

苯乙烯菁染料的研究进展

李广申, 李宝林, 王 丽

(陕西师范大学化学与材料科学学院, 西安 710062)

摘 要 苯乙烯菁染料属于半菁染料的一种, 目前被广泛地应用于照相工业、光盘存储材料、可塑染料、激光染料等方面。综述了近 15 年来苯乙烯菁染料的合成进展, 对其应用现状作了简要介绍, 并选取典型的合成反应将其分类介绍。

关键词 苯乙烯菁染料 合成 分类 应用

中图分类号: O626.2; O621.3 **文献标识码**: A

Synthesis Advances in Study of Styrylcyanine Dyes

LI Guangshen, LI Baolin, WANG Li

(School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062)

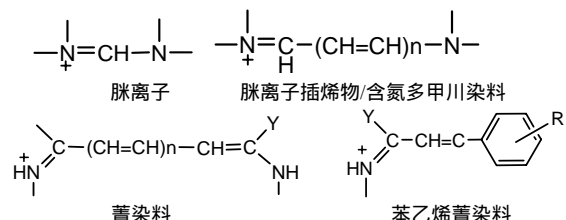
Abstract As functional dyes, hemicyanine dye is one kind of styrylcyanine dyes. They are now widely used in the photographic industry, laser disks, flexible dyes, laser dyes and etc. In this paper the recent advances of styrylcyanine dye in the synthesis and applications are reviewed and classified, and their development is prospected.

Key Words styrylcyanine dye, synthesis, classify, application

苯乙烯菁染料是半菁染料系列的一个重要分支。由于其独特的理化性质, 被广泛地应用于荧光探针、多光子荧光成像、三维光学数据存储、激光技术、光学传感器、光力学治疗等方面^[1-5]。本文选取典型的合成反应对苯乙烯菁染料的合成、修饰加以分类介绍, 并对其在太阳能电池、双光子诱导荧光物质和生物医学技术等方面的应用作了简要介绍。

1 苯乙烯菁染料的基本结构

发射团共轭体系两端建立在 N-N 原子间的脒离子插烯物称为含氮多甲川染料; 若两个氮原子及部分多甲川链为杂环核的组成部分, 则称菁染料^[6]。



若菁染料分子中仅一个氮原子是杂环核的组成部分则称为半菁。苯乙烯菁是一种半菁, 其中有一个苯核, 以苯乙烯链形式与杂环相连。

2 苯乙烯菁染料的合成

苯乙烯菁染料的传统合成方法是在催化剂作用下, 用具有活性甲基 (通常是 2-位甲基) 的杂环季铵盐与芳香醛在有机溶剂中回流来制备^[7], 然而上述方法操作繁琐, 需要大量的有机溶剂。近年来, 微波辅助有机合成方法以其快速、方便、环保、节能等优点越来越受到人们的关注, 但此法目前还主要应用于小分子苯乙烯菁染料的合成中。

