

УДК 546.719:54-386

М.І. Харлова^а, *Д.М. Хоменко*^б, *Р.О. Дорошук*^б, *Р.Д. Лампека*^б, *С.С. Смола*^а,
Н.В. Русакова^в, *О.В. Штеменко*^а

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ БРОМОТРИКАРБОНІЛ-ЕТИЛ 3-(2-ПРИДИН-2-ІЛ)-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛ-5-КАРБОКСИЛАТ РЕНІЮ(I)

^а ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна

^б Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна

^в Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, м. Одеса, Україна

У роботі описано синтез нового комплексу $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{HL})\text{Br}$, де HL – етил 3-(2-піридин-2-іл)-1Н-1,2,4-триазол-5-карбоксилат. Його склад і будову було запропоновано на основі даних ^1H та ^{13}C ЯМР, ІЧ, УФ-спектроскопії, мас-спектрометрії та елементного аналізу. Дослідження фотофізичних властивостей показало, що синтезований комплекс ренію(I) люмінесцює у зеленій ділянці спектра та характеризується великим зсувом Стокса. Спектр збудження люмінесценції має близьке сходження зі спектрами поглинання. Це свідчить про те, що енергетичні стани, у які переходить молекула при поглинанні світла, еквівалентні збудженим станам, з яких молекула повертається до основного стану при фотолюмінесценції. Час життя люмінесценції становить 42,8 нс (298 К) і 11,9 мкс (77 К). Отримані значення свідчать про те, що емісія є фосфоресценцією. Фосфоресценція $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{HL})\text{Br}$ обумовлена переходом з перенесенням заряду метал-ліганд ($^3\text{MLCT}$). Квантовий вихід фотолюмінесценції досить малий (0,0082) у порівнянні з квантовими виходами більш важких перехідних металів. Виходячи з отриманих результатів, подальші дослідження, спрямовані на синтез флуоресцентних сполук ренію(I) і їх застосування як візуалізуючих агентів, є досить перспективними.

Ключові слова: реній(I), трикарбонільні комплекси, похідні 1,2,4-триазолу, люмінесценція, фосфоресценція.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-127-6-247-254

Вступ

Комплексні сполуки перехідних металів, які проявляють біологічну активність і володіють фотофізичними та фотохімічними властивостями, набувають все більшого інтересу завдяки поєднанню двох аспектів – діагностичного та терапевтичного [1]. Як протипухлинні препарати та для візуалізації патологічних процесів перспективними є $\text{Re}(\text{I})$ *fac*-трикарбонільні комплекси з бідентатними дііміновими лігандами [2,3]. Люмінесценція таких комплексів має високу інтенсивність, значні зсув Стокса та час життя [4,5]. Крім того, комплекси ренію(I) завдяки високій кінетичній стабільності є нетоксичними для біологічних систем [6].

Додатковою перевагою карбонільних комплексів $\text{Re}(\text{I})$ у порівнянні з іншими маркерами

є наявність коливань CO-лігандів на ділянці 1800–2200 cm^{-1} [7], завдяки чому трикарбонільні комплекси $\text{Re}(\text{I})$ можливо використовувати не тільки в цілях візуалізації клітин, але й для відстеження розподілу фармпрепаратів у живому організмі.

Серед N-донорних лігандних систем похідні 1,2,4-триазолу з різними замісниками привертають увагу тому, що вони і у некоординованому стані проявляють різноманітну фармакологічну активність: протипухлинну [8], антибактеріальну [9] та противірусну [10]. Також 1,2,4-триазол і його похідні мають жорстку і планарну будову із значною делокалізацією подвійного зв'язку, що створює передумови для можливості їх використання як антени, підвищуючи цим люмінесценцію *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$.

Експериментальна частина**Матеріали**

Пентакарбонілреній(I) [11] та етил 3-(2-піридин-2-іл)-1H-1,2,4-триазол-5-карбоксилат [12] було отримано за раніше розробленими методиками. Реактиви, що використовувались, було придбано в Sigma Aldrich, розчинники були марки ЧДА і застосовувались без додаткового очищення.

Синтез $Re^I(CO)_3(HL)Br$

$Re(CO)_5Br$ (0,1 г, 0,246 ммоль) та HL (0,0537 г, 0,246 ммоль) кип'ятили в бензолі (30 мл) зі зворотнім холодильником в інертній атмосфері (Ar) 5 год. Біло-жовтий осад, що утворювався після охолодження розчину, відфільтровували та промивали гексаном. Вихід 0,1208 г, 86,33%.

1H ЯМР (400 МГц, d_6 -ДМСО): δ =9,02 (д, 1H); 8,40 (д, 1H); 8,31 (дд, 1H); 7,76 (дд, 1H); 4,5 (к, 2H); 1,4 (т, 3H). ^{13}C ЯМР: δ =197,43; 196,24; 189,78; 162,83; 155,89; 153,91; 148,82; 147,01; 141,15; 128,52; 123,52; 63,51; 14,38. ІЧ (KBr, cm^{-1}): 753; 798; 1066; 1223; 1318; 1488; 1740; 1890; 1926; 2026; 3037. Знайдено, для $Re(CO)_3(C_{10}H_{10}N_4O_2)Br$ (Mг=568,36), %: С 27,25; Н 1,78; N 9,84. Розраховано, %: С 27,47; Н 1,77; N 9,86. УФ: 210,74 (4,9); 266,63 (4,2); 327,83/(пл) (3,7).

