

05
**Структура, генерационные характеристики и фотостабильность
новых гетерил-кумаринов**

© С.С. Ануфрик, С.Н. Анучин, В.В. Тарковский

Гродненский государственный университет им. Янки Купалы,
230023 Гродно, Республика Беларусь

e-mail: anufrick@grsu.by

Поступила в редакцию 03.04.2020 г.

В окончательной редакции 12.05.2020 г.

Принята к публикации 07.07.2020 г.

В условиях наносекундной когерентной накачки излучением электроразрядного эксимерного ХеСl-лазера, а также микросекундного лазерного возбуждения лазером-преобразователем на красителях и ламповой накачки исследован ряд 7-диэтиламинокумаринов, содержащих в положении 3 кумаринового ядра различные объемные заместители — гетероциклические радикалы. Установлена их роль и арильного фрагмента в структуре молекулы кумарина на спектральные и генерационные характеристики новых кумаринов. Экспериментально показано, что триазольный и оксадиазольный гетероциклы являются предпочтительными с точки зрения улучшения генерационной способности и фотоустойчивости исходных соединений. Модификация структуры молекул исходного 7-диэтиламино- и юлолидинкумаринов присоединением в положении 3 объемных гетероциклических радикалов позволила получить новые лазерные среды, генерирующие излучение в спектральном диапазоне 490–560 nm, обладающие достаточно высокой генерационной эффективностью и фотоустойчивостью при различных условиях возбуждения.

Ключевые слова: кумариновые красители, 7-диэтиламинокумарины, гетероциклические радикалы, спектральные и генерационные характеристики, юлолидинкумарины.

DOI: 10.21883/OS.2020.12.50326.127-20

Одной из важных проблем, сдерживающих широкое практическое применение лазеров на красителях (ЛК), являются их недостаточно высокие генерационные характеристики, обусловленные фотораспадом органических молекул, и как следствие — недостаточный ресурс работы активных сред данного класса. Особенно это актуально для ЛК с ламповой накачкой, где в излучении накачки присутствует достаточно жесткое УФ излучение. При когерентной накачке фотораспад играет существенную роль при использовании в качестве источников возбуждения лазеров, излучающих в УФ области спектра [1–8]. Под воздействием излучения накачки органические молекулы участвуют в фотохимических реакциях, в результате которых образуются обратимые и необратимые фотопродукты, вносящие потери в области усиления активной среды. Указанные процессы в значительной степени ограничивают возможности создания и ресурс работы высокоэффективных жидкостных и твердотельных активных сред перестраиваемых лазеров на красителях.

В связи с вышесказанным актуальной задачей является поиск новых генерирующих красителей, обладающих повышенной эффективностью и фотостойкостью. Анализ литературных источников показывает, что наиболее перспективными соединениями в сине-зеленой области спектра являются красители кумаринового класса [9–13]. Данные красители характеризуются достаточной генерационной эффективностью как при лазерной, так и ламповой накачке. Они перекрывают генерируемым

излучением спектральный диапазон 450–500 nm. При этом актуальным является поиск новых лазерных соединений для области спектра 500–560 nm. Известные красители перекрывают данный спектральный диапазон лишь частично и характеризуются весьма низкой эффективностью генерации [10]. Существует достаточно много работ, посвященных вопросам фотостабильности и повышению ресурса работы лазерных красителей при воздействии мощного УФ излучения накачки [14–18]. Так, в [14] показано, что уменьшение КПД генерации для соединений, генерирующих в области 400 nm, связано с внутримолекулярными фотофизическими процессами при увеличении длительности и плотности мощности импульсов накачки эксимерного лазера. В [15] отмечается, что фотостабильность указанных сред сильно зависит от интенсивности и длительности импульсов накачки, так как эти параметры влияют на соотношение выходов промежуточных необратимых фотопродуктов. Фотостабильность молекул органических красителей зависит также и от других факторов. Авторами работы [16] показано, что при мощной когерентной накачке существенное влияние оказывает формирование усиленной суперлюминесценции. В [17,18] предлагается метод анализа фотофизических процессов, позволяющий оценить энергию электронных состояний, силы осцилляторов электронных переходов, поляризации излучения и другие параметры.

Исследование генерационной эффективности и фотостабильности кумариновых красителей в настоящей ра-

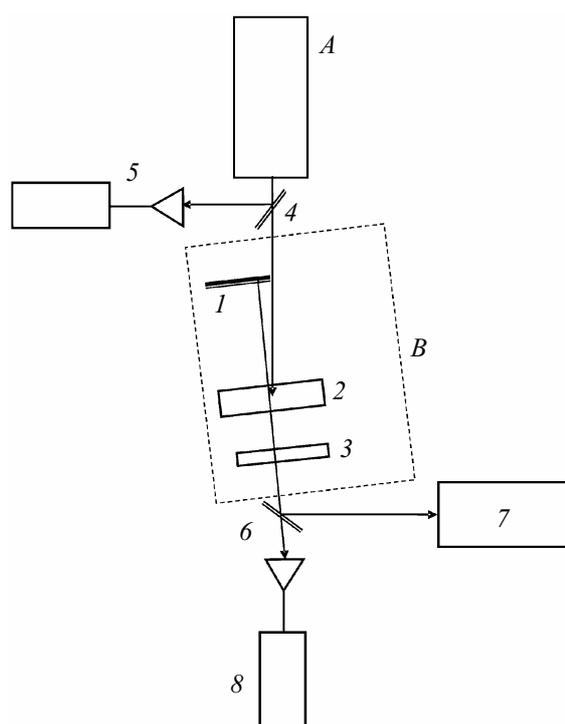


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: А — лазер накачки (на красителях с ламповым возбуждением или электрозарядный ХеСI-лазер); В — лазер на красителях (лазер-преобразователь): 1 — „глухое“ зеркало резонатора лазера на красителях, 2 — кювета с красителем, 3 — выходное зеркало лазера на красителях, 4, 6 — стеклянные поворотные пластинки, 5, 8 — измерители энергии, 7 — дифракционный спектрограф.

