

W POSZUKIWANIU IDEALNEGO CHROMOJONOFORA

IN PURSUIT OF IDEAL CHROMOIONOPHORE

Dorota Zarzeczńska, Anna Wcisło*
Agata Smulka, Tadeusz Ossowski

*Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański,
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
e-mail: anna.wcislo@ug.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Właściwości chromojonoforów a ich możliwości funkcjonowania

1.1. Budowa chromojonoforów

2. Właściwości kwasowo-zasadowe chromojonoforów

2.1. Właściwości kwasowo-zasadowe pochodnych antrachinonu

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Dr Dorota Zarzeczkańska jest wieloletnim pracownikiem Katedry Chemii Analitycznej. Jej zainteresowania naukowe obejmują wykorzystanie technik spektralnych w śledzeniu oddziaływań międzycząsteczkowych. Swoją pracę doktorską poświęciła makrocyklicznym pochodnym i ich zdolnościom kompleksotwórczym. Ponadto opracowała technikę symultanicznych pomiarów pH-spektroskopowych.



<https://orcid.org/0000-0002-3800-8687>

Dr Anna Wcisło doktoryzowała się w 2016 roku na Uniwersytecie Gdańskim, gdzie obecnie pracuje w Katedrze Chemii Analitycznej na Wydziale Chemii. Jej zainteresowania naukowe skupiają się głównie na badaniu oddziaływań międzycząsteczkowych różnymi metodami fizykochemicznymi. Obecnie zajmuje się charakterystyką powierzchni materiałów przewodzących techniką pomiaru kąta zwilżania. Ponadto interesuje się rozwojem czujników elektrochemicznych.



<https://orcid.org/0000-0002-8943-423X>

Agata Smulka jest studentką kierunku Chemia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Obecnie realizuje pracę magisterską pod kierunkiem dr Doroty Zarzeczkańskiej pt. „Właściwości spektroskopowe i trwałość kompleksów antrachinonowych pochodnych di- oraz triaza-12-korona-4 z wybranymi jonami metali”. Jest absolwentką studiów licencjackich tego samego kierunku na wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego.

Prof. dr hab. inż. Tadeusz Ossowski urodził się w 1953 roku. Od 2010 roku jest profesorem zwyczajnym, a obecnie kieruje Katedrą Chemii Analitycznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego w Gdańsku. Jego tematyka badawcza koncentruje się na metodach elektrochemicznych i spektroskopowych w supramolekularnej chemii analitycznej. Jest autorem i współautorem ponad 80 artykułów naukowych i 15 podręczników.



<https://orcid.org/0000-0002-0468-0133>

ABSTRACT

In pursuit for new chromoionophores, it is important to know their functioning, which depends primarily on their structure. The structures of chromoionophores were discussed, highlighting the elements that have a significant impact on their operation, i.e. the binding and visualization of metal ion binding. Chromoionophores are composed of a binding and signaling group. Valinomycin, salinomycin and synthetic crown ethers are presented as ionophores. Using the anthraquinone as an example, the function of the chromophore system was defined and discussed. It has been shown that an element connecting the main components of the chromoionophore may also play an important role.

The action of chromoionophores is directly related to their acid-base properties, which can influence both ion binding and the visualization of interactions. The examples of aminoanthraquinone derivatives show the influence of the number of groups, position in the anthraquinone ring and the order of amino groups on the basicity of chromoionophores.

Keywords: chromoionophore, chromophore, anthraquinone, UV-VIs spectroscopy, molecular recognition

Słowa kluczowe: chromojonofory, chromofor, antrachinon, spektrofotometria UV-VIS, rozpoznanie molekularne

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

AQ	– antrachinon
CV	– woltamperometria cykliczna
EDTA	– kwas etylenodiaminotetraoctowy, wersenian
DOTA	– kwas 2,2',2'',2'''-(1,4,7,10-tetraazacyklododekan-1,4,7,10-tetrao)tetraoctowy

