



国外优秀科技著作出版专项基金资助

色素化学

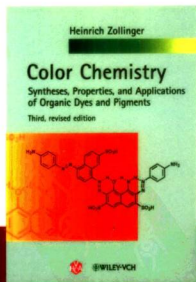
有机染料和颜料的合成、性能和应用

(原著第三版)

[瑞士] 海因利希·左林格 Heinrich Zollinger 著

吴祖望 程侣柏 张壮余 译

Chemical Industry Press

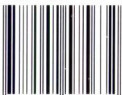


化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

《色素化学》（第三版）是瑞士著名化学家Heinrich Zollinger教授在第一版和第二版基础上全面补充的新版本。该书全面系统地介绍了纺织及其他领域应用的各类染（颜）料以及近年来迅速发展的高科技领域应用的功能性色素的基础理论、合成及应用。书中提供最新有关的参考文献1479篇次。为从事精细化工、染料和中间体工业；纺织、染整工业；光电、图像数据记录系统等相关领域的科技工作者的重要参考书。

ISBN 7-5025-7563-4



9 787502 575632 >

销售分类建议：化工/精细化工

ISBN 7-5025-7563-4

定价：65.00元

TQ610
Z993



国外优秀科技著作出版专项基金资助

色素化学

有机染料和颜料的合成、性能和应用

(原著第三版)

[瑞士]海因利希·左林格 著
吴祖望 程倡柏 张壮余 译



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

色素化学: 有机染料和颜料的合成、性能和应用: 第 3 版/[瑞士]左林格 (Zollinger, H.) 著; 吴祖望等译. —北京: 化学工业出版社, 2005.8

书名原文: Color Chemistry

ISBN 7-5025-7563-4

I. 色… II. ①左… ②吴… ③程… ④张… III. ①色素-应用-合成染料
②色素-应用-有机颜料 IV. ①TQ610②TQ620

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 098090 号

Color Chemistry, Third edition/by Zollinger

ISBN 3-906390-23-3

Copyright © 2003 by Verlag Helvetica Chimica Acta AG. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published jointly by Verlag Helvetica Chimica Acta AG. and Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA.

本书中文简体字版由 Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA. 授权化学工业出版社出版发行。

未经许可不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2004-3774

色 素 化 学

有机染料和颜料的合成、性能和应用

(原著第三版)

[瑞士] 海因利希·左林格 著

吴祖望 程倡柏 张社余 译

责任编辑: 白艳云 杜春阳

责任校对: 凌亚男

封面设计: 潘 峰

化学工业出版社 出版发行

材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

http://www.cip.com.cn

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 720mm × 1000mm 1/16 印张 28 1/4 字数 581 千字

2005 年 10 月第 1 版 2005 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7563-4

定 价: 65.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

内 容 提 要

《色素化学》(原著第三版)是瑞士著名化学家 H. Zollinger 教授在第一版和第二版基础上全面补充的新版本。全书共 16 章,全面系统地介绍了纺织及其他领域应用的各类染(颜)料以及近年来迅速发展的高科技领域应用的功能性色素的基础理论、合成及应用。书中提供最新有关的参考文献 1479 篇次。

本书适于作为高等学校研究生和本科生的教学用书和教学参考书,并且是从事精细化工、染料和中间体工业;纺织、染整工业;光电、图像数据记录系统等相关领域的科技工作者的重要参考书。

译者前言

原瑞士联邦理工学院 Heinrich Zollinger 教授系应用化学领域国际上最著名的学者之一，曾任国际应用化学学会理事长。在染料化学领域有极深造诣，硕果累累，曾于 1983 年来华讲学，深受国内学者欢迎。《色素化学》一书在 20 世纪 80 年代出版第一版，平均 10 年增补改版一次，2003 年出版的第三版原文已达 600 多页。我们有幸仔细阅读了上述各版本，尤其是最新的第三版，深为该书丰富的内容、特色所折服。

译者认为该书具有下列特点。

(1) 广度 迄今为止，还没有一本有关色素化学领域的专著，既能包括传统染料和颜料，又兼蓄功能色素；涉及面如此之广、又对原理论述得如此深入浅出的专著出现。书中纵向涉及了每一类色素的历史、现有水平及发展；横向涉及染料的合成化学及应用原理。该书对了解色素化学发展的现状和方向极有益处。

(2) 深度 书中对每类色素的合成和应用化学做了深入的探讨。以偶氮染料为例，从重氮组分的酸碱预平衡，到偶合组分的预平衡，分析合成工艺、主副反应产物的比例等，其中很多内容是作者毕生研究的所得，对了解重氮化、偶合反应本质及指导生产有非常珍贵的实际意义。其他如第 9 章中对黑色染料的结构设计、第 14 章中关于染料光解和耐光牢度的分析、第 7 章中关于金属络合偶氮染料立体化学的讨论等，就其独到的视角的深度均为当前文献资料中少见。

(3) 学风和文风 书中收集了有关文献 1479 篇次，大多是近年该领域的最新资料。Zollinger 教授以其灵敏的科学预见在原序中即明确地指出了超分子化学对色素化学的合成及应用的指导作用。学科的发展越来越证明了这一科学论断的正确性。尤为可贵的是书中对于文献的运用不是平铺直叙的介绍，而是高屋建瓴地进行客观地评价。例如，对于计算化学的作用，书中既肯定了“如今，对于任何有机化合物的波长和消光系数的常规而可靠的计算已成为可能”，但对“新发色体的研究已不需要依靠机遇和大量的有机合成。一支笔、一页纸、一个富于创造的头脑及一台适用的计算机就能够做更多工作，而且非常经济”的论断，则持有保留态度。作者写道“我们并不完全同意上述看法”，并引用了另外两篇文献中“必须要以理论和实验‘共有’的特征作为新发现的基础”，以及“设想结构的计算光谱，通过实验来校验，是为正途”的观点。强调了实验化学的重要性。对于书中某些文献中的结论，作者也是站在高处予以评述，观点鲜明。对于某些色素的偶然发现，作者用了风趣的文笔道出了科学发明中偶然寓于必然的真理。这样严谨的学风和犀利的文风，使这本学术著作，有了强烈的吸引性和可读性。

正是这本专著的这些特点，强烈地吸引着我们，当化学工业出版社来征询是

否同意把它翻译成中文,介绍给国内的学术界和产业界时,我们把它作为一种义不容辞的责任应承下来。作为对学术界和产业界的一种回报。

全书16章,由吴祖望负责翻译第1章、第2章、第6章、第7章;程侶柏负责翻译第13章、第14章、第15章、第16章;张壮余负责翻译第3章、第4章、第5章、第8章、第9章、第10章、第11章、第12章。由吴祖望总校和统稿。翻译中对名词术语,尽量按有关词书中记载的名词、也兼顾国内应用的习惯。化合物命名在原书中多采用IUPAC标准命名法,我们考虑与国际接轨,在译本中大多照样译出,但考虑到中国读者的习惯,对于国内已通用的命名也加以标明(如3-氰丁酸乙酯即乙酰乙酸乙酯)。企业名称和人名,除著名者外(如汽巴公司、爱因斯坦等),一般采用原文。对原书中个别疏漏之处,书中用“译注”的方式加以说明,这部分如有错误将由译者负责。

在翻译过程中大连理工大学姚蒙正教授审阅了偶氮染料一章,并提出了中肯的修改意见。在本书成稿后,我们请吴致宁、张善、吕荣文、陈跃文、胡旭灿、温卫东、李勤、吴国栋、杨希川、冯柏成、董振堂、卢圣茂等一批正在第一线从事教学、科研和生产的中、青年教授、副教授、博士和工程师们,作为本书初稿的第一批读者,分别对有关章节提出了很多有益的修正建议。研究生董振堂、卢圣茂对部分章节进行打印,我的助手林莉女士协助我做了大量的辅助性工作。可以说,这本书是上述人员共同劳动的结晶。在此谨致以最诚挚的谢意!

应该承认,译者在承接翻译任务后才发现,翻译过程的困难和压力比预期的要大。这主要来自两个方面。一方面来自业务。我们三人虽然都在染料教育和科技界都工作了50多年,但接触的领域仍有局限,另外对文字翻译的功底也有限;另一方面来自体力的因素。毕竟都已逾古稀,如此大的工作量,有时不得不承认有点自不量力,而况张、程两位教授在翻译过程前或中间,刚做完白内障手术。他们为本书的付出和敬业精神,令我十分敬佩。尽管如此,我们仍只能说是尽力了,译文中肯定仍会有疏漏甚至错误,请读者不吝指正。

最后必须要说的是,应该向三位译者的夫人感谢和致敬,没有她们的理解、宽容和支持,这本书无论如何是不可能完成的。

谨以此书献给中国的染料学术界和产业界!

大连理工大学教授

精细化工国家重点实验室 吴祖望

2005.6于大连

序

《色素化学》第一版和第二版的出版是十分成功的。(1987 年及 1991 年 VCH 出版社出版, Weinheim)。一方面是由于当时该方面通用的教科书不多;另一方面,在第一版和第二版中,作者在书中尝试了揭示色素化学在现代应用时,有机化学和物理有机化学学科中相互关系的特征。

本书的起源要追溯到作者早年作为工业化学研究工作者时,开始认识到从 Perkin 在 1856 年发现第一个合成有机染料马尾紫(mauve, 又称苯胺紫)以来所积累的实验数据的价值。我注意到,颜色化学家已经掌握了的如此大量的开发、合成、分离和应用成千上万的染料和颜料的信息,并为此深受震动。然而在当时,这些知识只有一部分是系统的,并没有达到与更为广泛的科学界,如理论化学家、物理有机化学家和药物化学家所共享的程度。

尽管染色技术比染色化学本身成熟得多,数百年来,人们仍未能对控制这些过程的诸多要素做出解释。直到今天,也只有少数化学家认识到,织物和其他物质的染色,是超分子化学迄今为止最为广泛的技术应用。超分子化学这一术语是 J. M. Lehn 在 1988 年创造的,其含义是除共价键以外的弱的分子间作用的化学,如范德华力、偶极/诱导偶极作用、偶极/偶极作用、 π/π 相互作用以及氢键和库仑力等。

如今,功能性色素(或功能染料),即染料和颜料着眼于应用其内在的物理化学性质,而不是着眼于其可见的表现性能,已经在很多技术领域中取得极为重要的应用。其中,最早的这一类化合物,是用于使卤化银照相材料敏化范围拓宽到整个可见波长的菁类结构的增感剂。在最近的二十年内,开发了大量其他功能染料,特别是在信息贮存(例如光碟技术)和现代药物(例如光动力学治疗癌症)领域中,绝大多数是利用其光电性能。因此,在《色素化学》的第三修订版中,所有有关功能染料应用的信息的章节都被更新和扩充了。显然,功能染料代表了染料学科中一个令人神往和飞速发展的交叉学科领域。

功能染料技术方面的主要突破最早产生于日本。在 Z. Yoshida 和 T. Kitao 的倡议下,人们于 1989 年组织了第一届功能染料学术报告会。嗣后在 20 世纪 90 年代又举行了三届类似的学术研讨会。在 2002 年,接着在德国 Ulm 召开了第五届国际功能 π 电子体系的学术会议,该会议持续了 7 天,会上不仅有两位诺贝尔奖获得者 J. M. Lehn 和 A. J. Heeger 提供的主题报告,还有 42 篇大会报告,62 篇简短报告及 337 份墙展,内容基本上涵盖了现代 π 电子化学的各个方面,但涉及传统染料化学方面的材料很少。因而我又一次感到需要一本集传统色素化学和功能色素现代应用于一身适用的教科书。我确信,新的发现,即便是由偶发灵感发现,都是产生于科学家们对其专业领域的历史和化学背景的清晰了解基

础之上的。其理由不难理解，要创新，至少要有懂得“什么是已经做过的”和“什么是原则上可以做到的”基本思维。于是，发明的产生更多地从偶然变为必然，即由偶然的巧合变为完全有准备的头脑中的灵感。很多实例都说明了上述观点情况，例如，Shirakawa 在研究多聚苯胺（polyaniline）的合成新路线时，发现了导电性犹如铜一般优良的有机导体。

有兴趣的读者可能已注意到本（原版）书封面的插图上一个经典的多官能团的黑色偶氮染料（黑）——Zambesi 黑 V 的结构。其原因有两方面：首先，从化学角度来说，黑，可与任何一个其他颜色一样看待；另一方面，即使合成染料化学已经历了 150 年以后，至今仍没有理想的在 400~700nm 波长范围内具有均匀地全吸收的染料或颜料可提供。在本书的 9.3 节，有关硫化黑 T 的内容中，单独就关于黑色色素的相当有限的文献进行了总结。

作者十分感谢原汽巴精细化工公司（Basel）的染料研究部负责人 Abul Iqbal 博士非正式地参与了选定章节的编写（文中已注明）；也向德国哥廷根大学的 Wolfgang Lüttke 教授多年来不断提出有益的建议和有成效的讨论致以深切的谢意。感谢 Verlag Helvetica Chimica Acta（Zurich）出版公司总经理 M. Volkan Kisakürek 博士亲身关怀本书的出版。特别要感谢 Peter M. Willimann 博士以其我从未遇到的细心帮我编辑了手稿。最后，要感谢 Martha Kalt 女士为我一次次地打印了大量的手稿。

Heinrich Zollinger

海因利希·左林格

Küsnacht——苏黎世，2003. 7. 17

目 录

第1章 导论	1
1.1 色素分类	1
1.2 染料和颜料的历史	4
1.3 色素的生产	8
参考文献	10
第2章 有机化合物的颜色	12
2.1 颜色的基本概念	12
2.2 化学结构与颜色之间的经验关系	14
2.3 描述色素光吸收和其他性质的理论化学方法	15
2.4 荧光和磷光	25
2.5 染料光吸收的定量描述	28
2.6 取代基位置对芳香化合物光谱的影响	34
2.7 色度学和色觉	37
参考文献	46
第3章 多烯与多次甲基染料	50
3.1 概述	50
3.2 类胡萝卜素染料	51
3.3 多次甲基染料的结构	54
3.4 多次甲基染料的工业制备方法	62
3.5 多烯化合物的合成	64
参考文献	71
第4章 二芳次甲基与三芳次甲基染料及其氮杂同系物	75
4.1 结构概况	75
4.2 二芳次甲基染料与三芳次甲基染料的合成	78
4.3 带有杂原子桥的二芳次甲基和三芳次甲基染料	82
4.4 二芳次甲基染料的氮杂化合物	82
参考文献	90
第5章 氮杂[18]轮烯化合物	92
5.1 氮杂[18]轮烯型天然染料	92
5.2 酞菁色素的结构和光谱性质	104
5.3 酞菁色素的制备	109
参考文献	117
第6章 硝基及亚硝基染料	122

参考文献	123
第7章 偶氮染料和偶氮颜料	124
7.1 偶氮染料的命名	124
7.2 芳香胺和杂环芳香胺的重氮化及重氮化合物的平衡	125
7.3 偶合反应	129
7.4 芳香偶氮化合物的其他合成方法	137
7.5 偶氮化合物特性	139
7.6 阴离子单偶氮染料	144
7.7 分散偶氮染料	145
7.8 冰染染料	149
7.9 阳离子偶氮染料	150
7.10 金属络合单偶氮染料	152
7.11 金属络合偶氮染料的立体化学	160
7.12 直接染料	163
7.13 活性偶氮染料	167
7.14 偶氮颜料	178
参考文献	182
第8章 蒽醌染料及蒽醌颜料	189
8.1 概述	189
8.2 醌/氢醌还原-氧化体系	190
8.3 蒽醌染料	192
8.4 取代的蒽醌染料的合成概况	198
8.5 取代的蒽醌染料的颜色与结构	205
8.6 离子型蒽醌染料	207
8.7 取代的蒽醌分散染料	208
8.8 取代的蒽醌还原染料	209
8.9 与蒽醌相关的高度稠合还原染料	210
8.10 由花及其他多环芳香化合物衍生的色素	219
8.11 还原染料的应用	225
8.12 还原染料隐色体硫酸酯	228
8.13 蒽醌颜料	230
8.14 吡咯并吡咯二酮颜料	242
8.15 其他含蒽基与蒽基有关的色素	252
参考文献	255
第9章 硫化染料	261
9.1 硫化染料的分类与化学结构	261
9.2 硫化染料的工业生产	262
9.3 硫化黑T及对黑色色素的总体看法	264

参考文献	267
第 10 章 荧光增白剂	268
10.1 光学原理	268
10.2 主要化合物的类型	269
10.3 合成方法	272
参考文献	277
第 11 章 染料的应用	278
11.1 染料应用的工艺概况	278
11.2 染色的物理-化学及染色原理和机理介绍	280
11.3 染色平衡体系	285
11.4 染色动力学	292
11.5 染料缔合	297
参考文献	299
第 12 章 有机颜料的应用	303
12.1 概述	303
12.2 颜料的物理特性的调整	305
12.3 颜料应用的工艺概况	311
参考文献	313
第 13 章 色素的光、热、电化学反应	315
13.1 概述	315
13.2 溶液中染料的光化学	315
13.3 着色高分子材料的光化学产物	321
13.4 影响着色高分子材料耐光牢度的化学和物理因素	322
13.5 荧光增白剂的光化学降解	328
13.6 高分子材料的光降解或光稳定	329
13.7 光致变色 (photochromism)	332
13.8 热致变色 (thermochromism)	343
13.9 化学发光 (chemiluminescence)	346
13.10 电致发光 (Electroluminescence)	349
13.11 太阳能转化用染料	353
13.12 染料激光	359
参考文献	364
第 14 章 图像及数据记录系统用色素	371
14.1 卤化银照相用全色增感染料	371
14.2 经典的彩色照相用染料	372
14.3 染料转移照相	376
14.4 偶氮成像系统	379
14.5 电子照相	380

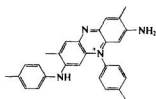
14.6	液晶显示用二色性 (Dichroic) 染料	383
14.7	数据记录光盘用染料	386
14.8	其他图像和数据记录系统	388
14.9	无碳复写纸用色基	392
	参考文献	394
第 15 章	生化、生物、医学及分析化学用染料	398
15.1	概述	398
15.2	生物着色	398
15.3	生物学和医学中的荧光	402
15.4	染料亲和色谱	404
15.5	分析化学中作为滴定指示剂用染料	407
15.6	有色及荧光离子载体	409
15.7	鉴别溶剂特性的溶剂变色染料	412
15.8	用于治疗目的色素颜色的特殊应用	414
	参考文献	419
第 16 章	色素的分析、生态学和毒理学	423
16.1	色素的提纯与分析	423
16.2	色素的环保评估	424
16.3	色素的毒理学概况	427
16.4	食用色素	429
	参考文献	432
	染料、颜料名称索引	435

第1章 导 论

1.1 色素分类

色素的特征在于具有在可见光区(400~700nm)吸收或发射光的能力。从欧洲(西班牙的 *Altamira*、法兰西的 *Grotto Chauvet*)、非洲(津巴布韦)、古埃及洞穴的岩画中和中国西安的兵马俑都可反映出,人们从史前年代就已应用天然色素。上述埃及和中国的遗址尤为令人瞩目,因为在此发现了最早的合成颜料——被称为埃及蓝($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$)、中国蓝(汉蓝, $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$)和中国紫(汉紫, $\text{BaCuSi}_2\text{O}_4$),其结构和生产近年来已被详尽地研究过^[1]。这显然表明,颜色过去、曾经、现今仍然在人类学、心理学、审美、功能和经济等诸方面对人类社会的影响^[2]。

1856年,Perkin发现了马尾紫(mauve,或苯胺紫),这标志着现代合成染料工业的开始(参见1.2节)。在此后的145年内,人们合成了几百万个不同的有色化合物,并随着时间的推移,约15000个色素实现了工业规模的生产。因而,对于如此庞大的色素家族进行分类是必要的。



1

按照化学结构,色素可分为无机物、有机物。这两类又可进一步分别划分为天然色素和合成色素。后面这种进一步细分从现在来看已不太重要了,因为很多天然色素已可由合成方法来生产。

另一种更重要的分类方法是把色素(color)分为染料(dye)和颜料(pigment)。这两个术语应用时常常被混淆了,特别是颜料,有时被看作是各种类型染料中的一种类型。颜料实际上是由不溶于所应用介质的小颗粒组成(参见12.1节);或者说,颜料必须通过另外的化合物附着在基质上,例如油墨中的聚合物、塑料、熔融物等。而染料则全部或至少部分溶解在一种液体中,然后应用于各种基质(如纺织、皮革、纸张、毛发等)。与颜料相比,染料必须对所染色基质具有一种特定的亲和力。

染料和颜料被混淆的理由的部分解释是:首先,术语“染料”和“染色”比

更专业化的术语“颜料”和“色素”更为公众所熟知；其次，绝大部分有机颜料的化学性能和结构与染料十分相近。例如，还原染料在其应用后，应用在基质上就是以颜料状态而存在的。

本书中，只涉及有机色素。第1章介绍了有机染料的历史和全球生产概况。第2章讨论了颜色的物理化学背景、色觉的生物学和色度学应用的科学基础。在第3章~第9章中，研究了不同类别染料的结构和合成。首先讨论的是以含有一连串共轭的次甲基为特征的、有给电子、吸电子取代基或无取代基取代的多烯和多次甲基染料。以后几章中，所讨论的结构将越来越复杂，包括环构或含氮的体系，例如一类较大的偶氮染料。最后，除共轭的次甲基体系之外，讨论了羰基和含硫桥的色素（羰基染料和硫化染料）。

在第10章中，介绍了荧光增白剂。化合物吸收可见光取得能量，然后可以各种方式（例如荧光）释出，（参见2.4节）。这一作用被用于荧光色素中，特别是荧光增白剂。当用于某一指定基质的表面时，这些在近紫外吸收并在可见区发射的染料，能给出强烈的色觉增强感。

染料也可以着色为基础来分类，即按应用方法或应用领域来分类。在第11章中，主要涉及纺织用传统染料应用时的物理化学现象。第12章讨论了与颜料着色相关的应用问题。需要指出的是，有色物质在化学结构分类和着色分类上有时是重叠的，事实上，某一类化学结构的染料仅含有一种应用分类的染料是很罕见的，反过来也如此。

最后的第13章~第16章，讨论了与高技术有关染料的物理过程应用，例如，激光用的色素，液晶显示器，太阳能转换，照相和复写技术，化学分析、生物化学、生物、药物和食品工业用色素等。上述这些色素，在20年前创造了一个术语，“功能染料”，这一术语一般是用来表述并非以大宗材料着色为目的，所开发的基于共轭 π 电子体系的发色体的色素。这一领域在19世纪已开始建立，当时发现了最早用于非染色目的染料，是用于使卤化银在较宽波段区段进行敏化的增敏剂。

所谓活性染料（反应性染料）的化学术语是指带有反应性基团能与适宜的基质形成共价结合的有色化合物。从原理上说，其母体可由所有有色化合物衍生，但实际上，有价值的活性染料的母体化合物主要是：a. 三苯（并）二噁嗪类；b. 氮杂轮烯（酞菁）类；c. 偶氮类和 d. 蒽醌类衍生物（依次参见第4.4，第5.2，第7.13及第8.6节）。

当按染色（着色）方法分类时，可依据其被染色的基质是蛋白质纤维、纤维素纤维或聚酰胺纤维，将染料划分为阴离子染料、直接染料和分散染料。虽然某些活性染料可以染不同纤维，但是其他属于同一类化学结构的染料只适合染某种单一的纤维。

染料和颜料用于大规模着色目的（例如纺织纤维的染色，颜料对塑料的着色，涂料，印墨，液状着色剂等），收集量最丰富的图书是《染料索引》(C.I.)^[3]。但该书并不记载色素非着色目的的应用。

在《染料索引》第三版第一部分中,色素分为下述几类:酸性染料,媒染染料,碱性染料,分散染料;天然染料或颜料;食品或皮革着色剂;直接染料,硫化染料,还原染料(瓮染料),活性染料;显色色素部分包括显色染料,冰染重氮组分(色基),冰染偶合组分(色酚),快色素类[●],氧化染料色基,光学增白剂,中间体产物,显色剂及还原剂。这些不同类别的色素可进一步以颜色分类:即黄、橙、红、紫、蓝、绿、棕和黑。此外,第一部分还包括应用方法、用途、主要牢度性能及其他有关数据。

在《染料索引》第二部分中,提供了结构式、制造方法、参考文献和专利。

在《染料索引》第三部分中,记录了制造商名称的缩写,C.I. 普通分类名称(C.I. Generic Name,如下所述)和商品名索引。在1976年、1982年、1987年和1997年,出版了第三版的补编和单独的颜料及溶剂染料卷。此外,至2000年为止还出版了季度补充版本和修正版。

在2002年,名为《染料索引国际版》的第四版出版了,这是一个在互联网上不断更新数据库的在线版本(<http://www.colour-index.org>)。第一部分包括在2000个C.I. 分类名称下约12000个颜料和溶剂染料产品。第四版不提供印刷版。

在染料索引中,每个染料或颜料,都有基于着色和化学分类的两种编号^[4]。一种与应用领域或着色方法相对应,即所谓C.I. 普通分类名称。例如,阴丹酮(Indanthrone,又称蓝蒽酮)的普通分类名称为C.I. 还原蓝4(参见第8.9节)。另一种编号被称做C.I. 结构编号,例如,上述的阴丹酮的结构编号为69800。当某一色素被用作染料又被用作颜料时,其在C.I. 上结构号相同,但C.I. 普通分类名称不同。例如阴丹酮以颜料生产时,叫做颜料蓝60。对应于这一特定色素在销售时,《染料索引》第一部分列出了约32个商品名称,例如Indanthrene 蓝RS, Cibanonel 蓝RSJ, Mikathrene 超细蓝RSN等。

在一个C.I. 普通分类名称下,所有提到的商品染料或颜料都具有相同的化学结构。这些不同的产品不能说是完全相同的,因为它们可以具有明显不同的晶体结构(对颜料来说,这是十分重要的)、颗粒大小(颜料,分散染料或还原染料)、助剂或杂质。

对于所有在《染料索引》上注册的色素,不管是历史上的名字还是已知化合物,C.I. 普通分类名称都将随其登记时同时给予,但C.I. 结构编号则在此处并不指明,因为对于所有讨论的化合物几乎都给出了结构式。

《染料索引》是英国染料和染色化学家学会与美国纺织化学家和染色化学家协会联合出版的。毋庸置疑,这是一部由几代有志的英美化学家奉献的极具价值的工具书。1988年,日本化学家开始类似地在光-电学方面应用的色素进行系统分类^[5]。该汇编包括了约2700个化合物,但后来没有继续下去。

● azoic component, 中国国内称快色素染料,是一类稳定重氮盐与色酚混合的染料。(译注)

1.2 染料和颜料的历史

在史前时期，人们已能用来自植物和动物（相对较少）的天然物质染毛皮、纺织物和其他物质。古埃及的象形文字曾描述了如何提取及应用天然染料。岩画表明了那时的人们已会应用颜料，尤其是无机颜料^[6]。总的来说，这项古老的技术，经历了几千年的发展，形成了颇为复杂的染色技术，生产了高质量的产品。在那些古老的色素中，下列这些是特别值得注意的：由靛蓝（欧洲的靛族植物）和靛草（亚洲原生植物）提取的靛蓝；腓尼基人发明的从一种紫蜗牛腺体中萃取的古绛紫；由非洲引入的茜草榨汁制取的茜红，基于此得到了土耳其红（Turkey Red）。

1771年，Woulfe 成功地将靛蓝用硝酸处理制得了苦味酸。虽然这一化学转化迈出了合成色素重要的第一步，但发色强度很高的苦味酸只是偶尔用来染丝，并未工业化。

1856年，William Henry Perkin 在伦敦的皇家化学学院 August von Hofmann 教授的指导下，试图由重铬酸钾氧化烯丙基甲苯胺生产当时惟一的有效的抗疟药喹宁（该药曾由 von Hofmann 从煤焦油中得到）。但在 1856 年时，只知道其分子式，而不知其结构式，其假设的反应方程式如下：



当然，Perkin 合成含有复杂脂环结构的喹宁并没有成功，这一使命直到 88 年后由 Woodward 和 Doering 才得以完成^[7]。但是，Perkin 却由此对其他基于煤焦油产物（包括苯胺和甲苯胺混合物）的化学反应研究产生了兴趣。他发现上面反应得到的粗产品，在甲醇中可得到一个很深的带蓝光的紫色溶液，用此溶液染丝颜色丰满，漂洗不脱色，且暴露在日光下一周以上不褪色。他决定将此发现申请了专利并生产这种色素。在 1856 年 8 月 26 日授予 18 岁 Perkin 的专利号为 B. P. 1984。Perkin 在他父亲的资助下，几个月后在伦敦郊区建立了 Perkin & Son 工厂。这个被称为马尾紫（Mauve 或 Mauveine）的新染料的生产大获成功，它成为法国皇后 Eugenie 和英国 Victoria 皇后最宠爱的颜色。Perkin 瞬即变成年收入约 60000 英镑（相当于现在 300 万英镑）的富翁^[8]。之后，德国的染料企业生产不断稳定地增长，渐渐控制了市场。因此，Perkin 在 1873 年卖掉了他的工厂，此后在他私人实验室里集中研究化学。Travis^[9]和近期的 Garfield^[10]深入地研究了 Perkin 不平凡的一生。马尾紫，又叫苯胺紫，Perkin 紫，后来弄清原来是一种二噻结构的染料。

马尾紫在丝上鲜艳的颜色吸引和刺激了其他化学家进行类似的实验。例如，1859 年 Verguin 开发了品红，1858 年 Griess 发现了重氮化合物，从而打下了现在流行的最大一类合成染料——偶氮染料发展的基础。第一个真正的偶氮染料是在 1861 年和 1863 年开发的（参见 7.1 节）。继而在 1875 年开始，Caro 和 Witt 用重氮化、偶合法生产偶氮化合物。第一个完全通过合成得到的有机颜料称做

Para 红 (C. I. 颜料红 1)。它是由 Meldola 在 1885 年合成的。第一个所谓“颜色淀”是 1899 年 Julius (BASF) 开发的 Lithol 红 R (C. I. 颜料红 49:1), 实际上它是水溶性偶氮染料用重金属盐 (BaCl_2) 沉淀而得的颜料。

在发现马尾紫的同年, 1856 年, Williams 分离得到了第一个多次甲基染料花菁 (Cyanine)。奇怪的是最初很少有染料教科书上提到它, 这有可能与此化合物开发后, 没有立即作为以染色为目的商品染料使用有关。在很多年以后, 由于它使卤化银增感的性能, 使之在照相工业变得重要起来^[11]。

在 Kekulé 于 1858 年关于碳的四价和 1865 年苯的结构基础理论研究之后, 更为复杂的制备天然染料和合成染料的道路被打开了。最早获得巨大成功的是 1868 年对于茜素 (1,2-二羟基蒽醌) 结构的阐明和从茜素合成土耳其红——Graebe Liebermann 应用的一个金属络合染料 (参见 8.1 节)。靛蓝的结构阐明和合成 (Baeyer, 1883 年; Heumann, 1890 年) 经历了几十年的时间 (参见 8.1, 8.3 节)。在进入 20 世纪的前夕, Vidal 开拓了硫化染料的新领域 (参见第 9 章); 同时, 在 1901 年 Bohn 发现了第一个蒽醌系还原染料蓝蒽酮的特性 (参见第 8.9 节)。

20 世纪上半世纪在金属络合染料领域取得了若干重要成果: 例如, 中性染料 Neolan 染料 (1915 年), 酞菁颜料 (1936 年), 以及 Irgalan 系染料 (1949 年)。20 世纪 20 年代, 疏水纤维的染色问题因应用分散染料而得到解决 (参见 7.7, 8.7 节)。在第二次世界大战以后, 开发了若干用于颜料合成的新发色体, 如喹吖啶酮 (1958, 参见第 8.13 节), 吡咯并吡咯二酮 (DPP; 1983 年, 参见 8.14 节)。就在这段时间里, 出现了染羊毛用的活性染料 (1951 年) 和纤维素纤维用的活性染料 (1956 年, 参见 7.13 节)。

活性染料的发展说明了色素从纯实验合成转向以已知的发色体 (例如偶氮、蒽醌、氮杂多环化合物等) 研究染料与基质相互作用机制的总趋势。吡咯并吡咯二酮 (DPP) 颜料的发现是通过这种途径开发一类新颜料的鲜明例证。

我们通过对于科学发明必须考虑的一个重要现象来结束关于色素历史的评述。“神奇世界充满着科学发明的机遇 (Serendipity), 在处处存在着或多或少的巧合和机遇间发现了有价值的宝物。” Serendipity 这个词, 来自于英国作家 Horace Walpole 在 1754 年根据波斯童话改编的故事《三个王子奇遇记》 (“The Three Princes of Serendip”) 中衍生而创造的词汇。Serendip 是斯里兰卡的阿拉伯语名字, 故事是说三个斯里兰卡王子 “由于机缘巧合和其睿智, 总是在不经意间发现一些他们并不特意追求的事情”。

有意思的是, 确实有些偶然中发明的例子, 例如上述吡咯并吡咯二酮 (DPP 参见 8.14 节); 阳离子染料染聚丙烯腈纤维 (参见 4.4 节); 还有最近 Shirakawa 发明的通过聚多炔合成了有机高分子化合物导电性可与金属铜比美的功能色素 (参见 3.5 节), 由于这一“偶然的机遇”, Shirakawa, MacDiarmid 和 Heeger 获得了 2000 年诺贝尔化学奖! 当然, 也有错过机遇 (serendipity) 的情况, 例如第一个铜酞菁的合成就是如此 (参见 5.2 节)。

杰出的物理有机化学家 Bunnett 对科学中的机遇做了令人难忘的描述^[12]：“科学发明的机遇是送给杰出的科学家另一份礼物。研究者具有随时观察事物的细微特性……，有灵感的科学家可敏锐地察觉哪一些细节是值得加倍努力去研究的，哪些是微不足道的，什么时候最好保持其原来的路子去研究……”

无论你是多么幸运的色素化学家，有机合成化学总是最基本的工具。从下列事实可以反映出这一点：尽管已提供了数以千计商品化的各种色素，新的染料和颜料仍照样在开发，反应机理在研究，生产工艺在不断优化，应用不断多样化，所有这些，都是以有机合成化学为基础的。

合成有机化学对染料开发的强烈影响如图 1-1 所示●。

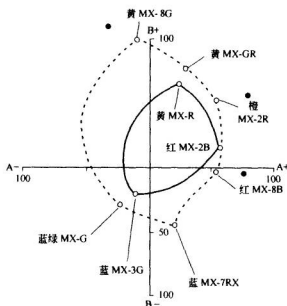


图 1-1 由普施安 MX 型染料制得的颜色的限制

[上述资料由英国帝国化学公司 (I.C.I.) 提供^[12]]

注：实线部分为 1956 年；虚线部分为 1976 年；为了比较，三个黑点是荧光染料

此图 1-1 表示了由最早的三个纤维素纤维用的活性染料（普施安染料，Procion dyes，实线）染色中所受到的限制的色域。20 年后，由于普施安染料的品种更新和扩充，导致其色域的拓展以虚线表示●。三个黑点标志是荧光染料，荧光染料的光谱仍在普施安染料色域之外。

19 世纪 70 年代以后，研究工作已不再集中在以拓展颜色的光谱范围为开发新染料主攻方向上 [虽然这方面仍有一些进展，如 1982 年开发了极为鲜艳的 Foron 艳蓝 S-R (参见 3.3 节)]。现在，主要努力已转向与经济和生态相关对现有生产过程的优化。此外，功能染料及染料和颜料在非规基质上的着色，这种

● 该图是 ANLAB 颜色体系的数据，其与 CIELAB 色空间的关系在 2.7 节描述。

特殊用途已变得非常重要了。

在最近 20 年内,出版了一些有关色素的教科书。在简短介绍这些书之前,有两套重要的参考资料必须明确地介绍。在 1952~1953 年间, Venkataraman 写了两卷《合成染料化学》^[14]。这是用第二次世界大战后从 BIOS 和 FIAT 报告中提供的信息编写的第一套资源丰富的英文书。Venkataraman 重要的工作是在 1970~1978 年间又续编了 6 卷《合成染料化学》(第 3~8 卷),该书的每章都由有关领域的专家执笔编写。