боте проводилось в условиях наносекундной когерентной накачки излучением электрозарядного эксимерного ХеСI-лазера, микросекундного лазерного возбуждения лазером-преобразователем на красителях и ламповой накачки. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Энергия излучения (генерации) возбуждающего эксимерного ХеСI-лазера равнялась 200 мДж при длительности импульса 60 нс. Излучение накачки фокусировалось цилиндрической линзой ($f = 10$ см) и направлялось по квазипродольной схеме в кювету с этанольным раствором исследуемого красителя. Резонатор ЛК с базой $L = 15$ см был образован плоским зеркалом с коэффициентами отражения $R_1 \sim 100\%$ и выходным зеркалом с оптимальным коэффициентом отражения $R_2 \sim 30$ и 60% (в зависимости от вида накачки). В качестве источника микросекундной когерентной накачки использовался ЛК на основе коаксиальной лампы-кюветы с внутренним диаметром 8 мм и длиной 250 мм. Эта же лампа-кювета применялась для исследования кумариновых соединений на фотостойкость (ламповое возбуждение). Длительность светового импульса накачки по уровню 0.5 составляла 2 мкс при фронте нарастания 0.8 мкс. Электрическая энергия возбуждающего импульса равнялась 300 Дж. Концентрация исследуемых сое-

динений в этанольных растворах была оптимальной для каждого вида возбуждения. При когерентном лазерном возбуждении она равнялась $\sim 10^{-3}$ mol/l, а для ламповой накачки $\sim 10^{-4}$ mol/l.

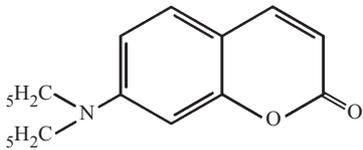
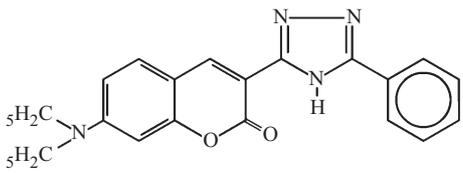
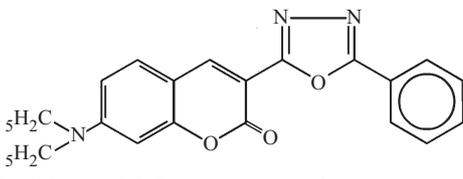
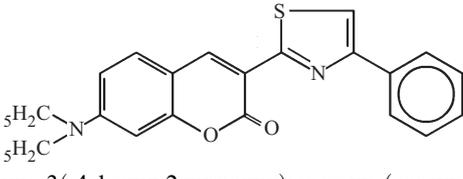
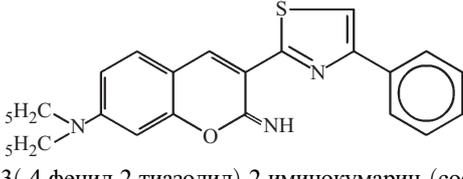
Измерение энергии генерации ЛК и контроль энергии накачки осуществлялись измерителями ИМО-2Н. Спектр широкополосной генерации регистрировался спектрографом ДФС-8 или СТЭ-1 со световодной транспортировкой излучения.

В табл. 1 представлен ряд 7-диэтиламинокумаринов (7-ДАК), содержащих в положении 3 кумаринового ядра различные объемные заместители — гетероциклические радикалы. В таблице указаны названия соединений, структурные формулы, длины волн максимумов поглощения ($\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$) и флуоресценции ($\lambda_{\text{flu}}^{\text{max}}$) выход флуоресценции (η_{flu}), энергия генерации (E_{gen}) при ламповой накачке, КПД генерации при лазерном возбуждении (Eff), спектральный диапазон генерации ($\Delta\lambda_{\text{gen}}$).

Сравнение спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик данных соединений проводилось в зависимости от молекулярной структуры заместителя в последовательности от незамещенного 7-ДАК до соединений, содержащих триазольный, оксадиазольный и тиазольный гетероциклы. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом и двумя двойными С—С-связями соответствуют требованиям ароматичности. Ядра гетероциклов представляют собой плоский цикл с сопряженной системой электронных орбиталей, которая включает $4n + 2p$ -электронов, два из которых поставляет гетероатом. Атом азота „пиррольного“ типа существует в sp^2 -гибридном состоянии и образует три σ -связи: две с углеродом, одну с водородом или заместителем. σ -связи сформированы за счет гибридных орбиталей, тогда как неподеленная электронная пара занимает негибридную p -орбиталь, что делает ее способной к сопряжению с углерод-углеродными π -связями кумаринового ядра. Таким образом, гетероатом азота предоставляет циклической π -электронной системе два электрона. В совокупности с четырьмя электронами атомов углерода образуется ароматический секстет ВЗМО. Исследуемые гетероциклические радикалы объединяет тот факт, что число π -электронов на высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) превышает число атомов в кольце, в связи с чем они являются π -избыточными [15].