WPROWADZENIE

Chromojonofory to specyficzny rodzaj chemosensorów, są to związki składające się z dwóch ugrupowań- jonofora i sygnalizatora. Zadaniem jonofora jest rozpoznanie analitu i jego związanie, którym może być skompleksowanie jonu metalu. Rolą sygnalizatora jest generowanie sygnału świadczącego o zachodzącym procesie. W przypadku układów chromojonoforowych jest to zmiana barwy czy pasma absorpcyjnego rejestrowanego spektrofotometrycznie, ale również, jeśli układ sygnalizatora jest aktywnym elektroforem, może być to sygnał elektryczny, czy też fluoroforem – sygnał emisji promieniowania. Istotne jest sprawne przesyłanie informacji pomiędzy tymi ugrupowaniami, a w efekcie uzyskanie idealnego chromojonofora [1-3]. Typową cząsteczką o właściwościach jonoforowych jest powszechnie znany z oznaczeń kompleksometrycznych EDTA, czyli sól sodowa kwasu dietylenotetraaminoocowego [4]. Duże znaczenie mają też naturalne jonofory takie jak gramicydyna [5] czy walinomycyna [6]. Podziału chromojonoforów można dokonać uwzględniając różne kryteria, takie jak budowa związków czy obserwowany efekt sygnalizatora. Z tego względu wyróżnia się chromojonofory kaliksarenowe, makrocykliczne, anionowe lub obojętne. Niektóre z nich charakteryzują się zmianami jedynie w widmie absorpcji w zakresie ultrafioletowym. W przypadku chromojonoforów z absorpcją w zakresie widzialnym promieniowania dodatkowo zachodzi zmiana barwy, która świadczy o przebiegu procesu. Spowodowana może być kompleksowaniem jonu metalu, izomeryzacją, protonowaniem bądź deprotonowaniem. W przypadku tego typu związków o charakterze anionowym dochodzi do oddysocjowania protonu, w efekcie czego powstaje kompleks powstałego anionu z kationem metalu. Cząsteczki o charakterze obojętnym są hydrofobowe i słabo rozpuszczają się w wodzie, przez co nie ulegają deprotonacji, co może utrudniać reakcję kompleksowania, a sam proces często przeprowadzany jest w rozpuszczalnikach organicznych. Istnieje możliwość rozszerzenia podziału chromojonoforów anionowych, w zależności od ilości grup protonowych w cząsteczce.

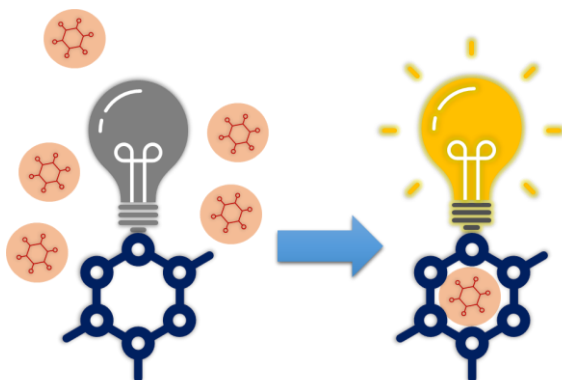
W uzyskaniu sprawnie działającego chromojonofora ważny jest udział poszczególnych elementów w procesie rozpoznawania i sygnalizacji. Dlatego celem pracy jest omówienie budowy i właściwości związków oraz ugrupowań pełniących istotną rolę w funkcjonowaniu tego typu chemosensorów.

1. WŁAŚCIWOŚCI CHROMOJONOFORÓW A ICH MOŻLIWOŚCI FUNKCJONOWANIA

1.1. BUDOWA JONOCROMOFORÓW

Chromojonofory obecnie wykorzystywane są w dużym stopniu do kompleksowania jonów metali. Przebieg reakcji kompleksowania zależy od wielu czynników. Jako pierwszy można wyróżnić strukturę cząsteczki chemosensora.

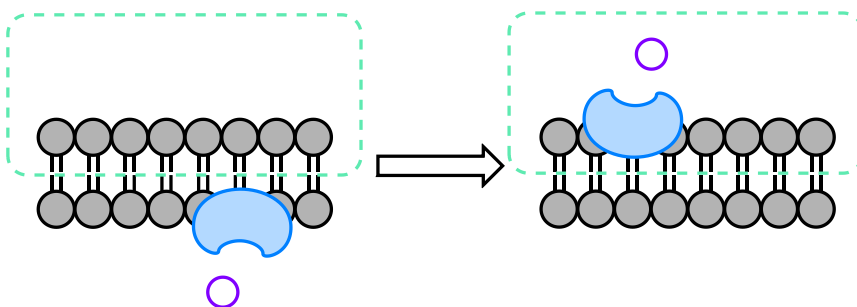
Możemy wyodrębnić dwa najważniejsze elementy takiej cząsteczki – element wiążący (jonofor) oraz element sygnalizujący (chromofor) (Rys. 1.).



