

文章编号: 1001-2486(2008)05-0029-05

新型硫代双烯镍络合物合成及其对菁染料的光稳定作用^{*}门金凤^{1,2}, 程海峰¹, 陈朝辉¹, 楚增勇¹, 郑文伟¹, 王 茜¹

(1. 国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073; 2. 海军工程大学 船舶与动力学院, 湖北 武汉 430033)

摘要: 在合成中间体二(4-叔丁基苯基)羟乙酮基础上, 进一步合成了双(1,2-二(4-叔丁基苯基)-1,2-二硫代双烯)镍络合物(DYE-02), 利用核磁共振氢谱、红外光谱和元素分析等方法对中间体及DYE-02的结构进行了表征, 并研究了DYE-02自身的光稳定性能及其对菁染料(Cy7)的光稳定作用。结果表明, 与双(1,2-二苯基-1,2-二硫代双烯)镍络合物(DYE-01)相比, 苯环上引入叔丁基后, DYE-02的最大近红外吸收波长在885nm, 发生明显的红移, 具备更好的自身光稳定性, 并且能明显提高菁染料的光稳定性。

关键词: 二(4-叔丁基苯基)羟乙酮; 硫代双烯镍络合物; 近红外吸收; 光稳定性

中图分类号: O614.813 **文献标识码:** A

Synthesis of New Bis(1,2-diaryl-1,2-ethylenedithiolato) Nickel Complex and its Photostability to Cyanine Dye

MEN Jin-feng^{1,2}, CHENG Hai-feng¹, CHEN Zhao-hui¹, CHU Zeng-yong¹, ZHENG Wen-wei¹, WANG Qian¹

(1. College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China;

2. College of Naval Architecture and Power, Navy Univ. of Engineering, Wuhan 430033, China)

Abstract: Bis(4-tertbutylphenyl) hydroxyketone and bis(1,2-di(4-tertbutylphenyl)-1,2-ethylenedithiolato) nickel complex (DYE-02) were synthesized and characterized by elemental analysis, ¹H NMR and infrared spectra. The photostabilization of DYE-02 and its photostability to cyanine dye (Cy7) were studied. The results show that DYE-02 has a bathochromic shift absorbing in near infrared at 855nm. In addition, DYE-02 has better self photostabilization and better photostability to Cy7 than bis(1,2-diphenyl-1,2-ethylene dithiolato) nickel complex (DYE-01).

Key words: bis(4-tertbutylphenyl) hydroxyketone; bis(1,2-diaryl-1,2-ethylenedithiolato) nickel complex; near infrared absorbing; photostability

硫代双烯金属络合物是近红外吸收染料的一种, 其光、热稳定性较好, 通过分子修饰等手段可以使其最大吸收峰 λ_{\max} 在 600~1400nm 甚至更高的波段内移动^[1-2]。它既是近红外染料, 又是一种单线态猝灭剂, 能防止染料的光退色^[3], 还可以用于高分子材料的防老化^[4]、光盘记录体系及用作红外激光调Q染料等^[5-7]。

菁染料以其特有的结构, 在光谱增感、生物分析、光盘存储、太阳能电池、红外光聚合引发剂等方面应用广泛^[8-13], 作为菁染料有效的光稳定剂^[14-15], 我们曾将无取代基硫代双烯镍络合物与菁染料配合制备成用于夜视兼容照明器件的近红外滤光片^[16], 近红外滤光片的夜视兼容作用较好, 但是发现近红外滤光片有光褪色现象。有文献报道^[17], 苯环上取代基的改变可以显著地影响硫代双烯镍络合物的性能, 为了提高硫代双烯金属络合物的自身稳定性和其对菁染料的光稳定作用, 以期制备出光稳定性能较好的夜视兼容近红外滤光片, 本文合成并表征了苯环上取代基为叔丁基的双(1,2-二(4-叔丁基苯基)-1,2-二硫代双烯)镍络合物, 并对比研究了该镍络合物与硫代双烯镍络合物的自身光稳定性能及它们对菁染料的光稳定作用。