Методики досліджень

Спектри ЯМР 1H та ^{13}C реєстрували на приладі Bruker Avance DRX 500. Для розрахунку хімічного зсуву в спектрах 1H та ^{13}C як вторинний еталон використовували залишкові сигнали протонів (δ =2,503 м.ч.) та карбону (δ =39,5 м.ч.) відповідно.

Хроматомас-спектрометричні дослідження проводились на приладі Agilent 1100 LC/MSD SL з використанням градієнтного елювання, рухлива фаза А – $H_2O+0,1\%$ HCOOH; Б – $CH_3CN+0,1\%$ HCOOH. Колонка Zorbax SB C-18, l=30 mm, d=4,6 mm, розмір частинок 1,8 мікрон, t=40°C. У якості кількісного детектора використовували діодну матрицю з довжиною хвилі 215 нм. Для ідентифікації піків використовували одно квадрупольний мас-спектрометр з хімічною іонізацією при атмосферному тиску (APCI). Елементний аналіз на С,Н,N проводили на Perkin-Elmer С,Н,N аналізаторі.

ІЧ-спектри в діапазоні 4000–400 cm^{-1} реєстрували на Фур'є-спектрометрі Spektrum BX Perkin Elmer із застосуванням стандартної методики пресування речовини з калій бромідом. Спектри поглинання реєстрували на спектрофотометрі ULABS 261 UV у метанолі. Спектри збудження і люмінесценції реєстрували на спектрофлуориметрі «Fluorolog FL 3-22»,

«HoribaJobinYvon» (Xe-лампа 450 W, детектор – R928P (Hamamatsu, Японія). Спектри збудження і люмінесценції були скориговані з урахуванням розподілу випромінювання ксенонової лампи і чутливості ФЕУ. Інтегральну інтенсивність люмінесценції вимірювали, виходячи з площі контуру смуги спектра. Відносні квантові виходи люмінесценції у досліджуваному комплексі розраховували за методикою [13]. У якості еталону використовували розчин хінін сульфату у 0,01 М H_2SO_4 , квантовий вихід люмінесценції якого дорівнює 0,55 [14]. Вимірювання кінетики затухання люмінесценції виконували методом час-скорельованого одиничного рахунку фотонів на спектрофлуориметрі FL-3-22 «HoribaJobinYvon». Як джерело збудження використовували діод виробництва «HoribaJobinYvon» з довжиною хвилі 330 нм. Отримані дані є середніми результатами трьох незалежних вимірювань і обробляли за допомогою пакета програм від виробника спектрофлуориметра.

Результати досліджень та їх обговорення

Синтез цільової координаційної сполуки $Re^I(CO)_3(HL)Br$ виконували, виходячи з $Re(CO)_5Br$ та етил 3-(2-піридин-2-іл)-1H-1,2,4-триазол-5-карбоксилату (HL) за стандартною методикою [4], кип'ятінням бензольного розчину вихідних речовин у атмосфері аргону (Схема). Даний підхід до синтезу координаційних сполук такого класу базується на властивості пентакарбонільних комплексів ренію(I) легко замішувати молекули CO в екваторіальних позиціях на хелатуючий ліганд. $Re^I(CO)_3(HL)Br$ є кристалічною речовиною біло-жовтого кольору, що добре розчинна у метанолі, малорозчинна у дихлорметані і хлороформі, та нерозчинна у воді.

В ІЧ-спектрі синтезованої сполуки наявні інтенсивні смуги коливання при 2026 та 1890 cm^{-1} (рис. 1), що відповідають асиметричним та симетричним валентним коливанням CO і вказують на присутність трьох карбонільних груп у *fac*-конфігурації відносно атома Ренію. Смуга коливання при 1740 cm^{-1} відповідає валентним коливанням CO складноефірної групи.

Порівняння 1H ЯМР спектрів HL та $Re^I(CO)_3(HL)Br$ показало, що комплексоутворення спричиняє зсув сигналів протонів ліганду у слабке поле. Очікувано, що найбільшого впливу δ =0,2–0,3 м.ч. зазнають сигнали піридинового циклу, оскільки він приймає участь в утворенні координаційного зв'язку. Також, слід зазначити, що у спектрі $Re^I(CO)_3(HL)Br$ відсутній сигнал триазольного протона. Це може бути зумовлено відтягуванням електронної густини з

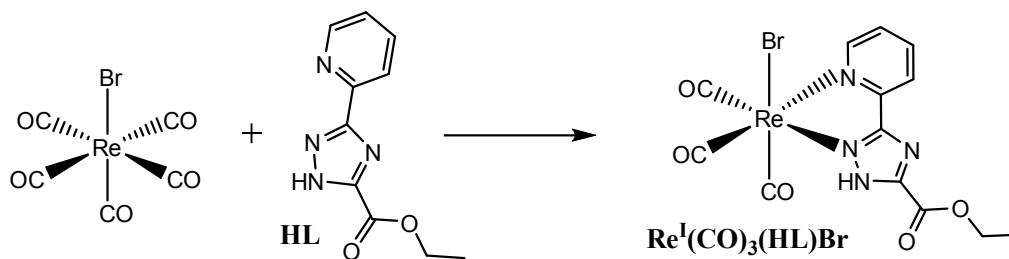


Схема. Синтез $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{HL})\text{Br}$