Rysunek 1. Schemat budowy i działania chromojonoforu

Figure 1. Diagram of the structure and operation of the chromoionophore

Jonofor odpowiedzialny jest za kompleksowanie jonu i transport przez błonę lipofilową (Rys. 2). Zbudowany jest w taki sposób, że jego powierzchnia jest hydrofobowa, a wnęka hydrofilowa. Taka budowa zapewnia możliwość transportu hydrofilowych jonów czy innych analitów przez hydrofobowe błony biologiczne. Wyróżnić można dwa typy tych cząsteczek: jonofory małowcząsteczkowe oraz wielkowcząsteczkowe, których sposób przenoszenia różni się. Przykładem pierwszego rodzaju jest walinomycyna, która jest typowym nośnikiem jonów. Transport polega na skompleksowaniu jonu, a następnie przeniesieniu przez błonę [7]. Innymi tego typu cząsteczkami są jonofory polieterowe [8].



Rysunek 2. Transport analitu przez błony biologiczne

Figure 2. Transport of the analyte through biological membranes

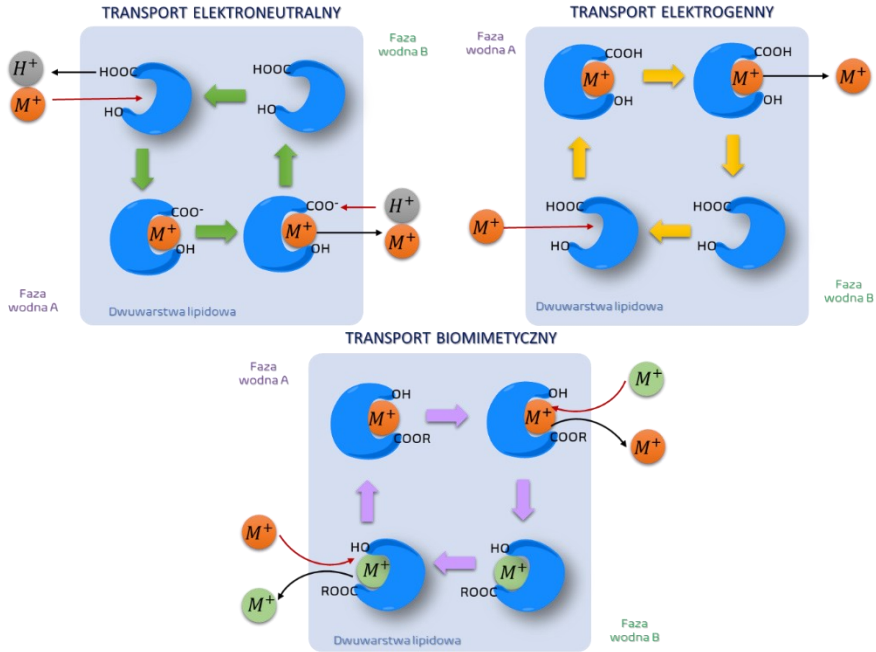
Przykładem wielkocząsteczkowych nośników jonów jest gramicydyna. Jest ona jonoforem peptydowym, ingerującym w błonę poprzez tworzenie kanałów jonowych, przepuszczalnych dla jednowartościowych kationów, których selektywność nie jest duża [9-10]. Wytworzony w błonie komórkowej kanał transportujący ma hydrofilowe wnętrze i hydrofobową powierzchnię ochraniającą jony przed otoczeniem. Selektywność tych jonoforów jest niższa niż małowartościowych, a mechanizm działania jest bardziej złożony niż u typowego wymiennika jonowego [11].

Salinomycyna jest jonoforem polieterowym ze stosunkowo dużą ilością atomów tlenu we wnętrzu. Dobrze kompleksuje jednowartościowe kationy metali o mniejszym rozmiarze, jak jon litu czy sodu [12]. Wielkość wnęki eteru koronowego ma bezpośredni wpływ na reakcję kompleksowania. Dopasowanie rozmiaru tworzonej wnęki do rozmiaru jonu zwiększa selektywność reakcji kompleksowania, a im większe jest to dopasowanie tym stabilniejszy powstaje kompleks [13].

Sam proces transportu jonów przez błony biologiczne może przebiegać na wiele sposobów, zależnie od warunków, w jakich znajduje się jonofor, jak chociażby pH otoczenia. Poznanie różnych mechanizmów transportu jonów przez te cząsteczki jest niezbędne do pełnego zrozumienia mechanizmu działania tych związków. Znajomość tych mechanizmów jest bardzo istotna ze względu na aktywność biologiczną jonoforów, które mają zdolność przenoszenia kationów przez błony komórkowe, zaburzając tym samym naturalny gradient stężeń Na^+/K^+ . Zdolność ta znajduje swoje zastosowanie np. w chemioterapii, gdyż pozwala poprzez zaburzenie gospodarki jonowej komórki nowotworowej, na indukcję jej apoptozy [8].