* 收稿日期: 2008-02-28

作者简介: 门金凤(1979-), 女, 博士生。

1 实验

1.1 试剂

对叔丁基苯甲醛(CR), 维生素 B₁(V_{B1}), 二甲氧(98%), 10% 氢氧化钠溶液, 五硫化二磷, 六水合氯化镍, 有机玻璃(PMMA), 甲醇, 二氯甲烷, N, N- 二甲基甲酰胺(DMF)。其他试剂均为分析纯。无取代基硫代双烯镍络合物(DYE- 01) 和菁染料(Cy7) 自行合成。

1.2 性能表征

熔点由 WRS- 1A 数字熔点仪测定。红外光谱: 由 Nicolet avatar 360 型 FTIR 光谱仪测定, 试样用 KBr 压片, 在 $4000\text{cm}^{-1} \sim 400\text{cm}^{-1}$ 范围内摄谱。核磁共振氢谱(¹H NMR): 由 INVOA 400 核磁共振仪测定, 以氘代氯仿为溶剂。近红外区最大吸收峰由美国 ASD FieldSpec HandHeld 型便携式光谱仪测定。质谱(MS) 由 GC 17A- Q7- 5000 气质联用仪测定。

1.3 光稳定性实验^[18]

在室温下, 将染料样品溶液置于 1cm 厚的石英比色皿中, 在 500 W 的碘钨灯下照射。为了消除短波长光的吸收及照射过程中产生的热量, 在碘钨灯和石英比色皿之间放置一个冷阱, 内盛 10L 浓度为 50g/L 的 NaNO₂ 溶液, 冷阱宽度为 20cm, 碘钨灯与染料溶液间相距 25cm。照射过程中尽量保持避光以排除其他因素的影响。通过测量染料在光照过程中的最大吸收峰值的下降速度研究染料的光稳定性。

PMMA 滤光片的光稳定性实验方法同上, 测试时直接将样片悬挂于相应位置。

利用光谱仪测出样品照射前后的吸光度值, 根据吸光度值(最大吸收峰位置) 随光照时间的下降速度来比较样品的光稳定性。褪色率的计算公式如下:

$$\text{Photofading Ratio} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$$

其中, A_0 ——照射前样品吸光度值, A_t ——照射 t 时间后样品吸光度值。

1.4 新型硫代双烯镍络合物的合成

硫代双烯镍络合物的传统合成方法大致有两种, 安息香路线和二酮路线。文中采用安息香路线, 以对叔丁基苯甲醛为原料, V_{B1} 为催化剂, 利用辅酶合成法合成出中间体 ——二(4-叔丁基苯基) 羟乙酮(中间体 1), 中间体 1 与五硫化二磷(P₂S₅) 在二甲氧中反应, 生成相应的磷硫酯, 水解后与镍金属离子螯合即得双(1, 2-二(4-叔丁基苯基)-1, 2-二硫代双烯) 镍络合物(产物 2, DYE- 02), 合成路线如图 1 所示。

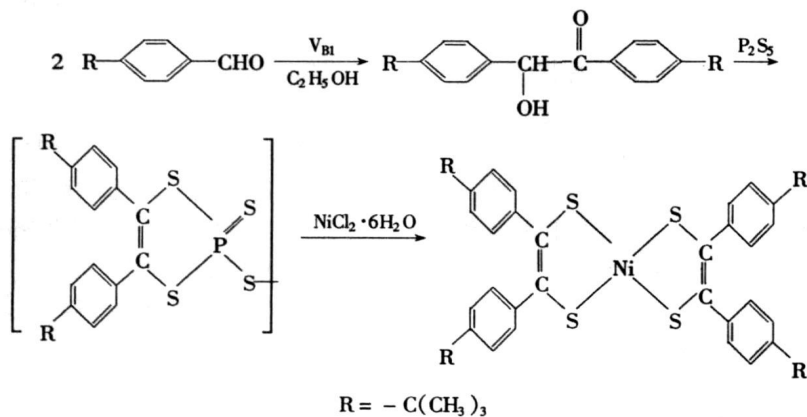


图 1 硫代双烯镍络合物的合成历程

Fig. 1 Synthetic route of Bis(1,2- di(4- tertbutylphenyl) - 1,2- ethylenedithiolato) Ni Complex

