

УДК 546.72+661.982

# КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ФОСФОНОЛПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ С ТЕТРАНИТРОЗИЛЬНЫМ КОМПЛЕКСОМ ЖЕЛЕЗА С ПЕНИЦИЛЛАМИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ – ДОНОРОМ МОНООКСИДА АЗОТА

© 2025 г. Б. Л. Психа<sup>1</sup>, Е. А. Саратовских<sup>1\*</sup>, Н. А. Санина<sup>1, 2, 3</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии  
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup>Научно-образовательный центр “Медицинская химия” Московского государственного  
областного университета, Мытищи, Россия

\*E-mail: easar@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 03.05.2024

После доработки 04.10.2024

Принята в печать 21.10.2024

Методом масс-спектрометрического анализа исследованы кинетические закономерности реакции фосфонолпировиноградной кислоты (ФЕП) с донором NO – нитрозильным комплексом железа с пеницилламиновыми лигандами (ПЕН). Установлено, что молекула ФЕП в водном растворе вступает во взаимодействие с ПЕН. Кинетические кривые демонстрируют сложный многостадийный характер реакции. Предложена кинетическая модель процесса, количественно описывающая экспериментальные данные.

**Ключевые слова:** фосфонолпировиноградная кислота, комплексы железа – доноры NO, кинетика химических реакций, масс-спектрометрия.

**DOI:** 10.31857/S0207401X25030087

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Фосфонолпировиноградная кислота (ФЕП) играет важную роль в жизнедеятельности теплокровных организмов. В частности, для высвобождения инсулина ФЕП выступает в качестве межклеточного триггера. С того момента, когда возникает положительная корреляция концентрации с гликолитическим потоком через обменные метаболические пути, ФЕП регулирует секрецию инсулина, стимулируемую глюкозой, и глюконеогенез [1, 2].

В начале одного из основных метаболических путей – митохондриального дыхания, связанного с пируваткиназой, находится ФЕП. В этой ферментативной цепи осуществляется расщепление органических кислот (в основном пирувата) и производство аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) с помощью процессов, связанных с функционированием кофермента NADH [3, 4].

В гликолизе ФЕП является промежуточным звеном, предшественником АТФ. На десятой стадии процесса ФЕП выступает одним из двух ис-

ходных соединений. На ферменте пируваткиназа ФЕП отдает остаток фосфорной кислоты для синтеза основного биологического макроэргического соединения – АТФ. По этой причине механизм взаимодействия ФЕП и потенциального лекарственного препарата – нитрозильного комплекса железа с пеницилламиновыми лигандами (ПЕН) имеет принципиальное значение. Чрезвычайно важно знать кинетические параметры исследуемого процесса [5, 6]. Особенно необходима такая информация для возможности последующих количественных оценок стадий ферментативного процесса в целом. Биологическое поведение макроэрга ФЕП способно оказаться решающим в исследовании метаболизма раковых клеток, которые обладают ускоренным темпом гликолиза по сравнению с нормальными клетками [7]. Не следует также забывать, что ФЕП является мощным ингибитором других гликолитических ферментов: гексокиназы, фосфоглюкоизомеразы, фосфофруктокиназы и альдолазы [7–9].



вали по остаточным протонам сигнала растворителя (для  $D_2O$  ( $\delta$ )  $\delta = 4.80$  м.д., для ДМСО- $d_6$   $\delta = 2.50$  м.д.). Концентрация растворов ФЕП составляла  $1.8 \cdot 10^{-1}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ .

За скоростью реакции следили по изменению в МС концентрации ФЕП в водном растворе по полосе с  $m/z$  167. В качестве внешнего стандарта использовалась виала №2, в которой концентрация ФЕП соответствовала концентрации в реакционной смеси. Замер интенсивности сигнала в виале №2 производился регулярно несколько раз за время проведения каждого опыта. Таким образом следили за тем, чтобы интенсивность пика внешнего стандарта оставалась постоянной в течение всего времени измерения. Используемые в проводимых трижды опытах концентрации реагентов составляли: ФЕП –  $9.49 \cdot 10^{-4}$ ,  $9.35 \cdot 10^{-4}$ ,  $8.84 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ; ПЕН –  $9.75 \cdot 10^{-4}$ ,  $2.04 \cdot 10^{-3}$ ,  $3.02 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  соответственно.

