

УДК 541.18

ЗОЛОТЫЕ НАНОСТЕРЖНИ С ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОЙ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМНОЙ ОБОЛОЧКОЙ: СИНТЕЗ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ В ТЕРАНОСТИКЕ ОПУХОЛЕЙ

© 2022 г. Н. А. Салаватов¹, А. В. Большакова^{1, 2}, В. Н. Морозов³, М. А. Кольванова³, А. К. Исагулиева³, О. В. Дементьева^{1, *}

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект, 31, Москва, 119071 Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119992 Россия

³Федеральный медицинский биофизический центр им. А.И. Бурназяна ФМБА России, ул. Живописная, 46, Москва, 123098 Россия

*e-mail: dema_ol@mail.ru

Поступила в редакцию 11.10.2021 г.

После доработки 27.10.2021 г.

Принята к публикации 01.11.2021 г.

Обсуждаются особенности формирования на поверхности золотых наностержней органокремнеземной оболочки из γ -меркаптопропилтриметоксисилана и возможность использования полученных композитных частиц в сочетанной терапии опухолей. Показано, что наличие в составе оболочки функциональных SH-групп, способных координировать ионы платины, позволяет загрузить в нее достаточно большое количество противоракового препарата цисплатина. Получены количественные данные о закономерностях сорбции этого препарата и о влиянии pH и ионной силы раствора на кинетику его десорбции.

DOI: 10.31857/S0023291222010104

ВВЕДЕНИЕ

Диагностика и терапия злокачественных новообразований входят в число самых актуальных проблем современной медицины. При этом основными задачами являются разработка способов ранней диагностики, малоинвазивных методов лечения и создание принципиально новых препаратов локального действия, позволяющих сочетать различные методы воздействия (например, лучевое, химическое и фототермическое) [1, 2].

В этой связи значительный интерес представляют композитные наночастицы (КНЧ) с ядром из благородного металла (Au, Ag) и диэлектрической оболочкой, способной служить контейнером для того или иного целевого соединения. Присущий наночастицам металлов эффект локализованного плазмонного резонанса (ЛПР) обуславливает их способность к эффективному рассеянию излучения строго определенной длины волны, а также к его поглощению с последующей трансформацией в тепло [3]. Все это позволяет использовать металлические наночастицы при диагностике и фототермической терапии опасных заболеваний [2–4]. В свою очередь, высокая атомная масса благородных металлов (и в первую очередь золота) делает их нано-

частицы весьма перспективными объектами и с точки зрения повышения эффективности лучевой терапии [2, 5, 6]. В случае КНЧ открываются дополнительные возможности за счет загрузки в оболочку лекарственного препарата, локальный выход которого может быть обеспечен действием лазерного излучения.

Как свидетельствует анализ литературных данных (см., например, обзоры [2, 7] и приведенные в них ссылки), основное внимание исследователей привлекают анизотропные КНЧ на основе золотых наностержней, ЛПР которых можно настраивать на заданную длину волны (в том числе в окне прозрачности биологических тканей) за счет изменения осевого отношения частиц. В качестве материала оболочки, как правило, выступает кремнезем, получаемый путем гидролитической конденсации тетраэтоксисилана (ТЭОС) [7]. Формирование такой оболочки является многостадийным процессом, подразумевающим предварительную модификацию Au-ядер функционализированными алкоксисиланами, а также введение в реакционную систему поверхностно-активных веществ для обеспечения развитой удельной поверхности, что является необходимым услови-

ем для загрузки достаточного количества лекарственного препарата.

На наш взгляд, замена ТЭОС на несимметричный триалкоксисилан, несущий ту или иную функциональную группу (например, NH_2 - или SH -), устраняет необходимость модификации Au-ядер и позволяет обеспечить формирование пористой оболочки без использования поверхностно-активного вещества. Кроме того, как свидетельствуют результаты наших предварительных экспериментов [8], выполненных с использованием в качестве прекурсора γ -меркаптопропилтриметоксисилана (МПТМС), введение в состав оболочки реакционноспособной SH -группы может способствовать загрузке в нее того или иного целевого соединения.

