

# Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства производных пирана

Т.Н.Копылова, В.А.Светличный, Л.Г.Самсонова, Н.Н.Светличная,  
**А.В.Резниченко**, О.В.Пономарева, И.В.Комлев

*Исследованы спектрально-люминесцентные и генерационные свойства восьми органических соединений – замещенных пирана (DCM) – при накачке излучением эксимерного XeCl-лазера ( $\lambda_p = 308$  нм) и второй гармоники ИАГ: Nd<sup>3+</sup>-лазера ( $\lambda_p = 532$  нм). Установлено, что данные органические соединения генерируют лазерное излучение в красной области спектра ( $\lambda_{las} = 600 – 780$  нм) с эффективностью до 45%. Экспериментально показана возможность генерации бис-замещенных пирана, имеющих квантовый выход 0.01. Обсуждена перспективность создания твердотельных активных сред перестраиваемых лазеров на основе замещенных пирана в полимерных матрицах.*

**Ключевые слова:** лазеры на красителях, новые активные среды, производные пирана.

## 1. Введение

Одной из важнейших областей применений перестраиваемых лазеров на основе органических соединений является медицинская биология, в частности фотодинамическая терапия. Успешное решение поставленных задач требует получения селективного эффективного излучения в красной области спектра, например с длиной волны 630 нм [1]. Выбор соединений, излучающих в этом диапазоне, невелик, поэтому по-прежнему актуальны поиск и создание высокоэффективных и фотостабильных органических соединений, генерирующих в красном диапазоне спектра. В последние годы достигнуты большие успехи в создании твердотельных лазерно-активных сред (ЛАС) на основе органических соединений, генерирующих в данном диапазоне спектра, параметры которых не уступают параметрам растворов [2]. В связи с этим лазерные устройства, используемые в медицине, могут быть более компактными, безопасными и удобными в эксплуатации.

Известными органическими соединениями, эффективно и стабильно генерирующими в растворах и твердых матрицах в красном диапазоне спектра, являются пиррометены [3, 4], феналемины [5, 6], ксантеновые [7] и некоторые другие красители [8]. Перспективными для использования в качестве лазерно-активных сред соединениями представляются замещенные пирана. В литературе имеется информация только об одном производном пирана – DCM (4-(дицианометил)-2-метил-6-(пара-диметиламиностирил)-4Н-пиран). Особенностью генерации DCM является широкая (до 100 нм) полоса перестройки генерации в растворах, хорошая фотостабильность, генера-

ция при ламповой накачке [9, 10], возможность эффективно излучать в твердой матрице [11].

Целью настоящей работы являлась разработка методов синтеза замещенных пирана и исследование спектральных и генерационных свойств новых соединений.

## 2. Получение веществ и их свойства

### 2.1. Синтез

Структурные формулы исследованных замещенных пирана приведены на рис. 1, где DCM-CH-90 – известный краситель DCM [9, 10].

Используемые в работе производные красителя DCM были синтезированы на основе дицианометилена  $\gamma$ -пирана и соответствующего бензальдегида. Соединения очищались методом колоночной хроматографии на силикагеле-

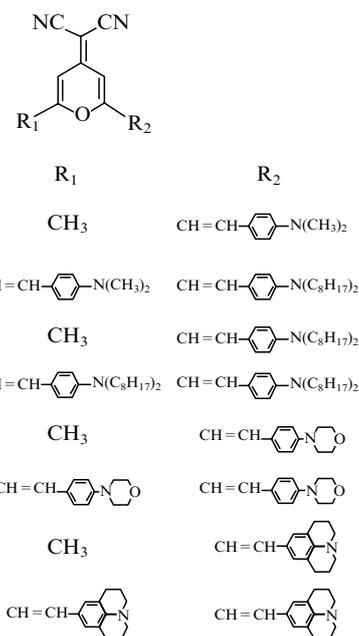


Рис. 1. Структурные формулы исследованных соединений.

