

Исследование фотокаталитических свойств аморфных и графитных углеродных точек на основе лимонной кислоты

© И.В. Маргарян¹, А.М. Митрошин^{1,2}, Н.Б. Викторов³, А.Ю. Дубовик¹, С.А. Курносенко⁴,
О.И. Силуков⁴, Е.В. Кунделев^{1,*}

¹Международный научно-образовательный центр Физики наноструктур, Университет ИТМО,
Санкт-Петербург, Россия

²Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: kundelev.evg@gmail.com

Поступила в редакцию 24.04.2024 г.

В окончательной редакции 24.04.2024 г.

Принята к публикации 27.04.2024 г.

Простота синтеза углеродных точек с необходимыми энергетическими и оптическими свойствами обуславливает интерес к их использованию в качестве фотопоглотителей в фотокаталитических системах генерации водорода. Для эффективного использования углеродных точек с заданными характеристиками критически важным является их надлежащая очистка от низкомолекулярных продуктов реакции, которые могут существенно изменять конечные свойства углеродных точек. В работе получены аморфные и графитные углеродные точки из лимонной кислоты и проведена процедура их очистки. Выполнены структурная, оптическая и фотокаталитическая характеристики как исходных, так и очищенных углеродных точек. Анализ полученных данных показал, что низкомолекулярные продукты реакции вносят значительный вклад в способность фотокаталитических систем генерировать водород. Применение надлежащей процедуры очистки УТ является необходимым для получения корректных результатов в рамках фотокаталитических экспериментов по генерации водорода.

Ключевые слова: фотокатализ, генерация водорода, углеродные точки, фотолюминесценция, кинетика затухания люминесценции, атомно-силовая микроскопия, инфракрасная спектроскопия поглощения.

DOI: 10.61011/OS.2024.05.58462.6387-24

Введение

Углеродные точки (УТ) представляют класс углеродных наноматериалов с внутренней структурой [1–5], которая включает в себя карбонизированное ядро и множества оптических центров молекулярного типа [4,6–11]. Такая структура УТ с множеством различных оптических центров обуславливает зависимость фотолюминесценции (ФЛ) от длины волны возбуждения. Наличие яркой, стабильной и перестраиваемой ФЛ УТ в широком диапазоне видимого спектра предопределяет их активное применение в сенсорике и оптоэлектронных устройствах [12–15]. Легкость синтеза УТ, способных поглощать солнечное излучение от ультрафиолетовой до инфракрасной области спектра, позволяет их использовать в качестве поглотителей в фотокаталитических системах [16,17]. На настоящий момент использование различных УТ в фотокаталитических системах генерации водорода осуществлялось преимущественно без надлежащей процедуры их очистки (диализа) от побочных низкомолекулярных продуктов синтеза [16,17]. Отсутствие процедуры диализа УТ может приводить к

некорректным результатам в рамках фотокаталитических экспериментов по генерации водорода.

В настоящей работе были получены, а также исследованы структурные и оптические свойства аморфных и графитных УТ на основе лимонной кислоты при различных температурах синтеза. Применение атомно-силовой спектроскопии, ИК спектроскопии поглощения, UV-VIS поглощения и люминесцентной спектроскопии позволило установить и исследовать структурные и оптические свойства аморфных и графитных УТ до и после процедуры диализа. Применение полученных УТ в качестве светопоглотителей совместно с молекулярным катализатором типа Дюбуа $[\text{Ni}(\text{P}_2\text{N}_2)_2]^{2+}$, содержащим внешнюю координационную сферу с фосфоновыми группами, позволило установить влияние низкомолекулярной органики, формирующейся как побочный продукт в процессе синтеза УТ, на способности составной фотокаталитической системы генерировать водород. Анализ полученных данных показал, что применение надлежащей процедуры очистки УТ является необходимым для получения корректных результатов в рамках фотокаталитических экспериментов по генерации водорода.