Данная работа является продолжением описанных в [8] экспериментов. Ее основная цель заключается в получении систематической информации об особенностях формирования на поверхности ЗНСт органокремнеземной оболочки заданной толщины, а также о закономерностях сорбции такой оболочкой противоракового препарата цисплатина и его последующей десорбции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и методы исследования

В работе использовали следующие реактивы: тригидрат золотохлористоводородной кислоты с содержанием основного вещества $\geq 99\%$ (Acros Organics), соляную кислоту и дигидрат хлорида олова(II) марки “х. ч.” (Компонент-Реактив), раствор плазмидной ДНК (Сибэнзайм), а также бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) ($\geq 96\%$), гидрохинон ($\geq 99.5\%$), нитрат серебра (99.9999%), борогидрид натрия (99%), МПТМС (95%), цисплатин (99%), 5,5'-дитиобис-2-нитробензойную кислоту (99%), этилендиаминтетрауксусную кислоту (99%), абсолютированный этанол, раствор NaOH с концентрацией 1 М и 28–30%-ный раствор аммиака (99.99%) производства Sigma-Aldrich.

Растворителями служили свежеперегнанный этанол, фосфатный буферный раствор (ФБР) и дистиллированная вода, дополнительно деионизированная на установке Arium 611 (Sartorius, Германия).

Для осаждения частиц на разных стадиях эксперимента использовали центрифугу 320R (Hettich, Германия); их редиспергирование проводили в ультразвуковой ванне.

Размеры и структуру частиц анализировали с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (ПЭМВР) Leo-912 AB Omega (K. Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Для этого каплю водной дисперсии частиц помещали на медную сеточку, покрытую формваром, выдерживали ее в течение 1 мин, а затем удаляли фильтровальной бума-

гой. Полученные ПЭМВР-изображения обрабатывали с помощью программы JMicroVision.

В ряде случаев толщину органокремнеземной оболочки КНЧ определяли с помощью атомно-силового микроскопа Multimode V (Veeco, США). Измерения проводили в режиме прерывистого контакта. Образцы готовили, помещая каплю дисперсии КНЧ на стеклянную подложку и высушивая ее на воздухе при комнатной температуре.

Спектры экстинкции исследуемых растворов регистрировали с помощью двухлучевого спектрофотометра Evolution 300 (Thermo Electron Corp., США) в диапазоне длин волн от 190 до 1100 нм в полистирольных или кварцевых кюветках с длиной оптического пути 10 мм; в луч сравнения помещали кювету с дистиллированной водой.

ИК-фурье-спектры КНЧ (как исходных, так и с загруженным в оболочку функциональным соединением) записывали на спектрометре Nicolet 380 (Thermo Electron Corp., США). Измерения проводили в режиме диффузного отражения в диапазоне волновых чисел $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$; число сканирований составляло от 64 до 512.

Для изучения фототермических свойств ЗНСт и полученных на их основе КНЧ был использован непрерывный диодный лазер мощностью 500 мВт с длиной волны генерации 808 нм. Температуру дисперсий измеряли с помощью термпары.

Синтез золотых наностержней

ЗНСт получали беззатравочным способом по разработанному ранее протоколу [9]. В колбу объемом 300 мл вносили 10 г ЦТАБ, добавляли 250 мл воды и смесь интенсивно перемешивали на водяной бане при 30°C . После полного растворения ЦТАБ в раствор с интервалами в 5 мин последовательно вводили растворы HAuCl_4 , AgNO_3 , гидрохинона и NaBH_4 в количестве, необходимом для получения наностержней, максимум продольного ЛПР которых находится вблизи 800 нм. Спустя 30 с после введения NaBH_4 перемешивание прекращали и реакционную смесь оставляли на сутки на водяной бане при температуре 30°C .

Формирование на поверхности ЗНСт органокремнеземной оболочки

Для получения на поверхности ЗНСт органокремнеземной оболочки заданной толщины были сопоставлены два различных подхода. Помимо этого было определено влияние температуры и состава реакционной системы на характер роста оболочки.

Однократное введение прекурсора. В пластиковую пробирку объемом 50 мл вносили 10–20 мл золя ЗНСт, предварительно отмытого от избытка ЦТАБ по описанной в [9] схеме (числовая кон-

центрация частиц примерно 4×10^{11} мл⁻¹), затем в нее добавляли МПТМС из расчета 0.5–2 мкл меркаптосилана на 1 мл золя. Полученную смесь обрабатывали ультразвуком в течение 1 мин и оставляли перемешиваться на шейкере в течение суток для вытеснения катионов ЦТАБ с поверхности ЗНСт и хемосорбции МПТМС. Затем в реакционную систему вводили 28–30%-ный раствор аммиака в расчете 0.5–2 мкл на 1 мл золя, перемешивали ее на шейкере еще в течение суток, а затем оставляли в покое на 1–12 дней. Спустя заданные промежутки времени из системы отбирали пробы, регистрировали спектры их поглощения и анализировали размеры частиц.

