

# 苯并噁唑类荧光增白剂的激光性能

沈永嘉 王炳奎\* 任绳武\*

(华东化工学院精细化工研究所, 物理系\*, 200237)

**提要:** 测量了15个苯并噁唑类新型荧光增白剂在N, N'-二甲基甲酰胺中的光物理和光化学性能。这些化合物都具有较高的荧光量子产率(大于0.64),除了分子中含有联苯构造的以外,其余的都具有激光性能,激光转换效率在9.5~22.4%,光化学稳定性都较好,适宜用作紫外和近紫外区域的激光染料。

**关键词:** 苯并噁唑, 荧光增白剂, 激光染料

## Laser properties of benzoxazole fluorescent whitening agents

Shen Yongjia, Wang Bingkui\*, Ren Shengwu\*

(Research Institute of Fine Chemicals, Physics Department\*, East China University of Chemical Technology, Shanghai)

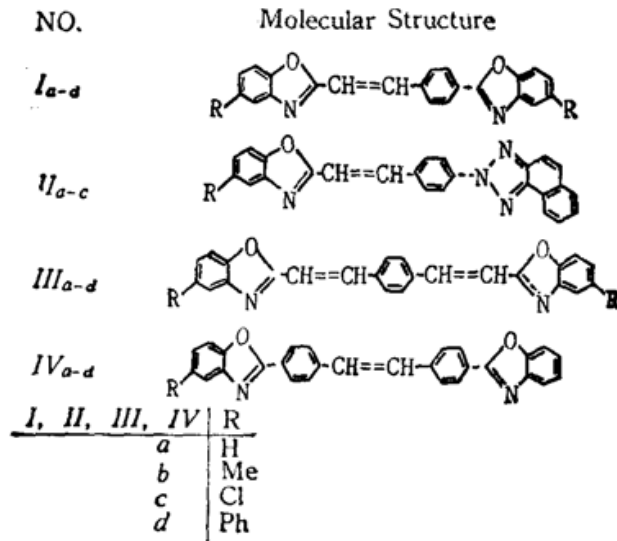
**Abstract:** Photophysical and photochemical properties of fifteen benzoxazole fluorescent whitening agents in N, N'-dimethylformamide (DMF) have been measured. Their fluorescence quantum yields were all over 0.64. Except three compounds containing biphenyl structure, the rest had laser action with laser conversion efficiencies between 9.5% and 22.4%. Photochemical stabilities of them were better and might be used as laser dyes in ultraviolet and near ultraviolet band.

**Key words:** benzoxazole, fluorescent whitening agent, laser dye

荧光增白剂是一类能吸收紫外光,并在紫外与近紫外区域发射出荧光的有机化合物。它们都具有较高的荧光量子产率和较好的光化学稳定性,很适宜用作紫外和近紫外区域的激光染料,因此,从七十年代后期开始就有人<sup>[1~3]</sup>研究。荧光增白剂的品种很多,可供选择的范围较大,同时它们的价格相对较便宜,再则荧光增白剂作为激光染料使用时,可用氮分子激光器、准分子激光器和倍频激光器作为泵浦光源,适用性较好,所以这项工作从一开始就引起人们的兴趣。

以往的研究工作主要集中在研究分子中含水溶性基团(如磺酸基或羧酸基)的水溶性荧光增白剂,而对分子中不含水溶性基团的非水溶性荧光增白剂却研究甚少。本文在合成下列15个新型荧光增白剂的基础上<sup>[4]</sup>,研究了这些非水溶性化合物的激光性能和光化学稳定性,并对开拓这类紫外和近紫外区域的激光染料在结构设计上作出了设想。

这15个化合物的结构与编号如下:



## 实 验

### 1. 光物理测试

所有化合物的紫外吸收光谱用岛津 UV-260 型紫外可见分光光度计测试, 荧光发射光谱用日立 850 型荧光光谱仪测试, 激光光谱用上海激光所的 7912 A 型氮分子激光器测试, 并用 NJ-J1 型激光能量计测试激光输出能量。