Т.Н.Копылова, В.А.Светличный, Л.Г.Самсонова, Н.Н.Светличная. Сибирский физико-технический институт, Россия, 634050 Томск, пл. Ново-Соборная, 1; e-mail: kopylova@phys.tsu.ru  
 А.В.Резниченко, О.В.Пономарева, И.В.Комлев. ООО НПФ «Альфа – Аконис», Россия, 141700 Долгопрудный, Московская обл., Лихачевский проезд, 5; e-mail: akonis@hotmail.com

Поступила в редакцию 18 декабря 2002 г.

ле, был проведен элементный анализ и определена температура плавления. Структура соединений была подтверждена спектрами ИК и ЯМР.

## 2.2. Спектрально-люминесцентные свойства

Спектры поглощения и флуоресценции исследовались по стандартным методикам с использованием спектрофотометра Specord M-40 и спектрофлуориметра Hitachi-850.

Квантовый выход флуоресценции определялся стандартным способом [12] – путем сравнения с эталоном, которым служил этанольный раствор родамина С с квантовым выходом флуоресценции  $\eta_{\text{fl}} = 0.65$  [13].

В качестве растворителей использовались этанол, этилацетат и диметилсульфоксид (DMSO). Выбор этилацетата связан с исследованием возможности создания на основе пирана твердотельных ЛАС.

## 2.3. Генерационные свойства

Генерационные свойства замещенных пирана исследовались в поперечной схеме возбуждения в неселективном плоскопараллельном резонаторе. В качестве глухого использовалось алюминиевое зеркало, а выходным зеркалом служила грань прямоугольной кюветы с раствором изучаемого соединения. Для возбуждения исследуемых активных сред применялось излучение эксимерного XeCl\*-лазера (длина волны накачки  $\lambda_p = 308$  нм, длительность импульса на полувысоте  $t_{1/2} = 15$  нс, энергия в импульсе  $E_p = 40$  мДж) и излучение второй гармоники твердотельного ИАГ-Nd<sup>3+</sup>-лазера ( $\lambda_p = 532$  нм,  $t_{1/2} = 6$  нс,  $E_p = 15$  мДж).

Энергетические параметры излучения накачки и генерации исследуемых активных сред регистрировались измерителями энергии ИМО-2Н и КТП-2, а спектры генерации – лазерным спектрометром фирмы «Реал», позволяющим регистрировать один спектр за импульс.

## 2.4. Фотостабильность

В настоящей работе были определены квантовые выходы фотопревращений замещенных пирана, которые характеризуют молекулярную фотостабильность исследованных соединений

$$\gamma = \frac{N_{\text{ph}}}{N^*}, \quad (1)$$

где  $N^*$  – число возбужденных молекул, принятое равным числу поглощенных средой фотонов;  $N_{\text{ph}}$  – число молекул, претерпевших фотопревращения ( $N_{\text{ph}}$  оценивалось по изменению оптической плотности в длинноволновой полосе поглощения). Был также оценен ресурс работы активных сред (генерационная фотостабильность), равный энергии, вкачанной в единицу объема активной среды до падения эффективности генерации на 20 % ( $P_{0,8}$ ).

## 3. Обсуждение результатов

Спектрально-люминесцентные характеристики исследованных замещенных пирана представлены в табл.1. Анализ приведенных данных показывает, что область длинноволнового поглощения замещенных пирана в зависимости от растворителей несколько изменяется. Так, длинноволновая полоса поглощения всех исследованных замещенных пирана с уменьшением полярности растворителя сдвигается в коротковолновую область на 15–20 нм (при переходе от DMSO и этанола к этилацетату). Коэффициент экстинкции длинноволновых полос поглощения исследованных молекул достаточно высок: 40000–50000 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>.