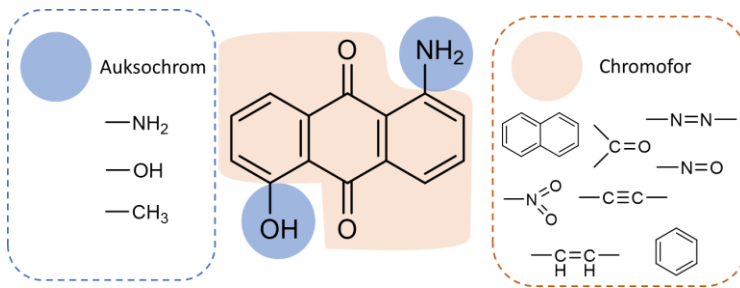
Bardzo częstym elementem chromojonoforów są etery koronowe, ze względu na dobre właściwości kompleksujące wobec różnych jonów metali. Połączone z cząsteczką antrachinonu, służącego jako sygnalizator oddziaływań, tworzą układ zdolny do rozpoznawania molekularnego. Gdy eter koronowy może tworzyć wiele typów kompleksów z jonami, wprowadzenie grupy chromoforowej jako fragmentu ramienia bocznego powinno skutkować możliwością stopniowego badania równowagi tworzenia kompleksów za pomocą pomiarów spektroskopowych, szczególnie dla asymetrycznie podstawionych diaza- korony [14].

Wskazane wcześniej badania wykazały, że chromofor stanowi istotny element struktury chromojonoforu, niekiedy decydujący o czułości całej cząsteczki. Chromofory to układy zdolne do śledzenia oddziaływań elementu wiążącego za pomocą technik spektralnych. Jest to możliwe, dzięki specyficznym elementom budowy chromoforu – tj. obecności wiązań podwójnych, układów aromatycznych czy grup funkcyjnych np. grupy karbonylowej. Przykładem bardzo ciekawego układu chromoforowego jest cząsteczka 9,10-antrachinonu.



Rysunek 3. Transport analitu przez błony biologiczne za pomocą jonoforów – elektroneutralny, elektrogeniczny i biomimetyczny

Figure 3. Transport of the analyte through biological membranes by ionophores - electron neutral, electrogenic and biomimetic

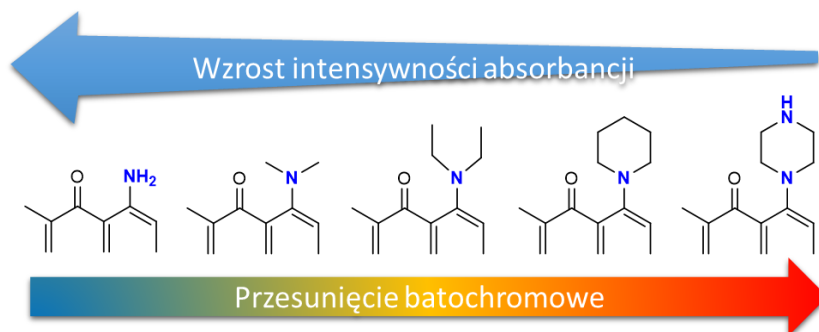


Rysunek 4. Schemat obrazujący budowę chromoforu na przykładzie pochodnej 1-amino-5-hydroksy-9,10-antrachinonu

Figure 4. Diagram showing the structure of the chromophore on the example of the 1-amino-5-hydroxy-9,10-anthraquinone derivative

Grupy auksochromowe zastępujące atomy wodoru w pierścieniach zewnętrznych antrachinonu powodują powstawanie szerokiej gamy barw. Struktura

9,10-antrachinonu sprawia, iż są one dobrymi akceptorami elektronów (z uwagi na istnienie orbitali LUMO o niskiej energii). Wprowadzenie podstawników elektronodonorowych, jak grupa aminowa czy hydroksylowa, skutkuje obniżeniem tej energii, a co za tym idzie pojawieniem się pasm w zakresie widzialnym. Charakter podstawnika ma więc kluczowy wpływ na obserwowane barwy chromoforu, a także intensywność absorpcji, a co za tym idzie zdolności sygnalizacyjne takiego układu (Rys. 5.) [15-21].

