

С. С. Ануфрик, В. В. Тарковский, В. М. Никитченко,
А. В. Борисов, Н. Ю. Горобец

СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ И ФОРМИРОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КУМАРИНОВ

Одним из важнейших направлений дальнейшего развития и совершенствования лазеров на красителях является расширение спектрального диапазона генерации путем поиска новых фотостойких и эффективно генерирующих красителей. В настоящее время существует большое число органических красителей и родственных соединений, генерирующих при накачке лазерными импульсами наносекундной длительности. Однако при монохроматической накачке излучением импульсных ламп число генерирующих красителей значительно меньше, что обусловлено фотофизическими и фотохимическими процессами, происходящими в активной среде под влиянием излучения накачки. Кроме того, спектральный диапазон, в котором получена генерация при ламповой накачке, перекрыт эффективно генерирующими и фотоустойчивыми красителями крайне неравномерно [1]. По этой причине поиск новых эффективно генерирующих красителей, обладающих повышенной фотохимической устойчивостью, является актуальной задачей. Несмотря на достигнутые успехи, широкое практическое применение перестраиваемых лазеров на красителях в таких областях как технология, голография, лазерная спектроскопия, метрология, биомедицина и др. сдерживается из-за невысокой стабильности активных лазерных сред, сравнительно низкого КПД (особенно при ламповой накачке) и резко неравномерной эффективности генерации при смене красителей в условиях широкой перестройки по спектру. В этой связи большой интерес представляет использование в качестве активных сред в лазерах на красителях производных кумарина [2]. Это обусловлено тем, что соединения данного класса при мощной ламповой накачке обладают в сине-зеленой области спектра наилучшими энергетическими характеристиками и фотостойкостью [3]. Кроме того, ярко выраженная поляризация их молекулярной структуры позволяет расширить диапазон перестройки спектра генерации, используя эффекты сольватации [4, 5].

Данная работа посвящена исследованию спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик новых кумариновых красителей, эффективно генерирующих и обладающих повышенной фотостойкостью при ламповой накачке [6–12].

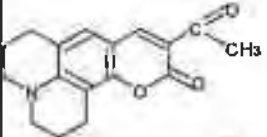
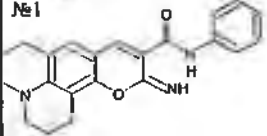
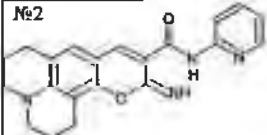
Исследование генерационных характеристик рассматриваемых соединений проводилось в лазере на красителях с ламповой накачкой. Резонатор лазера был образован диэлектрическим плоским зеркалом коэффициентом отражения $R \approx 100\%$ и стопой из двух плоскопараллельных пластин из стекла К-8, которая в данном случае являлась оптимальным выходным зеркалом. Система возбуждения представляла собой коаксиальную лампу-кювету, описанную в [13]. В разрядный контур входили десять соединенных параллельно малоиндуктивных конденсаторов К75-48 с общей емкостью 2,2 мкФ и ионитронный разрядник ИРГ-6. Напряжение питания составляло 17 кВ. Разрядный промежуток лампы заполнялся ксеноном под давлением 50 Торр. Длительность светового импульса накачки по уровню 0,5 составляла 2 мкс при фронте нарастания 0,8 мкс. Электрическая энергия импульса накачки составила 300 Дж. Измерение энергетических характеристик генерируемого излучения производилось измерителем энергии ИКТ-2Н, временные характеристики регистрировались с помощью двухлучевого запоминающего осциллографа С8-14 и фотоприемников типа ФК-20, спектральные параметры изучались с помощью дифракционного спектрографа ДФС-8.

В табл. 1 приводятся название, структурная формула, длина волны спектра максимума поглощения $\lambda_{\text{погл}}$, длина волны спектра максимума люминесценции, квантовый выход люминесценции, время жизни возбужденного состояния, энергия генерации $E_{\text{ген}}$, к.п.д. генерации $\eta_{\text{ген}}$, количество лазерных импульсов N после которых энергия генерации уменьшается в 2 раза (данный параметр характеризует фотохимическую устойчивость) для этанольных растворов одиннадцати изученных соединений при оптимальной плотности. Здесь же приводятся данные для одного из наиболее известных и эффективных лазерных сред – кумарина 334.