Как видно из таблицы, присоединение триазольного гетероцикла с 4-фенильной группой (соединение № 1) в положении 3 к 7-ДАК приводит к резкому батохромному сдвигу максимумов спектра поглощения (на 52 нм) и спектра флуоресценции (на 24 нм). При этом стоксов сдвиг между спектрами поглощения и флуоресценции сократился на 28 нм, что не отразилось на квантовом выходе флуоресценции, который равнялся 70%. Энергия генерации данного соединения возросла в 1.5 раза (до 2 Дж), а спектр генерации сместился в зеленую область на 40 нм. Сокращение стоксова сдвига привело к расположению спектра генерации на длинноволновом

Таблица 1. Спектральные и генерационные характеристики производных 7-ДАК

| Структурная формула Название соединения | $\lambda_{\text{fls}}^{\text{max}}$, nm | $\lambda_{\text{flu}}^{\text{max}}$, nm | η_{flu} , % | E_{gen} , J | Eff, % | $\Delta\lambda_{\text{gen}}$, nm |
|---|---|---|----------------------------|-------------------------|-----------|--------------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|  7-диэтиламинокумарин (7-ДАК) | 380 | 459 | 70 | 1.3 | 30 | 465–475 |
|  7-диэтиамино-3-(4-фенил-1,3,4-триазолил-2)кумарин (соединение № 1) | 432 | 483 | 70 | 2.0 | 15 | 500–515 |
|  7-диэтиамино-3-(4-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2)кумарин (соединение № 2) | 442 | 491 | 65 | 0.8 | 14 | 505–521 |
|  7-диэтиамино-3-(4-фенил-2-тиазолил)кумарин (соединение № 3) | 443 | 500 | 90 | 0.3 | 3 | 550–580 |
|  7-диэтиамино-3-(4-фенил-2-тиазолил)-2-иминокумарин (соединение № 4) | 440 | 512 | 90 | 0.65 | 7 | 520–532 |

крыле спектра флуоресценции. Характерно, что при возбуждении эксимерным лазером КПД генерации уменьшился в 2 раза (с 32 до 15%). Причиной этому может являться высокая плотность мощности УФ излучения накачки ($\sim 2 \text{ MW}$), приводящая, возможно, к разрыву связи или к фотораспаду объемного гетероцикла и появлению дополнительных потерь.

Значительный длинноволновый сдвиг спектров поглощения и флуоресценции при присоединении 4-фенил-триазолил радикала к кумариновому ядру обусловлен удлинением цепи сопряжения молекулы, как уже отмечалось, появлением дополнительных π -электронов и соответственно усилением их осцилляции при возбуждении. Наличие сильного электронно-акцепторного заместителя в положении 3 и донорной диэтиламиногруппы в

положении 7 кумаринового ядра изменяет цепь сопряжения молекулы по сравнению с незамещенным 7-ДАК, где электронно-акцепторной является карбонильная группа в положении 2. Локализация отрицательного заряда на гетероциклическом радикале и положительного на диэтиламиногруппе кумарина приводит к возрастанию дипольного момента молекулы и соответственно усилению осцилляции π -электронов по новой цепи сопряжения при возбуждении.

Замена 4-фенил-триазольного гетероцикла на 4-фенил-оксадиазольный в положении 3 кумаринового ядра (соединение № 2) сопровождается дальнейшим, но не столь значительным батохромным смещением спектров поглощения на 10 nm и флуоресценции на 8 nm. Квантовый выход флуоресценции снизился на 5%, а энергия

генерации уменьшилась более чем в 2 раза (0.8J) по сравнению с соединением № 1. При когерентном возбуждении, однако, КПД генерации практически не изменился. Снижение энергии генерации при ламповой накачке может быть связано с меньшей фотоустойчивостью оксадиазольного радикала. Длинноволновое смещение спектров поглощения и флуоресценции соединения № 2 по сравнению с соединением № 1, вероятно, обусловлено большей электроотрицательностью оксадиазольного радикала из-за наличия в структуре гетероцикла кислорода. Атомы кислорода и серы, как и атом азота, способны выступать в качестве донора неподеленной пары электронов, дополняя ароматический электронный секстет ВЗМО молекулы. Следует отметить, что в молекулах с гетероатомом кислорода и серы не образуется третьей σ -связи, но имеется дополнительная неподеленная электронная пара. Эта пара электронов, находящаяся на гибридной орбитали, очевидно, не может вступить в сопряжение с π -системой ядра ввиду того, что sp^2 -орбиталь ориентирована перпендикулярно по отношению к p -орбиталям.

Переход к соединению № 3, содержащему 4-фенил-2-тиазолил радикал, не отразился на положении спектра поглощения, но максимум спектра флуоресценции сместился батохромно на 9 nm, и квантовый выход флуоресценции возрос до 70%. При этом энергия генерации снизилась до уровня порога, а КПД генерации составил несколько процентов ($\sim 3\%$). Как видно, квантовый выход флуоресценции не коррелирует с эффективностью генерации. Слабая генерационная эффективность данного соединения обусловлена, вероятно, наличием атома серы в пятичленном гетероцикле.

При этом важную роль играет электроотрицательность серы, находящейся в составе цикла. При переходе от атома азота к сере, а затем к кислороду донорный мезомерный эффект гетероатома ослабевает, а индуктивный акцепторный — возрастает, в результате чего изменяется направление дипольного момента, подтвержденное экспериментально [15].

