

ДУАЛЬНАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ 10-ГИДРОКСИПРОИЗВОДНОГО АКРИДИН(1,8)ДИОНА В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**С. Л. Бондарев^{1*}, А. Н. Пырко², Т. Ф. Райченко¹, А. С. Пилипович¹**

УДК 535.371

¹ Институт физики НАН Беларуси,
Минск, Беларусь; e-mail: stan.bond.1944@gmail.com² Международный государственный институт имени А. Д. Сахарова
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь; e-mail: pyrko1950@mail.ru

(Поступила 7 июня 2021)

Методами стационарной люминесценции и импульсной флуорометрии исследованы спектрально-кинетические и фотофизические свойства 9-метилпроизводного 10-гидрокси-акридин(1,8)дионного красителя в полярных (протонных и апротонных) растворителях при 293 и 77 К. Впервые в полярных протонных (метаноле, этаноле, изопропанол) и апротонных (N,N-диметилформамиде, диметилсульфоксиде) растворителях при комнатной температуре в длинноволновой области 670—710 нм обнаружена новая полоса флуоресценции (длинноволновая флуоресценция (ДФ)). Она образуется из более высоко лежащего (в диапазоне 460–490 нм) синглетно возбужденного состояния, ответственного за полосу коротковолновой флуоресценции (КФ). ДФ не обнаруживается в малополярном (хлористом метиле), полярном апротонном (ацетонитриле) и высоковязком протонном (глицерине) растворителях при 293 К, а также в этаноле при 77 К. Она возникает в результате депротонирования молекулы в возбужденном состоянии и высвечивания образующегося аниона в длинноволновой области. На основании анализа спектральных и кинетических данных затухания КФ и разгорания ДФ предлагаются механизм образования аниона красителя в зависимости от основности полярного растворителя, а также возможные практические применения обнаруженного спектрального эффекта в биологии, медицине и аналитической химии.

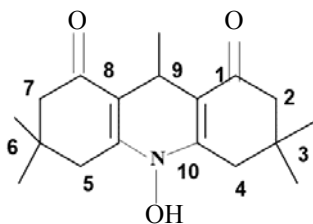
Ключевые слова: акридин(1,8)дионовые красители, полярные растворители, дуальная флуоресценция, депротонирование.

Using stationary luminescence and pulse fluorometry methods, spectral-kinetic and photophysical properties of 9-methyl-10-hydroxy acridine(1,8)dione derivative dye (9,10-ACD) in polar (protonic and nonprotonic) solvents at 293 and 77 K have been investigated. For the first time, a new long-wavelength fluorescence band (LF, 670–710 nm) in polar protonic (methanol, ethanol) and nonprotonic (N,N-dimethylformamide, dimethylsulfoxide) at room temperature was revealed. This band has been formed from the high lying (in the range of 460–490 nm) singlet excited state responsible for the short-wavelength fluorescence band (SF). The LF is not revealed in low polar (methylene chloride), polar nonprotonic (acetonitrile) and high viscose protonic (glycerol) solvents at 293 K, as well as at 77 K in ethanol. It arises as a result of deprotonation of a molecule in an excited state and emission of the resulting anion in the long-wavelength region. Based on the analysis of the spectral and kinetic data of the SF decay and the LF rise, a mechanism for the dye anion formation depending on the basicity of the polar solvent is proposed. Possible practical applications of the revealed spectral effect in biology, medicine and analytical chemistry are proposed.

Keywords: acridine(1,8)dione dyes, polar solvents, dual fluorescence, deprotonation.

