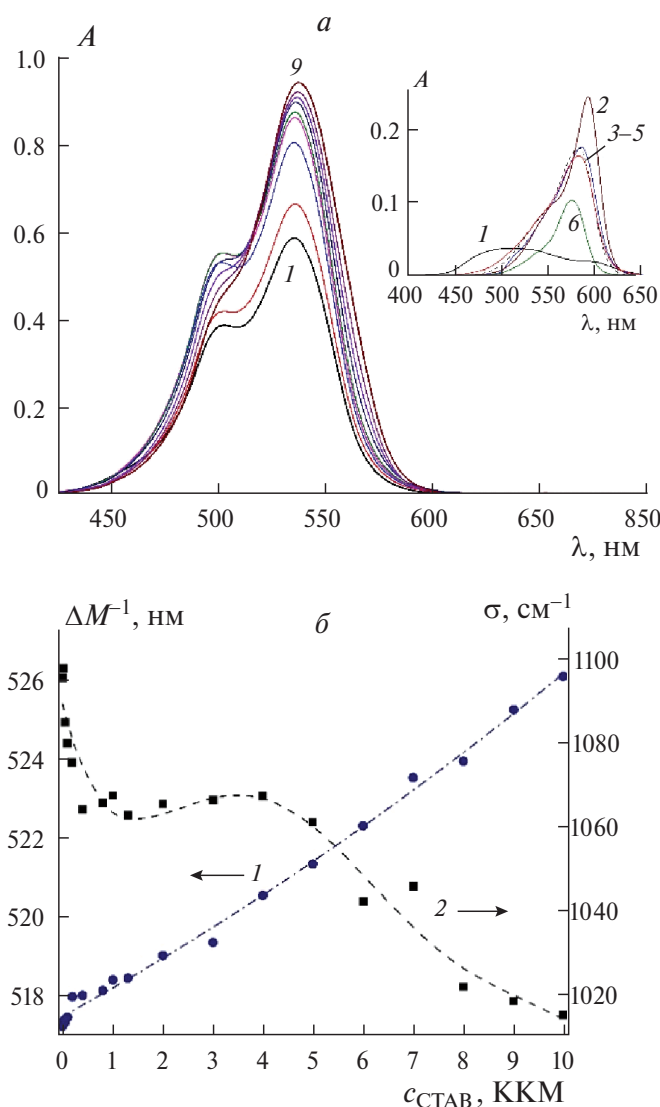


Рис. 3. а – Спектры поглощения красителя Суан 2 ($c_{\text{Суан 2}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) при различных концентрациях СТАВ: $c_{\text{СТАВ}} = 0$ (кривая 1), 0.10 ККМ (2), 0.20 ККМ (3), 1.01 ККМ (4), 2.01 ККМ (5), 4.0 ККМ (6), 6.0 ККМ (7), 8.01 ККМ (8) и 10.0 ККМ (9) в буферном растворе НЕРЕС; на врезке – спектры поглощения Т-307 ($c_{\text{Т-307}} \sim 1.5 \cdot 10^{-6}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) в отсутствие ПАВ (кривая 1), в присутствии ≥ 20 ККМ СТАВ (2), Triton X-100 (3), Brij 35 (4), Tween-20 (5) и SDS (6); б – зависимости ΔM^{-1} (1) и σ_{abs} , полученные из спектров поглощения Суан 2, от концентрации СТАВ; в – спектры флуоресценции (1, 3, 5) и возбуждения флуоресценции (2, 4, 6) Суан 2 при ≥ 20 ККМ СТАВ (1, $\lambda_{\text{ex}} = 520$ нм; 2, $\lambda_{\text{reg}} = 600$ нм) и Т-307 при ≥ 20 ККМ СТАВ (3, $\lambda_{\text{ex}} = 550$ нм; 4, $\lambda_{\text{reg}} = 630$ нм) и при ≥ 20 ККМ SDS (5, $\lambda_{\text{ex}} = 550$ нм; 6, $\lambda_{\text{reg}} = 620$ нм). На врезке – зависимость интенсивности флуоресценции красителя Т-307 ($c_{\text{Т-307}} \sim 1.5 \cdot 10^{-6}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) от концентрации SDS ((2.2 $\div$ 20) ККМ; $\lambda_{\text{ex}} = 550$ нм, $\lambda_{\text{reg}} = 596$ нм).