Изменение структуры молекулы соединения № 3 путем замены карбонильной группы на иминогруппу (соединение № 4) в положении 2 кумаринового ядра привело к незначительному коротковолновому сдвигу максимума спектра поглощения (~ 3 nm) и батохромному смещению максимума спектра флуоресценции на 12 nm. Квантовый выход флуоресценции увеличился до 80%, а энергия и КПД генерации возросли вдвое — до 0.7J и 7% соответственно. При этом спектр генерации тиазолил иминокумарина расположен в области 520–560 nm, что соответствует смещению максимума спектра на 70 nm по сравнению с незамещенным 7-диэтиламинокумарином.

Далее проведено сравнение спектральных и генерационных характеристик новых гетерил-кумаринов с ядром юлолидина. Стабилизация структуры кумариновой основы ядром юлолидина 7-N(CH₂)₆ обеспечивает более жесткую планарную структуру молекулы. Это привело к

значительному возрастанию разности дипольных моментов молекулы в основном и возбужденном состояниях, и как следствие, к уменьшению вероятностей внутренней и интеркомбинационной (ИК) конверсий [15].

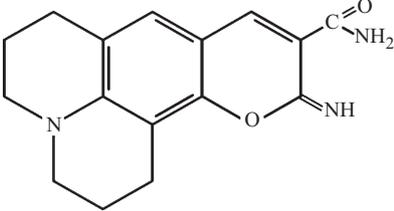
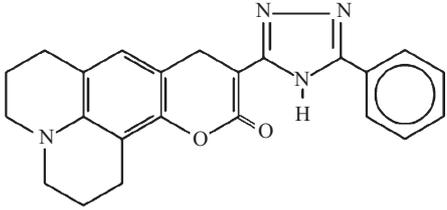
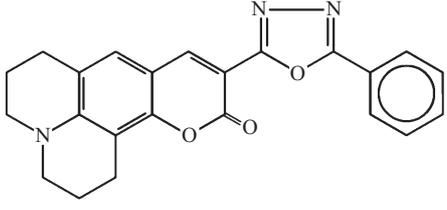
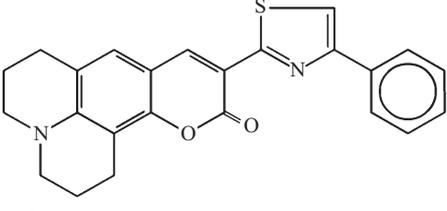
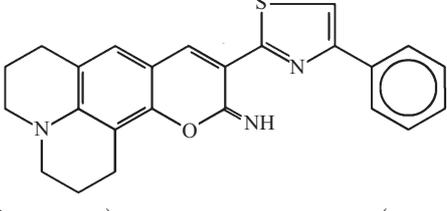
Результаты исследования представлены в табл. 2. В качестве эталонного соединения выбран 3-карбамоил-2-иминоюлолидинкумарин, который в настоящее время является наиболее эффективным и фотостабильным лазерным красителем, генерирующим излучение в зеленой области спектра. Высокая генерационная эффективность и фотоустойчивость 3-карбамоил-2-иминоюлолидинкумарина обусловлена конформационной стабильностью молекулы, ее большей ароматичностью и меньшей вероятностью внутренней и ИК конверсий.

Как видно, замена карбамоильной группы на 4-фенил-триазольный гетероцикл в положении 3 молекулы кумарина (соединение № 1') приводит к синхронному длинноволновому сдвигу спектров поглощения и флуоресценции на 30 nm. Квантовый выход флуоресценции возрос до 90%. При этом энергия при ламповом возбуждении и КПД генерации (лазерная накачка) практически не изменились и составили 2.0J и 15% соответственно. Спектр генерации этого соединения расположен в области 530–560 nm. Переход к соединению № 2', содержащему оксадиазольный гетероцикл, сопровождается значительным снижением энергии генерации (более чем в 3 раза) и КПД. Спектр генерации при этом сместился гипсохромно на 20 nm и соответствует области генерации эталонного соединения. Снижение генерационной эффективности и соответственно коротковолновый сдвиг спектра генерации свидетельствуют о возрастании наведенных потерь. В частности, как будет показано далее, о появлении дополнительного поглощения в спектральной области 530–560 nm, обусловленного, вероятно, продуктами фотораспада оксадиазольного гетероцикла из-за наличия в структуре сильного акцептора — кислорода.

Для соединения № 3', содержащего 4-фенил-2-тиазольный радикал, наблюдается дальнейшее батохромное смещение спектров поглощения и флуоресценции на 10 nm по сравнению с соединением № 2'. Длинноволновое смещение спектров однозначно обусловлено заменой оксадиазольного на тиазольный гетероцикл (аналогично 7-ДАК). При этом наблюдается значительное снижение энергии генерации (до 0.4J), а КПД при лазерном возбуждении составил $\sim 6\%$. Как уже отмечалось, причиной низкой генерационной эффективности данного соединения может являться наличие серы в пятичленном гетероцикле. Как известно, сера является элементом третьего периода. Валентный угол C-S-C в тиазольном гетероцикле близок к 90°, что не характерно для sp^2 -гибридного атома в пятичленном цикле (обычно он равен 108° для тиофена) [15].