В холостом измерении использовалась навеска ФЕП в рассчитанной для опыта концентрации в 1 мл воды (виала №1). После этого в виалу №1 добавлялась навеска ПЕН в концентрации, рассчитанной для данного опыта, и измерялась интенсивность пиков с  $m/z = 167.35$ . Частота повторных измерений интенсивностей определялась возможностями прибора – не чаще чем через 5 мин.

Все эксперименты выполнены трижды. Полученные в ходе опытов данные обрабатывали стандартными статистическими методами. Вычисляли средние значения показателей. Значимость их различий определяли с помощью *t*-критерия Стьюдента. Для вывода о статистической значимости различий полученных данных считали достаточной вероятность ошибки  $p < 0.05$ .

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку ПЕН является потенциальным лекарственным препаратом, возможность протекания реакции исследовали при нормальных условиях: комнатной температуре и давлении. Ранее было показано, что в таких условиях возможна реакция между ФЕП и донором NO – комплексом с тиосульфатными лигандами [16].

Для получения подтверждения об образовании новых химических соединений при взаимодействии ФЕП и ПЕН было проведено исследование компонентов системы с помощью электронных

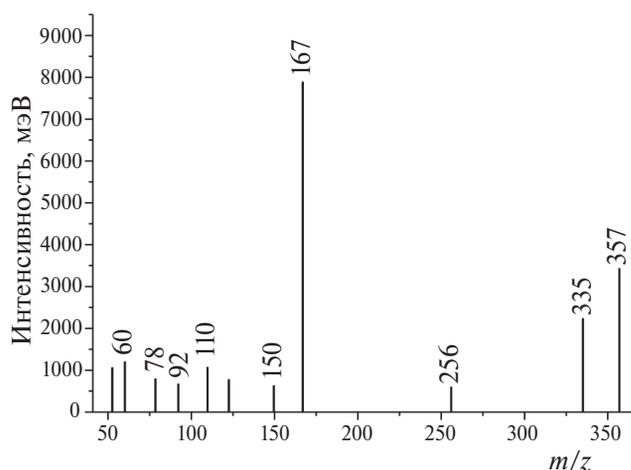


Рис. 4. Масс-спектр раствора ФЕП в воде. Тип ионизации – ESI, элюент – ацетонитрил-вода; отнесение спектров проведено на основании распределения отрицательно заряженных ионов.

спектров поглощения. Спектр поглощения ПЕН имеет два четко выраженных максимума – при 310 и 360 нм. Максимум поглощения ФЕП наблюдается при 212.5 нм.

В спектре поглощения смеси ФЕП и ПЕН появляется новый пик с максимумом поглощения при 285 нм. В отличие от спектра ФЕП, в спектре продукта реакции имеет место bathochromic сдвиг максимума поглощения почти на 70 нм. Новое соединение, идентифицируемое в УФ-спектре, – продукт реакции между ФЕП и ПЕН, демонстрирует гипсохромный сдвиг на 25 нм по сравнению с исходным комплексом ПЕН.

Молекула ФЕП представляет собой достаточно сложный объект для исследования, так как имеет два потенциальных реакционных центра – карбоксильную и фосфорнокислую группы. Важно понять, какой из кислотных остатков молекулы ФЕП вступает во взаимодействие с комплексом ПЕН – фосфорнокислый или карбоксильный. Известно [17], что фосфорная кислота более сильная, чем уксусная. Очевидно, что к железосодержащему комплексу ПЕН в реакционном растворе стремятся карбоксильные остатки молекулы ФЕП.

Зарегистрированный масс-спектр ФЕП представлен на рис. 4. Видно, что пик максимальной интенсивности относится к молекулярному иону ( $M^+$ ) мономерной формы ФЕП –  $[ФЕП-H]^-$ , имеющему  $m/z = 167.35$ , что соответствует литературным данным [18].