### 2. 光化学稳定性测试

将各化合物配制成吸光度约 0.1 N 的 DMF 溶液, 分别装在直径 15 mm 的具塞磨口试管中, 等距离地置于 500 W 高压汞灯下暴晒 30 min, 然后测试各样品的吸光度, 并与暴晒前的吸光度相比较, 计算各样品吸光度的衰减率。

## 结果与讨论

15 个化合物在 DMF 中的紫外吸收、荧光发射和激光发射的最大值以及相应的摩尔消光系数、荧光量子产率和激光转换效率见表 1。其中荧光量子产率由下式计算得到<sup>[5]</sup>:

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

式中,  $\phi_0$ ,  $\phi_i$  分别为标准品、样品的荧光量子产率, 本文用 0.01 N 硫酸奎宁的水溶液作标准品, 其  $\phi_0 = 0.55$ ;  $A_0$ ,  $A_i$  分别为标准品、样品的吸光度, 测试时控制它们的吸光度在 0.05 以下;  $F_0$ ,  $F_i$  分别为标准品、样品的荧光光谱积分面积;  $n_0$ ,  $n_i$  分别为标准品、样品溶液的折光率, 因为所用溶液的浓度极小, 所以在计算时用各自溶剂的折光率代替。

为了确定本方法在所用仪器和操作条件下, 各化合物荧光量子产率的测试准确程度, 还测定了文献报道的 1, 2-=(5, 5'-二甲基苯并咪唑-1, 3-基-2) 乙烯(荧光增白剂 DT) 在 DMF 中的荧光量子产率, 文献值为 0.78<sup>[3]</sup>, 本文实测值为 0.78。

这些化合物在 DMF 中, 经 500 W 高压汞灯照射 30 min 后, 吸光度约有不同程度的降低, 其中化合物 *I*<sub>b</sub>、*II*<sub>b</sub>、*III*<sub>b</sub> 和 *IV*<sub>b</sub> 在照射前后的吸光度见表 2, 表中衰减率 *D* 按下式计算

**Table 1 UV absorption, fluorescence and laser emission maximum wavelength and their molar extinction coefficients, quantum yields and laser conversion efficiencies of the compounds**

NO.	$\lambda_{\max}^a$ (nm)	$\epsilon$ ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )	$\lambda_{\max}^f$ (nm)	$\phi$ (%)	$\lambda_{\max}^l$ (nm)	$\eta$ (%)
I-a	362.4	52700	429.7	86	436.9	11.0
I-b	377.0	54000	435.2	88	438.8	13.3
I-c	347.8	45700	422.9	72	425.1	9.5
I-d	353.0	47600	440.0	66	—	—
II-a	368.8	66800	431.0	84	438.0	9.9
II-b	373.6	69400	431.9	86	432.9	22.4
II-c	373.6	65300	434.0	80	435.8	9.5
III-a	382.0	70600	447.4	86	449.6	11.0
III-b	384.0	78400	452.4	87	455.9	11.0
III-c	383.4	72000	450.8	71	452.6	9.5
III-d	390.6	66800	457.1	64	—	—
IV-a	354.0	76200	433.7	79	434.5	11.0
IV-b	376.0	77300	435.7	89	436.5	20.1
IV-c	375.8	72000	436.0	83	437.5	17.9
IV-d	362.4	62500	413.9	65	—	—

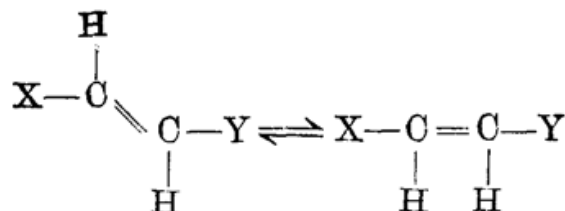
**Table 2 Absorbance, before and after light irradiation, and decay rate of compound I<sub>b</sub>, II<sub>b</sub>, III<sub>b</sub> and IV<sub>b</sub>**

