

ISSN 1561-2430 (Print)

ISSN 2524-2415 (Online)

УДК 535.34+621.375.8

<https://doi.org/10.29235/1561-2430-2021-57-2-224-231>

Поступила в редакцию 14.05.2021

Received 14.05.2021

С. А. Тихомиров*Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь***ПРОЯВЛЕНИЕ ДИНАМИКИ СВЕРХБЫСТРЫХ ФОТОПРОЦЕССОВ
В СПЕКТРАХ НЕСТАЦИОНАРНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ
РАСТВОРОВ ДИФЛАВОНОИДА**

Аннотация. С использованием метода фемтосекундной абсорбционной спектроскопии исследована динамика спектров нестационарного наведенного поглощения дифлавоноида 3,7-дигидрокси-2,8-ди(4-метоксифенил)-4Н,6Н-пирано[3,2-*g*]хромен-4,6-диона (ДФВ) в растворителях различной природы. Установлено, что трансформация нестационарных спектров ДФВ во времени обусловлена процессами внутримолекулярного переноса протонов в возбужденном синглетном состоянии. В неполярном растворителе толуоле реализуется перенос двух протонов в две стадии. Вначале за субпикосекундные времена из франк-кондоновского состояния образуется форма с одним перенесенным протоном. Далее из данного переходного состояния во временном диапазоне до 9 пс происходит перенос второго протона и формирование таутомера, обладающего высоким квантовым выходом флуоресценции ~0,66 и соответствующей полосой усиления в нестационарных спектрах наведенного поглощения. В полярном растворителе диметилформамиде в возбужденном состоянии за аналогичные, характерные для неполярного толуола, субпикосекундные времена образуется короткоживущая форма с одним перенесенным протоном и временем жизни порядка 25 пс. Полярность среды, влияющая на формирование набора «закрытых» и «открытых» форм ДФВ в основном состоянии, отличающихся различным относительным расположением в пространстве гидроксильных и карбонильных групп, и, соответственно, возможностями образования внутримолекулярных водородных связей, в значительной мере определяет механизм процесса внутримолекулярного переноса протонов в молекуле ДФВ. В неполярном растворителе реализуется последовательный перенос двух протонов с образованием флуоресцирующего долгоживущего таутомера, а в полярном происходит преимущественно перенос одного протона с образованием короткоживущей нефлуоресцирующей формы.

Ключевые слова: внутримолекулярный перенос протона, фемтосекундная абсорбционная спектроскопия, нестационарные спектры поглощения

Для цитирования. Тихомиров, С. А. Проявление динамики сверхбыстрых фотопроцессов в спектрах нестационарного поглощения растворов дифлавоноида / С. А. Тихомиров // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. – 2021. – Т. 57, № 2. – С. 224–231. <https://doi.org/10.29235/1561-2430-2021-57-2-224-231>

Sergei A. Tikhomirov*B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus***MANIFESTATION OF THE DYNAMICS OF ULTRAFAST PHOTOPROCESSES
IN THE TRANSIENT ABSORPTION SPECTRA OF DIFLAVONOID SOLUTIONS**

Abstract. Herein, using the femtosecond absorption spectroscopy method, the dynamics of the nonstationary induced absorption spectra of diflavonoid 3,7-dihydroxy-2,8-di(4-methoxyphenyl)-4H, 6H-pyrano[3,2-*g*]chromene-4,6-dione (DFV) in solvents of different polarities is studied. It is found that the rapid transformation of the transient absorption spectra of DFV in time is due to the processes of intramolecular protons transfer in excited singlet states. For a nonpolar solvent, two protons are transferred in two stages. Initially, during the sub-picosecond times, a form with a single transferred proton is formed from the Frank-Condon state. From this transition state, in a time range of about 9 ps, the second proton is transferred and the two proton transfer tautomer with a high quantum yield of fluorescence ~0.66 is formed, which has the gain band in the transient absorption spectra. For the polar solvent dimethylformamide only the short-lived form with a single proton transferred is formed also during the subpicosecond times practically the same ones as for the nonpolar solution and has a lifetime of about 20 ps. The polarity of the medium, which affects the formation of a set of the “closed” and “open” forms of DFV in the ground state, differing in relative positions in the space of hydroxyl and carbonyl groups, largely determines the mechanism of the intramolecular proton transfer process in the DFV molecule, which consists in the sequential transfer of two protons in a non-polar solvent to form a fluorescent long-lived tautomer and the transfer of one proton in polar solvents to form a short-lived non-fluorescent form.