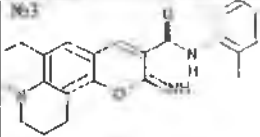
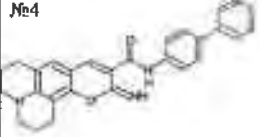
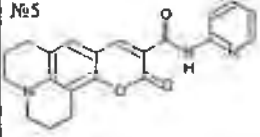
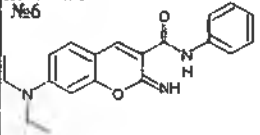
Из анализа данных, представленных в табл. 1, видно, что впервые получена генерация у семи новых соединений. Новые кумарины позволяют получать генерацию в спектральном диапазоне 495–525 нм. Наибольшую генерационную эффективность и фотохимическую устойчивость показали соединения 1–3. Они все являются юлолидинами и отличаются заместителями в третьем положении кумаринового кольца. Наибольшую генерационную эффективность и фотостойкость обеспечивает наличие у соединения 1 в третьем положении такого сильного акцептора электронов, как фенил-карбомойл группировки. Необходимо отметить, что соединение 1 обладает наиболее сильной

Таблица 1

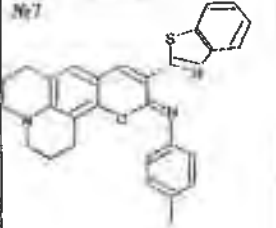
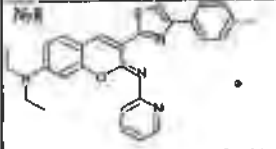
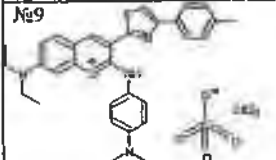
Спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики новых кумариновых красителей

Структурная формула соединения	λ_{max} , нм	λ_{em} , нм	Пл., %	τ , нс	Φ_{lum} , Дж	$\Delta\lambda_{em}$, нм	$N_{1/2}$
Эталонное соединение (кумарин 334) 	454	496	70	3,4	1,5	500-535	8
№1  <i>N</i> 10-фенил-11-имино- 2,3,6,7-тетрагидро- 1 <i>H</i> ,5 <i>H</i> ,11 <i>H</i> -пирано[2,3- /]пиридо [3,2,1- <i>ij</i>]хинил-10- карбоксиамид	445	485	51,4	2,2	2,2	518-524	12
№2  <i>N</i> 10-(2-пиридил)-11-имино- 2,3,6,7-тетрагидро 1 <i>H</i> ,5 <i>H</i> ,11 <i>H</i> -пирано[2,3- <i>f</i>] пиридо[3,2,1- <i>ij</i>]хинил-10- карбоксиамид	450	491	55,9	2,8	1,28	513-521	8

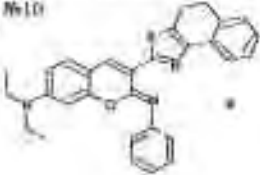
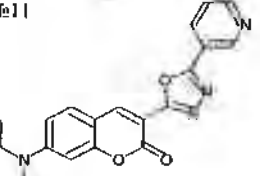
Продолжение таблицы 1