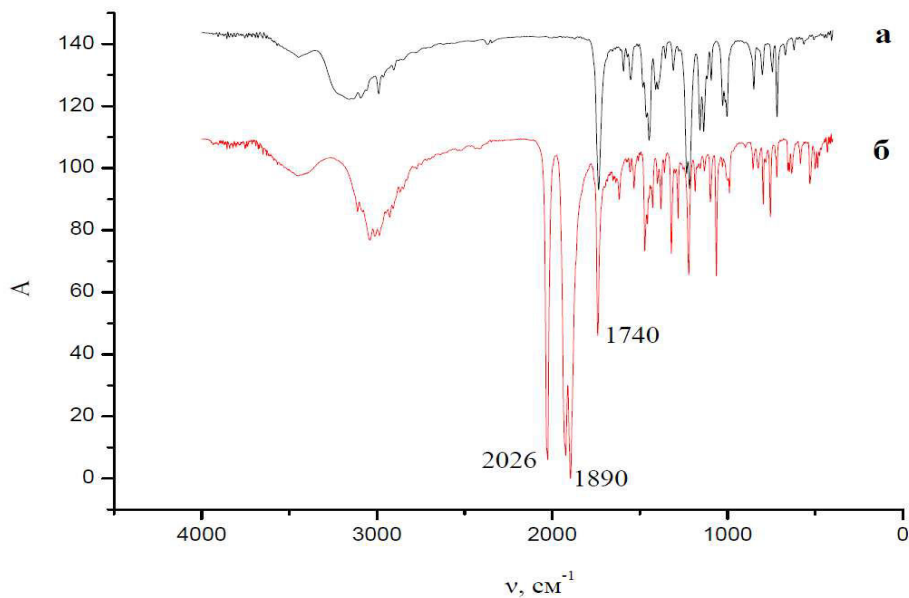


Рис. 1. ИЧ-спектр HL (а) та $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{HL})\text{Br}$ (б)

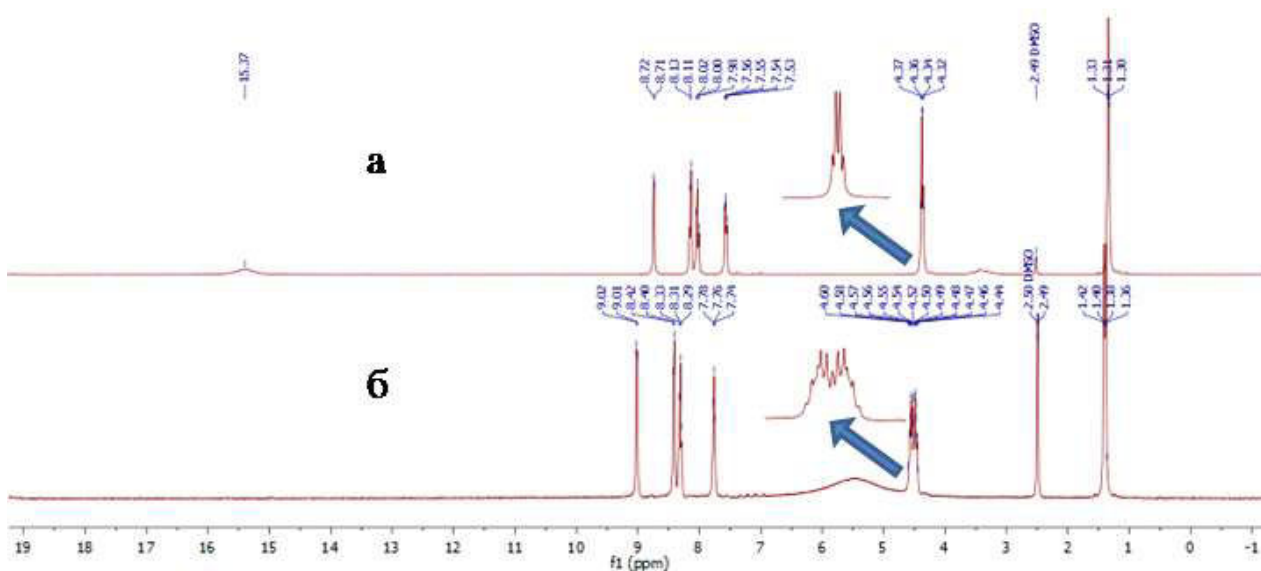


Рис. 2. ^1H ЯМР спектр HL (а) та $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{HL})\text{Br}$ (б)

гетероциклу, що спричиняє підвищення його кислотності і як наслідок участю триазольного протонау в обмінних процесах з водою розчинника. Ще однією цікавою особливістю ^1H ЯМР спектра координаційної сполуки є те що, протони метиленової групи на відміну від ліганду не є магнітноеквівалентними і, як результат, проявляються в спектрі у вигляді двох близько розташованих мультиплетів. Спричинено це двома факторами, а саме появою у комплексі асиметричного центру, яким виступає атом металу, та більшою конформаційною жорсткістю координованого ліганду, зумовленою, знову ж таки, координацією і утворенням внутрішньомолекулярного водневого зв'язку між триазольним протоном і карбонільним киснем естерної групи.

