

# 取代氨基香豆素的合成、光谱和激光性能

吴正亮 叶霖

(中国科学院上海光机所)

**提要:** 合成了一系列取代氨基香豆素 C311、C47、C102、C152、C481, 并测试了光谱和激光性能。结果表明取代氨基香豆素型染料具有能量转换效率高、调频范围大、化学稳定性好等优点。此外, 还结合取代基效应的影响进行了讨论。

## Synthesis of substituted 7-amino coumarins and their spectral and lasing behaviour

Wu Zhengliang Ye Lin

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

**Abstract:** A number of substituted 7-amino coumarins C311, C47, C102, C152, C481 have been synthesized. Their spectral and lasing behaviour has been measured. The data obtained in our experiments show that substituted 7-amino coumarins have the advantages of high efficiency, broad tunable band, and high chemical stability. The effects of the substitution on the behaviour has also been discussed.

### 一、前言

近年来已经报导了多种香豆素类激光染料<sup>[1,2]</sup>, 取代氨基香豆素是一类荧光量子效率高、稳定性好、在蓝绿光谱区获得广泛应用的激光染料。这类染料光吸收在 300~400 毫微米之间, 可以和氮分子激光器、Nd:YAG 激光三次谐波以及闪光灯泵浦相匹配, 发射在 400~600 毫微米之间, 相应于蓝绿黄可见光谱区。

我们合成了一系列取代氨基型香豆素 C47、C311、C152、C102、C481 等。测试了光谱和激光性能, 并结合取代基对性能的影响作了讨论。

### 二、实验部分

#### 1. 合成取代氨基香豆素

应用 Pechman 反应制备了 C311、C47、C152、C481, 并应用氨环化技术合成了刚化结构染料 C102<sup>[3]</sup>。合成工艺从略。主要性能见表 1。

#### 2. 取代氨基香豆素的光谱性能

红外吸收光谱: 测试结果符合所设计的分子结构。

可见区吸收光谱: 用 Sp700 测量。

为确定吸收谱和泵浦光匹配关系, 对  $1 \times 10^{-5}$  克分子浓度乙醇溶液作了测量。

收稿日期: 1981 年 1 月 16 日。

表 1

染料	结构式	熔点	颜色
C311		143~144°C	淡绿片状结晶
C47		69~70°C	淡绿片状结晶
C102		151~152°C	浅黄色针状结晶
C152		143~145°C	黄色片状结晶
C481		79~81°C	黄色针状结晶

荧光光谱：用日本岛津荧光计测量。

表 2 为五种激光染料吸收和荧光测量。

图 1-4 为吸收光谱和荧光光谱图。

### 3. 测定取代氨基香豆素的调谐范围和效率

在测试染料吸收光谱和荧光光谱的基础上,应用 YAG:Nd 激光器三次谐波作染料激光器的泵浦,对合成的五种取代氨基香豆素激光性能进行了测试。

表 2 五种激光染料吸收和荧光测量  
( $1 \times 10^{-5} \text{M}$ )

染料	溶剂浓度 (M01)	吸收极值 (Å)	荧光极值 (Å)
C311	乙醇 $1 \times 10^{-5}$	3650	4500
C47	乙醇 $1 \times 10^{-5}$	3774	4500
C102	乙醇 $1 \times 10^{-5}$	3906	4620
C152	乙醇 $1 \times 10^{-5}$	3968	5040
C481	乙醇 $1 \times 10^{-5}$	4032	5060