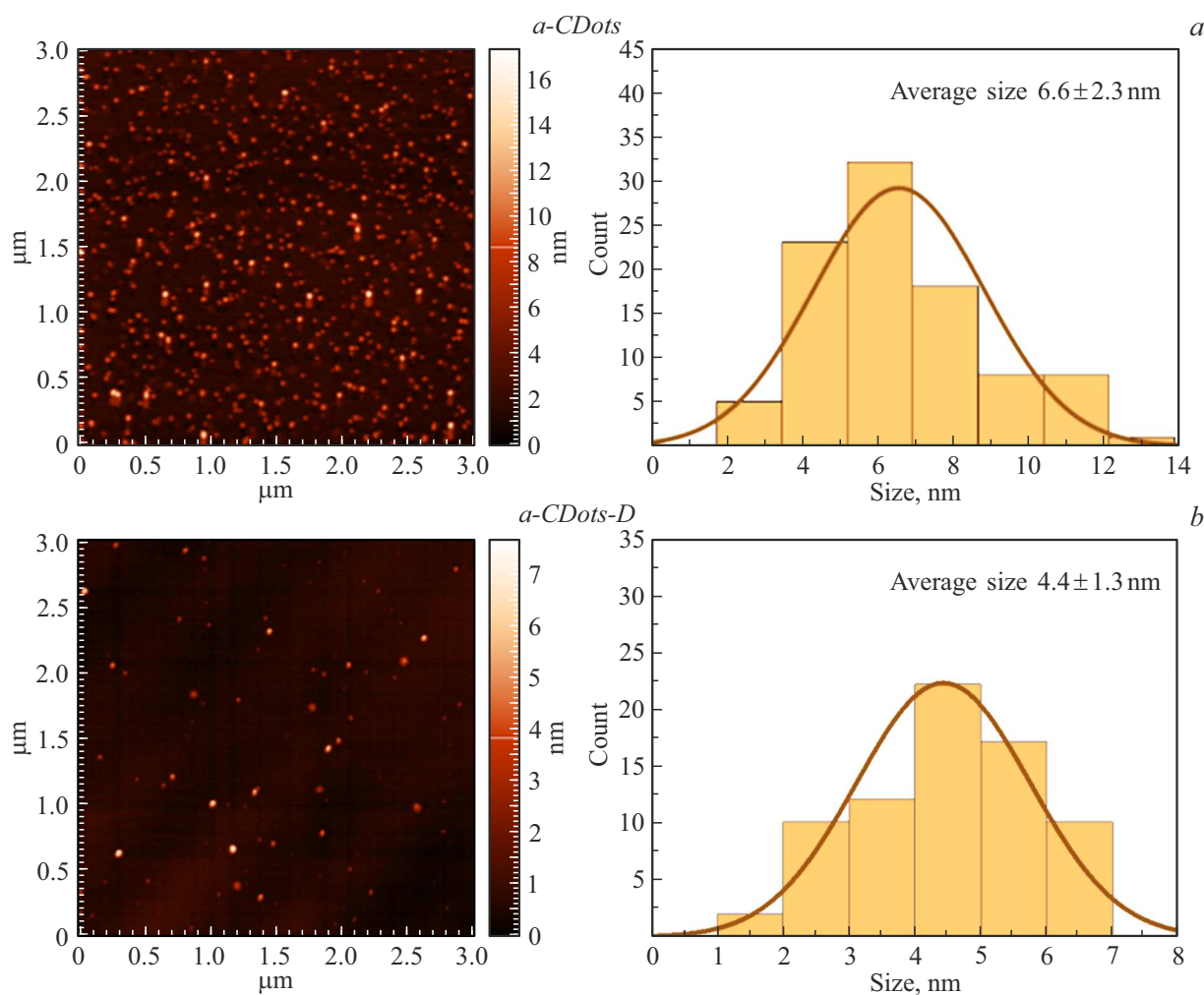


Рис. 1. Изображения с АСМ для УТ *a-CDots* и *b-CDots-D* и соответствующие гистограммы распределения их размеров.

Материалы и методы исследования

Синтез аморфных УТ (*a-CDots*) проводился согласно методике, приведенной в работе [16]. Для этого 2 г лимонной кислоты (*citric acid*, *CA*) были подвергнуты термическому воздействию в открытом тигле в муфельной печи при 180°C в течение 40 h с образованием вязкой темно-коричневой жидкости. В полученный раствор добавлялось 2.3 mL воды, а также водного раствора NaOH (5 М, 1.35 mL) для его нейтрализации до pH 7. Далее применение метода сублимационной сушки позволило выделить 0.9 г желто-оранжевого порошка УТ *CDots*, покрытых карбоксилатами натрия. Синтез данных УТ проводился без последующей процедуры диализа. Для получения очищенных от низкомолекулярных продуктов реакции аморфных УТ (*a-CDots-D*) применялась процедура диализа для УТ *a-CDots* с использованием мембраны на 3.5 kDa в течение 7 дней.

Синтез графитных УТ (*g-CDots*) проводился аналогично синтезу аморфных УТ (*a-CDots*) с помощью дополнительной высокотемпературной обработки [17]. Для этого

на первом этапе 2 г лимонной кислоты были подвергнуты пиролизу в открытом тигле в муфельной печи при 180°C в течение 40 h. Далее следовало дополнительное нагревание при 320°C в течение 100 h. Полученный продукт растворялся в 3 mL воды и нейтрализовывался до pH 7 добавлением водного раствора NaOH (5 М, 0.45 mL) для получения УТ, покрытых карбоксилатами натрия. Последующее применение метода сублимационной сушки позволило выделить УТ *g-CDots* в виде темно-коричневого порошка. Очищенные от низкомолекулярных продуктов реакции *g-CDots-D* были получены аналогично процедуре для аморфных УТ.

Синтез водорастворимого катализатора типа Дюбуа (NiP), содержащего электро-активное ядро $[\text{Ni}(\text{P}_2\text{N}_2)_2]^{2+}$ с внешней координационной сферой в виде четырех фрагментов фосфоновой кислоты, был проведен по методике, представленной в работе [18].

Спектры поглощения УТ были зарегистрированы на спектрофотометре UV-3600 (Shimadzu, Япония). Измерение спектров люминесценции и возбуждения люминесценции УТ осуществлялось с использованием спек-