Keywords: dynamics of intramolecular proton transfer, femtosecond spectroscopy, transient absorption spectra

For citation. Tikhomirov S. A. Manifestation of the dynamics of ultrafast photoprocesses in the transient absorption spectra of diflavonoid solutions. *Vesti Natsyional'nai akademii navuk Belarusi. Seriya fizika-matematychnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physics and Mathematics series*, 2021, vol. 57, no. 2, pp. 224–231 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-2430-2021-57-2-224-231>

Введение. Внутримолекулярный фотоперенос протона является одним из наиболее распространенных фотоиндуцированных молекулярных процессов, играющих важную роль в фотохимии и фотобиологии [1, 2]. Системы с фотопереносом протона находят практическое применение в качестве активных сред лазеров [3], сенсоров влажности [4], быстродействующих фотохромных переключателей [5], как компоненты органических светоизлучающих диодов [6] и во многих других приложениях. Изучение фотопереноса протона представляет значительный интерес как с научной, так и практической точки зрения, а внимание исследователей к изучению динамики и механизмов данных процессов с течением времени не ослабевает [7–8]. К настоящему времени накоплен достаточно большой объем данных о процессах фотопереноса водорода в различных молекулярных системах, однако до сих пор отсутствует единая точка зрения о механизмах внутримолекулярного переноса протонов даже в таком изучаемом уже в течение более 50 лет соединении, как димер 7-азаиндола. Идея об одновременном внутримолекулярном переносе двух протонов в димере 7-азаиндола была предложена для объяснения мутагенных изменений в молекуле ДНК под действием УФ-облучения [9]. При этом вопрос о механизме переноса двух протонов до сих пор остается дискуссионным: происходит ли он одновременно [9, 10] или ступенчато [11]. В зависимости от условий эксперимента в системах с двумя возможными центрами реализации внутримолекулярного переноса протонов обсуждались различные варианты протекания данных процессов. Так, авторы [11] показали, что для димера 7-азаиндола в гексане при возбуждении импульсом длительностью 290 фс и $\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм реализуется ступенчатый механизм, а при $\lambda_{\text{возб}} = 313$ нм – одновременный. В молекулах дифлавонов, в зависимости от заместителей и используемых растворителей, в спектрах флуоресценции регистрировались как все три возможные возбужденные формы (исходная + формы с одним и двумя перенесенными протонами), так и две формы (исходная + форма с одним перенесенным протоном или с двумя) [12, 13], что свидетельствует о существенном влиянии заместителей, не задействованных напрямую в формировании внутримолекулярной водородной связи, и типа растворителя на процессы внутримолекулярного переноса протонов.

Таким образом, можно констатировать, что вопрос о механизмах и кинетике внутримолекулярного фотопереноса протона в различных системах на сегодняшний день по-прежнему актуален, учитывая, что природа окружения и условия эксперимента часто оказывают определяющее влияние на ход процесса. В настоящей работе приведены результаты исследования сверхбыстрой динамики внутримолекулярного переноса протонов в возбужденном синглетном состоянии дифлавоноида в зависимости от природы используемого растворителя, позволяющей регулировать внутри- и межмолекулярные взаимодействия и, соответственно, влиять на процессы внутримолекулярного переноса протонов.

Методика измерений. Синтез дифлавоноида 3,7-дигидрокси-2,8-ди(4-метоксифенил)-4Н,6Н-пирано[3,2-*g*]хромен-4,6-диона (ДФВ), а также методика приготовления образцов подробно описаны в [14]. Все измерения проводились при комнатных температурах. Стационарные спектры поглощения и флуоресценции измерялись в центре аналитических и спектральных измерений Института физики НАН Беларуси.

Разрешенные во времени нестационарные спектры поглощения регистрировались с использованием фемтосекундного спектрометра [15], в основе которого лежит оригинальный генератор фемтосекундных импульсов на сапфире с титаном, синхронно накачиваемый импульсным пикосекундным Nd:YAG-лазером, а также многопроходный усилитель. Лазерный блок спектрометра позволяет с необходимой частотой повторения получать перестраиваемые в спектральном диапазоне 770–820 нм импульсы длительностью $\tau = 140$ фс и энергией до 1 мДж. Импульсы основной частоты после усилителя делятся на две части в отношении 1 : 4. Вторая гармоника более интенсивного пучка использовалась для возбуждения образцов. Энергия возбуждающего

импульса составляла 10 мкДж при диаметре пятна накачки на образце 1,5 мм. Зондирование осуществлялось с использованием фемтосекундного суперконтинуума, генерируемого при фокусировке меньшей доли импульса основной частоты в кювету с водой длиной 1 см.