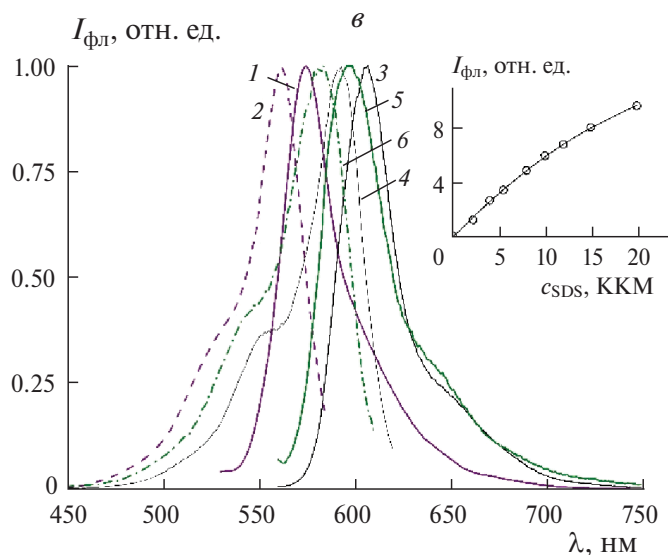


Рис. 3. Окончание.

чение концентрации СТАВ до ККМ и выше приводит к продолжению роста поглощения (дополнительно еще на 9%) и батохромному сдвигу максимума полосы Суан 2 ($\Delta\lambda_{abs} = 2-3$ нм). Только при достаточно высоком содержании СТАВ ($c_{СТАВ} = 3.64 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, 4 ККМ) вклад коротковолнового плеча Н-димеров начинает уменьшаться, очевидно, вследствие распада димеров на мономеры (рис. 3а). В этих условиях продолжает увеличиваться батохромный сдвиг положения M^{-1} (наблюдается линейная зависимость ΔM^{-1} от концентрации ПАВ). При $c_{СТАВ} \sim 9.1 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, (10 ККМ) $\Delta M^{-1} \sim 9$ нм. В области $c_{СТАВ} = 4$ ККМ и выше продолжается уменьшение $\sigma_{abs} : \sigma_{abs} = 1067$ см $^{-1}$ при 4 ККМ и 1015 см $^{-1}$ при 10 ККМ (рис. 3б).

В случае красителей Т-304, Т-306, Т-307, Т-336 при содержании СТАВ $> 2-3$ ККМ спектры по-

глощения состоят в основном из полос мономеров. В спектрах флуоресценции 6,6'-дизамещенных красителей наблюдаются полосы, соответствующие испусканию мономеров (см. табл. 1). Тем не менее при содержании СТАВ $> (2 \div 3)$ ККМ в спектрах все еще присутствует вклад агрегатов красителей. Увеличение концентрации СТАВ до 20 ККМ приводит к значительному дополнительному росту (46–75%) и сужению ($\sigma_{abs} \sim 890-910$ см $^{-1}$) полос поглощения красителей (для Т-307 см. врезку на рис. 3а) и сопровождается увеличением квантовых выходов флуоресценции (в 1.7–2.3 раза).

Взаимодействие катионных цианиновых красителей с противоположно заряженными молекулами SDS приводит к связыванию агрегатов красителей с молекулами и/или премицелляр-

Таблица 1. Максимумы спектров поглощения (λ_{abs}), флуоресценции (λ_{fl}) и возбуждения флуоресценции (λ_{ex}) красителей Суан 2, Т-304, Т-306, Т-307, Т-336 при высоких концентрациях ПАВ: SDS ($c_{SDS} = 0.164$ моль $\cdot$ л $^{-1}$), СТАВ ($c_{СТАВ} = 2.0 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) Triton X-100 ($c_{Triton X-100} = 4.8 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$), Brij 35 ($c_{Brij 35} = 1.8 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$), Tween-20 ($c_{Tween-20} = 8.4 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$)

ПАВ/ККМ, 10 $^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ [12, 13]	λ_{abs} , нм					λ_{fl} , нм					λ_{ex} , нм				
	а	б	в	г	д	а	б	в	г	д	а	б	в	г	д
SDS/8.0	588	585	573	574	585 (506)	573	602	595	597	637	558	596	583	582	603
СТАВ/0.91	541	596	591	592	600 (506)	575	612	607	606	642	562	596	593	592	618
Triton X-100/0.24	543	590	581	582	606 (506)	573	609	602	602	643	559	592	587	586	611
Brij 35/0.10	543	592	584	585	607 (509)	569	611	604	604	643	552	594	589	588	615
Tween-20/0.09	541	592	585	586	612	572	609	605	605	640	557	593	590	588	610

Примечание: а – Суан 2, б – Т-304, в – Т-306, г – Т-307, д – Т-336; для красителя Т-336 в скобках указано положение плеча димеров в спектрах поглощения.