1.4.1 二(4-叔基苯基)羟乙酮的合成

在三口烧瓶中加入 V_{BI} (1.75g)、95% 乙醇 (15ml) 和蒸馏水 (5ml), 置于冰盐浴中冷却。在搅拌下, 将用冰盐浴冷却的 10% NaOH 溶液缓慢滴加至体系中, 调节 pH 值至 10。然后快速将对叔丁基苯甲醛 (2mmol) 加入到体系中, 重新调节 pH 值为 10; 去掉冰盐浴, 油浴加热回流数小时, 冷却至室温, 过滤, 用 95% 乙醇洗涤, 干燥, 得 0.35g 白色粉末 (中间体 1), 产率 10.8%, m. p. 162~ 164 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 400MHz) δ 1.27(s, 9H), 1.30(s, 9H), 4.50(broad d, 1H), 5.91(s, 1H), 7.27(d, J= 7.6Hz, 2H), 7.35(d, J= 8.4Hz, 2H), 7.42(d, J= 8.8Hz, 2H), 7.89(d, J= 8.8Hz, 2H); IR (KBr) ν : 3427, 1674, 1604, 1512, 826 cm^{-1} ; MS m/z: 163(碎片离子峰), 161(碎片离子峰)。

1.4.2 双(1,2-二(4-叔基苯基)-1,2-二硫代双烯)镍络合物(DYE-02)的合成

在三口烧瓶中加入中间体 1(0.4mmol)、五硫化二磷 (0.6mmol) 和二噁烷 (10ml), 加热回流 9h, 反应中生成的 H_2S 用 10% 氢氧化钠溶液吸收, 冷却, 过滤除去未反应的五硫化二磷。滤液在 80~ 90 °C 和搅拌下, 1h 内滴加 0.2mmol $NiCl_2$ 的水溶液 ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 和 6ml 水), 搅拌 3h, 冷却, 沉淀用二噁烷及乙醇洗涤, 用二氯甲烷重结晶, 得 0.07g 墨绿色粉末 (产物 2), 产率 46.9%, m. p. 345~ 348 °C, UV-vis-nir (CH_2Cl_2) λ_{max} : 885nm; IR (KBr) ν : 1352, 1144, 885, 409 cm^{-1} ; MS m/z: 766($M+$)。Anal. calcd for $C_{44}H_{52}S_4Ni$: C 68.84, S 16.69, Ni 7.69; found C 68.57, S 16.76, Ni 7.78。

1.5 掺杂染料 PMMA 滤光片的制备

将一定量的染料加入到聚甲基丙烯酸甲酯溶液中, 放在磁力搅拌器上搅拌均匀, 在真空下脱泡, 注入到模具中, 入烘箱加热除去溶剂, 制得掺杂染料的 PMMA 滤光片样品。

2 结果与讨论

2.1 硫代双烯镍络合物染料在 CH_2Cl_2 中的光谱性能

以 CH_2Cl_2 为溶剂分别配制浓度为 1×10^{-4} mol/L 的无取代基硫代双烯镍络合物(DYE-01)溶液和带叔丁基硫代双烯镍络合物(DYE-02)溶液, 测试其在可见、近红外波段的吸收曲线, 如图 2 所示。

与无取代基硫代双烯镍络合物染料相比, 当苯环上引入叔丁基后, 硫代双烯金属镍络合物染料的最大吸收峰由 855nm 红移至 885nm, 因为叔丁基属于供电子基团, 因而导致最大吸收峰红移, 这与文献[19]中报道的苯环上取代基 R 供电性对最大吸收峰位置的影响规律一致。

2.2 硫代双烯镍络合物染料自身的光稳定性能

当硫代双烯金属镍络合物用作菁染料的光稳定剂时, 自身具有好的光稳定性将会更有利于其应用。图 3 中对比了无取代基硫代双烯金属镍络合物(DYE-01)和带叔丁基硫代双烯金属镍络合物(DYE-02)在 DMF 溶液中的光褪色情况。