Дробное введение прекурсора. В пластиковую пробирку объемом 50 мл вносили 10 мл дисперсии отмытых от избытка ЦТАБ наностержней с концентрацией $\approx 4 \times 10^{11}$ или 1.6×10^{12} мл⁻¹ и добавляли 40 мкл спиртового раствора МПТМС с концентрацией 5 об. %. Полученную смесь выдерживали в ультразвуковой ванне в течение 1 мин и оставляли перемешиваться в течение суток при температуре 20–60°C. После этого в систему вводили 20 мкл 28–30%-ного раствора аммиака, а затем, спустя заданные промежутки времени, требуемое количество порций 5%-ного спиртового раствора МПТМС объемом 40 мкл каждая. В ряде случаев перед внесением в систему аммиачной воды в нее добавляли 2.5 мл этанола. Реакционную смесь выдерживали при заданной температуре и непрерывном перемешивании в течение суток, а затем в покое до 6 сут, периодически отбирая из нее пробы для спектрального и микроскопического анализа. По окончании процесса полученные КНЧ осаждали центрифугированием (15 мин, 7000 об./мин). Надосадочную жидкость отбирали, а осадок редиспергировали в этаноле. Процедуру осаждения частиц повторяли еще раз и редиспергировали их в воде.

Определение количества свободных тиольных групп в составе оболочки с помощью реактива Элмана

Количество тиольных групп в оболочке синтезированных КНЧ оценивали по их реакции с реактивом Элмана (5,5'-дитиобис-2-нитробензойной кислотой) [10]. В результате этой реакции образуется 2-нитро-5-тиобензойная кислота, характеризующаяся интенсивной полосой поглощения с максимумом на 412 нм.

Определение количества SH-групп проводили по следующей схеме. К нейтральному ФБР добавляли 1 М раствор NaOH до достижения значения pH, равного 8, а затем вносили в него 30 мг этилендиаминтетрауксусной кислоты. В 980 мкл этого раствора редиспергировали КНЧ, осажженные центрифугированием из их водной дисперсии, и добавляли 20 мкл раствора 5,5'-дитиобис-2-нит-

робензойной кислоты. Полученную смесь выдерживали в течение 15 мин при комнатной температуре и регистрировали спектр ее поглощения.

Концентрацию тиольных групп C_{SH} рассчитывали, используя следующую формулу:

$$C_{SH} = A/\epsilon l,$$

где A — оптическая плотность раствора 2-нитро-5-тиобензойной кислоты на длине волны 412 нм, ϵ — ее коэффициент экстинкции (согласно [11] он составляет 14150 М⁻¹ см⁻¹), l — длина оптического пути, равная в условиях нашего эксперимента 1 см.

Исследование закономерностей сорбции цисплатина органокремнеземными оболочками КНЧ и его последующей десорбции

Для изучения кинетики сорбции цисплатина дисперсию КНЧ с числовой концентрацией частиц 4×10^{11} мл⁻¹ смешивали с раствором цисплатина (1 мг/мл) и выдерживали в темноте при постоянном перемешивании и комнатной температуре. Периодически из системы отбирали пробы, осаждали КНЧ центрифугированием и анализировали надосадочную жидкость на содержание в ней платины.

Ионы платины в растворе определяли методом комплексообразования с хлоридом олова(II) [12]. Эксперименты проводили следующим образом. 100 мкл водного раствора, содержащего 0.16 М SnCl₂ и 4 М соляной кислоты, добавляли к 400 мкл надосадочной жидкости, выдерживали смесь 60 мин и регистрировали ее спектр поглощения. (В случае необходимости надосадочную жидкость разбавляли в 16 или 20 раз.)

Для построения изотермы сорбции КНЧ осаждали из 2 мл дисперсии с числовой концентрацией частиц 4×10^{11} мл⁻¹ и редиспергировали их в таком же объеме раствора цисплатина, концентрацию которого варьировали в диапазоне 0.004–1 мг/мл. Полученную дисперсию выдерживали в течение суток в описанных выше условиях, а затем осаждали КНЧ центрифугированием и определяли содержание платины в надосадочной жидкости.

Кинетику десорбции цисплатина исследовали в статическом режиме. Для этого КНЧ с загруженным в оболочку препаратом диспергировали в деионизованной воде, а также в нейтральном или кислом (pH \approx 5) ФБР. Периодически из системы отбирали пробы и анализировали их на содержание платины по описанной выше схеме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты ПЭМВР (рис. 1а) свидетельствуют о том, что использованный нами протокол позволяет получать монодисперсные ЗНСт со средним диаметром 21.4 ± 1.8 нм и длиной 61.4 ± 7.6 нм.