No.	$t$ (min)	$\lambda$ (nm)	$A$	$D$ (%)
I <sub>b</sub>	0	377	0.102	9.8
	30	377	0.092	
II <sub>b</sub>	0	374	0.123	13.0
	30	374	0.107	
III <sub>b</sub>	0	384	0.099	46.5
	30	384	0.053	
IV <sub>b</sub>	0	376	0.105	58.1
	30	376	0.044	

获得:  $D = (A_0 - A_{30}) / A_0$ , 式中,  $A_0$ ,  $A_{30}$  为照射前后的吸光度。

由表 1 可见, 这些化合物的最大吸收波长在 350~390nm 之间, 与氮分子激光器的输出波长(337.1 nm)较为接近。它们的摩尔消光系数都较大, 在  $4.5 \sim 7.8 \times 10^4 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$  之间, 这表明这些分子的共轭程度较高。这些化合物中除了 5 位苯基取代物外, 荧光量子产率均在 0.7 以上, 这表明这些分子的平面性和刚性都较好, 并且在由第一激发单线态  $S_1$  向基态  $S_0$  跃迁时速度常数较大。

这些分子中都含有  $-CH=CH-$  基团, 所以它们有顺-反异构化的能力, 即



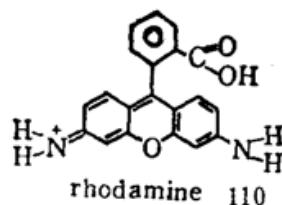
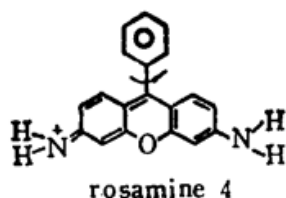
X, Y 代表两端的基团。

在通常的情况下,反式体比顺式体稳定,所以这些化合物均以反式体存在<sup>[4]</sup>。这样当它们从第一激发单线态  $S_1$  向基态  $S_0$  跃迁时,主要有下列四种过程:

1. 荧光发射过程  $T_{S_1} \xrightarrow{K_f} T_{S_0}$
2. 无辐射内部转变过程  $T_{S_1} \xrightarrow{K_{ic}} T_{S_0}$
3. 单线态向三线态的窜跃过程  $T_{S_1} \xrightarrow{K_{isc}} t_{S_1}$
4. 无辐射回到顺式基态过程  $T_{S_1} \xrightarrow{K_{tc}} C_{S_0}$

显然,后三种过程的存在是降低分子荧光量子产率的因素。又,当  $-\text{CH}=\text{CH}-$  基团的两端被分子量较大的苯骈杂环封闭后,由于空间障碍的因素,使得分子发生顺-反异构化的几率很小,即  $K_{tc}$  很小,所以第四种过程对分子荧光量子产率下降的贡献很小。

化合物  $I_a$ ,  $III_a$  和  $IV_a$  与其相应的母体化合物相比,荧光量子产率低得较多。苯基取代后之所以会产生这种效应,是因为苯基以  $\sigma$  键与苯骈杂环相连,这个苯环以此  $\sigma$  键为轴发生转动,这导致整个分子的可动性(Mobility)增大。分子的可动性增大,提高了非辐射内部转变速度常数  $K_{ic}$ <sup>[5]</sup>,相对减小了  $K_f$ ,使得荧光量子产率下降。例如,对于 Rosamine 4 这个化合物,由于其分子内的苯环可以转动,使得其与 Rhodamine 110(其分子内的苯环由于  $\sigma$  键邻位有一垂直于分子平面的  $-\text{COOH}$  取代基,使得该苯环不能任意转动)相比,荧光量子产率由 Rhodamine 110 的 85%,降低到 60%。此外,在这些分子中引入苯基,得到的化合物中形成了一个联苯构造。单单就联苯分子而言,它的两个苯环不在同一平面上,相互间形成约  $45^\circ$  的夹角。同时该分子在基态向激发态跃迁时,其几何构型有很大的变化,这导致了其吸收光谱与发射光谱失去了镜像对称性<sup>[6]</sup>,见图 1。而分子几何构型在激发前后发生较大变化也是导致荧光量子产率下降的原因。化合物  $I_a$ ,  $III_a$  和  $IV_a$  象联苯一样吸收光谱与发射光谱不呈镜像对称,其中化合物  $III_a$  的吸收与发射光谱见图 2。