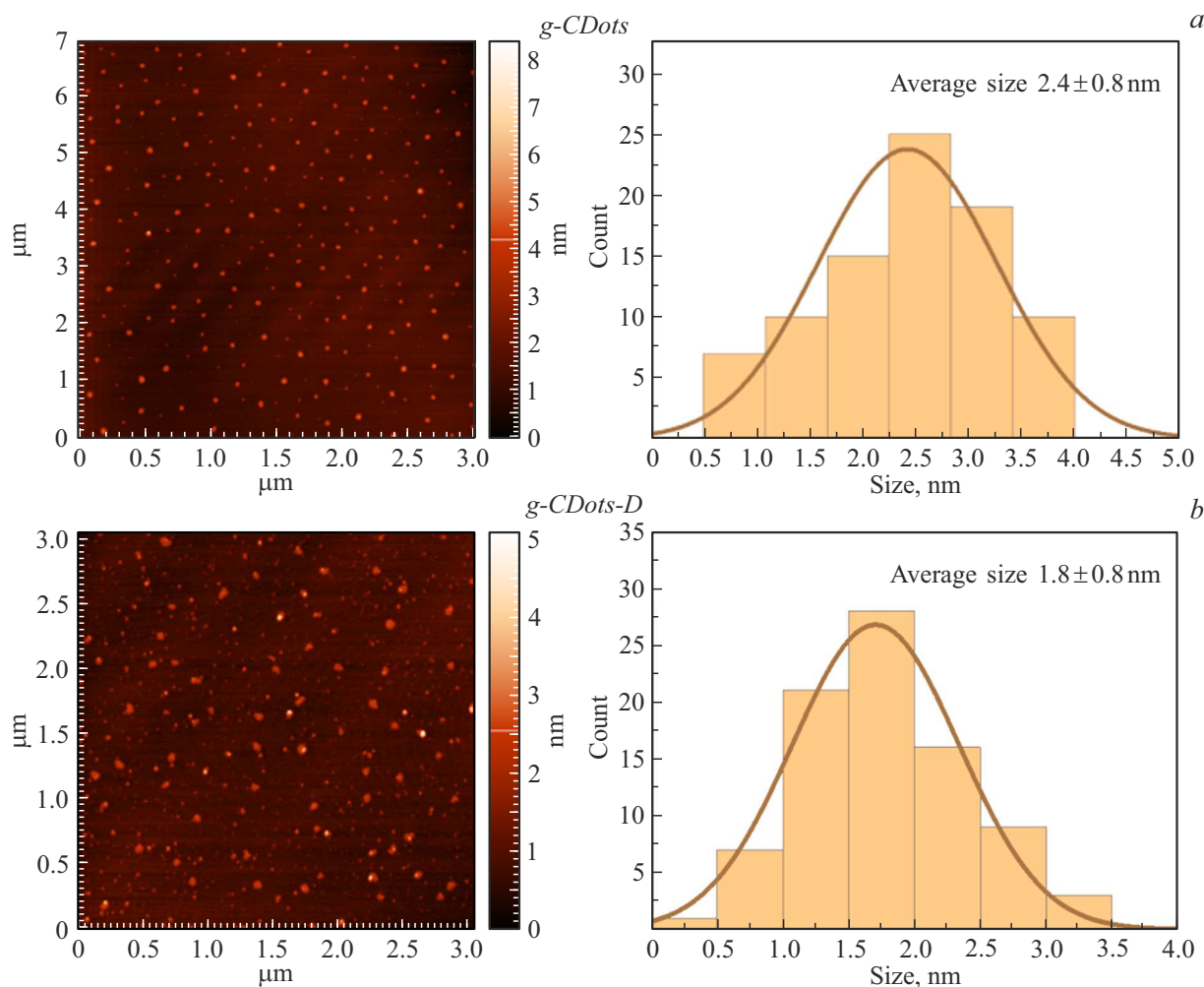


Рис. 2. Изображения с АСМ для УТ *g-CDots* и *g-CDots-D* и соответствующие гистограммы распределения их размеров.

трофлуориметра Cary Eclipse (Varian, Австралия). ИК фурье-спектры поглощения УТ были зарегистрированы с помощью ИК спектрофотометра Tensor II (Bruker, США) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения.

Размер УТ был получен с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver Pro-M (NT-MDT, Россия). Для этого $70 \mu\text{L}$ раствора УТ наносилось на поверхность слюды методом центрифугирования со следующими параметрами: 5 s при 500 r/min и 25 s при 2000 r/min. После последующего отжига УТ в течение 15 min при 130°C проводилось измерение их размеров.

Применение сканирующего лазерного микроскопа MicroTime 100 (PicoQuant, Германия) позволило получить кривые затухания ФЛ УТ, которые были аппроксимированы биэкспоненциальной функцией

$$I = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}. \quad (1)$$

Среднее время затухания ФЛ УТ рассчитывалось по формуле

$$\tau_{av} = \frac{\sum_i A_i \tau_i^2}{\sum_i A_i \tau_i}, \quad (2)$$

где A_i и τ_i — амплитуда и время затухания i -й компоненты соответственно.

Для проведения фотокаталитических экспериментов производилось смешивание 167 mg (10 nmol) УТ и 0.27 mg (10 nmol) катализатора NiP в 50 mL 0.1 M водного раствора этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, донор электронов) с pH 6 и взбалтывание на вортексе в течение 1 min. Далее смесь загружалась в реакционную ячейку и включалось термостатирование (20°C). Для фотовозбуждения фотокаталитической системы использовалась лампа Osram XBO-150 и светофильтрующий раствор смеси NaBr и KCl для получения возбуждающего света от 220 nm. Далее система продувалась аргоном в течение 30 min, запускался хроматографический анализ газовой фазы общей длительностью 4 h с отбором пробы каждые 15 min.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены изображения с АСМ для аморфных УТ *a-CDots* (a) и *a-CDots-D* (b) с соответ-

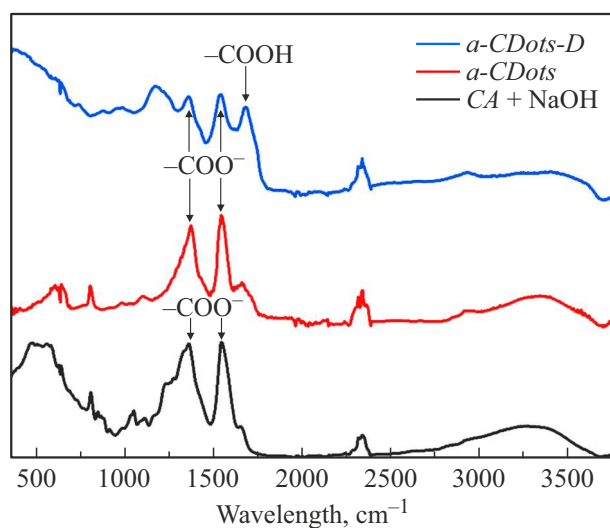


Рис. 3. ИК фурье-спектры поглощения УТ *a-CDots*, *a-CDots-D* и молекул СА, нейтрализованных с помощью NaOH. Характеристические частоты отмечены стрелками.