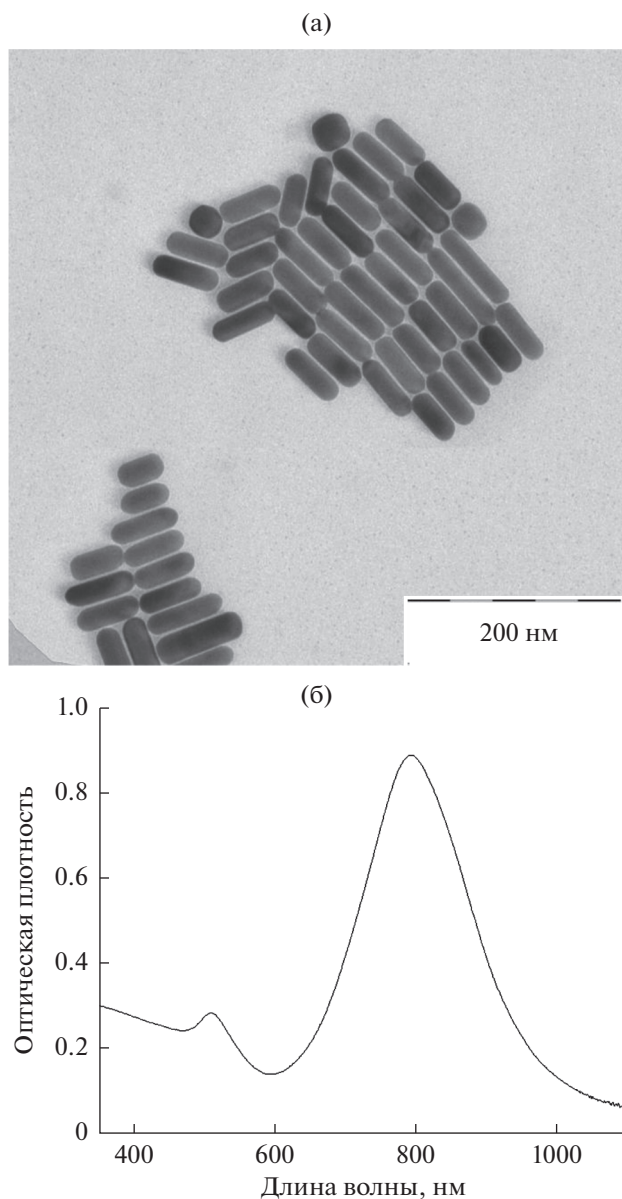


Рис. 1. Типичное ПЭМВР-изображение ЗНСт, полученных по описанному протоколу (а), и соответствующий спектр экстинкции (б).

Высокое отношение интенсивностей продольного и поперечного ЛПР в спектре соответствующего гидрозоля (рис. 1б) указывает на то, что основным продуктом реакции являются именно ЗНСт. Максимум продольного ЛПР таких частиц находится вблизи 800 нм, т.е. в первом окне прозрачности биологических тканей.

Известно (см., например, [8]), что одним из преимуществ МПТМС с точки зрения синтеза оболочки на металлических частицах-ядрах является его способность хемосорбироваться на их поверхности с образованием связи S–металл. Как следствие, при введении МПТМС в водную дисперсию

ЗНСт он достаточно быстро вытесняет катионы ЦТАБ с поверхности частиц, формируя плотный адсорбционный слой, о чем свидетельствует незначительный батохромный сдвиг продольного ЛПР.

Характер роста органокремнеземной оболочки критическим образом зависит от количества МПТМС в системе (точнее, скорости его введения), концентрации ЗНСт, соотношения вода/этанол и температуры. Дело в том, что в ходе гидротитической поликонденсации МПТМС в системе протекают два параллельных процесса: формирование оболочки на поверхности ЗНСт, а также нуклеация и рост новых “безъядерных” частиц органокремнезема.

В водной среде при комнатной температуре преобладает именно второй из указанных процессов, что отрицательным образом сказывается на качестве получаемых КНЧ. Анализ соответствующих ПЭМВР-изображений позволяет предположить, что при однократном введении заданного количества МПТМС в систему основная его часть расходуется именно на образование побочных продуктов (рис. 2а), что указывает на крайне низкий порог пересыщения. Уменьшение количества прекурсора в системе за счет его дробного введения или/и увеличение концентрации ЗНСт способствуют смещению равновесия в сторону роста оболочки (рис. 2б). Однако основными факторами, позволяющими практически полностью подавить образование безъядерных частиц (рис. 2в), являются повышение температуры системы до 40–60°C и введение в нее этанола (оптимальное его количество составляет 20 об. %).