在用碘钨灯照射 120min 后, 无取代基硫代双烯镍络合物的光褪色率达到 49%, 而带叔丁基硫代双烯镍络合物的光褪色率为 35%, 说明在苯环上引入空间位阻大的叔丁基有利于提高硫代双烯镍络合物的自身光稳定性, 这是因为硫代双烯镍络合物发生光褪色的主要原因即单线态氧等活性氧基团对镍络合物分子体系中的中心金属镍的进攻, 苯环上取代基的空间位阻对其

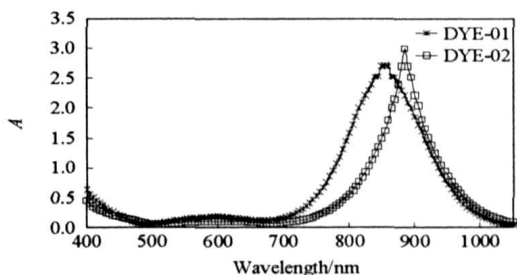


图2 DYE-01 与 DYE-02 在 CH_2Cl_2 中的吸收光谱
Fig. 2 Comparison of the absorption spectra of DYE-01 and DYE-02 in CH_2Cl_2

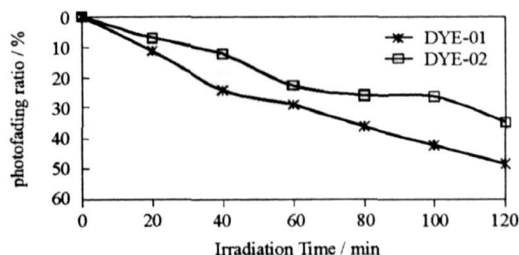


图3 DYE-01 与 DYE-02 在 DMF 中的光稳定性能
Fig. 3 Comparison of the photofading ratio of DYE-01 and DYE-02 in DMF

进攻能力影响很大,因此引入大空间位阻的叔丁基能有效阻碍单线态氧等对分子的进攻,提高镍络合物的光稳定性能。

图4中考察了两类镍络合物染料掺杂在PMMA中时的光稳定性能。用碘钨灯照射5h后,两类镍络合物染料在PMMA中的光稳定性能均较好,褪色率均小于3%,这是因为当染料处于固态状态下时,不像处于液态状态下时那么容易受到单线态氧的进攻,并且由于带叔丁基硫代双烯镍络合物(DYE-02)的自身光稳定性能较好,所以它在PMMA中光稳定性比无取代基硫代双烯镍络合物(DYE-01)的光稳定性略高一些。

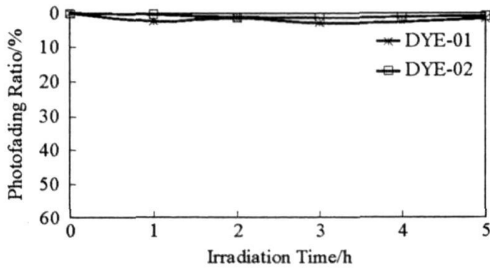


图4 DYE-01与DYE-02在PMMA中的光稳定性能

Fig. 4 Comparison of the photofading ratio of DYE-01 and DYE-02 in PMMA

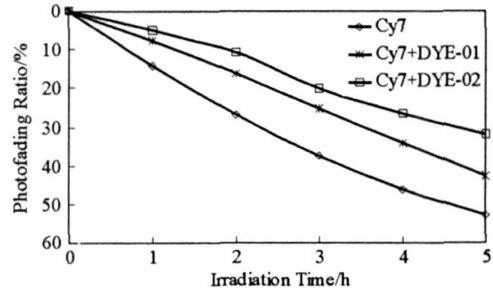


图5 DYE-01与DYE-02在DMF中对菁染料Cy7的光稳定作用

Fig. 5 Comparison of the photostability of DYE-01 and DYE-02 to Cy7 in DMF

2.3 硫代双烯镍络合物染料对菁染料的光稳定作用

为了考察合成的硫代双烯镍络合物染料对菁染料的光稳定作用,文中以DMF为溶剂分别配制了菁染料和两种硫代双烯镍络合物染料的混合溶液(摩尔比为1:1),测试其光褪色曲线,如图5所示。