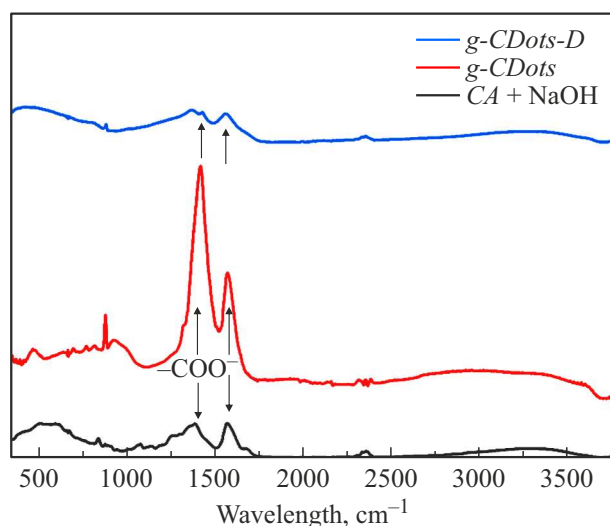


Рис. 4. ИК фурье-спектры поглощения УТ *g-CDots*, *g-CDots-D* и молекул СА, нейтрализованных с помощью NaOH. Характеристические частоты отмечены стрелками.

стующими гистограммами распределения их размеров. Для УТ *a-CDots*, полученных без процедуры диализной очистки, характерен средний размер 6.6 ± 2.3 nm, что согласуется с ранее установленными размерами для аналогично полученных аморфных УТ методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ) [16]. Гистограмма распределения размеров диализированных УТ *a-CDots-D* на рис. 2, *b* свидетельствует об уменьшении их среднего размера до 4.4 ± 1.3 nm. Уменьшение средних размеров УТ после процедуры очистки от низкомолекулярных продуктов синтеза может свидетельствовать о слабом связывании составных частей или центров УТ. Согласно изображе-

ниям с АСМ и соответствующим гистограммам распределения их размеров, представленным на рис. 2 для обычных графитных УТ *g-CDots* и диализированных УТ *g-CDots-D*, характерен средний размер 2.4 ± 0.8 nm и 1.8 ± 0.8 nm. Следует отметить, что процесс диализа графитных, также как и аморфных УТ, приводит к уменьшению их среднего размера.

Поверхностная структура исходных аморфных и графитных УТ *a-CDots* и *g-CDots*, а также их очищенных аналогов *a-CDots-D* и *g-CDots-D* идентифицировалась с помощью ИК спектроскопии поглощения. На рис. 3 представлены ИК спектры поглощения УТ *a-CDots*, *a-CDots-D* и прекурсора лимонной кислоты (citric acid, СА), нейтрализованной с помощью NaOH для сопоставления. Для ИК фурье-спектров поглощения аморфных УТ *a-CDots* и *a-CDots-D* характерно наличие двух характеристических полос на 1396 и 1566 cm^{-1} , соответствующих симметричному и асимметричному валентным колебаниям карбоксилатов натрия на поверхности УТ. Аналогичные полосы валентных колебаний карбоксилатов натрия молекулярного прекурсора СА расположены на 1385 и 1566 cm^{-1} . Для ИК спектра поглощения аморфных диализированных УТ *a-CDots-D* также характерно наличие полосы валентных колебаний карбоксильной группы (-COOH) на 1703 cm^{-1} . Графитные УТ имеют характеристические полосы в ИК спектрах поглощения (рис. 4) на 1417 и 1570 cm^{-1} (*g-CDots*) и 1427 и 1564 cm^{-1} (*g-CDots-D*), также относящиеся к валентным колебаниям карбоксилатов натрия на поверхности УТ.

На рис. 5 и 6 представлены спектры поглощения и люминесценции аморфных и графитных УТ. Для спектров поглощения аморфных УТ *a-CDots* и *a-CDots-D* характерно поглощение вплоть до 500 и 600 nm с характерным плечом в области 250 nm. Графитные УТ *g-CDots* и *g-CDots-D* обладают поглощением вплоть до ближней ИК области спектра (700 nm) с еще более выраженным плечом на 250 – 300 nm. Структура спектров поглощения как аморфных, так и графитных УТ полностью согласуется с таковыми для ранее полученных аналогичных УТ [16,17,19]. Спектры возбуждения люминесценции аморфных и графитных УТ при регистрации на 460 и 450 nm имеют структуру с двумя пиками, расположенными в области 250 – 350 nm. Для аморфных УТ наблюдается более высокая интенсивность длинноволнового пика, тогда как для графитных УТ коротковолновый пик обладает большей интенсивностью. Следует отметить, несоответствие вида спектров поглощения, соответствующим спектрам возбуждения люминесценции как аморфных, так и графитных УТ, свидетельствует о вкладе значительного числа поглощательных центров УТ в наблюдаемый спектр поглощения УТ. Из рис. 5, *a, b* видно, что положение пика ФЛ и его интенсивность для аморфных УТ *a-CDots* и *a-CDots-D* зависит от длины волны возбуждения: при смещении длины волны возбуждения от $\lambda = 360$ до 460 nm максимум эмиссии смещается от $\lambda = 459$ до 534 nm для *a-CDots* и от