В спектрометре реализована двухлучевая схема измерений. Излучение континуума делится полупрозрачным зеркалом на два примерно одинаковых по интенсивности импульса (опорный и пробный), которые фокусируются в образце с использованием зеркальной оптики. Опорный импульс попадает на исследуемый образец до прихода импульса возбуждения, а пробный – с задаваемым временным интервалом относительно возбуждающего импульса. Спектры обоих импульсов для каждой лазерной вспышки регистрируются и обрабатываются системой на основе полихроматора, ПЗС-матрицы и микропроцессора. Изменение оптической плотности ΔD рассчитывается по формуле

$$\Delta D(\lambda, t) = \lg(T_0 / T),$$

где $T = I_{\text{проб}} / I_{\text{оп}}$ и $T_0 = I_{\text{проб}}^0 / I_{\text{оп}}$ – отношения энергий пробного и опорного импульсов, проходящих через исследуемый образец при возбуждении и без него. Минимальное регистрируемое изменение оптической плотности составляет порядка 10^{-3} ед. опт. пл. для каждой позиции линии задержки при условии усреднения сигналов по 100 импульсам. Регистрация наведенной плотности осуществлялась в диапазоне $\sim 400\text{--}780$ нм. При построении дифференциальных спектров для фиксированных временных задержек проводилась коррекция, учитывающая возникновение дополнительных временных задержек спектральных компонент широкополосного континуума относительно возбуждающего импульса вследствие дисперсии показателя преломления оптических элементов в канале зондирования.

Результаты и обсуждение. На рис. 1 приведены спектры поглощения и флуоресценции ДФВ в неполярном толуоле и полярном диметилформамиде, а также структурная формула его полностью закрытой (с двумя внутримолекулярными водородными связями) формы. Аномально большой стоксов сдвиг спектров флуоресценции относительно спектров поглощения обусловлен тем, что за испускание отвечают тауомерные формы молекулы, образующиеся в возбужденном электронном состоянии в результате внутримолекулярного переноса протонов. Интенсивность флуоресценции ДФВ в толуоле более чем на два порядка превышает интенсивность в диметилформамиде. Это прямо указывает на влияние сольватационных эффектов на вероятности образования закрытых форм в полярных растворителях и соответственно на процессы внутримолекулярного фотопереноса заряда. В общем случае в основном состоянии молекулы ДФЛ в растворе находятся в виде набора «закрытых» и «открытых» форм, отличающихся различным относительным расположением в пространстве гидроксильных и карбонильных групп, обуславливающим возможность образования форм с внутримолекулярными водородными связями. В зависимости от природы растворителя и соответствующего сольватного окружения молекул ДФЛ может быть реализован тот или иной вариант набора исходных форм.

На рис. 2, а приведены нестационарные спектры наведенного поглощения ДФВ в толуоле. Под действием импульса возбуждения ($\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм, длительность 140 фс) практически без задержки, за время, соответствующее аппаратной функции спектрометра, в спектральной области с длинами волн короче 420 нм формируется отрицательный сигнал (просветление длинноволнового крыла полосы $S_1 \leftarrow S_0$ поглощения исходной формы ДФВ). Полная полоса просветления не регистрируется вследствие существенного падения чувствительности кремниевого матричного фотоприемника в спектральной области короче 410 нм и ослабления интенсивности самого зондирующего излучения в этой спектральной области. Одновременно с просветлением во всей спектральной области регистрации формируется наведенное $S_1 \rightarrow S_n$ поглощение из возбужденного франк-кондоновского состояния. Данное поглощение характеризуется выраженными максимумами при 439 и 527 нм.

Далее наблюдается существенный дополнительный рост наведенного поглощения в коротковолновой и длинноволновой областях спектра во временном диапазоне до 10 пс, сопровождаемый батохромным сдвигом коротковолновой полосы наведенного поглощения от 439 до 450 нм.

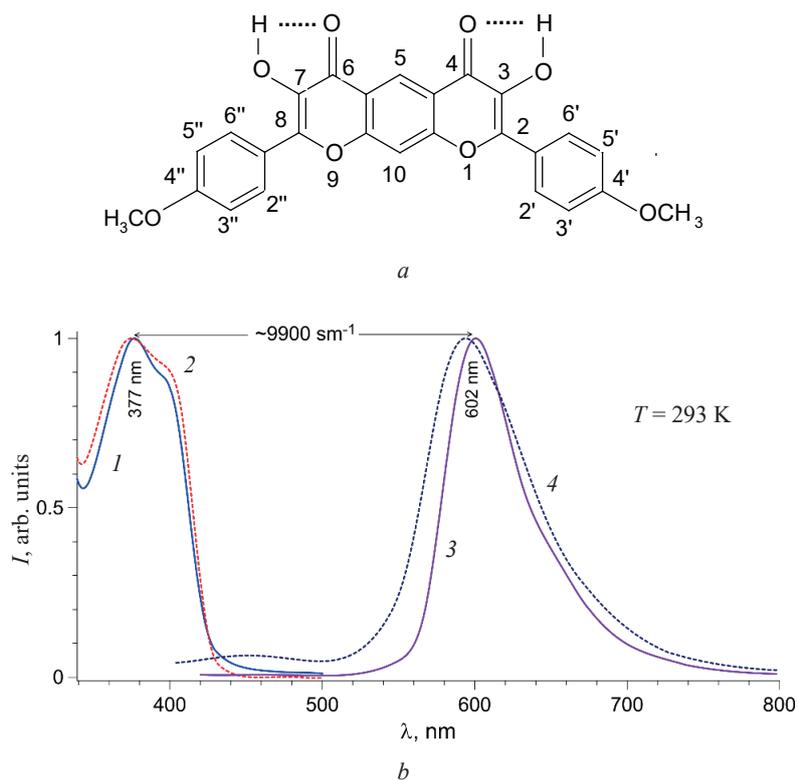


Рис. 1. Структурная формула полностью закрытой формы ДФЛ (а); стационарные спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (3, 4) ДФЛ в толуоле (1, 3) и диметилформамиде (2, 4) (b)