第二本重要的参考书是《染料化学基本操作》(Grundlegende Operation der Fabenchemie, 作者 Fierz●)^[15]。书中详细又可靠地叙述了常用合成染料和中间体的特殊反应。此书的风格与大家熟悉的套书——《有机合成》(Organic Syntheses)相近,而且还包含对工厂设备的评介等。该书最早的 1920 年版的历史意义在于:最初 Fierz 是巴塞尔的嘉基公司的染料合成化学家,1917 年他受聘于苏黎世瑞士联邦工学院(ETH)接受了化学工艺系的教席,并因此辞去原职。在教授任上写了此书,大部分得益于他的工业实践。当然,这是十分不合法的,但是由于用于教学,而且吸引了瑞士联邦工学院众多学子对染料发生兴趣,嘉基公司决定不予追究。以后,又有序地出了几版《染料化学基本操作》修订本,这里绝大多数收集的主要是 Fierz 和他的助手瑞士化学家 L. Blangey(Blangey 最初在巴斯夫 BASF 公司工作)在瑞士联邦工学院实验室中的工作。该书一共有 8 个德文版(1920~1953 年)和一个英文版(1949 年●),但不幸的是,在 Fierz 教授于 1953 年逝世之后该书就不再出版了。

除了 Venkataraman 和 Fierz 经典的工作之外,还有两本较详细阐述染料合成的书^[16]。一本是 Waring 和 Hallas 编写的,另一本作者是 Booth。但这两本书中,因大部分材料取自专利,均很少涉及反应操作条件。

在有关色素的专著中, Gordon 和 Gregory^[17]的《色有机化学》着重从有机化学角度编写。Griffiths 编写的小册子^[18]《有机染料化学和工艺的进展》主要讨论了色素的化学现状,补充了 Gordon 和 Gregore 在这方面的不足。Gregory 编写的印刷和影像方面的书^[19]收录了针对色化学家很有用(不是针对从事工业技术读者)的信息。最后,还有两位在日本工业界工作的化学家 Abeta 和 Imada 编写的染料化学方面较为现代的书^[20]。

英国染料和染色化学家学会出版了由 Shore 编写的两本关于色素和助剂方面的书^[21],编写这两本书的初衷是为了帮助大学生为了通过学会会员资格考试而编的参考书。2001 年出版了由 Christie 编写了介绍色素的小册子^[22]。在 Peters 和 Freeman^[23]的书里,向各类终端用户描述了制造染料的原料和合成过程,书中也包含了有关计算机辅助染料合成方面的内容。

● Hans Eduard Fierz 本姓 Fierz。在 1920 年代,他开始用 Fierz-David 在论文和书中署名。David 是他夫人婚前的姓。

● 该英文版 20 世纪 50 年代在中国有中译本出版,书名为《染料中间体工业实验法》。(译注)

由于历史的原因,大多数书中仅集中于用于着色的染料;颜料和功能染料只是或多或少地提及。在本书的第二版本中,已经注意增加了这方面内容。

最后应当介绍两册关于天然染料方面的综述资料。Schweppe 的《天然染料纲要》^[24]和 Martin 与生物界天然有色物质的化学和功能相关述评^[25]。

几十年来,一直没有一本有关《色化学史》的书。所以,非常感谢 Travis^[9]出版了有关西欧色化学史的书,该书编入了大量有史料记载的 19 世纪时期色素工业生产知识。

Park 和 Shore 发表了四篇关于 20 世纪染料和纤维的文章^[26]。该文主要来自情报信息,而不是像 Travis 那样来自有文献记载的材料。Lewis 发表了两篇很好的综述^[27],涵盖了色素化学自 1980 年以来的进展。在 1999 年发表的第二篇中,着重谈到染料工业中的环境问题。Freeman 和 Sokolowska 的综述^[28a]也很有参考价值,而 Bamfield 的专论^[28b]则包括了很多有关功能染料的有价值的信息。

如上所述,色化学领域大量的发现和发展的是充满着灵感和机遇的。当然,这不仅是对过去而言(参见 3.5, 4.4 及 8.14 节)。在这方面,要感谢 Roberts 写了《科学中的偶然发现》一书^[29],阐明了科学中的偶然发现的道理。在这本书中包括了一章关于染料和颜料中马尾紫、茜素、靛蓝和酞菁发现的详细描述。

在本节结束前,应当指出,在本书引用的参考文献中,专利相对较少。大部分专利只在一项新发现和一类新色素的发现时引用。

1.3 色素的生产●

长期以来,世界上染料生产集中于少数大型公司。在第一次世界大战以前,几乎所有染料都在德国生产,某些在瑞士。今天,染料和颜料的生产已遍布许多国家。

至 20 世纪 60 年代早期,世界范围的色素生产量和产值的信息是由世界贸易组织提供的。但是,此情不再。其原因是否部分地由于在今天色素的定义已不像几十年前那样清晰,尚不得而知。最近有一篇关于工业组织和色素生产发展的综述反映了上述状况^[30]。

现在全球有机色素市场规模约为 90 万吨(未加添加剂的原染料)。稍过半数的产量集中于纺织染料,另约 15% 用于非纺织基质(如皮革、纸张等)上,类似于纺织物那样染色;荧光增白剂和在其他方面应用(功能染料)依次占 6% 和 1% (后者所表示的更多是产值而非产量);最后,有机颜料约占总有机色素生产量的 25%。

在此需要指出,无机染料,特别是无机颜料产量要大得多。在约为 5 百万吨的世界产量中,被称作为人造纤维消光剂的无机颜料占 95%。其中单是钛白粉

● 本节由合作者 A. Iqbal 编写。

(二氧化钛)的量约占66%，其次为氧化铁约15%，炭黑约10%。

就产值而言，全球色素市场估计为120~130亿美元，大致平均分配于有机染料、有机颜料、无机颜料三者之间。染料，尤其是有机染料的需求量，预期其年增长率约为3%~4%^[30]。这一增长可以由印墨、印刷、涂料的传统市场扩大得以解释。具有特殊性能的功能染料将随着其在电子信息、媒介和通讯技术中的应用，需求量将越来越大。

为了对抗主要来自亚洲的较小的供应商的威胁，世界范围色素的大生产厂商已联合或者把本地生产横跨全球移向外地，特别是染料工业。这一阵营已分为两大部分，一边是四个主要生产企业：德司达公司(DyStar，从2001年起包括BASF的纺织染料)、汽巴精细化学品公司(Ciba Speciality Chemicals)、科莱恩公司(Clariant)和约克夏公司(Yorkshire)；上述公司均在欧洲，但生产基地则遍布全球。另一边则是两个中等规模的日本生产厂，住友化学(Sumitomo Chemicals)和日本化药(Nippon Kayaku)，以及数百家亚太地区(平洋区域)的更小的染料生产厂。目前，有机颜料工业的主角有汽巴精细化学品、大日本油墨、科莱恩、巴斯夫公司和DIC集团[由Sun Chemical(太阳化学)，Richhold及许多其他公司联合组成]。以销售计，汽巴精化为首位；但以吨位计，则DIC集团和科莱恩稍占主导地位。

在20世纪90年代中期，最主要销售的染料品种是靛蓝，约15000t。靛蓝自19世纪起即在市场上占首位。但自1902年坚牢的蓝色染料阴丹士林蓝问世，靛蓝的生产量锐减，甚至一段时间几乎停产。但是，在1960~1980年所谓“蓝色牛仔”期间，靛蓝生产急剧增加(参见8.3节)。在20世纪90年代，最大量生产的产品除靛蓝外，是C.I.分散蓝79(一个单偶氮染料，参见7.7节)，其次是三个黑色染料：C.I.硫化黑1(参见9.1节)、C.I.活性黑5(双偶氮染料，参见7.13节)和C.I.酸性黑194(1:2铬络偶氮染料，参见7.10节)。

新染料的面世很容易由《染料索引》加以跟踪。按照McLaren估算^[31]每年在染料索引上登记的C.I.普通分类名称在20世纪50年代平均约有100个，而60年代约有200个。以后由于各生产厂的策略不同，每年列入《染料索引》的染料明显减少，例如1981年只收录了60个。此外，《染料索引》还可检出各类染料“流行性”(正在市场上流通品种数量)的变化。1974~1982年间，增加最明显的是分散染料(41.5%)和活性染料(39.4%)，下面依次是溶剂染料、荧光增白剂、阳离子染料和颜料。这段时间里，对于其他各类染料，从《染料索引》中删除的比登记的新染料要多，例如酸性、冰染、直接、还原和媒染染料。在1987年，10000个以上已有C.I.普通分类名称的染料(约占总数的45%)，仍活跃在市场上。

对世界各类染料产量的估算出入很大(见表1-1)。只有日本和美国的数字较精确。例如，1983年日本生产的硫化染料约为世界硫化染料总量的50%，世界硫化染料产值为总有机染料(不包括颜料)的6%。

表 1-1 世界市场各类染料所占份额^[32]

染料类别	所染基质	市场份额 / %	染料类别	所染基质	市场份额 / %
分散染料	聚酯, 醋酸纤维	19.2	直接染料	棉, 黏胶	7.7
活性染料	棉, 黏胶	23.6	阳离子(碱性)染料	腈纶	7.1
酸性染料	锦纶(尼龙), 毛, 丝	18.6	其他 ^①	各种不同纤维	16.8

① 包括还原、硫化、媒染、冰染和靛蓝。

关于发色母体, 世界上生产的约 75% 的有机颜料由偶氮和酞菁两大类组成(依次为 50% 和 25%), 其余 25% 的市售颜料分属于以下 7 类具有杂环特征的发色体: 靛蓝、唑吡啶酮、异吲哚啉/异吲哚啉酮、茈、喹吖酮、二噻嗪、吡咯并吡咯二酮。各种金属络合颜料(接在偶氮基上的除外)和稠环醌构的颜料[如蒽醌、黄蒽酮(flavathrone), 二苯并[cd, jk] 苊-5,10-二酮(anthanthron), 皮蒽酮(pyranthrone)等]也有少量应用。

关于工业颜料更多的信息可从《化学文摘》(Chemical Abstracts)所载的有关专利来获得。对四个有机颜料顶尖生产企业(汽巴、科莱恩、大日本油墨集团和巴斯夫)在这一领域 1997 年的统计分析可以看到, 与 1995 年相比, 有关有机颜料生产的专利比例仍居高不下。西方公司拥有 75% 的有机颜料化学方面专利(例如新发色体的开发); 而在新颜料制备和颜料商品化的专利, 日本则约占 40%。有关影像和激光技术、电子显示、数码印花及其他高科技和非常见的应用, 日本明显处于领导地位。关于日本和其他国家在功能染料方面的信息可从“国际功能染料学术报告会”五次次会议(1989 年大阪, 1992 年神户, 1995 年 Santa Cruz, 1999 年大阪, 2002 Ulm[●])的报告集中得到有益的结论。

最后, 谈一下“全球化”(globalization)这一无所不在的术语: Aspland 题为“纺织染料应用研究向何处去”的近作, 分析了全球化对工业色素制造者的冲击^[33]; Mock 则著文评述了美国纺织工业的历史和现状^[34]。

参 考 文 献

- 1 H. Berke, H. G. Wiedemann, *East Asian Science, Technology, and Medicine* **2000**, 17, 94; S. Bouherour, H. Berke, H. G. Wiedemann, *Chimia* **2001**, 55, 942; H. Berke, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 2493.
- 2 H. Zollinger, *Color - A Multidisciplinary Approach*, Verlag Helvetica Chimica Acta, Zürich, Wiley/VCH, Weinheim, 1999; W. G. K. Backhaus, R. Kliegelana, J. S. Werner, *Color Vision - Perspectives from Different Disciplines*, de Gruyter, Berlin, 1998.
- 3 *Colour Index*, 3rd edn., Vols. 1-4 (with supplement and a special volume on pigments and solvent dyes), Society of Dyers and Colorists, Bradford, and American Association of Textile Chemists and Colorists, Research Triangle Park, NC, 1971-1997; *Colour Index International*, 4th edn. online, Society of Dyers and Colorists, Bradford, and American Association of Textile Chemists and Colorists, Research Triangle Park, NC, 2002.
- 4 D. G. Evans, *J. Soc. Dyers Colour.* **1990**, 106, 192.
- 5 M. Okawara, T. Kitao, T. Hirashima, M. Matsuoka, *Organic Colorants. A Handbook of Data of Selected Dyes for Electro-optical Applications*, Kodansha, Tokyo, and Elsevier.

● 2002 年在 Ulm 召开的会议上, 改名为“第 5 届国际功能 π 电子体系学术报告会。

- Amsterdam, 1988.
- 6 F. Brunello, *The Art of Dyeing in the History of Mankind*, Neri Pozza, Vicenza, 1973 (Italian edn. 1968).
 - 7 R. B. Woodward, W. E. von Doering, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 849.
 - 8 J. Emsley, *Chem. Br.* **1995**, 31, 695; S. Garfield, *Purple Patch*, Faber and Faber, London, 2000.
 - 9 A. S. Travis, *The Rainbow Makers. The Origins of the Synthetic Dyestuffs Industry in Western Europe*, Lehigh University Press, Bethlehem PA, 1993; O. Meth-Cohn, A. S. Travis, *Chem. Br.* **1995**, 31, 547.
 - 10 S. Garfield, *Mauve. How One Man Invented a Color that Changed the World*, Norton, New York, 2001.
 - 11 F. M. Hamer, *The Cyanines and Related Compounds*, Interscience, New York, 1964.
 - 12 J. F. Bunnett, in C. F. Bernasconi (Ed.), *Investigations of Rates and Mechanisms*, John Wiley & Sons, New York, 1986, Part I, p. 363.
 - 13 Imperial Chemical Industries, Technical Information D1466, 1976.
 - 14 K. Venkataraman, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, 2 Vols., Academic Press, New York, 1952/53; K. Venkataraman (Ed.), *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Vols. 3–8, Academic Press, New York, 1970/78.
 - 15 H. E. Fierz-David, L. Blangey, *Grundlegende Operationen der Farbenchemie*, 8th edn., Springer, Wien, 1952 (English edn.: *Fundamental Processes of Dye Chemistry*, Interscience, New York, 1949).
 - 16 R. D. Waring, G. Hallas, *The Chemistry and Application of Dyes*, Plenum Press, New York, 1990; G. Booth, *The Manufacture of Organic Colorants and Intermediates*, Society of Dyers and Colourists, Bradford, 1988.
 - 17 P. F. Gordon, R. Gregory, *Organic Chemistry in Colour*, Springer, Berlin, 1983.
 - 18 J. Griffiths, in J. Griffiths (Ed.), *Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes*, Blackwell, Oxford, 1984, p. 1.
 - 19 P. Gregory (Ed.), *Chemistry and Technology of Printing and Imaging Systems*, Blackie, Glasgow, 1995.
 - 20 S. Abeta, K. Imada, *Kaisetsu Senryo Kagaku* ['Comprehensive Dyestuff Chemistry'], Kyokaisensha, Tokyo, 1990.
 - 21 J. Shore (Ed.), *Colorants and Auxiliaries*, 2 Vols., Society of Dyers and Colourists, Bradford, 1990.
 - 22 R. M. Christie, *Colour Chemistry*, Royal Society of Chemistry, London, 2001.
 - 23 A. T. Peters, H. S. Freeman (Eds.), *Modern Colorants. Synthesis and Structures. Advances in Color Chemistry*, Vol. 3, Blackie, Glasgow, 1994.
 - 24 H. Schweppe, *Handbuch der Naturfarbstoffe. Vorkommen, Verwendung, Nachweis*, ecomed, Landsberg/Lech, Germany, 1993.
 - 25 H.-D. Martin, *Chimia* **1995**, 49, 45.
 - 26 J. Park, J. Shore, *J. Soc. Dyers Colour.* **1999**, 115, 157, 207, 255, and 298.
 - 27 D. M. Lewis, *J. Soc. Dyers Colour.* **1989**, 105, 119; D. M. Lewis, *Rev. Prog. Coloration* **1999**, 29, 23.
 - 28 a) H. S. Freeman, J. Sokolowska, *Rev. Prog. Coloration* **1999**, 29, 8; b) P. Bamfield, *Chromic Phenomena. Technological Applications of Colour*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.
 - 29 R. M. Roberts, *Serendipity. Accidental Discoveries in Science*, John Wiley & Sons, New York, 1989.
 - 30 P. Bamfield, *Rev. Prog. Coloration* **2001**, 31, 1.
 - 31 K. McLaren, *J. Soc. Dyers Colour.* **1982**, 98, 256.
 - 32 Yorkshire Group, as quoted in *Chem. Eng. News* **2000**, Jan. 10, 22.
 - 33 J. R. Aspland, *Dyes and Pigments* **2000**, 47, 201.
 - 34 G. Mock, *Rev. Prog. Coloration* **2002**, 32, 80.

第2章 有机化合物的颜色

2.1 颜色的基本概念

颜色视觉(色觉)是建立在各种物理学、化学、生理学和心理学过程上的一种生理感觉^[1]。人类可见光谱是处于400~700nm范围内的电子光谱。光可被气体、液体或固体全部吸收、部分吸收或者完全不吸收。未被直接吸收的光,仍可以在液体或固体的表面上反射或从气体、液体或透明的固体透过。无论直接来自光源、从物体表面反射或者是通过介质透射,所有这些不同形式的光,到达人眼中视网膜并引发了光化学过程,接着在视觉颜料中发生一系列的与光无关的反应。最终,在人眼和大脑间发生复杂的神经化学信息传递,产生了色觉(参见2.7节)。

光吸收和反射的物理学概念是了解色素的化学结构和光吸收关系的关键(参看2.2~2.6节)。色度学是基于人眼和大脑中神经生理学过程上对颜色定量描述的方法。在最近三十年间,色度学对于标准工业应用已显得非常重要。

当能量分布与地球上的阳光相似的可见区电磁辐射到达物体,并被该物体以漫射的方式完全反射时,此反射光在人眼中呈现白色。只有当所有入射光全部被吸收时,此物体才被认为是黑色。进一步来说,当在整个可见光谱的光以某一固定比例被吸收时,则此吸收物体出现灰色。白色、黑色和灰色被称为消色(achromatic colors)。其特征是在400~700nm区吸收是常数(见图2-1)。从另一方面说,彩色(chromatic colors)是由物体对特定波长的光吸收或反射所产生的。这种选择性吸收或反射在可见光谱的产生的吸收带具有最高(最大)或最低(最小)吸收的特征。当物体吸收在可见光谱的短波长部分(400~430nm)时,这部分入射光被滤去,光谱中剩余的光被反射或透过,结果,此物体在人眼中呈现

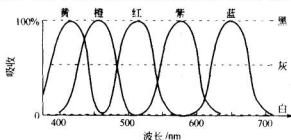


图2-1 有色固体光吸收示意图(虚线代表消色,实线代表彩色)

黄色（参见 2.1 节）。依此类推，在 430~480nm、480~550nm、550~600nm 以及 600~700nm 的吸收带使吸收物体分别依次呈现相应的橙色、红色、紫色或蓝色。绿色物质总是以在 400~450nm 和 580~700nm 依次具有两个最高吸收为特征的。因而，对绿色色素而言，人们无法仅仅从定性的角度确定其颜色是由单一绿色色素还是由蓝色素与黄色素拼混所产生的！

当具有不同吸收波长的两种或更多种色素混合来得到某种色彩时，作为一种规律，其鲜艳度总是比单一色素得到的所需颜色为低，这种混合称作减色（法）混合（subtractive mixture），因为混合物中每种染料组分都从可见光谱中吸收了一部分可见光，最极端的情况就是产生黑色。因此，最理想的黑色色素的特征应是对可见光区所有波长的光都 100% 地吸收，但这是很难达到的。事实上，直至今日，真正“理想的”黑色色素尚未开发出来（参见 9.3 节）。

依此类推，由有色化合物组成的或含有有色化合物而制得溶液的颜色也可用光吸收、光透射（而不是用光反射）来表达。

与减色混合相反，加色混合是由不同光源的光叠加而产生的，由此得到一个新的光谱。当所有参与叠加的不同光源的相对强度与日光的可见光谱相匹配时，则是无色或白色的，这种组合被称为颜色的加色混合。

人眼的色觉不仅取决于吸收波长这一关键因素，而且也取决于吸收带的形状。吸收带越窄、斜率越大，则色光越纯、色彩越艳。正如将要在 2.7 节指出的，对于色觉来说，某一指定吸收带的斜率有时甚至比最高吸收的位置还要重要。

图 2-2 是两个蓝色染料（靛蓝和 Michler's hydrol）和一个绿色染料（孔雀绿）的光谱。从历史的角度来说，靛蓝当然是最重要的色素之一（参见 1.2 节和 8.3 节），目前该染料主要用于染蓝色粗斜纹棉布（蓝牛仔布）。它的颜色是较暗的红光蓝，也称为海蓝色。其色光暗是由于具有两个相当宽的吸收带，一个中心

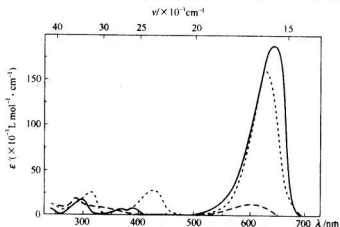


图 2-2 Michler's hydrol 在水中（——）、靛蓝在氯仿中（---）和孔雀绿在水中（- - -）的吸收光谱（摘自 Fabian 和 Hartmann^[27]）

位置在 590nm (半峰宽度约 100nm), 另一个在 400~520nm (在图 2-2 中因强度太弱, 在图的量度下难以辨认)。Michler's hydrol 是一个二苯甲烷染料 (参见 4.1 节), 在可见区具有窄的单一吸收带 ($\lambda_{\max}=647\text{nm}$, 半峰宽度约 50nm), 因此是非常鲜艳的蓝色。第三条谱带相应于三苯甲烷染料孔雀绿的谱带, 在可见区具有两个吸收带, 与靛蓝相比, 其谱带相对较窄且易区分 ($\lambda_{\max}=621\text{nm}$ 和 427nm, 半峰宽度依次为 60nm 和 40nm), 如前所述, 这种组合在人眼中呈现为绿色。

染料的工业价值不仅取决于波长, 而且取决于吸收带强度, 后者是染料浓度的函数, 其关系可以 Lambert-Beer 定律来表示 [公式 (2-1)]。式中 I_0 是入射光的强度, I 是透过的光的强度, E 是消光值, ϵ 是消光系数, c 代表染料浓度, 而 d 代表紫外检测池的宽度 (即光通道长度)。

$$E = \lg(I_0/I) = \epsilon cd \quad (2-1)$$

具有重要工业价值的染料通常具有 $10^4 \sim 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 或更高的消光系数。如三芳次甲基染料 (中国国内习惯称为三芳甲烷染料, $\epsilon > 100000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)、三苯二噁嗪染料 ($\epsilon \geq 60000 \sim 80000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)。一般来说, 就每摩尔化合物的颜色强度而言, 消光系数越高, 染料越经济; 反之, 则染料价格越高。例如, 蒽醌染料的价格高不仅是由于其中间体昂贵, 而且也因为其相对较低的消光值。蒽醌阴离子染料和蒽醌分散染料 (参见 8.6 节和 8.7 节) 的消光系数在 $8000 \sim 18000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 数量级, 还原染料 (参见 8.9 节) 的消光值则更低, 如阴丹酮 ($\epsilon = 2600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{\max} \approx 610\text{nm}$, 二甲基甲酰胺中)^[3]。令人惊讶的是, 只是在近二十年内, 染料的研究才开始关注到通过化学改性来提高消光系数的问题。

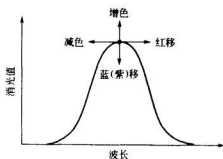


图 2-3 可能发生的波长位移和吸收带消光值变化示意

在工业染料的研究中, 合成出了大量基本结构类似的有色化合物, 但是, 这些相关化合物的吸收光谱却差别很大。从科学和技术的角度来看, 系统考查结构的差异如何影响光谱性质是很有意义的。评价这种变化有四个判据 (参见图 2-3): 首先, 最高吸收移向长波区或短波区的现象, 依次被称作红移 (bathochromic shift 或称深色位移,) 或蓝移 (hypsochromic shift 或称紫移、浅色位移,); 其次, 消光系数 (吸收强度) 数

量级的增大和减小, 依次称之为增色变化 (hyperchromic change) 和减色变化 (hypochromic change)。

2.2 化学结构与颜色之间的经验关系

在染料化学早期就开始了对于化学结构和有机化合物颜色之间多重关系的研

究。Graebe 和 Liebermann 认为：所有染料都含有一系列共轭双键^[4]。Witt 在 1876 年提出了第一个有关建立在实验基础上的全面理论^[5]。即使在 125 年后的今天，大多数经验理论仍是基于他的观点。Witt 假设：化合物的颜色是由于某些被称为发色团 (chromophor) 的基团的存在或在一系列共轭双键上相连产生的。满足上述规则，再引入所谓的助色团 (auxochromic group)，化合物就有了颜色。另一方面，Dilthey 和 Wizinger 把有色化合物分为发色团和反助色团 (antiauxochromes)^{[6][7]}。直到后来，在物理化学和有机化学进一步发展以后，才明确地把给电子取代基 (如 NH_2 、 OH 、 O^-) 与助色团对应起来，把受电子基团 (如 COOH 、 NH_3^+ 、 NO_2) 与反助色团相对应，而发色团则对应于线型或环构的共轭双键体系。这三个基本结构的结合有时也叫做发色体 (chromogen)。

在 20 世纪 20 年代，研究者开始探索色素的化学结构与色觉及其与光谱 (可见光区的最高吸收) 的相关性。其中尤其重要的是 König 的工作，他研究了共轭的多次甲基染料 ($1, n=0, 1, 2, \dots$) 的链长对波长的影响，发现随着链长增长大多产生吸收带红移^[8]。



后来，颜色的经验化学理论也在发展。最近，Griffith^[9]、Dähne^[10]、Fabián 和 Hartmann^[2]对此进行了总结。然而，主要是由于在 20 世纪 20 年代末期量子理论的发展，才使人们对化学键、进而在总体上对光谱有了全新的、纯物理的理解。从历史的角度看，Lewis 和 Calvin^[11] 或 Maccoll^[12] 的综述仍然很有价值，因为这些文章都明确地指出采用量子化学理论去分析这一根本性的变化[●]。从某种意义上讲，Dilthey 和 Wizinger 的论述^[6] 代表了纯化学时代的终结：“……通常，我们尽可能地避免从物理角度考虑问题，而依赖于化学事实……，完全不讨论电子在染料中是如何排布的，其轨道是如何作用的……”。

在 2.3 节，我们将简要概述光吸收的量子化学基础。在 2.5 节，将从量子化学角度分析简单的偶氮染料和靛蓝，旨在阐明这种新理论在研究化学结构和颜色关系上的强大作用。

2.3 描述色素光吸收和其他性质的理论化学方法

有机分子和离子的颜色是基于它们在 400~700nm 可见光 (VIS) 区范围内吸收电子辐射波的能力。此过程通常同时伴随着在 10~400nm 紫外光 (UV) 区的吸收。当吸收紫外光和可见光时，分子获得能量，使一个电子跃迁到更高能

● 值得指出的是：在 Lewis 和 Calvin 的最初综述^[11]中引用文章的作者中，多达 12 人后来成为诺贝尔奖金获得者。

级。这样，在可见光区吸收的能量约为 $170 \sim 300 \text{ kJ/mol}$ ($40 \sim 70 \text{ kcal/mol}$)，在近紫外或远紫外吸收的能量约为 $300 \sim 12000 \text{ kJ/mol}$ ($70 \sim 2900 \text{ kcal/mol}$)。所以在机理上，紫外吸收和可见光吸收光谱没有什么区别，两者都产生于电子的跃迁。不过，更长波长的光 [特别是在 $0.7 \sim 500 \mu\text{m}$ 红外 (IR) 区] 通常其能量不足以激发电子，在这种情况下，只能导致分子振动。

电子光谱的讨论将是本节的主题，本节中并将对合成色素化学中分子模型 (Molecular Modeling) 和组合化学 (Combinatorial Chemistry) 进行概括性地总结。

为更好的理解电子光谱，必须知道基态和相关激发态的确切能量。根据爱因斯坦-玻尔方程 [Einstein-Bohr equation, 方程式 (2-2)]，相应的能量差 ΔE 直接与频率 ν 成正比，与吸收光的波长 λ 成反比。

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda = h\bar{\nu} \quad (2-2)$$

在关于电子三维分布的波动力学模型中，用单电子分布函数所对应的轨道来代替最初玻尔原子模型中的电子轨道。与时间无关的薛定谔方程 [Schrödinger equation, 方程式 (2-3)] 所描述的是一个质量为 m 、势能为 U 的电子的运动轨迹，它是①笛卡儿三坐标 (Cartesian coordinate) x, y, z ；②总能量 E ；③本征函数 ψ 的函数，而 ψ^2 则是电子云密度的量度。

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - U(x, y, z)] \psi = 0 \quad (2-3)$$

薛定谔方程的精确解可能只适于单电子体系。多电子体系，即使如简单的双原子体系都须用适当的近似方法将其像单电子那样来处理，这种近似方法近似处理方法称为价键 (valence bond, VB) 法和分子轨道 (molecular orbital, MO) 法。

我们将简要地讨论一下双分子的情况。价键法首先被应用于氢分子。按照价键模型的近似，键的作用是氢原子原子轨道上的一个未成对电子与另一氢原子的未成对电子相互作用的结果。这意味着两个电子间没有什么区别，其位置是可以互换的。波动力学计算已经指出，这种情况导致了氢分子以 H-H 状态存在比两个单独的 H 原子更稳定。在较复杂的价键法表示式中，电子的最终分布一般称作“极限结构” (limiting structure)，并用于共振论 (resonance theory) 中 (参见 2.5 节)。

与价键法相比，分子轨道 (MO) 理论建立在分子轨道基础上，是由原子轨道波函数线性组合 (LCAO-MO) 而计算出来的。因此，按照保利原理，每条分子轨道可以容纳两个自旋方向相反的电子。图 2-4 表示了 H_2 的分子轨道。两个相同自旋方向的原子轨道组成成键的分子轨道，而两个自旋相反的原子轨道则组合成非键分子轨道。在基态，两个电子都处于最低成键轨道中。如果入射光能量等于其占有分子轨道和未占有分子轨道间的能量差 ΔE 时，分子可以吸收电子辐射能。在 H_2 中涉及的是两个 $1s$ 原子轨道，相应的成键分子轨道和非键分子轨道分别用 σ 、 σ^* 来表示，因此， H-H 键是 σ 键。

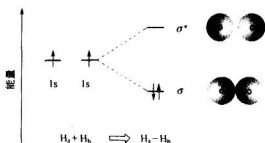


图 2-4 以分子轨道（近似）法描述由两个单独的氢原子形成 H_2 时，
能量（左）和在 σ 、 σ^* 轨道中电子分布（右）

通常，成键轨道的能级随原子轨道重叠程度的增加而降低的。在分子轨道模型中，这种重叠是成键的原因。

氢分子在远紫外区吸收短波（ $\lambda=160\text{nm}$ ），这一事实与 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁需要高能量的光子相符。在此激发态时，由于电子不再占有同一分子轨道，保里原理对电子自旋的限制也不再适用，结果可存在两种激发态，即单线态（singlet）和三线态（triplet），分别用电子自旋方向相反（ $\downarrow \uparrow$ ）和电子自旋方向平行（ $\uparrow \uparrow$ ）来表示。而三线态总是比相应单线态的能量低，这对荧光性质和光化学活性是十分重要的（参见 2.4 节）。

在含有周期表中第二周期或更高周期元素的化合物中，形成 σ 键时还需要考虑原子的 p 轨道。一般说来，s 轨道和 p 轨道可以互相组合，形成杂化轨道，因此，组合方法就决定了分子的几何构型。最常见的原子轨道杂化是呈四面体状的 sp^3 杂化（例如在脂肪烃中）、三角形的 sp^2 杂化（例如在烯烃和芳香化合物中）和线型的 sp 杂化（例如在乙炔中）。在 sp^3 杂化分子中，一个 s 轨道和三个 p 轨道组合。在 sp^2 杂化分子中，一个 s 轨道和两个 p 轨道（ p_x 和 p_y ）组合，允许 p_z 轨道与邻近的原子轨道形成一个 π 键（双键）。最后，在 sp 杂化场合下，一个 s 轨道和一个 p 轨道（不指定是 p_x 或 p_y ）杂化形成 σ 键，而剩下两个 p 轨道则可与相邻轨道形成两个 π 键（三键）。

乙烯分子（ $H_2C=CH_2$ ）中只有两个 π 电子，相应的分子轨道可类似于 H_2 的两个 s 电子处理（参见图 2-4）。在基态，所谓的 π 轨道被两个 p 电子占有，而能量较高的反键 π^* 轨道则未被占有。

与 σ 轨道中的电子相比， π 轨道上的电子一般远离引力中心远，从而使电子从 π 轨道向 π^* 轨道的跃迁需要的能量较低，产生的更长的吸收波长，这与 Graebe 和 Liebermann 的规律一致（参见 2.2 节），即不饱和化合物总是比其相应的饱和的同系物在较长波长区吸收。进一步来说，如果吸收波长在可见区，尤其是当有若干个共轭双键存在时，则化合物有颜色。

轮烯是共轭的“极端”特例。我们可以苯为代表进行简要的讨论。它最大增色吸收带位于近紫外区的 250nm 处，故可解释为什么苯是无色的。

由经典化学研究已知苯是完全对称的化合物，具有与假设的环己三烯完全不

相同的特性。在苯中的电子分布可由其分子轨道导出。同乙烯中一样，两个 p 轨道彼此重叠，但在这种特殊的情况下，不仅是三对邻近的 p 轨道，而是所有六个 p 轨道都互相重叠。换句话说，苯的六个 π 电子完全离域在所有六个 C-C 键上。

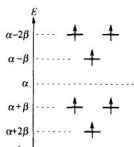


图 2-5 以 Hückel 分子轨道 (HMO) 计算得到的苯的 π 轨道能阶

1931 年，Hückel 计算了苯的 π 电子能级^[13]。他指出苯的第二和第三成键分子轨道和两个较低的反键分子轨道一样，具有相同的能量 (参见图 2-5)^[14]。

所谓的库仑 (Coulomb) 积分 α 作为 sp^2 杂化 C 原子的参照能级，大致近似于一个电子在原子 2p 轨道中电离势 (ionization potential)。共振积分 β 是两个轨道间相互作用的一个量度，它近似正比于重叠积分 s ，在芳香烃中，其经典值为 $74 \sim 83 \text{ kJ/mol}$ 。因此， 2β 等于苯的中介态或离域能。

休克尔 (Hückel) 论证了芳香稳定性仅存在于周边环系统中总共含有 $[4n+2]\pi$ 电子 ($n=1, 2, 3\cdots$) 的碳环或杂环化合物中 (Hückel 规则)。对不同轮烯化合物的研究表明 (参见第 5 章)，芳香稳定性也或多或少地存在于分子为平面性，且服从 Hückel 规则的稠环体系中。1931 年，Hückel 预言环庚三烯阳离子 $[C_7H_7^+]$ 、草镞 (tropylium) 具有芳香稳定性，此化合物后来由 von Doering 在 1954 年发现，它在溶液中极其稳定。这无疑是量子理论在有机化学中应用的上佳例证！

具有 $[4n+2]$ 重叠 p 轨道的平面杂环化合物 (如吡啶、嘧啶、三嗪等) 也有苯的特性。即使是五元环体系，如噻吩、吡咯，由于 S 和 N 原子的孤对电子与两个双键的 π 电子云重叠，也具有芳香性 (参见 5.1 节及 Garratt^[15] 和 Lloyd^[16] 的专著)。

当芳香化合物的芳香 C 原子相邻位置上是具有其他 π 轨道的取代基 (例如 NO_2 、 COOH) 时，可产生 π 轨道重叠，而形成新的成键和反键电子状态。当取代基上含孤对 p 电子轨道 (如 OH、 NH_2 、 SO_2R) 时，也产生同样的效果。由于几何构型的原因，这些 p 轨道能很好地与芳香 π 轨道重叠。但是，吡啶 N 原子上的孤对电子却不同，这两个电子占有的是 sp_x^2 杂化原子轨道，而此轨道是处于六元环的平面内，亦即垂直于 π 电子系，与芳香 π 轨道的相互作用被大大降低。