Образование оболочки на поверхности ЗНСт сопровождается закономерным сдвигом максимума их продольного ЛПР в длинноволновую область вследствие изменения диэлектрической проницаемости среды вблизи поверхности частиц. При этом в диапазоне значений толщины оболочки (h) от 2–5 до 15–20 нм существует линейная корреляция между h и положением плазмонного пика, что позволяет достаточно точно контролировать рост оболочки с помощью спектроскопии поглощения.

Отметим, что рост оболочки на поверхности ЗНСт происходит скачкообразно. Так, максимальный прирост h , равный примерно 2 нм, регистрируется уже спустя 1 мин после добавления порции прекурсора. В дальнейшем (в течение 60 мин и более) значение h остается почти неизменным. На наш взгляд, постоянство значений h связано с тем, что наряду с присоединением к поверхности частиц новых молекул прекурсора имеет место уплотнение сетки силоксановых связей в оболочке, способствующее уменьшению ее толщины.

Титрование синтезированных КНЧ с помощью реактива Эллмана показало, что объем, приходящийся на одну SH-группу в составе оболочки, ра-

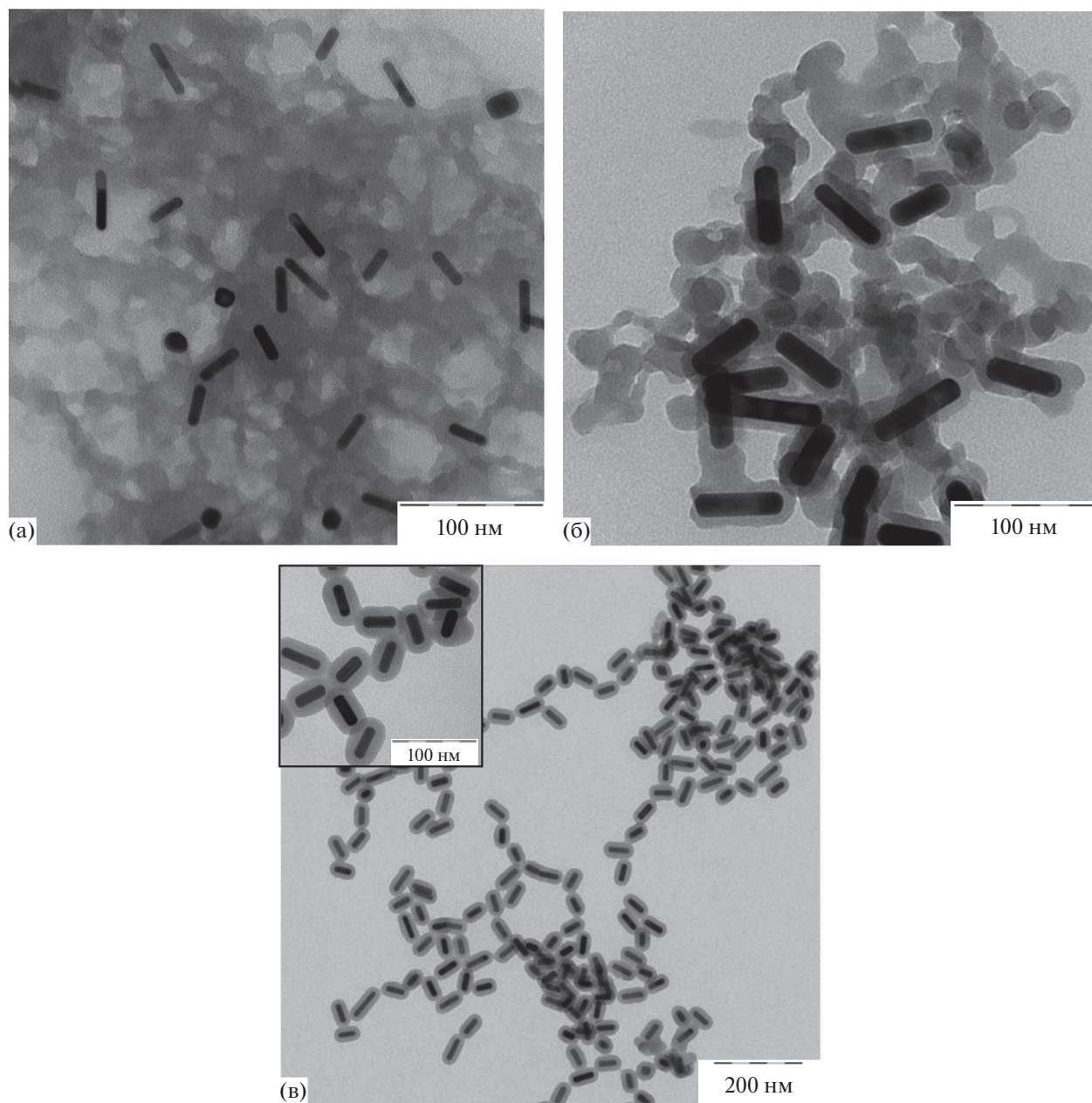


Рис. 2. ПЭМВР-изображения КНЧ, полученных при комнатной температуре (а, б) и 40°C (в); (а) однократное и (б) дробное добавление прекурсора в систему, практически не содержащую этанола, (в) дробное добавление прекурсора в систему с 20 об. % этанола. На вставке дано ПЭМВР-изображение с большим увеличением.

вен примерно 2.9 nm^3 . Эта величина представляется достаточно разумной с учетом размера “мономерного звена” органокремнезема, которое имеет брутто-формулу $\text{Si-O}_{1.5}\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-SH}$, и рыхлой структуры оболочки, визуализируемой в ПЭМВР. Следует, однако, подчеркнуть, что количество SH-групп, определенным таким методом, не превышает 8% от их расчетного количества. На наш взгляд, такое различие связано, в первую очередь, с тем, что сравнительно большая молекула реактива Элмана проникает только в верхние слои оболочки. Кроме то-