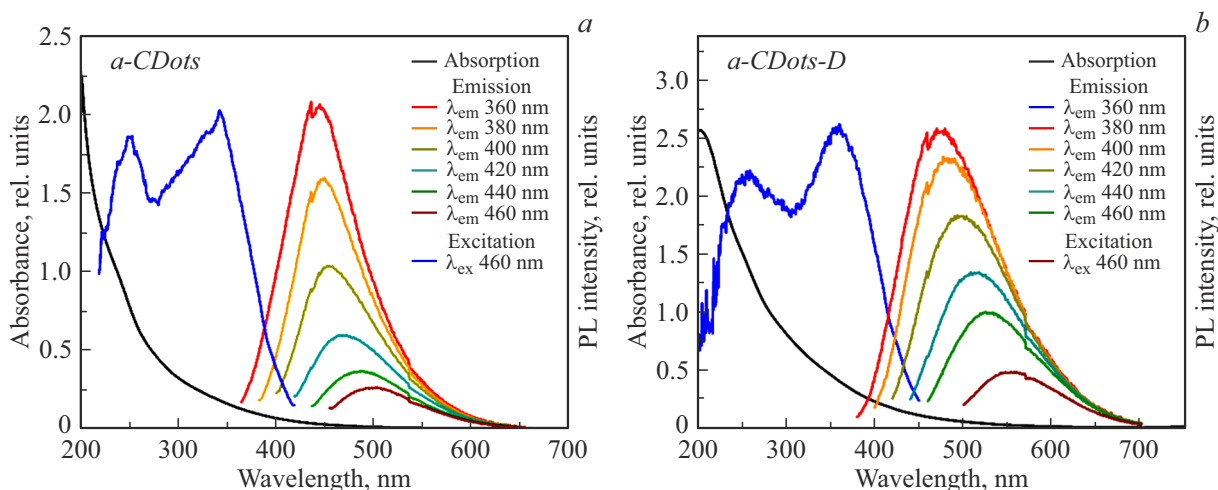


Рис. 5. Спектры поглощения, ФЛ и возбуждения ФЛ УТ *a-CDots* (a) и *CDots-D* (b) при различных длинах волн возбуждения и регистрации, как показано на легенде рисунка.

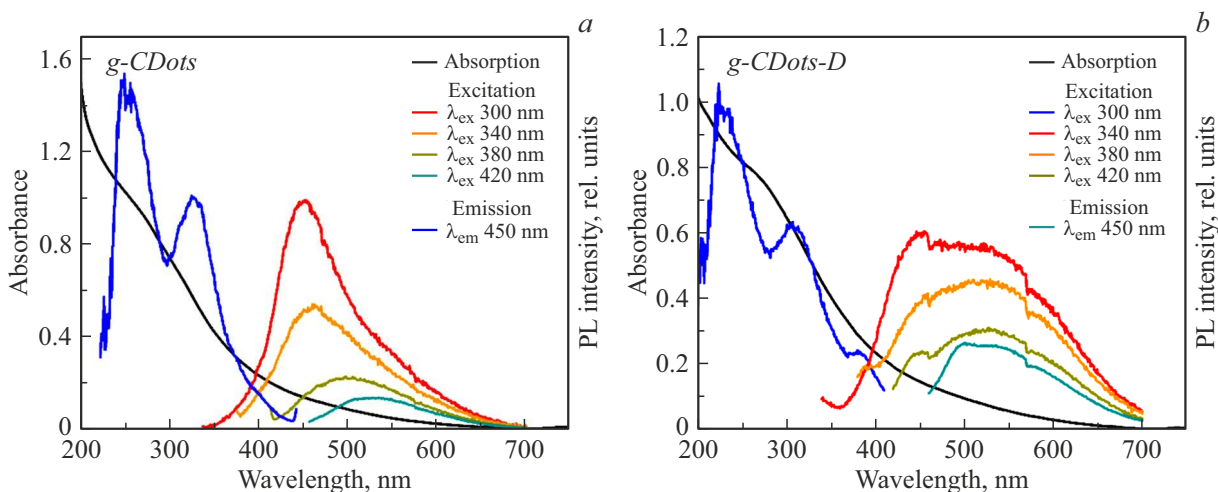


Рис. 6. Спектры поглощения, ФЛ и возбуждения ФЛ УТ *g-CDots* (a) и *g-CDots-D* (b) при различных длинах волн возбуждения и регистрации, как показано на легенде рисунка.

$\lambda = 470$ до 554 nm для *a-CDots-D* и происходит значительное падение интенсивности ФЛ [3]. Аналогичная зависимость положения пика ФЛ наблюдается для графитных УТ *g-CDots* и *g-CDots-D* (рис. 6, a, b). Смещение длины волны возбуждения для графитных УТ *g-CDots* от $\lambda = 300$ до 420 nm приводит к сдвигу их максимума ФЛ от $\lambda = 440$ до 524 nm. Для диализированных аморфных и графитных УТ также характерны более широкие полосы люминесценции. Наиболее интенсивная полоса ФЛ аморфных диализированных УТ *a-CDots-D* с возбуждением на 360 nm имеет ширину на полувысоте на 27 nm больше, чем аналогичная полоса ФЛ исходных УТ *a-CDots* (102 nm). Для графитных УТ разница в ширине наиболее интенсивных пиков люминесценции между диализированными *g-CDots-D* и исходными *g-CDots* достигает 103 nm. Наблюдаемые особенности в спектрах ФЛ диализированных УТ *a-CDots-D* и *g-CDots-*

D в виде более широких пиков ФЛ, а также более интенсивной длинноволновой ФЛ может свидетельствовать о том, что процесс диализа УТ приводит к некоторому изменению структуры части оптических центров на поверхности УТ, что также подтверждается изменением вида спектров возбуждения люминесценции исходных и диализированных УТ.