Fig. 1. The structural formula of completely closed form of DFV (a); stationary absorption (1, 2) and fluorescence (3, 4) spectra of DFV in toluene (1, 3) and dimethylformamide (2, 4) (b)

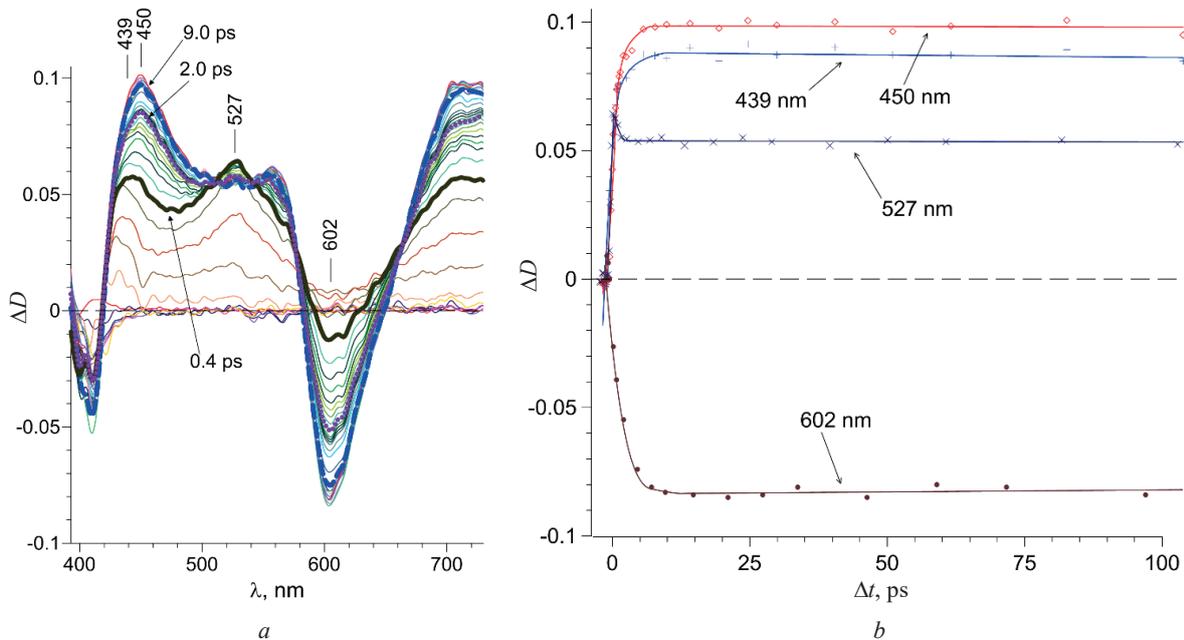


Рис. 2. Скорректированные на дисперсию групповой скорости нестационарные спектры наведенного поглощения ДФЛ в толуоле (а) и кинетика наведенной оптической плотности в характерных спектральных интервалах (b)

Fig. 2. Transient absorption spectra of DFV in toluene corrected for the group velocity dispersion (a) and the kinetics of the induced optical density in characteristic spectral intervals (b)

Одновременно с возрастанием наведенного поглощения (положительный сигнал) наблюдается рост полосы усиления в результате вынужденных переходов (отрицательное ΔD) в спектральной области, соответствующей полосе интенсивной флуоресценции с $\lambda_{\max} = 602$ нм. Максимум интенсивности полосы усиления достигается в том же временном диапазоне, что и максимум наведенного поглощения в коротковолновой и длинноволновой областях спектра. Регистрация спектров при более длинных задержках вплоть до 1600 пс показала, что они остаются практически неизменными по форме в регистрируемом временном диапазоне. Анализ зависимостей величины наведенной оптической плотности ДФВ в толуоле от времени задержки в характерных спектральных областях (рис. 2, *b*) и результаты их глобального фитирования показывают, что при $\lambda_{\text{рег}} = 450$ в кинетике изменения оптической плотности можно выделить две нарастающие экспоненты с характеристическими временами 0,6 и 3,1 пс. При этом в кинетике при $\lambda_{\text{рег}} = 527$ нм выделяется симбатная затухающая компонента с таким же субпикосекундным характеристическим временем 0,6 пс. В кинетике нарастания усиления при $\lambda_{\text{рег}} = 602$ нм проявляется компонента с характеристическим временем 3 пс, которому соответствует характеристическое время аналогичной компоненты в кинетике нарастания наведенного поглощения при $\lambda_{\text{рег}} = 450$ нм.