Для більш детального вивчення структури $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{HL})\text{Br}$ у розчині ДМСО нами також було отримано її ^{13}C ЯМР спектр. У ньому присутні сигнали від усіх атомів Карбону, але, на жаль, без додаткових експериментів однозначне їх віднесення виявилось неможливим. Не дивлячись на це, слід вказати на деякі важливі відмінності між спектрами некоординованого ліганду та комплексу. По-перше, у спектрі координаційної сполуки присутні три сигнали від молекул CO, що однозначно вказує на те, що ліганд займає у координаційній сфері атома Ренію саме дві екваторіальні позиції. По-друге, у спектрі некоординованого ліганду, на відміну від комплексної сполуки, спостерігається значне

уширення сигналів триазольних атомів Карбону, зумовлене можливістю існування молекули у вигляді декількох таутомерів та конформерів. Це підтверджує висновок про більшу конформаційну жорсткість ліганду у координованому стані, зроблений, виходячи з результатів спектрів ПМР.

Мас-спектри для $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{HL})\text{Br}$ були отримані в режимі позитивної та негативної іонізації (рис. 4). В обох випадках не спостерігається значної фрагментації іонів. Так, в режимі позитивної іонізації спостерігається три піки приблизно однакової інтенсивності. Ізотопний розподіл у патернах, що відповідають цим пікам, однозначно свідчить про наявність в їх складі одного атома ренію та відсутність бромю. Пік з молекулярною масою 489 Да відповідає катіонній часточці $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{HL})]^+$, що утворюється при відщепленні Br^- . Два інші сигнали відповідають адукам цієї часточки відповідно з молекулою CO та CH_3CN (рис. 4). Мас-спектр $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{HL})\text{Br}$ отриманий у режимі негативної іонізації містить лише один пік – $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{L})\text{Br}]^-$, що відповідає молекулярному іону, утвореному за рахунок відщеплення протона. Структура патерна даного піка добре корелює з теоретично розрахованими даними і однозначно свідчить, зокрема, про входження до складу аніона атомів Ренію та Бромю.

Відомо, що сполуки трикарбонілренію(I) з органічними лігандами проявляють фотолюмінесценцію у широкому діапазоні довжин хвиль

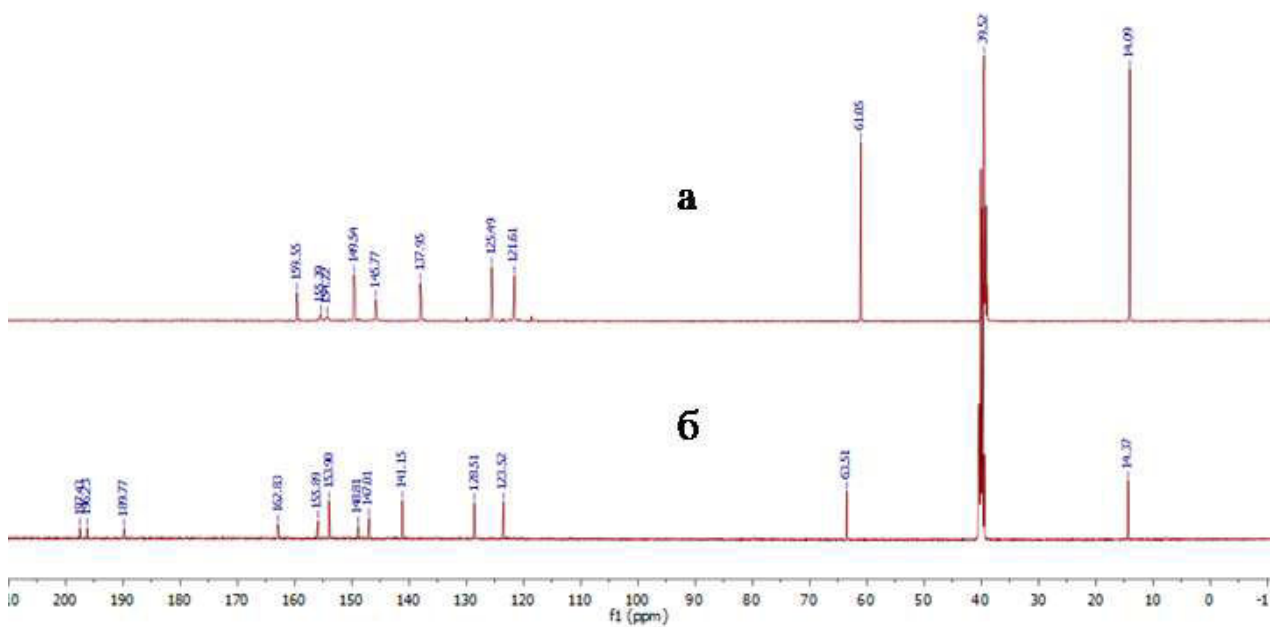


Рис. 3. ^{13}C ЯМР спектр HL (а) та $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{HL})\text{Br}$ (б)

видимої ділянки спектра. Люмінесценція у таких сполуках обумовлена переходом з перенесенням заряду метал–ліганд ($^3\text{MLCT}$), якщо енергія збудженого рівня органічного ліганду більша за енергію стану перенесення заряду. Значення відносних квантових виходів люмінесценції при цьому не досить великі та сягають $\sim 10^{-3}$, а часи життя збудженого стану комплексів лежать у межах 10^{-2} – 10^{-1} с.