Водный раствор ФЕП был исследован методом ЯМР. Химические сдвиги на ядрах  $^{13}C$  не изме-

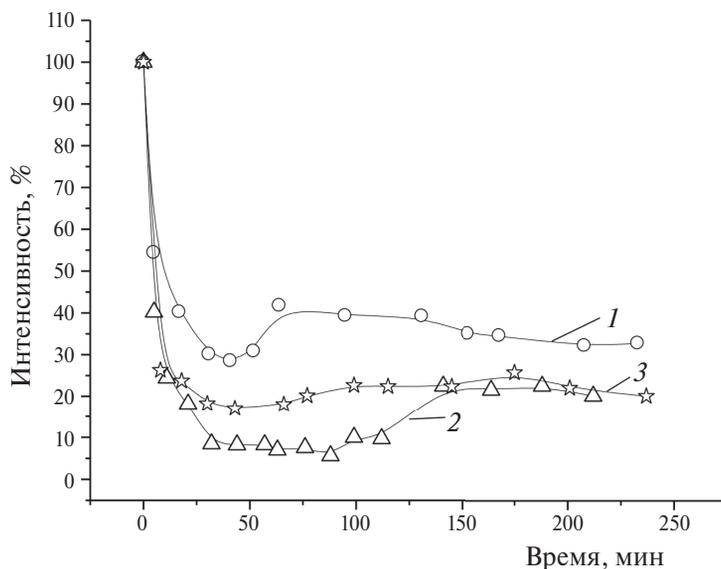


Рис. 5. Изменение интенсивности во времени МС-пика ФЭП ( $m/z = 167 [M-H]^-$ ) в ходе реакции с комплексом ПЕН. Исходное соотношение концентраций ФЭН : ПЕН в М: 1 – 1 : 1; 2 – 1 : 2; 3 – 1 : 3.

няются в зависимости от концентрации раствора. По спектру фосфора можно определить наличие примеси фосфатной группы, вероятно, от фосфорной кислоты. Углеродный остаток идентифицируется как отдельная молекула. По величинам химических сдвигов в полученных ЯМР-спектрах  $^{31}\text{P}$  и при параллельном анализе МС (рис. 4) можно предположить образование циклической структуры из фосфорноэфирных остатков.

Имеющиеся результаты свидетельствуют о том, что в водном растворе фосфорный остаток легко отделяется от молекулы ФЭП. Возникают ассоциаты фосфорнокислых остатков, замыкающие собственную структуру. В масс-спектре наблюдается слабый пик, соответствующий молекулярному иону с  $m/z = 256$  и позволяющий предположить образование ассоциата из четырех остатков фосфорной кислоты. Следовательно, дальнейшее взаимодействие ФЭП с комплексом железа, способное привести к устойчивому соединению, возможно только за счет вступления в реакции карбоксильного остатка.

Такое поведение ФЭП в растворе соответствует химической способности фосфатных групп двух остатков ФЭП, связанных центром симметрии, соединяться очень короткой неупорядоченной водородной связью с расстоянием связи  $\text{O}-\text{O}$  в  $2.456(2) \text{ \AA}$  [19], а также биологической природе: – фосфорноэфирные связи легко гидролизуются как *in vitro*, так и *in vivo* [20]. В природе *in vivo*, конкретно на ферменте пируваткиназе, ФЭП

отдает свой единственный фосфорный остаток и аденозиндифосфорная кислота переходит в АТФ.

На рис. 5 представлено изменение интенсивности пика ФЭП ( $m/z = 167 [M-H]^-$ ) во времени в реакционной смеси ФЭП и ПЕН при различных исходных соотношениях реагентов. Из этого рисунка видно, что после введения в систему комплекса ПЕН в узком интервале времени, в течение первых 32–47 мин наблюдается резкое снижение концентрации ФЭП. Затем происходит вторичный подъем кинетических кривых, связанный с ростом концентрации ФЭП, происходящим вследствие распада неустойчивых промежуточных соединений или нестабильных ассоциатов. Важно отметить, что ни одна из кинетических кривых не поднимается до исходного максимума, т.е. остается существенно ниже кривой соответствующей начальной концентрации ФЭП.

Очевидно, что реакция между ФЭП и ПЕН имеет сложный многостадийный характер. Можно предположить следующие основные этапы ее протекания.