На рис. 7, 8 представлена кинетика затухания ФЛ аморфных и графитных УТ при возбуждении на 410 nm. При аппроксимации биэкспоненциальной функцией (1) кривых затухания ФЛ были получены средние значения времен затухания 4.0 и 3.3 ns для исходных и диализированных аморфных УТ (*a-CDots* и *a-CDots-D*), а также 2.6 и 4.2 ns для исходных и диализированных графитных УТ (*g-CDots* и *g-CDots-D*), рассчитанные согласно выражению (2). Полученные данные согласуются с типичными временами затухания ФЛ УТ [16,17,19].

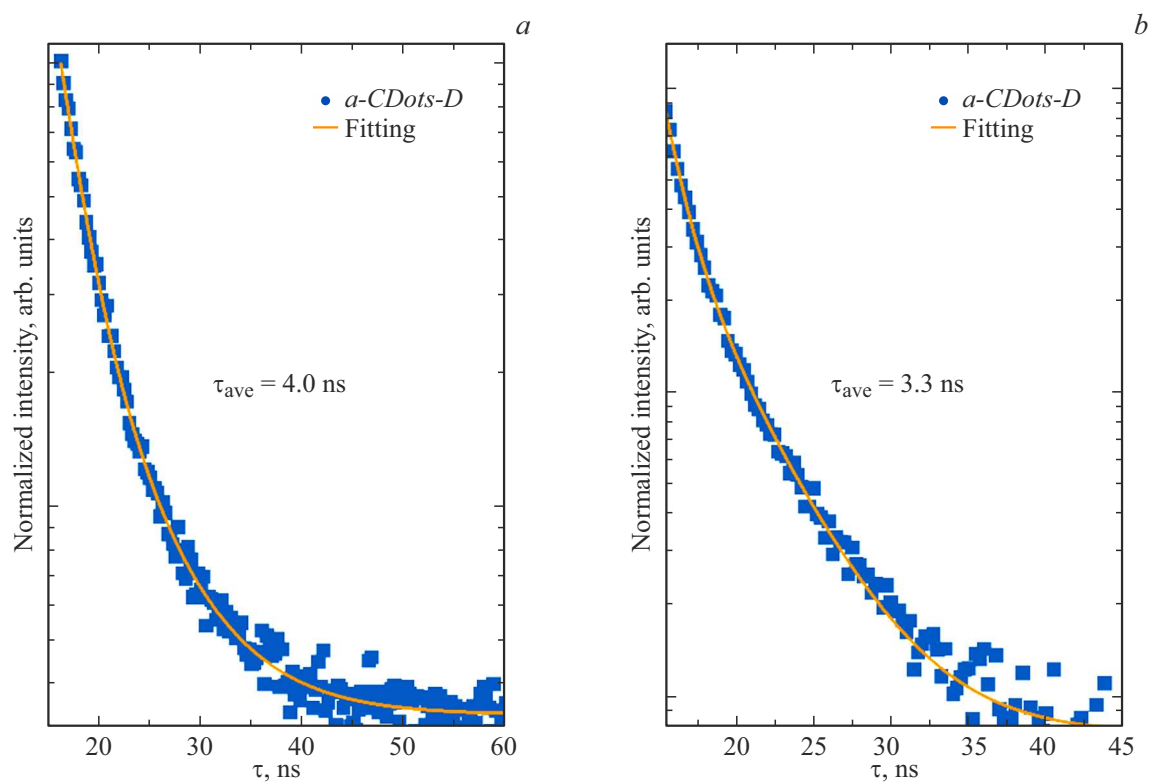


Рис. 7. Кривые затухания ФЛ УТ *a*-CDots (a) и *a*-CDots-D (b) при возбуждении на 410 nm.

