DOI: 10.3969/j.issn.1006 - 4729.2016.04.021

近红外硫代方酸菁染料的合成

邹 祺

(上海电力学院 环境与化学工程学院, 上海 200090)

摘 要:以方酸和 N,N -二丁基苯胺为原料,分别采用两步法合成了 2 种硫代方酸菁染料. 用硅胶柱层析法分别对合成染料进行分离提纯,并通过核磁共振氢谱对产品结构进行了表征,测试了产品的基本光谱性能,结果证明两种菁染料均具有良好的光学性能.

关键词:菁染料; 方酸; 近红外

中图分类号:TQ610.1;TQ422 **文献标志码**:A **文章编号**: 1006 - 4729(2016)04 - 0407 - 03

Preparation of Sulfur-substituted Squaraine Dyes with Near-infrared Properties

ZOU Qi

(*School of Environmental and Chemical Engineering*, *Shanghai University of Electric Power*, *Shanghai* 200090, *China*)

Abstract: Two squaraine dyes based on squaric acid and N,N-dibutylaniline are synthesized in two steps (condensation and sulfidation). And the crude products are purified by column chromatography (silica gel). The chemical structures of the target compounds and key intermediate products are well confirmed by ^{1}H NMR. The spectral properties of the target compounds are also investigated by UV-vis absorption spectroscopy.

Key words: cyanine dyes; squaric acid; near-infrared

方酸菁染料自 1965 年被首次合成以来[1],目前已经历了 50 年的发展,其应用已经拓展到各个领域. 它由一个缺电子的中心四元环和两端的给电子基团组成,是一类具有共振稳定两性离子结构的染料[2].

方酸菁染料溶液在可见及近红外区域(波长 620 ~ 670 nm)具有强而尖锐的吸收特性,并且常常伴有荧光发射,这是由两端电子给体和中心四元环电子受体分子内强的"给体-受体-给体"(D-A-D)电子转移相互作用引起的. 方酸菁染料具有典型的吸收和发射光谱,峰型呈镜面对称,最大吸收波长与最大发射波长较为接近,斯托克位移一般小于 30 nm[3]. 方酸菁染料由于其具有摩尔消光系数大、荧光性能优良、与基质结合后荧光效率增大、最大吸收光谱可调谐范围大、易于合成等优点,近年来在红外激光染料、太阳能电池、光

收稿日期: 2015 - 09 - 30

通讯作者简介:邹祺(1982 -),男,博士,讲师,江苏常州人. 主要研究方向为有机光电功能材料. E-mail:qzou@shiep.edu.cn.

基金项目:国家自然科学基金(21406137);上海市扬帆计划项目(14YF1410900).

盘存储材料、生物分析、离子识别、核酸标记等方面得到了广泛应用[4-6].

目前文献报道的方酸菁染料基本均是以氧代环丁烷作为中心单元,本文通过将该中心单元的氧原子进行一硫化或二硫化来改变分子内的电子转移效应,进而研究该染料的光学性能.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

本实验采用的仪器有:Bruke 公司生产的 Avance-400 超导核磁共振波谱仪,TMS 为内标;美国 Varian 公司生产的 Cray 500 双光束紫外可见分光光度计.

合成用原料为国产工业品再提纯或国产分析纯试剂,其中部分原料和溶剂经过纯化或干燥后使用.

1.2 合 成

合成路线如图 1 所示.

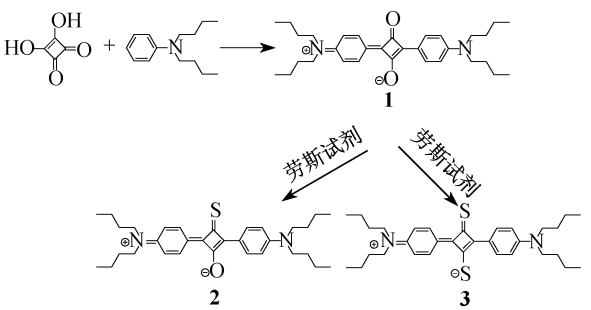


图 1 硫代方酸菁染料的合成路线

1.2.1 化合物 1 的合成

向 100 mL 两口瓶内加入方酸 1.14 g (10 mmol)、35 mL 正丁醇和 14 mL 甲苯,回流分水 1 h. 降温至 100 ℃,滴加由 N,N-二丁基苯胺4.1 g (20 mmol)和 19 mL 甲苯组成的溶液. 滴加完成后,回流 6 h 后停止加热,冷却至室温. 浓缩后得墨绿色粘稠液体. 采用 CH_2Cl_2-EtOAc (5∶1,v/v)作为洗脱液,柱层析分离得蓝色针状晶体 0.65 g,收率13.3% (^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ)∶0.99 (t,12H, J = 7.2 Hz),1.35-1.44 (m,8H),1.61-1.68 (m,8H), 3.43(t,8H, J = 8.0 Hz),6.71 (d,4H, J = 9.6 Hz), 8.36(d,4H, J = 9.2 Hz)).