Из совпадения времени распада франк-кондоновского состояния, оцениваемое по субпикосекундной затухающей компоненте в кинетике релаксации наведенной оптической плотности в полосе с $\lambda_{\max} = 527$ нм, и быстрой компоненты в кинетике нарастания поглощения на длине волны $\lambda_{\text{рег}} = 450$ нм можно сделать вывод, что за субпикосекундные времена образуется первый фотопродукт, который по времени формирования сопоставим с возникновением формы с внутримолекулярным переносом протона для ряда других гетероароматических соединений [10, 11]. Поэтому логично приписать образующееся состояние форме ДФВ с одним перенесенным протоном. Вторая форма ДФВ с двумя перенесенными протонами возникает в толуоле последовательно из первой с характеристическим временем 3,1 пс, и ей соответствует спектр наведенного поглощения и усиления при временных задержках $\Delta t \geq 10,0$ пс с выраженными максимумами 450 и 602 нм соответственно.

Следует подчеркнуть, что, как показали измерения с большими временными задержками, амплитуда наведенных изменений в диапазоне до 1600 пс уменьшается с небольшим наклоном, позволяющим оценить характеристическое время затухания сигнала, которое оказалось соответствующим примерно 5,0 нс. Эта величина в пределах ошибки эксперимента согласуется с длительностью флуоресценции ДФВ в толуоле (6 нс). Таким образом, за интенсивную флуоресценцию ДФВ в толуоле отвечает тауомер с двумя перенесенными протонами, что подтверждается результатами прямых измерений разрешенных во времени нестационарных спектров поглощения. Характер регистрируемой спектрально-временной динамики нестационарного поглощения ДФВ показывает, что в неполярном толуоле в основном состоянии реализуется полностью закрытая форма ДФВ с двумя внутримолекулярными водородными связями.

Форма спектров наведенного поглощения ДФВ в полярном диметилформамиде (рис. 3, *a*) и их динамика существенно отличаются от общей картины, наблюдаемой в неполярном толуоле. Только на малых временных задержках (в пределах аппаратной функции спектрометра), соответствующих заселению франк-кондоновского синглетного электронного состояния, нестационарные спектры поглощения в обоих растворителях в области наведенного поглощения близки по форме.

Как и в случае неполярного толуола за время, соответствующее аппаратной функции спектрометра, формируется широкополосное наведенное поглощение с выраженными максимумами в области при $\lambda_{\max}^{abc} = 527$ и 439 нм. Далее происходит дополнительный быстрый рост наведенной оптической плотности в спектральном диапазоне 440–620 нм. Наведенное поглощение достигает максимума интенсивности во временном диапазоне до 2 пс с одновременным изменением формы нестационарных спектров главным образом в виде существенного увеличения полуширины основной полосы при $\lambda_{\max}^{abc} = 527$ нм, а затем его амплитуда начинает уменьшаться. При этом происходит дальнейшая трансформация спектров, заключающаяся в выраженном длинноволновом сдвиге основной полосы от $\lambda_{\max}^{abc} = 527$ нм до $\lambda_{\max}^{abc} = 580$ нм во временном диапазоне до 30,0 пс. К $\Delta t = 100$ пс наведенное поглощение почти полностью исчезает во всей спектральной области регистрации.

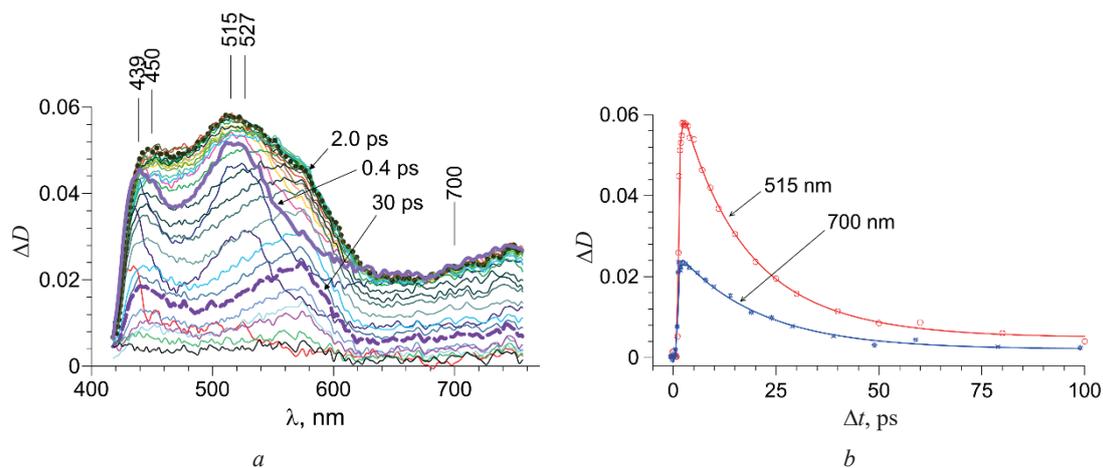


Рис. 3. Скорректированные на дисперсию групповой скорости нестационарные спектры наведенного поглощения ДФЛ в диметилформамиде (а) и кинетика наведенной оптической плотности в характерных спектральных интервалах (b)