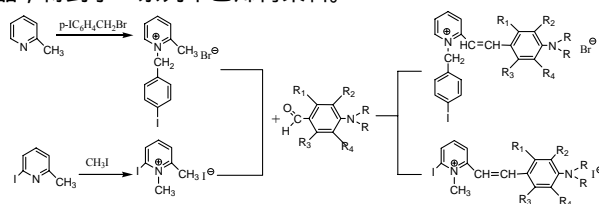
2.1 吡啶半菁染料的合成

吡啶半菁染料是一类非常重要的有机功能染料, 广泛应用于光存储材料、光学非线性材料、生物荧光标记等领域。

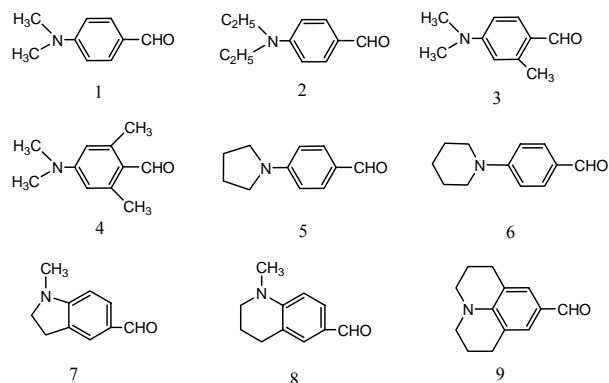
2.1.1 液相合成

Beata Jc, edrzejewska 等^[8]以对胺基苯甲醛与 N-取代的 2-

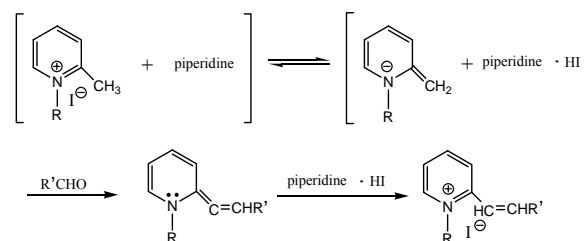
甲基吡啶卤化物为原料, 吡啶为催化剂, 在甲醇中回流反应。将反应液冷却, 过滤。滤饼用乙醇/水的混合溶剂或甲醇重结晶, 得到了一系列苯乙烯菁染料。



反应中所用的醛如下所示:



Mills 和 Raper^[9]认为该反应的机理如下:

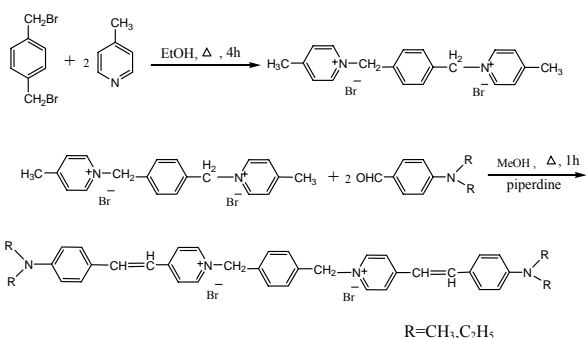


本实验还对所合成的各种苯乙烯菁染料在乙腈、丙酮、DMF、二氯甲烷、THF、乙酸乙酯、氯仿等有机溶剂中的激发和发射光谱性质进行了测定。结果表明: (1) 当苯乙烯菁分子处于激发态时会增加其偶极距。(2) 基态苯乙烯菁分子

*陕西省自然科学基金研究计划项目 (NO. 2004B06)

为极性物质，具有永久偶极距。

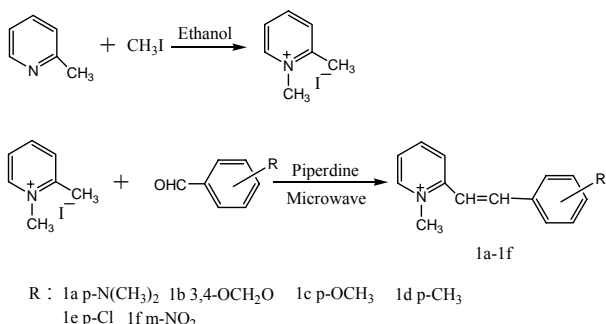
Beata J. edrzejewska^[10]等以吡啶为催化剂，成功地利用吡啶盐 4-位甲基的活性与取代的苯甲醛在甲醇中回流，缩合得到一系列 1,4-二甲苯-[4,4'-二(对-胺基苯乙烯基)]-吡啶溴盐。