1. За счет электростатических сил притяжения и возникающих водородных связей ПЕН способен ориентировать вокруг себя до восьми молекул ФЭП, образуя временные неустойчивые ассоциаты.

2. Последовательное донирование комплексом ПЕН одной, затем второй и так далее молекул  $\text{NO}$  начинается сразу после растворения комплекса. Этот медленный процесс описан в работе [21].

3. На каждое из освободившихся валентных мест атома железа в комплексе присоединяется молекула ФЕП.

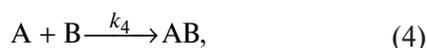
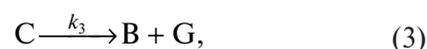
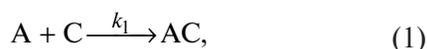
4. Отрыв лиганда от комплекса идентифицируется как вторичная диссоциация с третьей минуты после растворения ПЕН [21].

5. Диссоциация биядерного комплекса на два моноядерных происходит из-за повышения кислотности смеси компонентов в результате гидролиза ФЕП в растворе [17], так же как и для биядерного тетранитрозильного комплекса с тиосульфатными лигандами, как показано в работе [22].

6. Распад неустойчивых промежуточных ассоциатов и вторичный рост концентрации ФЕП.

7. Все освобождающиеся позиции лигандов на железе занимают молекулы ФЕП. Этот процесс приводит к плавному уменьшению концентрации ФЕП, которое наблюдается на кинетических кривых, рис. 5.

В первом приближении кинетическая модель этого процесса может быть представлена следующей схемой реакций:



здесь А – молекула ФЕП, С – нитрозильный комплекс ПЕН. В соответствии с этой схемой реакций молекула ФЕП взаимодействует с ПЕН с образованием продукта АС. Реакция обратима с соответствующими константами скоростей:  $k_1 = 1.5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $k_2 \sim 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . В процессе реакции ПЕН подвергается самопроизвольному разрушению с образованием продуктов В и G (реакция (3)). Продукты этого разложения могут также взаимодействовать с ФЕП (реакция (4)).

Данная схема реакций качественно соответствует экспериментальным данным – зависимости концентрации ФЕП от времени. Быстрое умень-

шение концентрации А на начальном участке кинетической кривой является результатом первой реакции. Константа скорости обратной реакции  $k_2$  определяет предел, до которого это уменьшение происходит: чем больше  $k_2$ , тем больше значение предельной концентрации. Дополнительное расходование комплекса С по реакции (3) приводит к уменьшению скорости первой реакции и, как следствие, может приводить к увеличению [А] в результате реакции (2). Когда в системе накопится достаточно большое количество продуктов распада ПЕН, концентрация ФЕП, [А], снова начнет уменьшаться в результате протекания реакции (4).

Система уравнений, соответствующая схеме реакций:

$$d[A]/dt = -k_1[A][C] + k_2[AC] - k_4[A][B], \quad (1)$$

$$d[AC]/dt = k_1[A][C] - k_2[AC], \quad (2)$$

$$d[C]/dt = -k_1[A][C] + k_2[AC] - k_3[C], \quad (3)$$

$$d[B]/dt = k_3[C] - k_4[A][B]. \quad (4)$$

Начальные условия:  $[A](0) = [A]_0$  – начальная концентрация ФЕП;  $[C](0) = [C]_0$  – исходная концентрация ПЕН;  $[AC](0) = [B](0) = 0$  – начальные концентрации промежуточных продуктов.