可见,5 位上苯基的引入使得分子中形成一个联苯构造,而这对荧光量子产率的降低贡献较大。

5 位上甲基引入后,4 个化合物的荧光量子产率无一例外地都比母体化合物有所增加,这也许是甲基的引入既可增加分子的共轭性,又可因产生一定的空间位阻而增加分子的刚性之缘故。5 位上氯基的引入,多少有点重原子效应而使得  $K_{isc}$  有所增加<sup>[7]</sup>,尤其对分子量相

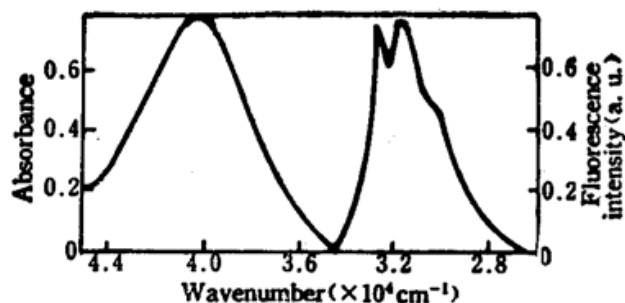


Fig. 1 Absorption and emission spectra of biphenyl

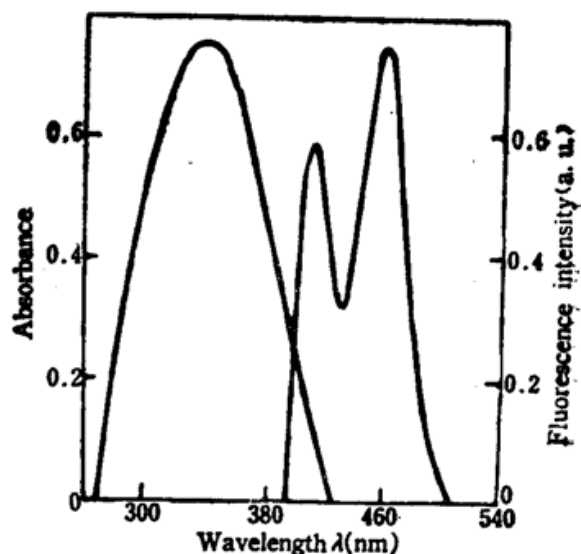


Fig. 2 Absorption and emission spectra of compound III<sub>a</sub> in DMF

对较小的第 I 类和第 II 类化合物更是如此。

激光象荧光一样也是分子由第一激发单线态  $S_1$  向基态  $S_0$  跃迁(或称回落)发出的光辐射,因此上面讨论的影响荧光量子产率的三种过程,同样也是影响激光辐射的过程。所不同的是产生激光的光辐射,其辐射寿命必须小于  $10 \text{ ns}^{[8]}$ 。从三个苯基取代物不象其他化合物一样有激光性能,可以推断:5 位苯基的引入不但能使荧光量子产率降低,还可延长分子在激发态时的辐射寿命,使之大于  $10 \text{ ns}$  从而使得分子失去激光性能。

分子中含  $-\text{OH}=\text{CH}-$  基团的化合物,受光照以后,这个基团中的双键打开,同时发生两分子聚合的反应<sup>[9]</sup>,这也就是这些化合物在光照以后吸光度会下降的主要原因。由表 2 的数据知,发生这种光化学反应的难易程度与分子构型的对称性有关。构型呈中心不对称的第 I 类和第 II 类化合物比起构型呈中心对称的第 III 类和第 IV 类化合物,有高得多的光化学稳定性。由 PPP-MO 计算(略)获得的这些化合物中  $-\text{OH}=\text{CH}-$  基团上碳原子上的电子密度见表 3,可见中心不对称的化合物 I<sub>b</sub> 和 II<sub>b</sub> 其  $-\text{OH}=\text{CH}-$  基团上两个碳原子之间的电子密度差较大,而中心对称的化合物 IV 其  $-\text{OH}=\text{CH}-$  基团上碳原子之间无电子密度差。虽然化合物 III<sub>b</sub> 单单就一个  $-\text{OH}=\text{CH}-$  基团而言,其两个碳原子在基态时的电子密度差要大于化合物 I<sub>b</sub>,但在激发态时它们的电子密度差却小于化合物 I<sub>b</sub>。同时,必须看到,化合物 III<sub>b</sub> 有两个  $-\text{OH}=\text{CH}-$  基团,不论在基态还是在激发态位置相同的两个碳原子相互间是无电子密度差的。再则,由于它有两个  $-\text{OH}=\text{CH}-$  基团,所以它发生光化学反应的几率应是只有一个  $-\text{OH}=\text{CH}-$  基团化合物的两倍。由此可以认为:正因为在于  $-\text{OH}=\text{CH}-$  基团中碳原子之间存在电子密度差,才使得分子较为耐光的化学作用。