2.1.2 无溶剂微波合成

与液相回流缩合反应相比，无溶剂微波辅助反应具有速度快、产率高等优点。

范芳丽等^[11]以 2-甲基吡啶和取代的苯甲醛为起始原料，在无溶剂微波辐射条件下以 85% ~ 98% 的产率快速获得了目标化合物。

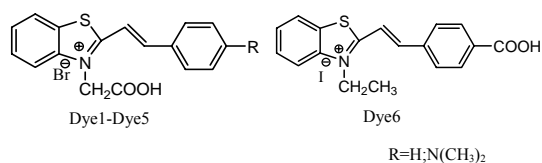


研究发现：在相同功率微波辐照下，苯环上连有供电子基的芳香醛与 N-甲基-2-甲基吡啶碘盐的反应活性较大，反应时间短，产率高。苯环上连的取代基的吸电子能力越强，所需的反应时间就越长。

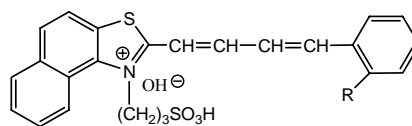
近年来，王兰英^[12]课题组采用无溶剂微波合成法得到了多种吡啶苯乙炔菁染料。

2.2 噻唑系列半菁染料的合成

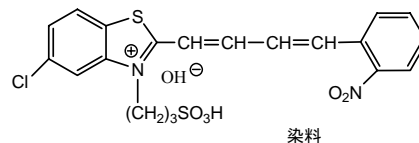
蓝闽波等^[13]采用 2-甲基苯并噻唑为中间体，合成了 6 种含羧基的苯并噻唑苯乙炔菁染料。文中所报道的染料引入了一个或两个羧基活性官能团，不仅改善了染料的水溶性，而且可望以化学键的方式与其他体系结合，研究其光学性能和溶剂效应，为其在荧光探针和染料敏化太阳能电池中的应用打下了基础。



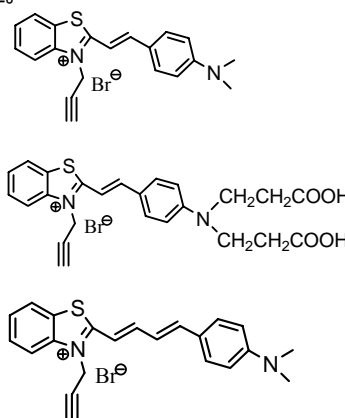
闫起强等^[14]以 2-甲基-3-磺酸丙烷-β-萘并噻唑等与肉桂醛及其衍生物为原料，以三乙胺作为催化剂，合成了 3 种新型水溶性苯乙炔菁染料，并对其紫外吸收进行了测定。实验中采用毒性小的无水乙醇作溶剂使产物易于分离和提取。



R=H 染料
R=NO₂ 染料



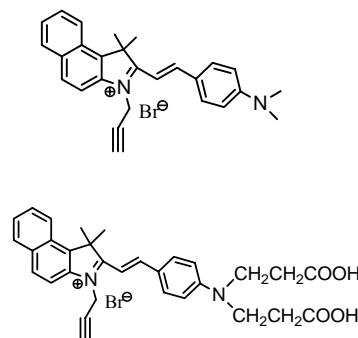
Wen-hai Zhan 等^[15]采用经典的回流法合成了 3 种 N-丙炔基取代的噻唑半菁染料。这类染料在水中具有良好的溶解性和光学特性。



