

## Полиметинови багрила

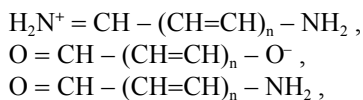
Н. Тютюлков

Катедра „Физикохимия“, Химически факултет, Софийски университет „Св. Климент Охридски“, бул. „Дж. Баучер“ 1, 1164 София  
 Ел. поща: tyutyulkov@chem.uni-sofia.bg

Постъпила на 23.11.2011 г.

Понятията полиметини и полиметинови багрила са въведени от Уилямс [1]. Методите за синтеза на багрилата са създадени през 20-те години на миналия век от Кьониг в катедра „Органична химия“ на университета в Дрезден [2].

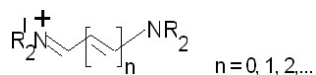
Полиметиновите багрила намират широко приложение в различни области [3]. В тази статия ще бъде описано малко познатото им (у нас) приложение като багрила в лазерните оръжия. От трите групи полиметини, съответно багрила: цианини, оксоноли и мероцианини:



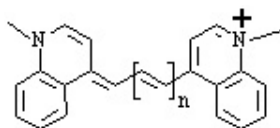
ще разгледаме примери с цианините. Следващите разглеждания и изводи се отнасят и за другите две групи.

Резултатите изложени тук са получени в рамките на международно сътрудничество, главно с колеги от катедрата на проф. В. Кьониг в университета в Дрезден, от катедра „Теоретична химия и физикохимия“ на университета в Лайпциг и Института по лъчева химия на обществото „Макс Планк“ в Мюлхайм-Рур [3].

Стрептополиметин-цианините, с обща формула:



са структурен принцип на цианиновите полиметинови багрила (вж. [3] и литературните източници посочени там). Това е илюстрирано с примера на криптоцианините:



Съгласно емпиричното правило на Люис и Калвин [4], с нарастване на полиметиновата верига с една винилова група, абсорбционният максимум  $\lambda$  се премества с  $\Delta\lambda \sim 100$  nm. Това означава, че при  $n \gg 1$   $\lambda_n \rightarrow \infty$ , а шири-

ната на забранената зона  $\Delta E = 0$ , т.е. съответното багрило ще има отнасяния на метал и ще е черно.

Като се използва апроксимацията на Падé [5] в работата [6] е показано, че коректната стойност на  $\lambda_\infty$  не е нула, а има крайна стойност,  $\lambda_\infty = 1200$  nm, съответно  $\Delta E = 1.06$  eV. Теоретични изследвания с многоелектронната теория на зонната структура [7] потвърждават тази стойност. Горните стойности за  $\lambda_\infty$  и  $\Delta E$  са получени за стрептополиметин-цианините. За багрилата с по-сложна структура се получават близки стойности.

В началото на 80-те години се появили патенти на фирмата „Кодак“ в САЩ и в ГФР [7], в които се описва синтеза на полиметинови багрила, които поглъщат в инфрачервената област с абсорбционен максимум  $\lambda_\infty \sim 1200$  nm!

В патентите се подчертава, че синтезът е направен въз основа на теоретичните предвиждания в публикациите на Тютюлков и съавтори.

Интересът към полиметинови багрила с тази спектрална характеристика се определя от следното. В края на 70-те години бе открит Nd лазер, който генерира честота 1200 nm. Това означава, че ако се използват багрила с такъв абсорбционен максимум, ще се осъществят лазерни оръжия, които могат да генерират топлинен фотонен пакет с мощност над 1 терават. Първите опитни образци за лазерни оръжия са с багрила от групата на родамин В, молекулите на които, обаче, са нестабилни във възбудени електронни състояния. Това определи интереса към полиметиновите багрила, чиито молекули са стабилни.

Примерно фирмите FEW@few.de и тази във Волфен (бивша „Agfa“) сега произвеждат патентно защитени полиметинови багрила.

Изборът на полиметиновите багрила като компонент за лазерните оръжия е описан в дисертационната работа на Бенно Сенс – докторант на проф. Дрексхаге „Cyaninfarbstoffe mit elektronische Absorption im infraroten Spektralbereich“, Dissertation, Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften, vorgelegt von Benno Sens, eingereicht beim Fachbereich Chemie-Biologie der Universität Siegen, 1984.