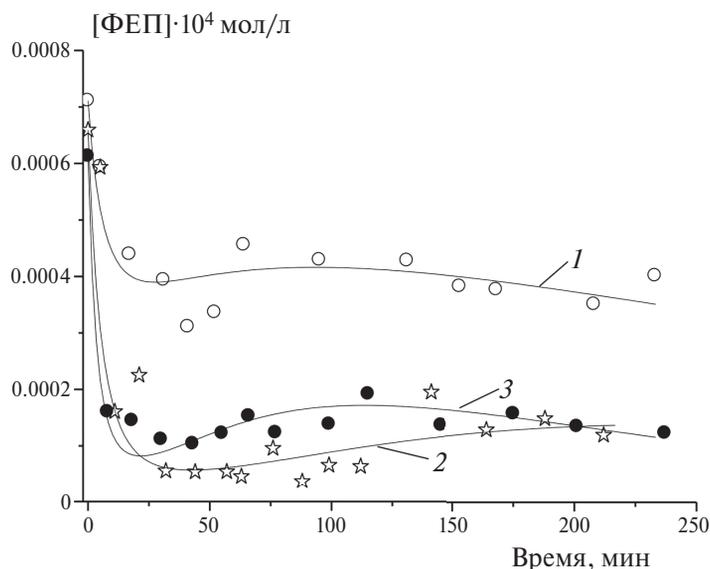
В результате численного решения системы уравнений (5)–(8) в каждом опыте по экспериментальным данным были оценены значения констант скорости  $k_1$ – $k_4$  (табл. 1). На рис. 6 экспериментальные кинетические кривые сопоставлены с результатами расчета по схеме реакций с найденными значениями констант скорости. Видно, что рассмотренная кинетическая модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные.

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами масс-спектрометрии, УФ- и ЯМР-спектроскопии проведено экспериментальное исследование процесса взаимодействия фосфое-

Таблица 1. Значения констант скорости реакций в механизме взаимодействия ФЕП с комплексом ПЕН

$[ФЕП]_0$ моль · л <sup>-1</sup>	$[ПЕН]_0$ моль · л <sup>-1</sup>	$k_1$ , л · моль <sup>-1</sup> · с <sup>-1</sup>	$k_2$ , с <sup>-1</sup>	$k_3$ , с <sup>-1</sup>	$k_4$ , л · моль <sup>-1</sup> · с <sup>-1</sup>
$9.5 \cdot 10^{-4}$	$9.7 \cdot 10^{-4}$	1.5	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$9.0 \cdot 10^{-2}$
$9.3 \cdot 10^{-4}$	$20.4 \cdot 10^{-4}$	1.5	$0.7 \cdot 10^{-4}$	$0.45 \cdot 10^{-3}$	$8.0 \cdot 10^{-2}$
$8.8 \cdot 10^{-4}$	$30.0 \cdot 10^{-4}$	1.5	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$8.5 \cdot 10^{-2}$



**Рис. 6.** Кинетические кривые расходования ФЕП при взаимодействии с ПЕН. Начальные концентрации В, моль · л<sup>-1</sup>: 1 – [ФЕП] = 9.5 · 10<sup>-4</sup>, [С] = 9.7 · 10<sup>-4</sup>; 2 – [ФЕП] = 9.3 · 10<sup>-4</sup>, [С] = 20.4 · 10<sup>-4</sup>; 3 – [ФЕП] = 8.8 · 10<sup>-4</sup>, [С] = 30.2 · 10<sup>-4</sup>. Точки – экспериментальные значения, сплошные линии – расчетные кривые.

нолпировиноградной кислоты (ФЕП) с нитрозильным комплексом железа с пеницилламиновыми лигандами – донором NO. Получены зависимости интенсивности пика, соответствующего ФЕП в МС, от времени при различных концентрациях ПЕН. Качественный вид кинетических кривых свидетельствует о сложном механизме исследуемой реакции. Рассмотрена возможная схема процесса и определены константы скорости отдельных стадий. Предложенная кинетическая модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные.

Измерения проведены с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра Проблем химической физики и медицинской химии РАН и Научного центра в Черноголовке.