DUAL FLUORESCENCE OF 10-HYDROXI ACRIDINE(1,8)DIONE DERIVATIVE IN POLAR SOLVENTS**S. L. Bondarev^{1*}, A. N. Pirko², T. F. Raichenok¹, A. S. Pilipovich¹** (¹B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: stan.bond.1944@gmail.com;²A. D. Saharov International State Institute of Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: pyrko1950@mail.ru)

Введение. Большой интерес к исследованиям фотоники акридин(1,8)дионового красителя (АКД) и его производных с различными заместителями в положениях 9 и 10



10-Гидрокси-3,3,6,6,9-пентаметил-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-декагидроакридин-1,8-дион (9,10-АКД)

обусловлен их широким применением в виде лазерных красителей [1], нелинейно-оптических элементов [2], медицинских препаратов [3], катализаторов фотополимеризации [4], сенсоров для обнаружения различных металлов [5] и органических анионов [6]. АКД применяются в качестве структурных аналогов в исследованиях никотин-амидадениндинуклеотидфосфата (НАДФ), который является широко распространенным в природе коферментом, катализирующим окислительно-восстановительные реакции в живых клетках [7].

В последнее время внимание исследователей направлено на поиск новых производных АКД, обладающих высоким квантовым выходом флуоресценции ($\Phi_{\text{фл}}$) и способных встраиваться в сложные биологические системы, содержащие различные аминокислоты и нуклеотиды [8—11]. Так, в [8] отмечено возрастание интенсивности флуоресценции АКД с заместителем $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ в положении 9 при взаимодействии с бычьим сывороточным альбумином (БСА) в водной среде, а в случае метильных и фенильных заместителей БСА — отсутствие влияния на флуоресценцию АКД. Однако при взаимодействии АКД с заместителем $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ в положении 9 с глицином наблюдается тушение флуоресценции красителя [11]. Причина такого различия в механизмах взаимодействия АКД с глицином и БСА, согласно [8, 11], состоит в разном влиянии глицина и БСА на внутримолекулярные процессы дезактивации энергии электронного возбуждения АКД.

Для АКД с заместителями $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ в положении 9 и протоном в положении 10 в [12] обнаружена дуальная флуоресценция с максимумами при 440 и 540 нм в апротонных растворителях и однополосная коротковолновая флуоресценция (КФ) в протонных растворителях. Дуальная флуоресценция возникает в результате излучения двух конформеров, которые образуются при вращении заместителя $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ вокруг одиночной связи относительно сопряженной системы молекулы АКД. В протонсодержащем растворителе (метаноле) вращение заместителя заторможено, так как метанол образует комплексы с АКД и наблюдается только флуоресценция из локально возбужденного состояния [12]. При этом конформеры образуются в основном состоянии, их квантовый выход очень мал ($\Phi_{\text{фл}} \approx 0.0056$).

В настоящей работе исследована фотоника нового соединения с метильной группой в положении 9 из класса 10-гидрокси-акридин(1,8)дионов, синтез которых описан в [13]. Основное внимание уделено анализу его спектральных, энергетических и кинетических свойств в органических растворителях с различными физико-химическими параметрами: вязкостью η , диэлектрической проницаемостью d , показателем преломления n при комнатной температуре и 77 К. Для установления механизма тушения флуоресценции и возникновения второй длинноволновой полосы (ДП) флуоресценции в 9-метил-10-гидроксипроизводном АКД использованы данные работы [14], в которой проведена оценка для 202 растворителей такого параметра, как основность (SB). Показано, что в растворителях с выраженными основными свойствами в возбужденном состоянии образуется анион АКД, люминесцирующий в области 670—710 нм.

Методика эксперимента. Синтез акридин(1,8)дионов, содержащих в качестве заместителя ОН-группу в положении 10, описан в [13]. Используемые растворители (НПК “Криохром”, Санкт-Петербург, Россия) при необходимости подвергались дополнительной сушке и перегонке [15].

