

2,5-二取代噁唑的研究

——2-联苯基-5-苯基噁唑和2-联苯基-5-对位取代苯基噁唑的荧光量子产率和激光转换效率

于佩凤

(华东工程学院三系)

摘要: 测试了2-联苯基-5-苯基噁唑和13种5-对位取代苯基衍生物的荧光量子产率和激光转换效率,并对取代基效应进行了初步的讨论。

Research on 2,5-disubstituted oxazoles

——The fluorescence quantum yield and laser output of 2-(p-biphenyl)-5-phenyl-oxazole and some of its 5-p-substituted phenyl derivatives

Yu Peifeng

(3rd Department, East China Engineering Institute, Nanjing)

Abstract: The fluorescence quantum yield and laser output of 2-(p-biphenyl)-5-phenyl-oxazole and thirteen 5-substituted phenyl derivatives are given. A brief discussion is also made on the relation between the substituent effects and spectral properties of the compounds.

2,5-二芳基噁唑早在六十年代就被发现是良好的闪烁体和紫外区的激光染料^[1,2],可调谐范围在300~400 nm。为了寻找比目前通用的PPO更好的短波段激光染料,并且探讨光学性能与分子结构之间的依赖关

系,我们合成了2-联苯基-5-苯基噁唑和13种5-对位取代苯基衍生物(2-B-5-RPO),见图1,其中除了(a)、(b)和(n)以外,其余11种是首次报道^[3]。

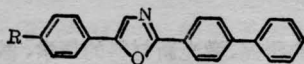


图 1

- (a) R=H, (b) R=CH₃, (c) R=C₂H₅,
- (d) R=*i*-Pr, (e) R=*t*-Bu, (f) R=CH₃O,
- (g) R=C₂H₅O, (h) R=F, (i) R=Cl,
- (j) R=Br, (k) R=NH₂, (l) R=AcNH,
- (m) R=NO₂, (n) R=C₆H₅.

实 验 部 分

1. 荧光量子产率 ϕ_f 的测试

荧光量子产率为所发出荧光的量子数与吸收激发光的量子数之比值。我们采取Parker的相对法^[4]测定了2-联苯基-5-苯基

收稿日期: 1984年10月30日。

噻唑和 13 种 5-对位取代苯基衍生物的荧光量子产率 ϕ_i 。选择 $1 \times 10^{-5} M$ 硫酸奎宁的 $1 N$ 硫酸溶液作荧光标准, 它的荧光量子产率 ϕ_0 取 Melhuish 的测定值 $0.55^{[5]}$ 。

将待测试的化合物分别配成 $2 \times 10^{-6} M$ 浓度的环己烷溶液。先用 ORD/UV(日本)紫外分光光度计测定这些化合物溶液和硫酸奎宁溶液在 313 nm 和 350 nm 吸收波长的光密度 A , 然后再用(日立)MPF-4 荧光分光光度计在 313 nm [和 350 nm 激发波长下测得真实荧光发射光谱的面积 F , 根据公式

$$\phi_i = \phi_0 \times \frac{F_i A_0}{F_0 A_i} \times \frac{n_i^2}{n_0^2}$$

计算 2-联苯基-5-苯基噻唑及其 5-对位取代苯基衍生物的荧光量子产率。其中 F_i 、 F_0 分

别是样品和标准物在同一激发波长下测得的真实荧光发射光谱面积, A_i 、 A_0 分别是样品和标准物的光密度, n_i 、 n_0 分别是样品和标准物的折射率 (在我们的测试过程中, 近似取 $\frac{n_i^2}{n_0^2} = 1.4102$)。所得结果列在表 1 中。

2. 激光转换效率 η_i 的测试

实验条件:

- (1) 室温 $20^\circ C$ 。
- (2) 泵浦源为复旦大学科教仪器厂生产的 GN-III 型氮分子激光器, 波长为 337.1 nm, 输出功率单脉冲能量约为 1.0 mJ。
- (3) 样品配制为 $1 \sim 5 \times 10^{-3} M$ 浓度的乙醇或 1, 4-二氧六环溶液。
- (4) 测试装置图见图 2。