分子的光谱常常显示出若干个强度完全不同的吸收带。从原理上说，每个电子跃迁可以归属于一个单吸收带。但是这些谱带的归属，即纯粹的电子跃迁，常常是不清晰的，因为可能同时伴随有附加振动态的变化。图 2-6 分别是两个化合物 A 和 B 的两种不同形式的电子能级。化合物 A 具有一对成对的 σ 、 π 和 n 电子，而化合物 B 则具有另外一对 π 电子的特征。或者为便于理解地说，上述两种情况都有一条占有的 σ 轨道和一条未占有的 σ^* 轨道，其他 s 电子对这一讨论的影响是微不足道的。

如图 2-6 中的 A 式分子, 电子由非键轨道 n 跃迁到反键轨道 π^* ($n \rightarrow \pi^*$ 跃迁) 时所需的能量比从 π 轨道跃迁到 π^* 轨道 ($\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁) 时所需的能量低。因此, $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁通常发生在长波长区。在化合物 B 中, 还有另一个占有的 π 轨道, π_1 、 π_2 能级裂分 (non-degenerate, 即非简并), 因此, 最长波长的吸收与 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁相对应。需要指出的是, 并不是所有电子跃迁都必须导致占有反键轨道。例如, 在芳炔甲基类染料中, 也可以发生到非键轨道激发态的跃迁 (参见第 4 章)。

在讨论苯的光谱时曾指出, HMO 法考虑的仅仅是 π 轨道, 而忽略了 σ - π 轨道间作用以及两个或更多 π 电子间的作用。结果, HMO 法只能在选择合适的经验参数后用于简单的芳香化合物体系 (例如双取代苯) 的光谱计算 (参见 2.6 节)。在改进后的 HMO 法, 即所谓的 MIM (Molecules in molecules version of HMO method) 法中, 在子结构光谱已知的前提下, 可单独按照分子中涉及的不同部分的子结构来计算轨道能量的变化。

直至 1937 年, 量子力学计算仅被用于求算像苯这样的分子的基态能量, 如对苯的计算。Sklar 是最早认识到激发态重要性的科学家, 并用早期的分子轨道法计算了一系列不饱和烃的吸收带^[17]。稍后, Pauling 用价键法也做了同样的工作^[18]。直至 20 世纪 50 年代, 运用共振理论, 价键法仍被定性地用于染料的光谱研究 (参见 2.5 节), 但在预测可见光谱时, 并没有检验该方法的正确性。不过, 主要由于 Shaik^[19] 和 Pross^[20] 的开拓性工作, 近来人们又重新对价键法产生了兴趣, 只是还没有用于染料而已^[21]。Cooper 等^[22] 在近期发展的价键理论基础上讨论了苯系芳香族分子的结构。

从历史和概念的角度来看, 所谓“自由电子模型” (free electron model) 或自由电子轨道理论 (FE-MO theory) 对于研究更为复杂的染料分子的电子光谱是非常重要的。Bayliss^[23]、Simpson^[24]、Platt^[25] 等人几乎同时对这一理论进行了研究, 而 Kuhn^[26] 的工作最为详尽, 其计算方法简便且结果与实验值相符, 尤其是对多次甲基染料的计算^[27]。Klessinger^[28], 以及最近的 Försterling 和 Kuhn^[29] 对自由电子理论给出了最新且易懂的描述。Sommerfeld 关于金属的电子导电理论激发了 Kuhn 的发展自由电子理论的灵感 (参见 3.5 节)。

在自由电子模型中, 色素被作为分子势箱 (molecular boxes) 来处理。在此势箱中, π 电子波函数的增加与否取决于其分子形状 (尺寸)。

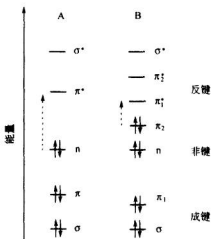


图 2-6 不同能级的分子轨道设计

注: 电子组态 A 式分子具有 σ 、 π 和 n 电子各一对; B 式分子具有 σ 和 n 电子各一对和两对共轭 π 电子; 能量更低的 s 电子数未表示出来

在最简单的情况下, 以一个一维势箱中的单电子为代表计算其能量, 如全 E 式多次甲基链。基态用给定波长的驻波来表征, 则电子可沿着势箱的长度 L 自由运动, 且与半波长成正比 [$L = n(\lambda/2)$, $n = 1, 2, 3, \dots$]。从 $n=1$ 开始, 这些波的相应能级 E_n 都被 2 个 π 电子占有, 并代表分子轨道的能量。其最高占有轨道 (HOMO) 和最低空轨道 (LUMO) 之间的能量差 $\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$, 则相应于多次甲基染料的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能 [方程式 (2-4)]。注意, 此处 ΔE 只是势箱维数 L 的函数, 符号 h 和 m 分别代表普朗克常数和电子质量。上例中, L 代表多次甲基染料共轭双键系统的总长度。从 ΔE 可以很容易地用爱因斯坦-玻尔方程 [方程式 (2-2)] 求出其相应吸收带的波长和频率。

$$\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} = (n_{\text{HOMO}}^2 - n_{\text{LUMO}}^2) h^2 / (8mL^2) \quad (2-4)$$

图 2-7a 是一个假设的三次甲基阳离子 ($\text{R}_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}^+\text{R}_2$) $n=1\sim 5$ 的波函数的相对能级, 图 2-7b 和 c 是 HMO 法从两个不同方向的视图比较。因此, 在 HMO 法顶视图中描述的轨道数量 (环形) 正比于相应的原子轨道 LACO-MO 系数。可见, FE-MO 和 HMO 两种方法有相似的定性结果。

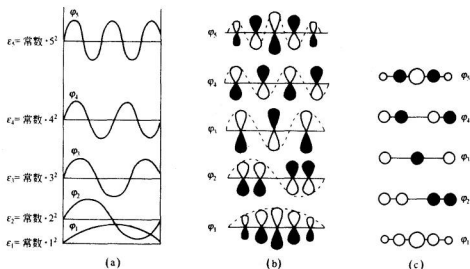


图 2-7 $\text{R}_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}^+\text{R}_2$ 三次甲基阳离子分子轨道

(承 M. Klessinger 允许, 取自文献[28])

(a) 自由电子分子轨道 FEMO 模型; (b) HMO 侧视图; (c) HMO 顶视图

现在让我们来讨论上述类型的一系列线型 π 电子体系, 在多次甲基化合物的链两端分别含有给电子基 (D) 和受电子基 (A) 时, 发现其最高吸收随着链长 L 的增加而不断红移, 但与波长不呈线性关系, 最高吸收最后收敛到一极限波长 ($\lambda_{\text{max}}^\infty$) 上。近来, Diederich 描述及了已知最长的 π 共轭化合物, 含有 1~12、16 和 24 个重复单元的聚三乙炔 (triacyetylene), 它们分别含有 3~36、48 和 72

● 缩写 HOMO 和 LUMO 由 Fukui 在其前轨道法一书中确定的 [30, 31]。

个共轭双键及三键（参见 3.5 节，化合物 54）。其紫外-可见光谱 $\lambda_{\max}$ 值从 300nm 开始，直至逼近极限值 $\lambda_{\max}^{\infty}=471\text{nm}$ 。

正如 Koley^[32]所指出的，对于非线性或结构更复杂的 π 电子体系，用简单的 FE-MO 来计算是不成功的，甚至连某些苯衍生物的光谱也无法正确预测。而量子化学家用不同的近似计算方法对原子轨道进行线性组合（LCAO）则可预言。现在，FE-MO 虽已过时，但仍不失为一个有价值的启教工具。

只有到 20 世纪 80 年代，在高速计算机问世后，现代的、更复杂的（半经验的）计算色素光谱方法才成为可行。不过，实践表明，由于经验数据不同，即使是今天，得到的计算结果与实验结果的差异可能仍极大。

在 Pariser-Parr-Pople (PPP) 法中，对 π 电子而言，电子-电子间和组态间的相互作用是分别计算的^[33,34]。此法已被证明在计算色素光谱时是最为成功的，即使在一般很难预测的短波吸收带，此法也可提供有价值的信息。

在不同的近似处理方法中，因 σ 电子的贡献及 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁对 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的影响得到了校正。这种半经验方法也称为“全价电子法”（all-valence-electron method），包括如 CNDO、MINDO、INDO 和其他近似计算方法等（CNDO，MINDO，INDO 中各字母分别代表的意义：C 表示 complete 完全的；MI 表示 modified intermediate，改进后中等的；I 表示 intermediate，中等的；NDO 表示 neglect of differential overlap，忽略微分重叠）。这些模型尽管与 PPP 法相比，对大分子体系并没有明显的提高，但用于小分子 π 电子体系光谱计算时还是有用的^[35~37]。按照 Griffiths 的说法，因为经验参数灵活可调，所以 PPP 法得到的计算值与实验值 $\lambda_{\max}$ 相当吻合^[38]。Nakamura 与其合作者用 PPP 法和 INDO/S 及 CNDO/S 法计算的靛蓝、偶氮苯、葱醌、蔡醌、一个二苯甲烷阳离子及几个简单的偶氮染料腈式异构体的 $\lambda_{\max}$ ，也证实了上述发现^[39]。只有对非平面的分子，如靛苯胺（indoaniline）染料，INDO/S 计算才比 PPP 法的结果更好，原因可能是 INDO/S 法考虑了这类化合物有较高度度的 σ 电子微扰（参见 4.4 节）。

1982 年，Griffiths 曾做过如下陈述^[40]：“新发色体的研究已不需要依靠机遇和大量的有机合成。一支笔、一页纸、一个富于创造的头脑及一台适用的计算机就能够做更多工作，而且非常经济”。然而，直到十多年后，相对廉价而高效的计算机以及“人性化”（user-friendly）的分子模型软件才得以问世。遗憾的是，就我们所知，直至 1998 年，还没有文章对市场所提供的主要分子模型程序的局限性和适用性进行过全面评价。这些程序给“非计算”（non-computational）化学家造成了相当多的混乱和误解。1998 年，在捷克共和国召开的色化学学术会议（Colorchem'98 Conference, Czech）上一份口头报告中^[41]部分地填补了这一空白。报告提交了采用 CAChe^[42]、HyperChem^[43]、Pistem V3.1^[44]和 WinPPP 3.0^[45]四种计算方法得到的实验结果。其中，发现 CAChe 是色素计算最通用的模型包，此分子模型使用了分子轨道程序和几何优化。分子轨道程序使用 MOPAC 第六版，而几何优化则先后依赖于分子力学法 MM2 (Molecular-mechanism Method) 和半经验的量子力学方法（经典的 AMI 或 PM3）。此程序

能计算激发态的能量、静电势、生成热和 3D 分子模型。CAChe 也是惟一适于金属络合染料的计算工具。例如, 1:2 铬络合物 C.I. 媒介红 19 (参见 7.10 节分子式 73), 计算结果预言: 染料与铬原子具有两个强共价键和四个弱共价键, 而相应的 Fe 络合物却只含有五个弱金属键。实验结果支持了上述预言, 用 Cr 代替 Fe 时可提高染料的耐光牢度。

HyperChem 3.0 适于计算生成热, 但不适于计算光谱的最高吸收波长。

Pisystem V3.1 程序适于预测取代或未取代的次甲基、菁、偶氮和蒽醌染料的最大吸收。但不能描绘 3D 结构, 也不适于处理金属络合染料或其他含有非典型离子的分子。Hutching 已作了关于 Pisystem 的综述^[46]。

WinPPP 可以通过互联网获得。此程序适于计算激发态, 并可提供合理的最高吸收, 但在对次甲基、偶氮和蒽醌染料的 $\lambda_{\max}$ 计算时有数值偏低的现象。

得益于定期有新的或优化的参数发表, 基于 PPP 法的程序 (即 Pisystem V3.1 和 WinPPP), 足以帮助使用者来应付新类别发色体的计算^[47]。1995 年, Naef 估计, 约 80% 有关染料的计算工作是用 PPP 法完成的^[48]。

1998 年, Griffith 和 Riepl 发表了一个令人振奋的结果, 完美地体现了计算机辅助染料研究的威力。这篇短文^[49]报道了单偶氮类染料中第一个黑色染料的合成。化合物 2b 由蓝色的前置体 2a 通过氯原子的亲核取代得到。如图 2-8 所描述, 黑色染料三个主要的宽吸收带也确实如 PPP 计算所预测的那样。

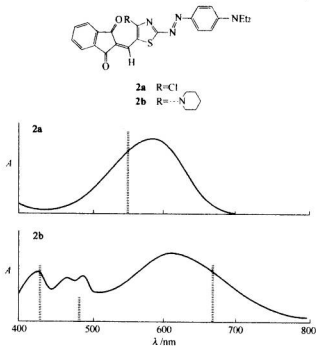


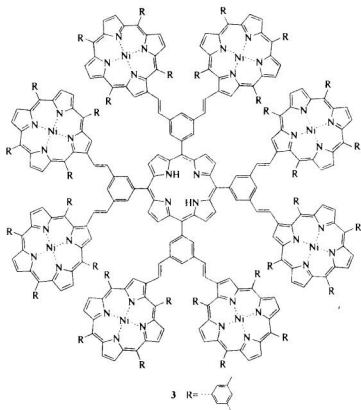
图 2-8 2a 和 2b 在环己烷中的吸收光谱

注: 垂直的虚线代表 PPP-MO 预测的谱带最高吸收和吸收强度 (参看上述正文)^[49]

PPP 法的发明者之一 John A. Pople 在 1950 年代最早提出了计算化学的概念, 并获得了 1998 年的诺贝尔化学奖。此奖的获得是因为 Pople 在 1970 年代发明了 Gaussian 70/80 计算程序, 尽管对其早期在量子化学方面的工作并没有明确提及, 但这一贡献是不可低估的。

近年来, 在近红外区吸收的色素, 因其在光学记录系统中的应用 (参见 14.7 节和 14.8 节) 而变得十分重要。有关红外染料的一般情况的讨论在 20 世纪 90 年代的早期已有专著总结过^[50]。在此书中, 松冈 (Matsuoka) 专门写了一章关于用 PPP 分子轨道法成功地设计红外吸收染料^[50b]。

正如本章开始时指出的, 对于工业上有重要价值的染料来说, 最大吸收波长和摩尔消光系数都很重要。很难找到消光系数明显高于 $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 的色素, Officer 等人报道的低聚卟吩 (oligo-porphyrin, **3**) 在 $\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ nm}$ 处, ϵ 值为 $1.15 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 是已发现的摩尔消光系数最大的色素之一^[51]。不过, 这对于上述极限值 $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 来说并不是一个例外。在进行仔细的研究, 包括评价化合物 **3** 的光电子波谱后表明, 各个卟吩单元的分子 π 轨道间相互作用极小。换句话说, 获得比上述极限值高约 10 倍的 ϵ 可能仅仅是来自 9 个卟吩单元的叠加! 但不管怎么说, 这个 9 聚合物含有不常见的 227 个共轭双键, 是已知的非稠合简单化合物中含共轭双键最多的一个。



从原理上,消光系数是可以理论预测的^[42]。一般说来, ϵ 是轨道形状和重叠程度的函数,数学上以具有矢量特征的跃迁偶极矩(transition dipole moment)来表示。跃迁偶极矩 M 是各向异性的,即其大小是笛卡儿坐标 (x, y, z) 的函数。有色晶体(参见 2.6 节)或溶解在向列相液晶的染料中(参见 14.6 节),在偏振光下所观察到的双色现象(dichroism phenomenon),可以用取决于偏振面的 ϵ 值来解释。

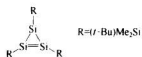
跃迁偶极矩 M 取决于轨道重叠密度 $\phi_m \phi_n$ 。其中, $\phi_m \phi_n$ 是轨道 m 和 n 位置的量度。因而,跃迁矩 M 描述了在 m 、 n 两个轨道间发生电子跃迁的可能性。如方程式(2-5)所示,在最大吸收处的摩尔消光系数 $\epsilon_{\max}$ 是谐振强度 f 的函数,而后者与 M^2 、吸收带的波数 $\tilde{\nu}$ 有关。方程式(2-5)所示的积分结果表示 ϵ 的微小变化是波数或波长倒数的函数,与吸收带的面积及半波宽度 $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ 成正比。

$$f = 4.703 \times 10^{29} \tilde{\nu} M^2 = 4.32 \times 10^9 \int \epsilon_{\max} d\tilde{\nu} \approx 4.32 \times 10^9 \int \epsilon_{\max} \Delta\tilde{\nu}_{1/2} \quad (2-5)$$

使用方程式(2-5)时,假定吸收带呈对称形(Gaussian 曲线),但这种形状在电子波谱中是少见的,因为与此同时发生的振动过程(在红外吸收)会干扰电子的基态和激发态,而且溶剂化变色效应或相邻染料分子间的相互作用也会进一步使吸收带形状复杂化(参见 2.5 节和 15.7 节)。

有关染料分子波谱和电子密度计算的更详细的讨论可参见松冈^[52]和 Naef^[48]的两篇综述。

尽管 Si 事实上是紧挨着 C 处于周期表上同一族的下一周期,但 Si 化合物通常是无色的,直接 Si-Si 键相连的化合物也相对稀少。这可能是由于 Si 的直径明显大于 C 原子,从而使得相关电子云在能量上不利于重叠。不过, Kira 最近合成了一个相当奇特的化合物环三硅烷 **4**,是由两个单键和一个双键[●]的硅原子组成三元环,此环三硅烷在可见光区中有两个最大吸收峰, $\lambda_{\max}$ 在 401nm 和 482nm, $\epsilon_{\max}$ 依次为 $1300\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 和 $2600\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ^[53]。



4

因为纯无机的有色化合物不在本书讨论内容之列,故在本书中不讨论其量子力学方法处理。但某些过渡金属原子,尤其是 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{3+} ,却是各种有机颜料和染料的重要组成部分。过渡金属离子的特殊性在于:在内层轨道未完全充满时,其外层轨道便可容纳电子。例如,在 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 水溶液中加入银盐,络合物三个氯原子中只有两个可以离去,这意味着第三个氯原子与另外两个不同,是以另一种方式与钴结合。类似的情况在八面体结构的六水合铜络合物 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 中也可以观察到。该化合物由于 d 轨道间的电子跃

● 原文为 triple bonded (三键的),疑误,应为双键。(译注)

迁而呈现中等程度的蓝色 ($\lambda_{\max}=770\text{nm}$)。六个水分子中只有 1~4 个易被氨取代, 结果最大吸收移至 588nm, 并伴随有强增色效应 ($\epsilon_{\max}$ 增加了 6 倍)。如 Alfred Werner 在 1893 年所指出的, 这可以用来表征此类络合物, 甚至可以测定其构型。

Pauling 用价键理论最早发现了过渡金属离子能以不同的方式与配位体结合。后来, 这种现象也用晶体场 (crystal field) 和配位场理论 (ligand-field theory) 讨论过。在配位场理论中, 假定以某种几何方式排布的一组配位体形成了静电场。该理论表明键合并不是由一个单配位体占有轨道和一个过渡金属内部空轨道之间的重叠所产生 (此假设存在了相当一段时间)。强静电配位场迫使金属空轨道进一步裂分为不同的组别, 并影响相应能级的相对位置。引起的轨道裂分程度一方面取决于配位体的类型 (按 $\text{Cl} > \text{OH} > \text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3 > \text{CN}$ 的顺序增强); 另一方面, 金属的氧化能力也至关重要, 因为高价金属电荷将产生较强的库仑吸引力。总之, 所有的这些因素都将影响这类络合物的物理和化学性能, 例如磁性、光谱性质或化学稳定性等。

如上所述, 大约在十年前理论化学就开始用于预测色素的吸收光谱, 最近也用于计算色素的其他各种性质。今天, 所有这些工作被称为分子模型学 (molecular modeling)。掌握了合适的程序, 就可计算紫外-可见光谱和红外光谱、分子的几何形状、电子吸引力、离子化和电势、热稳定性、光化学过程和反应机理。其中, 松冈贤及其合作者的工作^[54], 最值得称道。1997 年, 他们开始用 MOPAC (一种分子轨道计算程序) 对 3,6-二氨基和其他吡嗪衍生物、硫代苯醌、萘醌以及假卟啉化合物进行了几何和构象优化, 其最终目的在于预测上述化合物的非线性光学敏感度、分子堆积性能以及其他性能。

有关分子模型学的概述可参阅 Hinchliffe 和 Folker 的专著^[55]。

根据可靠的内部信息, 某最大染料制造商早在 20 世纪 90 年代初已大胆进行组合化学 (combinatorial chemistry) 的尝试。遗憾的是, 对此几乎没有文献报道。不过已有关于有机合成中组合化学的概述性专著面世^[56]。最近, 发表了两篇与色素化学相关的组合化学论文^[57]。Bauerle 及其合作者通过统计学方法改变香豆素环上的取代模式和添加稠合芳环等手段, 对用作荧光增白剂 (参见第 10 章) 和激光染料 (参见 13.12 节) 的香豆素染料进行了分子优化。

2.4 荧光和磷光

直至 1950 年代, 荧光仅仅被看作是一种偶然的物理或物理化学现象。但是, 后来的 50 年内, 人们对荧光分子的兴趣及其应用不断增长, 有时甚至是急剧增长。如今, 荧光染料在现代生活的很多方面扮演着中心角色。纺织品着色可能是荧光染料最早的应用。荧光染料的一些新应用包括: 光学增白剂 (参见第 10 章), 这基本上是一类在近紫外区吸收、在可见光的远蓝光到紫光区发射荧光的无色化合物; 荧光颜料可用作夜间出行时服装上的安全标志; 在分析化学和药物

化学中有着极为重要应用的荧光标记物和探针（参见 15.3 节）、荧光液晶（参见 14.6 节）以及激光染料，其分子在激发态可通过控制发出特定和恒定波长的荧光来释放能量。

分子或离子在光化学激发态可以通过下述三种途径来释放所吸收的能量：① 无辐射转移（如系内转换或系间窜跃，伴随可检测的生成热）；② 发射荧光或磷光；③ 光化学反应。前面①、②两个过程能量释放形式被表示在被称作 Jablonski 图上（图 2-9）。相应于不同电子状态的振动能阶（ S_i , T_j ）用粗水平线（低能阶）和细水平线（高能阶）表示。基态分子（ S_0 ）吸收给定波长的光后，跃迁到激发的单线态 S_1 、 S_2 或更高的能级。无辐射转移用波浪线来表示。振动失活（垂直的波浪线）使电子回到相应的 S_i 激发态最低振动能阶，系间窜跃作用（水平的波浪线）则使电子回到相应的 T_j 态。即从振动-弛豫单线态回到基态，由于 $S_1 \rightarrow S_0$ 的跃迁而产生光发射时，可观察到荧光，相反的，从振动-弛豫三线态回到基态时，由于 $T_1 \rightarrow S_0$ 的跃迁而发射磷光，这两种类型的光发射合称为发光（luminescence）。

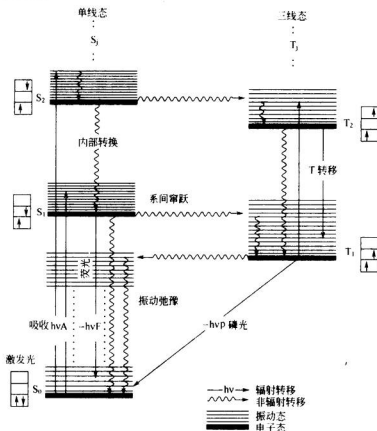


图 2-9 Jablonski 图（蒙作者允许，从 Ciba-Rundschau 1973.1 复制）

注：请注意用细线表示的单线振动态和粗线表示的电子态之间的能量差，前者比后者小得多

光化学反应(例如,重排、解离和聚合或光促环加成等双分子反应)一般发生在线态,三线态的寿命在100ns~10s之间。激发单线态的寿命(1~100ns)通常对于发生化学反应来说非常短。总体而言,除了磷光外,所有辐射过程都非常快。已经测得下述一级反应速度常数:

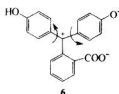
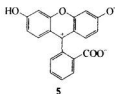
——光吸收	10^{15} s^{-1}
——振动弛豫	10^{12} s^{-1}
——荧光	$10^6 \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$
——系间窜跃	$10^{-1} \sim 10^5 \text{ s}^{-1}$
——磷光	$10^{-2} \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$

如图2-9所示,吸收通常发生于从电子基态的最低振动能阶到某个能阶较高的电子激发态之间。相反,荧光的产生一般是从第一激发态 S_1 的最低振动能阶(S_1)到基态的某一个振动能阶。因而,理想状态下,荧光光谱是相应的吸收光谱的镜像,但移向长波区(Stokes规律)。

磷光显示, S_1 态的分子必须先通过无辐射系间窜跃弛豫到相应较低能级的三线态 T_1 上,再从 T_1 慢慢地通过发光辐射,或者不产生辐射而通过第二次体系间窜跃返回到电子基态。发光分子的发射波长通常比吸收波长红移。此效应在磷光光谱中十分明显,因为 T_1 与 S_0 间能量差小于 S_1 与 S_0 。换句话说,磷光不仅有一较长的持续过程,而且也发生在长波区。

PPP计算也被经验地用于计算Stokes位移^[47]。假设基态构型的最高吸收波长与激发态构型的最高吸收之差是Stokes位移的量度。然而,这一假设缺乏强有力的理论证明。不过,无论如何,对一系列荧光染料(如香豆素、蔡二甲酰亚胺)的计算,取得了相当一致的结果。

大多数荧光有机化合物具有典型的刚性分子结构,由此可以避免激发态能量因扭曲振动而损失。其典型例子是具有强荧光的染料荧光黄(fluorescein, 5)。尽管酚酞(6)在结构上与荧光黄相似,但由于其分子内转换(苯环振动)造成激发态分子损失能量太多,故而没有荧光显示。在荧光黄中咕吨环由于其醚桥而荧光发射被大大抑制。Chung及其合作者最近发表了用从头计算法(ab initio method)计算荧光黄三个不同电荷状态的一些互变异构体的相对自由能^[58]。荧光黄二价离子中,计算结果预言,连接于咕吨环上的苯环与咕吨平面扭曲成 78.4° ;而荧光黄一价阴离子的三种互变异构形式形成的二面角分别为 4.1° 、 46.5° 和 85.9° 。最后,中性化合物所产生的二面角分别为 44.1° 和 85.9° ,则有可能存在两种异构体。



① 靛 (Azulene) 例外, 其荧光始于 S_2 。

虽然有少数色素在紫外或红外区有荧光,但绝大多数荧光染料的吸收和荧光在可见光区,因而在人眼中呈现明亮的感觉。荧光色素不仅用于纤维、塑料和纺织品等的着色,而且也用于染料激光器(参见 13.12 节)及各种生物着色技术(参见 15.2 节)。荧光增白剂是在近紫外区吸收并在可见区产生荧光的化合物,用于增加纺织品和塑料等的白度。肥皂也可含荧光增白剂(参见第 10 章)。有关发光、荧光色素和荧光增白剂的全面综述已发表。如 Krasovitskii 与 Bolotin、Siegrist 等人以及 Christie^[47]写的评述文章。

2.5 染料光吸收的定量描述

本节包括色素中最为重要的两类—偶氮型和靛蓝型化合物的光吸收定量研究。用经典化学和早期量子化学相结合的方法,旨在预测这些化合物在可见光区(400~700nm)和近紫外光区(210~400nm)吸收带。正如下文将讨论的偶氮苯及其衍生物所示,即使对于相对简单的有机化合物,这一工作也并非轻而易举。

首先,我们将讨论(E)-式和(Z)-式偶氮苯[系统命名为:(E)-和(Z)-二苯二氮烯;7]的光谱。这两个异构化合物的两个苯环上都有 2×6 个 π 电子,偶氮基上有两个 π 电子,在两个N原子上还各有两个孤对电子。因此,可以预期会发生各种 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。



(E)-和(Z)-偶氮苯的吸收光谱已由不同的分子轨道法反复阐明([2], [59][60])。总的说来,计算值和观察值是吻合的。偶氮苯的分子轨道能量如图 2-10 所示,从

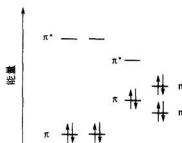


图 2-10 偶氮苯体系分子轨道能量图解

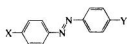
左至右,画出了 π 电子三个最高占有轨道和三个最低空轨道的能阶,最右面是氮上孤对电子^①占有的非键 n 轨道,后者简并为 n_s 和 n_a 两个轨道。

在(E)-和(Z)-偶氮苯(7)的吸收光谱中, $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁以弱带形式出现在 $\lambda = 450\text{nm}$ [(E)-7, $\epsilon = 463\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, 参见 2.11 节]和 $\lambda = 430\text{nm}$ [(Z)-7, $\epsilon \approx 1500\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]处。强第二吸收带 330nm [(E)-7, $\epsilon = 17000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]和 280nm [(Z)-7, $\epsilon \approx 5100\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, 肩峰]是由于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁造成的。由于立体效应的

① 原文为 ion-pair, 应为 lone-pair (孤对电子) 之误。(译注)

原因, (Z)-偶氮苯是非平面构型, 产生了某些 n 和 π 轨道的混合, 这就解释了为什么相对 $n_s \rightarrow \pi^*$ 的吸收带强度较高, 而 $\pi \rightarrow \pi_1^*$ 强度较弱。在近紫外光 230~240nm 的吸收, 可认为是源自 $\phi \rightarrow \phi^*$ 跃迁, 即苯环吸收所致。这一假设的合理性在于偶氮苯的这部分光谱与二苯乙烯和苯亚甲基苯胺 (benzylideneaniline, 又称亚苄基苯胺) 的光谱相似 (见下文)。

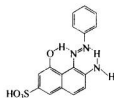
(E)-偶氮苯是橙色化合物, 其可见光区的摩尔消光系数, 远低于作为工业用染料所需的强度。但是, 如果引入一个带有孤对电子的取代基, 例如在 4-位有二甲氨基, 则可产生明显的增色效应, 在 $\lambda_{\max} = 450\text{nm}$ 处摩尔消光系数从 $1500\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 增至 $27500\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (95%乙醇中)。这一改进了的偶氮苯 (8) 称作奶油黄 (C.I. 溶剂黄 2), 是一个有工业价值的染料。如果再在 4'-位上引入取代基 (如化合物 9 中吸电子的硝基), 则不仅可观察到增色效应, 而且同时有强烈的红移 (在 95%乙醇中 $\lambda_{\max} = 478\text{nm}$, $\epsilon = 33100\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)。然而, 更详细的分析表明, 这个强可见吸收带不是偶氮苯的 $n_s \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 而是 $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$ 跃迁所致, 由于电子取代基效应而使最大吸收从近紫外区红移到可见区。而 Haessener 和 Mustroph 早期则认为: 在 4-二烷基基-偶氮苯衍生物中其 $\pi_s \rightarrow \pi^*$ 吸收带几乎与取代基无关。这一假设只有部分是正确的^[61]。最大红移且相对较宽的吸收带可以用重叠合法分离成两个高斯曲线 (Gaussian Curves)。对 27 个 4-二甲氨基偶氮苯 [原书中按系统命名为 1-(4-二甲氨基-苯基)-2-苯基-二氮烯] 衍生物进行 HMO 计算得到的结论是: 最大红移的吸收带确实与 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁相对应, 如: $\lambda_{\max} = 463\text{nm}$ ($X = \text{H}$), $\lambda_{\max} = 477\text{nm}$ ($X = 4'\text{-Et}_2\text{N}$); 而在此两例中, 第二吸收带可明确地归属为相应的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁 ($\lambda_{\max}$ 依次为 418nm、426nm)。



7 $X = Y = \text{H}$

8 $X = \text{Me}_2\text{N}$, $Y = \text{H}$

9 $X = \text{Me}_2\text{N}$, $Y = \text{NO}_2$



10

在此同时, Rava 用拉曼共振转移技术 (Resonance Raman Transformation Techniques) 对甲基橙 (10, 4'-二甲氨基-偶氮苯-4-磺酸; 原文中系统命名为: 2-[4'-(二甲氨基)苯基-二氮烯]-4-磺酸) 的可见光谱部分进行了去重叠法处理^[62]。尽管 Rava 的解释有所不同, 但其结果 ($\lambda_{\max} = 437\text{nm}$ 和 475nm) 却与 Haessener 和 Mustroph 的一致。

阴离子单偶氮染料 (参见 7.6 节), 如化合物 10, 由 6-氨基-4-羟基-萘-2-磺酸通过偶合的反应制得, 该染料由于其蓝光红到紫红的色泽, 而具有重要的工业价值。其没有羟基的衍生物, 为橙色或红色。

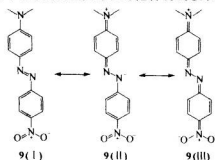
Ross 和 Reissner 合成了全系列的 8-芳基-偶氮-7-氨基-1-萘酚 [7-氨基-8-(2-芳基-二氮烯基)-1 萘酚的衍生物] 及其相应的萘系衍生物 (即结构 10 中不含

磺酸基, 在萘环上也不含羟基的化合物)^[63]。该文作者发现, 在各对相应的化合物中, 1-位上 OH 基的引入使最高吸收向长波方向移动了 $(50 \pm 5)\text{nm}$, $\lambda_{\text{max}} = 502 \sim 547\text{nm}$ 。有趣的是, 当 OH 基被乙酰化后, 则观察不到红移。此外, 哈迈特 ρ 、 σ 常数 (Hammett ρ 、 σ) 评价表明, 这两系列化合物的共振和诱导效应实际上是相似的。由此看来, 化合物 10 中标出的两个氢键可能是造成观察到红移的原因。

Mustroph 和 Epperlein^[64] 及 Greenwood 等^[65] 总结了取代基效应对偶氮苯和偶氮染料 (由苯重氮离子和杂环偶合组分反应制得) 的 UV/VIS 光谱的影响。

将 E-偶氮苯 (7) 分别与其单取代同系物 8、双取代同系物 9 比较, 是应用 Witt 假设^[5]、Dilthey 和 Wizinger^[6] 规律的范例 (参见 2.2 节)。这些结构相关化合物中观察到的光谱红移和紫移与其基本发色体 (偶氮苯) 上增加一个助色团 (NMe_2) 和反助色团 (NO_2) 的效应相对应。

这里, 应提及一种价键理论的定性观点。在所谓的共振论中, 假设分子随着等价共振结构数目增加而拥有更多易激发的外层电子, 从而在 UV/VIS 光谱中产生更长波长的吸收带, 正如所观察到下列化合物的波长顺序为 $7 < 8 < 9$ 。



除了共振结构的选择具有很大的主观性这一事实外, 近来量子化学的近似算法也表明, 对共振结构在基态和激发态贡献相等的简单假设, 在很多场合下是不正确的。例如, 化合物 9 可以看作是其中三个共振结构的杂化体。Griffiths 用 PPP 近似法计算了化合物 9 的氨基、偶氮基和硝基上的电子密度^[40]。在基态时, NH_2 上有部分正电荷 (+0.327), 偶氮基上和 NO_2 有部分负电荷 (分别为 -0.206 和 +0.131)。原则上, 此结果看来与相应共振结构上的电荷分布能定性匹配。但是, 这些共振结构并没有提供任何在相应激发态中电荷分布信息。Giffiths 计算表明, 第一激发态的电荷密度与其基态相差非常大, 硝基上竟然为正电荷!