Було встановлено, що синтезований комплекс ренію(I) проявляє люмінесценцію у зеленій ділянці спектра. Спектр збудження люмінесценції повторює ту ж саму картину, що і спектр поглинання: спостерігаються дві смуги з максимумами при 282 нм і 338 нм (рис. 5). Таке близьке сходження спектрів поглинання і збудження люмінесценції свідчить про те, що енергетичні стани, на які переходить молекула при поглинанні світла, еквівалентні збудженим станам, з яких молекула переходить до основного стану при фотолюмінесценції.

При збудженні довжинами хвиль 282 нм або 338 нм у спектрі люмінесценції спостерігається широка смуга з максимумом приблизно при 550 нм (рис. 5, криві 2, 3). Інтенсивність люмі-

несценції смуг при зміні довжини хвилі збудження, а, відповідно, й ефективність перенесення енергії, змінюється відповідно до здатності комплексу поглинати кванти світла, тобто до значень екстинкції у спектрі поглинання. Напівширина смуги (FWHM) складає 134 нм (збудження 282 нм) і 128 нм (збудження 338 нм). Квантовий вихід люмінесценції комплексу у розчині складає 0,0082.

При 77 К смуга люмінесценції зазнає значного короткохвильового зсуву: максимум емісії знаходиться при 482–485 нм (рис. 6). При цьому смуги стають очікувано більш вузькими: FWHM становить 91 нм і 94 нм при короткохвильовому і довгохвильовому збудженні, відповідно.

Криві загасання люмінесценції $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{HL})\text{Br}$ у метанолі при кімнатній температурі та при 77 К показані на рис. 7. Час життя люмінесценції становить 42,8 нс (298 К) і 11,9 мкс (77 К). Отримані значення свідчать про те, що емісія є фосфоресценцією. Кінетичні криві можуть бути добре описані за допомогою закону моноекспоненційного загасання, що свідчить про наявність одного типу випроміню-

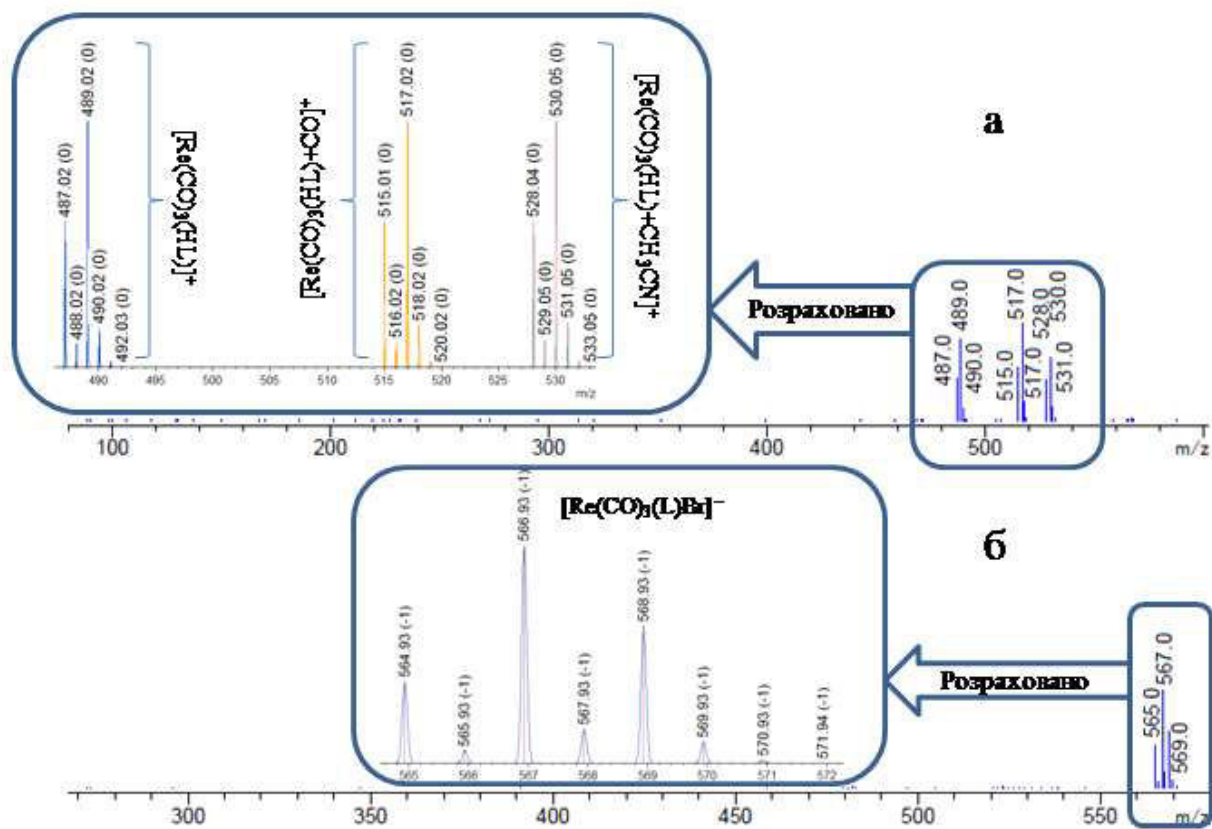


Рис. 4. Мас-спектр $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{HL})\text{Br}$ у режимі позитивної (а) і негативної (б) іонізації