Согласно литературным данным [15], атом серы почти не гибризован, и σ - и π -связи образованы чистыми p -орбиталями. В соответствии с альтернативной версией в образовании связей C-S принимают участие

Таблица 2. Спектральные и генерационные характеристики производных юлолидинкумарина

| Структурная формула Название соединения | $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$, nm | $\lambda_{\text{flu}}^{\text{max}}$, nm | η_{flu} , % | E_{gen} , J | Eff, % | $\Delta\lambda_{\text{gen}}$, nm |
|---|---|---|----------------------------|-------------------------|-----------|--------------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|  3-карбамоил-2-иминоюлолидинкумарин (эталонное соединение) | 445 | 480 | 80 | 2.8 | 36 | 512–530 |
|  3-(4-фенил-1,3,4-триазолил-2)юлолидинкумарин (соединение № 1') | 460 | 510 | 90 | 2.5 | 15 | 530–560 |
|  3-(4-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2)юлолидинкумарин (соединение № 2') | 460 | 506 | 90 | 0.8 | 13 | 518–530 |
|  3-(4-фенил-2-тиазолил)юлолидинкумарин (соединение № 3') | 470 | 516 | 90 | 1.0 | 9 | 525–545 |
|  3-(4-фенил-2-тиазолил)юлолидиниминокумарин (соединение № 4') | 461 | 521 | 90 | 1.15 | 10 | 550–570 |

d-орбитали атома серы, что отражается на пространственной конфигурации тиазольного гетероцикла.

Характерно, что замена карбонильной группы на иминогруппу в положении 3 тиазолилюлолидинкумарина (соединение № 4', табл. 2) привела к противоположному синхронному смещению спектров поглощения и флуоресценции: спектр поглощения сместился гипсохромно

на 5 nm, а спектр флуоресценции — батохромно также на 5 nm. При этом квантовый выход флуоресценции сохранился на уровне 90%, а энергия генерации и КПД возросли вдвое. Положительное влияние иминогруппы в структуре молекулы может быть обусловлено ее хорошими элетронно-акцепторными свойствами, что проявляется также в более высокой генерационной

эффективности эталонного соединения (3-карбамоил-2-иминоюлолидинкумарин).

Для объяснения различий в энергии и КПД генерации гетерил-кумариновых соединений далее исследовалась их фотоустойчивость при лазерном и ламповом возбуждениях.

Зависимость энергии генерации гетерил-кумаринов от количества облучений в лампе-кювете приведена на рис. 2. Как видно из рисунка, для всех исследованных соединений 10-кратное облучение приводит к снижению энергии генерации в два раза, что соответствует 3 кJ вложенной электрической энергии. Дальнейший ход зависимостей является более плавным, монотонным, и для различных соединений после 30–60 импульсов облучения наблюдается срыв генерации.

Характерно, что наибольшей фотостойкостью в условиях ламповой накачки среди 7-ДАК обладают соединения, содержащие в положении 3 кумаринового ядра триазольный и оксадиазольный гетероциклы (соединения № 1 и № 2). При этом они характеризуются более высокой эффективностью генерации. Краситель 3-(4-фенил-2-тиазолил)юлолидинкумарин (соединение № 3') с тиазольным гетероциклом (рис. 2, кривая 4) имеет меньшую начальную энергию генерации, но по фотоустойчивости сравним с эталонным соединением, что объясняется наличием ядра юлолидина в структуре данной молекулы и специфическими свойствами атома серы в гетероцикле. Сравнение кривых на рис. 2 показывает, что данные кумариновые соединения обладают более высокой фотохимической стойкостью, чем родамин 6G (кривая 5). Так, если у новых соединений генерационная способность в лазере с ламповой накачкой сохраняется после 30–50 импульсов возбуждения, то для родамина 6G она исчезает уже после 3–5 импульсов возбуждения [17].

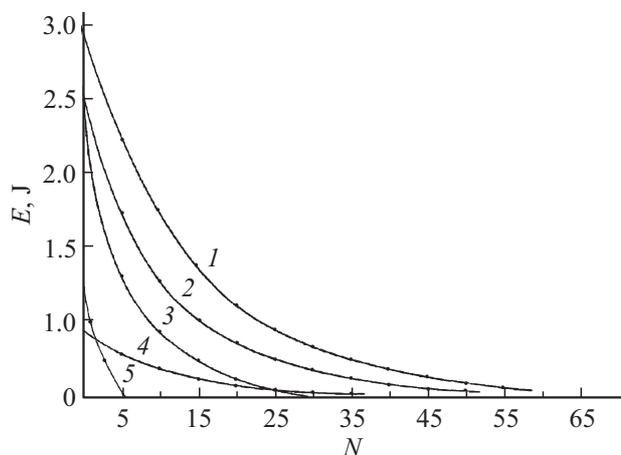


Рис. 2. Зависимость энергии генерации новых гетерил-кумаринов от количества N импульсов облучения в коаксиальной лампе-кювете: 1 — „эталонный“ кумарин, 2 — соединение № 1, 3 — соединение № 2, 4 — соединение № 3', 5 — родамин 6G.