2.3 吡啶系列半菁染料的合成

含吡啶环的苯乙炔菁染料易于合成并且有相对较高的稳定性，近年来在红外激光染料、光盘存储材料、生物分析、核酸标记等方面得到了广泛应用。

Wen-hai Zhan 等^[15]通过改变季铵盐的结构，合成了 2 种水溶性较好的苯并吡啶半菁染料。

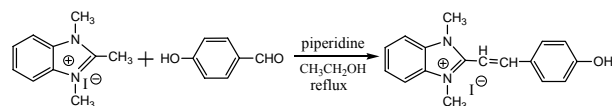


2.4 咪唑系列半菁染料的合成

咪唑衍生物在有机溶剂及水溶液中能发射出较强的荧光，可应用于有机化合物、药物的鉴别和分析^[16]，以及生物大分子的荧光标记^[17]等方面。

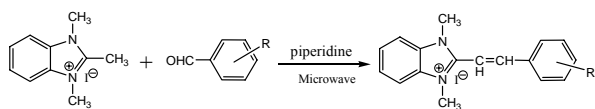
2.4.1 液相合成

张小刚等^[18]采用液相回流缩合的方法，合成了 1,3-二甲氨基-2-对羟基苯乙炔基苯并咪唑碘盐。



2.4.2 无溶剂微波合成

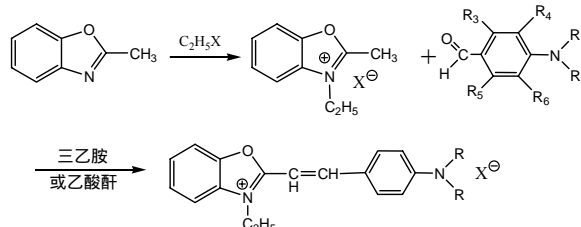
Lan-Ying Wang等^[12]采用无溶剂微波辅助法,快速,绿色地合成了一系列含咪唑环的苯乙烯菁染料。产率为73%~99%。



R=: p-N(CH₃)₂; p-OH; p-OCH₃; p-CH₃; p-H; p-Cl; m-NO₂; p-NO₂

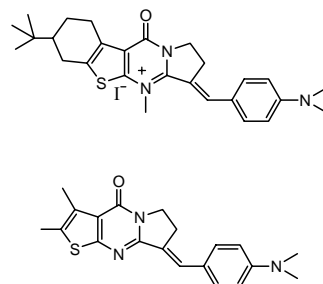
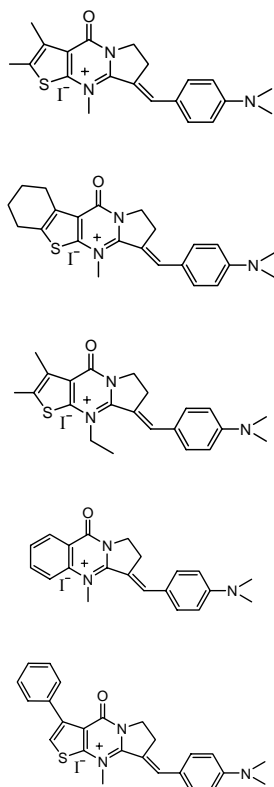
2.5 噻唑系列半菁染料的合成

含噻唑环的苯乙烯菁染料的合成原理与其他类半菁染料原理相同,即在催化剂作用下,用具有活性甲基的杂环季铵盐与芳香醛在有机溶剂中回流来制备。此类半菁染料的无溶剂微波辅助合成的报道较少。Beata Jc,edrzejewska等^[10]采用传统的液相回流的方法合成了一系列含噻唑环的苯乙烯菁染料。所用到的取代苯甲醛与2.1.1部分的一样。

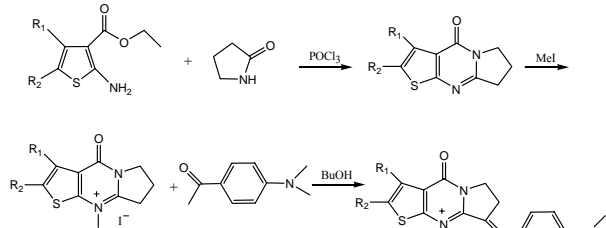


2.6 其它苯乙烯菁染料的合成

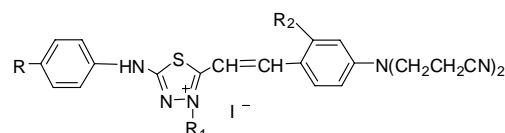
A.O.Balanda等^[19]以杂环季铵盐与对二甲胺基苯甲醛在正丁醇中回流,得到了7种新型的苯乙烯菁染料。在核酸和N,O-双三甲硅基乙酰胺(BSA)存在下,测定了所合成的苯乙烯菁分子在基态时的光谱性质。结果表明:与RNA结合时,化合物、显示较强的发射特性,可以作为RNA的特效荧光探针。