Спектры поглощения зарегистрированы на спектрофотометре Cary-500 (США). Для расчета сил осцилляторов f и вероятностей флуоресценции $k_{\text{фл}}$ молярные коэффициенты экстинкции $\varepsilon(\nu)$ определены из спектров поглощения растворов с известной концентрацией красителя. Люминесцентные измерения проведены в необезгаженных растворах на спектрофлуориметре SOLAR (Беларусь) с регистрацией спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции в диапазоне 200—800 нм. Кван-

товые выходы флуоресценции ($\Phi_{\text{фл}}$) измерены относительно хинин-сульфата в 1 N H_2SO_4 с $\Phi_{\text{фл}} = 0.55$ [16]. Оптическая плотность растворов не превышала 0.1. В измерениях учтено изменение показателя преломления растворителя. Низкотемпературные измерения проведены в этаноле (95 %), который замерзает при 77 К прозрачным леденцом.

Наносекундные кинетики флуоресценции измерены методом счета единичных фотонов на флуорометре HORIBA Jobin Yvon (Франция). Возбуждение осуществлялось при $\lambda = 340$ нм с помощью светодиода NanoLED-340. Для регистрации использован монохроматор (1200 штр/мм) с модулем пикосекундного счета фотонов. Деконволюция с инструментальным откликом системы (promt) и аппроксимация кинетик затухания проведены с помощью программы DAS-6 (v. 6.2) (HORIBA Jobin Yvon).

Результаты и их обсуждение. Спектры поглощения, возбуждения флуоресценции и флуоресценции. Из рис. 1 и табл. 1 видно, что ДП в спектрах поглощения красителя во всех растворителях представляет собой широкую вибронную полосу с максимумом в диапазоне 370—390 нм, которая соответствует разрешенному $S_0 \rightarrow S_1$ электронному переходу. Этот переход формируется в результате внутримолекулярного переноса заряда от электронодонорной части молекулы, локализованной на атоме азота в положении 10, к электроноакцепторным атомам кислорода в положениях 1 и 8 [17]. Сила осциллятора f и вероятность флуоресценции $k_{\text{фл}}$, характеризующие интенсивности электронных переходов, рассчитаны из интеграла ДП [18]:

$$f = 1.3 \cdot 10^{-8} \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \int \epsilon(\nu) d\nu, \quad (1)$$

$$k_{\text{фл}} = 2.9 \cdot 10^{-9} \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \int \nu^2 \epsilon(\nu) d\nu, \quad (2)$$

где ν — частота максимума ДП, см^{-1} ; значения $f = 0.3$ — 0.5 и $k_{\text{фл}} = (5$ — $8) \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ соответствуют разрешенным диполь-дипольным электронным переходам. В отличие от остальных растворов, спектры поглощения и флуоресценции которых представлены на рис. 1, в щелочной среде ДП находится при 505 нм. Такой большой батохромный сдвиг ДП обусловлен сильными изменениями в химической структуре исследуемого соединения, которое представляет собой анионную форму. При этом максимум спектра флуоресценции анионной формы также сильно сдвинут в “красную” область (685 нм).