表 1 2-联苯基-5-苯基噻唑及 5-对位取代苯基衍生物的 ϕ_i 和 η_i

编号	取代基 R	荧光量子产率 ϕ_i			激光转换效率 η_i (%)			
		313 nm 激发 ϕ_{1i}	350 nm 激发 ϕ_{2i}	平均 ϕ_i	无水乙醇溶液		1,4-二氧六环溶液	
					浓度 M_{1i}	η_{1i} (%)	浓度 M_{2i}	η_{2i} (%)
1	H	0.87	0.83	0.85	1×10^{-3}	21.4	5×10^{-3}	27
2	CH ₃	0.96	0.94	0.95	1×10^{-3}	24.8	5×10^{-3}	29.1
3	C ₂ H ₅	0.96	0.95	0.96	1×10^{-3}	25.1	5×10^{-3}	29.3
4	<i>i</i> -Pr	0.92	0.93	0.93	1×10^{-3}	24.4	5×10^{-3}	28.8
5	<i>t</i> -Bu	0.92	0.90	0.91	1×10^{-3}	23.8	5×10^{-3}	27.7
6	CH ₃ O	0.88	0.91	0.90	1×10^{-3}	23.4	5×10^{-3}	27.3
7	C ₂ H ₅ O	0.90	0.89	0.90	1×10^{-3}	23.1	5×10^{-3}	27.3
8	F	0.92	0.92	0.92	1×10^{-3}	23.8	5×10^{-3}	28.9
9	Cl	0.89	0.91	0.90	1×10^{-3}	23.5	5×10^{-3}	27.6
10	Br	0.79	0.73	0.76	1×10^{-3}	13.1	5×10^{-3}	13.5
11	NH ₂	0.83	0.80	0.82	1×10^{-3}	2.3	5×10^{-3}	13.9
12	AcNH	0.86	0.85	0.86	1×10^{-3}	12.6	5×10^{-3}	17.7
13	NO ₂	0	0	0	1×10^{-3}	0	5×10^{-3}	0
14	C ₆ H ₅	0.97	0.98	0.98	1×10^{-4}	13.7	5×10^{-3}	35.1

注: 1. 测荧光量子产率是用 $2 \times 10^{-6} M$ 环己烷溶液, PPO 荧光量子产率 0.83。

2. 2, 5-二联苯基噻唑 (即 R=C₆H₅) 在无水乙醇中溶解度太小, 使在该溶剂下测得的激光转换效率偏低很大。

3. 在相同条件下, 测得 PPO(2, 5-二苯基噻唑) 的激光转换效率, 在无水乙醇中为 12%, 在 1, 4-二氧六环中为 16.9%。

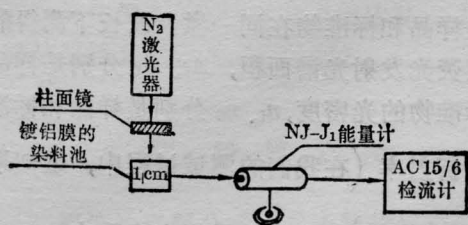


图 2

测试时,采用热偶能量计测量化合物的激光输出能量,取 10 个光脉冲累加的偏转读数与氮激光的相应读数作比较,计算转换效率 η_0 。每一个样品共测十遍,取其平均值。结果见表 1。

结果与讨论

1. 从测试结果可以看出, 2-联苯基-5-苯基噁唑及 5-对位取代苯基衍生物的荧光量子产率与激光转换效率之间有相同的变化趋势,即荧光量子产率高者,它的激光转换效率也高;荧光量子产率低者,它的激光转换效率也低;没有荧光量子产率者,它的激光转换效率也为 0。