ными ассоциатами ПАВ при концентрациях ПАВ ниже ККМ. В этом случае кулоновские и гидрофобные взаимодействия между молекулами SDS и красителя приводят к переходу молекул красителя в микрофазу ПАВ с образованием премицеллярных ассоциатов краситель–ПАВ. Увеличение концентрации ПАВ ($c_{\text{SDS}} \sim 1.8 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, ~ 2.2 ККМ) не приводит к серьезному сдвигу мономерно-агрегатного равновесия изучаемых катионных 6,6'-дизамещенных цианиновых красителей. Спектры поглощения Т-304, Т-306, Т-307 в присутствии SDS (2.2 ККМ) уширены ($\sigma_{\text{abs}} = 1511, 1426$ и 1470 см $^{-1}$ соответственно) и слабо структурированы. Центры спектральных полос M^{-1} батохромно смещены относительно максимумов ($\Delta M^{-1} = 15\text{--}31$ нм); спектры поглощения представляют собой суперпозицию полос поглощения Н-димеров и агрегатов более высокого порядка. Увеличение содержания SDS (до $c_{\text{SDS}} \sim (3.3 \div 4.5) \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; $(4.1 \div 5.6)$ ККМ) приводит к постепенному появлению длинноволновой полосы, соответствующей поглощению мономеров (для Т-307 с $\lambda_{\text{abs}} = 571\text{--}573$ нм). Для существенного разрушения образовавшихся премицеллярных агрегатов краситель–ПАВ требуются еще более высокие концентрации ПАВ. При $c_{\text{SDS}} \sim 0.164$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (20 ККМ) спектры поглощения красителей Т-304, Т-306, Т-307 становятся узкими ($\sigma_{\text{abs}} = 1057, 1135$ и 1082 см $^{-1}$ соответственно), центры спектральных полос M^{-1} испытывают гипсохромный сдвиг относительно максимумов спектров ($\Delta M^{-1} = 18\text{--}22$ нм). Это есть следствие распада агрегатов красителей и их перехода в виде мономеров в мицеллярную фазу ПАВ. В случае Т-336 интенсивное коротковолновое поглощение Н-агрегатов красителя наблюдается даже при $c_{\text{SDS}} \sim 0.164$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (20 ККМ); при этом спектральные кривые остаются широкими ($\sigma_{\text{abs}} \sim 1173$ см $^{-1}$). В спектрах поглощения красителя Суан 2 при содержании SDS 20 ККМ наблюдается рост интенсивности полосы поглощения в 2.9 раза, вклад коротковолнового поглощения агрегатов уменьшается, спектры сдвигаются батохромно ($\Delta \lambda_{\text{abs}} = 14$ нм, $\Delta M^{-1} \sim 17$ нм). По сравнению с исходными спектрами в буфере ширина полос σ_{abs} уменьшается (на 17% содержании SDS при 20 ККМ), вершины спектров “сглажены”.

В присутствии SDS (2.2 ККМ) в спектрах флуоресценции 6,6'-дизамещенных красителей наряду с М-полосой мономера ($\lambda_{\text{fl}} = 598, 594, 596$ и 637 нм

для Т-304, Т-306, Т-307 и Т-336 соответственно) наблюдаются вклады полос флуоресценции агрегатов (в частности, в спектрах Т-304 и Т-306 имеются дополнительные длинноволновые компоненты с $\lambda_{\text{fl}} = 675\text{--}678$ и $630\text{--}640$ нм соответственно). Спектры возбуждения красителей значительно уширены, в случае Т-306 получены двухкомпонентные спектры возбуждения флуоресценции с максимумами при 525 и 582 нм ($\lambda_{\text{reg}} = 700$ нм). Аналогичные эффекты наблюдаются для цианинового красителя Суан 2, (см. табл. 1). При $c_{\text{SDS}} \sim 0.164$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (20 ККМ) в спектрах флуоресценции красителей исчезают полосы эмиссии агрегатов, а интенсивность флуоресценции мономеров красителей увеличивается (рис. 3в).

В присутствии неионогенных ПАВ в спектрах поглощения исследуемых красителей также наблюдаются изменения, связанные с образованием неструктурированных агрегатов. В области $c_{\text{ПАВ}} < < \text{ККМ}$ взаимодействие с молекулами и/или премицеллярными ассоциатами неионогенных ПАВ влияет на мономерно-агрегатное равновесие. Спектральные данные указывают на то, что присутствие неионогенных ПАВ, по-видимому, приводит к перестройке Н-агрегатов и способно усиливать образование неструктурированных агрегатов красителей.