Haselbach 和 Hilbronner 比较了 (E)-偶氮苯 (7) 和其等 π 电子体 (E)-二苯乙烯 (11)、(E)-N-苯亚甲基苯胺 (12) 以及 (E)-吡啶衍生物 3,3-二甲基-2-苯基-3H-吡啶 (13) 的吸收光谱^[66]。化合物 7、11、12 的吸收光谱如图 2-11 所示, 除偶氮苯在 450nm 另有一弱吸收带外, 偶氮苯和二苯乙烯的光谱极其相似, 这表明两者有相似的电子跃迁。奇怪的是可看作为 7 和 11 杂化的 (E)-N-苯亚甲基苯胺 (12) 的光谱却明显不同。这事实上是由于 $\text{N}-\text{C}_{\text{Ar}}$ 键扭转了 55° , 从而将两个子单元分离成仅有弱相互作用的 π 体系的缘故。下述事实进一步支持

了这一解释：平面型吲哚啉衍生物 **13** 的 UV/VIS 光谱 ($\lambda_{\max} = 310$ 和 325nm , $\epsilon = 17000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 和 $16000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, 环己烷中) 与 (E)-偶氮苯 (**7**) 及 (E)-二苯乙烯 (**11**) 的很相像, 但与苯亚甲基苯胺 (**12**) 不同^[66]。

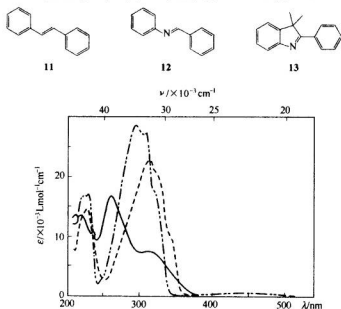
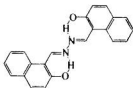


图 2-11 (E)-偶氮苯(---, **7**)、(E)-二苯乙烯(----, **11**)和(E)-N-苯亚甲基苯胺(——, **12**)在环己烷中的吸收光谱(摘自 Haselbach 和 Hilbronne^[66])

很久以来, 偶氮化合物被认为是无荧光或只有微弱荧光的。但在 1980 年代早期, Nepras 等人报道了 4,4'-二乙氨基偶氮苯在低温下 (77K) 于 2,3,4,5-四氢-2-甲基咪唑中具有很强荧光^[67]。

在对偶氮苯、二苯乙烯及 (E)-N-苯亚甲基苯胺 (**12**) 的比较研究中, 化合物 **14** (C. I. 颜料黄 101) 引起了人们的兴趣。它是具有强荧光的绿光黄色颜料, 其结构可看作是 1-(2-苯基氮烯基)-2-萘胺的苯亚甲基苯胺二聚同系物, 而 1-(2-苯基氮烯基)-2-萘胺根本没有荧光。因此, 这是一个反例, 提示化学家绝不能将连氮基 (azine) 和次甲基 (methine) 以及偶氮基和乙烯基之间进行简单的对比。



14

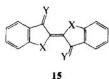
“溶剂变色染料” (solvatochromic dyes) 这一名词是指在溶液中的颜色随溶剂而变化的化合物。从物理化学的角度出发, 溶剂变色可以 (部分地) 描述为 “由不同介电常数和溶解性的溶剂所诱导的电荷分布变化”。因此, 准确地了解染

料在基态和激发态的定域电荷密度将有助于更好地理解这一复杂现象。正溶剂变色和负溶剂变色取决于增加溶剂极性是产生红移还是紫移。由于溶剂和溶质间相互作用主要依靠电荷和偶极矩, 电子密度的大幅度改变将造成正溶剂变色。例如将化合物 **9** 溶于 MeNO_2 而不是环己烷时, 可观察到波长红移 38nm。总体而言, 如果溶剂极性增加可以检测到红移的增加, 则可推断该溶剂变色染料激发态时的极化程度大于基态。

溶剂变色也可用于溶剂性质的定量表征, 这部分内容在 15.7 节中讨论。

光谱异常现象也可能是由于溶液中的缔合过程所造成, 这种缔合或是由于两个或更多的染料分子间的非共价相互作用, 或是染料与其他溶解分子 (如金属、离子、离子对、胶束、添加剂等) 的相互作用。这种超分子 (supramolecular) 缔合将在 11.2 节和 11.5 节中详细讨论。

现在, 让我们来讨论靛蓝的光谱。这类色素的母体化合物靛蓝 [**15a**, 2-(1,3-二羟基-3-氧-2H-2-二氢亚吲哚基)-1,2-二氢-3H-吲哚-3-酮] 当然是最著名和最常用的天然染料之一[●], 尤其是在合成色素发明以前。其结构最早由 von Baeyer (1866~1883 年) 阐明, 并由 Heumann 在 1890 年实现工业合成, 这是 19 世纪化学中两个最伟大的成就。



15



16



17

一般

$X = \text{NH}, \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$
 $Y = \text{O}, \text{NH}, \text{NR}, \text{C}(\text{CN})_2$

典型

15a $X = \text{NH}, Y = \text{O}$

15b $X = \text{S}, Y = \text{O}$

15c $X = \text{Se}, Y = \text{O}$

16a $X = \text{NH}, Y = \text{O}$

在早期, 既无定性、也无经验的理论来解释为什么相对小且简单的靛蓝分子会呈蓝色? 也无法解释其硫代同系物硫靛为什么会是红色 (**15b**)? 因而, 在 X-射线晶体结构分析^[68]最终确证 Baeyer 的研究结果以前, 靛蓝的结构不断遭到质疑也就不足为奇了。在固态, **15a** 的两个 NH 与相邻靛蓝分子羰基形成强氢键, 由此可解释靛蓝不寻常的高熔点 (390~392℃) 和在大多数常见有机溶剂中极其低的溶解度 (参见 8.3 节)^[69]。

合理地解释靛蓝的光谱并确定造成其出乎意料的长波吸收的相关结构元素, 对物理化学家是一个巨大的挑战。Klessinger 和 Lüttke 在 1960 年代开始着手解决这一难题, 最初用的是 HMO 理论^[70], 后来则采用 PPP 法^[71], ^[72]处理。如今, 已知靛蓝及相似化合物 **16** 结构的基本发色体可用 **17** 的部分结构来表示。在 **17** 中, 有一个 $\text{C}=\text{C}$ 双键被两个给电子基 (X) 和两个受电子基 (Y) 取代, 这种原子排列被称为“交叉共轭” (cross-conjugated), 或称为 H-发色体, 后面这种术语来自于 Dähne 和 Dleupold 的“形似法 (shape analog)”^[73]。

● 如今, 靛蓝重又征服了世界市场, 成为最大产量的染料 (1995 年产量为 15000t)。

有趣的是，两个稠合的苯环在靛蓝光谱中仅起次要作用；四甲基吡咯并靛蓝(16a)与靛蓝本身的光谱很相似。1963年，靛族染料(靛蓝衍生物)和四甲基吡咯并靛蓝是已知的少数H-发色体实例。

经过大量理论工作之后，Lüttke及其合作者开始合成含有 n 和 π 电子的H-发色体、而不含靛蓝、硫靛或吡咯并靛蓝等任何另外 π 电子的H-发色体。在精心的合成工作中，合成出了如18~20结构的模型化合物^[74](关于吡咯并靛蓝的合成，可参考^[75])。令人惊讶的是，实测到的光谱数据确证了上述用分子轨道理论预测的结果(表2-1)；甚至这类H-发色体的吸收带形状也得到了很好的预言。与非交叉共轭的同系物如21和22相比，21和22不再显示靛蓝发色体的吸收特征。上述结果，都支持交叉共轭的H-发色体起着至关重要的作用。

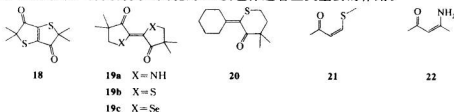


表2-1 靛蓝(15a)、硫靛(15b)和硒靛(15c)的最长波吸收带的比较^①

X	15	18	19	20	21	22
NH	588(4.30)	—	487(4.00)	—	—	—
S	546(4.26)	467(3.66)	458(4.34)	358(3.76)	300(4.12)	285(—)
Se	564(4.06)	—	482(4.04)	—	—	—

① 为了比较，提供了一系列交叉共轭化合物(18~20)和非交叉共轭化合物(21, 22)模型化合物的相关数据。

靛蓝的颜色强烈取决于所用的条件，其变化范围从气态中的红色($\lambda_{\max} = 540\text{nm}$)、非极性有机溶剂(如 CCl_4 ; 588nm)中的紫色、到极性有机溶剂(如 Et_2OH ; 606nm ; DMSO ; 620nm)中的蓝色。无定形态和结晶态靛蓝的最高吸收的明显大差异(相应为 $\lambda_{\max} = 650\text{nm}$ 和 675nm)，反映了分子间和分子内氢键的影响。

在硫代衍生物系列15b、18、19b和20中，可观察到因其五元环和六元环的平面性较差(与 $\text{X}=\text{NH}$ 的相应化合物相比)而导致的蓝移。此外，如微扰理论所指出的，由于发色体17中 $\text{C}-\text{C}$ 键形式上的分裂，同时也由于S原子与NH基相比是较弱的给电子基，观察到了浅色位移^[72]。

PPP法计算包括了电子相互作用，虽然这对于定量描述靛蓝光谱是重要的(^[72];亦可参见^[2])，但却并没有改变HMO和PMO(微扰分子轨道)理论的普遍性结论。

进一步比较化合物17型的交叉共轭分子($\text{X}=\text{NH}$, $\text{Y}=\text{O}$)与线型 $\text{C}=\text{C}$ 键共轭链两端具有相同给电子基和吸电子基的化合物的光谱，会看到有趣的结果。

在份菁(merocyanine)23的分子中，给电子基(Me_2N)和受电子基($\text{C}=\text{O}$)与靛蓝(15a)相似。无论如何，在23b分子中，至少需要六个 $\text{C}=\text{C}$

共轭双键，其光谱才与靛蓝大致相仿。与此类似，在对称的菁类（**24**）分子中，已知其在多次甲基染料家族中具有超强的深位移移，至少也需要三个共轭双键（**24b**）才能产生类似靛蓝染料的吸收光谱。



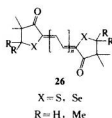
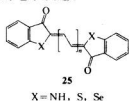
根据上述发现可以联想：把靛蓝和低聚次甲基染料的结构特征结合起来，应该可以得到具有比两者更加红移（在长波区吸收）的最佳色素。但是，Fabian 和 Hartmann 的研究（表 2-2）指出，这一设想总体上不能予以肯定。

表 2-2 靛蓝插烯衍生物最长波长吸收的最大值 $[\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon)]^{\text{①}}$

化合物类型	X	$n=0$	$n=1$	$n=2$
25	NH	615(4.32)	573(4.35)	—
	S	554(4.17)	534(4.63)	532(4.56)
	Se	573(4.10)	545(4.25)	—
26 (R=Me)	S	450(4.13)	446(4.50)	454(4.67)
	Se	476(4.17)	463(—)	—

① 摘自 Fabian 和 Hartmann^[7]。

最近，Rademacher、Lüttke 及其合作者采用紫外光电子光谱和量子化学计算研究了靛蓝（**15a**）和靛蓝插烯衍生物（**25**）^[76]，并发表了结构 **26** 类型的硫靛插烯衍生物（R=H； $n=0\sim 2$ ）详细的分子轨道和光谱研究数据^[77]。结果表明在两个硫靛发色体之间插入两到四个次甲基，减弱了轨道重叠，最终阻碍了在较长波长区的电子跃迁。



Serrano-Andrés 和 Roos 通过“从头计算-全活化空间-自洽场（*ab initio* CAS-SCF）”法对靛蓝、吡咯并靛蓝及 H-发色体的光谱进行了极为复杂的理论研究^[78]。其计算结果与实测光谱吻合得相当完美（即使是肩峰也可正确预测）。

总之，上述研究表明，要想建立一些简单的定性规律以关联分子结构和 π 电子分子体系的电子光谱，几乎是不可能的。

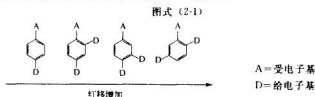
2.6 取代基位置对芳香化合物光谱的影响

在前几节中，已指出了偶氮苯 4-位和 4'-位上的取代基和交叉共轭的靛蓝型

染料上的给电子基及受电子基一样，对吸收光谱有强烈的影响。对较简单的双取代苯衍生物，以及具有重要工业价值的喹吡啶酮和蒽醌系列醌型色素中，基于取代基类型的定性的光谱规律，仅能在较窄的范围中适用。不过，其光谱可由量子力学方法加以阐明。

硝基苯酚、氰基苯酚和 *N,N*-二甲基硝基苯胺的三个 *o*-, *m*-, *p*-异构体，都含有一个给电子基和一个吸电子基，其光谱不能简单地仅基于它们的中介结构去理解。其相应的 *o*-, *m*-异构体（而不是 *o*-, *p*-异构体）在 220nm 以上的吸收非常相似，而 *p*-位异构体的吸收带不仅蓝移，而且谱带形状也大不相同。此问题最早是采用 Grinter 和 Heilbronner 提出的 MIM 法^[79] 解决的，最近也得益于 PPP 计算法^[80] 予以阐明。

在 1,4-位有给电子基/受电子基取代的苯环上再引入第二个给电子取代基，不同取代基位置引起的红移顺序如图式 2-1 所示：



1911 年就知道了有一条被称为“助色团分布的规则”，并已在很多重要的工业染料（例如偶氮和蒽醌染料）中得到确证。假设激发态与预期的相关中介结构不符，从而可以合理地解释观察到的深色位移。然而用 MIM 方法则可提供正确的答案。

下述例子描述了取代基位置对色素光谱的重要性。喹吡啶酮 (27) 是重要的工业颜料，结构中在其中心苯环的 1,4-和 2,5-位上分别带有两个给电子取代基和两个吸电子取代基，化合物呈现红光紫色 ($\lambda_{\max} = 523\text{nm}$)。而其异构体 28 的 2,4-位和 1,5-位上也分别也有两个给电子取代基和两个吸电子取代基，但却在非常短的波长处 ($\lambda_{\max} = 436\text{nm}$) 吸收，仅为黄色（按照图式 2-1 可预测出）。



记录定向分子（如染料晶体或吸附在拉伸薄膜上的染料）在偏振光下的 UV/VIS 光谱，非常有助于对光谱的解释。常常可观察到因在偏振平面的平行和垂直方向上不同的消光值而产生的二色性。Kuboyama 等用这种办法解决了关于解释蒽醌光谱的一场旷日持久的论战^[81]。蒽醌在 320nm、270nm 和 250nm 的三个吸收带是由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的，第一和第三吸收带沿分子的三个六元环水平方向偏振，而第二个跃迁则产生于垂直于此轴的激发。关于二色性技术的专论，建议参考 Michl 和 Thulstrup 的工作^[82]。

近年来，二色性色素，尤其是蒽醌类色素，在小型计算机、手表等液晶显示

中变得十分重要。当将其加入液晶中后,染料在液晶中均匀吸收,并在电场作用下有序排列,可利用其二色性产生颜色对比(参见14.6节)。

总之,现在定量预测分子结构与颜色的关系已越来越可行。大约二十年前,PPP计算领域中的两位著名专家 Klessinger^[28]和 Griffiths^[40]进行的有机化合物的颜色研究时,曾作出如下乐观的论断:“现在,对于任何有机化合物的波长和消光系数进行常规而可靠的计算已成为可能”,而且,“新发色体的研究已不需要依靠机遇和大量的有机合成。一支笔、一页纸、一个富于创造的头脑及一台适用的计算机就能够做更多工作,而且非常经济●”。

我们并不完全同意上述看法。对于染料化学家而言,误差超过100nm的吸收波长计算已完全不可接受^{〔2〕}。在21世纪初期的今天,在大多数情况下,估算最高吸收波长(λ)已足够正确,但振子强度(f)和消光系数(ϵ)的计算仍不准确,至于计算谱带形状,即使是最好的程序也常会失败。尽管在20世纪已取得了令人瞩目的成就,但未来的发展仍寄希望于开发出更快速的计算机和更臻完善的近似计算方法。

Fukui^[31]在其诺贝尔奖演讲的结论部分中表达了关于理论化学与有机化学之间重要性比较的中肯观点,他强调必须要以理论和实验“共有”的特征作为新发现的基础。

Fukui的论断可以用其对H-发色体(该术语是Dähne和Leupold^[73]在1966年提出的)的研究作为例证。如2.5节中讨论的Lüttke的工作,可作为1960年和1970年代在同一研究组中共同运用合成和理论研究两种手段的范例。Rademacher及其合作者在1990年代用更完善的计算化学支持了上述观点。

1983年,在Lüttke对靛蓝色素H-发色体的量子化学基础作出解释的十年以后,Iqbal和Cassar发现了一类全新的交叉共轭色素Irgazine DPP颜料(参见8.14节)。DPP取自“吡咯并吡咯二酮”(Diketo-Pyrrolo-Pyrrole)首字的缩写^[29]。后面将会讨论到,它们的发现可作为机遇和灵感相结合的范例,而其结构的确定自然也是通过经典的有机化学手段来完成的。

吡咯并吡咯二酮(29,3,6-二芳基-2,5-二氢吡咯[3,4-c]并吡咯-1,4-二酮)结构形式上是由两个芳香取代基所稳定的四氢-2,5-二氮杂-并环戊二烯体系所组成。除了一条制备DPP颜料的路线外,Gompper及其同事开发了两条合成这类化合物以及合成其他给电子/受电子取代的环 π 电子体系的通用的路线^[83]。四取代的2,5-二氮杂-并环戊二烯(30)和相应的像结构31的四取代的2,6-二氮杂-s-indacene(吡咯并[3,4-f]异吡啶)是依次具有8和12个 π 电子的化合物。按照休克尔(Hückel)规则,它们应属于反-芳香(anti-aromatic)化合物。但是,在化合物30和31中所有双键都是离域的,基于此,它们被称为芳香性的反芳香性

● 在60多年前,Sklar作过如下类似的陈述^[17]:确定一个自然产物的结构,如激素,是一件要做很多年的事。其中包括了很多猜想的提出和随后的否定。设想结构的计算光谱,通过实验来校验,是为正途。

(aromatic antiaromatic) 化合物。关于此命题的综述, 可推荐 Gompper 和 Wagner 的工作^[84]。



29



30



31

R = Cl, MeS, Me₂N, 吗啉基

目前, 在红外区吸收的色素是令人十分感兴趣的, 因为这类化合物正应用于现代信息贮存技术 (参见第 13 章和第 14 章)。Fabianh 和 Zahradnik^[85] 以及 Matsuka^[86] 已对红外色素作了综述。

2.7 色度学和色觉

尽管颜色是人脑的感觉, 但颜色的定量描述对于科学研究和色素应用却是至关重要的。简单地记录染料溶解在各种液态介质中或在透明薄膜中的透射光谱是不够的, 各种有色材料 (包括具有不同多晶形态的颜料在内) 的反射光谱具有同样重要、甚至是更为重要的意义。所有这些都属于色度学的研究范畴。

应该强调的是, 颜色现象也可产生于自然界和合成材料中的纯物理效应。Nassau 把颜色的来源划分为 15 种^[87]。下面将会指出, 总体上颜色效应可按其作用机理分为五个主要类别, 其中三类是自然界的物理作用, 一类是化学作用 (即电子在分子轨道间的跃迁), 另外则是物理和化学的共同作用。

从物理范围来说, 颜色的产生有三种情况: ①光反射; ②光折射; ③光干涉。光干涉是光在具有重复固定单元的点晶状或柱形结构的薄层间的相互作用, 其重复单元的间距与可见光波长相对应。如鸟类的羽毛、蝴蝶的翅膀及贝壳的珠光层等。它们所含的黑色素或其他不透明物质呈规则的柱状排列。即使是动物, 如墨鱼, 也会利用基于黑色素的颜色来达到模仿的目的, 即根据环境调节其皮肤的颜色以利于存活或捕食。这种动物常能在几秒钟内通过收缩或扩张含有黑色素的表皮, 即调整呈柱状排布的黑色素的分子间距来改变其外貌。

另外两个物理的颜色现象例子可举: 光在大气中的折射产生彩虹以及在孔雀羽毛和蝴蝶翅膀上光的干涉。Zollinger 在最近的一篇专论中已详细讨论过这些内容^[1]。

第四类颜色现象, 即纯粹以化学为基础的有机染料和颜料的颜色, 则是本书的主题。

第五类颜色效应是大自然的协奏曲, 它是某些物质 (特别是宝石) 的物理和化学性质的共同作用结果。很多宝石的色泽来自于在无色的晶格中引入了少量的金属离子。红宝石便是一个有趣的例子: 其结构组成是在 Al₂O₃ 晶格中含有少量 Cr₂O₃。这里, 晶格本身是无色的, Cr₂O₃ 是绿色的, 而红宝石却是深红色! 如何解释这种现象? 首先, 只有少量 Cr₂O₃ 存在于 Al₂O₃ 晶格中时才呈现红色。其

次, Orgel 用配位场理论预测, 当相邻分子的距离受到微扰时, 过渡金属离子的吸收波长会有所改变^[88a]。换句话说, Cr—O 键长相对微小的降低就足以使化合物的颜色由绿变红。毫无疑问, 这就是红宝石中发生的颜色变化。事实上, Al^{3+} 明显小于 Cr^{3+} , 意味着少量 Cr_2O_3 分子在 Al_2O_3 晶格中, 会导致互相受挤压。红宝石加热时会从由红变绿, 这一事实也支持了上述解释。

直到 20 世纪, 人们才认识到颜色的定量描述基本上有三种方法。

① 基于纯物理学、用简单的记录吸收光谱或反射光谱的方法来描述颜色。在电子吸收光谱中, 根据 Lambert-Beer 定律记录作为波长函数的染料溶液的消光值 (或透光度) [公式 (2-1)]。

② 根据不同波长和强度的可见光对人眼产生的刺激而建立色度学系统。这里, 所谓的 CIE 体系 (Commission International de L'Eclairage) 被广为采用。它依据的事实是, 从任何有色表面上反射的光最终都可以用红、绿、蓝三原色以加色混合的方式达到视觉上的匹配。从数学概念上讲, CIE 体系表征方法描述的是一个三维问题 (参见下文)。

③ 最后一类色度学体系是基于对颜色敏感性的测量。它们基本上是靠三个“心理学”参数, 术语上称为色调 (hue, 又称色相)、饱和度 (saturation) 和亮度 (brightness, 又称明度, 即 HSB 颜色体系) 应该指出, 在这里饱和度总是指对应于纯色调的单色光。这样也得到了一个三维的颜色空间。不过, HSB 颜色体系的参数是通过多对相应于色调、饱和度和亮度同等感觉差的等距离点的方法来选择的。

在色化学中, 物理光谱被用来研究化学结构和颜色的关系 (参见 2.2 节 ~ 2.6 节), 也可用于分析研究中 (类似无色化合物的紫外光谱)。

与通常的观念相反, 对物理光谱的定性检验常不能提供准确的颜色信息。已知人眼对可见光谱的不同部分具有不同的敏感度。因此, 对于一个给定的吸收带来说, 有时最高吸收 λ_{max} 和相应的消光系数 ϵ_{max} 甚至不如谱带形状更重要! 在图 2-12 中, 随波长的变化, 人眼感知的相对阈值是亮视觉 (photopic vision, 白光

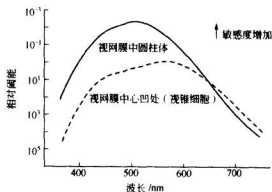


图 2-12 在绝对阈值下测得的人眼视杆细胞和视锥细胞的相对明亮效率函数
(承 Padgham 和 Saunders^[87]许可采用)

作用于视网膜中作为光接受器的视锥细胞上)或暗视觉(scotopic vision, 暗光作用于视网膜中作为光接受器的视杆细胞上)的函数。

对化合物 32 的颜色感觉就是这种现象的一个范例。在弱酸性水溶液中, 该染料的吸收光谱呈相对尖锐的吸收带, 中心位于 500nm($\epsilon=25000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; 图 2-13); 而在碱性溶液中, 32 的 OH 基解离, 形成了一个延伸到 700nm 的宽吸收带, 其最高吸收在 478nm($\epsilon=25000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)。单就化合物 32 的两个最高吸收而言, 预期在酸性和碱性溶液中的 32 应依次分别呈橙红色和黄橙色, 而实际观察到的颜色却是随着 pH 值升高由橙色变为暗酒红色!

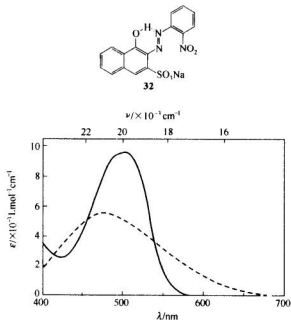


图 2-13 在酸性和碱性溶液中测得的化合物 32 的可见光谱

基于颜色刺激值的 CIE 体系或基于人眼对颜色敏感性的 HSB 体系都可以将化合物 32 的不同颜色正确地置于各自的颜色空间中, 因为, 在这类体系中已经考虑到了人眼对波长的敏感性。事实上, 这种敏感性在整个可见区是不同的, 最大值在 555nm 处。上例中, 由于化合物 32 于碱性溶液中记录下的吸收带在 500~560nm 有一延伸的斜坡, 从而使人眼夸大了此波段光的贡献。单独在这一特定波长下的吸收应产生鲜艳的蓝光红色, 而在 500nm 吸收产生红光橙色。两者综合的结果, 使 32 的碱性溶液呈现为上文所说的暗酒红色。

最后应该指出的是, 在特殊的照射条件下, 具有不同反射光谱的固体可能呈现相同的颜色。然而, 当照射源光谱改变时, 其颜色也会有变化。这种效应被称为异谱同色 (metamerism 或 metamer color), 它在某些染料应用中有时会用到这种效应, 例如所谓的“黄昏色” (evening color)。这些异谱同色的染色物在日光下看起来是均一的颜色, 但在不同光谱组成的光源 (如白炽灯) 照射下, 则

产生明显不同的颜色。

CIE 体系的红、绿、蓝三原色，是由光谱响应曲线来定义的。该响应曲线来源于大量色觉正常的观察者（标准观察者）所做的配色实验的平均值。必须注意，不同人的眼睛对光的敏感性是不同的。最常用的响应曲线是在人眼处于 2° 观察角下的配色实验结果，它构成了 CIE 1931 标准色度观察者的数据。在 1964 年，又得到了 10° 视场下的数据^①。

CIE 标准观察者响应曲线中 $\bar{X}_\lambda$ (红)、 $\bar{Y}_\lambda$ (绿) 和 $\bar{Z}_\lambda$ (蓝) 定义为：标准观察者对波长为 λ 的光进行配色时所需的三原色的量。此外， $\bar{Y}_\lambda$ 值调整为准确对应于平均人眼的平均照明曲线。所以，CIE 对于给定颜色的描述可由其反射光谱得出，其结果是由波长决定的反射（值的）百分比 (R_λ) 与 $\bar{X}_\lambda$ 、 $\bar{Y}_\lambda$ 和 $\bar{Z}_\lambda$ 的适当值的乘积。同时还需要考虑用于观察颜色的光的能量分布 (E_λ)。CIE 三刺激值可如下表达：

$$X = \sum_{400}^{700} E_\lambda \cdot R_\lambda \cdot \bar{X}_\lambda \quad Y = \sum_{400}^{700} E_\lambda \cdot R_\lambda \cdot \bar{Y}_\lambda \quad Z = \sum_{400}^{700} E_\lambda \cdot R_\lambda \cdot \bar{Z}_\lambda$$

Y 响应曲线参数是明亮度 (luminosity) 的直接量度 (照明反射率)。对于一个全黑体来说，Y 值为零，而对于全白体则为 100。现在，商用光电子测色仪可直接给出 X、Y、Z 值。

原则（在原理）上，三刺激值 (X, Y, Z) 的图像表达需要一个由所谓“色度学坐标”定义的三维坐标系。即，用 $x = X/(X+Y+Z)$ ， $y = Y/(X+Y+Z)$ ， $z = Z/(X+Y+Z)$ 作为三维坐标。因为 $x+y+z=1$ ，所以（颜色空间）在不要求明亮度时，可以单独用 x 和 y 两维坐标来描述。

CIE 色度（学）图以 x 为横坐标， y 为纵坐标，如图 2-14 所示。光谱的颜色处于抛物线中，抛物线的末端以一直线连接，代表在光学光谱中不存在的紫红色。引入明亮度坐标垂直于 CIE 色度图，可得到 CIE 三维色度空间。消色（又称非彩色，指白、灰、黑色）分布在与基面（色度图）垂直的线上，并接近于色度空间中心。根据光源的光谱组成不同（白昼光、白炽灯光等），消色点位置会有所变动。

用二维的 CIE 色度图，可以测出颜色的另外两个特性，主波长 λ_D 和纯度 ($p_c = a/b$ ，图 2-14)。主波长的值是由中性点 W 经颜色点 F 作直线，与光谱色曲线^②交点的读数。颜色点离光谱色曲线越近，其纯度就越高。该直线的反向延长可得到其补色的主波长 (C)。明亮度、主波长和纯度代表三个物理测定量，可大致对应于通常用来主观描述颜色的性质：色调、饱和度和亮度。

在表 2-3 中，举例说明了甚至在大致相等的主波长下，明亮度和纯度是如何影响颜色视觉的。

① 即 CIE 1964 补充标准观察者。（译注）

② 原文为，special color curve，应为 spectral color curve，疑误。（译注）

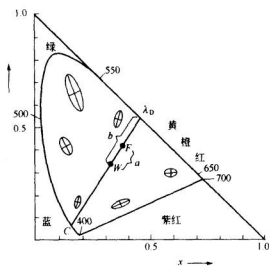


图 2-14 CIE 色度图 (承 Farmmessung 同意, 从 Bayer Faben Revue 1986 复制)

注: W=中性点(白), F=主波长 λ_D 的颜色点, C=补色, MacAdam 椭圆

表 2-3 选择颜色的明亮度(Y)、主波长(λ_D)和纯度(p_c)

颜色	Y/%	λ_D /nm	p_c /%	颜色	Y/%	λ_D /nm	p_c /%
蓝	32	476	27	金黄	45	576	70
石板灰	12	476	10	奶油黄	55	575	25
藏青	3	475	20	橄榄绿	14	572	45

与前述尝试确定颜色的方法不同，CIE 体系考虑了人眼对可见光谱不同部分的敏感性差异。但是，CIE 体系基于对刺激值得测定，而不是视觉，这一点可从下述事实得到证明，在不同色彩区中具有相等视差的各对颜色，其在 CIE 色度图上距离却不等。图 2-14 上所谓的 MacAdam 椭圆代表了放大了十倍的在不同方向上颜色匹配的标准偏差。椭圆在绿色区最大，在红色和黄色区中等，在蓝区则小得多。

虽然 CIE 系统提供了对于颜色的清晰描述，但仍不足以确定不同色彩试样之间的宽容度。这个问题只有采用基于测量敏感性的颜色体系才能解决。对颜色进行最严格的均匀分割，其研究基础是美国的油画家 A. H. Munsell 在 1905~1910 年间的工作。Munsell 把大量的着色试样条 (sample chip) 按色调、饱和度和亮度进行分类，分割成在他看来几乎是等距离的梯级，制得了一个周边不规则的洋葱形颜色立体。

Munsell 的颜色立体 (又称 Munsell 表色系统) 以一系列色卡来表示，每个色卡对应于一种特定的色彩，例如黄、黄红、红等。这些色卡在一圆柱中按等角度间隔，即等视幅 (visually equal steps) 呈放射形排列。色卡的内边位于圆柱体中轴线上，代表从黑色、灰色一直过渡到白色排列的非彩色 (消色)。着色试样条在色卡上的排布方式为：同一水平线的试样条具有相等的亮度 (Munsell 术语为“明度”，value)，而随饱和度 (Munsell 术语为“彩度”，chroma) 按等视幅变化，饱和度最小的各颜色在色卡内边。在不同色卡区上相应的同平面的各试样条，具有相同的亮度。轴向等距离垂直方向的各列 (亦即相当于垂直圆柱体壁) 试样条具有相同的纯度，但亮度变化从很暗 (在消色列即中轴线最底部的黑色) 到很亮 (在中轴线最顶部的白色)。当然，各列中的试样条数，随饱和度的增加而减少，各行中的试样条数也随亮度变化而变化。含有最多试样条的行 (含所有最高色纯度试样条的这行) 的位置则随颜色而变化，“亮色” (light color) (如黄色) 具有高“明度”，而“暗色” (dark color) (如蓝色) 具有低“明度”。

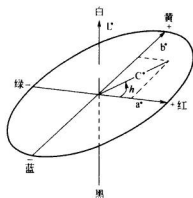


图 2-15 CIELAB 色空间的
直角和柱形坐标

1940 年代，Adams 和 Nickerson 推导出 Munsell 参数 (明度、色调和彩度) 和 CIE 三刺激值 (X, Y, Z) 的定量关系。1976 年，国际照明协会 (Commission International de l'Eclairage, 缩写为 CIE) 推荐“CIELAB 系统”作为全球标准 (图 2-15)^[89,90]。在图 2-15 中，字母 L^* 、 a^* 和 b^* 指的是该系统的三个轴：代表亮度的纵轴和分别代表色调和彩度的两轴 (a^* 和 b^*)，名为红-绿轴 (a^*) 和蓝-黄轴 (b^*)。具有相同彩度的颜色，位于同一 a^*b^* 平面内从 L^* 轴出发的直线 C^* 上。夹角 h 是色调的量度 (例如， $h=0^\circ$ ，相应于纯红色； $h=90^\circ$ ，相应于纯黄色； $h=270^\circ$ ，相应

于纯蓝色)。从 L^* 轴到颜色点的距离, 代表彩度 (Chroma)。彩度是在给定的亮度下, 描述艳度或纯度的参数。CIELAB 系统的优点在于, 可借助于相对简单的计算机程序来测量颜色差别, 在其术语表达中, 以 ΔL 表示亮度差, ΔC 表示彩度差 (相应于饱和度差), 而色调差则以 ΔH 来表示。

三种不同颜色体系的理论和实验结果对比见 Hu 等的论文^[3]。

在传统染料厂中, 是由颜色专家借助于视觉配色来评估具有重要工业价值的染料。据说经验丰富的颜色专家可以区分上百万种不同的色彩。尽管分光光度计在 20 世纪 30 年代后期已应用于工业中, 可是直到半个世纪后, 颜色专家们的视觉配色才变得多余。其部分原因是缺少现代计算机和相应的软件。Park 和 Stearn 在 1944 年发表了最早基于数学方法而进行适当配色处理的论文^[91]。1948 年, Basel 的 CIBA 公司最早在染料制造厂中开始建立物理实验室, 直至 1961 年才出现第一个用计算机方法模拟出的纺织品上染料配方^[92]。1963 年 Davidson 和 Hammendinger 引入 COMIC 模拟型计算机, 计算的基础是可见光谱中 16 个不同波长下所测定的消光值^[93]。顺便说一下, 其原理至今仍在应用。在十分先进的 Spectroflash 600 型光度计 (Datacolor) 中, 将 75 个独立波长下的反射率数据输入 Datamatch 或 Colorite 配色软件中, 来依次计算染色配方以及贮存已精确定义的色彩。

颜色评估, 尤其是预测染色处方是非常复杂的, 因为染料浓度与反射值不呈线性关系。大部分不透明的有色物在白光照射下, 因吸收和散射而产生光的漫反射。反射光分析的基础建立在 1931 年的 Kubelka-Munk 理论上^[94], 如方程式 (2-6) 所示:

$$K/S = (1-R)^2 / (2R) \quad (2-6)$$

这里, K 为吸收系数, S 为散射系数, R 为在给定波长下样品的反射率。对于一级近似计算, 如认为试样上各种染料浓度都是独立的 (即有加和关系), 则 K 和 S 大体上正比于在基质上各种染料的浓度。不过, 这种关系并不总是成立的。

$$K/S_M = (aK_A + bK_B + cK_C + K_W) / (aS_A + bS_B + cS_C + S_W) \quad (2-7)$$

在方程式 (2-7) 中, 下标 M 表示混合。A、B、C 分别代表浓度为 a 、 b 、 c 的三种不同染料, K_W 是基质的吸收系数, 而 S_W 是基质的散射系数。因为通常 S_W 与染料引起的散射相比相对大得多, 则上述方程式可简化为:

$$K/S_M = (aK_A/S_W) + (bK_B/S_W) \cdots + (K_W/S_W) \quad (2-8)$$

方程式 (2-8) 已被用于配方的预测。在不同波长下得到的 K/S 值, 用于各组刺激值方程式中, 经过计算机求解, 可以找到优化的染料浓度。

现在, 有多家供应商能提供分光光度计和用于计算光谱数据的软件。其中, 前身是瑞士 Datacolor International 公司, 后来与 Applied Color System 合并的一家供应商已成为全球在不同工业中着色过程控制最大的公司。除了 Datamatch 和 Colorite 软件以外, 其他重要的测色系统包括 Gretag Macbeth 开发的 Colour Talk (由 Coat Viyella 和 Fujifilm Electronic Imaging 开发) 以及最早实现在线控

制系统之一的 Specta Probe XE。

全球化发展和不断加快的供应产品链极大地缩短了市场平均响应周期。在互联网时代,已不再需要环绕地球寄送色样实物,有关的数据可很容易通过电子传递在几秒内完成。不过,采用计算机网络管理染色技术,仍然是当务之急,是一个公司成功的关键。

2000年,Datacolor基于Image Master系统对零售纺织品数据管理正在进行更广泛的颜色一体化(除配色和染料配方计算之外)计划,为此,该公司与总部设在美国的Product Management Partnership(PDP)公司建立了伙伴关系。看来,纺织界的电子商务已成事实!至2001年,德国的Mahlo公司宣布,他们开发出一种新仪器——Colorscan,可以实现对连续染色时移动织物上的颜色实现在线测定!下一步将会是什么?