<p>№3</p>  <p><i>N</i>10-(2-метилфенил)-11-имино-2,3,6,7-тетрагидро-1<i>H</i>,5<i>H</i>,11<i>H</i>-пирано[2,3-<i>f</i>]пиридо[3,2,1-<i>ij</i>]хирил-10-карбоксамид</p>	445	491	39,5	1,9	2,0	512-522	10
<p>№4</p>  <p><i>N</i>10-(4-фенилфенил)-11-имино-2,3,6,7-тетрагидро-1<i>H</i>,5<i>H</i>,11<i>H</i>-пирано[2,3-<i>f</i>]пиридо[3,2,1-<i>ij</i>]хирил-10-карбоксамид</p>	450	487	31,9	1,31	0,1	517-522	1
<p>№5</p>  <p><i>N</i>10-(2-пиридил)-11-оксо-2,3,6,7-тетрагидро-1<i>H</i>,5<i>H</i>,11<i>H</i>-пирано[2,3-<i>f</i>]пиридо[3,2,1-<i>ij</i>]хирил-10-карбоксамид</p>	455	488	68,2	2,89	1,44	507-512	7
<p>№6</p>  <p><i>N</i>3-фенил-7-диэтиламино-2-имино-2<i>H</i>-3-хроменкарбоксамид</p>	430	473	49,8	1,95	0,56	495-501	2

Продолжение таблицы 1

<p>№7</p>  <p><i>N</i>11-(4-метилфенил)-10-(1,3-бензотиазол-2-ил)2,3,6,7-тетрагидро-1<i>H</i>,5<i>H</i>,11<i>H</i>-пирано[2,3-<i>f</i>]пиридо[3,2,1-<i>ij</i>]хирил-11-имин</p>	480	493	5,8	-	-	не генерирует	-
<p>№8</p>  <p><i>N</i>7,<i>N</i>7-диэтиламино-3-[4-(4-метилфенил)-1,3-тиазол-2-ил]-2<i>H</i>-(2-пиридил)-иминокумарин</p>	450	491	11,5	-	-	не генерирует	-
<p>№9</p>  <p>7-диэтиламино-2<i>N</i>-(4-диметиламиноанилино)-3-[4-(4-метилфенил)-1,3-тиазол-2ил]бензопиридил перхлорид</p>	520	490	19	-	-	не генерирует	-

Приложение таблицы 1

<p>№10</p>  <p>N,N'-диэтил-3-(4,5-дигидро[1,2-d][1,3]тиазол-2-ил)-2-фенилимино-2H-7-хроменил(диэтил)амин</p> <p>7-диэтиламино-3-(4,5-дигидро[1,2-d][1,3]тиазол-2-ил)-2N-фенил иминокумарин</p>	450	490	22,7	--	--	не генерирует	-
<p>№11</p>  <p>7-диэтиламино-3-[5-(3-пиридил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-кумарин</p>	445	491	35,86	--	0,68	513-521	6

фотохимической устойчивостью, которая превосходит таковую для эталонного кумарина 334 на 66%. У рассматриваемых соединений 1-3 наименьшей генерационной эффективностью и фотостойкостью обладает кумарин под номером 2, содержащий в третьем положении пиридил. На примере этого соединения видно, что не всегда величина квантового выхода флуоресценции и время жизни возбужденного состояния однозначно связаны с генерационной эффективностью, т.к. у последнего эти параметры самые высокие.

Добавление у 4-го соединения в 3-м положении еще одного фенильного кольца резко снижает генерационную эффективность и особенно фотостойкость. Спектрально-люминесцентные характеристики также резко ухудшаются. Это может быть связано с тем, что дополнительное фенильное кольцо приобретает возможность вращения вокруг одинарной связи, что приводит к нарушению плоскостной жесткой структуры молекулы, при этом изменяется характер перемещения л-

электронов вдоль цепи сопряженных связей. Вращение фенильного кольца может также приводить к безызлучательной дезактивации возбужденного уровня.

На примере соединений 2 и 5 видно, что оксиформа кумарина при одном и том же заместителе в 3-м положении по сравнению с иминокумарином несколько улучшает спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики, что может быть связано с более благоприятным распределением электронного заряда.

Замена у атома азота в 7-м положении кумаринового кольца двух приконденсированных насыщенных гетероциклов на диэтиламиногруппу (соединения 6, 11) ухудшает генерационные характеристики и особенно фотоустойчивость новых кумаринов. Это можно объяснить снижением жесткости и плоскостности структуры молекулы. Под воздействием мощного некогерентного УФ-излучения накачки такая структура больше подвержена фотораспаду.