В частности, при низких концентрациях Tween 20 ($c_{\text{Tween-20}} \sim (0.45 \div 6.9) \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, $(0.05 \div 0.77)$ ККМ) в спектрах поглощения Суан 2 наблюдается уменьшение поглощения на $\sim 29\%$, сопровождающееся уменьшением вклада коротковолнового плеча Н-димеров; при этом не наблюдалось сдвигов максимума и среднего положения полосы поглощения мономера ($\Delta \lambda_{\text{abs}} = 0$, $\Delta M^{-1} < 0.5\text{--}0.7$ нм). Ширина спектральной кривой σ_{abs} в этих условиях возрастает на 6% от исходной, коэффициент γ_2 несколько повышается, коэффициент симметрии γ_1 при этом практически не изменялся ($\gamma_1 \sim 0.6\text{--}0.8$). В спектрах поглощения Т-304 при $c_{\text{Tween-20}} \sim (0.89 \div 7.7) \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ ($(0.10 \div 0.85)$ ККМ) наблюдается небольшое падение интенсивности поглощения (18% от исходной), не сопровождающееся уменьшением вклада агрегатов и появлением поглощения мономера красителя. Падение интенсивности спектра поглощения может быть вызвано образованием неструктурированных агрегатов цианинов, которые имеют низкий коэффициент молярной экстинкции по сравнению с мономерной и димерной

формами красителей. В случае Т-336 при $c_{\text{Tween-20}} = 7.2 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (0.8 ККМ) наблюдается падение поглощения с $\lambda_{\text{abs}} \sim 560$ нм (разрушение/перестройка агрегатов), сопровождающееся увеличением поглощения в длинноволновой области ($\lambda_{\text{abs}} = 606$ нм, что соответствует поглощению мономера красителя). При взаимодействии Т-304 с Brij 35 $c_{\text{Brij 35}} = 7.6 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (0.76 ККМ) в спектрах наблюдается батохромный сдвиг центра полосы поглощения: $\Delta M^{-1} > 10$ нм; при этом ширина спектральной кривой несколько уменьшается ($\Delta\sigma_{\text{abs}}$ составляет $\sim 7\%$ от исходного спектра).

Дальнейшее увеличение содержания ПАВ до 2–10 ККМ приводит к нарастанию и углублению наблюдаемых эффектов. При умеренных и высоких концентрациях Tween-20 продолжается падение интенсивности полосы поглощения Суан 2 (падение в 2 раза при 10 ККМ), при этом вклад плеча Н-димеров уменьшается. Максимумы и среднее положение полосы поглощения Суан 2 сдвигаются батохромно, ширина полос σ_{abs} растет: $\Delta\lambda_{\text{abs}} = 5$ нм, $\Delta M^{-1} \sim 3$ нм, $\Delta\sigma_{\text{abs}} = 20\%$ при содержании Tween-20 10 ККМ). Коэффициент γ_2 уменьшается ($\gamma_2 = 0.5$ при 10 ККМ), коэффициент симметрии γ_1 при этом практически постоянен. При $c_{\text{Triton X-100}} \sim (3.8 \div 7.3) \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ ((1.6 $\div$ 3) ККМ) также наблюдается падение интенсивности спектра Суан 2 (достигающее 30% от исходного значения при содержании Суан 2 3 ККМ), сопровождающееся его некоторым уширением.

Рост концентрации Tween-20 приводит к уменьшению интенсивности поглощения Т-304 (на $\sim 30\%$ при содержании Tween-20 1 ККМ), нарастают батохромия максимума ($\Delta\lambda_{\text{abs}} > 30$ нм) и уширение спектров ($\Delta\sigma_{\text{abs}} \sim 10\%$). Положение центров спектральных кривых красителя меняется слабее: $\Delta M^{-1} \sim 1\text{--}1.5$ нм. Это связано с перестройкой/накоплением агрегатов красителей при связывании красителя с мицеллами ПАВ.