如近期Gilchrist和Nobbs的一系列文章所显示,除了工业界外,大学里也正在进行一些重要的有关染色过程中颜色控制的研究^[95]。

已有大量有关工业色度学的书籍出版。其中,最全面和最具时代感的概括性著作当推McDonald的《工业颜色物理》(Colour Physics for Industry)第二版^[96]。该书各章由八位该领域的专家分别撰写,实际上已涵盖了色度学的全貌。下述类似的书也值得推荐:Kuehni的书^[97]和Volz写的一个较早的版本^[98];Park侧重于色度学实际应用概况的专著^[99];Fortner和Meyer的概论^[100]适用于仅具备较少数学背景知识的读者;Berger-Schunn撰写的简单论述测色的书^[101]。最后,还有两本书值得一提:一本是当初十分流行的Billmeyer和Saltzman重版书,另一本是Wyszecki和Stiles的重印书,两者都出版于2000年^[102]。

美国光学学会(Optical Society of American)也出版了两本名为《颜色科学》(The Science of Color)和《均匀颜色标尺》(Uniform Color Scale)的不同凡响的著作^[103]。前者为有兴趣的业外人士提供了叙述清晰、内容翔实并具有权威性的知识。后者则提供了一个名为“OSA均匀颜色标尺”(OSA Uniform Color Scale)的科学颜色系统。该系统包括558个间隔均匀、亮度和色调固定的颜色标样和6个有若干变化的完全不同的色标,随书还附有颜色标样的活页。但是,这一工作数遭非议,因为已经有大约17个不同(实际上是大同小异)的色样系统存在^[104],而这些色样系统相互之间不易转换。尽管有某些小缺陷,但仍推荐采用Munsell系统,因为该系统应用最广,且已历经了近一个世纪。

颜色术语和定义已由染料及染色化学家学会(Society of Dyers and Colorists)出版^[105]。

有关动物和人色觉在生理学领域内的详细讨论已超出本书的范围。因而,在此仅作简要归纳。这一内容已为多本著作述及,例如:Hube^[106]和Zeki^[107]。Padgham和Saunders^[108]以及Mallon和Sharpe^[108]的专著侧重于色觉的讨论。近年来的出版物有Baylor和Mollon的佳作:《颜色:艺术和科学》(Colour: Art and Science)。书中两人分别撰写了颜色在眼中的生成机理和色觉在脑中的形成过程^[109]。Zollinger的《颜色——多学科的方法》(Color-A Multidisciplinary

nary Approach)概括性地描述了色觉、色觉与色度学的关系以及颜色的文化格调^[1]。

人类的眼睛极其敏感且适应性极强。适应了黑暗的人眼可以感知低于 100 光子/s 的光线，而同样的人眼在明亮的阳光下的调节只需要 1min 而不会致盲。更有甚者，同一双眼睛在日光下能够分辨上百万种不同的色调。当然，还没有任何人工照相系统能在这些极端条件下具有相同的功能。

如前所述，人眼视网膜包含两种接受光的细胞，按其形状命名为视杆细胞和视锥细胞。其中，视锥细胞的数量要比视杆细胞少得多，后者的功能是在暗光中接受光但不能区分颜色。顺便说明，这就是为什么在月光下有色物体总是呈现灰色的理由之一。在白昼，视杆细胞不起辨色作用，而是感知色觉的视锥细胞在工作。虽然，从组织学角度看来，所有视锥细胞好像都一样，但实际上却有三种不同的视锥细胞，使人眼得以区分不同的颜色。通常，把这些吸收光的分子（包括视杆细胞和视锥细胞）叫做视色素（visual pigment）。从结构上看是基于类胡萝卜素（11Z）——视网膜化合物（维生素 A），它连接在叫做视蛋白（opsin）的膜蛋白质上。有关视觉颜料的化学将在 3.2 节（类胡萝卜素染料）中讨论。视杆细胞的视觉颜料——视紫红质（rhodopsin）的最高吸收在 493nm，而三种视锥细胞的视觉颜料——视紫蓝质（iodopsin）的最高吸收分别是 419nm、531nm 和 558nm^[110]。对于各种类型视觉细胞的测试发现，对光化学敏感性的最高吸收与上述最高吸收是不同的，这可由其相应的敏感度曲线看出，其最高吸收的平均值为 505nm（参见图 2-12）[●]。各种不同类型的色盲是由于缺少一种或多种视锥细胞（或由于脑缺陷）。在某一方面，这三种受体可与 CIE 颜色系统的物理颜色理论相比较。Young 在 1802 年最早提出了色觉的三色学说，后来由 Helmholtz（1852 年）和 Maxwell（1857 年）加以进一步完善。CIE 颜色系统在技术上意义重大，因其广泛应用于彩色照相（参见 14.2 节）、彩色印刷及染色工业。这些应用技术的最终目标都是通过黄、红、蓝标准染料（三原色）的适量混合配出“任何”一种颜色。

1874 年，Hering 提出所谓的“对立色理论（opponent-color theory）”^①。认为色觉是基于成对刺激色，即白-黑、红-绿和蓝-黄。对立颜色理论中的两对彩色的确大致（但并不完全）对应于两对补色（参见图 2-14）。后者在 20 世纪前叶已为精神物理学实验所仔细研究过，产生了所谓的“心理学纯色调”或者近年来称为“单一色调”（unique hues）——定义为红、黄、绿、蓝，丝毫不掺杂相邻的颜色。例如，心理学的纯绿就意味着既无黄光，也无蓝光的绿色。这些色调的特殊性在于易于辨认，例如，黄与红混合则呈现橙色。

Hering 的对立色理论显然与四种单一色调是相容的（还要加上白与黑），而 Young、Helmholtz 和 Maxwell 的三色学说是建立在红、黄、蓝三种基本色调基础上的（不要与三原色相混淆！）。

● 按照图 2-12，杆状细胞最敏感区是 505nm，而锥状细胞的敏感曲线的最高点为 555nm。（译注）

直到数十年后,人们才得以通过一系列心理物理学颜色观察实验来明确区分上述两种概念。Webster 和 Mollon 在 1991 年^[111]发表的颜色适应 (color-adaptation) 实验和 Nijhawanz 于 1997 年的交流文章中报告的颜色混合方法^[112]仅与三色学说相容。无论如何,有很多资料证实了四种单一色调颜色的存在,这点是不能被忽略的。这同样也是 Mollon 的观点,他曾写道:“四个纯色调的特殊存在现象可能是颜色科学中最主要的未解之谜^[109]”。那种“心理学过程”可以在色觉的心理学层面上得以察觉,即借助于在颜色词汇和颜色命名研究中心理语言学的方法去识别^[113](也可参见第 6 章的^[1])。

动物的色觉与人类有显著区别,因为动物眼中的锥状细胞所敏感的光谱范围相对较宽。因此,从物理学观点看,它们不能“精确地”工作,但仍能提供周围环境的准确形象。

参 考 文 献

- 1 H. Zollinger, *Color - A Multidisciplinary Approach*, Verlag Helvetica Chimica Acta, Zürich, Wiley/VCH, Weinheim, 1999.
- 2 J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer, Berlin, 1980.
- 3 J. Hu, P. Skrabal, H. Zollinger, *Dyes and Pigments* **1987**, 8, 189.
- 4 C. Gräbe, C. Liebermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1868**, 1, 106.
- 5 O. N. Witt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1876**, 9, 522.
- 6 W. Dilthey, R. Wizinger, *J. Prakt. Chem.* **1928**, 118, 321.
- 7 R. Wizinger, *Organische Farbstoffe*, F. Dümmelers Verlag, Bonn, 1933.
- 8 W. König, *J. Prakt. Chem.* **1926**, 112, 1.
- 9 J. Griffiths, C. Hawkins, *Polymer* **1976**, 17, 1113; J. Griffiths, C. Hawkins, *Rev. Prog. Coloration* **1984**, 14, 21; J. Griffiths, C. Hawkins, in J. Griffiths (Ed.), *Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes*, Blackwell, Oxford, 1984, p. 1.
- 10 S. Dähne, *Science* **1978**, 199, 1163.
- 11 G. N. Lewis, M. Calvin, *Chem. Rev.* **1939**, 25, 273.
- 12 A. Maccoll, *Quart. Rev.* **1947**, 1, 16.
- 13 E. Hückel, *Z. Physik* **1931**, 70, 204 and **1931**, 72, 310; E. Hückel, *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Berlin, 1938.
- 14 E. Heilbronner, H. Bock, *The HMO-Model and its Application*, Vols. 1-3, Verlag Chemie, Weinheim, 1976.
- 15 P. J. Garratt, *Aromaticity*, John Wiley & Sons, New York, 1986.
- 16 D. Lloyd, *The Chemistry of Conjugated Cyclic Compounds - to Be or not to Be Like Benzene*, John Wiley & Sons, Chichester, 1989.
- 17 A. L. Sklar, *J. Chem. Phys.* **1937**, 5, 669.
- 18 L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **1939**, 25, 577.
- 19 S. Shaik, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1985**, 15, 197.
- 20 A. Pross, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1985**, 21, 99.
- 21 D. J. Klein, N. Trinajstić, *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61, 2107; D. J. Klein, N. Trinajstić (Eds.), *Valence-bond Theory and Chemical Structure*, Elsevier, Amsterdam, 1989; D. J. Klein, *Top. Curr. Chem.* **1990**, 153, 58.
- 22 D. L. Cooper, J. Gerratt, M. Raimondi, *Top. Curr. Chem.* **1990**, 153, 41.
- 23 N. S. Bayliss, *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 287.
- 24 W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 1124.
- 25 J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **1949**, 17, 484.
- 26 H. Kuhn, *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 840; H. Kuhn, *Helv. Chim. Acta* **1948**, 31, 1441; H. Kuhn, *Helv. Chim. Acta* **1949**, 32, 2247; H. Kuhn, *Helv. Chim. Acta* **1951**, 34, 2371.
- 27 H. Kuhn, *Fortshr. Chem. Org. Naturstoffe* **1958**, 16, 169; **1959**, 17, 404.
- 28 M. Klessinger, *Chemie in unserer Zeit* **1978**, 12, 1.

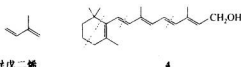
- 29 H.-D. Försterling, H. Kuhn, *Moleküle und Molekülanhäufungen, eine Einführung in die physikalische Chemie*, 3rd edn., Springer, Berlin, 1992; H. Kuhn, H.-D. Försterling, *Principles of Physical Chemistry. Understanding Molecules, Molecular Assemblies, Supramolecular Machines*, John Wiley & Sons, Chichester, 1999.
- 30 I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley & Sons, Chichester, 1978.
- 31 K. Fukui, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1982**, 21, 801; K. Fukui, *Science* **1982**, 218, 747.
- 32 V. D. Kolev, *J. Mol. Struct.* **1984**, 114, 257.
- 33 R. Pariser, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 466, and 767.
- 34 J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **1959**, 49, 1375.
- 35 M. G. Hutchings, B. H. Meyrick, A. J. Nelson, *Tetrahedron* **1984**, 40, 5081.
- 36 Y. Kogo, *Dyes and Pigments* **1985**, 6, 31.
- 37 J. Griffiths, in Z. Yoshida and T. Kitao (Eds.), *Chemistry of Functional Dyes*, Mita Press, Tokyo, 1989, p. 27.
- 38 J. Griffiths, *Chem. Br.* **1987**, 25, 742.
- 39 M. Adachi, S. Nakamura, *Dyes and Pigments* **1991**, 17, 287; M. Adachi, Y. Murata, S. Nakamura, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5238.
- 40 J. Griffiths, *Dyes and Pigments* **1982**, 3, 211.
- 41 H. S. Freeman, J. Lye, D. Hinks, R. Cox, J. Sokolowska-Gaida, *Modern Molecular Modeling Methods: Utility in Color Chemistry*, Colorchem '98 Meeting, Pardubice-Rybitoi, 1998.
- 42 CACHE WORKSYSTEM 3.6, Oxford Molecular Group (CaChe Scientific), Box 4003, Beaverton, OR 97076, 1994.
- 43 HyperChem® 3.0 for Windows, Autodesk, Inc., 2320 Marinship Way, Sausalito, CA 94965, 1993.
- 44 R. Naef, PISYSTEM V3.1, Im Budler 6, CH-4419 Lupsingen, Switzerland, 1994.
- 45 T. Moschny, WH 12-6-15, Geusaer Str. 88, D-06217, Merseburg, Germany.
- 46 M. G. Hutchings, *Dyes and Pigments* **1995**, 29, 95.
- 47 C. Lubai, C. Xing, H. Yufen, J. Griffiths, *Dyes and Pigments*, **1989**, 10, 123; B. M. Krasovitskii, B. M. Bolotin, *Organic Luminescent Materials*, Verlag Chemie, Weinheim, 1988; A. E. Siegrist, H. Hefti, H. R. Meyer, E. Schmidt, *Rev. Prog. Coloration* **1987**, 17, 39; R. M. Christie, *Rev. Prog. Coloration* **1993**, 23, 1.
- 48 R. Naef, in A. T. Peters, H. S. Freeman (Eds.), *Advances in Color Chemistry*, Blakie, Glasgow, 1995, Vol. 3, p. 213.
- 49 J. Griffiths, C. J. Riepl, *Chem. Commun.* **1998**, 1349.
- 50 a) J. Fabian, H. Nakazumi, M. Matsuoka, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1197; b) M. Matsuoka (Ed.), *Infrared Absorbing Dyes*, Plenum Press, New York, 1990.
- 51 D. L. Officer, A. K. Burrell, D. C. W. Reid, *Chem. Commun.* **1996**, 1657.
- 52 M. Matsuoka, in A. T. Peters, H. S. Freeman (Eds.), *The Design and Synthesis of Organic Dyes and Pigments*, Elsevier, Amsterdam 1991, Vol. 3, Chapt. 2.
- 53 T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 886; T. Iwamoto, C. Cabuto, M. Kira, M. Tamura, *Science* **2000**, 290, 504.
- 54 H. Shiozaki, A. Oshida, D. Hou, M. Matsuoka, *Dyes and Pigments* **1997**, 33, 33; K. Takagi, A. Mizuno, A. Iwamoto, M. Furusyo, M. Matsuoka, *Dyes and Pigments* **1998**, 36, 35; J. Jaung, M. Matsuoka, K. Fukunishi, *Dyes and Pigments* **1998**, 36, 395; J. Jaung, M. Matsuoka, K. Fukunishi, *Dyes and Pigments* **1998**, 37, 135; H. Shiozaki, M. Matsuoka, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1998**, 427, 253; K. Shirai, M. Matsuoka, K. Fukunishi, *Dyes and Pigments* **1999**, 42, 95; J. H. Kim, Y. Tani, M. Matsuoka, K. Fukunishi, *Dyes and Pigments* **1999**, 43, 7.
- 55 A. Hinchliffe, *Modeling Molecular Structures*, John Wiley & Sons, New York, 1994; G. Folkers, *Molecular Modeling*, VCH, Weinheim, 1996.
- 56 G. Jung (Ed.), *Combinatorial Chemistry – Synthesis, Analysis, Screening*, Wiley/VCH, Weinheim, 1999.
- 57 M.-S. Schiedel, C. A. Briehn, P. Bäuerle, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 4677; C. A. Briehn, M.-S. Schiedel, E. M. Bonsen, W. Schuhmacher, P. Bäuerle, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 4680.

- 58 Y. H. Jang, S. Hwang, D. S. Chung, *Chem. Lett.* **2001**, 1316.
- 59 S. Monti, G. Orlandi, P. Palmieri, *Chem. Phys.* **1982**, 71, 87.
- 60 H. Mustroph, *Z. Chem.* **1985**, 25, 385.
- 61 R. Haessner, H. Mustroph, *J. Prakt. Chem.* **1987**, 329, 493.
- 62 R. P. Rava, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 3758.
- 63 D. L. Ross, E. Reissner, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 2571.
- 64 H. Mustroph, J. Epperlein, *J. Prakt. Chem.* **1981**, 323, 755.
- 65 D. Greenwood, M. G. Hutchings, B. Lample, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 1107.
- 66 E. Haselbach, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **1968**, 51, 16.
- 67 M. Nepras, J. Fabian, M. Titz, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1981**, 46, 20.
- 68 A. Reis, W. Schneider, *Z. Kristallogr.* **1928**, 68, 543; H. von Eller, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1955**, 1426, 1429, 1433, and 1444.
- 69 P. Süss, M. Steins, V. Kupcik, *Z. Kristallogr.* **1988**, 184, 269.
- 70 M. Klessinger, W. Lüttke, *Tetrahedron* **1963**, 19 (Suppl. 2), 315.
- 71 M. Klessinger, *Tetrahedron* **1966**, 22, 3355; E. Wille, W. Lüttke, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 3240.
- 72 M. Klessinger, *Dyes and Pigments* **1982**, 3, 235.
- 73 S. Dähne, D. Leupold, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1966**, 5, 984.
- 74 H. Hermann, W. Lüttke, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 1708 and 1715; E. Wille, W. Lüttke, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1971**, 10, 803; L. Fitjer, W. Lüttke, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 919; U. Luhmann, W. Lüttke, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 3246.
- 75 G. Pfeiffer, H. Bauer, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 383, 564.
- 76 P. Rademacher, K. Kowski, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1773; H. Bauer, K. Kowski, H. Kuhn, W. Lüttke, P. Rademacher, *J. Mol. Struct.* **1998**, 445, 277.
- 77 P. Rademacher, K. Kowski, H. Hermann, W. Lüttke, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3191.
- 78 L. Serrano-Andrés, B. O. Roos, *Chem. – Eur. J.* **1997**, 3, 717.
- 79 R. Grinter, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **1962**, 45, 2496.
- 80 K. P. Krishna Nambodiri, S. Viswanathan, R. Ganesan, V. C. Iyothi Basu, *J. Comput. Chem.* **1981**, 2, 392.
- 81 A. Kuboyama, S. Matsuzaki, H. Takagi, H. Arano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, 47, 1604.
- 82 J. Michl, E. W. Thulstrup, *Spectroscopy with Polarized Light*, VCH, Weinheim, 1986.
- 83 F. Closs, R. Gompper, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1987**, 26, 552; F. Closs, R. Gompper, H. Nöth, H.-U. Wagner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, 27, 842.
- 84 R. Gompper, H.-U. Wagner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, 27, 1437.
- 85 J. Fabian, R. Zahradnik, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1989**, 28, 677.
- 86 M. Matsuoka (Ed.), *Infrared Absorbing Dyes*, Plenum Press, New York, 1990, Chapt. 1.
- 87 K. Nassau, *Color Res. Appl.* **1987**, 12(1), 4; K. Nassau, *The Physics and Chemistry of Color. The Fifteen Causes of Color*, 2nd edn., John Wiley & Sons, New York, 2001.
- 88 a) L. E. Orgel, *Nature* **1957**, 179, 1348; b) C. A. Padgham, J. E. Saunders, *The Perception of Light and Colour*, Bell, London, 1975.
- 89 K. McLaren, P. F. Taylor, *Color Res. Appl.* **1981**, 6, 75; K. McLaren, *The Colour Science of Dyes and Pigments*, Hilger, Bristol, 1983; K. McLaren, in *Colour Physics for Industry*, Society of Dyers and Colourists, Bradford, Yorkshire, 1987.
- 90 K. J. Smith, in reference [92], Chapt. 4.
- 91 R. H. Park, E. J. Stearns, *J. Opt. Soc. Am.* **1944**, 34, 112.
- 92 J. V. Alderson, E. Atherton, A. N. Derbyshire, *J. Soc. Dyers Colour.* **1961**, 77, 657.
- 93 H. R. Davidson, H. Hemmendinger, J. I. R. Landry, *J. Soc. Dyers Colour.* **1963**, 79, 577.
- 94 P. Kubelka, F. Munk, *Z. Techn. Phys.* **1931**, 12, 593.
- 95 A. Gilchrist, J. H. Nobbs, *J. Soc. Dyers Colour.* **1997**, 113, 327; A. Gilchrist, J. H. Nobbs, *J. Soc. Dyers Colour.* **1998**, 114, 247; A. Gilchrist, J. H. Nobbs, *J. Soc. Dyers Colour.* **2000**, 116, 154.
- 96 R. McDonald (Ed.), *Colour Physics for Industry*, 2nd edn., Society of Dyers and Colourists, Bradford, Yorkshire, 1997.
- 97 R. G. Kuehni, *Color. An Introduction to Practice and Principles*, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- 98 H. G. Volz, *Industrial Color Testing: Fundamentals and Techniques*, VCH, Weinheim, 1994.
- 99 J. Park, *Instrumental Color Formulation: A Practical Guide*, 2nd edn., Society of Dyers and Colourists, Bradford, Yorkshire 1993.
- 100 B. Fortner, T. E. Meyer, *Number by Colors: A Guide to Using Color to Technical Data*,

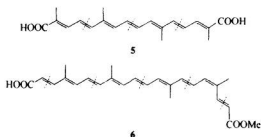
- TELOS/Springer, New York, 1997.
- 101 A. Berger-Schunn, *Practical Color Measurement*, John Wiley & Sons, New York, 1994.
 - 102 R. S. Berns, *Billmeyer and Saltzman's Principles of Color Technology*, 3rd edn., John Wiley & Sons, New York, 2000; G. Wyszecki, W. I. Stiles, *Color Science*, paperback reprint, John Wiley & Sons, New York, 2000.
 - 103 *The Science of Color*, 2nd edn., Optical Society of America, Washington DC, 1998; *Uniform Color Scales*, Optical Society of America, Washington DC.
 - 104 A. K. Roy Choudhury, *Rev. Prog. Coloration* **1996**, 26, 54.
 - 105 *Color Terms and Definitions*, Society of Dyers and Colourists, 2nd edn., Bradford, Yorkshire, 1988.
 - 106 D. H. Hubel, *Eye, Brain, and Vision*, 2nd edn., Scientific American Library, New York, 1995.
 - 107 S. Zeki, *A Vision of the Brain*, Blackwell, Oxford, 1993.
 - 108 J. D. Mollon, L. T. Sharpe (Eds.), *Colour Vision. Physiology and Psychophysics*, Academic Press, London, 1983.
 - 109 D. Baylor, J. Mollon, in T. Lamb, J. Bourrian (Eds.), *Colour: Art and Science*, Cambridge University Press, UK, 1995, Chapt. 3 and 4.
 - 110 H. J. A. Dartwall, J. K. Bowmaker, J. D. Mollon, *Proc. R. Soc. B* **1983**, 220, 115; B. D. Gupta, I. C. Goyal, *J. Photochem.* **1985**, 30, 173.
 - 111 M. A. Webster, J. D. Mollon, *Nature (London)* **1991**, 349, 235.
 - 112 R. Nijhawan, *Nature (London)* **1997**, 386, 66.
 - 113 H. Zollinger, *Experientia* **1979**, 35, 1; H. Zollinger, in I. Rentschler, B. Herzberger, D. Epstein (Eds.), *Beauty and the Brain. Biological Aspects of Aesthetics*, Birkhäuser, Basel, 1988, p. 149.

3.2 类胡萝卜素染料

最先发明柱色谱的化学家 Tssett 和 Willstätter 在 20 世纪初期他们开发了用柱色谱来分离和提纯类胡萝卜素的程序。与此同时, Karrer、Kuhn、Zechmeister 和 Heilbron 开始研究它们的结构与合成工艺。所谓的 Ruzicka 异戊二烯规则, 很大程度上促进了对类胡萝卜素诸如 (E)-视黄醇 (维生素 A; 4), β -胡萝卜素 (2), 或蒽与类蒽化合物结构的阐明。大多数类胡萝卜素的结构形式上是由 4~8 个异戊二烯单元 (虚线) 所组成, 但在某些情况下也可有 9 或 10 个重复单元^[2]。



在藏花酸系列的类胡萝卜素色素的尾端带有亲水基,如藏花酸(5)或胭脂树橙(bixin,又称红木素)(6)。在工业时代之前,由豆甾化合物藏红花中分离出有香味的橙黄色染料(spice saffron),已被用作染纺织品的黄色染料。尽管带有25个C原子的胭脂树橙要比含有四个异戊二烯单元的双萜藏花酸(类似于藏花酸)的共轭链长,但在1825年,它已可从南美热带特产的胭脂树(*Bixa orellana*)种子外衣的有色萃取物——胭脂树醇中分离出来^[3]。而其全合成直至1999年才有资料发表^[4]。



维生素 A(4)^[5]与 β -胡萝卜素 (2)^[6-8]属于第一批完全通过合成制得的类胡萝卜素化合物。Isler 著有全面介绍了类胡萝卜素的历史、化学、生物化学及应用的专著^[9]。1987 年 Straub 出版了一部经图解与化学分类后的 563 只已知类胡萝卜素化合物的汇编,并附有 2500 篇以上的参考文献^[10]。

Hoffmann-La Roche(瑞士巴塞尔)首次用 Isler 的合成方法^[5]来大规模生产维生素 A 与 β -胡萝卜素。目前,其他生产商采用另外的合成方法(德国, BASF)来进行生产。它们都是将较短或中等含碳分子链段经偶联成较大骨架的中间体而制得的。在合成上,尤其重要的是:羰基化合物与三苯基卤化磷或二烷基膦酸酯,在有强碱剂的存在下进行 Wittig-Horner 缩合反应,以及羰基化合物与金属炔化物进行 Grignard 和 Nef 反应后将缩合产物进行部分加氢。Mayer 与 Isler^[11]、Paust^[12]、Pommer 与 Thieme^[13]先后发表了有关这些反应用于类胡萝卜素合成方面综述文章。

1994 年,全球有六只类胡萝卜素化合物进行工业化生产^[12]。第一只是 β -胡萝卜素,被用作健康食品(如在水果汁中)的一种抗氧化剂,以及用于提高牛的受精率。其他 5 只化合物作为饲料添加剂,用于喂食母鸡以改进鸡蛋黄的色泽,以及作为奶酪与调味品的添加剂。另外,在水产物(甲壳类动物)培养方面也找到了某些应用。

天然的类胡萝卜素在自然界有几种功能,其光谱性质是很重要的。类胡萝卜素颜料可保护细胞与组织,免受部分是由于活泼的单线态氧引起的可见光的伤害作用,因为它们是单线态氧有效的天然扑集剂^[14](见 13.11 节)。在光化合成中类胡萝卜素颜料也很重要。它们可能会参与将复杂能量转移到会发生许多生物化学反应的叶绿素中。很清楚,它们并不直接参与化学反应,而仅是作为光子能量的转移剂^[15]。在光的影响下,植物或其枝体的扭转也依赖于某些类胡萝卜素的存在。这种情况的发生,是否由于在聚合物结构中,因光致变色染料引起的光机械性的改变,这点还不能肯定(见 13.7 节)。

在新陈代谢产物中,首先由视黄醇维生素 A 形成视黄醛。在人类、哺乳动物及鱼类眼的视网膜中视黄醇是视觉颜料的发色基。在 20 世纪初期认为动物的夜盲是由于它们的无脂肪食谱中缺少维生素 A 所致。稍后, von Euler 证实 β -胡萝卜素 (2) 具有高维生素 A 的活性。现在,大家都知道至少有两只分解 β -胡萝卜素的酶,而 β -胡萝卜素就是维生素 A 的母体。目前,有三种裂解模式的假设:①双氧酶对称裂解;②单氧酶对称裂解;③偏心式的裂解。在前两种情况下,直接形成了 2 当量的视黄醛;第三种情况,末端的环己烯环之一消失,生成了从胡萝卜醛(apocarotenal),它经 β -氧化而被降解成视黄醛。前两个机理特别令人感兴趣,因为酶具有开裂 β -胡萝卜素 (2) 中心双键的选择性。Woggon 等人评述了蛋白质模拟物在体外研究 β -胡萝卜素中心裂解的机理^[16]。

细菌的光感器与集束微生物的单眼点(single eyespots)都含有依赖于视黄醛的蛋白质所形成的颜料,与 β -肾上腺素功能感器相比,具有相似的反应途径。细菌视蛋白的主要结构(细菌视紫红质的母体)已清楚,它们是由含有 348 个氨

基酸基团所组成的单多肽链。其相应的细菌视紫红质主要结构业已被阐明^[17,18]，其他还有牛血清^[19a]和人视紫红质^[19b]，它们中 93% 是同系物。2000 年 Palezewski 等人发表了牛血清视紫红质高分辨率的 X 射线晶体图像，是该蛋白质家族的第一张详细的三维分析图^[20]。

视网膜含有两种类型的感光细胞，即所谓的视杆细胞和视锥细胞。它们可由显微镜很容易地鉴别出来。在人的视网膜内有约 1.2 亿个视杆细胞和 7 百万个视锥细胞。色觉与视锥细胞有关，它们可显现红至紫红色。

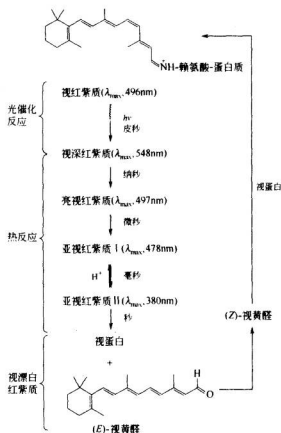
1802 年，Young 提出了产生颜色视觉是基于眼中三种共振器 (resonator)。直至 1964 年，MacNichol 小组成员对 10 个灵长类的视锥细胞以及 Wald 小组成员对 4 只人类的视锥细胞作了显微分光光度测定，才对这个假说得出了令人信服的实验明证^[21]。这两个研究小组分别在 419nm、531nm、558nm 处找到了三种类型的视锥细胞的吸收带。所观察到的差别是由于分光后感光器的不同，因此，这三种类型的视锥细胞被分别定义为蓝敏、绿敏和红敏视锥细胞 (体)。如在 2.7 节中所述，在可见光谱内光敏感度范围是会重叠的。最近已被确认，人眼 (或脑) 仅在当两种不同强度的视锥体同时作用于人眼 (或脑)，进行对比后才能分辨出不同波长的光。近年来，这些蓝敏视锥、绿敏视锥与红敏视锥，又依次被称之为短波视锥、中波视锥与长波视锥。

大部分视觉颜料的光化学研究是通过从视杆细胞分离出来的视紫红质来进行的。视紫红质是由视蛋白与视黄醛 (11Z) 形成的 [图式 (3-1)]。视黄醛 (11Z) 上的醛基与视蛋白的赖氨酸-216 上的 ϵ -NH₂ 形成了一个共价的偶氮次甲基连接 (Schiff 碱)。如图式 (3-1) 所示，在人视觉过程中，第一步从共价结合辅助因素的光异构化开始^[22]，随后进行一系列与光无关的化学反应^[23,24]。必须指出，对这些反应程序的大概情况仅略知一二，其确切的结构和在视紫红质漂白中的中间产物数目，以及其再生作用仍在争论中^[25]。至于漂白程序是如何引发神经生物传感过程则完全清楚了。但是，各种因素都认为视紫红质 II 是活跃的形式。

令人惊奇的是，尽管三种视锥体具有相同的发色体，其原始结构和视蛋白非常相似，但三种视锥体的吸收波长 ($\lambda_{\max}$ = 419nm、531nm 和 558nm) 以及视杆细胞 ($\lambda_{\max}$ = 495nm) 间的差异竟是如此明显^[26]。由视黄醛与丁胺生成的偶氮次甲基质子化模拟物的最高吸收仅在 440nm 处出现。因此根据其在长波区吸收可以推断，在视紫红质在体内必定存在着特定的视蛋白/发色基的相互作用。各种解释仍处于讨论之中。例如，Nakanishi 等人^[23]提出了一个外界静电电荷模型。在这个模型中，认为处在质子化偶氮亚甲基 N-原子附近的一个反离子加上另一个负电荷 (约高于视黄醛上第 12 个 C 原子 300pm 处) 导致了观测到的深色位移；如假定紫红质和细菌视紫红质的结构中的 C₁₂ ~ C₁₃ 键与 C₆ ~ C₇ 键分别被扭转了等。

视黄醛蛋白质对地球上最初的原始微生物-原始细菌的光生物化学也很重要。例如嗜盐菌 (盐杆菌)，借助于两种蛋白质来收集其能量以完成全部生物化学过程。细菌视紫红质起到一个 H⁺ 泵的作用，而盐杆菌视紫红质则当作一个 Cl⁻

图式 (3-1)



泵, 它可使它们在强日光照射下, 在盐水和盐池自然生长环境中生存。此外, 这两只被称为传感视紫红质和光视紫红质的光化学光传感器, 调节视觉以寻找最优光合成环境。Oesterheltr^[27]等人曾对这些令人感兴趣的视黄醛蛋白质的化学和生物化学作了深入研究。

最后介绍一下有关视黄醇在医药方面的用途。它的一些衍生物在处理某些皮肤病与癌症治疗方面起重要作用。(全-E)式视网膜酸(例如 AiroI)与它的(13-Z)式异构体(Roaccutan)是两只最早的商品。它们可被用来治痤疮和牛皮癣。在结构上, 它们是视黄醛(4)尾端的 $-CH_2OH$ 基被氧化成相应的 $-COOH$ 基衍生物。后来, 出现了视黄酸化合物与酯类, 发现这些化合物对皮肤肿瘤有显著疗效, 在这些化合物结构环己烯已被芳香化(例如, Tigason 或 Neotigason)。

3.3 多次甲基染料的结构

与类胡萝卜素化合物不同的是, 多次甲基类染料(1)以及多烯链的两端分

别带有一个供电子基 (D) 与一个受电子基 (A) 的天然染料 (见 3.1 节), 由于采用了不同的分类系统, 它们的命名比较混乱。首先, 可按次甲基数对多次甲基类化合物进行命名。如 $n=0, 1, 2\cdots$ 结构 (1) 型化合物, 可称之为单-次甲基、三-次甲基、五-次甲基化合物等。必须指出术语次甲基仅指 $-\text{C}(\text{H})=$ 或 $-\text{C}(\text{R})=$ 基而已。这个命名虽然并不包括那些带有给电子基或受电子基的碳环或杂环的次甲基化合物。但若氮杂原子 ($-\text{N}-$) 在链内取代次甲基时, 则应包括在内。反之, 有时也可称之为单碳- ($n=0$), 双碳- ($n=1$) 或三碳- ($n=2$) 次甲基化合物等。下面我们就不再介绍命名。



多次甲基类化合物还可按尾端官能团 A 和 D 加以进一步分类。在阳离子多次甲基染料的重要基团 A 和 D 中常常含有氮原子, 可根据其含有氮原子的环组分来分类: 两端都含有、一端含有、两端都没有氮杂环组分的多甲基化合物, 分别被称之为菁类 (7)、半菁类 (8) 或是链菁类 (9) 化合物 (表 3-1)。表 3-1 中 Astraphloxine FF (C. I. 碱性红 12; 10), Maxilon 5G (C. I. 碱性黄 11; 11) 和脉镧盐 (12) 可依次作为它们的代表。

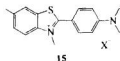
表 3-1 多次甲基染料的基团

基 团 名	通 式	举 例 ^①
菁		
半菁		
链菁		
氧杂菁		

① 10 Astraphloxine FF (C. I. 碱性红 12); 11 Maxilon 5G (C. I. 碱性黄 11); 12 脉镧盐; 14 紫脲酸铵。