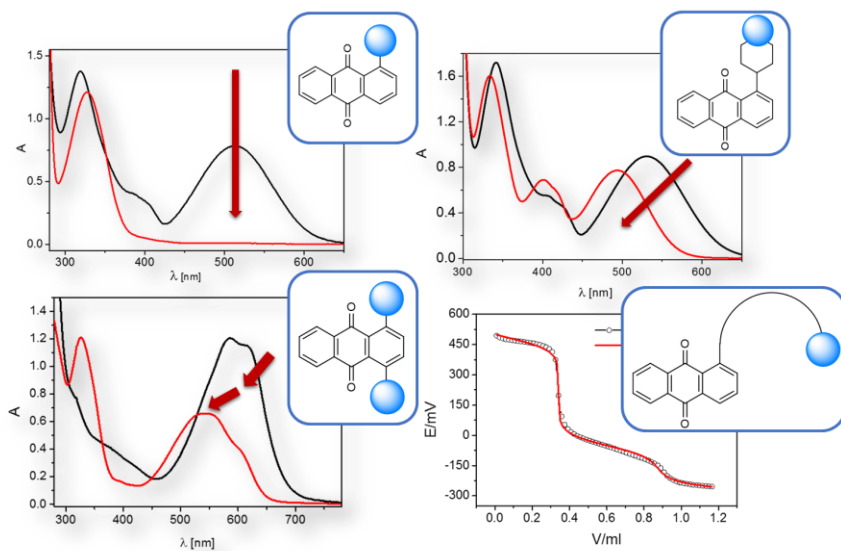


Rysunek 5. Schemat obrazujący wpływ podstawnika na właściwości spektroskopowe chromoforu – położenie pasma i jego intensywność

Figure 5. Diagram showing the effect of a substituent on the spectroscopic properties of a chromophore - the position of the band and its intensity

Zbadano spektroskopowo pochodne 1,4-diNHPH-9,10-antrachinonu. Zaobserwowano znaczne zmiany spektralne w stosunku do widma antrachinonu, spowodowane obecnością wiązań wodorowych pomiędzy podstawnikami a chromoforami karbonyłowymi poprzez modyfikację geometrii oraz ładunków stanu podstawowego. Zmiana momentu dipolowego prowadzi do przesunięć bato- oraz hipsochromowych widm. Efekt batochromowy widoczny jest w obecności podstawników $-NH_2$, $-OH$, $-NHPH$ gdzie występują wiązania wodorowe, natomiast hipsochromowy w obecność $-NH_2$ i $-OH$, ale gdy nie występują wiązania wodorowe [22].

Istotnym elementem jest także element łączący układ chromoforowy z elementem wiążącym analityk, czyli tzw. linker. Jego struktura wpływa na działanie chromojonoforu, gdyż stanowić może barierę w przenoszeniu informacji z elementu wiążącego na element sygnalizujący, lub też wzmacniać ten sygnał. Ponadto taki łącznik może już sam w sobie stanowić element układu wiążącego. Niekiedy zastosowanie zbyt długiego linkera może skutkować całkowitym zablokowaniem możliwości śledzenia oddziaływań metodami spektralnymi. W takim wypadku możliwe jest jedynie zastosowanie innych metod, np. potencjometrycznych (Rys.6).



Rysunek 6. Schemat obrazujący wpływ położenia jonoforu względem cząsteczki sygnalizującej na obserwowane efekty spektralne podczas oddziaływania z analitem

Figure 6. Diagram showing the influence of the position of the ionophore in relation to the signaling molecule on the observed spectral effects during the interaction with the analyte

Aminokwasowe pochodne 9,10-antrachinonu, w których jako element wiążący wykorzystano cząsteczkę piperazyny wykazują bardzo ciekawe właściwości spektralne i kompleksotwórcze. Wcześniejsze prace wykazały zdolność tego łącznika do uczestnictwa w procesie oddziaływania z analitami, a także wpływ na charakterystykę spektralną cząsteczki chinonu. W tym wypadku to cząsteczka aminokwasu służy jako element wiążący, natomiast piperazyna przekazuje informację dotyczącą oddziaływania do chromoforu. Okazało się, iż specyficzna budowa pochodnej asparaginy pozytywnie wpływa na czułość chromoforu, umożliwiając spektroskopową obserwację oddziaływania grup aminokwasowych oddalonych od układu sygnalizującego [16]. Jest to bardzo istotna informacja, gdyż w przypadku innych połączeń – np. układów polieterowych – oddalenie grupy wiążącej analit od chromoforu powoduje brak możliwości śledzenia tego oddziaływania metodami spektralnymi [18].