го, нельзя исключить, что некоторое количество тиольных групп окисляется в процессе роста оболочки с образованием дисульфидов, не участвующих в этой реакции.

Дальнейшие эксперименты показали, что как ЗНСт, так и синтезированные на их основе КНЧ характеризуются достаточно высокой фототермической эффективностью. Так, воздействие на дисперсии ЗНСт и композитных частиц с максимумом ЛПР вблизи 800 нм излучения непрерывного диодного лазера мощностью 500 мВт с длиной

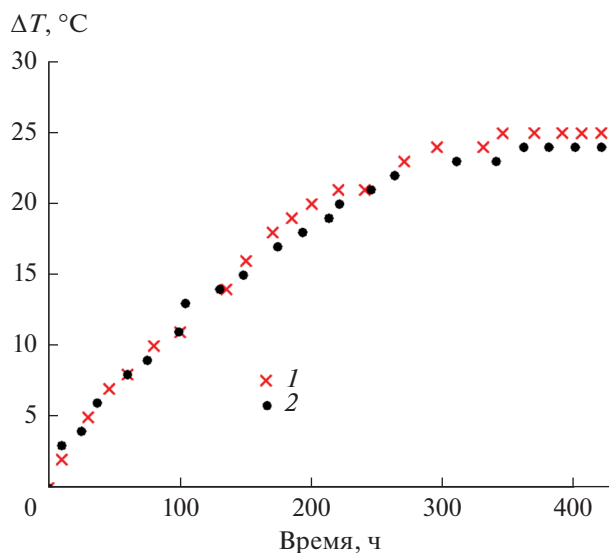


Рис. 3. Кривые нагрева дисперсии ЗНСт с числовой концентрацией частиц $4 \times 10^{11} \text{ мл}^{-1}$ (1) и дисперсии КНЧ с концентрацией $2.7 \times 10^{11} \text{ мл}^{-1}$ (2) под действием лазерного излучения.

волны генерации 808 нм приводит к достаточно быстрому их разогреву (рис. 3). При этом наличие на поверхности ЗНСт органокремнеземной оболочки практически не влияет на характер процесса и максимальную достигаемую температуру дисперсий, которая закономерно зависит от числовой концентрации частиц. Все это свидетельствует о возможности использования ЗНСт с органокремнеземной оболочкой при фототермической терапии опухолей.

Как было сказано выше, одной из целей данной работы являлось изучение особенностей загрузки в органокремнеземную оболочку КНЧ противоракового препарата цисплатина. Процесс проводили путем сорбции препарата из его раствора в деионизованной воде. Величину сорбции определяли спектрофотометрически; этот же метод был использован и при изучении кинетики десорбции препарата.