По-долу са дадени извадки от дисертацията на д-р Б. Сенс. На стр. 5 на дисертацията намираме: „Използвайки зонната теория, Тютюлков и съавтори (Theor. Chim. Acta. 60 (1981) 185) показват, че при цианините, както при полиените, абсорбционният максимум  $\lambda$  над 1 nm бързо конвергира, т.е. при цианините не съществува  $\lambda > 1200$  nm. На стр. 162 на дисертацията четем: „...по този именно начин – с такива полиметинови багрила, работят големите лазерни установки в САЩ и СССР с наносекундни импулси на Nd лазерни източници. Такива системи могат да генерират фотонни импулси с много теравати“.

През 1986 г. дадох доклад на главния научен секретар на БАН – акад. Бл. Сендов. В доклада (фотокопие на доклада се намира в редакцията), подкрепен от директора на Института по органична химия акад. Б. Куртев, мотивирах необходимостта от финансиране на изследвания за синтеза на полиметинови багрила. Само устно информирах акад. Б. Куртев за приложението на полиметиновите багрила за лазерни оръжия. Резолюцията на Бл. Сендов до Здр. Петров, който отговаряше за специалната тематика на БАН, бе положителна: „Да се отпуснат две щатни бройки за химици при проф. Тютюлков“.

Бях уговорил с проф. Тодор Делигеоргиев (тогава научен сътрудник) подробностите за организация на работата по синтеза. Когато отидох при др. Петров за пари за заплати на двама химици и за химикали, той ми отговори, че „финансирането се отменя, съгласно нова резолюция на главния научен секретар“.

Историята, която по-късно научих, е следната. Проф. Б. Куртев предоставя доклада ми на един старши научен сътрудник от Института по органична химия да изложи мнението си за мотивировката в доклада. Мнението на рецензента е: „Тютюлков да си гледа квантовата химия и да не се занимава с проблеми, които не могат да имат практическо приложение“.

През 1985 г. колегите ми от Лайпциг ми изпратиха дисертацията на д-р Сенс и тревожно писмо, че органите на Държавна сигурност ги разследват и упрекват за предаване на информацията за лазерните полиметинови багрила на западногермански институции, както и за нерегламентирани научни контакти с западногерман-

ски учени чрез София. В същата ситуация се намират и колегите ми от Дрезден.

Вероятно Държавна сигурност от ГДР информират органите на ДС у нас. Тогава (1987 г.) в Единния център по химия имаше щатен представител на ДС с бюро в Института по органична химия. При разговора с него той ми отпрати същите обвинения, както при колегите ми в Лайпциг и Дрезден. Показах му моя доклад до БАН и резолюцията на главния научен секретар. С реплика ми: „Поискайте отговорност от тези, които провалиха изследванията у нас“, разговорът приключи.

## Литература

1. C. H. G. Williams, *Trans. Roy. Soc. (Edinburg)* 21 (1856) 377.
2. W. König, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* 55 (1922) 3306.
3. N. Tyutyulkov, J. Fabian, A. Mehlhorn, F. Dietz, A. Tadjer, *Polymethine Dyes*, St. Kliment Ohridski University Press, Sofia, 1991.
4. G. H. Lewis, M. Calvin, *Chem. Phys.* 25 (1939) 273.
5. R. C. Johnson, in P. R. Graves-Morris (Ed.), *Padé Approximants and their Applications*, Academic Press, London, 1973, p. 53.
6. N. Tyutyulkov, O. E. Polansky, J. Fabian, *Z. Naturforsch. A* 30 (1975) 1208.
7. K.-H. Drexhage, M. Küslar, B. Sens, N.-J. Marx, *Deutsches Patentamt*, DE 331666 SA1 (1984).
8. N. Tyutyulkov, F. Dietz, J. Fabian, A. Mehlhorn, A. Tadjer, *Theor. Chim. Acta.* 60 (1981) 185.

## Polymethine dyes

N. Tyutyulkov

*Chair of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, St. Kliment Ohridski University of Sofia, 1 J. Bourchier Blvd., 1164 Sofia, Bulgaria*  
E-mail: tyutyulkov@chem.uni-sofia.bg

Received 23 November 2011

## Abstract

Polymethine dyes are briefly discussed and their application in dye lasers is outlined.

*Keywords:* Polymethine dyes; Dye lasers.