Работа выполнена в соответствии с госзаказом (тема № FFSG-2024-0012).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stark R., Kibbey R.G. // *Biochim. Biophys. Acta.* 2014. V. 1840. P. 1313. <https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2013.10.033>
2. Pérez-Martínez P., García-Ríos A., Delgado-Lista J. et al. // *Clinical Nutrition.* 2013. V. 32. N 4. P. 630. <https://doi.org/10.1016/j.clnu.2012.10.003>.hal-02645013
3. Dizengremel P., Vaultier M.N., Le Thiec D. et al. // *New Phytologist.* 2012. V. 195. P. 512. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2012.04211.x>
4. Шишкина Л.Н., Козлов М.В., Константинова Т.В., Смирнова А.Н., Швыдкий В.О. // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 1. С. 28. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23010107>
5. Молодочкина С.В., Лошакин Д.В., Плисс Е.М. // *Хим. физика.* 2024. Т. 43. № 1. С. 52. <https://doi.org/10.31857/S0207401X24010063>
6. Кольцов Н.И. // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 1. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22010083>
7. Marín-Hernández A., Gallardo-Pérez J.C., Rodríguez-Enríquez S. et al. // *Biochim. Biophys. Acta.* 2011. V. 1807. P. 755. <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2010.11.006>
8. Christofk H.R., Vander Heiden M.G., Wu N., Asara J.M., Cantley L.C. // *Nature.* 2008. V. 452. 7184. P. 181. <https://doi.org/10.1038/nature06667>
9. Хренова М.Г., Поляков И.В., Немухин А.В. // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 6. С. 65. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22060061>
10. Pokidova O.V., Kormukhina A. Yu., Kotelnikov A.I. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2021. V. 524. 120453. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120453>
11. Алдошин С.М., Санина Н.А. // *Фундаментальные науки – медицине. Биофизические медицинские технологии.* М.: МАКС Пресс, 2015.
12. Иванова Т.А., Голубева Е.Н. // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 6. С. 35. <https://doi.org/10.31857/S0207401X2206005X>
13. Syrsova L., Sanina N., Lyssenko K. et al. // *Chem. Appl.* 2014. V. 2014. P. 641407. <https://doi.org/10.1155/2014/641407>
14. Кормухина А.Ю., Кусянкулова А.Б., Емельянова Н.С., Покидова О.В., Санина Н.А. // *Хим. физика.* 2024. Т. 43. № 2. С. 62. <https://doi.org/10.31857/S0207401X24020078>

15. *Санина Н.А., Серебрякова Л.И., Шульженко В.С. и др.* Применение биядерного сера-нитрозильного комплекса железа катионного типа в качестве вазодилататорного лекарственного средства: Патент РФ № 2460531 // Б.И. 2012.
16. *Занина А.А., Саратовских Е.А., Мартыненко В.М., Психа Б.Л., Санина Н.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2017. Т. 66. № 5. С. 926.
17. Справочник химика. <http://chem21.info/info/1765362>
18. MassBank Record: KOX00489 MERGED SPECTRUM. <http://www.massbank.jp/jsp/Dispatcher.jsp?type=disp&id=KOX00489&site=0>
19. *Lis T.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 1996. V. C52. P. 2720.  
<https://doi.org/10.1107/S0108270196007445>
20. *Уильямс В., Уильямс Х.* Физическая химия для биологов. М.: Мир, 1976.
21. *Psikha B.L., Saratovskikh E.A., Sulimenkov I.V., Konyukhova A.S., Sanina N.A.* // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 531. 120709.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120709>
22. *Психа Б.Л., Саратовских Е.А., Санина Н.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2012. Т. 61. № 9. С. 1794.

# KINETICS OF THE REACTION OF PHOSPHOENOL PYRUVIC ACID WITH TETRANITROSYL IRON COMPLEX WITH PENICYLAMINE LIGANDS – NITROGEN MONOXIDE DONOR

B. L. Psikha<sup>1</sup>, E. A. Saratovskikh<sup>1\*</sup>, N. A. Sanina<sup>1, 2, 3</sup>

<sup>1</sup>Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russian Federation

<sup>2</sup>Lomonosov Moscow State University, Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, Moscow, Russian Federation

<sup>3</sup>Moscow State Regional University, Scientific and Educational Center "Medical Chemistry", Mytishchi, Russian Federation

\*E-mail: easar@icp.ac.ru

The kinetic patterns of the reaction of phosphoenolpyruvic acid (PEP) with the NO donor – nitrosyl iron complex with penicillamine ligands (PEN) were studied using mass spectrometric analysis. It has been established that the PEP molecule in an aqueous solution interacts with PEN. The kinetic curves demonstrate the complex multi-stage nature of the reaction. A kinetic model of the process is proposed that quantitatively describes the experimental data.