Как уже отмечалось ранее [8], смешение дисперсии композитных частиц с раствором цисплатина приводит к незначительному батохромному сдвигу продольного ЛПР, что косвенным образом свидетельствует о проникновении лекарственного препарата внутрь оболочки. Этот вывод подтверждают и данные ИК-фурье-спектроскопии, показавшие, что сорбция цисплатина приводит к появлению в спектре частиц полосы с максимумом вблизи 524 см^{-1} , характерной для связи Pt–N [13]. В то же время полоса вблизи 2560 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям группы –SH [14], полностью исчезает. Последний факт в целом согласуется с высказанным в [15] предположением о том,

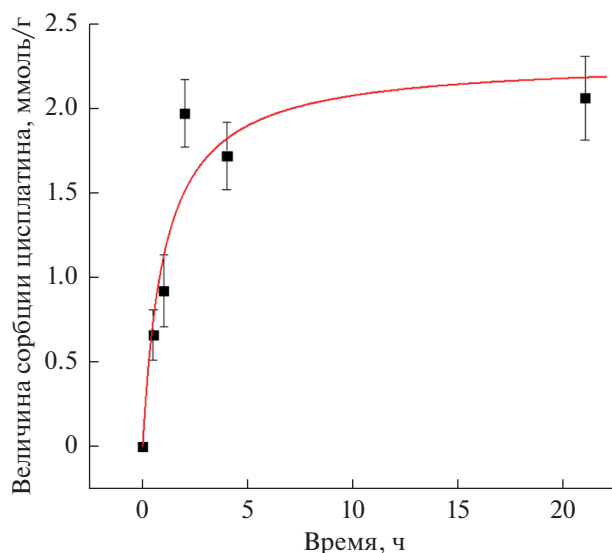


Рис. 4. Кинетика сорбции цисплатина КНЧ.

что сорбция цисплатина тиолированными частицами происходит за счет специфического взаимодействия между SH-группой и ионом Pt.

Следует подчеркнуть, что сорбция цисплатина органокремнеземной оболочкой композитных частиц происходит достаточно быстро, достигая своего максимального значения спустя 2–4 ч после начала процесса (рис. 4). Изотерма сорбции достаточно хорошо описывается уравнением Ленгмюра (рис. 5).

По данным спектроскопии поглощения максимальная величина сорбции цисплатина составляет 0.6 г цисплатина в расчете на 1 г органокрем-

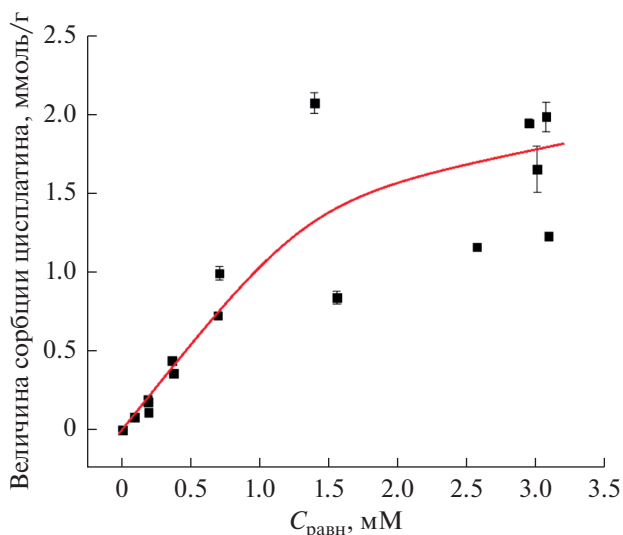


Рис. 5. Изотерма сорбции цисплатина КНЧ.

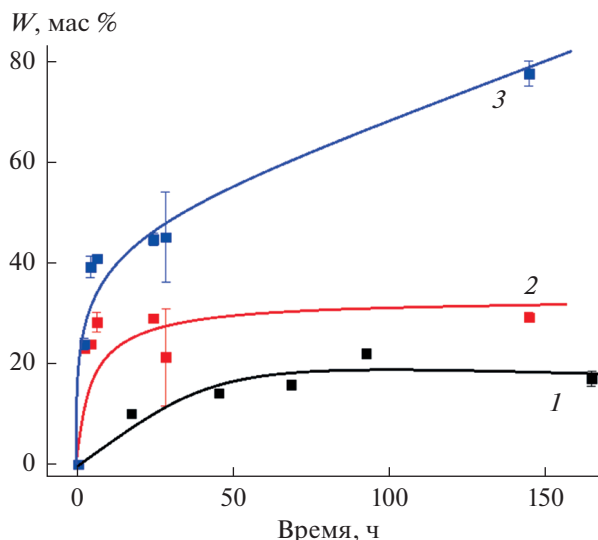


Рис. 6. Кинетика десорбции цисплатина в воду (1), нейтральный (2) и кислый (3) ФБР.