综上所述,对于开拓新型的苯吡啶类紫外和近紫外区域的激光染料新品种,我们认为, i. 应将新染料的结构设计成中心不对称型,因为这有利于提高新染料的光化学稳定性,从而可增加其作为激光染料使用的合适性及耐久性。 ii. 应考虑在母体化合物中引入甲基或其它的烷基,因为从本文的测试结果可看到,甲基的引入有提高激光转换效率的作用,同时它的引入对分子的平面性和刚性都无影响。 iii. 新染料的分子量不宜设计得过大,因为从本文的测试结果可看到,分子量较小的化合物其最大吸收波长与最大发射波长都较短,所以设计分子量

Table 3 Electron densities of carbons in  $-\text{CH}=\text{CH}-$  group at the ground and excited states of compound  $\text{I}_b$ ,  $\text{II}_b$ ,  $\text{III}_b$ , and  $\text{IV}_b$

No.	G				E			
	$\text{C}_1$	$\text{C}_2$	$\text{C}_3$	$\text{C}_4$	$\text{C}_1$	$\text{C}_2$	$\text{C}_3$	$\text{C}_4$
$\text{I}_b$	0.985	0.937			1.040	1.016		
$\text{II}_b$	1.038	0.913			1.058	1.176		
$\text{III}_b$	0.992	0.933	0.933	0.992	1.029	1.012	1.012	1.029
$\text{IV}_b$	0.996	0.996			1.021	1.021		

较小的新染料有利于使它们的激光输出范围蓝移到紫外区。iv. 尽可能使新染料的结构进一步刚性化, 因为分子内旋转是使分子荧光量子产率下降的主要因素。

### 参 考 文 献

- 1 W. Majewski, J. Krasinski, *Opt. Commun.*, **18**, 255(1976)
- 2 H. Telle, U. Brinkmann, *Opt. Commun.*, **24**, 33(1978)
- 3 M. Rinke, H. Gusten, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **90**, 439(1986)
- 4 沈永嘉, 任绳武, 王炳奎, 华东化工学院学报(待发表)
- 5 F. P. Schäfer, *Dye Lasers*, Springer-Verlag, Berlin, 1973, 148
- 6 J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1983, 8
- 7 (6), p. 154
- 8 C. Rulliere, J. C. Rayez, *Appl. Phys.*, **11**, 377(1976)
- 9 飞田满彦, 矢部章彦, *Sen-I Gakkaishi*, **36**, 85(1980)

## Nd:YAG激光治疗体表癌疗效显著

采用 Nd:YAG 激光治疗人体皮肤和粘膜癌疗效显著。我们近六年来用 Nd:YAG 激光治疗皮肤癌 6 例, 粘膜癌 1 例。定期观察和随访 5 年, 有 5 例效果良好, 经 X 光拍片复查证明无复发癌灶(其中一例失访)。除疗效高之外, 用 YAG 激光治疗还有如下优点: 1. 手续简便; 2. 门诊或只需短期住院治疗, 易被患者所接受。对年老(本文 55~78 岁)、体弱、心脏病、复发癌灶、不宜手术者更为适用; 3. 对红、白血球无影响。

(上海市黄浦区中心医院外科)

200002 陈惠琴

收稿日期: 1991 年 10 月 28 日