2. 在 2-联苯基-5-苯基噁唑分子中的苯基对位上引入不同的取代基,对化合物的荧光量子产率和激光转换效率有直接的影响。

关于取代基对荧光量子产率的影响,在许多专著中都有所论述,但一般偏重于卤素原子的讨论。这里我们对本实验的结果作一些讨论,但因为缺乏激发态寿命 τ_i 、辐射过程和非辐射过程的速度常数 K_i 的实验值,讨论只能是定性的。

(1) 给电子的取代基,如烃基和烷氧基等提高了荧光量子产率。因为

$$\phi_i = K_{R_i} / (K_{R_i} + K_{N_i})$$

式中 K_{R_i} 为辐射过程的速度常数, K_{N_i} 为所有非辐射失活的速度常数,而

$$K_{R_i} = 0.67\omega_i^2 f_i$$

式中 ω_i 为发射频率, f_i 为跃迁的振子强度。

再根据 Bazy^[6] 等的实验测定结果,给电子取代基同分子中的 π -电子体系共轭的结果,在更大程度上增强了第一单线激发态 (S_1) 的振子强度,而不是最低三线态 (T_1) 的振子强度。也就是说,伴随着取代基增加分子共轭体系的电子云密度,对辐射过程的加强比系间窜越更为有效,因而使量子产率提高。

(2) 烷基取代基的引入明显地提高了荧光量子产率。不过,当烷基变得比较大时对荧光量子产率的提高程度就逐渐减小。关于这个现象的解释, Nicholas J. Turro 认为是烷基的伸展和扭转运动的作用^[7], 他例举了甲苯和叔丁基苯,并明确指出后者比前者具有较低的荧光量子产率是由于叔丁基苯分子具有一种自由侧链振动。从我们对 2-联苯基-5-苯基噁唑及 5-对位取代苯基衍生物的紫外吸收光谱测量的结果(见图 3)也可以看出,叔丁基的引入使吸收光谱的面积大为减小,即辐射跃迁的几率减小。因此叔丁基衍生物的荧光量子产率比甲基衍生物的荧光量子产率降低了 0.04。

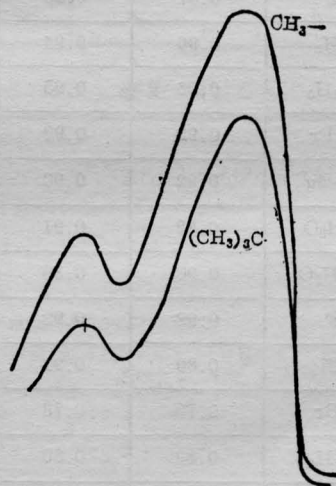
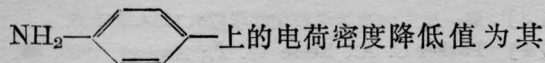


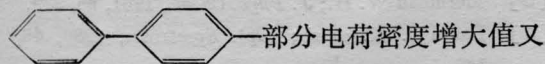
图 3 5-对位甲基和 5-对位叔丁基取代衍生物的紫外吸收光谱

(3) 强的给电子取代基 —NH₂ 基却降低了荧光量子产率。我们采用电荷转移的机理来说明。从 HMO 计算的结果^[8] 知道,与其它给电子取代基的衍生物相比,氨基取代