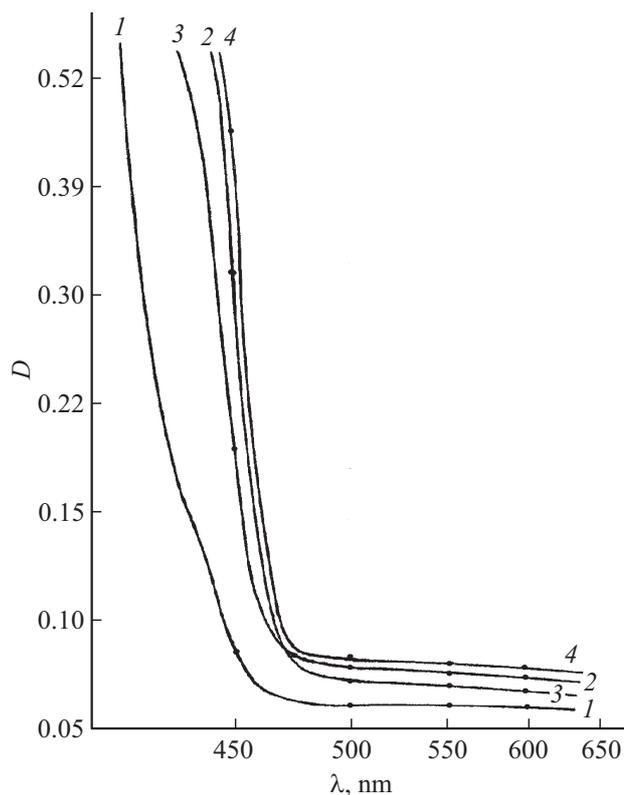


Рис. 3. Зависимость оптической плотности D в области генерации раствора 3-карбамоил-2-иминоюлолидинкумарина после облучения: 1 — необлученный раствор, 2 — облученный излучением эксимерного XeCl-лазера, 3 — облученный в лампе-кювете, 4 — облученный XeCl-лазером и в лампе-кювете.

Для выяснения причины падения генерационной эффективности далее исследовалась зависимость оптической плотности растворов исследуемых соединений от количества облучений в условиях лазерной и ламповой накачки. На рис. 3 приведено изменение оптической плотности в области длинноволнового склона полосы флуоресценции и области генерации „эталонного“ соединения (3-карбамоил-2-иминоюлолидинкумарин) после облучения в коаксиальной лампе-кювете и излучением XeCl-лазера. Как видно из рис. 3, в спектральной области генерации эталонного соединения наблюдается прирост оптической плотности (ΔD) при всех видах облучения. Наибольшее значение $\Delta D = 0.04$ по сравнению с необлученным раствором наблюдается при возбуждении эксимерным лазером и ламповой накачке.

При возбуждении XeCl-лазером длинноволновая полоса поглощения эталонного соединения сместилась батохромно на ~ 20 nm (рис. 3), при этом прирост оптической плотности по сравнению с необлученным раствором составил $\sim 30\%$. В результате максимум спектра генерации сместился также на 15 nm с 530 до 545 nm без снижения эффективности генерации.

Характер зависимости оптической плотности облученных растворов гетерил-кумаринов от длины волны различается (рис. 4). Как и для эталонного соединения, для облученных растворов красителей наблюдаются различия на длинноволновом склоне полосы флуоресценции, связанные, вероятно, с образованием продуктов фотораспада и появлением наведенного поглощения. Характерным для всех исследованных соединений является прирост оптической плотности в спектральной области генерации.

Прирост оптической плотности (ΔD) в спектральной области генерации облученных соединений представлен в табл. 3. Как видно, для 7-ДАК с триазольным гетероциклом прирост оптической плотности в области генерации практически совпадает с эталонным соединением (незамещенный 7-ДАК, $\Delta D \sim 13 \cdot 10^{-3}$). Среди изученных соединений наименьшее значение $\Delta D = (4-8) \cdot 10^{-3}$ наблюдается для 7-диэтилололидинкумаринов, содержащих триазольный и оксадиазольный гетероциклические радикалы, что отражается на их большей энергии генерации.

Прирост оптической плотности и уширение спектра поглощения в длинноволновой области могут свидетельствовать о том, что основной причиной химических и фотохимических превращений молекул кумаринов может являться процесс размыкания пиранового кольца. При переходе молекулы гетерил-кумарина в

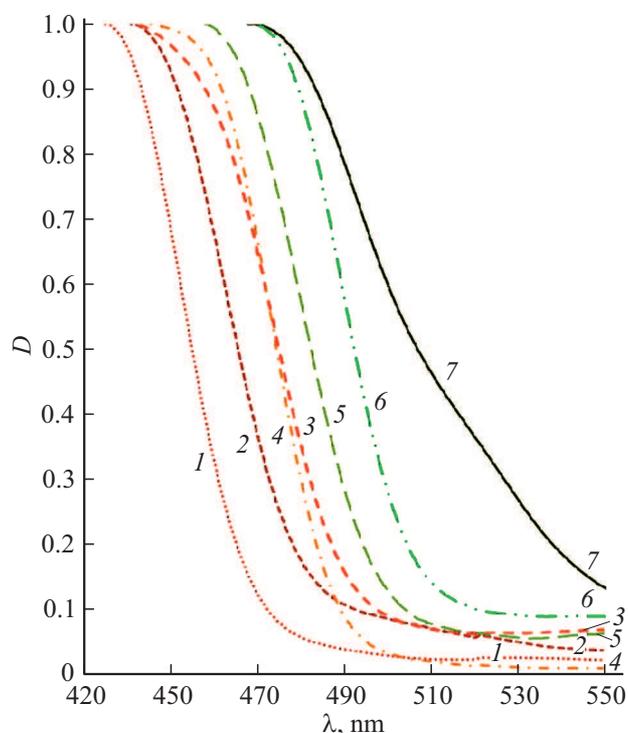


Рис. 4. Зависимость оптической плотности от длины волны в области генерации облученных гетерил-кумаринов: 1 — соединение № 1, 2 — соединение № 2, 3 — соединение № 3, 4 — соединение № 4, 5 — соединение № 2', 6 — соединение № 3', 7 — соединение № 4'.