Fig. 3. Transient absorption spectra of DFV in dimethylformamide corrected for the group velocity dispersion (a) and the kinetics of the induced optical density in characteristic spectral intervals (b)

Кинетики оптической плотности ДФВ в диметилформамиде в характерных спектральных интервалах, представленные на рис. 3, b, демонстрируют наблюдаемые различия в явном виде. Детальный анализ экспериментальных зависимостей показал, что в них можно выделить нарастающую компоненту с характеристическим временем порядка 0,6 пс, согласующуюся со временем быстрой компоненты в толуоле. Это говорит о том, что за субпикосекундные времена в диметилформамиде, так же, как и в толуоле, в возбужденном состоянии образуется первый фотопродукт – форма ДФЛ с одним перенесенным протоном.

В кинетике распада данного состояния для длинноволновой области спектра ($\lambda_{\text{рег}} = 700 \text{ nm}$), где по форме спектры со временем практически не меняются, проявляется одна экспонента с характеристическим временем 20 пс. Для $\lambda_{\text{рег}} = 515 \text{ nm}$ в кинетике оптической плотности регистрируется дополнительная затухающая экспонента с характеристическим временем порядка 9,5 пс, обусловленная длинноволновым сдвигом полосы нестационарного поглощения, который связан с сольватной диполь-дипольной релаксацией возбужденной формы ДФЛ с одним перенесенным протоном. В полярном диметилформамиде по нестационарным спектрам поглощения не наблюдается последовательного переноса второго протона с образованием интенсивно флуоресцирующего таутомера (соответствующей полосы усиления в нестационарном спектре), что свидетельствует об отсутствии второй внутримолекулярной водородной связи, вдоль которой и реализуется внутримолекулярный перенос второго протона в случае неполярного толуола.

Следует отметить, что флуоресценция ДФЛ в диметилформамиде характеризуется сильным тушением (почти в 150 раз) в сравнении с толуольным раствором, при почти неизменной длительности. Это дополнительно свидетельствует о том, что в полярных растворителях полностью закрытая форма с двумя внутримолекулярными водородными связями реализуется с очень малой вероятностью. Можно сделать вывод о том, что в полярном растворителе динамическое равновесие в распределении исходных сольватированных форм ДФЛ в основном состоянии смещено в значительной степени в сторону формы с одной внутримолекулярной водородной связью.

Заключение. Таким образом, в настоящей работе с использованием методов фемтосекундной абсорбционной спектроскопии исследована динамика нестационарных спектров поглощения дифлавоноида 3,7-дигидрокси-2,8-ди(4-метоксифенил)-4Н,6Н-пирано[3,2-*g*]хромен-4,6-диона в полярном и неполярном растворителе. Установлено, что регистрируемая спектрально-временная трансформация нестационарных спектров обусловлена процессами внутримолекулярного переноса протонов в возбужденном синглетном состоянии и последующей релаксацией образующихся таутомерных форм. Вследствие существенного различия в исходном распределении на-

бора «закрытых» и «открытых» форм дифлавоноида в основном состоянии для полярных и неполярных растворителей реализуются разные сценарии фотопроцессов в возбужденном состоянии.

В неполярных растворителях, поскольку возбуждаемой формой является полностью закрытая форма с двумя внутримолекулярными водородными связями, реализуется перенос двух протонов в две стадии. Вначале за субпикосекундные времена из франк-кондоновского состояния образуется форма с одним перенесенным протоном. Далее с характеристическим временем порядка 3 пс происходит перенос второго протона, в результате чего формируется таутомер, обладающий высоким квантовым выходом флуоресценции и соответствующей полосой усиления в нестационарных спектрах наведенного поглощения. В полярном растворителе диметилформамиде, где в основном состоянии преимущественно реализуется форма с одной внутримолекулярной водородной связью, в возбужденном состоянии образуется короткоживущий таутомер с одним перенесенным протоном и временем жизни порядка 20 пс.