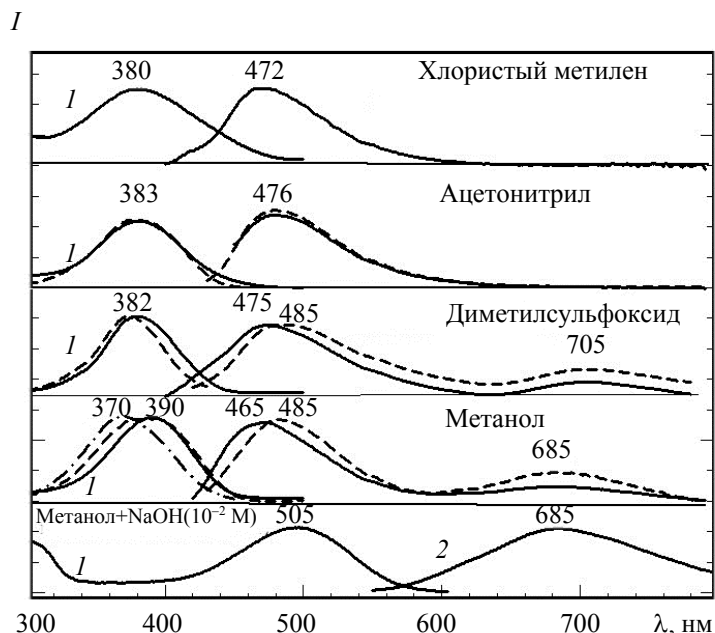


Рис. 1. Спектры поглощения (1), возбуждения флуоресценции (2) и флуоресценции (3) 9,10-АКД в различных растворителях при 293 К; $\lambda_{\text{возб}} = 340$ и 420 нм; $\lambda_{\text{рег}} = 470$ и 710 нм

В отличие от спектров поглощения спектры флуоресценции 9,10-АКД сильнее зависят от природы растворителей. По воздействию на спектры флуоресценции растворители можно разделить на две группы (табл. 1). В первую входят хлористый метилен (ДХМ), ацетонитрил и глицерин. Для них характерны наличие одной полосы флуоресценции и независимость спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции от длины волны возбуждения и регистрации. Во второй группе растворителей — N,N-диметилформамид (ДМФ), диметилсульфоксид (ДМСО) и спирты метанол, этанол. Для этой группы растворителей зарегистрированы дуальная флуоресценция и зависимость спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции от длины волны возбуждения и регистрации, что видно из сравнения спектров рис. 1. Так, при более длинноволновом возбуждении (420 нм) в спектрах флуоресценции в ДМФ, ДМСО и спиртах возрастает интенсивность ДФ, а спектр возбуждения флуоресценции при регистрации в полосе ДФ смещается относительно спектра возбуждения при регистрации в полосе КФ в длинноволновую сторону на 20 нм. Различие в спектрах флуоресценции 9,10-АКД в ацетонитриле и ДМСО наиболее проявляется в координатах $I_{\text{полгл}}/\nu$ и $I_{\text{фл}}/\nu^4$ (рис. 2), в которых строго выполняется закон зеркальной симметрии Л. В. Левшина [19].

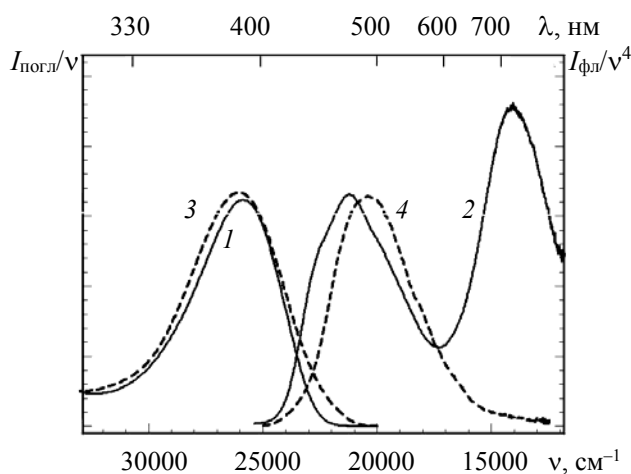


Рис. 2. Спектры поглощения и флуоресценции 9,10-АКД в ДМСО (1, 2) и ацетонитриле (3, 4) в координатах $I_{\text{полгл}}/\nu$ и $I_{\text{фл}}/\nu^4$ в зависимости от ν

Т а б л и ц а 1. Спектральные ($\lambda_{\text{полгл}}^{\text{макс}}$, $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$) и фотофизические ($\Phi_{\text{фл}}$, $\tau_{\text{фл}}$) характеристики 9,10-АКД в различных растворителях при 293 К