Хорошо разрешенные и интенсивные полосы мономеров 6,6'-дизамещенных цианиновых красителей появляются в их спектрах только при высоких концентрациях неионогенных ПАВ. Увеличение концентрации ПАВ до 20 ККМ приводит к увеличению интенсивности поглощения Суан 2 почти в 2 раза. При содержании Tween-20 и Brij 35 20 ККМ в спектрах Т-304 наблюдаются достаточно узкие полосы ($\sigma_{\text{abs}} = 1105$ и 982 см $^{-1}$ соответственно) с $\lambda_{\text{abs}} = 592$ нм. В спектрах поглощения мезо-замещенного цианина Т-306, име-

ющего наибольшее значение $\log P$ и, следовательно, наиболее склонного к агрегации, в присутствии высокой концентрации Tween 20 (> 20 ККМ) полоса мономера появляется и увеличивается со временем ($\lambda_{\text{abs}} = 585$ нм). Рост этой полосы сопровождается уменьшением поглощения агрегатов красителя с $\lambda_{\text{abs}} = 480\text{--}485$ нм (рис. 4). Однако, поскольку $\sigma_{\text{abs}}(\text{ПАВ}) > \sigma_{\text{abs}}(\text{EtOH})$, можно сделать вывод о наличии остатков агрегатов красителя даже при высоких концентрациях ПАВ ($\sigma_{\text{abs}}(\text{ПАВ}) \sim 1105$ и 1299 см $^{-1}$ для Т-304 и Т-306 соответственно). На наличие агрегатов указывает также гипсохромия положений центров спектральных кривых (в присутствии Tween 20 $M^{-1} = 564$ нм для Т-304, $M^{-1} = 553$ нм для Т-306). На врезке к рис. 3а приведены спектры поглощения красителя Т-307 при высоких концентрациях ПАВ.

Переход цианиновых красителей в мономерную форму под действием ПАВ лучше всего прослеживается в спектрах флуоресценции. В буферном растворе для Т-304 характерен двухфазный спектр флуоресценции, компоненты которого принадлежат различным агрегатам красителя. В присутствии неионогенных ПАВ появляется и растет третий компонент – мономер Т-304 с $\lambda_{\text{fl}} = 594\text{--}608$ нм. При высоких концентрациях ПАВ эта полоса возрастает (~ 18 раз при содержании Tween-20, равном 1.5 ККМ) и испытывает гипсохромный сдвиг. В спектрах возбуждения флуоресценции этой форме красителя соответствует полоса с максимумом в области $586\text{--}593$ нм (более коротковолновые максимумы характерны для $c_{\text{Tween 20}} \gg$ ККМ). Отметим, что полосы флуоресценции коротковолновых агрегатов (Н-димеров) Т-304 наблюдаются в спектрах даже при концентрациях неионогенных ПАВ порядка (1 $\div$ 2) ККМ. В случае Т-306 при $c_{\text{Tween-20}} = 7.2 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (0.8 ККМ) в спектрах флуоресценции наблюдается испускание мономера ($\lambda_{\text{fl}} \sim 643$ нм), максимум спектра возбуждения флуоресценции $\lambda_{\text{ex}} = 613$ нм.

В спектрах флуоресценции Т-304 при высоких концентрациях ПАВ наблюдается одна полоса, соответствующая флуоресценции мономера (см. табл. 1). Спектры возбуждения флуоресценции красителя имеют максимумы при $\lambda_{\text{ex}} = 593$ и 585 нм соответственно. Аналогичные эффекты наблюдаются в спектрах флуоресценции красителей Т-306, Т-307, Т-336, например, при содержании Tween-20, равном 20 ККМ, в спектрах

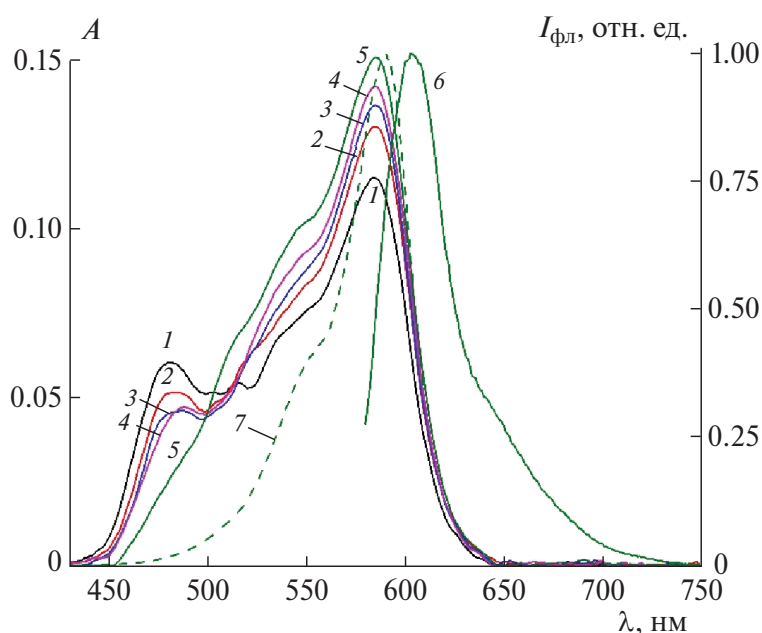


Рис. 4. Спектры поглощения (1–5), флуоресценции (6, $\lambda_{\text{ex}} = 570$ нм) и возбуждения флуоресценции (7, $\lambda_{\text{reg}} = 620$ нм) красителя Т-306 в буферном растворе HEPES в присутствии высокой концентрации Tween-20 (≥ 20 ККМ). Спектры поглощения 1–5 регистрировали через 0 (кривая 1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 16 мин (5) после приготовления образцов.