2. WŁAŚCIWOŚCI KWASOWO-ZASADOWE CHROMOJONOFORÓW

Jako że chromojonofory mogą zawierać w swojej strukturze grupy aktywne kwasowo-zasadowo, nieodzwonne jest wyznaczenie stałych dysocjacji kwasowej tych związków. Ugrupowania aktywne protolitycznie mogą być częścią układu chromo-

forowego lub jonoforowego, a więc mają swoje konsekwencje zarówno w charakterystyce spektralnej, jak i w sposobie i sile oddziaływania z jonami metali.

W procesie wiązania analitu istotną rolę stanowi stopień sprotonowania ligandu, stąd też badając równowagi kompleksotwórcze w rozpuszczalnikach protycznych (woda, metanol, etanol) stabilizuje się stężenie jonów wodorowych poprzez wykorzystanie roztworów buforowych. Można też wyznaczać stałe trwałości kompleksów z jonami metali dla różnych form protolitycznych, przy zmiennym stężeniu protonów, a stałym stężeniu ligandu i jonu metalu. Kaur i Kumar [23] badali serie pochodnych aminoantrachinonu zawierających w swojej strukturze podstawnik aryloaminowy, alkiloaminowy lub pirydylowy połączony z chromoforem łącznikiem aminoetylowym w mieszaninie metanol/woda (1:1). Obecność grup aktywnych protolitycznie spowodowała, że trwałe kompleksy tworzyły się z formami monosprotonowanymi i neutralnymi. Badania ich pozwoliły również na wskazanie pH, przy którym zostały wyznaczone wartości stałych trwałości kompleksów jonów miedzi(II), kobaltu(II) i niklu(II) z ligandami aminoantrachinonowymi.

Istotną rolę środowiska reakcji i stopnia sprotonowania ligandu obserwuje się w pochodnych z jonoforem makrocyklicznym. Zwłaszcza jeśli atomy tlenu w cząsteczce eteru koronowego zostaną zastąpione innymi heteroatomami, takimi jak azot. Obecność atomów azotu powoduje zwiększenie właściwości zasadowych związku. Ich liczba również jest istotna, przykładem mogą być azapochodne korony 12C4, której właściwości zasadowe w przypadku tetraazapochodnej są silniejsze niż w przypadku monoazapochodnej. Badania nad związkami typu DOTA prowadzono w aspekcie tworzenia kompleksów z jonami lantanowców [24-25]. Ligandy różniły się liczbą reszt octanowych oraz obecnością dodatkowych podstawników zawierających ugrupowania hydroksylowe lub metoksyłowe. W związkach tych istnieje możliwość istnienia wielu form protolitycznych, grupy octanowe mogą dysocjować kwasowo, a grupy aminowe makrocyklu mogą przyłączać protony. Wyznaczono stałe protonacji, które wskazały formę, dla której kompleksy mają największą trwałość. Dodatkowo pozwoliło to również ustalić, że tworzenie się kompleksów następuje przez deprotonację i przegrupowanie związku pośredniego.

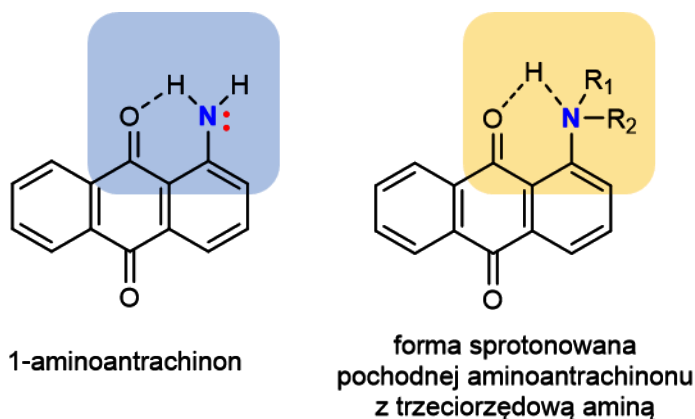
Jeśli potencjalny chromojonofor słabo rozpuszcza się w wodzie, a nawet w innych rozpuszczalnikach protycznych sięga się po rozpuszczalniki aprotyczne polarne. Ze względu na ich bardzo małą zdolność do autodysocjacji dużo trudniej wyznaczyć właściwości kwasowo-zasadowe związków organicznych i ich kompleksów [26]. Jednakże mniejszy jest też wpływ rozpuszczalnika na protolizę potencjalnych ligandów i ich kompleksów.