При переходе к бис-структурам наблюдается длинноволновый сдвиг полос поглощения и флуоресценции, что говорит об увеличении цепи сопряжения в этих молекулах. Следует отметить, что для данного класса соединений характерен большой стоксов сдвиг (4000–6000 см<sup>-1</sup>) и широкие полосы флуоресценции молекул (75–115 нм), что говорит о значительном изменении геометрии молекул в возбужденном состоянии. Эффективность излучения исследованных замещенных пирана зависит от их строения и растворителя. Так, если для первой группы соединений (DCM-CH-90, DCM-доа и DCM-морфолиновый) квантовый выход флуоресценции  $\eta_{\text{fl}} = 0.4 - 0.6$  и при переходе к их бис-структурам он падает до 0.1, то для DCM-юлолидинового и его бис-структуры  $\eta_{\text{fl}} = 0.10 - 0.12$ . Для первой группы соединений характерно большое влияние растворителя на излучательную способность – при увеличении полярности растворителя квантовый выход флуоресценции падает на порядок (этилацетат и DMSO). Например, для бис-DCM-CH-90 в этилацетате  $\eta_{\text{fl}} = 0.10$ , в то время как в DMSO  $\eta_{\text{fl}} = 0.01$ . Для DCM-юлолидинового и его бис-структуры смена растворителя не приводит к снижению их излучательной спо-

Табл.1. Спектрально-люминесцентные характеристики замещенных пирана.

Соединение	Этилацетат				Этанол				Диметилсульфоксид			
	$\lambda_{\text{abs}}$ (нм)	$\lambda_{\text{fl}}$ (нм)	$\Delta\lambda_{\text{fl}}$ (нм)	$\eta_{\text{fl}}$	$\lambda_{\text{abs}}$ (нм)	$\lambda_{\text{fl}}$ (нм)	$\Delta\lambda_{\text{fl}}$ (нм)	$\eta_{\text{fl}}$	$\lambda_{\text{abs}}$ (нм)	$\lambda_{\text{fl}}$ (нм)	$\Delta\lambda_{\text{fl}}$ (нм)	$\eta_{\text{fl}}$
DCM-CH-90	455	585	83	0.5 ± 0.1	472	615	82	0.5 ± 0.1	476	635	85	0.5 ± 0.1
бис-DCM-CH-90	476	625	100	0.10 ± 0.05	481	620	85	0.10 ± 0.03	488	650	99	0.010 ± 0.005
DCM-доа	476	585	80	0.5 ± 0.1	488	620	81	0.6 ± 0.1	493	635	88	0.6 ± 0.1
бис-DCM-доа	490	625	93	0.2 ± 0.1	498	650	115	0.04 ± 0.02	500	660	88	0.013 ± 0.005
DCM-морфолиновый	435	580	84	0.4 ± 0.1	441	615	75	0.5 ± 0.1	455	630	95	0.6 ± 0.1
бис-DCM-морфолиновый	453	630	102	0.10 ± 0.05	455	620	86	0.04 ± 0.02	472	650	95	0.011 ± 0.005
DCM-юлолидиновый	490	585	100	0.10 ± 0.02	512	650	74	0.12 ± 0.02	515	665	83	0.12 ± 0.02
бис-DCM-юлолидиновый	500	585	101	0.10 ± 0.02	512	650	85	0.10 ± 0.02	515	665	108	0.11 ± 0.02

Примечание:  $\lambda_{\text{abs}}$ ,  $\lambda_{\text{fl}}$  – положения максимумов полос поглощения и флуоресценции;  $\Delta\lambda_{\text{fl}}$  – ширина полосы флуоресценции на полувысоте;  $\eta_{\text{fl}}$  – квантовый выход флуоресценции при возбуждении в длинноволновую полосу поглощения.

Табл.2. Генерационные характеристики замещенных пирана.

Соединение	$\lambda_p = 532$ нм						$\lambda_p = 308$ нм					
	этилацетат		этанол		диметилсульфоксид		этилацетат		этанол		диметилсульфоксид	
	$\lambda_{las}$ (нм)	КПД (%)										
DCM-CH-90	607	35.2	635	39.5	658	44	604	16.5	631	18	655	18
бис-DCM-CH-90	682	28.5	не растворяется		755	12	672	7.6	не растворяется		745	0.5
DCM-доа	611	34.3	635	45.0	656	45	606	18.5	635	24	656	6
бисDCM-доа	670	13.5	не растворяется		не растворяется		657	9.6	не растворяется		не растворяется	
DCM-морфолиновый	не генерирует		639	13.7	654	36	607	5.2	635	10	654	11.5
бис-DCM-морфолиновый	684	6	не растворяется		755	7	675	6.3	не растворяется		748	1.2
DCM-юлолидиновый	635	44.5	675	9	695	43.5	635	19.2	675	0.5	694	10
бис-DCM-юлолидиновый	635	43.5	675	16	695	43.0	635	14.4	675	1.0	693	15

способности. Так, для DCM-юлолидинового и его бис-структуры в этилацетате  $\eta_{fl} = 0.10$ , в DMSO – 0.12 и 0.11 соответственно.