неземной оболочки, это соответствует примерно 1 молекуле препарата на четыре тиольные группы.

Как следует из представленных на рис. 6 кинетических кривых, характер десорбции цисплатина сильно зависит от pH и ионной силы раствора. Так, доля препарата (W), перешедшего в деионизованную воду за десять суток, не превышает 10 мас. % от его исходного количества. При диспергировании частиц в нейтральном и кислом (pH ≈ 5) фосфатном буфере скорость процесса резко возрастает и количество цисплатина, перешедшего в дисперсионную среду за 100 ч, составляет около 80 и 95 мас. % соответственно. Одной из причин такого эффекта может быть быстрая гидролитическая деструкция оболочки в среде с высокой ионной силой.

Увеличение скорости выхода препарата в кислой среде позволяет говорить о возможности его преимущественного высвобождения в опухоли, для тканей которой характерно более низкое значение pH по сравнению со здоровыми тканями.

Отметим также, что КНЧ с загруженным в оболочку цисплатином могут быть использованы для сочетанной терапии опухолей, выступая и в роли радиосенсибилизатора. Об этом свидетельствуют результаты предварительных экспериментов, выполненных на модели плазмидной ДНК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены основные факторы, обеспечивающие формирование на поверхности золотых наностержней однородных органокремнеземных оболочек заданной толщины с использованием в качестве прекурсора МПТМС, и показано, что полученные в результате КНЧ могут служить вы-

сокоемкими контейнерами для противоракового препарата цисплатина.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую благодарность к.х.н. М.Е Карцевой и Е.М. Шишмаковой (ИФХЭ РАН) за помощь в определении количества свободных тиольных групп в составе органокремнеземной оболочки с помощью реактива Элмана.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по заданию Министерства науки и высшего образования РФ и при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-90266).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lim E.-K., Kim T., Paik S., Haam S., Huh Y.-M., Lee K. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 327.
2. Fan W., Yung B., Huang P., Chen X. // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 13566.
3. Jain P.K., Huang X., El-Sayed I.H., El-Sayed M.A. // Acc. Chem. Res. 2008. V. 41. P. 1578.
4. Kharlamov A.N., Tyurnina A.E., Veselova V.S., Kovtun O.P., Shur V.Y., Gabinsky J.L. // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 8003.
5. Morozov K.V., Kolyvanova M.A., Kartseva M.E., Shishmakova E.M., Dement'eva O.V., Isagulieva A.K., Salpargarov M.H., Belousov A.V., Rudoy V.M., Shtil A.A., Samoylov A.S., Morozov V.N. // Nanomaterials. 2020. V. 10. P. 952.

6. *Penninckx S., Heuskin A.-C., Michiels C., Lucas S.* // *Cancers*. 2020. V. 12. P. 2021.
7. *Abadeer N.S., Murphy C.J.* // *J. Phys. Chem. C*. 2016. V. 120. P. 4691.
8. *Салаватов Н.А., Дементьева О.В., Рудой В.М.* // *Коллоид. журн.* 2020. Т. 82. С. 733.
9. *Салаватов Н.А., Дементьева О.В., Михайличенко А.И., Рудой В.М.* // *Коллоид. журн.* 2018. Т. 80. С. 571.
10. *Lin P.-Y., Chen N.-F., Beck D.E., Plucktaveesa N., Hsieh S.* // *Mater. Res. Express*. 2019. V. 6. 045035.
11. *Riddles P.W., Blakeley R.L., Zerner B.* // *Meth. Enzymol.* 1983. V. 91. P. 49.
12. *Гинзбург И.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К.* // *Аналитическая химия платиновых металлов* / Под ред. Виноградова А.П. М.: Наука, 1972.
13. *Torres M., Khan S., Duplanty M., Lozano H.C., Morris T.J., Nguyen T., Rostovtsev Y.V., De Yonker N.J., Mirsaleh-Kohan N.* // *J. Phys. Chem. A*. 2018. V. 122. P. 6934.
14. *Беллами Л.* *Инфракрасные спектры сложных молекул*. М.: Издательство иностранной литературы, 1963.
15. *Varache M., Bezverkhy I., Weber G., Saviot L., Chassagnon R., Baras F., Bouyer F.* // *Langmuir*. 2019. V. 35. P. 8984.