Растворитель	n [15]	d [15]	η , 10^3 Пз [15]	SB [14]	$\lambda_{\text{полгл}}^{\text{макс}}$, нм	$\lambda_{\text{фл1}}^{\text{макс}}$, нм	$\Phi_{\text{фл1}}$	$\tau_{\text{фл1}}$, нс	$\lambda_{\text{фл2}}^{\text{макс}}$, нм	$\Phi_{\text{фл2}}$
Хлористый метилен	1.424	8.9	3.9	0.178	380	472	0.7	9.3	—	—
Ацетонитрил	1.344	36.2	3.45	0.286	383	476	0.5	7.75	—	—
N,N-диметилформамид	1.430	36.7	7.96	0.613	385	482	0.15	2.4 7.3	710	0.04
Диметилсульфоксид	1.477	49.0	19.8	0.647	382	475	0.13	1.4 7.7	705	0.04
Этанол	1.359	24.5	11.9	0.685	392	462	0.05	0.1 8.7	710	0.02
Метанол	1.328	32.6	5.9	0.545	390	465	0.05	0.157.9	685	0.01
Глицерин	1.473	42.5	10^4	0.309	393	492	0.36	4.4	—	—

Отсутствие ДФ в ДХМ, ацетонитриле и глицерине нельзя объяснить на основании физико-химических параметров растворителей n и d (табл. 1). Хотя для ДМСО n и d характеризуются максимальными значениями, для ацетонитрила d больше, чем для этанола и метанола, а ДФ не обнаружена. Также ДФ не зарегистрирована в глицерине, для которого $d = 42.5$. Отсутствие ДФ в глицерине можно объяснить высокой вязкостью ($\eta = 10$ Пз), которая в 1000 раз больше, чем этанола и метанола.

Кроме того, ДФ не обнаружена в этаноле при 77 К. Объяснению высокой вязкостью противоречат данные η для ДМСО и ДМФ, которые в несколько раз превышают таковые для ДХМ и ацетонитрила, и ДФ в них надежно регистрируется. Обсуждая механизм возникновения ДФ в исследуемых растворителях, рассмотрим спектрально-кинетические свойства 9,10-АКД в зависимости от физико-химических параметров среды.

Кинетические свойства флуоресценции 9,10-АКД. Кинетики флуоресценции 9,10-АКД в ацетонитриле и ДМСО различаются характером затухания (рис. 3). Так, кинетика в ацетонитриле, как и в ДХМ, характеризуется моноэкспоненциальной зависимостью. В ДМСО при $\lambda_{\text{рег}} = 480$ нм кинетика следует двухэкспоненциальному закону. Различие в кинетиках иллюстрируется на рис. 3, а (вставка), где интенсивности представлены в логарифмическом масштабе. Необходимо отметить, что при регистрации по спектру КФ в ДМСО доля короткоживущей компоненты 1.4 нс возрастает от 42 % ($\lambda_{\text{рег}} = 450$ нм) до 91 % ($\lambda_{\text{рег}} = 580$ нм). На рис. 3, б изображены начальные участки кинетик свечения в ДМСО для $\lambda_{\text{рег}} = 480$ и 700 нм. Как показано на рис. 3, а, кинетика в ДМСО состоит из двух компонент — 1.4 и 7.7 нс, причем доля короткой компоненты 1.4 нс на длинноволновом крае полосы КФ преобладает. В то же время при $\lambda_{\text{рег}} = 700$ нм кинетика свечения на ранней стадии (2—4 нс) представлена кинетикой разгорания свечения с временем 1.8 нс.

Механизм образования дуальной флуоресценции. В результате спектрально-люминесцентного анализа показано, что в случае таких растворителей, как ДХМ, ацетонитрил и глицерин, когда спектры возбуждения флуоресценции практически совпадают со спектрами поглощения, а кинетики свечения следуют моноэкспоненциальному закону, можно сделать вывод об идентичности поглощающих и излучающих молекул, т. е. в этих растворителях отсутствуют специфические взаимодействия среды с красителем и реализуются в основном универсальные межмолекулярные взаимодействия.