Список использованных источников

1. Uzhinov, B. M. Conformational effects in excited state intramolecular proton transfer of organic compounds / B. M. Uzhinov, M. N. Khimich // *Russ. Chem. Rev.* – 2011. – Vol. 80, № 6. – P. 553–578. <https://doi.org/10.1070/rc2011v080n06abeh004144>
2. Mapping GFP structure evolution during proton transfer with femtosecond Raman spectroscopy / C. Fang [et al.] // *Nature*. – 2009. – Vol. 462, № 7272. – P. 200–205. <https://doi.org/10.1038/nature08527>
3. The Proton-Transfer Laser. Gain Spectrum and Amplification of Spontaneous Emission of 3-Hydroxyflavone / P. Chou [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 1984. – Vol. 88, № 20. – P. 4596–4599. <https://doi.org/10.1021/j150664a032>
4. Fluorescence Studies of Salicylic Acid Doped Poly (Vinyl Alcohol) Film as a Water/Humidity Sensor / H. Mishra [et al.] // *J. Phys. Chem. A*. – 2004. – Vol. 108, № 12. – P. 2346–2352. <https://doi.org/10.1021/jp0309365>
5. Sobolewski, A. L. Reversible Molecular Switch Driven by Excited-State Hydrogen Transfer / A. L. Sobolewski // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 10, № 9. – P. 1243–1247. <https://doi.org/10.1039/b716075e>
6. Control of the Reversibility of Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Reaction: Host-Polarity Tuning White Organic Light Emitting Diode on a New Thiazolo[5,4-d]Thiazole ESIPT System / Z. Zhang [et al.] // *Chem. Mater.* – 2016. – Vol. 28, № 23. – P. 8815–8824. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04707>
7. Ultrafast excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) mechanism for 2,6-bis(benzothiazolyl-2-yl)phenol: A theoretical investigation / D. Yang [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2020. – Vol. 744. – P. 137226. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137226>
8. Excited-State Intramolecular Proton Transfer in the Kinetic-Control Regime / Z.-Y. Liu [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – Vol. 22, № 39. – P. 22271–22278. <https://doi.org/10.1039/d0cp03408h>
9. Taylor, C. A. Excited-State Two-Proton Tautomerism in Hydrogen-Bonded N-Heterocyclic Base Pairs / C. A. Taylor, M. A. El-Bayoumi, M. Kasha // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. – 1969. – Vol. 63, № 2. – P. 253–260. <https://doi.org/10.1073/pnas.63.2.253>
10. Takeuchi, S. The answer to concerted versus step-wise controversy for the double proton transfer mechanism of 7-azaindole dimer in solution / S. Takeuchi, T. Tahara // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. – 2007. – Vol. 104, № 13. – P. 5285–5290. <https://doi.org/10.1073/pnas.0610141104>
11. Kwon, O.-H. Double Proton Transfer Dynamics of Model DNA Base Pairs in the Condensed Phase / O.-H. Kwon, A. H. Zewail // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. – 2007. – Vol. 104, № 21. – P. 8703–8708. <https://doi.org/10.1073/pnas.0702944104>
12. Pivovarenko, V. G. 2,8-Bis[4-(diethylamino)phenyl]-3,7-dihydroxy-4H,6H-pyrano[3,2-g]chromene-4,6-dione? A New Liquid-Phase-Sensitive Fluorescent Probe Utilising Intramolecular One- or Two-Proton Transfer Phenomena / V. G. Pivovarenko, L. Jozwiak, J. Blazejowski // *Eur. J. Org. Chem.* – 2002. – Vol. 2002, № 23. – P. 3979–3985. [https://doi.org/10.1002/1099-0690\(200212\)2002:23<3979::aid-ajoc3979>3.0.co;2-5](https://doi.org/10.1002/1099-0690(200212)2002:23<3979::aid-ajoc3979>3.0.co;2-5)
13. Falkovskaia, E. Interplay between Intra- and Intermolecular Excited-State Single- and Double-Proton-Transfer Processes in the Biaxially Symmetric Molecule 3,7-Dihydroxy-4H,6H-pyrano[3,2-g]-chromene-4,6-dione / E. Falkovskaia, V. G. Pivovarenko, J. C. del Valle // *J. Phys. Chem. A*. – 2003. – Vol. 107, № 18. – P. 3316–3325. <https://doi.org/10.1021/jp021791p>
14. Photodynamics of intramolecular proton transfer in polar and nonpolar biflavonoid solutions / S. L. Bondarev [et al.] // *Opt. Spectrosc.* – 2012. – Vol. 113, № 4. – P. 401–410. <https://doi.org/10.1134/s0030400x12070065>
15. Solvent polarity effect on nonradiative decay rate of Thioflavin T / V. I. Stsiapura [et al.] // *J. Phys. Chem. A*. – 2016. – Vol. 120, № 28. – P. 5481–5496. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b02577>

References

1. Uzhinov B. M., Khimich M. N. Conformational effects in excited state intramolecular proton transfer of organic compounds. *Russian Chemical Reviews*, 2011, vol. 80, no. 6, pp. 553–578. <https://doi.org/10.1070/rc2011v080n06abeh004144>
2. Fang C, Frontiera R. R, Tran R, Mathies R. A. Mapping GFP structure evolution during proton transfer with femtosecond Raman spectroscopy. *Nature*, 2009, vol. 462, no. 7270, pp. 200–205. <https://doi.org/10.1038/nature08527>