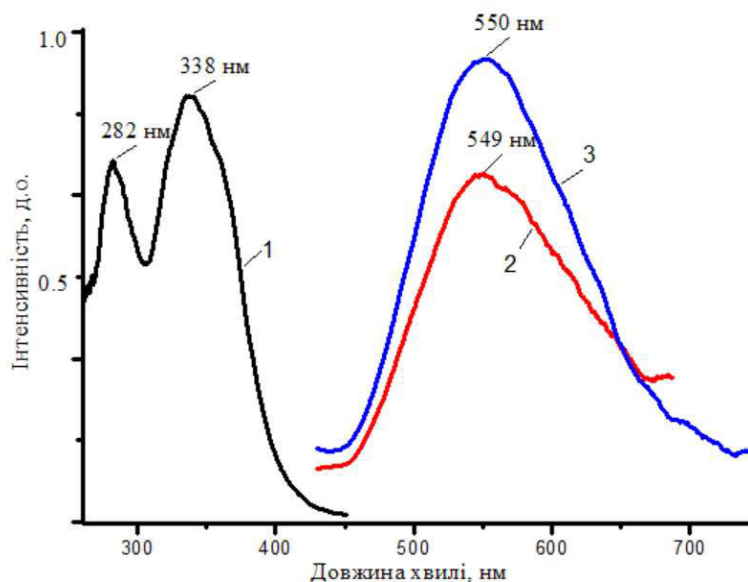


Рис. 5. Спектр збудження (1) та випромінювання при $\lambda_{\text{зб}}=282$ нм (2) і 338 нм (3) комплексу $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{HL})\text{Br}$ у метанолі при 298 К

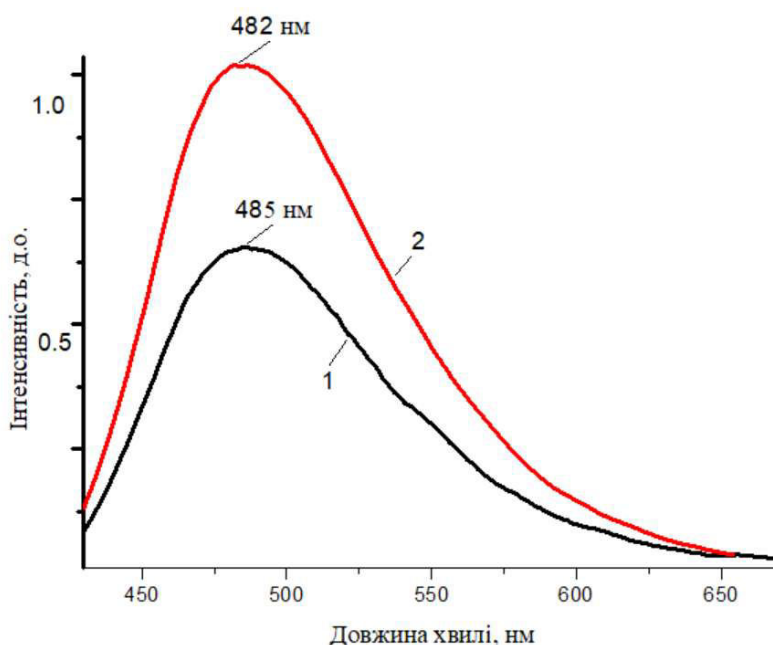


Рис. 6. Спектри люмінесценції метанольного розчину $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{HL})\text{Br}$ при 77 К при $\lambda_{\text{зб}}=282$ нм (1) і 338 нм (2)

ючого центру у розчині.

Висновки

Виходячи з даних аналізів, можна зробити висновок, що продукт має склад $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{HL})\text{Br}$, в якому HL – етил 3-(2-піридин-2-іл)-1*H*-1,2,4-триазол-5-карбоксилат, бідентатно координований до ядра $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$.

На підставі спектрально-люмінесцентних характеристик зроблено висновок про потен-

ційну придатність використання цих сполук у якості візуалізуючих агентів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *In vitro* anticancer activity and *in vivo* biodistribution of rhenium(I) tricarbonyl aqua complexes / Knopf K.M., Murphy B.L., MacMillan S.N., Baskin J.M., Barr M.P., Boros E., Wilson J.J.