флуоресценции Т-306 наблюдается одна полоса с $\lambda_{\text{fl}} = 605$ нм, что соответствует флуоресценции мономерного красителя (вероятно, в виде транс-изомера) в мицеллах ПАВ (максимум спектра возбуждения флуоресценции $\lambda_{\text{ex}} = 590$ нм). В случае Т-306 при его содержании 20 ККМ в спектрах флуоресценции наблюдается только испускание мономера ($\lambda_{\text{fl}} \sim 640\text{--}643$ нм), максимумы спектров возбуждения флуоресценции составляют $\lambda_{\text{ex}} = 610, 611, 615$ нм в случае Tween-20, Triton X-100 и Brij 35 соответственно.

Таким образом, ПАВ сложным образом влияют на спектрально-флуоресцентные характеристики изученных красителей, что обусловлено сложным характером равновесий между мономерами и агрегатами различного строения (включающими и молекулы ПАВ при их наличии). При этом влияние ПАВ проявляется даже при сравнительно малых концентрациях ($< \text{ККМ}$), а распад агрегатов (димеров) 6,6'-замещенных красителей на мономеры наблюдается лишь при высоких концентрациях ПАВ (~ 20 ККМ и выше). Важно отметить, что при концентрациях ПАВ выше ККМ спектрально-флуоресцентные свойства изученных красителей существенно не изменяются. Это, очевидно, обусловлено достаточно сильными взаимодействиями красителей с отдельными молекулами и/или премицеллярными ассоциатами ПАВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе спектрально-флуоресцентными методами (с использованием метода моментов для анализа спектров поглощения) изучено влияние ПАВ различного типа на агрегационные свойства ряда 6,6'-замещенных тиакарбоцианиновых красителей: Т-304, Т-306, Т-307, Т-336 и, для сравнения, тиакарбоцианина Суан 2, не имеющего заместителей в 6,6'-положениях, в водных буферных растворах. По сравнению с Суан 2, агрегирующего главным образом в виде димеров, красители с заместителями в 6,6'-положениях обладают существенно большей способностью к агрегации (димеризации, а также к образованию неупорядоченных агрегатов, обладающих широкими малоинтенсивными спектрами поглощения). Введение ПАВ приводит к перестройке спектров, связанной с уменьшением вклада неупорядоченных агрегатов, что отражается на положении и форме полос поглощения. В то же время распад димерных агрегатов 6,6'-замещенных красителей наблюдается только при очень высоких концентрациях ПАВ (~ 20 ККМ и выше). При этом рост концентраций ПАВ выше ККМ существенно не отражается на спектрально-флуоресцентных свойствах изученных красителей, что, очевидно, обусловлено достаточно сильными взаимодействиями красителей с отдельными молекулами и/или премицеллярными ассоциатами ПАВ.

мицеллярными ассоциатами ПАВ, сравнимыми с мицеллярными взаимодействиями.

Потенциал тиакарбоцианинов в их использовании в качестве спектрально-флуоресцентных зондов, а также в тераностике активно исследуется [1–8, 23]. Исследования эффектов агрегации важны не только для разработки спектрально-флуоресцентных зондов, но потенциально способны привнести новое в методологию супрамолекулярной нанофотоники [24]. Следует отметить, что при разработке и синтезе красителей-зондов для биомолекул нужно соблюдать баланс их гидрофильных/гидрофобных свойств: рост гидрофобности молекул красителей, с одной стороны, повышает их сродство к биомолекулам, а с другой – повышает склонность к агрегации. Образующиеся агрегаты могут быть достаточно устойчивыми (как в случае 6,6'-замещенных тиакарбоцианинов), что может существенно затруднить использование красителей в качестве зондов [23].

Авторы выражают благодарность проф. С.М. Ярмолюку (Институт молекулярной биологии и генетики НАН Украины) за предоставление цианиновых красителей.