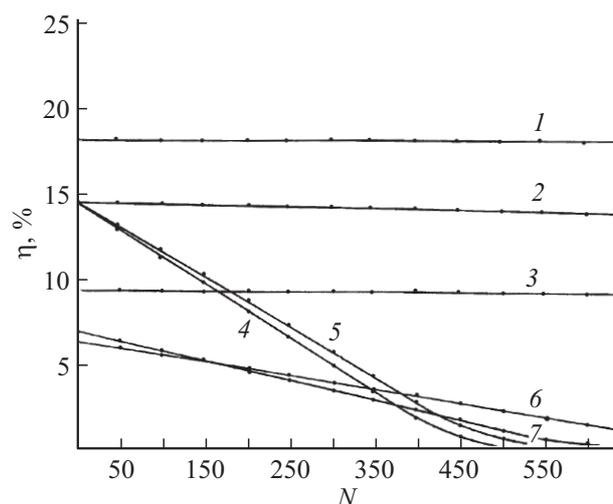


Рис. 5. Зависимость КПД генерации гетерил-кумаринов от количества облучений импульсами микросекундной (1-3), наносекундной (4-7) длительности: 1 — „эталонный“ кумарин; 2, 5 — соединение № 1; 3, 4 — соединение № 2; 6 — соединение № 4'; 7 — соединение № 3.

возбужденное состояние размыкание пиранового кольца приводит к перераспределению π -электронной плотности в цепи сопряжения кумаринового ядра и остатка гетероциклического радикала, обусловленного разрывом связей $-C-N-C-$, $-C-O-C-$ и $-C-S-C-$ в пятичленном гетероцикле. Эти процессы сопровождаются ростом вероятности безызлучательных переходов, резким падением квантового выхода флуоресценции и эффективности генерации [18].

Как видно из таблицы, наибольший прирост оптической плотности в ряду замещенных 7-ДАК наблюдается для окса- и триазолил-производных кумарина (соединения № 2 — $\Delta D = 62 \cdot 10^{-3}$ и № 4 — $\Delta D = 46 \cdot 10^{-3}$). Для юлолидинкумаринов с данными заместителями прирост оптической плотности значительно меньше (соединения № 2' — $\Delta D = 4 \cdot 10^{-3}$ и № 4' — $\Delta D = 18 \cdot 10^{-3}$), что и подтверждается их большей фотоустойчивостью.

На рис. 5 приведена зависимость КПД генерации гетерил-кумаринов от количества импульсов облучения когерентным излучением наносекундной и микросекундной (ЛК на красителях) длительности. Как видно из рисунка, при когерентной микросекундной накачке наибольшей фотостойкостью обладают 7-диэтил-юлолидинкумарины, содержащие триазольный гетероцикл, а значительно меньшей фотоустойчивостью характеризуются производные 7-ДАК, содержащие в положении 3 окса- и триазольный радикалы.

Снижение генерационной эффективности 7-диэтиламино-3-(4-фенил-1,3,4-триазолил-2)кумарина (соединение № 1) в зависимости от вида и количества импульсов возбуждения представлено на рис. 6. Как видно из рисунка, эффективность генерации соединения № 1 при микросекундном возбуждении практически не снижает-

Таблица 3. Изменение оптической плотности (ΔD) в спектральной области генерации облученных гетерил-кумаринов

| Название соединения | $\Delta D \cdot 10^3$ | Название соединения | $\Delta D \cdot 10^3$ |
|--|-----------------------|---|-----------------------|
| 7-диэтиламинокумарин (незамещенный 7-ДАК) | 10 | 3-карбамоил-2-иминоюлолидинкумарин (эталонное соединение) | 4 |
| 7-диэтиламино-3-(4-фенил-1,3,4-триазолил-2)кумарин (соединение № 1) | 13 | 3-(4-фенил-1,3,4-триазолил-2)юлолидинкумарин (соединение № 1') | 8 |
| 7-диэтиламино-3-(4-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2)кумарин (соединение № 2) | 62 | 3-(4-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2)юлолидинкумарин (соединение № 2') | 4 |
| 7-диэтиламино-3-(4-фенил-2-тиазолил)кумарин (соединение № 3) | -42 | 3-(4-фенил-2-тиазолил)юлолидинкумарин (соединение № 3') | 34 |
| 7-диэтиламино-3-(4-фенил-2-тиазолил)-2-иминокумарин (соединение № 4) | 46 | 3-(4-фенил-2-тиазолил)юлолидиниминокумарин (соединение № 4') | 18 |

Примечание. Облучение этанольных растворов красителей объемом 30 cm^3 производилось излучением ртутной лампы высокого давления мощностью 250 W в течение 1 h .

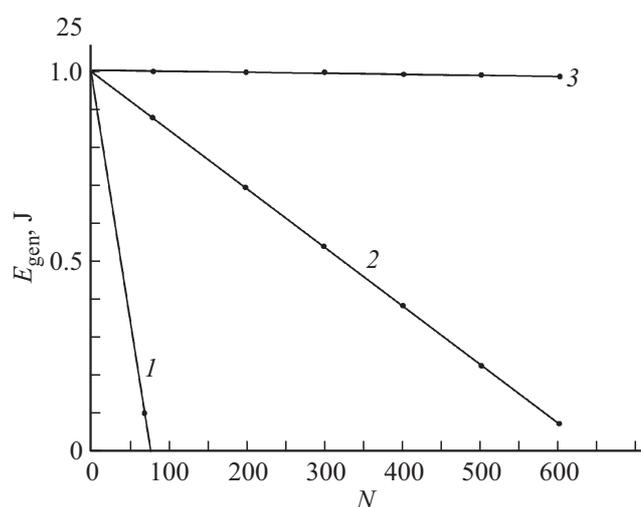


Рис. 6. Зависимость энергии генерации соединения № 1 от количества импульсов облучения при ламповой (1), нано- (2) и микросекундной (3) накачках.