2.1. WŁAŚCIWOŚCI KWASOWO-ZASADOWE POCHODNYCH ANTRACHINONU

Analizując pochodne aminoantrachinonu wykazano, że na zasadowość potencjalnych chromojonoforów oprócz liczby grup aktywnych protolitycznie zdecydowany wpływ ma charakter chemiczny atomów azotu oraz ich położenie w cząsteczce.

Jeśli jedynym centrum zasadowości w cząsteczce jest atom azotu w położeniu 1 cząsteczki 9,10-antrachinonu i jest on azotem aminowym to jego zasadowość jest bezpośrednio zależna od rzędowości. Pochodne 1-aminoantrachinonu i 1-etyloaminoantrachinonu wykazują bardzo słabe właściwości zasadowe. Wynika to ze stabilizacji formy neutralnej wskutek tworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego pomiędzy atomem wodoru grupy aminowej i tlenem karbonylowym antrachinonu (Rys. 7) [27-28]. Jeśli podstawnikiem jest ugrupowanie dietyloaminowe, w którym atom azotu jest trzeciorzędowy, tworzenie wiązania wodorowego nie jest już tak uprzywilejowane strukturalnie. Dopiero w formie kationowej przyłączony proton uczestniczy w wiązaniu wodorowym przez co zwiększa się stabilizacja formy sprotonowanej, a tym samym zasadowość układu. Wyznaczone wartości pKa w acetonitrylu wskazują, że pochodna ta jest silniejszą zasadą niż N,N-Me₂-anilina [29].

Jednakże wśród monopodstawionych pochodnych aminoantrachinonu najsilniejszymi zasadami są związki posiadające grupy aminowe w łańcuchu bocznym, niezwiązane bezpośrednio z układem aromatycznym [15, 18].



Rysunek 7. Schemat tworzenia się wiązania wodorowego pochodnych aminoantrachinonu z pierwszo- i trzeciorzędową grupą aminową

Figure 7. Diagram of hydrogen bond formation of aminoanthraquinone derivatives with primary and tertiary amino groups

O zasadowości decyduje również liczba grup aminowych i ich położenie w pierścieniu. Dla dipodstawionych piperydynowych pochodnych wykazano, że najsilniejszymi zasadami są te, w których podstawniki znajdują się w położeniach 1 i 8 antrachinonu. Najłabszym akceptorem protonów okazała się pochodna podstawiona w pozycjach 1 i 4 pierścienia.

Dodatkowym czynnikiem, który może wzmacniać zasadowość, jest obserwowany przede wszystkim dla kompleksów, efekt makrocykliczny. Wzmacnia on właściwości zasadowe azaeterów koronowych, na co bezpośredni wpływ ma obecność atomów tlenu w pierścieniu makrocyklicznym. Następuje izolacja wiązanego jonu od środowiska oraz lokalizacja ładunku ujemnego we wnęce makrocyklicznej. Wolne pary elektronowe atomów azotu pierścienia makrocyklicznego mogą utworzyć wiązania wodorowe [30].

UWAGI KOŃCOWE

Poszukiwanie nowych chromojonoforów ciągle jest w świetle zainteresowań badaczy. Poznanie istoty projektowania tego typu chemosensorów umożliwi dopasowanie jednostek strukturalnych do działania układu. Ważne w aspekcie rozpoznawania i sygnalizacji wiązania jest wiele czynników, zarówno strukturalnych, jak i zewnętrznych. Na podstawie przytoczonych przykładów zwrócono uwagę na różne typy jonoforów, ich właściwości i funkcje.