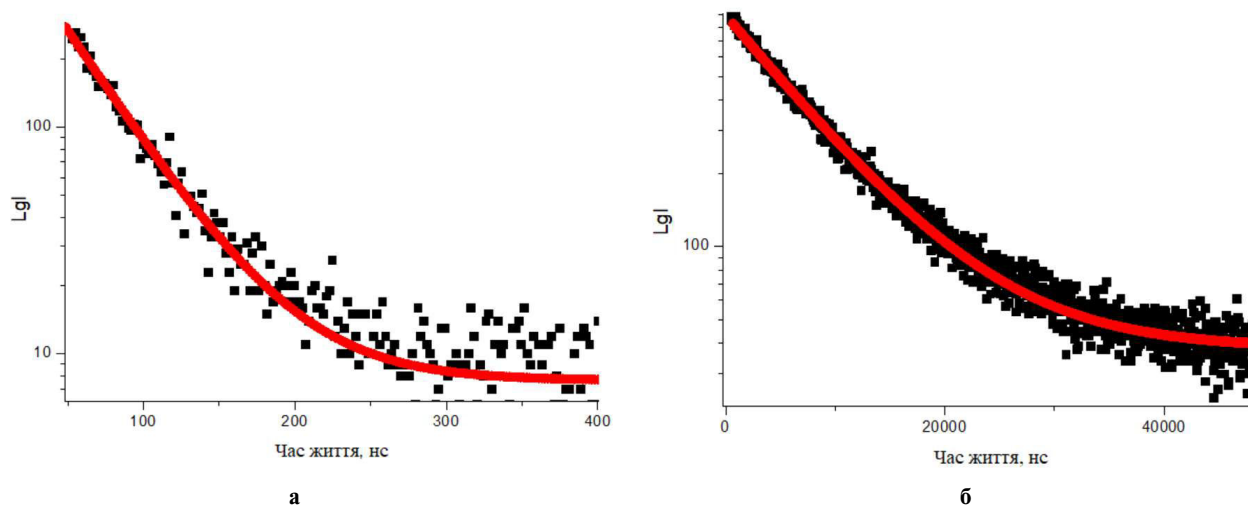


Рис. 7. Кінетика загасання люмінесценції $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{HL})\text{Br}$ при 298 К (а) та 77 К (б) (крапки – експериментальні дані, лінія – крива експоненційної підгонки)

// *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – Vol.139. – No. 40. – P.14302-14314.

2. *Thorp-Greenwood F.L.* An introduction to organometallic complexes in fluorescence cell imaging: current applications and future prospects // *Organometallics* – 2012. – Vol.31. – P.5686-5692.

3. *Shen Y., Maliwal B.P., Lakowicz J.R.* Long-lived luminescent $\text{Re}(\text{I})$ complexes containing cis-carbonyl and bidentate phosphine ligands // *J. Fluoresc* – 2001. – Vol.11. – P.315-318.

4. *fac-Tricarbonyl rhenium(I) complexes of triazole-based ligands: synthesis, X-ray structure and luminescent properties* / Piletska K.O., Domasevitch K.V., Gusev A.N., Shul'gin V.F., Shtemenko A.V. // *Polyhedron* – 2015. – Vol.102. – P.699-704.

5. *Lo K.K.-W.* Luminescent rhenium(I) and iridium(III) polypyridine complexes as biological probes, imaging reagents, and photocytotoxic agents // *Acc. Chem. Res.* – 2015. – Vol.48. – P.2985-2995.

6. *Hartwig J.F.* Organotransition metal chemistry: from bonding to catalysis. – California: Mill Valley, Calif., University Science Books, 2010. – 1160 p.

7. *Hildebrandt P.* A spectral window to the cell // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – Vol.49. – P.4540-4541.

8. *Synthesis, structure elucidation and identification of antitumoural properties of novel fused 1,2,4-triazine aryl derivatives* / Sztanke K., Pasternak K., Rzymowska J., Sztanke M., Kandefer-Szerszen M. // *Eur. J. Med. Chem.* – 2008. – Vol.43. – P.1085-1094.

9. *Synthesis and biological evaluation of indole containing derivatives of thiosemicarbazide and their cyclic 1,2,4-triazole and 1,3,4-thiadiazole analogs* / Varvaresou A., Tsantili-Kakoulidou A., Siatra-Papastakoudi T., Tiligada E. // *Arzneim. Forsch.* – 2000. – Vol.50. – P.48-54.

10. *Asymmetric synthesis of novel triazole derivatives and their in vitro antiviral activity and mechanism of action* / Cao X.,

Wang W., Wang S., Bao L. // *Eur. J. Med. Chem.* – 2017. – Vol.139. – P.718-725.

11. *Штеменко А.В., Шановал А.Н.* Восстановление перената калия гипофосфитом натрия в смеси муравьиной и бромистоводородной кислоты // *Укр. хим. журнал.* – 2006. – Т.72. – № 11. – С.17-20.

12. *Khomenko D.M., Doroshchuk R.O., Lampeka R.D.* Efficient synthesis of 5-substituted ethyl 1,2,4-triazole-3-carboxylates // *French-Ukr. J. Chem.* – 2016. – Vol.4. – No. 2. – P.28-32.

13. *Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield* / Latva M., Takalo H., Mukkala V.-M., Matachescu C., Rodriguez-Ubis J.C., Kankare J. // *J. Lumin.* – 1997. – Vol.75. – No. 2. – P. 149-169.

14. *Melhuish W.H.* A standard fluorescence spectrum for calibrating spectro-fluorophotometers // *J. Phys. Chem.* – 1960. – Vol.64. – No. 6. – P.762-764.