ся (кривая 3). При ламповой накачке генерационная способность данного соединения утрачивается после 80 импульсов облучения (кривая 1), а при наносекундном возбуждении (кривая 2) ресурс работы составляет уже более 650 импульсов облучения. Дальнейшие исследования показали, что эффективность генерации при микросекундной накачке эталонного соединения и соединений № 1 и № 2 не прекращалась после $2 \cdot 10^3$ импульсов, что соответствует поглощенной световой энергии 300 J .

Стабильность генерации при микросекундном возбуждении объясняется максимальным согласованием спектров генерации красителя в лазере накачки со спектром поглощения красителя в лазере-преобразователе. Кроме того, в излучении накачки отсутствует УФ составля-

ющая, приводящая к интенсивному фотохимическому распаду красителя [18].

Установлена роль гетероциклических радикалов и арильного фрагмента в структуре молекулы кумарина во влиянии на спектральные и генерационные характеристики новых кумаринов. Экспериментально показано, что триазольный и оксадиазольный гетероциклы являются предпочтительными с точки зрения улучшения генерационной способности и фотоустойчивости исходных соединений. Модификация структуры молекул исходного 7-диэтиламино- и юлолидинкумаринов присоединением в положении 3 объемных гетероциклических радикалов позволила получить новые лазерные среды, генерирующие излучение в спектральном диапазоне $490\text{--}560 \text{ nm}$, обладающие достаточно высокой генерационной эффективностью и фотоустойчивостью при различных условиях возбуждения.

Таким образом, на примере исследованных гетерилкумариновых соединений показана возможность получения новых генерирующих сред, обладающих высокой фотохимической устойчивостью и энергетической эффективностью.

Список литературы

- [1] Методы расчета оптических квантовых генераторов. Т. 2 / Под ред. Б.И. Степанова. Минск: Наука и техника, 1968. 655 с.
- [2] Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967. 616 с.
- [3] Лазеры на красителях / Под ред. Ф.П. Шефера. М.: Мир, 1976. 329 с.
- [4] Magde D., Gaffney T., Campbell B.T. // IEEE J. Quant. Electron. QE-17. 1981. P. 489.
- [5] Кричевский Г.Е. Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных материалов. М.: Химия, 1986. 248 с.

- [6] *Bernhardt A.F., Herbst R.L., Kronick M.N.* // *Laser Focus*. 1982. V. 18. P. 59.
- [7] *Дзюбенко М.И., Маслов В.В., Науменко И.Г., Пелипенко В.П.* // *Опт. и спектр.* 1980. Т. 49. № 4. С. 764–767.
- [8] *Борисевич Н.А., Грузинский В.В., Палтарак Н.М., Петрович П.И.* // *ЖПС.* 1970. Т. 12. № 5. С. 926–929.
- [9] *Мостовников В.А., Рубинов А.Н., Ануфрик С.С., Гиневич Г.Р., Никитченко В.М., Водотыка Г.С.* // *ЖПС.* 1977. Т. 27. С. 59.
- [10] *Дзюбенко М.И., Водотыка Г.С., Маслов В.В., Никитченко В.М.* // *Опт. и спектр.* 1975. Т. 39. С. 554.
- [11] *Дзюбенко М.И., Маслов В.В., Науменко И.Г., Никитченко В.М., Пелипенко В.П.* // *Опт. и спектр.* 1978. Т. 45. С. 814.
- [12] *Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Дегтяренко К.М., Майер Г.В., Сергеев А.К., Нестеренко С.Н., Афанасьев С.Б., Верескун В.Н.* // *Квант. электрон.* 1996. Т. 23. № 9. С. 797–800.
- [13] *Ануфрик С.С., Тарковский В.В., Сазонко Г.Г., Асимов М.М.* // *ЖПС.* 2012. Т. 77. № 5. С. 695.
- [14] *Копылова Т.Н., Светличный В.А., Майер Г.В., Резниченко А.В., Подгаецкий В.М., Пономарева О.В., Самсонова Л.Г., Филинов Д.Н., Помогаев В.А., Тельминов Е.Н., Лапин И.Н., Светличная Н.Н., Синченко Е.И.* // *Квант. электрон.* 2003. Т. 33. № 11. С. 967–974.
- [15] *Нейланд О.Я.* *Органическая химия.* М.: Высшая школа, 1990. 751 с.
- [16] *Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Майер Г.В., Самсонова Л.Г., Светличный В.А., Васильев А.В., Филинов Д.Н., Тельминов Е.Н., Каботаева Н.С., Сваровская Н.В., Подгаецкий В.М., Резниченко А.В.* // *Квант. электрон.* 2004. Т. 34. № 2. С. 139–146.
- [17] *Батище С.А., Мостовников В.А., Тарковский В.В.* // *Квант. электрон.* 1995. Т. 22. № 7. С. 651–652.
- [18] *Мостовников В.А., Гиневич Г.Р., Ануфрик С.С., Шалимо А.Л.* // *ДАН БССР.* 1979. Т. 23. С. 921.