До обсуждения природы полосы ДФ необходимо убедиться в отсутствии примесей в виде воды и др., которые могут образовывать люминесцирующие в области 670—710 нм комплексы с красителем. Для проверки этого измерены спектры флуоресценции 9,10-АКД как в этаноле, так и в этаноле с добавкой воды концентрацией 10^{-2} моль/л. Спектральных изменений (например, в виде роста интенсивности полосы ДФ и др.) не отмечено.

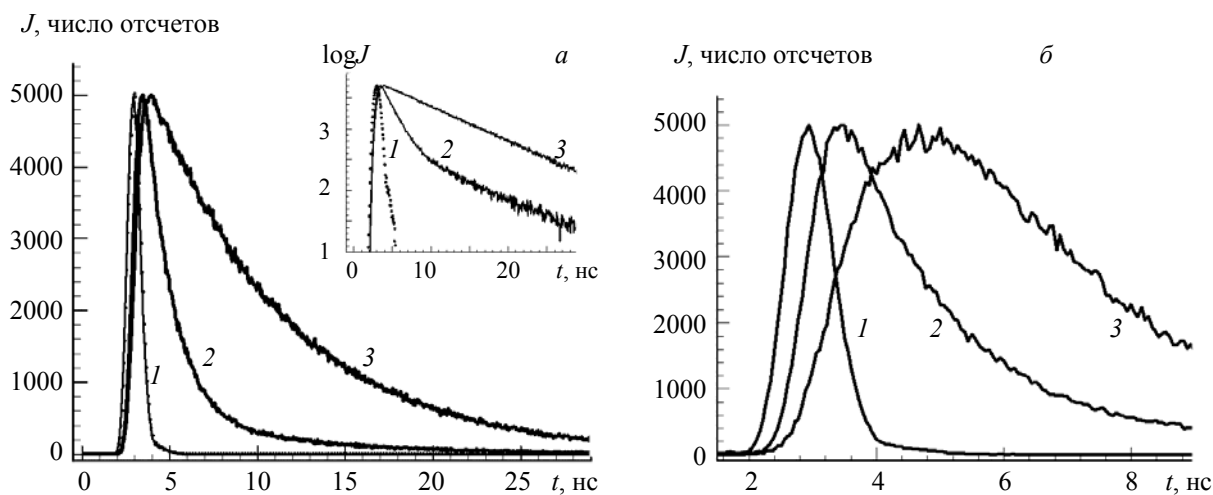


Рис. 3. Кинетики затухания флуоресценции 9,10-АКД: а — в ДМСО (2) и ацетонитриле (3) при $\lambda_{\text{возб}} = 340$ нм и $\lambda_{\text{рег}} = 480$ нм; б — в ДМСО при $\lambda_{\text{возб}} = 340$ нм, $\lambda_{\text{рег}} = 480$ (2) и 700 нм (3); 1 — импульс возбуждения; на вставке — кинетики в логарифмическом масштабе

В ДМФ, ДМСО и спиртах этаноле и метаноле дополнительно появляется полоса ДФ, а кинетики флуоресценции следуют двухэкспоненциальной зависимости. Положение и форма полос ДФ в этих растворителях практически совпадают с формой и положением спектра флуоресценции красителя в щелочной среде (рис. 1). Из такого совпадения спектральных данных можно сделать аналогичный вывод о происхождении второй полосы флуоресценции в четырех растворителях. Однако с этим выводом не согласуется тот факт, что спектр поглощения анионной формы с максимумом при 505 нм не

совпадает с максимумами в ДМСО и ДМФ 385 и 382 нм. Это противоречие устраняется, если предположить, что анион образуется в результате депротонирования молекулы хромофора в возбужденном состоянии под действием ДМСО и ДМФ. Подтверждением служат спектры возбуждения флуоресценции в ДМСО и метаноле. Небольшие различия между спектрами возбуждения флуоресценции (при $\lambda_{\text{рег}} = 470$ и 710 нм) и спектрами поглощения объясняются малыми различиями в структурах сольватов, ответственных за излучение КФ с максимумом при 475 нм и ДФ ($\lambda_{\text{max}} \sim 710$ нм). Идея о двух сольватах, образующихся между красителем и ДМСО, ДМФ и спиртами в основном состоянии, подтверждается кинетическими данными. Согласно этим данным для ДМСО, короткоживущая компонента (1.4 нс) ответственна за излучение сольвата, который является предшественником молекулярного сольвата, излучающего ДФ со временем разгорания 1.8 нс и затухания 2.35 нс. В метаноле и этаноле необходимо также учитывать процессы образования комплексов с водородной связью, которые создают дополнительные каналы безызлучательной дезактивации.