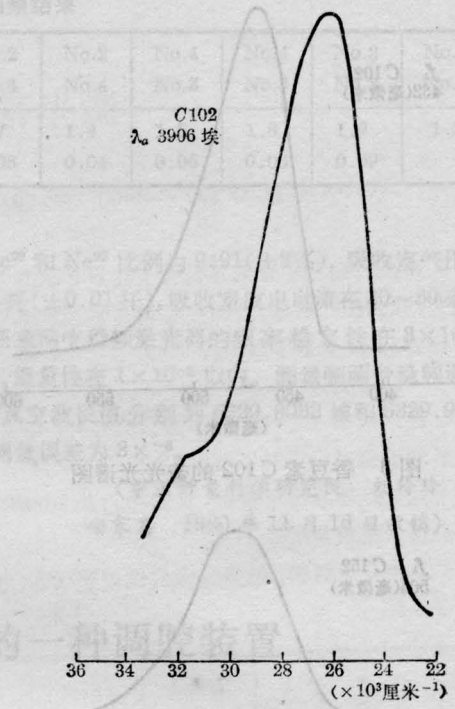


图 1 香豆素 C102 的吸收光谱图

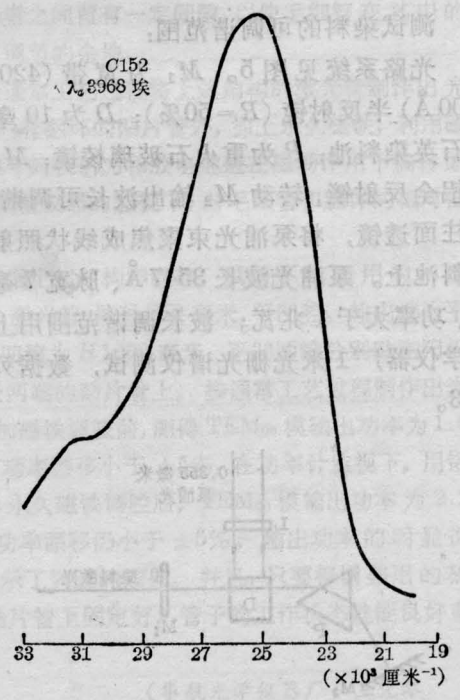


图 2 香豆素 C152 的吸收光谱图

表 3 五种染料调谐范围和效率

染料	调谐范围	调谐宽度	能量转换效率	浓度
	(Å)	(Å)	%	(M)
C152	4818~5860	1042	~35	$5 \times 10^{-3}$
C481	4846~5645	799	~35	$5 \times 10^{-3}$
C102	4524~5121	597	~39	$5 \times 10^{-3}$
C311	4406~4960	554	~35	$5 \times 10^{-3}$
C47	4395~4916	521	~35	$2.5 \times 10^{-3}$

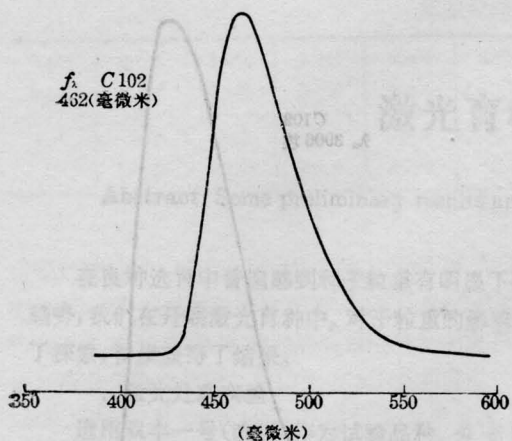


图 3 香豆素 C102 的荧光光谱图

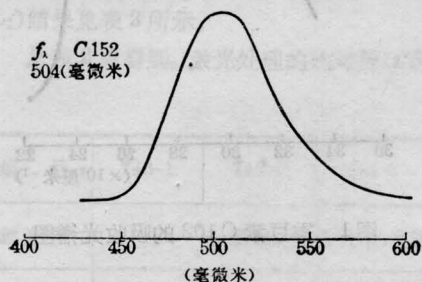


图 4 香豆素 C152 的荧光光谱图

测试染料的可调谐范围:

光路系统见图 5。M<sub>1</sub> 为宽带 (4200~5600 Å) 半反射镜 (R=50%); D 为 10 毫米厚石英染料池; P 为重火石玻璃棱镜; M<sub>2</sub> 为镀铝全反射镜, 转动 M<sub>2</sub> 输出波长可调谐; L 为柱面透镜, 将泵浦光束聚焦成线状照射到染料池上。泵浦光波长 3547 Å、脉宽 7 毫微秒、功率大于 1 兆瓦。波长调谐范围用上海光学仪器厂 1 米光栅光谱仪测试, 数据列于表 3。

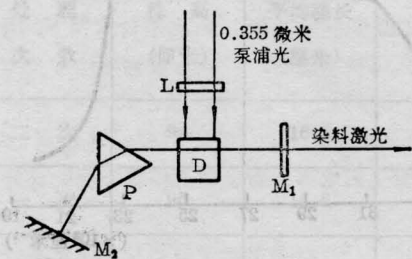


图 5 测量染料调谐范围装置示意图

测试染料能量转换效率:

为了避免引进调整误差, 染料激光器结构简化成固定的谐振腔。即在 8 毫米厚的染料池的一通光面上镀宽带 (4500~5800 Å) 全反射介质膜, 另一通光面不镀膜作输出端。测试结果列于表 3。