3. Chou P., McMorro D., Aartsma T. J., Kasha M. The Proton-Transfer Laser. Gain Spectrum and Amplification of Spontaneous Emission of 3-Hydroxyflavone. *Journal of Physical Chemistry*, 1984, vol. 88, no. 20, pp. 4596–4599. <https://doi.org/10.1021/j150664a032>
4. Mishra H., Misra V., Mehata M. S., Pant T. C., Tripathi H. B. Fluorescence Studies of Salicylic Acid Doped Poly (Vinyl Alcohol) Film as a Water/Humidity Sensor. *Journal of Physical Chemistry A*, 2004, vol. 108, no. 12, pp. 2346–2352. <https://doi.org/10.1021/jp0309365>
5. Sobolewski A. L. Reversible Molecular Switch Driven by Excited-State Hydrogen Transfer. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, vol. 10, no. 9, pp. 1243–1247. <https://doi.org/10.1039/b716075e>
6. Zhang Z., Chen Y.-A., Hung W.-Y., Tang W.-F., Hsu Y.-H., Chen C.-L., Meng F.-Y., Chou P.-T. Control of the Reversibility of Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Reaction: Host-Polarity Tuning White Organic Light Emitting Diode on a New Thiazolo[5,4-d]Thiazole ESIPT System. *Chemistry of Materials*, 2016, vol. 28, no. 23, pp. 8815–8824. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04707>
7. Yang D., Liu W., Kong L., Zhang Q., Liu Y. Ultrafast excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) mechanism for 2,6-bis(benzothiazolyl-2-yl)phenol: A theoretical investigation. *Chemical Physics Letters*, 2020, vol. 744, pp. 137226. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137226>
8. Liu Z.-Y., Hu J.-W., Huang T.-H., Chen K.-Y., Chou P.-T. Excited-State Intramolecular Proton Transfer in the Kinetic-Control Regime. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, vol. 22, no. 39, pp. 22271–22278. <https://doi.org/10.1039/d0cp03408h>
9. Taylor C. A., El-Bayoumi M. A., Kasha M. Excited-State Two-Proton Tautomerism in Hydrogen-Bonded N-Heterocyclic Base Pairs. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1969, vol. 63, no. 2, pp. 253–260. <https://doi.org/10.1073/pnas.63.2.253>
10. Takeuchi S., Tahara T. The answer to concerted versus step-wise controversy for the double proton transfer mechanism of 7-azaindole dimer in solution. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2007, vol. 104, no. 13, pp. 5285–5290. <https://doi.org/10.1073/pnas.0610141104>
11. Kwon O.-H., Zewail A. H. Double Proton Transfer Dynamics of Model DNA Base Pairs in the Condensed Phase. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2007, vol. 104, no. 21, pp. 8703–8708. <https://doi.org/10.1073/pnas.0702944104>
12. Pivovarenko V. G., Jozwiak L., Blazejowski J. 2,8-Bis[4-(diethylamino)phenyl]-3,7-dihydroxy-4H,6H-pyrano[3,2-g]chromene-4,6-dione? A New Liquid-Phase-Sensitive Fluorescent Probe Utilising Intramolecular One- or Two-Proton Transfer Phenomena. *European Journal of Organic Chemistry*, 2002, vol. 2020, no. 23, pp. 3979–3985. [https://doi.org/10.1002/1099-0690\(200212\)2002:23<3979::aid-ejoc3979>3.0.co;2-5](https://doi.org/10.1002/1099-0690(200212)2002:23<3979::aid-ejoc3979>3.0.co;2-5)
13. Falkovskaia E., Pivovarenko V. G., del Valle J. C. Interplay between Intra- and Intermolecular Excited-State Single- and Double-Proton-Transfer Processes in the Biaxially Symmetric Molecule 3,7-Dihydroxy-4H,6H-pyrano[3,2-g]-chromene-4,6-dione. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2003, vol. 107, no. 18, pp. 3316–3325. <https://doi.org/10.1021/jp021791p>
14. Bondarev S. L., Knyukshto V. N., Tikhomirov S. A., Buganov O. V., Pyrko A. N. Photodynamics of intramolecular proton transfer in polar and nonpolar biflavonoid solutions. *Optics and Spectroscopy*, 2012, vol. 113, no. 4, pp. 401–410. <https://doi.org/10.1134/s0030400x12070065>
15. Stsiapura V. I., Kurhuzenkau S. A., Kuzmitsky V. A., Bouganov O. V., Tikhomirov S. A. Solvent polarity effect on nonradiative decay rate of Thioflavin T. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2016, vol. 120, no. 28, pp. 5481–5496. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b02577>

Информация об авторе

Тихомиров Сергей Александрович – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Центра фотоники атомных и молекулярных структур, Институт физики им. Б. И. Степнова Национальной академии наук Беларуси (пр. Независимости, 68-2, 220072, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: s.tik@dragon.bas-net.by

Information about the author

Sergei A. Tikhomirov – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Chief Researcher of the Center of Photonics of Atoms and Molecules Structures, B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68-2, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: s.tik@dragon.bas-net.by