Предположение об участии ДМСО, ДМФ и спиртов в процессах образования анионов молекул 9,10-АКД в возбужденном состоянии основано на работах [13, 14] и наших экспериментальных данных. В частности, в [13] показано, что 10-гидроксипроизводные АКД в щелочной среде сильно изменяют цвет раствора от светло-желтого до насыщенного пурпурного. Причина такого изменения состоит в образовании отрицательно заряженного аниона АКД со спектром поглощения с максимумом при 500 нм. Изменение цвета раствора при изменении его pH дает возможность применять данные вещества в качестве кислотно-основных индикаторов [13].

Спектр флуоресценции анионной формы 9,10-АКД (рис. 1) подобен спектрам флуоресценции нашего красителя в ДМСО, ДМФ и спиртах. Особое место среди этих растворителей занимают ДМСО и ДМФ, которые в соответствии с классификацией органических растворителей по кислотно-основным свойствам [14] можно отнести к растворителям с выраженными основными свойствами. Квантовые выходы ДФ в этих растворителях относительно высоки ($\Phi_{\text{фл2}} \sim 0.05$).

Рассмотрим начальную стадию возникновения ДФ для ДМСО, так как именно для этого растворителя получен полный набор экспериментальных данных. Поскольку спектры возбуждения флуоресценции при регистрации по обеим полосам флуоресценции отличаются от спектров поглощения незначительно, можно говорить о слабой энергии связи между образующими сольват компонентами. Однако после возбуждения всех сольватных и несольватных молекулярных систем их последующие дезактивации значительно различаются. На это указывают спектрально-кинетические данные, полученные в результате регистрации по коротковолновой и длинноволновой полосам ДФ. Большое различие в длительностях флуоресценции (1.4 и 7.7 нс), регистрируемых по полосе КФ, указывает на структурное различие излучающих молекулярных центров.

Экспериментальные данные по затуханию свечения на длинноволновом крае полосы КФ с временем 1.4 нс с последующим разгоранием свечения на коротковолновом крае полосы ДФ при 700 нм с временем 1.8 нс (рис. 3, б) позволяют сделать вывод об образовании третьего излучающего центра, ответственного за ДФ и затухающего со временем 2.35 нс. Аналогично протекают процессы депротонирования в возбужденном состоянии молекулы хромофора в этаноле и метаноле. Однако в этих протонсодержащих растворителях добавляются процессы тушения, протекающие внутри комплексов с водородной связью. Этот новый тип тушения требует отдельного рассмотрения.

Несомненный интерес представляют спектрально-люминесцентные данные для глицерина — трехатомного спирта с самым низким среди спиртов параметром основности $SB = 0.309$. Поэтому для глицерина зарегистрирована только одна полоса КФ, максимально сдвинутая в длинноволновую область. Возможно, причина малого SB в глицерине — высокая вязкость этого растворителя. Этим можно объяснить отсутствие полосы ДФ в этаноле при 77 К, хотя при 293 К она проявляется в полной мере.