1.2.2 化合物 2 的合成

在氮气保护下,向 25 mL 单口瓶内加入30 mg (0.061 5 mmol) 化合物 1 和 12 mg (0.030 7 mol) 劳斯试剂. 加热至 60 ℃,保温15 min,再升温至回流,保持 2 min 后停止加热,迅速冷却至室温. 过滤,滤液浓缩后采用 CH_2Cl_2-hexane (1∶1,v/v)作为洗脱液,柱层析分离得黄色固体 12 mg,收率 38.7% (^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ)∶0.99 (t, 12H, J = 7.2 Hz),1.33-1.44 (m,8H),1.61-1.69 (m,8H), 3.44 (t,8H, J = 7.6 Hz),6.74 (d,4H, J = 9.2 Hz), 8.40 (d,2H, J = 9.2 Hz),8.43 (d,2H, J = 9.2 Hz)).

1.2.3 化合物 3 的合成

在氮气保护下,向 25 mL 单口瓶内加入30 mg (0.061 5 mmol) 化合物 1 和 36 mg (0.087 8 mol) 劳斯试剂. 加热至60 ℃,保温 15 min,再升温至回流,保持 2 min 后停止加热,冷却至室温. 过滤,滤液浓缩后采用 CH_2Cl_2-hexane (1∶1,v/v)作为洗脱液,柱层析分离得黄色固体 17 mg,收率 53.1% (^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ)∶0.99 (t,12H, J = 7.2 Hz), 1.36-1.44 (m,8H),1.60-1.69 (m,8H),3.45 (t, 8H, J = 8.0 Hz),6.75 (d,4H, J = 9.2 Hz),9.46 (d, 4H, J = 9.6 Hz)).

2 结果与分析

2.1 染料的合成

目标化合物均是通过两步反应而得到. 第一步是典型的方酸缩合反应,得到传统的方酸染料. 第二步则是根据目标化合物的不同,以不同当量数的劳斯试剂作为硫化剂,来实现方酸染料上的氧原子被硫原子取代. 目标化合物的收率和纯度均较高.

在目标化合物的合成反应中发现,温度和反应时间的影响较大. 升温过程需分成两个阶段:第一阶段为 60 ℃,保温时间以 15 min 为佳;第二阶段则为回流温度,此时应使反应体系迅速升温,且保温时间为 2 min,时间延长会造成收率大幅降低. 且在化合物 2 的制备过程中,需要迅速降温,否则会造成收率降低.

2.2 产物的分离和提纯

反应后的粗产物杂质较少,且杂质与产物的极性相差较大,故均可采用二氯甲烷与正己烷的体积比为 1∶1 的流动相进行硅胶柱层析,接收蓝色带,从而得到目标化合物的纯品.

2.3 光谱性能

化合物 2 和化合物 3 在乙腈中的紫外-可见吸收光谱见图 2. 由图 2 可知,化合物 2 的最大吸

收波长是 667 nm,化合物 3 的最大吸收波长是 676 nm,相对于化合物 2 的最大吸收波长红移 9 nm. 说明两者均是具有近红外吸收特性的染料分子.

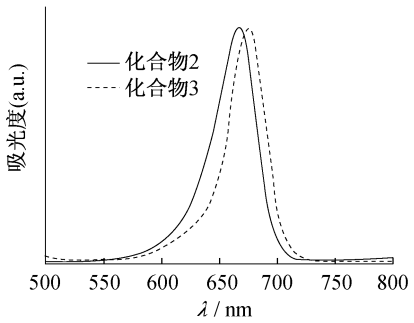


图 2　化合物 2 和化合物 3 在乙腈溶液中的吸收光谱

3　结　论

(1) 本文通过简单的合成路线实现了由方酸菁染料制备硫代方酸菁染料.

(2) 由于化合物 2 和化合物 3 都具有近红外吸收特性,因此都可以作为新型染料分子而应用于离子识别、生物分析、太阳能电池等诸多领域.

参考文献:

[1] TREIBS A,JACOB C K. Cyclotrimethine dyes derived from squaric acid[J]. Angewandte Chemie International Edition, 1965,4(8):694.

[2] AJAYAGOSH A. Chemistry of squaraine-derived materials: Near-IR dyes,low band gap systems,and cation sensors[J]. Accounts of Chemical Reserch,2005,38(6):449.

[3] 车庆林,彭孝军. 方酸菁类功能染料及其应用[J]. 染料工业,1999,36(2):8-14.

[4] 李春兰,王兰英,孙国峰,等. 吲哚菁染料的研究进展[J]. 有机化学,2006,26(4):442-453.

[5] 王振宇,王如勇,傅南雁. 方酸菁染料在有机太阳能电池中的研究进展[J]. 有机化学,2011,31(3):415-425.

[6] 陈城,王如勇,傅南雁. 方酸菁染料在离子识别中的研究[J]. 化学进展,2011,23(4):739-749.

(编辑　桂金星)

(上接第 396 页)

ronmental Laboratories Association,2002,29(4):202-207.

[32] ONO Y,TANAKA N. Preventing hazardous-level generation of hydrogen sulfide gas in landfill sites: Possibilities and administrative criteria[J]. Waste Management and Research, 2003,14(5):248-257.

[33] 杜耀,方圆,沈东升,等. 填埋场中硫化氢恶臭污染防治技术研究进展[J]. 农业工程学报,2015,31(S1):269-274.

[34] ONO Y. The cause of generating of the hydrogen sulfide gas in landfill,and its preventive measures [J]. Journal of Japan Society for Safety Engineering,2010,49(4):212-219.

(编辑　白林雪)