Работа выполнена в рамках госзадания ИБХФ РАН № 001201253314.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tatikolov A.S.* // J. Photochem. Photobiol. C. 2012. V. 13. P. 55; <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.11.001>
2. *Pronkin P.G., Tatikolov A.S.* // Molecules. 2022. V. 27. P. 6367; <https://doi.org/10.3390/molecules27196367>
3. *Pronkin P.G., Tatikolov A.S.* // Spectrochim. Acta, Part A. 2021. V. 263. P. 120171; <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120171>
4. *Pronkin P.G., Tatikolov A.S.* // Spectrochim. Acta, Part A. 2022. V. 269. P. 120744; <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120744>
5. *Татиколов А.С.* // Химическая физика. 2021. Т. 40. № 2. С. 11.
6. *Пронкин П.Г., Татиколов А.С.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 2. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2102014X>
7. *Татиколов А.С., Пронкин П.Г., Шведова Л.А., Панова И.Г.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 12. С. 11.
8. *Пронкин П.Г., Татиколов А.С.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 2. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22020091>
9. *Kovalska V.B., Volkova K.D., Losytskyi M.Yu. et al.* // Spectrochim. Acta. Part A. 2006. V. 65. P. 271; <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.10.042>
10. *Herz A.H.* // Adv. Coll. Interf. Sci. 1977. V. 8. P. 237; [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(77\)80011-0](https://doi.org/10.1016/0001-8686(77)80011-0)
11. *Chibisov A.K., Prokhorenko V.I., Görner H.* // Chem. Phys. 1999. V. 250. P. 47; [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(99\)00245-1](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(99)00245-1)
12. *Sharma R., Shaheen A., Mahajan R.K.* // Colloid Polym. Sci. 2011. V. 289. P. 43; <https://doi.org/10.1007/s00396-010-2323-6>
13. *Goronja J.M., Janošević Ležaić A.M., Dimitrijević B.M., Malenović A.M., Stanisavljev D.R., Pejić N.D.* // Hem. Ind. 2016. V. 70 (4). P. 485; <https://doi.org/10.2298/HEMIND150622055G>
14. *Dyadyusha G.G., Ishchenko A.A.* // J. Appl. Spectrosc. 1979. V. 30. P. 746; <https://doi.org/10.1007/BF00615763>
15. *Акимкин Т.М., Татиколов А.С., Ярмолук С.М.* // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 3. С. 252.
16. *Khimenko V., Chibisov A.K., Görner H.* // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 7304; <https://doi.org/10.1021/jp971472b>
17. *Noukakis D., Van der Auweraer M., Toppet S., De Schryver F.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 11860; <https://doi.org/10.1021/j100031a012>
18. *Колесников А.М., Михайленко Ф.А.* // Успехи химии. 1987. Т. 56. №3. С. 466.
19. *Шануро Б.И.* // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 5. С. 484.
20. *Чибисов А.К.* // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 3. С. 239.
21. *Акимкин Т.М., Татиколов А.С., Панова И.Г., Ярмолук С.М.* // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 6. С. 553.
22. Molinspiration, 2015. Calculation of Molecular Properties and Bioactivity Score; <http://www.molinspiration.com> (accessed June 25, 2021).
23. *Pronkin P.G., Tatikolov A.C.* // Spectrochimica Acta, Part A. 2023. V. 292. P. 122416; <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122416>
24. *Gromov S.P., Chibisov A.K., Alfimov M.V.* // J. Phys. D. 2021. V. 15. P. 219; <https://doi.org/10.1134/S1990793121020202>

EFFECTS OF SURFACTANTS ON THE AGGREGATION OF 6,6'-DISUBSTITUTED THIACARBOCYANINE DYES IN AQUEOUS SOLUTIONS

P. G. Pronkin^{1*}, L. A. Shvedova¹, A. S. Tatikolov¹¹Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*E-mail: pronkinp@gmail.com

The aggregation properties of a number of 6,6'-substituted thiacyanocyanine dyes were studied by spectral-fluorescent methods: T-304, T-306, T-307, T-336 and, for comparison, thiacyanocyanine Cyan 2, which has no substituents in the 6,6'-positions, in aqueous buffer solutions and in the presence of various types of surfactants. The method of moments was used to characterize the absorption spectra (band positions, width, shape). Substituents in the 6,6'-positions significantly increase the ability of dyes T-304, T-306, T-307, T-336 to aggregation (dimerization, as well as to the formation of disordered aggregates with broad low-intensity absorption spectra). The introduction of surfactants leads to rearrangement of the spectra associated with the complex nature of the equilibria between monomers and aggregates of various structures (including surfactant molecules, if present), in particular, with a decrease in the contribution of disordered aggregates. However, the decomposition of dimeric aggregates of 6,6'-substituted cyanines is observed only at very high surfactant concentrations (~20 CMC and higher, where CMC is the critical micelle concentration). At the same time, the passing of surfactant concentrations through CMC does not significantly affect the spectral-fluorescent properties of the dyes, which is probably due to rather strong interactions of the dyes with individual surfactant molecules and pre-micellar associates of surfactants.