Соединения 7–10 при ламповой накачке не генерировали. Их структура отличается наличием объемных заместителей во 2-м и 3-м положениях кумаринового кольца. Данные красители обладают чрезвычайно низким квантовым выходом люминесценции. На примере соединения 9 видно, что удлинение цепи сопряжения в молекуле кумарина позволяет сдвинуть спектр люминесценции в красную область спектра.

Таким образом, в результате проведенных исследований предложены новые кумариновые красители, генерирующие при ламповой накачке в спектральном диапазоне 495–525 нм, имеющие высокую генерационную эффективность и высокую фотохимическую устойчивость, которая в ряде случаев выше таковой для наиболее известных и используемых кумариновых красителей.

Литература

1. Новые эффективные красители для красной области спектра генерации / В.В. Маслов, М.И. Дзюбенко, С.Н. Коваленко и др. // Квант. Электроника 1987. Т. 14, № 8. С. 1576–1581.
2. Study of photophysical parameters and measurement of laser characteristics of coumarin 7 and acriflavine / J.V. Yenagi, M.R. Gorbal, M.I. Savadatti, D.K. Palit // Spectrosc. Lett. 1992. Vol. 25, № 1. P. 63–72.
3. Fletcher A.N., Bliss D.E., Kauffman J.M. Lasing and fluorescent characteristics of Nine. flashlamp-pumpable, coumarin dyes in ethanol and ethanol water // Opt. Commun. 1983. Vol. 47, № 1. P. 57–61.
4. Аристов А.В., Левин М.Б. Повышение эффективности генерации растворов кумарина 314 в присутствии люминесцирующих добавок // Опт. и спектро-

- скопия 1990. Т. 685, № 3 С 656-659
5. Спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики новых кумаринов / А.И. Акимов, А.Н. Соловьев, В.И. Южаков, М.А. Кирпиченко // Квант. Электроника. 1992. Т. 19, № 11 С 1075-1077
 6. *Маслов В.В., Дзюбенко М.И., Никитченко В.М.* Влияние растворителя на спектральные и генерационные характеристики лазерных иминокумариновых красителей // Квант. Электроника. 1989. Т. 15, № 4 С 709-714.
 7. Эффективная генерация в зеленой области спектра на растворах красителей нового класса / М.И. Дзюбенко, В.В. Маслов, И.Г. Науменко, В.П. Пелипенко // Опт. и спектроскопия. 1980. Т. 49, № 4 С. 764-768.
 8. *Дзюбенко М.И., Водотыка Г.С., Никитченко В.М.* Исследование некоторых спектральных и энергетических характеристик генерации ряда производных кумарина // Опт. и спектроскопия. 1975. Т. 39, № 3. С. 554-557.
 9. Влияние строения молекул производных кумарина на спектрально-люминесцентные и генерационные свойства их растворов / В.А. Мостовников, А.Н. Рубинов, С.С. Ануфрик и др. // ЖПС. 1977. Т. 27, № 1. С 59-65.
 10. Исследование генерационных характеристик новых кумариновых красителей при ламповой накачке / С.А. Батише, В.А. Мостовников, В.М. Никитченко, В.В. Тарковский // Вестн АНБ. Сер. физ.-мат. 1996. № 1. С. 83-87.
 11. *Ануфрик С.С., Тарковский В.В., Никитченко В.М.* Новые лазерные среды на основе бифлуорофорных молекул кумарина // ЖПС. 1999. Т. 66, № 5. С 675-681
 12. *Ануфрик С.С., Тарковский В.В., Никитченко В.М.* Генерационные характеристики гетерил-кумариновых красителей при микро- и наносекундном возбуждении // Лазерная физика и спектроскопия: Материалы IV Междунар. конф. по лазерной физике и спектроскопии / Под ред. В.К. Кононенко. В 2 ч. Ч. 2. Гродно: ГрГУ 1999. С. 192-194
 13. *Тарковский В.В., Ануфрик С.С.* Изучение спектров эффективности генерации новых кумариновых красителей // Квантовая электроника. Материалы III Междунар. науч.-техн. конф. / Под ред. И.С. Манака. Мн.: БГУ. 2000. С. 74-79.