结构式 (1) 型带负电荷的多次甲基染料比较少。其中所谓的氧杂菁类化合物 (13) 有一定的重要性, 紫脲酸铵 (14) 是其典型的氮杂同系物。

从花菁类化合物^① (apocynine, $1n=0$) 是多次甲基染料的一个特例, 它们也被称之为单次甲基染料, 虽然, 从定义上来看其结构中并不带有外侧的次甲基。Thioflavine T (C.I. 碱性黄 1; 15) 是其典型的代表, 该染料已被应用于热敏与压敏记录纸上 (见 14.9 节)。

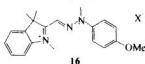


菁类化合物 (7) 可以是对称型的或不对称型的, 两端带有诸如噻唑、吡咯、吡咯啉、吡啶、1,3,3-三甲基二氢吡啶、四氮唑、嘧啶、喹啉以及高稠合的 *N*-杂环等作为末端基。次甲基链一般以其 α -位连接到杂环系统中的 *N*-原子上, 但也可有如 β -与 γ -衍生物。

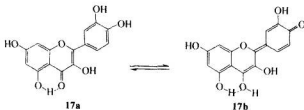
在多烯链内带有四环结构的方酸染料结构的也属于次甲基类染料。它们主要在功能染料 (数码光碟) 中具有重要性。这方面问题将在 14.5 节与 14.7 节中讨论。

Astrazon 金黄 GL (C.I. 碱性黄 28; 16) 是一个次甲基被 *N*-原子所取代半菁型染料。在结构上, 染料 (16) 与 Maxilon 黄 5G (11, 见表 3-1) 有关。在多烯链两端带有两个氮杂 *N*-原子基团的化合物 (二氮杂次甲基染料) 将在 3.4 节与 7.9 节中讨论。

在类似半菁次甲基染料中, 若其受电子基 *A* 与供电子基 *D* 是 O、S、P 或 As 原子, 而不是 *N* 原子的染料也已有介绍。

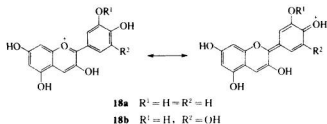


也有许多不带电荷的次甲基化合物, 特别是那些含有各种不同供电子基和受电子基的中性菁类化合物。是否有必要进一步细分是值得疑问的^②。中性菁的例子之一是在分子内有一个 3*H*-吡喃结构的槲精 (quercetin, 17), 它是以两种互变异构体形式存在的一种天然棕黄色染料 (17a, 17b)



① Apo 一词, 来自希腊文, 是从、相关的意思^[28]。

② 中性菁类化合物中有一类相对较大副族是份菁 (merocyanine) 类化合物, 在其分子中, 其尾部官能团之一接在相邻次甲基的 C-原子上 (如在苯并噻唑和吡啶内), 为环的一部分。而二个次甲基的 C-原子另一端接有第二个尾基是环的一员 (但不是那基团本身)。

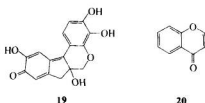


天然的阳离子菁类染料蓝光红色花菁素 (cyanidine, **18**, 又称矢车菊色素), 结构上与 **17** 很近似。它的糖苷形式可使矢车菊具有明显的蓝色。天竺葵的艳大红色和玫瑰花中红色也基于与此相似的结构。所有这些类型的染料统称之为天然的花菁染料。Willstatter 与 Robinson 在 20 世纪初期研究了它们的结构。对各种水果、花卉及叶的大多数红色、品红色、紫色和蓝色都与花菁苷 (anthocyanine) 有关。其光谱性质受下列因素的强烈影响: ① OH 或 MeO 基数; ② 单糖类反离子数量及类型; ③ 环境的 pH 值 (见 16.4 节)。另外, 所谓的辅颜料 (co-pigment) 经常会在溶液中提高以花菁苷类色素的颜色的强度 (→ 增色效应)。辅颜料本身并不具有颜色, 但与染料组合之后, 它们可使某些超分子结构稳定。典型的辅颜料有类黄酮类 (flavonoids)、多糖类、生物碱类、羧酸类、核苷酸以及金属离子等 (特别是: Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+})。

Bouillard^[29] 和 Dangles^[30] 小组曾对辅颜料化的机理做了研究。值得一提的是 Kondo 与 Goto 及其合作者^[31, 32] 曾对此超分子组合的三维结构作了化学与结晶学方面的测定。例如, 鸭跖草花瓣的颜色源于蓝色颜料鸭跖草苷 (commelinine), 作为花菁苷类化合物, 是翠雀素 (delphinidin, **18b**, 又称飞燕草色素) 脱水碱阴离子的 Mg^{2+} 络合物。在水介质中, 此金属络合物可由花菁苷 (anthocyanine)、malonylawobanin 与黄鸭跖草苷 (flavocommelinine) 以分子间疏水作用稳定下来^[31]。原菁是一只由矢车菊花瓣中分离出来的更为复杂的蓝色颜料。原菁的结构已被证明, 是在 Fe^{3+} 与 Mg^{2+} 周围, 有 6 个自由丁二酰菁 (作为染料) 与丙二酸黄酮 (作为辅颜料) 分子组成的染料, 呈星状排列的化合物。

总的来说, 辅颜料不仅对提高染料的颜色强度, 而且对调节花菁苷类化合物的吸收波长都是关键。这也部分地解释了结构上有限的花菁染料, 却能令花卉万紫千红的原因。

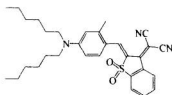
另一只人所熟知染料是氧化苏木精 (**19**), 它与三价铁离子形成黑色络合物。该染料可由苏木经氧化而制得。



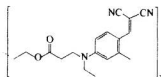
总的来说,化合物 17~19 可被认为属于类黄酮类化合物。从结构上来说,类黄酮化合物是黄酮衍生物,即 [1] 苯并吡喃-4(4H)-酮(20)。但是,在花青素 18a 中,原来苯并环中的 O-原子直接参与发色系统中,但在栲精 17 与苏木精 19 中则不是如此。

除了花青苷作为颜料或辅颜料性质外,类黄酮化合物因具有抗氧化性和对某些蛋白质具有亲和性而引起了重视。富有类黄酮化合物的食谱有助于防止心血管疾病的发展。但是,大多数类黄酮内在的低溶解度降低了它们的活性,引入可溶性的硫酸酯或羧酸酯已部分地克服了这一缺陷^[33]。Rice-Evans 与 Packer^[34]对类黄酮生物学和医学概况进行了评述。Harborne^[35]撰写了类黄酮化合物化学专著。

相对较新的分散染料 Foron 艳蓝 S-R(C. I. 分散蓝 354; 21), 属于一种完全不同类型的多次甲基结构。在此,电子的‘推/拉’系统由释电子的双氨基和两个交叉共轭—CN 受电子基,通过一组由八个 sp^2 杂化 C-原子共轭系统(其中四个属于苯环)而组成^[36]。染料 (21) 在 20 世纪 80 年代被看作是惟一可得到的最鲜艳蓝色分散染料, Zollinger 等人曾将其他八只商品蓝色染料进行 CIE 和 CIELAB 心理测量学参数对比,从而得到确认^[37]。



21



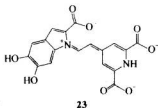
22

与其结构相似的另一组分分散染料, 结构中含有叔氨基作为供电子基, 和两个 CN 基(也可是一个 CN 基, 一个苯并噻唑基)作为交叉共轭受电子基。它们的吸收波长短得多。其结果不是蓝色, 而是黄、深橙色, 甚至是红色^[38]。

Terasil 艳黄 6G(C. I. 分散黄 99; 22) 是一只很令人感兴趣的苯乙烯染料, 它在双取代氨基与丙二氰基之间有一较短的 C=C 双键系统。苯乙烯分散染料原来是作为染醋酸纤维的绿色黄染料。用作为染聚酯纤维时, 在高温染色条件下(热熔法)通常不够稳定。但分子具有双倍大小染料的 (22)。则可提供必需的耐升华牢度。

无色的螺吡喃(spiropyran)类化合物, 具有光致变色性质。在 UV 和 VIS 光线照射下, 此螺吡喃环体系可被打开, 变成了一只只有色的中性菁产物。双羧基咕吨酮也有光致变色性, 并且也形成中性菁结构的产物。

当进行合理的染料分类时, 系统命名有时会引起误导。天然染料甜菜苷(Betanidine, 23), 是红色甜菜的色素^[39], 在中性溶液中是一个双阴离子化合物。但是, 其发色体是一只中性菁的同系物, 在分子一端有两个供电子基(NH 和 COO⁻), 而另一端有一个受电子基(N⁺)。



由于多次甲基染料的结构有较大的差异，所以它们“典型”或“通用”的光学性质是没有的。Kuhn 等人借助于自由电子模型 (FE-MO; 见 2.3 节) 预测了它们的吸收光谱。其最长波长的吸收带主要取决于其结构因素 (例如, 取代基的类型, 多次甲基链的长度)。其相应的吸收波段可以处在 UV、VIS 甚至于 IR 区域 (直至约 $1.5\mu\text{m}$)。在一个有联乙烯系的对称多次甲基染料内, 每增加一对 π -电子, λ_{max} 一般会显现约 $100\sim 120\text{nm}$ 的红移。正如基础理论所预言的那样: 在菁类化合物 (7) 与半菁类化合物 (8) 中, 若用 N-原子取代 β -次甲基会引起强红移, 而用 N 原子同时取代 α -与 β -次甲基 (或反之, 只取代 α -次甲基), 则就会引起蓝移 (见^[40])。

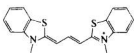
多次甲基染料常常显示溶剂化荧光性能 (即, 溶剂变色与荧光)。这一现象已用实验的和量子力学计算方法进行了研究^[41,42]。

在 20 世纪 80 年代初期, Stampfli 与 Neuenschwander^[43] 首先合成了含有两个共轭三键并在两个链端有供电子/受电子基的化合物 (所谓“推/拉”双乙炔)。遗憾的是, 其吸收波长只相当于相应的多次甲基类化合物, 它们的最长波长吸收带具有强烈的浅色位移 (紫移) 与减色位移。

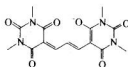
菁类染料之所以具有强二色性是由于它们的棒状结构。这一性质只要在牵延的聚乙烯醇薄膜内做一个简单实验就可很好地阐明^[44]。

多次甲基化合物的分子聚集已经被广泛深入的研究。分子缔合常常导致在较短或较长波长产生一狭窄而较强的谱带。其紫移波段叫 H-谱带 (在紫移的情况下), 而红移的叫 J-谱带 (在 1936 年 E. E. Jelley 提议后)。J-带归因于多次甲基按照硬币堆式 (‘pile-of-coins’) 进行缔合^[45]。Delaney 等人对这些现象作过述评^[46]。

在固体状态时, 晶体结构会强烈的影响多次甲基染料的光学与电子的性质^[46,47]。特别令人感兴趣的是由一个发色的阳离子和一个发色的阴离子组成的“结晶状”染料。这种组合已进行过研究, 例如由 3,3'-二甲基硫代三次甲烷 (24; 阳离子菁) 与 3,3',5,5'-四甲基三次甲烷 (25; 氧杂菁阴离子) 所组成的结晶染料^[48,49]。



24

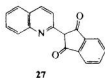
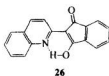


25

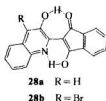
大部分多次甲基染料对温和的还原剂相对较稳定。但酸可使其自然性脱

色，而碱和氧化剂则反之。一般说来，随着次甲基数的增加，上述反应的阻力下降。

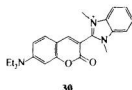
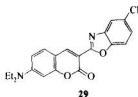
有一类历史较久、数量较小、但仍不失其重要性的多次甲基染料，是在1882年由 Jacobsen 发现的喹酞酮衍生物。其磺化后得到的阴离子型染料喹酞酮(quinophthalone)黄(26)，可用来染羊毛和丝。喹酞酮本身是油料与清漆的着色剂，目前它是一只被广泛应用的三原色中的黄色组分(C. I. 分散黄 54)，用于聚酯纤维织物染色。这只染料的化学结构是多年来一直争论的问题，有人曾提出了如(27)的假定结构(尽管在其中心是 sp^3 杂化 C-原子)。经用 IR 与 NMR 进行研究后，现认为(26)应为醇式结构^[50]。遗憾的是，(27)仍被多数书籍采用，染料索引也不例外。



喹哪啶(2-甲基喹啉)是喹啉黄的主要中间体，喹酞酮由喹哪啶与邻苯二甲酐在有氯化锌存在下于 220℃ 加热而制得。在其喹啉的 3-位上引入另一个—OH 基，如(28a)，可提高其耐光牢度，其改进原因可能是由于有了外加的 H 键。结构基于(28b)而得到的商品叫 Foron 黄 SE-3GL(C. I. 分散黄 64)，在其 4-位上引入了 Br 原子。



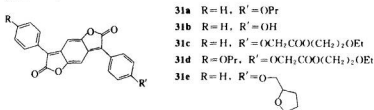
黄色与橙色分散染料或阳离子香豆素染料是另一类重要的基于次甲基类的色素^[51]。它们的大多数具有荧光，作为荧光增白剂使用。通常在其 3-位上含有杂环芳基，特别是苯并咪唑基，苯并噁唑基或苯并噻唑基。一只典型的代表性的中性化合物是 Intrasil 艳黄 10GFF(C. I. 分散黄 232, 29)^[52]。



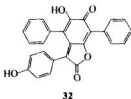
Maxilon 艳黄 10GFF (C. I. 碱性黄 40; 30) 是众所周知的阳离子香豆素染料，它是由相应的苯并咪唑取代的香豆素经双甲基化而制得的。

英国帝国化学公司(I. C. I) 1984 年推出了一只基于咪唑并[2,3-f][1]苯并咪唑的新型次甲基发色体染料叫 Dispersol 红 BNPC(C. I. 分散红 356, 31a)。

这个化合物可分为两组交叉连接反平行的 α, ω -供电子基/双烯酮受电子基, 其供电子基/受电子基由两对 O 与 C=O 基组成。这个发现的不平常在于, 它花费了相当时间才正确地阐明了其的结构。在 1960 年 Juneck 发表了一篇有关苯醌与氟乙酸在水介质中的反应^[53], 并得到了一个红光黑色的沉淀。经用元素分析判定, 认为它是一个并五苯 (pentacene) 的结构。为了使其反应完全, 所用的试剂必须按 4:3 比例加入, 若从机械的观点来看, 上面所提出的结构很难合理解释。因而, 20 年后, Greenhalgh 等人重新研究了此反应^[54]。他们认为此初始化合物应相应于结构 31b。



(31) 类型染料在结构上和一系列称之为 Xylerythrins 的天然红色颜料相关。其母体化合物 xylerythrins (32) 及其衍生物曾由树皮菌 *Peniophora sanguinea* 中分离出来^[55]。此后, 更多的呋喃并苯并呋喃染料投入了工业化生产, 例如, 分散大红 SF-PC (31c), 分散红 D-SF (31d) 以及 Sumikaron 红 S-BWF (31e) 等。直到现在, Hallas 等人仍认为呋喃并苯并呋喃染料仍是大家研究的焦点^[56]。



32

工业多次甲基染料的历史可分为三个发展阶段。1856 年 Williams 发现了第一只合成菁类染料, 即 (39) [见下一节图式 (3-3)], 与 Perkin 发现的苯胺紫相反, 它并没有立即进入工业化开发^[57]。1912 年菁类化合物最终结构的阐明, 开辟了一条开发合成多次甲基染料合理的途径^[58]。当 König 于 1920 年代成功地由原甲酸酯合成了大量的多种次甲基化合物后, 开始了被称为“经典的”发展阶段。这些类型化合物曾被广泛地开发, 并在早期卤化银照相中作为增敏剂。1950 年代, 杜邦 (Du Pont) 公司发现了在纺织印染行业中耐光牢度极差的阳离子染料, 在聚丙烯腈纤维上的耐光牢度却令人惊奇的高。如 C. I. 碱性黄 11, 以前商品名为碱性黄 OL (11; 参见表 3-1)。与此同时, Zollinger 也独立地发现了二苯甲基染料与三苯甲基染料染聚丙烯腈纤维具有极佳的性能 (参见 4.4 节)。从那以后, 许多新的阳离子染料得到工业化的发展。

有关工业化的多次甲基染料曾出版了许多参考书与专著。Hamer^[59]有关菁类染料的杂环化学是一部上佳的专著, 值得推荐的还有 Sturmer^[60]及 Raue^[38]在

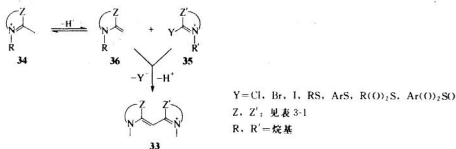
Ullmann 工业化学百科全书中所撰写的有关章节。有关手性三次甲基染料和五次甲基染料, 可参看 Reichardt 于 1995 年所发表的论文^[61]。Behara 等人最近出版了一篇最新的有关菁类染料的化学及现代应用的述评^[62]。

3.4 多次甲基染料的工业制备方法

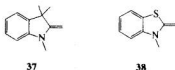
尽管多次甲基染料结构有较大的差异—不同的(杂环)供电子取代基、受电子取代基、官能团和链长度等, 但它们的制备只涉及少数几个合成原理。其中, 尤其重要的是亲核与/或亲电取代反应, 在它们之前或之后要进行脱质子反应^[38]。

对称的($Z=Z'$)与不对称的($Z\neq Z'$)类型(33)的三次甲基菁染料大多可很容易地由在 2-位上带有一个甲基的杂环季铵盐(34)和另一只带有离去基 Y 的杂环季铵盐(35)来合成[图式(3-2)]。化合物 34 原位先用相应的脂肪叔胺脱质子制得 C-亲核的 36, 然后与 35 于酒精溶液中反应。

图式(3-2)



值得注意的是: 可用不同的杂环化合物进行这种反应, 吡啶 (例如, 1,3,3-三甲基-2-次甲基-吡啶, 37, 费歇尔碱), 苯并噻唑 (例如, 2,3-二氢-2-次甲基-3-甲基苯并噻唑 38), 苯并噻唑, 苯并噻唑或某些不太重要的噻唑衍生物。在这些化合物中最经常用的离去基 (Y) 是硫代烷基。



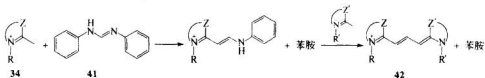
若两只杂环偶联试剂都是噻唑衍生物, 则可得到在供电子基与受电子基之间由 7 个次甲基 C-原子组成的菁类化合物[图式(3-3)]。Williams 原菁 (original cyanine, 39) 就是这类结构的化合物。Williams 用含有某些 4-甲基噻唑 (lepidine) 的不纯的 N-乙基噻唑的碘化物为原料, 用氧化偶联法合成化合物 39^[57], 此反应以 NaOH 作碱剂来实现, 其机理类似于已知 Me 基在 2-位的噻唑啉鎓盐同系物。1856 年 Williams 研究此反应时, 在化合物的 4-位上还没有一只较好的离去基。后来用¹H-NMR 证明, 第二个噻唑啉离子扮演了最初加成物的氢负离子受基的角色。

The reaction scheme shows the synthesis of compound 39. It involves the reaction of a substituted benzimidazole cation (with a substituent Y) and a substituted benzimidazole anion to form compound 39, which is a dicationic species with a central CH group.

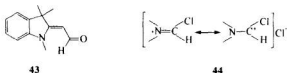
在合成含有三个次甲基的菁染料时 (40), 其标准方法是用 2 当量的结构 34 类型的 2-甲基杂环季铵盐与 1 当量原甲酸三乙酯反应 [图式 (3-4)]。在此反应中, 原甲酸酯中的二个 EtO-基被 (34) 所取代, 而第三个 EtO 基以消去 EtOH 方式形成中心 C=C 键。对此多步反应确切的反应机理尚不太清楚。

$$2 \begin{array}{c} \text{Z} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} = \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{R} \end{array} + \text{HC}(\text{OEt})_3 \xrightarrow{\text{光}} \begin{array}{c} \text{Z} \qquad \qquad \text{Z} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} = \text{C} - \text{C} = \text{C} = \text{C} - \text{N} \\ | \qquad \qquad | \qquad \qquad | \\ \text{R} \qquad \qquad \text{R} \end{array}$$

图式 (3-5)



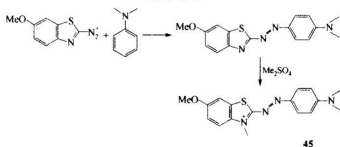
氮杂菁类,即其中的一个或多个次甲基被 N-原子所取代,它们在照相方面的重要性较小。但其单-、双-和三-杂氮半菁化合物可被用作染腈纶纤维的阳离子染料。(Maxilon)黄 5G(11,见表 3-1)是由 2,4-二甲氧基苯胺和所谓的费歇尔醛(Fischer aldehyde, 43, 1,3-二氢-1,3,3-三甲基-2H-吡啶-2-亚甲基醛)反应而得。后者在经典的 Vilsmeier 甲酰化条件下(DMF 加 POCl_3 , SOCl_2 或 COCl_2)与化合物 44 反应而制得。



63

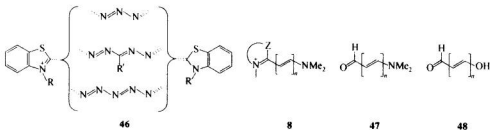
(3-6) 所示的 Astrazone 蓝 GL(C. I. 碱性蓝 54; **45**)，可由 (杂) 芳香化合物经重氮化、偶合，随后进行季铵化而制得^[63]。

图式 (3-6)



杂氮中性菁类和氮杂氧杂菁类化合物一般用于彩色照相，这些化合物将在 14.2 节中讨论。

对称的苯并噻唑结构 **46** 型的 3-、4-、5-氮杂菁化合物，主要由 Hünig^[64] 与 Balli^[65] 分别采用氧化偶联的方法和与叠氮镆盐反应而得。在单链菁 (**8**) 化合物中，其中多次甲基链两端用 Me_2N 基加以封断，已合成了由 $n=0$ (在 N-原子之间有一个次甲基) 至 $n=6$ (13 个次甲基基) 的化合物^[66]。它们可以有选择的被水解成中性菁的相应 ω -(二甲基氨基) 多烯醛 (**47**)，继续水解就成为结构 (**48**) 型的氧杂菁类化合物。这三种类型的染料，在进行吸收光谱的实验测定值与理论计算值比较时非常重要。



如前所述，大多数多次甲基染料上的 N-原子是处于次甲基链连接的 C-原子的 α -位上。但在某些情况下，N-原子可在 β -位而不在 α -位，如 3,3'-吡啶类菁类化合物。因为这些化合物不能以 Kekulé 型分子式来表达，Fabian 称它们为非 Kekulé 多次甲基染料^[67]。

3.5 多烯化合物的合成

简单的多烯化合物可经乙炔的 (控制) 聚合反应而得。但是在过去，被分离出的却是一些很不规则的聚合产品。尽管乙炔化学的研究可上溯到 19 世纪，但至今仍未进行系统的研究。这种趋向持续了相当一段时间，甚至到第二次世界大战后，在有关颜色化学的专著与论文中，包括 Guthries 在 1990 年对聚合物色素的述评中，都没有对合成多烯化合物进行过讨论^[68]。

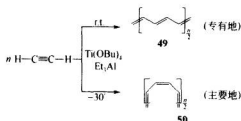
自从 1960 年代以来,在文献中逐渐增多了有关多烯化合物合成方面的报道,特别是聚乙炔、聚芳烯 (polyarylene), 亚苯基-乙烯聚合物 phenylene-vinylene), 最近还有亚芳基-乙烯聚合物 (polyarylene-vinylene) 等^[69,70] 的报道。这些化合物之所以有较大的工业价值,是因为它们具有能导致它们成为理想功能色素的物理化学性质。人们在观察到聚乙炔化合物涂膜具有一个极高的导电性和对亚苯基-乙烯聚合物显现出高度光电效应后,就导致了一个新研究领域的快速发展。

1958 年, Natta 于己烷中在 $\text{AlEt}_3/\text{Ti}(\text{OPr})_4$ 催化下得到了高度结晶的、有规则结构的乙炔线性聚合物^[71]。两年后, Luttinger 在第Ⅳ族金属盐与某一氢源化合物 [如 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{NaBH}_4$] 组合中使乙炔发生聚合反应^[72]。在 20 世纪 60 年代后期, Shirakawa 对一只非水溶性、对空气敏感的聚乙炔黑色粉末产生了兴趣。他请他的韩国同事进行了制备。由于语言方面的误会, 这位韩国化学家所用的催化剂是以摩尔而不是毫摩尔计量的, 结果得到了一个表面具有貌似金属斑点的奇异物质^[73]。于是 Shirakawa 与 Mac Diamid 和 Heeger 合作, 开始对此奇怪化合物进行系统地研究。令人惊奇的是, 涂有这种有光亮的金属斑点薄膜的样品, 导电性增加了八个数量级以上, 几乎达到了铜的导电性^[74]。这个发现, 使这三位科学家获得了 2000 年诺贝尔化学奖^[75]。

若涂膜中有诸如 I_2 或 AsF_5 等氧化剂后, 则会从聚乙炔的 π -电子系统吸引电子。若再将一个电场施加到此薄膜上, 则电荷 (“电空穴”) 会沿着准无限的高分子链移动。这个发现令人信服地说明了用自由-电子模型 (FE-MO) 对那些有机染料的光吸收所作的预测的结果。在定域位的 π 系统内, 电子如 “气体” 那样在分子结构周围可以自由地移动。换句话说, 光吸收和导电性, 这两个明显独立地物理作用, 竟基于相同的原理之上!

在 20 世纪 80 年代, Enkelmann 等人^[76a,76b], 还有 Frohner 与 Wüchel^[76c] 为了制备导电薄膜而改进了乙炔的聚合方法。将 NaBH_4 加到乙炔饱和的 EtOH 中, 接着加入 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$, 在室温时黑色片状的 (E) 式-聚乙炔 (49) 即可沉淀出来, 而其 (Z) 式异构体 (50) 则主要在 30°C 以上才能得到 [见图式 (3-7)]。

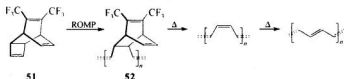
图式 (3-7)



聚乙炔化合物的先天的不溶解性和空气敏感性对化学家仍是一个主要的挑战。因此, 大量的研究工作涉及设计适宜的操作和能有效转化成聚合物的前置体的开发。在诸多建议中, Feast 等人所提出的路线是众所周知的^[77]。1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔与 1,2,5,6-环辛四碳烯很易进行热环加成反应, 得到

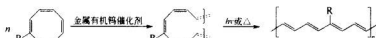
了 7,8-双(三氟甲基)三环[4.2.2.0^{2,5}]-3,7,9-癸碳烯(51) [图式 (3-8)]。从后者出发,在开环复分解聚合引发剂 (ROMP),如 $\text{WCl}_6/\text{SnMe}_4$ 的存在下,制得了前置聚合物 (52)。此化合物不仅可在多种溶剂中溶解,并可顺利地提纯。最后,通过一复杂的热聚合反应,可获得了各种结晶形态的聚乙炔化合物。最近有报道说,也可用其他 ROMP 引发剂,在聚合物中引入某些端基^[78]。

图式 (3-8)



Grubbs 及合作者报道了用相对溶解较好的单取代环辛四烯,通过开环复分解聚合反应来制取链取代的聚乙炔化合物^[79] [图式 (3-9)]。

图式 (3-9)



在众多学者中 Tabata 及合作者在铈-降冰片二烯和钼复分解引发剂的存在下,研究了 [2-(三氟甲基)苯基]乙炔的聚合反应^[80]。借助于核磁共振 (NMR)、顺磁共振 (ESR)、激光拉曼光谱以及溶剂和漫反射 UV 光谱帮助,鉴别了各种结构异构体。

结构 (53) 型的聚-(双乙炔) 化合物是非常有兴趣的,因为它们的固态聚合反应可得到近乎完美的聚合物单晶^[81]。

自 20 世纪 80 年代中期,就已经知道聚(三-乙炔)化合物。Diederich 等人对其进行了深入的研究^[82],他们制备了 11 只 (54) 型结构的化合物 [$\text{R} = (t\text{-Bu})$]

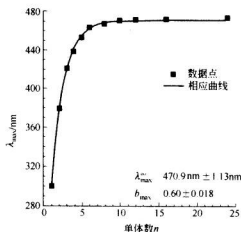
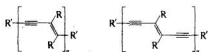


图 3-1 去耦合的聚三乙炔低聚物 (54) 最长波长谱带的最高吸收 (λ_{max}) 收敛性 (CHCl_3 , 室温)^[82a]

Bu)Me₂SiOCH₂, R'=Et₃Si, n=1~24], 以长度可达 17.8nm 的棒状化合物, 其相应 UV/VIS 光谱的最长波长的最高吸收在 471nm (图 3-1) 收敛。

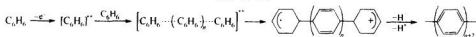


53

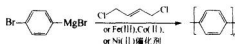
54

另一类重要的合成多烯化合物是聚苯(撑)(polyphenylene)化合物。1963 年 Kovacic 提出了一个简单的苯和取代芳烯用 CuCl₂ 与路易斯酸在 25~35℃ 的氧化聚合方法 [图式 (3-10)]^[83]。另一条路线是: 将二卤代苯的单-格利雅试剂, 在有机金属催化剂与某些促进剂 (如 1,4-二氯-2-丁烯) 存在下, 进行偶联反应, 此法可用来合成取代的聚苯化合物 [见图式 (3-11)]^[84]。

图式 (3-10)

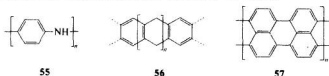


图式 (3-11)



从 19 世纪中期以来, 人们已熟知苯胺在酸性介质中溶解后, 在氧化剂存在下, 可在纺织品上生成黑色——苯胺黑, 用于棉的染色, 它生成线型的聚苯胺 (polyaniline, 55), 同时还含有因脱氢和环构而产生的 (吡嗪类) 副产物。在 20 世纪 90 年代 MacDiarmid 与其他一些学者对线型聚苯胺的形成重新进行了研究^[85]。他们认为, 仅当它们处于质子化形式时聚合反应才能进行 (“质子酸掺杂法”)。

聚苯的化合物延伸是线型聚并苯 (56) 与聚亚芳基 (57) 化合物。这种 “两度空间” 的芳香聚合物比其线型同类物刚性大一些。看来, 这种长的梯状或带状的聚合物, 他们的刚性与稳定性可能会有些下降。情况的确如此, 对线型聚并苯类化合物来说, 只有少数低聚物是已知的^[86]。反之, 如 (57) 型结构的聚亚芳基化合物以及所谓的多 [N] 亚苯基化合物 (58) 是比较稳定的。Vollhardt^[87] 提出了一条合成聚亚芳基化合物的路线 [见图式 (3-12)]。

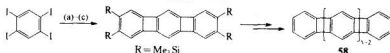


55

56

57

图式 (3-12)



58

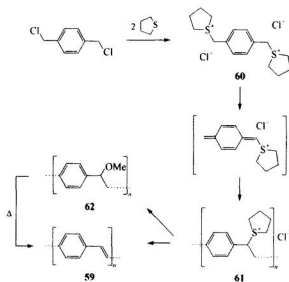
(a) Me₂Si—C≡C—H, Pd(C₆H₅CH)₂Cl₂, CuI; (b) KOH;
(c) Me₂Si—C≡C—H, CpCo(CO)₂, hv, Δ

最近几十年中对聚杂亚芳基化合物的合成方法也已进行了研究，特别是1,4-聚噻吩以及1,4-聚吡咯化合物，它们的电致发光性质引起了人们的兴趣（参见13.10节）。

1990年，Friend, Holmes以及他们的合作者发现了聚（亚芳基-乙烯）化合物当受到电激化后会发射光^[88]。这个重要的发现致使这类化合物成为他们几年内主要的研究目标。因为电致发光现象可在光电子工业应用，例如发射二极管（LED）。不过，要求产品具有极高的化学纯度（见13.10节）。

最普通的电致发光聚合物是（对-亚苯基-乙烯）类化合物（PPV, **59**）及它们的衍生物。PPV是一只黄色有荧光固体，它的电致发光的最高发射光谱的最高吸收为520nm与551nm。它几乎为完全不溶。这问题只能通过应用溶解好的前置体来解决。Dow化学公司在1968年推出了一个制备纯PPV方法^[89]，如图式（3-13）所示。首先，1,4-二-（氯甲基）苯[●]与2个当量的四氢噻吩反应得到其双（硫）盐衍生物（**60**），然后在NaOH存在下聚合而得到（**61**）。经MeOH加成，得到溶解度较好的聚合物（**62**）。其摩尔质量 $M_r \geq 100\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[90]。经提纯后，聚合物（**62**）的薄膜（约100nm厚）在高真空下，于180~300℃高温加热后转化成PPV（**59**）。但化合物（**62**）在高温时有可能被氧化，从而降低PPV发光效率。现已提出解决此问题的各种优化方法。选用1,4-二-（溴甲基）苯作原料在惰性气体中反应，转化反应的温度可降到100℃^[91,92]。

图式（3-13）



● 原文为：1,4-bis(dichloromethyl)benzene 系误，应为 1,4-bis(chloromethyl)benzene。下面二-溴甲基衍生物亦同。（译注）

用完全不同的路线来制备 PPV 在文献中也有记载,但仅有很小部分被发射二极管工业采用^[20]。

Braun 与 Heeger 以及日本住友公司的 Ohnishi 小组曾研究过可溶性的 PPV 衍生物^[93]。他们开发了带有相对长的烷氧基链(例如,2-氧乙基己基)的(2,5-二烷氧基-1,4-亚苯基)乙烯聚合物,这些氧乙基支链可防止聚合物构架的聚集^[93]。该类化合物显示出完全未预料到的、电致发光发射光谱的红移效应($\lambda_{\max} \approx 590\text{nm}$)。

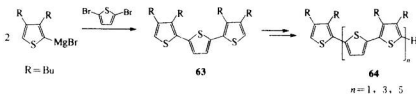
由于它们的高发光率,聚-(亚苯基-乙烯)(PPV)、聚-(p-亚苯基)化合物(PPP)以及相关的化合物很适合应用于三原色平面插板显示。它们的激发光可用颜色转换技术产生另外两种颜色(绿色与红色)^[94]。如纺织染料的光谱区域所述的那样,这个三混色可通过 CIE 图解法对其进行光谱分析(参见图 1-1)。

最近几年,在开发 PPV 与 PPP 型的对位-取代的共轭多烯化合物方面,做了大量的研究工作。在寻求改进材料性质与溶解性能时,获得了高达 37 个苯环、分子式为 $\text{C}_{222}\text{H}_{150}$ 的单层分散星状低聚的亚苯基化合物^[95]。

当然,本节中如不提到低聚与聚噻吩化合物,是不完全的。该类化合物,自 90 年代后期以来,显得越来越重要了^[96,97]。聚噻吩在中性状态和氧化状态时,不仅显示出高度耐热稳定性,而且已经被应用到有机场效应晶体管^[98]、光发射装置^[99]和光太阳能电池上^[100]。

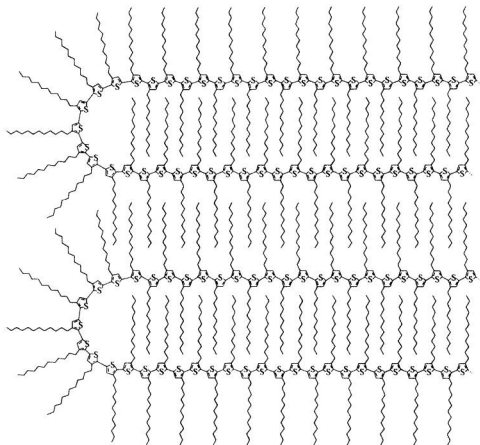
Krömer 和 Bäuerle 合成了一些丁基取代的噻吩低聚物^[101]。由 2-溴噻吩的单-格氏试剂与 2,5-二溴噻吩在 Ni-催化下交叉-偶联反应制得前置体 (63) [图式 (3-14)]。经过一系列类似步骤,单乙炔化和 Cu 促进的双聚化,再经过环构化可得到了低聚噻吩化合物 (64)。一个类似系列的首尾偶联(3-己基)噻吩($\text{R}=\text{己基}$)低聚物也可由此法制得。(64) 型丁基取代物。 $n=1$ 为黄色, $n=2,3$ 都为红色,而那些相关的 3-己烷基取代低聚物,若 $n=1$ 为橙色, $n=2$ 为红色, $n=3$ 为黑色。遗憾的是,作者在论文的实验部分没有提供确切的光谱数据!