染料的激光性能测试结果表明, 我们研制的五种染料不仅调谐范围宽, 而且能量转换效率高, 与国际上同种染料相比, 性能基本相同。

### 三、讨 论

#### 1. 取代基效应对吸收和荧光光谱的影响<sup>[4]</sup>

氨基烷基化以及香豆素环上的取代对荧光和吸收光谱有着重要影响。处于基态和激发态的香豆素可以认为处于中性形式和偶极形式平衡之中。基态以中性形式为主, 受激发态则以偶极形式为主。由于取代烷基直接耦连在发色团端基 N 原子上, 故对发色团的偶极作用影响较大。偶极化过程可以看成是分子内从苯环 α 向内酯环 β 电荷转移的过程。由于烷基是正电性取代基, 氨基烷基化使得发色团极性增加, π 电子离域倾向增强, 共轭键伸长, 因而引起荧光红移。结构和 C47 相似的氨基未取代的香豆素 C120, 其荧光极大在 439 毫微米, 取代氨基香豆素 C47, 荧光极大在 460 毫微米, 荧光波长极大红移了 ~210 Å。

一般而言, 苯环上取代基影响较小, 而内

酯环影响较大。内酯环上4-位电负性取代基(CF<sub>3</sub>、CN、COOR、COR)将降低受激态能量,使发色团共轭键变形,极性增大,荧光波长红移。电正性取代基(OCH<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>)在内酯环上取代,将提高激发态能量,极性变小,减弱共轭 $\pi$ 电子离域倾向,因而荧光波长蓝移。比较C47和C481,前者内酯环4-位是一个电正性取代基CH<sub>3</sub>、而C481为电负性取代基CF<sub>3</sub>取代,相应的C481荧光红移了~440 Å。

C102代表一类刚化结构香豆素。发色团端基氮原子通过两个饱和的六元环和苯环耦连起来。这就限制了氨基的转动和发色团的变形,并保持发色团的平面结构。因为脂环不参加共轭体系,故对共振辐射和吸收频率影响较小,但却显著地抑制了体系之间的交叉速率,经过刚化的香豆素具有低阈值、高效率、高斜率系数的优点。

## 2. 对化学稳定性的影响

香豆素分子7-位氨基烷基取代对提高香豆素的光化学稳定性是有利的。未取代的香豆素受激态氨基上氢原子容易离解,取代后香豆素稳定性提高。

C102的稳定性和C47差不多<sup>[3]</sup>。

C481和C47虽然结构相似,但由于C4814-是负电性基CF<sub>3</sub>-取代,降低了受激

态发色团的激发电位,提高了化学稳定性。在同等闪光灯泵浦功率条件下C481的稳定性较之C47、C102提高了一百倍<sup>[3]</sup>。

比较稳定性表明,氨环化反应和氨基烷基化反应对化学稳定性的影响是一样的。香豆素的稳定性主要取决于处于高位态内酯环 $\beta$ 的稳定性,而负性取代基(CF<sub>3</sub>)出现在内酯环对位有助于提高化学稳定性,正电性基的作用正相反。在对二氧六环溶剂中,C481和C152是蓝绿光谱区稳定性最好的染料之一。

## 3. 对调谐范围和效率的影响

我们测定未取代香豆素C120的调谐范围~350 Å,效率~28%。烷基化后的香豆素调谐范围和效率均有较大提高。

调谐范围以C152、C481为最高,C102次之。能量转换效率则以C102为最高,显然这是氨环化的直接后果。调谐宽度提高可能是由于共轭 $\pi$ 电子离域倾向增加所致。

## 参 考 文 献

- [1] E. J. Schimitschek; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1973, **QE-9**, 781.
- [2] E. J. Schimitschek; *Opt. Commun.*, 1976, **16**, No. 3, 313.
- [3] U S P 3, 891, 569.
- [4] P. R. Hammond; *Appl. Phys.*, 1975, **8**, 311.

(上接第12页)

纹,完全位于一个玻璃窗口后方的立体象的照片。这种立体象具有假彩色性质。

## 四、结 论

在全息术中,已有反射全息、彩虹全息和合成全息这三种白光重现技术。后两种方法和象平面全息术有密切的联系,反射全息术目前的新发展也和象平面全息术发生了联系<sup>[5]</sup>。因此,本文叙述的这种利用象散改进的白光重现全息术(实质上是利用象散改进的象平面白光重现全息术)是有其实际意义

的。这种方法将象散变害为利,用于改善象的视差效果,能提高象的清晰度。

## 参 考 文 献

- [1] J. T. Rule; *JOSA*, 1941, **31**, No. 4, 325~334.
- [2] K. Bazargan, M. R. B. Forshaw; *Opt. Commun.*, 1980, **32**, No. 1, 45~47.
- [3] S. A. Benton; "Applications of Holography and Optical Data Processing" (ed. by E. Marom et al.) 1976, 401~409.
- [4] E. B. Champagne; *JOSA*, 1967, **57**, No. 1, 51~55.
- [5] T. Kubota, T. Ose; *Opt. Commun.*, 1979, **28**, No. 2, 159~162.