反应方程式为:



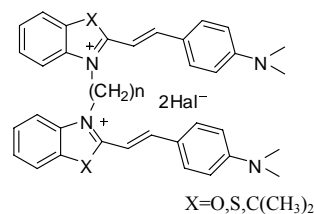
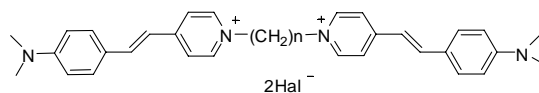
Sharma, K. P^[20]等合成了一系列新的苯乙烯菁染料,并对其光谱性能及抗菌性能进行了测定。结果表明:这类苯乙烯菁分子的抗菌作用较弱或抗菌无活性。



R=H, CH₃; R₁=Me, Et; R₂=H, Me, Ome

2.7 苯乙烯菁染料同型二聚体的合成

V.B. Kovalska等^[21]采用液相回流的方法合成了一系列苯乙烯菁染料同型二聚体。在核酸和BSA存在下,分别测定了所合成的物质的光谱性质。结果表明:当n=2时,苯乙烯菁染料同型二聚体对DNA的附载作用比较突出。



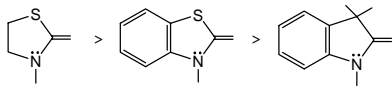
3 分子结构对染料性能的影响

杂环、成盐烷基和苯甲醛的取代基是苯乙烯菁的重要组成部分,是影响半菁染料发色及其他性能的重要因素。

3.1 杂环

杂环^[22]的碱性是影响半菁染料发色及其他性能的重要因素,所谓碱性是指供给电子的能力,或获得正电荷的能力。杂环的碱性是指不带电荷的杂环核对正电荷的吸引力,即N→N⁺的稳定性。苯乙烯菁是不对称菁,杂环核的碱性大,杂环氮原子获得正电荷的能力也大,正电荷从完全离

域逐渐趋向定域在这个杂环氮原子上,结果使苯乙炔菁的最高吸收波向短波方向转移。在阳离子染料中,常见的杂环碱性次序为:



杂环的碱性越大,生成的苯乙炔菁的最高吸收波长越短,颜色向浅色方向移动。

3.2 成盐烷基

成盐烷基是阳离子半菁染料的结构中重要组成部分之一,烷基不同,所用烷化剂成盐方法也不同。烷基影响半菁染料的亲水性。

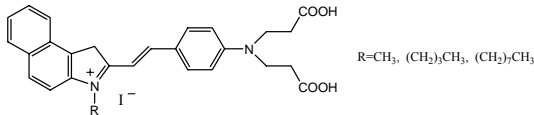
3.3 取代的苯甲醛

苯乙炔菁染料的最大紫外吸收波长和最大荧光发射波长与苯甲醛上所连的取代基有关。所生成的苯乙炔菁染料分子的 $p-\pi$ 共轭作用越强,使电子的离域性越大,激发能也将越小,从而使其最大紫外吸收波长和最大荧光发射波长越大。

4 苯乙炔菁染料的应用

4.1 太阳能电池

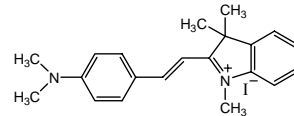
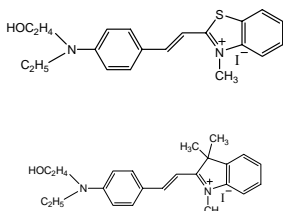
染料敏化太阳能电池(DSCs)由于制备工艺简单、转换效率高而受到广泛的关注。武文俊等^[23]报道了3种不同长度碳链取代的苯乙炔菁类染料敏化的DSCs光电化学性质。研究表明,敏化的DSCs光电化学性能在一定程度上依赖于取代基的碳链长度,随着苯乙炔菁分子碳链取代基的增长,光电转换效率逐渐降低,并且碳链长度的增长能抑制反向饱和电流。