Генерационные характеристики замещенных пирана приведены в табл.2. Видно, что все изученные соединения генерируют лазерное излучение в красном диапазоне спектра при накачке излучением ХеСl-лазера и второй гармоники ИАГ – Nd<sup>3+</sup>-лазера, энергетический КПД генерации достигает 24 % и 45 % соответственно.

Обращает на себя внимание высокая эффективность генерации замещенных пирана в этилацетате, что, как уже упоминалось выше, очень важно для прогнозирования генерационной способности соединений в матрице полиметилметакрилата (ПММА). Спектральный диапазон генерации замещенных пирана в этом растворителе составляет 600–650 нм, для бис-структур – 620–690 нм. При накачке с  $\lambda_p = 532$  нм в области с  $\lambda_{las} = 635$  нм генерирует DCM-юлолидиновый с КПД 44.5 %, для бис-структур – 43.5 %. Отсутствие генерации DCM-морфолинового в этилацетате связано с отсутствием у него поглощения в области 532 нм в этом растворителе.

При накачке излучением ХеСl-лазера получена генерация изученных замещенных пирана в этилацетате с КПД 16 % – 19 %. Для бис-структур КПД равно 6 % – 9 %.

Установлено, что для некоторых замещенных пирана при возбуждении излучением ХеСl-лазера наблюдается сдвиг максимума полосы генерации в коротковолновую область по сравнению с его положением при возбуждении излучением второй гармоники ИАГ – Nd<sup>3+</sup>-лазера. Причиной спектрального сдвига может быть то, что при возбуждении в высоколежащие состояния излучением с  $\lambda_p = 308$  нм в молекуле не успевает произойти колебательная релаксация, связанная с изменением геометрии, и генерация осуществляется с более высоких колебательных уровней состояния S<sub>1</sub>, чем при возбуждении излучением с  $\lambda_p = 532$  нм. Однако это предположение требует дополнительных исследований.

В этаноле растворимость некоторых замещенных пирана (DCM-морфолиновый и DCM-юлолидиновый), а также бис-структур значительно хуже, чем в этилацетате, что отражается и на их генерационных характеристиках. При  $\lambda_p = 532$  нм лучшие результаты в этаноле получены для DCM-CH-90 ( $\lambda_{las} = 635$  нм, КПД 39.5 %) и DCM-доа ( $\lambda_{las} = 635$  нм, КПД 45 %). При  $\lambda_p = 308$  нм

КПД генерации для DCM-CH-90 и DCM-доа составляет 18 % и 24 % ( $\lambda_{las} = 631$  и 635 нм), что сравнимо с эффективностью излучения родамина 6Ж при таком же возбуждении (КПД 25 %).

Использование DMSO в качестве растворителя позволяет продвинуться в длинноволновую область спектра (655–755 нм). В этом диапазоне спектра при  $\lambda_p = 532$  нм максимальный КПД генерации ( $\lambda_{las} = 695$  нм) наблюдается для DCM-юлолидинового и его бис-структуры и составляет 43.5 % и 43 % соответственно. Наиболее длинноволновое излучение для бис-DCM-CH-90 и бис-DCM-морфолинового лежит в области с максимумом  $\lambda_{las} = 755$  нм, КПД генерации составляет 12 % и 7 % соответственно.

Как уже упоминалось выше, замещенные пирана имеют широкие полосы флуоресценции – до 100 нм. В неселективном резонаторе ширина полосы генерации на полувысоте достигает 20 нм, по основанию – 100 нм. Это обеспечивает возможность широкой перестройки длины волны генерации (до 100 нм) [8].