Opisane pochodne antrachinonowe wykazują intensywne zmiany spektralne w obecności mocnego kwasu. Wskazuje to, że chromofor antrachinonowy jest sprawnym sygnalizatorem, jeśli zawiera odpowiedni podstawnik, grupę łączącą i jonofor, co potwierdzić można już w oparciu o właściwości kwasowo-zasadowe.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] B. Galiński, E. Luboch, J. Chojnacki, E. Wagner-Wysiecka, *Materials*, 2021, **14**, 7239.
- [2] T.P. Martyanov, A.A. Kudrevatykh, J.N. Uszakow, D.V. Korczagin, I.W. Sulimenkow, S.G. Wasiljew, S.P. Gromow, L.S. Klimenko, *Tetrahedron*, 2021, **93**, 132312.
- [3] D. Esteban, F. AVECILLA, C. Platas-Iglesias, J. Mahía, A. de Blas, T. Rodríguez-Blas, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 4337.
- [4] G.I. Mohammed, A.L. Saber, H.A. El-Ghamry, J.T. Althakafy, H. Alessa, *Arab. J. of Chem.*, 2021, **14**, 103210.
- [5] G.Li, D.M.P. De Oliveira, M.J. Walker, *Journal of Inorg. Biochem.*, 2022, **227**, 111661.
- [6] Z.J. Sandler, M.R. Firpo, O.S. Omoba, M.N. Vu, V.D. Menachery, B.C. Mounce, *Antimicrob. Agents Chemother.*, 2020, **64**.
- [7] Y.N. Antonenko, T.I. Rokitskaya, A. Huczyński, *Biochim. Biophys. Acta BBA - Biomembr.*, 2015, **1848**, 995.
- [8] A. Huczyński, *Bioorganic & Medicinal Chem. Let.*, 2012, **22**, 7002.
- [9] S.B. Hladky, D.A. Haydon, *Biochim. Biophys. Acta BBA - Biomembr.*, 1972, **274**, 294.
- [10] L.M. Petersen, E. Beitz, *Cells*, 2020, **9**, 2335.

- [11] V. Kaushik, J.S. Yakisich, A. Kumar, N. Azad, A.K.V. Iyer, *Cancers*, 2018, **10**, 360.
- [12] T. Dudev, D. Cheshmedzhieva, P. Dorkov, I. Pantcheva, *Molecules*, 2022, **27**, 532.
- [13] J.M.C. Costa, P.M.S. Rodrigues, *Portugal. Electricchim. Acta.*, 2005, **22**, 289.
- [14] T. Ossowski, J. Kira, D. Rogowska, H. Warmke, J. Młodzianowski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, **5**, 689.
- [15] A. Wcisło, I. Dąbkowska, J. Czupryniak, T. Ossowski, D. Zarzeczkańska, *J. Mol. Liq.*, 2019, **279**, 154.
- [16] S. Ramotowska, D. Zarzeczkańska, I. Dąbkowska, A. Wcisło, P. Niedziałkowski, E. Czaczyk, B. Grobelna, T. Ossowski, *Spectrochim Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2019, **222**, 117226.
- [17] P. Niedziałkowski, E. Czaczyk, J. Jarosz, A. Wcisło, W. Białobrzeska, J. Wietrzyk, T. Ossowski, *J. Mol. Struct.*, 2019, **1175**, 488.
- [18] A. Wcisło, A. Cirocka, D. Zarzeczkańska, P. Niedziałkowski, S. Nakonieczna, T. Ossowski, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2015, **137**, 979.
- [19] S. Ramotowska, I. Dąbkowska, D. Zarzeczkańska, *Dyes Pigments.*, 2022, **197**, 109891.
- [20] D. Zarzeczkańska, P. Niedziałkowski, A. Wcisło, L. Chomicz, J. Rak, T. Ossowski, *Struct. Chem.*, 2014, **25**, 625.
- [21] A. Wcisło, P. Niedziałkowski, E. Wnuk, D. Zarzeczkańska, T. Ossowski, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2013, **108**, 82.
- [22] D. Jacquemin, J. Preat, V. Wathelet, J.-M. André, E.A. Perpète, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **405**, 429.
- [23] P. Kar, M. Suresh, D.K. Kumar, D.A. Jose, B. Ganguly, A. Das, *Polyhedron*, 2007, **26**, 1317.
- [24] J. Huskens, D.A. Torres, Z. Kovacs, J.P. André, C.F.G.C. Geraldes, A.D. Sherry, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 1495.
- [25] E. Szilágyi, É. Tóth, Z. Kovács, J. Platzek, B. Radüchel, E. Brücher, *Inorganica Chim. Acta.*, 2000, **298**, 226.
- [26] S. Rondinini, P. Longhi, P.R. Mussini, T. Mussini, *Pure & Appl. Chem.*, 1987, **59**, 1693.
- [27] G. Baddeley, E. Wrench, R. Williamson, *J. Chem. Soc.*, 1953, **431**, 2110.
- [28] A.N. Diaz, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 1990, **53**, 141.
- [29] I. Kaljurand, A. Kütt, L. Sooväli, T. Rodima, V. Mäemets, I. Leito, I.A. Koppel, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 1019.
- [30] D. Zarzeczkańska, S. Ramotowska, A. Wcisło, I. Dąbkowska, P. Niedziałkowski, T. Ossowski, *Dyes Pigments*, 2016, **130**, 273.

Praca wpłynęła do Redakcji 15 maja 2022 r.