郎爱东等^[24]用含过渡金属锌的负二价硫代富瓦烯配合物阴离子 ($[Zn(dmit)_2]^{2-}$) 作为配离子代替碘离子,对一种具有两亲性和高极化率的半菁衍生物染料进行组装,形成含双发色团的电荷转移复合物,然后用LB膜的方法修饰到ITO电极表面,与半菁碘化物作对照,研究它们的成膜性和光电转换性质。研究结果表明,用含过渡金属锌的硫代富瓦烯配阴离子组装后的半菁染料具有更好的成膜性和较大的光电响应,是一种较好的光电转换材料。

4.2 双光子诱导荧光物质

在交界面上有着较大的双光子吸收的物质最近在光学方面得到了广泛的应用,如双光子激发荧光显微、三维光学数据存储、红外探测、可调谐短波激光器、双光子光力学治疗等。苯乙炔菁染料在特定的条件下,显示出了较好的双光子诱导荧光性。Li-Zhu Wu等^[1]合成了3种双光子诱导荧光物质,结构为:



这些物质在1064nm激光的辐射下显示出了较强的双光子诱导荧光性,其最大波长分别为639nm、666nm、665nm。

与单光子显微相比,双光子显微的一个主要优点是吸收几乎可以被限定在观测的范围之内,避免了对外界的光子损失。

4.3 生物医学技术

在十二烷基磺酸钠存在的前提下,苯乙炔菁染料被认为是目前应用于对蛋白质进行非特定荧光探测最灵敏的探针之一。甚至有人提出将苯乙炔菁染料作为DNA特效荧光探针^[25-28]。由于这类物质所发射出的荧光可以穿透细胞膜,有人认为苯乙炔菁染料可以应用于包括整个血液成分在内的细胞成像。

5 结语

苯乙炔菁染料是一类非常重要的有机功能染料,随着其与高新技术紧密结合,此类染料将会得到日益广泛的应用。

目前对苯乙炔菁染料的合成方法的研究还主要体现在传统的液相中的回流缩合反应。微波辅助有机合成方法虽然具有快速、方便、环保、节能等优点,但还主要应用于小分子苯乙炔菁染料的合成中。固相附载的方法可以使后处理简单,方便,但在苯乙炔菁染料的合成中报道较少,主要应用于菁染料的合成中。随着技术的不断发展,微波辅助法和固相附载法将会在苯乙炔菁染料的合成中得到广泛的应用。

参考文献

- 1 Wang H Z, Lei H, Wei Z C, et al. Spectral properties and effective upconverted lasing of new organic molecules[J]. Chem Phys Lett, 2000, 324:(3)349
- 2 Wu L Z, Tang X J, Jiang M H, et al. Two-photon induced fluorescence of novel dyes[J]. Chem Phys Lett, 1999, 315:(3):379
- 3 Stiel H, Teuchner K, Paul A, et al. Two-photon excitation of alkyl-substituted magnesium phthalocyanine: radical formation via higher excited states[J]. J Photochemistry and Photobiology A Chemistry, 1994,80(1-3):289
- 4 Konig K, Simon U, Halbhuber K J. 3D resolved two-photon fluorescence microscopy of living cells using a modified confocal laser scanning microscope[J]. Cellular and Molecular Biology, 1996, 42(11): 1181
- 5 Stelzer E H K, Shell S, Stricker R, et al. Nonlinear absorption extends confocal fluorescence microscopy into the ultraviolet regime and confines the illumination volume[J]. Optics Communication 1994, 104(22):223
- 6 侯毓汾,朱振华,王任之.染料化学[M].北京:化学工业出版社,1994. 370
- 7 Hamer F M. The cyanine dyes and related compound. New York: Interscience Publishers, 1964
- 8 Jc_edrzejewska B.,et al. Hemicyanine dyes: synthesis, structure and photophysicalproperties[J].Dyes and