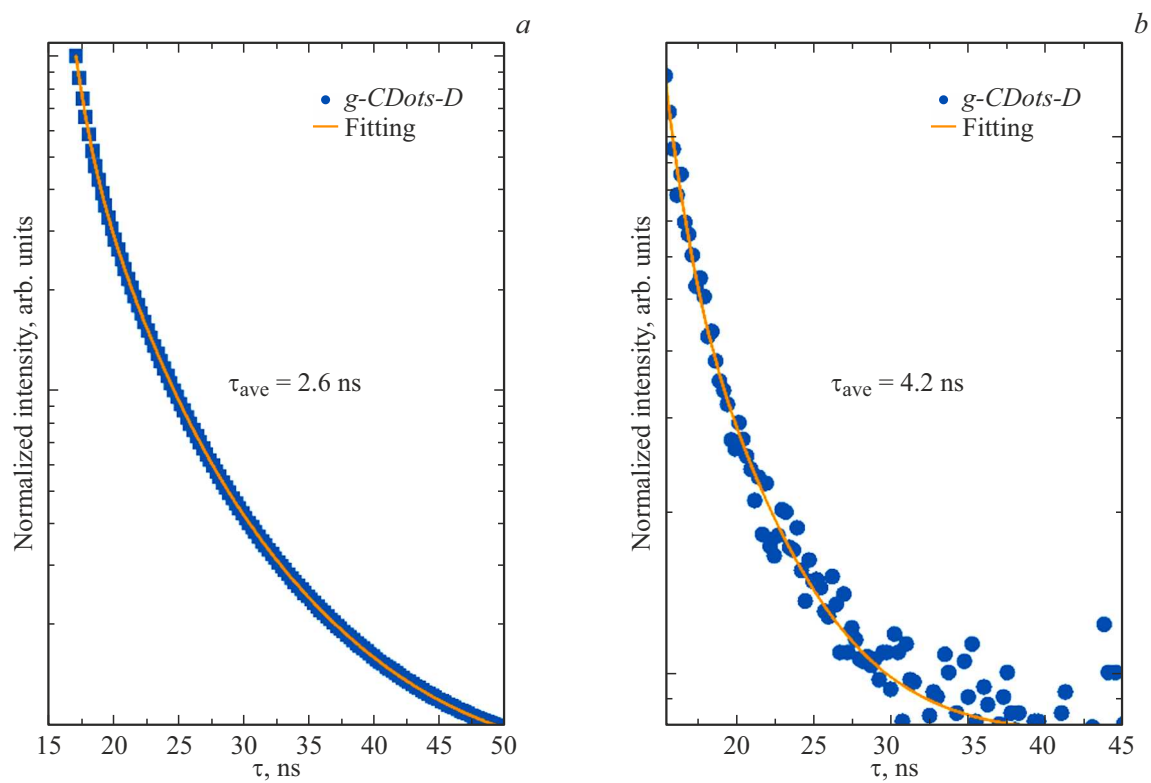


Рис. 8. Кривые затухания ФЛ УТ *g*-CDots (a) и *g*-CDots-D (b) при возбуждении на 410 nm.

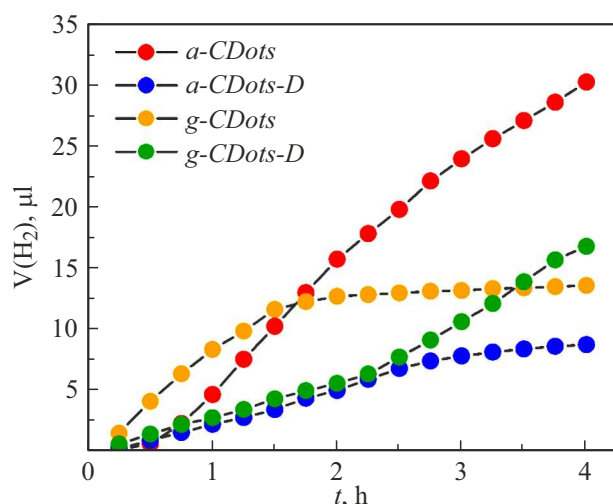


Рис. 9. Контуры генерации водорода фотокаталитических систем УТ/NiP (УТ: *a-CDots*, *a-CDots-D*, *g-CDots*, *g-CDots-D*) в воде при pH 6 с использованием ЭДТА в качестве донора электронов.

Изменение значений времен затухания для исходных и диализованных аморфных и графитных УТ может свидетельствовать о том, что процесс диализа УТ приводит не только к некоторому изменению структуры части оптических центров на поверхности, но и влияет на соотношение скоростей излучательной и безызлучательной релаксации фотовозбуждений в УТ.

Фотокаталитические эксперименты генерации водорода системой УТ/NiP (в молярном соотношении 1:1) были выполнены в водной среде при pH 6 с добавлением донора электронов в виде ЭДТА. На рис. 9 представлены контуры генерации водорода для различных фотопоглотителей в виде УТ: исходные аморфные (*a-CDots*) и диализованные (*a-CDots-D*) УТ, а также исходные графитные (*g-CDots*) и диализованные УТ (*g-CDots-D*). При использовании в фотокатализе аморфных УТ *a-CDots* происходит генерация 30.3 μL водорода в течение 4 h, тогда как в случае аналогичных диализованных УТ (*a-CDots-D*) генерируется только 8.8 μL водорода за то же время. Более чем трехкратное падение генерации водорода для диализованных УТ по сравнению с их исходным аналогом свидетельствует о значительном вкладе низкомолекулярной органики в генерацию водорода. Для графитных УТ наблюдается генерация 13.6 и 16.8 μL для исходных *g-CDots* и диализованных *g-CDots-D*. Несмотря на то, что низкомолекулярная органика не вносит значительный вклад в общий объем генерации водорода, ее наличие существенно влияет на скорость (TOF) генерации водорода в процессе эксперимента. Так, для исходных графитных УТ (*g-CDots*) TOF (1 h) за первый час составляет 37, тогда как для диализованных УТ (*g-CDots-D*) только 12. При этом через 2 h фотокаталитического эксперимента генерация водорода при использовании УТ *g-CDots*

практически прекращается, тогда как для диализованных УТ *g-CDots-D* скорость генерации водорода даже увеличивается со временем. Наблюдаемые различные особенности при использовании в фотокатализе УТ до и после диализа указывают на значительный вклад низкомолекулярной органики в результирующие показатели генерации водорода. Таким образом, для проведения фотокаталитических экспериментов по генерации водорода является принципиально важным проведение их надлежащей очистки от низкомолекулярной органики, а также унификации данного процесса для получения результатов, относящихся к УТ и возможности их корректного сравнения с другими фотопоглотителями в фотокаталитических системах генерации водорода.