的衍生物 2-B-5-(*p*-NH₂)PO 在激发态时,



它给电子取代基时的四倍多, 而分子中



为其它给电子取代基时的三倍左右。这就说明了 2-联苯基-5-对氨基苯基噁唑分子在激发态时, 有可能发生了较强的分子内电荷转移现象, 加强了激发态分子内电荷转移过渡态的非辐射失活过程^[9], 因此降低其荧光量子产率。不管这种非辐射失活过程是通过内部转换, 还是由于系间窜越速度加快, 都会因为溶剂极性增大, 有利于稳定化那种电荷分离型的激发态分子内电荷转移过渡态, 而使非辐射失活过程进一步得到加强, 造成荧光量子产率降低更大。Werner 和 Hoffman 就曾描述过在激发态时能发生分子内电荷转移的 9-蒽甲酸甲酯的荧光量子产率是随着溶剂的极性(*Z* 值)增加呈现线性降低^[10], 2-联苯基-5-对氨基萘基噁唑也有类似的实验结果。我们在相同的实验条件下测定了这个化合物浓度约为 $1 \times 10^{-5} M$ 的无水乙醇溶液和 1, 4-二氧六环溶液的荧光光谱(图 4), 发现 2-联苯基-5-对氨基苯基噁唑在乙醇溶液中的荧光强度 $F_{乙醇}$ 小于在二氧六环溶液中的荧光强度 $F_{六环}$, 再根据公式

$$F = K \phi I_0 \epsilon b c^{[11]}$$

计算得到 $\phi_{六环} = 1.21 \phi_{乙醇}$ 。式中 F 为荧光强度, ϕ 为荧光量子产率, K 是仪器常数, ϵ 是克分子消光系数, b 是光径, c 是溶液摩尔浓

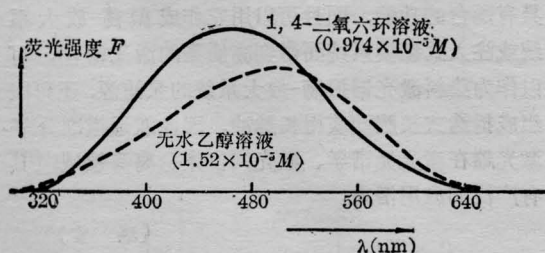


图 4 5-对位氨基取代衍生物的
荧光发射光谱(1:2)

度。同时, 由 2-联苯基-5-对氨基苯基噁唑激光转换效率的测试结果(见表 1)也能够看出, 在乙醇溶液中的激光转换效率比在二氧六环中降低的量, 同其它取代基衍生物相比更为显著。这里固然有激发波长匹配和其它因素的影响, 但也说明了 2-联苯基-5-对氨基苯基噁唑在极性较大的无水乙醇中, 非辐射失活过程的加强也是一个重要原因。当氨基被乙酰化后, 荧光量子产率和激光转换效率都有所增加, 这进一步证明了加强激发态分子内电荷转移过渡态的非辐射失活过程, 是 2-联苯基-5-对氨基苯基噁唑具有较低荧光量子产率和激光转换效率的主要因素。

(4) 在卤素原子取代的衍生物中, 从 $F \rightarrow Br$ 随着原子量的增加, 它们的荧光量子产率逐渐降低, 尤其是溴代衍生物的荧光量子产率只有 0.76, 这就是所谓的重原子效应^[12, 13]。其理论是基于通过增强自旋-轨道偶合程度加快系间窜越的速度常数, 造成 $S_1 \rightarrow S_0$ 的辐射跃迁速率常数 K_F 减小, 从而降低荧光量子产率。我们知道, $\epsilon(S_0 \rightarrow T_1)$ 或 $K_p^0(T \rightarrow S_0)$ 的值都是直接同 S_0 和 T_1 之间的自旋-轨道偶合程度有关, 而自旋-轨道偶合程度又主要依赖于核电荷的大小、正交轨道间跃迁的几率和“一个原子核”的跃迁有效性^[7]。由此可见, 如果轨道因子是类似的话, $\epsilon(S_0 \rightarrow T_1)$ 和 $K_p^0(T \rightarrow S_0)$ 将随着原子自旋-轨道偶合常数 ζ 的增大而增大。对一般有机分子来说, $S_0(\sigma^2) \rightleftharpoons T_1(\sigma, \pi^*)$ 的振子强度是很小的 ($\sim 10^{-7} - 10^{-9}$), 即 $\epsilon_{max}(S_0 \rightarrow T_1) \sim 10^{-5} - 10^{-6}$, $K_p^0 \sim 1 \sim 10^{-1}/s$, 但是当分子中有与 σ 体系共轭的重原子(例如 Br)存在时, 就会使 $\epsilon_{max}(S_0 \rightarrow T_1)$ 和 K_p^0 变得很大, 分别为 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ 和 $10 \sim 10^2/s$ 。据报道, 溴原子通过它的价电子层八隅体有可能使单电子向溴原子部分地离域, 因而在溴原子上由于发生强的自旋-轨道偶合完成了电子自旋反转的历程。