- Pigments, 2003, 58: 47
- 9 Mills.Raper[J]. J Org Chem,1925,127:2466
- 10 Je,drzejewska B.,et al. Dichromophoric hemicyanine dyes:Synthesis and spectroscopic investigation[J]. Dyes and Pigments,2007, 74 :262
- 11 范芳丽, 乔泽邦, 陈沁闻,等.2-取代吡啶半菁染料的无溶剂微波合成及光谱性质的理论研究[J].有机化学, 2006, 26(10):1389
- 12 Wang L Y,et al. Microwave-assisted solvent-free synthesis of some hemicyanine dyes[J].Dyes and Pigments, 2004, 62: 21
- 13 蓝闽波,饶卫军,袁慧慧. 含羧基苯并噻唑系列菁染料的性能[J]. 华东理工大学学报(自然科学版),2005, 31 (5): 626
- 14 闫起强,李承恩,张军. 四甲川苯乙烯萘并噻唑半菁染料的合成[J]. 感光科学与光化学, 2000, 18(2): 170
- 15 Zhan W,et al. Synthesis of hemicyanine dyes for 'click' bioconjugation[J]. Tetrahedron Letters, 2005, 46: 1691
- 16 ishnamu rthym K R. Room-temperature fluorescence spectroscopy of some benzimidazole derivatiatives[J]. Chemia Analityczna, 1990, 35 (425) : 453
- 17 Umetskayavn, Roslova, Rosanovym, et al. Investigation of fluorescence characteristics of DNA complexes with bisbenzimidazole dyes[J]. Mol Biol (Moscow), 1989,23 (2): 377
- 18 张小刚,王兰英. 对羟基苯乙烯苯并咪唑盐的合成及荧光性质[J].西北大学学报(自然科学版), 2003, 33(5): 545
- 19 Balanda A O,et al. Synthesis and spectral-luminescent studies of novel 4-oxo-4,6,7,8- tetrahydropyrrolo-[1,2-a]thieno[2,3-d] pyrimidinium styryls as fluorescent dyes for biomolecules detection[J]. Dyes and Pigments,2007,75: 25
- 20 Sharma K P,Pradhan Alka,Pradhan Vinod,et al. Synthesis spectral behavior and antimicrobial activity of some new styrylcyanine dyes[J]. Oriental Journal of Chemistry, 1995,11(1), 89
- 21 Kovalska V B,et al. Fluorescent homodimer styrylcyanines: synthesis and spectral-luminescent studies in nucleic acids and protein complexes[J].Dyes and Pigments, 2005, 67: 47
- 22 侯毓汾,朱振华,王任之.染料化学[M].北京:化学工业出版社, 1994. 372
- 23 武文俊,詹文海,孟凡顺,等. 半菁类染料敏化太阳能电池的光电化学性能研究[J].化学通报,2007, 5:356
- 24 郎爱东,黄春辉,甘良兵.新型半菁染料阳离子和含锌硫代富瓦烯配阴离子的电荷转移复合物光电响应性质的研究[J].高等学校化学学报, 1998, 19(12): 1881
- 25 Chao-Huei Jeffrey Wang,et al. Michael Ernest Jolley[P]. UK Patent application, 2074340 A.1981
- 26 Kumar C, Turner R, Ascuncion E. Groove binding of a styrylcyanine dye to the DNA double helix: the salt effect[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry, 1993,74(2-3): 231
- 27 Kovalska V B, Kryvorotenko D V, Balanda A O, et al. Fluorescent homodimer styrylcyanines:synthesis and spectralelumescent studies in nucleic acids and protein complex[J]. Dyes and Pigments,2005, 67: 47
- 28 Kovalska V B, Kocheshev I O, Kryvorotenko D V, et al. Studies on the spectralelumescent properties of the novel homodimer styryldyes in complexes with DNA[J]. Journal of Fluorescence,2005, 15(21): 215