Оценен квантовый выход фотопревращений исследованных замещенных пирана. Так, для соединений DCM-морфолинового, DCM-доа и DCM-CH-90 при возбуждении  $\lambda_p = 308$  нм квантовый выход составляет  $(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ , а при  $\lambda_p = 532$  нм он равен  $(1.3 \pm 0.2) \times 10^{-5}$ . Это значение сравнимо с квантовым выходом фотопревращений известного ксантенового красителя – родамина 6G – при таком же возбуждении. Исследование спектров поглощения растворов замещенных DCM показало, что при облучении не образуются фотопродукты, поглощающие в области генерации этих соединений, и падение КПД генерации активной среды при фотодеградации красителя связано только с уменьшением концентрации активных молекул. Поскольку органические красители обычно эффективно генерируют в достаточно широком диапазоне концентраций, незначительное уменьшение концентрации вследствие фотораспада не приведет к падению КПД, что обеспечит высокий ресурс работы активной среды. При возбуждении излучением ХеСl-лазера оцененная генерационная фотостабильность  $P_{0.8}$  DCM-морфолинового, DCM-доа и DCM-CH-90 с концентрацией активных молекул  $C_0 = 10^{-3}$  моль/л составляет 150–200 Дж/см<sup>3</sup>, что в несколько раз превышает генерационную фотостабильность эффективно генерирующих в красной области спектра родамина 6G и феналемина

512. Несколько хуже генерационная фотостабильность DCM-юлолидинового –  $P_{0,8} = 50$  Дж/см<sup>2</sup>.

#### 4. Заключение

Исследования генерационной способности замещенных пирана показали, что эти соединения являются эффективными лазерно-активными средами, которые излучают в спектральном диапазоне 600–780 нм с высокой эффективностью (до 45 %). Возможность генерации изученных замещенных пирана в этилацетате делает их перспективными для введения в матрицу ПММА. Тот факт, что наблюдается генерация изученных замещенных пирана с квантовым выходом флуоресценции  $\eta_{\text{п}} = 0.01$  (например, бис-DCM-CH-90 и бис-DCM-морфолиновый в DMSO) требует проведения дальнейших работ, сочетающих квантово-химическое исследование этих структур, оценку констант процессов дезактивации энергии электронного возбуждения в них, исследования спектров наведенного поглощения в канале синглетных и триплетных состояний. Полученные фундаментальные знания позволят глубже понять само явление генерации света органической молекулой, связь ее генерационной спо-

собности со строением, а также создать активные среды для практических применений на основе замещенных пирана.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 02-02-08104инно).

1. Gvishi R., Reinfeld R. *J. Phys. (Colloques C7)*, **1**, 199 (1993).
2. Costela A., Garcia-Moreno I., Figuera J.M., et al. *Appl. Phys.*, **80** (6), 3167 (1996).
3. Costela A., Garcia-Moreno I., Carrascoso M.L., Sastre R. *Opt. Commun.*, **201**, 437 (2002).
4. Алдег Г.Р., Долотов С.М., Колдунов М.Ф. и др. *Квантовая электроника*, **30**, 1055 (2000).
5. Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Тельминов Е.Н., Резниченко А.В. *Оптика атмосферы и океана*, **6** (3), 274 (1993).
6. Долотов С.М., Колдунов М.Ф., Кравченко Я.В. и др. *Квантовая электроника*, **32**, 669 (2000).
7. Maslyukov A., Sokolov S., Kailova M., et al. *Appl. Opt.*, **34** (9), 1516 (1995).
8. Копылова Т.Н., Майер Г.В., Резниченко А.В. и др. *Квантовая электроника*, **30**, 887 (2000).
9. *Lambda Physik AG Laser Dyes Catalog* (Göttingen, 2000, p. 184).
10. *Kodak Laboratory Chemicals Catalog № 54*(1990, p. 255).
11. Hu W., Ye H., Li C., Jiang Z., Zhou F. *Appl. Opt.*, **36** (3), 579 (1997).
12. Паркер С. *Фотолюминесценция растворов* (М.: Мир, 1972).
13. Kubin R.F., Fletcher A.N. *J. Luminescence*, **27**, 455 (1982).