Заключение. Спектрально-кинетические исследования 10-гидрокси-3,3,6,6,9-пентаметил-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-декагидроакридин-1,8-диона в различных растворителях показали сильную зависимость спектров люминесценции от такого параметра растворителя, как основность, который определяет его электронодонорную способность. В растворителях с высокой основностью — диметилсульфоксиде (0.647), диметилформамиде (0.613), метаноле (0.545) и этаноле (0.685) — впервые зарегистрирована дуальная флуоресценция, состоящая из коротковолновой (460—490 нм) и длинноволновой (670—710 нм) полос. В растворителях с низкой основностью — ацетонитриле (0.286), хлористом метиле (0.178) и глицерине (0.309) — спектр флуоресценции имеет одну коротковолновую полосу. В результате анализа спектральных и кинетических данных затухания и разгорания флуорес-

ценции 9,10-АКД в диметилсульфоксиде установлен механизм образования дуальной флуоресценции из коротковолновой флуоресценции, который состоит в депротонировании молекулы в возбужденном состоянии с последующим высвечиванием его аниона. Полученные результаты дают полезную информацию о механизме межмолекулярного взаимодействия полярной среды с молекулой хромофора. Благодаря обнаружению дуальной флуоресценции 10-гидрокси-3,3,6,6,9-пентаметил-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-декагидроакридин-1,8-дион может найти практическое применение в биологии и медицине в качестве флуоресцентного зонда для тестирования полярности среды, а также в аналитической химии в качестве кислотно-основного индикатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф20Р-340).

- [1] **P. Shanmugasundaram, K. J. Prabahar, V. T. Ramakrishnan.** *J. Heterocycl. Chem.*, **30** (1993) 1003—1007
- [2] **G. K. Thorat, R. P. Tayade, N. Sekar.** *Opt. Mater.*, **62** (2016) 306—319
- [3] **N. Sahiba, A. Sethiya, J. Soni, S. Agarwal.** *Chem. Sel.*, **6** (2021) 2210—2251
- [4] **J. P. Foussier, F. Morlet-Savary, J. Lalevee, C. Ley.** *Materials*, **3** (2010) 5130—5442
- [5] **P. A. Kumar, V. T. Ramakrishnan, P. Ramamurthy.** *J. Phys. Chem. A*, **115** (2011) 14292—14300
- [6] **A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. E. Rice.** *Chem. Rev.*, **97** (1997) 1515—1566
- [7] **L. Stryer.** *Biochemistry*, 4th ed., Freeman, New York (1995)
- [8] **R. Kumaran, P. Ramamurthy.** *J. Lumin.*, **130** (2010) 1203—1210
- [9] **C. Seivaraju, P. Ramamurthy.** *Chem. Eur. J.*, **10** (2004) 2253—2262
- [10] **R. Kumaran, M. Vanjinathan, P. Ramamurthy.** *J. Lumin.*, **164** (2015) 146—153
- [11] **K. Anju, S. Gayathri, A. Sumita, P. Ramamurthy, R. Kumaran.** *J. Lumin.*, **199** (2018) 352—362
- [12] **V. Thiagarajan, C. Selvaraja, E. J. P. Malar, P. Ramamurthy.** *ChemPhysChem.*, **5** (2004) 1200—1209
- [13] **А. Н. Пырко.** *Журн. орг. химии*, **44** (2008) 1227—1236
- [14] **J. Catalan, C. Diaz, V. Lopez, P. Perez, J.-L. G.dePaz, J. G. Rodriguez.** *Liebigs Ann.* (1996) 1785—1794
- [15] **А. Гордон, Р. Форд.** *Спутник химика*, Москва, Мир (1976) 437—445
- [16] **J. N. Demas, G. A. Crosby.** *J. Chem. Phys.*, **75** (1971) 991—1012
- [17] **V. Karunakaran, P. Ramamurthy, T. Rosephrajan, V. T. Ramakrishnan.** *Spectrochim. Acta A*, **58** (2002) 1443—1451
- [18] **Б. С. Непорент, Н. Г. Бахшиев.** *Опт. и спектр.*, **5** (1958) 634—645
- [19] **Б. И. Степанов, Л. П. Казаченко.** *Журн. прикл. спектр.*, **14** (1971) 819—825