Keywords: thiacyanocyanine dyes, 6,6'-substituents, spectral-fluorescent properties, aggregation, surfactants.

REFERENCES

1. Tatikolov A.S. // J. Photochem. Photobiol. C. 2012. V. 13. P. 55; <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.11.001>
2. Pronkin P.G., Tatikolov A.S. // Molecules. 2022. V. 27. P. 6367; <https://doi.org/10.3390/molecules27196367>
3. Pronkin P.G., Tatikolov A.S. // Spectrochim. Acta, Part A. 2021. V. 263. P. 120171; <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120171>
4. Pronkin P.G., Tatikolov A.S. // Spectrochim. Acta, Part A. 2022. V. 269. P. 120744; <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120744>
5. Tatikolov A.S. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 33; <https://doi.org/10.1134/S1990793121010280>
6. Pronkin P.G., Tatikolov A.S. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 25; <https://doi.org/10.1134/S1990793121010267>
7. Tatikolov A.S., Pronkin P.G., Shvedova L.A., Panova I.G. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. V. 13. P. 900; <https://doi.org/10.1134/S1990793119060290>
8. Pronkin P.G., Tatikolov A.S. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16. P. 1; <https://doi.org/10.1134/S1990793122010262>
9. Kovalska V.B., Volkova K.D., Losytskyy M.Yu. et al. // Spectrochim. Acta. Part A. 2006. V. 65. P. 271; <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.10.042>
10. Herz A.H. // Adv. Coll. Interf. Sci. 1977. V. 8. P. 237; [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(77\)80011-0](https://doi.org/10.1016/0001-8686(77)80011-0)
11. Chibisov A.K., Prokhorenko V.I., Gorner H. // Chem. Phys. 1999. V. 250. P. 47; [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(99\)00245-1](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(99)00245-1)
12. Sharma R., Shaheen A., Mahajan R.K. // Colloid Polym. Sci. 2011. V. 289. P. 43; <https://doi.org/10.1007/s00396-010-2323-6>
13. Goronja J.M., Janošević Ležaić A.M., Dimitrijević B.M., Malenović A.M., Stanisavljević D.R., Pejić N.D. // Hem. Ind. 2016. V. 70 (4). P. 485; <https://doi.org/10.2298/HEMIND150622055G>
14. Akimkin T.M., Tatikolov A.S., Yarmoluk S.M. // High Energy Chem. 2011. V. 45. P. 222; <https://doi.org/10.1007/BF00615763>
15. T.M. Akimkin, A.S. Tatikolov, and S.M. Yarmoluk, High Energy Chem. **45** (3), 222 (2011). <https://doi.org/10.1134/S0018143911030027>
16. Khimenko V., Chibisov A.K., Gorner H. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 7304; <https://doi.org/10.1021/jp971472b>
17. Noukakis D., Van der Auweraer M., Toppet S., De Schryver F. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 11860; <https://doi.org/10.1021/j100031a012>
18. Kolesnikov A.M., Mikhailenko F.A. // Russ. Chem. Rev. 1987. V. 56. P. 275; <https://doi.org/10.1070/RC1987v056n03ABEH003270>
19. Shapiro B.I. // Russ. Chem. Rev. 2006. V. 75. P. 433; <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n05ABEH001208>
20. Chibisov A.K. // High Energy Chem. 2007. V. 41. P. 200; <https://doi.org/10.1134/S0018143907030071>
21. Akimkin T.M., Tatikolov A.S., Panova I.G., Yarmoluk S.M. // High Energy Chem. 2011. V. 45. P. 515; <https://doi.org/10.1134/S0018143911060026>
22. Molinspiration, 2015, Calculation of Molecular Properties and Bioactivity Score. <http://www.molinspiration.com> (accessed June 25, 2021).
23. Pronkin P.G., Tatikolov A.C. // Spectrochimica Acta, Part A. 2023. V. 292. P. 122416; <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122416>
24. Gromov S.P., Chibisov A.K., Alfimov M.V. // J. Phys. D. 2021. V. 15. P. 219; <https://doi.org/10.1134/S1990793121020202>