(5) 强吸电子取代基 NO_2 的引入, 荧光

量子产率比预料的减小更大,完全淬灭了荧光。其原因说法很多,我们认为最可能的因素是预离解跃迁^[12]。在由一个电子激发跃迁的过程中,如果分子发生化学键的断裂,则这种跃迁将不发生荧光,这种跃迁称为预离解跃迁。如2-联苯基-5-对硝基苯基噁唑分子中,C—N键能50~60千卡/克分子,低于电子激发所需要的能量80千卡/克分子,因而所吸收的激发能将消耗于预离解作用,所以不发生荧光。

本文是在南开大学高振衡教授和周一民副教授的指导下完成的。南开大学任瑞先和云键同志在测试工作中给予了大力支持,在此一并致谢。

参 考 文 献

[1] Hayes F. N. *et al.*; *Science*, 1952, **116**, 140.
 [2] Broida H. P., Haydon S. C.; *Appl. Phys. Lett.*,

1970, **16**, 142.

[3] 周一民等;《高等学校化学学报》,1984, **5**, 205.
 [4] Parker C. A., Reese W. T.; *Analyst*, 1960, **85**, 587.
 [5] Melhuish W. H.; *J. Phys. Chem.*, 1961, **65**, 229.
 [6] Bazyl O. K. *et al.*; *Opt. Spectrosc.*, 1980, **48**, 147.
 [7] Nicholas J. Turro; "Modern Molecular Photochemistry", p. 113, Menlo Park, California Reading, Massachusetts London. Amsterdam Don Mills, Ontario Sydney, 1978.
 [8] 周一民等;《华东工学院学报》,1985, **1**, 8.
 [9] Evans T. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 2081.
 [10] Werner T. C., Hoffman R.; *J. Phys. Chem.*, 1973, **77**, 1611.
 [11] 郭尧君;“荧光实验技术”,科学出版社,1979, pp. 1~47.
 [12] Guilbault G. G.; "Eluorescence", Marcel Dekker, INC., New York, 1967, pp. 38~71.
 [13] Lub. M. D.; "Luminescence Spectroscopy", Academic Press, London, New York, San Francisco, 1978, pp. 93~148.

简 讯

双通道准分子激光器通过技术鉴定

1985年12月7日~8日,来自全国十六个单位的近二十名专家对中国科学院安徽光机所研制的双通道XeCl准分子激光器进行了技术鉴定。

这台双通道准分子激光器是在同一个激光装置中用一个充N₂火花球隙高压开关带动两个通道同步放电,输出两束高度同步的脉冲激光。在器件的结构设计上采用了推入式活动连接方法,并带有气体循环系统,冷却采用的是风冷和水冷相结合的方法。

该器件能以每秒1~5次的脉冲重复率工作。在重复率为1次/s时,单束激光能量输出>150mJ(36kV时),脉冲宽度(FWHM)约为8ns。在工作

气压为1.5大气压时,两束激光的抖动时间<3ns,实现了低抖动、高同步的运转。

与会代表一致认为,双通道准分子激光器的研制成功,使准分子激光器的研究向实用化方面迈出了可喜的一步。因为这种激光器不仅能使一台器件具有两台的功能,而且可以用它作成振荡-放大系统或注入式锁模系统而得到高质量的激光输出,可以作为染料激光器振荡-放大系统的泵浦源,还可以组成折迭式长腔而获得长脉冲,因此双通道准分子激光器在激光光谱学、激光同位素分离等领域中具有广泛的应用潜力。

(瑞 雪)