在用碘钨灯照射5h后,菁染料Cy7的光褪色率达到53%,掺杂无取代基硫代双烯镍络合物菁染料体系光褪色率达到43%,而掺杂叔丁基硫代双烯镍络合物的菁染料体系光褪色率仅为32%,说明苯环上叔丁基的引入明显提高了硫代双烯镍络合物对菁染料的光稳定作用,这是因为菁染料Cy7的光褪色主要是由于单线态氧等活性氧基团的进攻引起的,叔丁基的引入不仅有利于提高硫代双烯镍络合物整个分子体系的光稳定性,而且叔丁基的空间位阻效应也阻碍了单线态氧等对菁染料分子的进攻,因此带叔丁基硫代双烯镍络合物染料比无取代基硫代双烯镍络合物染料对菁染料的光稳定作用强。

3 结论

实验中成功合成并表征了双(1,2-二(4-叔丁基苯基)-1,2-二硫代双烯)镍络合物染料,该染料在近红外区域的最大吸收峰位置为885nm;与无取代基硫代双烯镍络合物染料相比,苯环上叔丁基的引入明显提高了此类镍络合物的光稳定性及其对菁染料的光稳定作用,有望用于提高夜视兼容近红外滤光片的光稳定性能。

参考文献:

- [1] 杨小兵, 丁松涛, 杨裕生, 等. 近红外激光防护染料[J]. 有机化学. 2002, 22: 33-41.
- [2] Nakazumi H, Matsuo M. Near-infrared Absorbing Dyes[J]. Chem. Rev., 1992: 1197-1226.
- [3] 田禾, 苏建华, 孟凡顺. 功能性色素在高新技术中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社. 2000.
- [4] Shiozaki H, Nakazumi H, Takamura Y, et al. Mechanism and Rate Constants for the Quenching of Singlet Oxygen by Nickel Complexes[J]. Bull. Chem. Soc. Jpn, 1990, 63: 2653-2658.
- [5] Kuramoto N, Kitao T. The Contribution of Singlet Oxygen to the Photofading of Triphenylmethane and Related Dyes[J]. Dyes and Pigments, 1982 (3): 49-58.
- [6] 陈红, 程铸生. 镍络硫代双烯型近红外染料的合成及其在激光调Q中应用[J]. 华东化工学院学报. 1992, 18(6): 628-633.
- [7] 高昕, 程铸生. 镍络硫代双烯型红外激光染料的研究[J]. 上海化工. 1997, 22: 18-21.
- [8] 郑洪, 李东辉, 吴敏, 等. 合成的近红外花菁染料测定痕量血清蛋白质[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(4): 555-557.

- [9] 郑洪, 李东辉, 吴敏, 等. 新型近红外吸收剂的合成及其现场二聚体与 DNA 作用的研究[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(7): 1026-1030.
- [10] 张莉, 杨迈之, 高恩勤, 等. 五甲川菁染料的敏化作用及其在 Gr^{TiO_2} 型太阳能电池中的应用[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(10): 1543-1546.
- [11] 张莉, 任炎杰, 张正诚, 等. 菁类染料敏化的固态纳米 TiO_2 光电化学电池[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(7): 1105-1107.
- [12] 张世海, 李斌, 唐黎明, 等. TMPTA 红外激光聚合的实时动力学研究[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(7): 1249-1253.
- [13] 何晓晓, 陈基耘, 王柯敏, 等. 吡啶类菁染料 Cy_3 嵌入的核壳荧光纳米颗粒的制备及其性质研究[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(10): 1835-1839.
- [14] Shiozaki H, Nakazumi H, Kitao T. The Effect of Substituent Groups in bis-dithioberzll, Nickel Compounds on Their Absorption Spectra, Reduction Potential and Singlet Oxygen Quenching Efficiency. J.S.D.C., 1988, 104: 173.
- [15] 李春兰, 王兰英, 孙国峰, 等. 吡啶菁染料的研究进展[J]. 有机化学, 2006, 26(4): 442-453.
- [16] 门金凤, 程海峰, 陈朝辉. 无取代硫代双烯金属络合物的合成及其在夜视兼容技术中应用[J]. 红外技术, 2007, 29(5): 302-305.
- [17] Stanely Morton Bbom. Waban, Mass. Plastic optical elements[P]. US Patent. 3588216. 1971.
- [18] Chen X Y, Peng X J, Cui A J, et al. Photostabilities of Novel Heptamethine 3H-indolenine Cyanine Dyes with Different N-substituents[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006, 181: 79-85.
- [19] 王晖. 色烯类天然产物的合成研究与硫代双烯镍络合物的合成研究[D]. 兰州大学, 2002.