**Keywords:** phosphoenolpyruvic acid, binuclear tetranitrosyl iron complexes – NO donors, kinetics of chemical reactions, mass spectrometry.

## REFERENCES

1. R. Stark, R.G. Kibbey. *Biochim. Biophys. Acta* **1840**, 1313 (2014).  
<https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2013.10.033>
2. P. Pérez-Martínez, A. García-Ríos, J. Delgado-Lista et al. *Clinical Nutrition* **32**, 630 (2013).  
<https://doi.org/10.1016/j.clnu.2012.10.003>
3. P. Dizengremel, M.N. Vaultier, D. Le Thiec et al. *New Phytologist* **195**, 512 (2012).  
<https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2012.04211.x>
4. L.N. Shishkina, M.V. Kozlov, T.V. Konstantinova, A.N. Smirnova, V.O. Shvydkiy. *Russ. J. Phys. Chem. B.* **17**, 141 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123010104>
5. S.V. Molodochkina, D.V. Loshadkin, E.M. Pliss. *Russ. J. Phys. Chem. B.* **18**, 136 (2024).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793124010160>
6. N.I. Kol'tsov. *Russ. J. Phys. Chem. B.* **16**, 18 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122010080>
7. A. Marín-Hernández, J.C. Gallardo-Pérez, S. Rodríguez-Enríquez et al. *Biochim. Biophys. Acta* **1807**, 755 (2011).  
<https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2010.11.006>
8. H.R. Christofk, M.G. Vander Heiden, N. Wu, J.M. Asara, L.C. Cantley. *Nature*. **452**, 181 (2008).  
<https://doi.org/10.1038/nature06667>
9. M.G. Khrenova, I.V. Polyakov, A. V. Nemukhin. *Russ. J. Phys. Chem. B.* **16**, 455 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030174>
10. O.V. Pokidova, A. Yu. Kormukhina, A. I. Kotelnikov, et al. *Inorg. Chim. Acta* **524**, 120453 (2021).  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120453>
11. S.M. Aldoshin, N.A. Sanina. *Fundamental sciences – medicine*. (MAKS Press, Moscow, 2015).
12. T.A. Ivanova, E.N. Golubeva. *Russ. J. Phys. Chem. B.* **16**, 426 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030162>
13. L. Syrtsova, N. Sanina, K. Lyssenko et al. *Bioinorg. Chem. Appl.* **2014**. 641407 (2014).  
<https://doi.org/10.1155/2014/641407>
14. A.Yu. Kormukhina, A.B. Kusyapkulova, N.S. Emel'yanova, O. V. Pokidova, N.A. Sanina. *Russ. J. Phys. Chem. B.* **18**, 244 (2024).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793124010305>
15. N.A. Sanina, L.I. Serebryakova, V.S. Shulzhenko et al. The use of a binuclear sulfur-nitrosyl complex of iron cationic type as a vasodilator drug: Patent RF **2460531** (2012). *Inventions. Utility models. Official Bull. Federal Service for Intellect. Property* **25**. (2012).
16. A.A. Zanina, E.A. Saratovskikh, V.M. Martynenko et al. *Russ. Chem. Bull.* **66**, 927 (2017).  
<https://doi.org/10.1007/s11172-017-1832-6>
17. *Chemist's Handbook. Chemistry and chemical technology*. <http://chem21.info/info/1765362>
18. MassBank Record: KOX00489 MERGED SPECTRUM. <http://www.massbank.jp/jsp/Dispatcher.jsp?type=disp&id=KOX00489&site=0>
19. T.Lis. *Acta Crystallographica* **C52**, 2720 (1996).  
<https://doi.org/10.1107/S0108270196007445>
20. V.R. Williams, H.R. Williams. *Basic physical chemistry for the life*. (W.H. Freedman & Co Lmt., San Francisco, 1973).
21. B.L. Psikha, E. A. Saratovskikh, I.V. Sulimenkov et al. *Inorg. Chim. Acta.* 531, 120709 (2022).  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120709>
22. B.L. Psikha, E.A. Saratovskikh, N.A. Sanina. *Russ. Chem. Bull.* **61**, 1810 (2012).