Надійшла до редакції 12.06.2019

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF BROMOTRICARBONYL-ETHYL 3-(2-PYRIDIN-2-IL)-1H-1,2,4-TRIAZOL-5-CARBOXYLATE RHENIUM(I)

M.I. Kharlova^{a,*}, *D.M. Khomenko*^b, *R.O. Doroshchuk*^b, *R.D. Lampeka*^b, *S.S. Smola*^c, *N.V. Rusakova*^c, *O.V. Shtemenko*^a

^a Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

^b Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine
^c A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the NAS of Ukraine, Odessa, Ukraine

* e-mail: kharlovamargarita@gmail.com

The synthesis of a new complex $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{HL})\text{Br}$, where HL is ethyl 3-(2-pyridin-2-yl)-1H-1,2,4-triazole-5-carboxylate, is described in this work. By means of ^1H and ^{13}C NMR, IR, and UV-

spectroscopies, elemental analysis and mass spectrometric analysis, the composition and the structure of the synthesized rhenium complex were determined. The study of photophysical properties showed that the prepared complex of rhenium(I) luminesces in a green region of the spectrum and is characterized by a high Stokes shift. The luminescence excitation spectrum has a close convergence with absorption spectra. This indicates that the energy states into which the molecule moves when light is absorbed are equivalent to the excited states from which the molecule passes to the principal state in the course of photoluminescence. The luminescence lifetime is 42.8 ns and 11.9 μ s at 298 K and 77 K, respectively. The obtained values indicate that the emission is phosphorescence. The phosphorescence of $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{HL})\text{Br}$ is due to the transport of the metal–ligand charge ($^3\text{MLCT}$). The quantum yield of photoluminescence is quite small (0.0082) in comparison with the quantum yields of heavier transition metals. On the basis of the obtained results, we can speak about the prospects of further research aimed at the synthesis of fluorescent compounds of rhenium(I) and the study of the mechanisms of their interaction with biological objects.

Keywords: rhenium(I); tricarbonyl complexes; 1,2,4-triazole derivatives; luminescence; phosphorescence.

REFERENCES

- Knopf K.M., Murphy B.L., MacMillan S.N., Baskin J.M., Barr M.P., Boros E., Wilson J.J. In vitro anticancer activity and in vivo biodistribution of rhenium(I) tricarbonyl aqua complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, vol. 139, pp. 14302-14314.
- Thorp-Greenwood F.L. An introduction to organometallic complexes in fluorescence cell imaging: current applications and future prospects. *Organometallics*, 2012, vol. 31, pp. 5686-5692.
- Shen Y., Maliwal B.P., Lakowicz J.R. Long-lived luminescent $\text{Re}(\text{I})$ complexes containing cis-carbonyl and bidentate phosphine ligands. *Journal of Fluorescence*, 2001, vol. 11, pp. 315-318.
- Piletska K.O., Domasevitch K.V., Gusev A.N., Shul'gin V.F., Shtemenko A.V. *fac*-Tricarbonyl rhenium(I) complexes of triazole-based ligands: synthesis, X-ray structure and luminescent properties. *Polyhedron*, 2015, vol. 102, pp. 699-704.
- Lo K.K.-W. Luminescent rhenium(I) and iridium(III) polypyridine complexes as biological probes, imaging reagents, and photocytotoxic agents. *Accounts of Chemical Research*, 2015, vol. 48, pp. 2985-2995.
- Hartwig J.F., *Organotransition metal chemistry: from bonding to catalysis*. Mill Valley, Calif., University Science Books, 2010. 1160 p.
- Hildebrandt P. A spectral window to the cell. *Angewandte Chemie, International Edition*, 2010, vol. 49, pp. 4540-4541.
- Sztanke K., Pasternak K., Rzymowska J., Sztanke M., Kandefer-Szerszen M. Synthesis, structure elucidation and identification of antitumoural properties of novel fused 1,2,4-triazine aryl derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2008, vol. 43, pp. 1085-1094.
- Varvaresou A., Tsantili-Kakoulidou A., Siatra-Papastaikoudi T., Tiligada E. Synthesis and biological evaluation of indole containing derivatives of thiosemicarbazide and their cyclic 1,2,4-triazole and 1,3,4-thiadiazole analogs. *Arzneimittelforschung*, 2000, vol. 50, pp. 48-54.
- Cao X., Wang W., Wang S., Bao L. Asymmetric synthesis of novel triazole derivatives and their in vitro antiviral activity and mechanism of action. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2017, vol. 139, pp. 718-725.
- Shtemenko A.V., Shapoval A.N. Vosstanovlenie perrenata kaliya gipofosfitom natriya v smesi murav'inoi i bromistovodorodnoi kislot [Reduction of potassium perchlorate by hypophosphite sodium in a mixture of formic and hydrobromic acids]. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*, 2006, vol. 72, no. 11, pp. 17-20. (in Ukrainian).
- Khomenko D.M., Doroshchuk R.O., Lampeka R.D. Efficient synthesis of 5-substituted ethyl 1,2,4-triazole-3-carboxylates. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*, 2016, vol. 4, no. 2, pp. 28-32.
- Latva M., Takalo H., Mikkala V.-M., Matachescu C., Rodriguez-Ubis J.C., Kankare J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *Journal of Luminescence*, 1997, vol. 75, pp. 149-169.
- Melhuish W.H. A standard fluorescence spectrum for calibrating spectro-fluorophotometers. *Journal of Physical Chemistry*, 1960, vol. 64, pp. 762-764.