图式 (3-14)

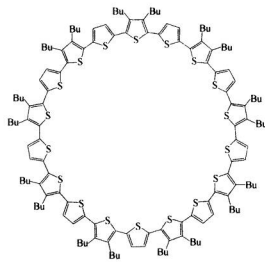


Bäuerle 及其合作者们还合成了一系列 2,5-连接的聚-(3-烷基)噻吩化合物。若是十二烷基取代的化合物 (65),在某种的条件下它呈现出一个有规则折叠的构型^[102]。

这些学者们也合成了第一只有 12、16 与 18 个重复单元的全 α -共轭大环构的低聚噻吩化合物,如化合物 (66)^[103]。



65



66

除经典的多烯染料的合成工作^[69,70,83]以外,最近的还有某些评述文章值得推荐^[96]。这些新颖聚合物多烯化合物的合成和应用仍代表了一个活跃的研究领域,大约有 60 个工业企业,还有更多的大学研究机构参与了这项工作。这方面,将在电致发光(参见 13.10 节)及光盘信息记录系统章节中(见 14.7 节)作进一步讨论。

参 考 文 献

- 1 G. Britton, S. Liaaen-Jensen, H. Pfander (Eds.), *Carotenoids*, Birkhäuser, Basel, 1995.
- 2 J. P. Wolf, H. Pfander, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 62.
- 3 J. B. Boussingault, *Liebigs Ann. Chem.* **1825**, 28, 440.
- 4 A. Häberli, H. Pfander, *Helv. Chim. Acta* **1999**, 82, 696.
- 5 O. Isler, W. Huher, A. Ronco, M. Kofler, *Helv. Chim. Acta* **1947**, 30, 1911.
- 6 P. Karrer, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1950**, 33, 1172.
- 7 H. H. Inhoffen, F. Bohlmann, F. Bertram, G. Rummert, H. Pommer, *Liebigs Ann. Chem.* **1950**, 570, 54.
- 8 N. A. Milas, P. Davies, I. Belic, D. Iles, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4844.
- 9 O. Isler (Ed.), *Carotenoids*, Birkhäuser, Basel, 1971.
- 10 O. Straub, in *Key to Carotenoids*, H. Pfander, M. Gerspacher, M. Rychener, R. Schwabe (Eds.), 2nd edn., Birkhäuser, Basel, 1987.
- 11 H. Mayer, O. Isler, in [9].
- 12 J. Paust, *Chimia* **1994**, 48, 494.
- 13 H. Pommer, P. C. Thieme, *Top. Curr. Chem.* **1983**, 109, 165.
- 14 C. S. Foote, R. Denny, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 6232.
- 15 J. Krinsky, in [9].
- 16 M. G. Leuenberger, C. Engloch-Jarret, W.-D. Woggon, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 2614.
- 17 H. G. Khorana, G. E. Gerber, W. C. Herlihy, C. P. Gray, R. J. Anderegg, K. Nihei, K. Biemann, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1979**, 76, 5045.
- 18 Y. A. Ovchinnikov, N. G. Abdulaev, M. Y. Feigina, A. V. Kiselev, M. A. Lobanov, *FEBS Lett.* **1979**, 100, 219.
- 19 Y. A. Ovchinnikov, *Dev. Bioenerg. Biomembr.* **1983**, 6, 261; J. Nathans, D. S. Hogness, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1984**, 81, 4851.
- 20 K. Palczewski, T. Kumasaka, T. Hori, C. A. Behnke, H. Motoshima, B. A. Fox, T. Le, D. C. Teller, T. Okada, R. E. Stenkamp, M. Yamamoto, M. Miyano, *Science* **2000**, 289, 739; D. C. Teller, T. Okada, C. A. Behnke, K. Palczewski, R. E. Stenkamp, *Biochemistry* **2001**, 40, 7761.
- 21 W. B. Marks, W. H. Dobelle, E. F. MacNichol, *Science* **1964**, 143, 1181; P. K. Brown, G. Wald, *Science* **1964**, 144, 45.
- 22 R. R. Rando, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1881.
- 23 V. Balogh-Nair, K. Nakanishi, in C. Tamm (Ed.), *New Comprehensive Biochemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1982, Vol. 3, Chapt. 7.
- 24 M. B. Sporn, A. B. Roberts (Eds.), *The Retinoids*, Academic Press, New York, 1984, Vols. 1 & 2.
- 25 W. Gärtner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 2977; G. Gröbner, I. J. Burnett, C. Glaubitz, G. Chol, A. J. Manson, A. Watts, *Nature (London)* **2000**, 405, 810.
- 26 J. Nathans, D. Thomas, D. S. Hogness, *Science* **1986**, 232, 193 and 203.
- 27 W. Marwan, D. Oesterheld, *J. Mol. Biol.* **1987**, 195, 333; D. Oesterheld, J. Tittor, *Trends Biol. Sci.* **1989**, 14, 57; D. Oesterheld, W. Marwan, in A. E. Evangelopoulos (Ed.), *Receptors, Membrane Transport and Signal Transduction*, Springer, Berlin 1989, p. 282.
- 28 R. Raue, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edn., VCH, Weinheim, 1990, Vol. A15, p. 151.
- 29 R. Brouillard, G. Mazza, Z. Saad, A.-M. Albrecht-Gary, A. Cheminat, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2604; O. Dangles, R. Brouillard, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 247.
- 30 O. Dangles, *Analysis* **1997**, 25, M50.
- 31 T. Kondo, K. Yoshida, A. Nakagawa, T. Kawai, H. Tamura, T. Goto, *Nature (London)*

- 1992, 358, 515.
- 32 T. Kondo, M. Ueda, H. Tamura, K. Yoshida, M. Isobe, T. Goto, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, 33, 978.
- 33 B. Alluis, N. Pérol, H. El hajji, O. Dangles, *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 429.
- 34 C. A. Rice-Evans, L. Packer, *Flavonoids in Health and Disease*, Marcel Dekker, New York, 1997.
- 35 J. B. Harborne (Ed.), *The Flavonoids. Advances in Research*, Chapman & Hall, London, 1988; J. B. Harborne, *The Flavonoids. Advances in Research since 1986*, Chapman & Hall, London, 1994.
- 36 W. Baumann, to Sandoz Ltd., German Offen. 2929001, 1978 (*Chem. Abstr.* **1980**, 93, 48539e).
- 37 J. Hu, P. Skrabal, H. Zollinger, *Dyes and Pigments* **1987**, 8, 189.
- 38 R. Raue, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edn., VCH, Weinheim, 1990, Vol. A16, p. 487.
- 39 H. Wyler, T. J. Mabry, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1963**, 46, 1745.
- 40 J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer, Berlin, 1980.
- 41 A. A. Ishchenko, V. A. Svidro, N. A. Derevyenko, *Dyes and Pigments* **1989**, 10, 85.
- 42 G. G. Dyadyusha, A. M. Kolesnikov, A. D. Kachkovski, *Dyes and Pigments* **1989**, 10, 111.
- 43 U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Chimia* **1981**, 35, 336; U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Chimia* **1984**, 38, 157.
- 44 L. V. Natarajan, M. Robinson, R. E. Blankenship, *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, 241.
- 45 G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1936**, 49, 563.
- 46 J. Delaney, M. Morrow, C. J. Eckhardt, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 122, 147.
- 47 J. Tanaka, M. Tanaka, M. Hayakawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 3109.
- 48 M. C. Etter, R. B. Kress, J. Berstein, D. J. Cash, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6921; M. C. Etter, B. N. Holmes, R. B. Kress, G. Filipovitch, *Isr. J. Chem.* **1985**, 25, 264.
- 49 P. D. Ries, C. J. Eckhardt, J. R. Collins, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 5020.
- 50 F. Kehrer, P. Niklaus, B. K. Manukian, *Helv. Chim. Acta* **1967**, 50, 2200.
- 51 R. M. Christie, *Rev. Prog. Coloration* **1993**, 23, 1.
- 52 N. R. Ayyangar, K. V. Srinivasan, T. Daniel, *Dyes and Pigments* **1990**, 13, 301.
- 53 H. Junek, *Monatsh. Chem.* **1960**, 91, 479.
- 54 C. W. Greenhalgh, J. L. Carey, D. F. Newton, *Dyes and Pigments* **1980**, 1, 103; anonymous author, *J. Soc. Dyers Colour.* **1991**, 107, 3.
- 55 J. Gripenberg, *Acta Chem. Scand.* **1965**, 19, 2242; J. Gripenberg, L. Hiltunen, T. Pakkanen, *Acta Chem. Scand.* **1979**, B33, 6.
- 56 G. Hallas, C. Yoon, *Dyes and Pigments* **2001**, 48, 107 and 121; G. Hallas, C. Yoon, *Coloration Technol.* **2002**, 118, 125.
- 57 C. H. Williams, *Trans. R. Soc. Edinb.* **1856**, 21, 377.
- 58 A. Kaufmann, E. Vonderwahl, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, 45, 1404.
- 59 F. M. Hamer, *The Cyanines and Related Compounds*, Interscience, New York, 1964.
- 60 D. M. Sturmer, in *Kirk-Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th edn., John Wiley & Sons, New York, 1993, Vol. 7, p. 782.
- 61 C. Reichardt, *J. Phys. Org. Chem.* **1995**, 8, 761.
- 62 A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1973.
- 63 H. H. Bosshard, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1959**, 42, 1659.
- 64 S. Hünig, H. Balli, K. H. Fritsch, H. Herrmann, G. Köbrich, H. Werner, E. Grigat, F. Müller, H. Nöther, K.-H. Oette, *Angew. Chem.* **1958**, 70, 215; S. Hünig, H. Balli, E. Breither, F. Brühne, H. Geiger, E. Grigat, F. Müller, H. Quast, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1962**, 1, 640; S. Hünig, H. Quast, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 711, 139.
- 65 H. Balli, *Helv. Chim. Acta* **1974**, 57, 1912.
- 66 S. S. Malhotra, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3812.
- 67 J. Fabian, *J. Prakt. Chem.* **1989**, 331, 737.
- 68 J. T. Guthrie, *Rev. Prog. Coloration* **1990**, 20, 40.
- 69 W. J. Feast, J. Tsibouklis, K. L. Pouwer, L. Groenendaal, E. W. Meijer, *Polymer* **1996**, 37, 5017.
- 70 A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 403.

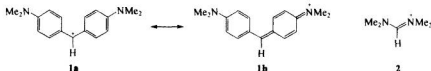
- 71 G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, *Atti Accad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat.* **1958**, 25, 3.
- 72 L. B. Luttinger, *Chem. Ind. (London)* **1960**, 1135; L. B. Luttinger, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 1591.
- 73 H. Shirakawa, S. Ikeda, *Polymer J.* **1971**, 2, 231; H. Shirakawa, S. Ikeda, T. Ito, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.* **1974**, 12, 11.
- 74 H. Shirakawa, E. J. Lewis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578; C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Lewis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098.
- 75 H. Shirakawa, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 2574; A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 2581; A. J. Heeger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 2591.
- 76 V. Enkelmann, W. Müller, G. Wegner, *Synth. Met.* **1980**, 1, 185; V. Enkelmann, G. Lieser, W. Müller, G. Wegner, *Angew. Makromol. Chem.* **1981**, 94, 105; J. Frohner, L. Wuckel, *Acta Polym.* **1987**, 38, 334.
- 77 J. H. Edwards, W. J. Feast, *Polymer* **1980**, 21, 595; J. H. Edwards, W. J. Feast, D. C. Bott, *Polymer* **1984**, 25, 395; P. J. S. Foot, P. D. Calvert, N. C. Billingham, C. S. Brown, *Polymer* **1986**, 27, 448; D. C. Bott, C. S. Brown, C. K. Chat, W. S. Walker, W. J. Feast, P. J. S. Foot, P. D. Calvert, N. C. Billingham, R. H. Friend, *Synth. Met.* **1986**, 14, 245.
- 78 G. Widawski, W. J. Feast, P. Dounis, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1847.
- 79 C. B. Gorman, E. J. Ginsburg, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1397.
- 80 M. Tabata, T. Sone, Y. Sadahira, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 265; T. Sone, R. Asako, T. Masuda, M. Tabata, T. Wada, H. Sasabe, *Macromolecules* **2001**, 34, 1586, and refs. cit. therein.
- 81 R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, 36, 248.
- 82 a) R. E. Martin, U. Gubler, J. Cornil, M. Balakina, C. Bourdon, C. Bosshard, J.-P. Gisselbrecht, F. Diederich, P. Günter, M. Gross, J.-L. Brédas, *Chem. – Eur. J.* **2000**, 6, 3622; b) M. J. Edelmann, M. A. Estermann, V. Gramlich, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 473; c) M. J. Edelmann, S. Odermann, F. Diederich, *Chimia* **2001**, 55, 132.
- 83 P. Kovacic, M. B. Jones, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 357.
- 84 N. Toshima, T. Asakura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 948.
- 85 J.-C. Chiang, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **1986**, 13, 193; I. Wang, X. Jing, F. Wang, *Synth. Met.* **1991**, 41–43, 739; S. S. Pandey, S. Annapoorani, B. D. Malhotra, *Macromolecules* **1993**, 26, 1190; J. Stejskal, R. G. Gilbert, *Pure Appl. Chem.* **2002**, 74, 857.
- 86 K. H. Koch, K. Müllen, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2091.
- 87 K. P. C. Vollhardt, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 153.
- 88 J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. MacKay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature (London)* **1990**, 347, 539.
- 89 R. A. Wesseling, R. G. Zimmermann, to Dow Chemical, US-B 3401152, 1968; R. A. Wesseling, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **1985**, 72, 55.
- 90 D. A. Halliday, P. L. Burn, R. H. Friend, D. D. C. Bradley, A. B. Holmes, *Synth. Met.* **1993**, 55, 902.
- 91 P. L. Burn, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, D. A. Halliday, A. B. Holmes, R. W. Jackson, A. Kraft, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1992**, 3225.
- 92 R. O. Garey, U. Baier, C. Bubeck, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 561; V. H. Tran, V. Marsardier, T. P. Nguyen, J. Davenas, *Polymer* **1996**, 37, 2061; M. Herold, J. Gmeiner, W. Riess, M. Schwoerer, *Synth. Met.* **1996**, 76, 109.
- 93 D. Braun, A. J. Heeger, H. Kroemer, *J. Electron. Mater.* **1991**, 20, 945; S. Doi, M. Kuwabara, T. Noguchi, T. Ohnishi, *Synth. Met.* **1993**, 57, 4174.
- 94 S. Tasch, C. Brandstätter, F. Meghdadi, G. Leising, L. Athouel, G. Froyer, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 33; G. Leising, S. Tasch, C. Brandstätter, W. Graupner, S. Hampel, E. J. W. List, F. Meghdadi, C. Zenz, P. Schlichting, U. Rohr, Y. Geerts, U. Scherf, K. Müllen, *Synth. Met.* **1997**, 91, 41.
- 95 V. S. Iyer, M. Wehmeier, J. D. Brand, M. A. Keestra, K. Müllen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, 36, 1604.
- 96 U. Scherf, *Top. Curr. Chem.* **1999**, 201, 163; J. Leuninger, K. Müllen, in J. L. Brédas (Ed.), *Conjugated Polymers, Oligomers and Dendrimers*, Franqui Scientific Library, De Boeck, Louvain-la-Neuve, 1999, Vol. 4, p. 205; A. J. Beresheim, M. Müller, K. Müllen, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1747; A. S. Hay, *Prog. Polym. Sci.* **1999**, 24, 45; T. M. Swager, in J. K.

- Whitesell (Ed.), *Organised Molecular Assemblies in the Solid State*, John Wiley & Sons, New York, 1999, p. 39; J. R. Sheats, P. F. Barbara, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 191; M. M. Murray, A. B. Holmes, in G. Hadziivannou, P. F. Van Hutten (Eds.), *Semiconductor Polymers*, Wiley/VCH, Weinheim, 2000, p. 1; M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1565; J. L. Segura, N. Martin, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 2403; U.-M. Wiesler, T. Weil, K. Müllen, *Top. Curr. Chem.* **2001**, 212, 1.
- 97 J. M. Tour, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 537; J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173; P. Bäuerle, in [98], p. 105.
- 98 F. Garnier, in K. Müller, G. Wegner (Eds.), *Field-Effect Transistors Based on Conjugated Materials in Electronic Materials. The Oligomer Approach*, Wiley/VCH, Weinheim 1998, p. 559.
- 99 U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1471.
- 100 N. Noma, T. Tsuzuki, Y. Shirota, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 647.
- 101 J. Krömer, P. Bäuerle, *Tetrahedron* **2001**, 57, 3785; T. Kirschbaum, C. A. Briehm, P. Bäuerle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I* **2000**, 1211.
- 102 E. Mena-Osteritz, A. Meyer, B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Bäuerle, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 2680.
- 103 J. Krömer, I. Rios-Carreras, G. Fuhrmann, C. Musch, M. Wunderlin, T. Debaerdemacker, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 3481; E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 243.

第4章 二芳次甲基与三芳次甲基染料及其氮杂同系物

4.1 结构概况

二芳次甲基染料的最简单代表是 Michler's hydrol[(双二甲氨基苯基)甲烷, 1[●]]。其共振结构(1b)是 *N,N,N',N'*-四甲基脒鎓离子(2)的“双苯基”同系物。化合物(2)是氮杂多次甲基染料母体结构的代表。

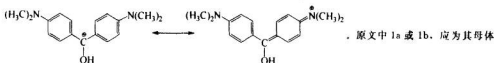


在这类染料内,除 Me_2N 取代基之外,还有其他供电子基团,特别是氨基(伯、仲或叔氨基)、 OH 及 O^- 基。

在较老文献中,米氏醇及有关的化合物称为二芳与三芳甲烷染料,这是一个易引起误解的术语。因这类染料中心 C-原子不是 sp^3 杂化,而是 sp^2 杂化。Dähne 在 1965 年^[1]建议,应称其为叫多芳次甲基染料,而不应称为多芳甲烷化合物[●]。但是,在此 14 年之前,当 Kuhn 把米氏醇(1)作为 $\text{R}_2\text{N}-(\text{CH}=\text{CH})_4-\text{CH}=\text{N}^+\text{R}_2$ 同系物处理时,就已经确认了多芳次甲基以及次甲基染料的化学结构^[2]。

在三芳次甲基染料中,在中心次甲基上带有三个而不是两个芳基,最简单的例子是孔雀绿[malachite green, C. I. 碱性绿 4; (3)]。第三只芳环上也可带有另一个供电子基(D),如结晶紫[crystal violet, C. I. 碱性紫 3; (4)],或用一个带有官能团取代的萘环取代,如 NaphthaleneV[C. I. 酸性绿 16; (5)]。

● Michler's hydrol 结构应为 , 其共振式, 应为



(双二甲氨基苯基)甲烷。原文此处有误。(译注)

● 在中国国内,大多仍习惯沿用二芳甲烷和三芳甲烷染料的名词。(译注)

Auramine O (碱性槐黄 O, C.I. 碱性黄 2; 6) 是在其中心次甲基 C 原子上带有一个氨基的二芳次甲基染料。它的结构与结晶紫 (4) 相关, 后者分子内的第三个 Me_2N 基被位于中心 C 原子上的苯基所隔离。某些经过选择的二芳次甲基染料与三芳次甲基染料的可见光谱将在下面讨论 (见表 4-1)。

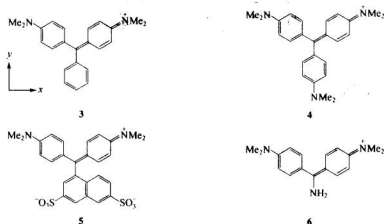


表 4-1 五只简单的二芳次甲基染料和三芳次甲基染料的光谱数据

[除化合物 (7) 外, 它们都在水或乙酸 (AcOH) 中测定]

化 合 物	编号	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}(\lg \epsilon)$		化 合 物	编号	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}(\lg \epsilon)$	
		x	y			x	y
三芳甲基阳离子 ^①	7	429.0(4.59)	—	孔雀绿	3	621.0(5.02)	427.5(4.30)
(双二甲氨基苯基)	1	607.5(5.17)	—	结晶紫	4	590.0(5.05)	—
甲烷				碱性槐黄 O	6	433.0(4.76)	—

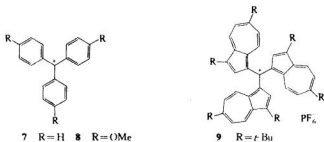
① 米氏醇 1 在 $\text{HFSO}_3/\text{SbF}_5$ 中。

由于带有两个磺酸基, Naphthalene 绿 V(5) 在溶液中呈负电荷。在固体结晶状态时, 此化合物也是一只酸性染料 (Brönsted 酸)。遗憾的是, 像 (1)~(4) 正电荷化的染料, 在染料索引中却用碱性染料的术语, 这当然是不正确的, 因为正电荷是在碳磷离子或氮离子上。换句话说, 不存在可失去一个质子的共轭酸, 这点, 说明这些染料是路易斯酸 (Lewis acid) 而不是质子酸 (Brönsted 酸), 这也反映了它们对强亲核试剂敏感这个事实^[3]。因此, 最好用“阳离子染料”来代替“碱性染料”这个名称。“碱性染料”这一名称是有其历史渊源的。第一只合成染料是由煤焦油中制得的不纯的混合芳香胺来合成的。因而得到只有其碱性部分对染料生产是有用的结论。历史上所谓“苯胺染料”的名称—以前曾普遍被用来代表合成染料, 显然都来源于那个时代。

带正电荷的二芳和三芳次甲基染料, 在中性以及中等强度的碱性水溶液中稳定, 是由于有稳定的芳基和其供电子取代基的存在。简单的碳正离子如 H_3C^+ 或 R_3C^+ , 甚至三苯甲基正离子 $[\text{Ph}_3\text{C}^+]$ (7), 在水溶液中是很不稳定的。

借助于所谓的酸度函数 (R^+)^[5], 在 1960 年^[4] 研究了不同三芳基甲醇

($\text{Ar}_3\text{C}-\text{OH}$)与相应的三芳基甲基正离子 (Ar_3C^+) 之间的平衡。



测得化合物 (7) 与 (8) 的 pK_{R^+} 值依次是 +6 和 +0.82。换句话说, 三个共轭的供电子基 MeO 使三芳基甲基正离子的稳定性提高了 7 个数量级以上。尽管如此, Olah 等人当将 (7) 用超强酸处理, 分离出酚盐, 由此提取了羧基衍生物^[6]。

约 30 年后, 为了进行比较, 合成了以基于萘基取代的三芳基甲基阳离子同系物^[7]。测得化合物 (9) 的 pK_{R^+} 值是 14.3, 此值远远大于已报道过的仅被烃基所取代的有机叔正离子。带有更多供电子的取代基的类似的化合物可能会提供更高的 pK_{R^+} 值。

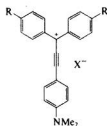
遗憾的是, 对典型的二芳或三芳次甲基染料没有进行类似的系统研究。但基于上述原理, 在基本上不改变它们的光谱性质的前提下, 设计出那些能经受最高达约 pH 值 14 的强碱水溶液, 更为稳定的阳离子色素是可能的。

从光谱的角度来说, 三苯基甲基阳离子化合物与二芳次甲基以及三芳次甲基染料都具有很强且很尖锐谱带的特征。从表 4-1 中可看出, 供电子基一般会引起强烈的红移[(1)与(3)和(7)对比]。其主要吸收带是由于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁^[8,9]。因此, 在孔雀绿 (3) 中另一个苯环对其最长波长的吸收带 (x 带), 影响不大。绿色是由于在 427.5nm 处有第二个吸收带 (y 带) 造成的。按照 Grinter 与 Mason 的解释, x 带偏振垂直于分子中两对称轴, 而较短波长 y 带则偏振平行于此轴 (参见结构 3)^[8]。引入第三个供电子基引起紫移, 如结晶紫 (4)。当供电子基直接连接到中心次甲基碳原子上时, 这种位移就特别明显, 如 AuramineO(6)。

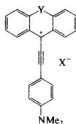
令人惊奇的是, 在具有对称取代的结晶紫 (4) 和它的同类物中, 没有一个呈螺旋状平面结构。偏振测定表明其中的一个氨基苯环与其他两个不同, 从其他两个苯环构成的分子平面中扭出^[10]。在孔雀绿 (3) 中, 若在那个未被取代苯环的邻位引入一个氯原子, 则出现更大的空间排斥, 结果导致 y 谱带的紫移, 得到 Astrarhodulium 6G(C. I. 碱性蓝 1) 染料。早在 1943 年, 当 Bigeleisen 与 Lewis 在研究邻位有甲基的孔雀绿衍生物时, 就已研究了这种现象^[11]。

在有关电子状态动力学^[12]的研究中, 也确认了三苯次甲基染料中芳基会发生扭曲移动。当用飞秒 (10^{-15}) 激光光谱测定时, 发现激态的孔雀绿或结晶紫的弛豫极为迅速^[13,14]。

Akiyama 等人^[15]分别研究了乙炔延伸的三芳次甲基化合物 (10) 及其部分桥联衍生物 (11), 发现它们的空间作用被大为缓解。这些染料近乎平面性, 其吸收谱带则由可见区移至近红外区^[15]。

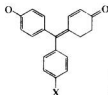


10



11

苯并玫红酸 (Benzaurin, 12) 和玫红酸 (Aurin, 13) 是孔雀绿 (3) 和结晶紫 (4) 的等 π -电子的 O 杂同系物。毫不奇怪, 它们与其 N 杂同系物有相似的最高吸收。苯并玫红酸的 OH 基邻位上有羧基的衍生物的络合物可用做媒染料, 例如 Chromoxan Blue R (酸性媒染漂蓝 R, C.I. 媒染蓝 1)。

12 X = H ($\lambda_{\max} = 585\text{nm}$)13 X = O- ($\lambda_{\max} = 531\text{nm}$)

Naef 曾合成了大量带有乙烯键的芳环或杂芳环二芳次甲基染料和三芳次甲基染料^[16]。Fabian 与 Hartmann^[17]研究过它们的光谱性质。

4.2 二芳次甲基染料与三芳次甲基染料的合成

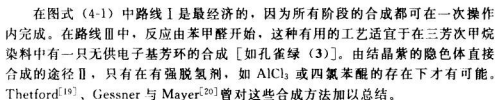
虽然有多种已知的改进方法, 但所有二芳次甲基与三芳次甲基染料的合成, 主要基于 $\text{S}_{\text{E}}2$ 亲电芳香取代。具有亲电的活泼 C 原子 (以下讨论中称 ' C_1 ') 与带有典型的活化基团-氨基 (NH_2 , NHR , NR_2 , $\text{NHA}r$) 或羟基 (OH) 的亲核芳香化合物进行反应, 在反应过程中, 只要 C_1 化合物保持有亲电性, 就可以参与多达三次的亲电取代反应。这个机理将详细地在重氮化偶合一章中加以讨论, 因为那类反应已经进行了系统地研究 (见 7.3 节)。

常用的亲电试剂是光气 (COCl_2) 与甲醛 (CH_2O), 也有用三氯甲烷 (CHCl_3) 与四氯化碳 (CCl_4) 的。如在苯甲醛或二苯甲酮分子中, 依次已有一个或两个芳基接在 C_1 上。对称三芳次甲基染料可用一步法来合成 (例如, 将 1mol 的 COCl_2 加到 3mol 的亲核化合物中去)。如为制备不对称染料, 通常要将其中间体分离出来, 再与第二类或第三类的亲核化合物反应。

关于亲电试剂的性质, 只有用那些氧化态 IV 的化合物 (COCl_2 与 CCl_4), 才能直接生成三芳次甲基阳离子。而其他的原料 (CHCl_3 与 CH_2O) 则依次生成了三芳甲烷与二芳甲烷, 即在化合物中的中心 C-原子上仍留有一个或两个氢原子。这种情况下, 合成过程中必须有一个氧化步骤。

基本上, 制备三芳次甲基染料有三种不同的反应步骤, 例如: 结晶紫 (4)

图式 (4-1)



79

在上述反应系列中,在多数情况下, PbO_2 被用作原始的氧化剂。自从 20 世纪 70 年代以来,出自环保的原因,无铅氧化法是可取的。其中在催化剂存在下用空气氧或四氯苯醌法尤具实际意义。作为此法的催化剂有:由 1,2-乙二胺与两个当量的水杨醛制得的甲亚胺 Co 络合物,双苯并四氮杂^[14] 轮烯,以及 Mo 与 V 催化剂^[20]。染料隐色体的氧化机理可用极谱、ESR 谱^[21],以及动力同位素效应^[22]来进行研究。

所谓的“熔接法”(fusion)是一种饶有兴趣的引入官能团的合成方法:该法是将芳环化合物对位上的离核离去基(X)通过一个加成/消去机理(亲核芳香取代)与芳胺进行互换的反应[图式(4-2)]。

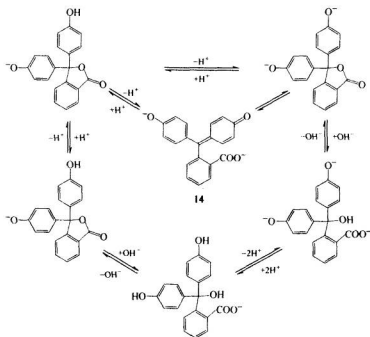
图式 (4-2)



带有亚氧基苯基的三芳次甲烷染料,例如:苯并玫红酸(12)或玫红酸(13)可按图式(4-1)中所示类似的途径进行合成,但需要苯酚及其衍生物作为 C 原子的亲核物质。

酚酞(14)合成中,所用的亲电组分是邻苯二甲酸酐。 O^- 基的质子化和三芳甲醇体的形成与带有二个伯胺、仲胺或叔氨基为供电子基的二芳次甲基染料或三芳次甲基染料的反应相似。酚酞可以有多种互变异构体形式存在[图式(4-3)]。

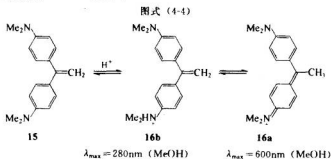
图式 (4-3)



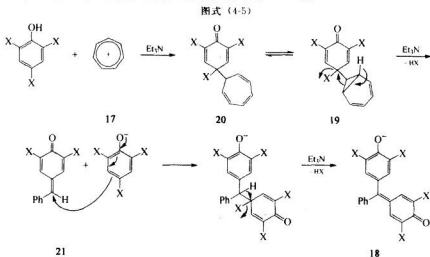
另外,羧基与次甲基中心 C-原子结合而以内酯的形式存在。需要指出的是,只有带交叉-共轭连续 π -电子系统的双阴离子(14),才显示红色,而在图式(4-3)

中其他所示的异构体，只有紫外吸收。所以酚酞是 pH 值 9.0 的理想的的标准指示剂(见 15.5 节)。

对那些共存的质子化物以及由于羟基化或脱水反应所形成的其他异构体，很难预言其因 pH 值变化而引起的颜色变化。酚酞的情况特别复杂，若是取代的 1,1-二芳乙烯，如 (15)，则处理起来较为简单。1928 年，Pfeiffer 与 Wizinger 发现 (15) 溶液经酸化后，由无色变为红光蓝色^[23]。他们认为颜色是由于形成了 (16a) 所致，从结构上来看，16a 与米氏醇 (1) 相类似。后来，Zollinger 等用 UV/Vis 及 NMR 光谱证实了这个推论^[24]。在酸性 MeOH 溶液中，有色异构体 16a(4.3%) 与无色异构体 16b(95.7%) 处于平衡状态。两个异构体的不同之处是 (16a) 代表了全共轭的拉/推 (电子) 体系，在无色的 (16b) 中，交叉-共轭体系降低其离域程度。此外，在 (16a) 中 ($\text{Me}_2\text{N}^+=$) 基可看作是一个 π -电子受体，而在 (16b) 中四价的 ($\text{Me}_2\text{N}^+\text{H}$) 仅是 σ 受体。结果，两个异构体的吸收波长相差有 320nm 之多！



Morita、Takahashi 与 Nozoe 发现草鎇离子 (17) 与 2,4,6-三溴或三碘苯酚 (不是其氯代同系物或其他酚类) 之间的反应，得到产率为 15%~24% 的紫色染料 (18)^[25]。从机理的角度来看，这种转化是很有趣的：由于在加入了 1 当量的酚盐使环庚三烯环进行了复杂的重排 [图式 (4-5)]。



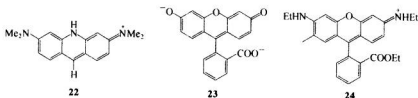
最初的加成物(20)(价键异构化)与中间产物(19)处于平衡状态($\rightarrow$ 价键异构化),此中间体在消去HX后发生了重排,生成酞甲基化物(21)。后者与另一个三卤代苯酚盐在消去另一当量的HX后,得到了苯并玫红酸衍生物(18)。三氯代苯酚不能进行此反应的事实,可以同与三溴代或三碘代苯酚相比亲核性降低来解释。

由于缔合,实际上所有二芳次甲基染料和三芳次甲基染料的光谱变化与其浓度呈明显的函数关系。例如:结晶紫(4)水溶液在浓度 10^{-7} M时,在590nm处具有单一吸收带($\rightarrow$ 单分散形式)。在 10^{-5} M时,在约550nm处出现了肩峰($\rightarrow$ 可逆二聚体);在 $10^{-4}\sim 10^{-3}$ M时,在520~540nm处出现了新吸收带($\rightarrow$ 多聚体)。

4.3 带有杂原子桥的二芳次甲基和三芳次甲基染料

分子内环构化是针对二芳次甲基或三芳次甲基染料引入另外的杂原子的方法。上述染料与N-、O-和S-原子分别桥联后依次称为吡啶(acridine)、咕吨(xanthene)与噻吨(thioxanthene)染料。吡啶与咕吨类的合成原则上与简单的二芳次甲基和三芳次甲基化合物类似。但在其中一个亲核物组分上必须另外含有一个氨基或羟基,它应处于供电子基的间位。噻吨的合成将在4.4节中讨论。

吡啶橙(Acridine Orange, C. I. 碱性橙 14; 22)是由N,N,N',N'-四甲基苯-1,3-二甲胺与甲醛反应,随后将环构化的隐色体进行氧化而制得。荧光黄(fluorescein)(C. I. 酸性黄 73; 23)是酚酞(14)转化成咕吨结构的衍生物。荧光黄及其多卤代衍生物是分析化学中的重要荧光试剂。Neckers^[26]曾对玫瑰红(C. I. 酸性红 94),即3',4',5',6'-四氯-4,5,6,7-四碘荧光黄进行了述评, Martinez-Utrilla等研究了碘原子数目对量子产率的影响^[27]。有趣的是,应用相转移催化剂成功地合成了含烯丙基取代的荧光黄。这些染料可与苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯进行共聚合反应^[28]。

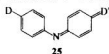


另一类荧光染料是Rhodamine(中国国内商品名为玫瑰精)系列,例如Rhodamine 6G(C. I. 碱性红 1; 24)。这些咕吨衍生物一般是由烷基化的3-氨基苯酚制得。

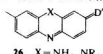
4.4 二芳次甲基染料的氮杂化合物

结构(25)型的多次甲基染料分子中,其中心次甲基被 $-N=$ 基所取代,

并且有两个供电子取代基 D 与 D'。这类化合物称之为酞亚胺染料。当供电子基为两个氨基，一个氨基与一个羟基以及两个羟基时，依次称之为吲达胺 (indamine)，吲哚苯胺 (indoaniline) 和靛酚 (indophenol)。此外，(25) 的两个芳环在 2,2'-位置上若用 N, O 或 S 原子进行桥联后，分别得到三种类型结构，依次称为二噁类 (diazine, 26)、噁嗪类 (oxazine, 27) 和噻嗪类 (thiazine, 28)。所有这些染料 (除非是阴离子取代化合物) 都是中性的或是阳离子的化合物。