Заключение

В настоящей работе были получены, а также исследованы структурные и оптические свойства аморфных и графитных УТ на основе лимонной кислоты при температурах синтеза от 180 до 320°C. Применение атомно-силовой спектроскопии позволило получить размеры аморфных и графитных УТ до и после процесса диализа (6.6 ± 2.3 , 4.4 ± 1.3 , 2.4 ± 0.8 и 1.8 ± 0.8 nm для *a-CDots*, *a-CDots-D*, *g-CDots*, *g-CDots-D*). Анализ ИК спектров поглощения показал, что поверхность как аморфных, так и графитных УТ характеризуется наличием карбоксильных групп. Оптические свойства УТ были исследованы с помощью спектроскопии UV-VIS поглощения и люминесцентной спектроскопии. Установлено, что аморфные и графитные УТ обладают молекулярными оптическими центрами, которые и определяют их основные фотофизические свойства в видимой области спектра. Применение полученных УТ в качестве фотопоглотителей в составной водной фотокаталитической системе совместно с молекулярным катализатором типа Дюбуа $[\text{Ni}(\text{P}_2\text{N}_2)_2]^{2+}$, содержащим внешнюю координационную сферу с фосфоновыми группами, позволило установить влияние типа УТ, а также процедуры их диализа на генерацию водорода. Впервые показано, что низкомолекулярная органика, формирующаяся как побочный продукт в процессе синтеза УТ, оказывает существенное влияние на способности составной фотокаталитической системы генерировать водород. Таким образом, применение надлежащей процедуры очистки УТ является необходимым для получения корректных результатов в рамках фотокаталитических экспериментов по генерации водорода.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 22-73-00141.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H. J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker, W. A. Scrivens. *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (40), 12736–12737 (2004). DOI: 10.1021/ja040082h
- [2] S.N. Baker, G.A. Baker. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **49** (38), 6726–6744 (2010). DOI: 10.1002/anie.200906623
- [3] L. Xiao, H. Sun. *Nanoscale Horiz.*, **3** (6), 565–597 (2018). DOI: 10.1039/c8nh00106e
- [4] S. Zhu, Q. Meng, L. Wang, J. Zhang, Y. Song, H. Jin, K. Zhang, H. Sun, H. Wang, B. Yang. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **52** (14), 3953–3957 (2013). DOI: 10.1002/anie.201300519
- [5] F. Yuan, Z. Wang, X. Li, Y. Li, Z. Tan, L. Fan, S. Yang. *Adv. Mater.*, **29** (3), 1604436 (2017). DOI: 10.1002/adma.201604436
- [6] N.V. Tepliakov, E.V. Kundelev, P.D. Khavlyuk, Y. Xiong, M.Y. Leonov, W. Zhu, A.V. Baranov, A.V. Fedorov, A.L. Rogach, I.D. Rukhlenko. *ACS Nano*, **13** (9), 10737–10744 (2019). DOI: 10.1021/acsnano.9b05444
- [7] Y.F. Kang, Y.H. Li, Y.W. Fang, Y. Xu, X.M. Wei, X.B. Yin. *Sci. Rep.*, **5**, 11835 (2015). DOI: 10.1038/srep11835
- [8] E.A. Stepanidenko, I.A. Arefina, P.D. Khavlyuk, A. Dubavik, K.V. Bogdanov, D.P. Bondarenko, S.A. Cherevko, E.V. Kundelev, A.V. Fedorov, A.V. Baranov, V.G. Maslov, E.V. Ushakova, A.L. Rogach. *Nanoscale*, **12** (2), 602–609 (2020). DOI: 10.1039/c9nr08663c
- [9] E.V. Kundelev, N.V. Tepliakov, M.Y. Leonov, V.G. Maslov, A.V. Baranov, A.V. Fedorov, I.D. Rukhlenko, A.L. Rogach. *J. Phys. Chem. Lett.*, **11** (19), 8121–8127 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.0c02373
- [10] E.V. Kundelev, N.V. Tepliakov, M.Y. Leonov, V.G. Maslov, A.V. Baranov, A.V. Fedorov, I.D. Rukhlenko, A.L. Rogach. *J. Phys. Chem. Lett.*, **10** (17), 5111–5116 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.9b01724
- [11] E.V. Kundelev, E.D. Strievich, N.V. Tepliakov, A.D. Murkina, A.Y. Dubavik, E.V. Ushakova, A.V. Baranov, A.V. Fedorov, I.D. Rukhlenko, A.L. Rogach. *J. Phys. Chem. C*, **126** (42), 18170–18176 (2022). DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c05926
- [12] X. Shan, L. Chai, J. Ma, Z. Qian, J. Chen, H. Feng. *Analyst*, **139** (10), 2322–2325 (2014). DOI: 10.1039/c3an02222f
- [13] A.H. Loo, Z. Sofer, D. Bouša, P. Ulbrich, A. Bonanni, M. Pumera. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8** (3), 1951–1957 (2016). DOI: 10.1021/acsami.5b10160
- [14] H. Yu, Y. Zhao, C. Zhou, L. Shang, Y. Peng, Y. Cao, L.Z. Wu, C.H. Tung, T. Zhang. *J. Mater. Chem. A*, **2**, 3344–3351 (2014). DOI: 10.1002/cssc.201700943
- [15] X. Zhang, Y. Zhang, Y. Wang, S. Kalytchuk, S.V. Kershaw, Y. Wang, P. Wang, T. Zhang, Y. Zhao, H. Zhang. *ACS Nano*, **7** (12), 11234–11241 (2013). DOI: 10.1021/nn405017q
- [16] B.C.M. Martindale, G.A.M. Hutton, C.A. Caputo, E. Reisner. *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (18), 6018–6025 (2015). DOI: 10.1021/jacs.5b01650
- [17] B.C.M. Martindale, G.A.M. Hutton, C.A. Caputo, S. Prantl, R. Godin, J.R. Durrant, E. Reisner. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **129** (23), 6559–6463 (2017). DOI: 10.1002/anie.201700949
- [18] M.A. Gross, A. Reynal, J.R. Durrant, E. Reisner. *J. Am. Chem. Soc.*, **136** (1), 356–366 (2014). DOI: 10.1021/ja410592d
- [19] И.В. Маргарян, А.М. Митрошин, А.Ю. Дубовик, Е.В. Кунделев. *Опт. и спектр.*, **131** (7), 985 (2023). DOI: 10.61011/OS.2024.05.58462.6387-24