(上接第 28 页)

3 结论

(1) 苯并 噁树脂在 $85\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度区间内粘度保持在 $800\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。在 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 树脂恒温 4h 后粘度仍低于 $800\text{mPa}\cdot\text{s}$, 树脂具有较宽的低粘度温度平台和较长的低粘度保持时间。

(2) 苯并 噁树脂拉伸强度和弯曲强度分别达到了 45.9MPa 和 102.2MPa , $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的残碳率为 52% , 其力学性能和残碳率均已明显超过钡酚醛树脂。

(3) 采用 RTM 工艺制备的石英/苯并 噁复合材料的拉伸强度和弯曲强度分别达到了 712MPa 和 695MPa , 层间剪切强度达到了 61.5MPa , 力学性能显著优于石英/钡酚醛复合材料。

(4) 石英/苯并 噁复合材料的线烧蚀率为 $0.032\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, 质量烧蚀率为 $0.0510\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$, 分别比石英/钡酚醛复合材料小 65% 和 39% 。

苯并 噁树脂具有良好的 RTM 工艺性能, 采用 RTM 工艺制备的石英/苯并 噁复合材料具有优异的力学性能, 其耐烧蚀性能也显著优于普通的钡酚醛复合材料。因此, 石英/苯并 噁复合材料是一种可采用 RTM 工艺制备的耐烧蚀材料。

参考文献:

- [1] 张衍, 王井岗, 刘育建, 等. 新型高残碳酚醛树脂的性能研究[J]. 宇航材料工艺, 2003(5): 35-39.
- [2] 闫联生, 姚冬梅, 杨学军. 硼酚醛烧蚀材料的研究[J]. 固体火箭技术, 2000, 23(2): 69-73.
- [3] 闫联生, 傅立坤, 刘晓红. 树脂基耐热材料烧蚀性能表征的探讨[J]. 固体火箭技术, 2003, 26(2): 53-56.
- [4] 沈红, 雷毅, 王海静. 新型耐烧蚀酚醛树脂[J]. 热固性树脂, 2004, 19(2): 30-33.
- [5] 李卫方, 石松, 余瑞莲, 等. RTM 酚醛树脂研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2004(2): 8-13.
- [6] 顾宜, 钟赤峰, 谢美丽. 用于 RTM 成型工艺的苯并 噁树脂及其复合材料[J]. 复合材料学报, 2000, 17(4): 32-37.
- [7] Ishida H. Cationic Ring-opening Polymerization of Benzoxazines[J]. Polymer, 1999, 40: 4563-4570.
- [8] Dansiri N, Yanumet N, Ellis J W, et al. Resin Transfer Molding of Natural Fiber Reinforced Polybenzoxazine Composites[J]. Polymer Composites, 2002, 23(3): 352-360.
- [9] 纪凤龙, 顾宜, 谢美丽, 等. 苯并噁树脂烧蚀性能的初步研究[J]. 宇航材料工艺, 2002(1): 25-29.
- [10] 段跃新, 张宗科, 梁志勇, 等. BMI 树脂化学流变模型及 RTM 工艺窗口预报研究[J]. 复合材料学报, 2001, 18(3): 30-33.
- [11] 尹昌平, 刘钧, 曾竟成. RTM 工艺用双酚 F 型环氧树脂体系研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2006(2): 27-31.