25 D, D' = 给电子官能团



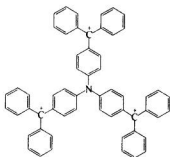
26 X = NH, NR, NAr

27 X = O

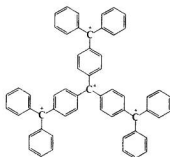
28 X = S

酞亚胺类 (25) 染料可用不同方法制得。常用的方法是将苯酚或苯胺衍生物与 N,N-二烷基-对-亚硝基苯胺缩合。Bindschedler's 绿 (25, D = Me₂N, D' = Me₂N⁺) 就是按此路线合成的，它是米氏醇 (1) 的氮杂同系物。目前，此染料仅具有历史意义。

Hellwinkel 等人曾合成了结构 (29) 类型的含氮杂桥的染料。这些化合物之所以令人感兴趣是由于它用三只具有可接受电子的二苯基甲基阳离子基取代了一般常见的外围的供电子取代基，供电子的氮 (—N—) 原子处于分子的中间^[29]。在这种情况下，(29) 就相当于“倒置”的结晶紫 (4) 的变种。事实上，(29) 的吸收光谱与带有三只二苯基氨基供电子基的结晶紫同类物非常相似。为了作对比，研究了分子中具有四个阳离子的化合物 (30)，它的最高吸收波长在 517nm ($\epsilon = 282000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)^[30]。



29

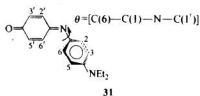


30

在 20 世纪中叶，一个具有鲜艳的青色，单吸收带在 650nm 的吲哚苯胺染料 (25, D = Et₂N, D' = O) 引起了人们很大的兴趣。这些化合物目前仍被广泛地应用于照相工业及用作功能性染料，例如，应用于成像和数据记录中的染料扩散热转移系统 (参见 14.8 节)。取代基效应往往不符合经验性的预测，也不能将 HOMO/LUMO 能量差来解释所观察到的光谱差异。

近几年，X-射线晶体谱表明，结构 (31) 型化合物在 2,6-位或 2',6'-位上有取代基是非平面性的^[30]。在某些情况下，即使那些平面性较差的化合物光谱反

而比平面性较好的化合物红移。因而, Nakamura 等人用对 σ 与 π 价键电子全部考虑的 AMI 与 INDO/S 组方法, 对由 23 只模型染料组成的系列的分子结构和电子光谱进行计算, 对有实验数据的化合物并加以比较^[31,32]。发现 (31) 分子中, 两个芳环之间两面角 θ 的增大, 会引起波长红移, 并伴有振子强度 f 的下降。后者与消光系数 ϵ 大小测定相关, 若该值接近于零, 分子就处于几何学的垂直相交 ($\theta=90^\circ$)。在分子的 2,6-与 2',6'-位上如引入 Me 基, 则可计算出具有红移, f 值、 ϵ 值下降等效应。此外, 也可预测到半带宽度的增加。而且, 从 X-射线晶体谱显示, 2'-位有一乙酰氨基时, 则可测得乙酰氨基与中心亚氨基形成了 H-键。此化合物的消光系数 ($\epsilon=34100\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 是最大的。除了 2,6-与 2',6'-位外, 在结构 (31) 型染料中, 在其他位上取代基的变化, 预期会导致经典的经验参数和吸收光谱某些改变。

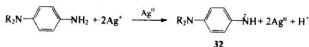


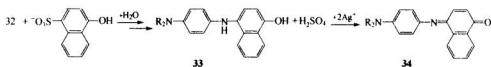
由上述分析, 在所测得的最高吸收与所计算出的最高吸收之间找到了一个线性相关系数为 0.88。因此, 其绝对误差 $\Delta = \lambda_{\text{max}}(\text{测定}) - \lambda_{\text{max}}(\text{计算})$ 由 85nm 增至 134nm, 其最低的精确度出现在光谱的红移端。其实验测定的消光系数与计算的振子强度 f 之间的相应相关系数仅为 0.69。这些结果明显地说明: 在预测染料光谱性质时, 不仅要考虑 π 共轭与电子推/拉体系, 而且取代基效应和几何效应都必须考虑在内。

大部分用于照相工业的吡啶苯胺都在 5'-位含有一个乙酰氨基或三氟乙酰基。这些受电子取代基在都会影响其主、次吸收带的红移和蓝移 ($\lambda = 330 \sim 382\text{nm}$, $\epsilon = 15200 \sim 7200\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)。

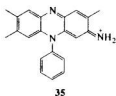
二芳次甲烷染料的氮杂同类物也可用氧化偶合法来制备, 此法在彩色照相方面是特别重要的。如图式 (4-6) 所示, N,N -二烷基苯-1,4-二胺被氧化成相应的醌二亚胺 (32)。在彩色照相中, 氧化剂为 Ag^+ , 经 Ag^0 催化作用而发生反应。第二步是将 (32) 进行亲电芳香取代, 形成加成物 (33)。 Ag^+ 促进氧化反应 (脱氢化) 最后生成了吡啶苯胺染料, 或如给出的例子那样, 生成了 (34) 型的吡啶萘酚 (indonaphthol) 染料。这些化合物发展较快, 因为它们在被应用于光学信息贮存时可作为吸收红外线的功能性染料。Matsuoka 等人合成过 34 的衍生物 4-[4-(二烷基氨基)苯亚胺]-1,4-二氢-1-氧萘-2,3-二腈及其类似结构的化合物 (见 8.15 节)^[33]。

图式 (4-6)



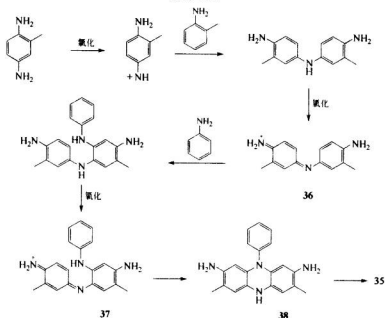


现今，大部分 (26) 型的吡嗪染料如经典的马尾紫 (mauveine violet, 又称苯胺紫或木槿紫; 参见 1.2 节) 仅具有其历史意义了。工业染料化学初期采用了一釜法氧化来生产大量的这类结构的染料^[34]。直到 1970 年前, 在大部分情况下, 对产品的结构并不十分清楚^[35,36]。借助于¹⁵N-示踪原子及复杂的动力学实验和反应机理, 有关 Safranin T Extra; (C. I. 碱性红 2; 35), 才有可能阐述清楚。



Safranin T Extra (35) 是由 2-甲基苯胺和 2-甲基苯-1,4-二胺 1:1 的混合物制得的 (图式 4-7)。35 另一种制备方法也可由邻甲苯胺重氮化, 与邻甲苯胺偶合得到单偶氮染料, 再经还原裂解而制得。被氧化的苯-1,4-二胺作为一只亲电试剂与邻甲苯胺反应, 经再次氧化形成了醌二亚胺 (36)。经苯胺的亲核加成后, 再进行第三次氧化, 生成醌二亚胺结构的中间产物 37。后者环闭化生成了二氢吡嗪 38, 再经脱氢后转化成 Safranin T Extra (35)。

图式 (4-7)

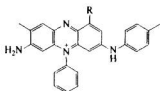


其他吩嗪 (phenazine) 类染料是由对氨基偶氮化合物经一系列复杂反应而制得的。Schroeder 和 Lüttke^[35] 进行了机理研究。然而, 令人惊奇的是, 尽管

对染料的结构知之很少，但这些染料就在 100 多年前就已经制造出来了！

在本书的第一版、第二版中没有列出马尾紫染料的结构分子式，这是由于直到 90 年代之前对其结构还缺少明确的阐述。加上所假设的染料分子式都是基于以粗苯胺为原料制得的，而且认为粗苯胺原料或多或少地含有等比例的三个甲苯胺异构体副产物。这种假设本身就可能是错误的。苯/甲苯混合物经硝化、还原后同时得到一定数量的邻-或对-甲苯，而间-甲苯胺的量却是很微量的。

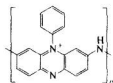
在 Perkins 发现该染料几乎 140 年之后的 1994 年，Meth-Cohn 与 Smith 仔细地分析了马尾紫原始的样品^[37]。经用元素分析、薄板层析、质谱以及单维与双维核磁共振谱进行研究，将历史留下的样品与 Phenosafranin 和 Safranin O 两只已知吡嗪染料进行了比较。除有一些不重要的杂质外，他们认为马尾紫是由主要组分 39 与次要组分 40 所组成。前者由两个苯胺分子和邻-甲苯胺与对-甲苯胺分子各一个所组成；后者由苯胺与对-甲苯胺各一分子和两个邻-甲苯胺分子组成的。



39 R = H

40 R = Me

所谓的苯胺黑染料是由硝基苯与苯胺在有 Fe 离子与 HCl 存在下反应而制得。苯胺黑 (41) 是一只聚合的吩嗪染料。它通过苯胺盐酸盐、氯酸钠、钒酸铵与亚铁氰化钾的混合液对棉织物进行浸轧，随后在 60℃ 老化或在 100℃ 蒸发[●]而生成。早在 20 世纪初期，Bucherer, Willstätter 与 Green 已经对苯胺黑的结构进行了研究^[38]。正如大家现在所知道的，Bucherer 提出了正确的结构，与此同时，Willstätter 与 Green 分别独立地提出了由于氧化偶合 (N,4-双脱氢) 反应，产生预期的 $[C_6H_4NH]_n$ 型线型聚合物假设。令人惊奇的是，这些多聚物在 20 世纪 60 年代被发现 (或被再次发现) 时并不作为是黑色染料，而是作为高分子导体 (见 3.5 节)。



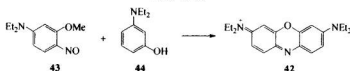
41

噁嗪型 (27) 化合物可按合成 Binschedler's 绿 (25) 的方法而制得。Maxilon Blue5G (C. I. 碱性蓝 3; 42) 是由 N,N-二乙基-N-(3-甲氧基-4-亚硝基) 苯

● 原文为 Staining，疑为 Steaming 之误。(译注)

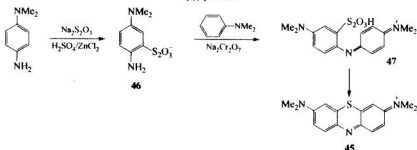
胺 (43) 与 3-(二乙胺基) 苯酚 (44) 缩合而得 [图式 4-8]。

图式 (4-8)



噻嗪染料 (28), (C. I. 碱性蓝 9; 45) 可由不同的合成路线来制备 [见图式 (4-9)]。借助于硫代硫酸钠, 可将 $-S_2O_3$ 基引入到 *N,N*-二甲基苯-1,4-二胺分子中, 得到 46。后者与 *N,N*-二甲基苯胺在氧化条件下反应生成了中间产物 47, 随后自发环构成 (45)。

图式 (4-9)



噻嗪类 (例如 Capri 蓝 GN) 与噻嗪类染料在 1880 年之前就用来染丝绸了。因其的耐光牢度低^①, 而退出了市场。但是, 在 1951 年, Zollinger 发现米氏醇 (1) 和许多其他阳离子二芳亚甲基-和三-芳亚甲基染料, 例如: 孔雀绿 (3), 它们不仅对聚丙烯腈纤维显示出高亲和力, 同时也具有较高的耐光牢度。因此, 某些被遗忘的染料重又以旧名或新的命名启用, 例如, 染腈纶纤维的 Maxilon Blue 5G (42), 用来测定氧化纤维素纤维中的阴离子基团的 Methylene Blue 碱性湖蓝 BB (45) (作为分析方法之一)。

由于作者参与了 Orlon 染色的开发工作, 在这里谈一件有关的轶事。美国杜邦公司于 20 世纪 40 年代后期推出第一只商业腈纶纤维 Orlon, 虽然这一发现具有里程碑的意义, 但当时该纤维却存在难以染色的缺点, 许多染料生产商都无法加以解决。作者当时在汽巴公司 (今日汽巴专用化学品公司) 的工作是研究经用某些金属盐改性处理后, Orlon 的可染性。凑巧的是, 在此同时, 一位在 Basel 大学工作的年轻讲师 Hans Kuhn, 正在进行对电子光谱的理论预测工作, 要求作者为他合成在 19 世纪已知的某些古老的染料。为了做比较, 他要了包括米氏醇 (1) 在内的非常纯的化合物。幸运的是作者同意了他的要求。几天之后, 当作者凝视盛有米氏醇的烧瓶时, 突发奇想: 为何不做古化学家们所称的神奇的混合物 (mixtura mirabilis) 的实验呢? 作者立刻将少量奥纶纤维加到一个装有米氏醇 (1) 蓝色稀溶液试管中并在煤气灯上加热, 作者非常惊奇地看到, 奥纶变

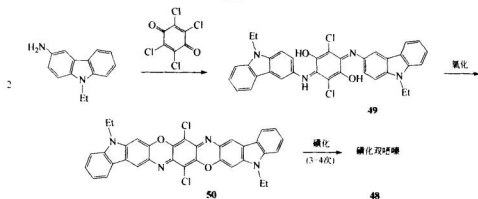
① 阳离子染料的耐光牢度将在 13.4 节中讨论。

蓝了，试管内溶液呈无色。溶液中的所有染料在几分钟内被认为不能被染色的腈纶纤维所吸附。

在汽巴公司，大家很快确认所有的阳离子染料基本上都对奥纶纤维有一定的亲和力。在对一组收集到的 19 世纪古老的染料测试之后，很快地就推出了一套广色谱的染奥纶的新染料。在赢得了这场角逐之后不久，才获知杜邦公司早在几个月之前也有类似的发现，并推出了一个新的阳离子染料：碱性黄（basic yellow）。幸运的是，杜邦公司的化学家们并没有提出如我们所得到的结论，正如 Louis Pasteur 所说的“在观察领域内，机会总是赐予有思想准备（有心计）的人的”。

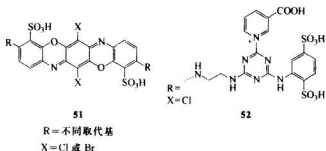
双噻化合物在工业上可被制成颜料或磺化后制成直接染料。因其可作为活性染料，它们的商业重要性日益增大^[39]。一般说来，双噻嗪类染料是由芳胺在碱的存在下反应而制得。如图式（4-10）所示，四氯苯醌与 9-乙基-9H-吡啶-3-胺反应两次制备 Sirius 亮蓝 FFRL（C. I. 直接蓝 108；48）。得到的中间产物（49）在芳磺酰氯存在下，于高温在惰性溶液中（例如：1,2-二氯苯 170 ~ 180℃），在 I₂ 催化下进行环构化。确切的氧化反应机理还不清楚。化合物（50）Monolite Violet R（C. I. 颜料紫 23）是一只颜料。直至 1991 年，其结构仍被设想是线型结构^[40]。然而，X 射线衍射分析显示其为角型结构。在 20 世纪 90 年代后期，Clariant 公司合成了以苯并咪唑酮取代吡啶基的三苯二噻嗪染料，与（50）相反，此新颜料是线型的。

图式（4-10）



第一只三苯二噻嗪活性染料，Procion 蓝 MX-G（C. I. 活性蓝 163）是在 20 世纪 70 年代中期由英国帝国化学公司推出的。自 20 世纪 80 年代后期以来，这类具有高消光系数的艳蓝色三苯二噻嗪活性染料日臻重要。它们中的大多数是基于发色体（51），在其 4-与 11-位有磺酸基以增加其对碱性介质的稳定性^[39]，在 3-与 10-位有两个活性基 R。在第一只三苯二噻嗪染料中，二氯三苯基活性基是通过一个芳二胺而连接到发色体上的。后来，发现用脂肪桥将发色体与活性基相联，可得更鲜艳而红光较小的色泽。在（52）内邻近杂芳环的亚氨基被氧原子所取代，则可得到蓝光红色的染料。就我们所知，这种氧原子取代物没有商

品价值。目前,大多数的这类染料都含有二氨基烷基的桥联基。例如活性蓝 H-EG (C.I. 活性蓝 187; 52) 是具有羧吡啶鎓取代的三嗪染料 (参见 7.13 节)。

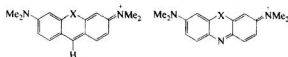


也有少数几只天然的吩噻化合物,例如,抗生素放线菌素 D (actinomycin D) 的发色体 (53)。(昆虫) 眼黄质 (xanthommatine, 54) 也具有类似的结构,称之为眼色素,它由昆虫的分泌物和翅膀的颜料中分离出来的。最后,但不是最不重要的,吩噻环也可以是某些硫化染料的组成部分 (见 9.2 节)。



在上两节中所提及的结构修饰的方法,特别是二芳次甲基染料或三芳次甲基染料的闭环衍生物和一个以 N 原子取代次甲烷中心碳原子的化合物,会强烈地影响基本发色体的光谱性质。如表 4-2 (项目编号 1) 所示,当引入了一个中心氮杂原子后,与米氏醇 (1) 相关的 Bindschedler's 绿的最高吸收红移了约 120nm。

表 4-2 2,2'-桥联对二芳次甲烷类型 (米氏醇 1) 及其氮杂同系物 (Bindschedler's 绿 25) 光谱的影响

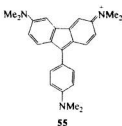


项目编号	桥联基 X	化合物	λ_{max}/nm	化合物	λ_{max}/nm
1	无	1	607.5	25	725.0
2	Me ₂ C	—	607.5	—	—
3	MeN	吡啶黄素	491.0	—	564.5
4	O	焦宁 G	549.5	—	645.0
5	S	硫代焦宁 G	约 550	45	668.0

sp³ 杂化的 C-桥联基 (项目编号 2) 相对其未被桥联化合物 (项目编号 1) 来说实际上没有什么影响。与其相反, 用杂原子桥联一般却会引起明显的紫移 (项目编号 3~5)。从定性角度, 可用电荷在共振结构的附加杂原子加以解释 (还有米氏醇的 1a 型和 1b 型两只中介结构)。在 50 多年前, 这些光谱位移现象就半定量地以微扰分子轨道理论予以解释^[41]。2,2'-杂原子桥联基 (NH, NR, O 或 S) 中附加的 p_x 占有轨道的存在, 导致了相应的 LUMO 能阶的升高, 跃迁能增大, 而导致紫移。几年前 Griffiths 与 Cox 证实, 通过在 Bindschedler's 绿 (25) 邻位引入取代基, 就可得到强近红外染料 ($\lambda_{\max}=727\sim753\text{nm}$)^[42]。

如早先所述, 闭环后会自动产生较刚性的结构, 这是一个要得到强荧光化合物的前提, 如荧光黄 (23) 或玫瑰精 (24)。在二芳次甲基染料-与三芳次甲基染料中, 若无这种桥联基, 几乎观察不到甚至根本没有荧光。在有机光化学的早期, 术语称此现象为松螺栓效应 (Loose-bolt effect)^[43], 它是由于分子内热运动而导致光能迅速散失的一种恰当的机械类比。

最后, 值得提一下一种特殊的环境型三芳次甲烷染料, 化合物 (55), 结晶紫 (4) 的环境同系物, 2 与 2' 位直接相连后 $\lambda_{\max}$ 为 850nm, 与结晶紫相比, 红移增大了 260nm 之多^[41]。



参 考 文 献

- 1 S. Dähne, *Z. Chem.* **1965**, 5, 441.
- 2 H. Kuhn, *Helv. Chim. Acta* **1951**, 34, 2371.
- 3 H. Zollinger, *J. Soc. Dyers Colour.* **1972**, 88, 447.
- 4 E. M. Arnett, R. D. Bushick, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1564.
- 5 C. H. Rochester, *Acidity Functions*, Academic Press, London, 1970.
- 6 G. A. Olah, C. U. Pittman, R. Waack, M. Doran, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1488.
- 7 S. Ito, S. Kikuchi, N. Morita, T. Asao, *Chem. Lett.* **1996**, 175.
- 8 R. Grinter, S. F. Mason, *Trans. Faraday Soc.* **1964**, 60, 264.
- 9 J. Griffiths, K. Pender, *Dyes and Pigments* **1981**, 2, 37.
- 10 A. Davidsson, B. Norden, *Chem. Scr.* **1977**, 11, 68.
- 11 J. Bigeleisen, G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, 65, 2102.
- 12 D. Ben-Amotz, C. H. Harris, *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 4856.
- 13 C. H. Brito Cruz, R. L. Fork, W. H. Knox, C. V. Shank, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 132, 341.
- 14 A. Mokhtari, L. Fini, J. Chesnoy, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 3429.
- 15 S. Akiyama, K. Yoshida, M. Hayashida, K. Nakashima, S. Nakatsuji, M. Iyoda, *Chem. Lett.* **1981**, 311; S. Akiyama, S. Nakatsuji, K. Nakashima, M. Watanabe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 710.
- 16 R. Naef, *Dyes and Pigments* **1981**, 2, 57.
- 17 J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer, Berlin, 1980, p. 148-150.

- 18 V. Gold, *Pure Appl. Chem.* **1983**, 55, 1281.
- 19 D. Thetford, in *Kirk-Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th edn., John Wiley & Sons, New York, 1997, Vol. 24, p. 551.
- 20 T. Gessner, U. Mayer, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edn., VCH, Weinheim, 1996, Vol. 23, p. 179.
- 21 N. T. Berberova, E. S. Klimov, A. Yu. Kitizova, O. Y. Okhlobystin, *Zh. Obshch. Khim.* **1984**, 54, 929.
- 22 N. Nishimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 1.
- 23 P. Pfeiffer, R. Wizinger, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 461, 132.
- 24 C. F. Bernasconi, T. Iijima, W. Koch, M. Wakae, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1973**, 56, 2667.
- 25 T. Morita, K. Takahashi, T. Nozoe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 337.
- 26 D. C. Neckers, *J. Chem. Educ.* **1987**, 64, 649; D. C. Neckers, *J. Photochem. Photobiol., A* **1989**, 47, 1.
- 27 R. Martinez-Utrilla, M. E. Martin, E. Amat-Guerri, R. Sastre, J. M. Botija, *Dyes and Pigments* **1989**, 10, 47.
- 28 T. N. Konstantinova, V. B. Bojinov, *Dyes and Pigments* **1998**, 39, 69.
- 29 D. Hellwinkel, H. G. Gaa, R. Gottfried, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1986**, 41, 1045.
- 30 D. Hellwinkel, H. Stahl, H. G. Gaa, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1987**, 26, 794.
- 31 M. Adachi, Y. Murata, S. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4331.
- 32 M. Adachi, Y. Murata, S. Nakamura, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5238.
- 33 K. Takagi, M. Kawabe, M. Matsuoka, T. Kitao, *Dyes and Pigments* **1985**, 6, 177; S. H. Kim, M. Matsuoka, T. Yodosh, K. Suga, T. Kitao, *J. Soc. Dyers Colour.* **1989**, 105, 212.
- 34 R. Raue, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edn., VCH, Weinheim, 1985, Vol. A3, p. 213; R. E. Smith, in *Kirk-Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., John Wiley & Sons, New York, **1992**, Vol. 3, p. 821.
- 35 G. Schroeder, W. Lüttke, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 723, 83; G. Schroeder, W. Lüttke, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 736, 16; G. Schroeder, W. Lüttke, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 2908.
- 36 J. F. Corbett, *J. Soc. Dyers Colour.* **1972**, 88, 438.
- 37 O. Meth-Cohn, M. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 5; O. Meth-Cohn, A. S. Travis, *Chem. Br.* **1995**, 31, 547; J. G. Woolley, *Chem. Br.* **1995**, 31, 678.
- 38 H. Bucherer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, 40, 3412; H. Bucherer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, 42, 2931; R. Willstätter, C. W. Moore, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, 40, 2665; R. Willstätter, S. Dorogi, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, 42, 2147 and 4118; A. Green, A. E. Woodhead, *J. Chem. Soc. Trans.* **1910**, 97, 2388.
- 39 A. H. Renfrew, *Rev. Prog. Coloration* **1985**, 15, 15.
- 40 E. Dietz, quoted by W. Herbst and K. Hunger, *Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications*, 2nd edn., VCH, Weinheim, 1997, p. 532.
- 41 M. J. S. Dewar, *J. Chem. Soc.* **1950**, 2329; M. J. S. Dewar, *J. Chem. Soc.* **1952**, 3532 and 3544; D. A. Brown, M. J. S. Dewar, *J. Chem. Soc.* **1954**, 2134.
- 42 J. Griffiths, R. Cox, *Dyes and Pigments* **1999**, 42, 29.
- 43 G. N. Lewis, M. Calvin, *Chem. Rev.* **1939**, 25, 273.
- 44 A. Barker, C. C. Barker, *J. Chem. Soc.* **1954**, 1307.

第5章 氮杂 [18] 轮烯化合物

5.1 氮杂 [18] 轮烯型天然染料

次甲基的共轭环系统称之为轮烯化合物。最简单的轮烯化合物是苯，它相当于 [6] 环轮烯，其有关的 π 电子数表示在方括号内。已制备出并已研究过所有普通的由 4~30 个环的轮烯，这个工作主要是 Sondheimer^[1] 做的，它们不仅包括有简单的环碳氢化合物（如：苯、萘、蒽、葱等），而且还有带有 $[4n+2]$ 个 π 电子轮烯型的大环化合物（如：[10]、[14] 或 [18] 轮烯），它们具有芳香性^①。与此相反，若带有 $[4n]$ 而不是 $[4n+2]$ π 电子的轮烯化合物（如环丁二烯或环辛四烯）则称之为反芳香环烃，因为它们相对于其芳香环烃同类物来说，具有‘相反’性质或性质各异。

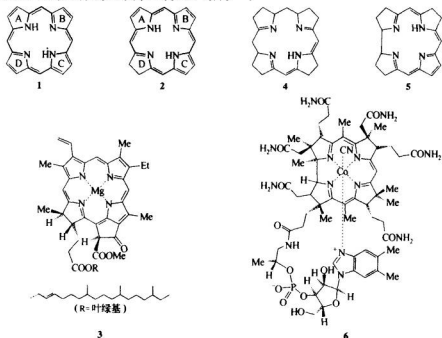
如与多次甲基染料一样，在环轮烯中的次甲基可被氮杂基（—N—）所取代。若 $n \geq 4$ ，则带有 $[4n+2]$ π 电子的碳环及氮杂轮烯化合物都显有色。在 [18] 环轮烯分子环周边上带有 4 个与 8 个 N-原子，分别称之为卟啉和酞菁。在地球上卟啉属于最基本的天然色素，而酞菁则是由蓝至绿色的带有独特牢度的合成色素，它们在功能性染料方面也有应用。卟啉与酞菁也分别被称之为四氮杂 [18] 轮烯和八氮杂 [18] 轮烯。向 Sondheimer 的发现致敬！

大多数天然卟啉含有一个带四个吡咯环的骨架（A~D），它们通过四个次甲基在 α, α' -位进行桥联（1）。此大分子的环构内环（粗线条）仅含有 16 个而不是 18 个 sp^2 -杂化原子了。尽管如此，卟啉是四氮杂 [18] 轮烯化合物，因为 β 和 β' 的碳原子是共轭的次甲基，它们（不同的中介形式）对芳香环烃体系也有影响（见 5.3 节）。要注意在（1）中的 NH 基在芳香环烃体系中也分享它们的孤对 P_y 电子。如在 2.3 节中所讨论的那样，—N—基上的孤对电子是处于环体系的平面上，因而不会与次甲基轨道重叠。

基本上所有天然与合成的氮杂 [18] 轮烯有色物都是金属络合物。金属离子位于大环体系的中心，取代了不含金属的原染料分子中处于对角位置的两个吡咯

① 术语芳香性是指与苯和其他经典衍生物以及像萘或环轮烯这样的非苯系芳香碳氢化合物。芳香化合物的特性包括：a. 与脂肪同类物相比键长有改变^[2]；b. NMR 能观察到其环形电流效应；c. 带有不同的反应性，亲电取代反应优于亲电加成反应。有关芳香性的讨论，建议阅读 Garratt 与 Lloyd^[3] 及 Minkin 等人^[4] 所著的教科书（但这些书中不包括氮杂 [18] 轮烯化合物）。在 2001 年，Chemical Review 出版了一本关于芳香性现象的专辑，von Rague Scheleyer 写了引言，还有 18 位其他学者^[5] 写了评述性文章。Lloyd^[6] 出版了一本有关非苯系芳香环化合物的专著。

单元上的两个 H 原子, 天然卟啉中的金属离子可以是 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 或 Ni^{2+} 。早在 1925 年 Hill 就发表了第一只合成的含 As^{3+} 卟啉络合物, 尽管作者当时没有将它分离出来^[7]。含有半金属甚至是第 14、15、16 组非金属原子 (IUPAC 编号, 1986 年) 的络合物已被制备出来。最近, 含有第 IV A 组 (Si、Ge、Sn、Pb), V A 组 (P、As、Sb、Bi) 以及 VI A 组 (Se、Te) 的卟啉和酞菁络合物已合成出来并已确证了结构^[8]。



本章侧重工艺方面的讨论, 对天然卟啉染料只相对地作简单介绍, 尽管它们对地球上所有生命形式都具有非常重要的意义。在 CAS(化学文摘服务) 在线检索中, 1967~1994 年间发表^[9]的有关卟啉的文章和书籍就超过了 16250 篇 (加上 12158 篇有关酞菁的)。Dolphin^[10]将 1970 年以前发表的有关卟啉的文献收编成 7 卷专著, 随后 Berezin 与 Askarov^[11,12]也出版了有关专著。Lever 和 Grag^[13]、Loehr^[14]从生物无机化学的角度对铁卟啉作了详尽的述评, 1997 年, Milgrom 出版了一本有关卟啉化学入门的书^[15]。

血红素是四个甲基、二个乙烯基、二个羧乙基 (β 和 β' 位) 取代的卟啉衍生物, 是脊椎动物血液中血红蛋白的发色体, 血红素与肌红蛋白结合存在于肌肉能, 以及某些非脊椎动物、酵母、豆科植物中。在体内, 血红素与蛋白质结合在一起。因此, 常被叫做血卟啉或简称血红素基。在 15.8 节中将讨论它的光敏作用。

二氢卟酚 (2) 是卟啉 D 环外围的 C—C 键被氢化产物。二氢卟酚是叶绿素 a(3) 和叶绿素 b 的基本发色体, 叶绿素 b 则与叶的绿色和光合作用有关 (参见 13.11 节)。在细菌叶绿素 a 和 b 内, B 环和 D 环周边的 C—C 键都已被氢化。

Factor 430(4) 是内 16 元环上的一些双键被选择性氢化的卟啉衍生物,它是 Eschenmoser^[16]小组分离出来的沼气菌 (methanogenic bacteria) 4 的 Ni^{2+} 络合物。

稍有差异但却与卟啉的生物起源有关的是咕啉 (corrins, 5)。维生素 B_{12} (6) 也称为钴胺素,可能是最难制备的(金属)有机化合物。Woodward 与 Eschenmoser^[17,18]合作对维生素 B_{12} 进行了全合成。在 80 年代与 90 年代 Battersby、Thibaut 等人 and Scott^[19]对钴胺素的生物起源进行了阐述。由于双键体系的中断,像 F430、维生素 B_{12} 这种化合物并不属于真正的杂氮 [18] 环烯烃类化合物。

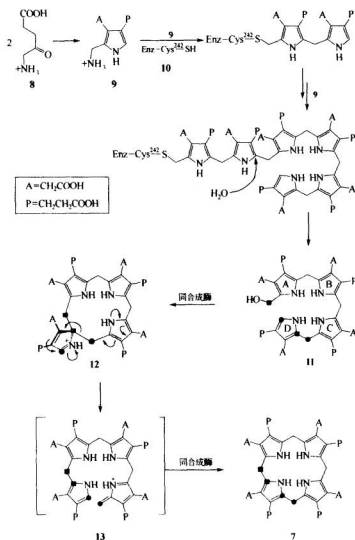
金属络合物 3、6 以及本章中提到的所有其他金属络合物,金属-配位体键通常用虚线来表示,为清晰起见,省略了各原子上的所有电荷,仅标出总电荷(若不为零时)。若干年前曾认为应将在形成络合物时的主价与次价,按照键形成时是否伴随着有氢质子的取代加以区别,这是不准确的。因为键的性质并不决定于它的形成模式,仅取决于配位体的结构和金属离子的类型。所以,虚线表示并不包含键的类型信息。

如图式 (5-1) 所示,所有卟吩类颜料的母体-尿卟啉原 III (7)^[20] 的生物合成途径都是从 5-氨基-4-氧代戊酸 (ALA, 8) 开始。在真核生物中的叶绿素和某些真菌,是由谷氨酸部分还原成相应的半醛,然后再重排得到^[21]。与 Knorr 吡咯合成类似,ALA 酶将两分子 8 脱水环化成胆色素原 (9)。经胆色素原脱氨酶(羟甲基胆色烷合酶; 10) 在另一个同合成酶的协同作用下,几步就可合成出尿卟啉原-III。在此过程中,首先,6 分子胆色素原依次以首-尾相接的方式加到脱氨酶 10 Cys²⁴² 的 SH 基上。然后,前两个胆色素原单位(和脱氨酶)经酸性水解断裂,得到的羟甲基胆色烷 11 环构成螺环化合物 12^[22];经复杂的分子内重排反应得到开环的中间体 13,再环构成尿卟啉原-III (7)。最后的闭环和前一步重排都要用同合成酶来催化,重排时,D 环中的乙酰基 (A) 和丙酰基 (P) 官能团并需要翻转。Battersby 等人用 ^{13}C 双标记实验 [图式 (5-1) 中的粗圆点与粗小方块] 阐述了反应的基本机理^[19]。令人惊奇的是,早在 60 年代就有人提出过部分机理,当时 Mathewson 与 Corwin 指出重排反应可能涉及到螺型化合物 12^[23]。最后,值得一提的是,在上述生物合成过程中没有金属离子,可以认为尿卟啉原单元是通过酸性侧链的识别和重排来进行的。

普通尿卟啉和尿卟啉原-III 之间的区别是分子中的乙酰基 (A) 与丙酰基 (P) 官能团的顺序。特别令人惊奇的是,在热力学的控制下,如 Eschenmoser 等人^[24]所证明的那样,在体外也能形成 D 环上带有反序取代基的(即没有酶的存在下)尿卟啉原-III。这一结果说明,早在酶前时代就可能已经存在简单的卟吩类化合物了!

因为基于卟吩结构的色素在自然界中占有重要地位,Battersby 将其称为“生命颜料”^[19]。虽然血红蛋白与肌红蛋白的颜色好像与光化学术语没有直接的关联,但它们的发色体在降低与生物氧化还原反应密切相关的电子激发态能量方面具有重要作用。卟吩颜料是在细菌与植物的光合作用中起催化剂的特殊色素。

图式 (5-1) 叶吩酞的母体化合物^[20], 尿叶吩原 III (7) 的生物合成途径



目前, 细菌叶绿素在紫红色与绿色细菌中所起的光合作用已比较清楚。这些微生物产生腺苷三磷酸 (ATP) 或在绿色细菌中将烟酰胺腺苷双核苷酸 (NADP^+) 还原成相应的氢化物 (NADPH) 能将光子转换成化学能。细菌叶绿素在基于氧化还原的 ATP 合成中的作用如图 5-1 所示。颜料 P870 是一个以 H-键连接的三明治型细菌叶绿素二聚体, 其吸收带红移至 870nm。在其相应的自由基阳离子中, 电子自旋被分配到这两个分子内, 从而提高了氧化性。

借助于细菌叶绿素 (BChl), 光激发的 P870^* 将一个电子转移到不含金属的细菌脱镁叶绿素 (BPh) 上, 它将电子提供给辅酶 (Q)。在被氧化的红血素与被还原的醌之间产生电荷分离之前, 形成的 P870 阳离子会氧化细胞色素 (Cyt)

蛋白质家族中的一个红血素。

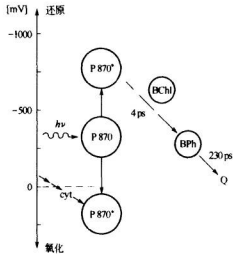


图 5-1 在 ATP 合成过程中细菌叶绿素 (BChl) 作为氧化-还原转移试剂的作用^[25]。

注：所指示的氧化-还原是紫红细菌玫红假单胞绿状体
(*rhodospseudomonas spheroides*)，缩写见该文

对于另一个玫红假单胞绿状体 (*rhodospseudomonas viridis*)，有关光合反应中心的三维结构及其功能情况都已清楚^[26]。反应中心含有四分子细菌叶绿素

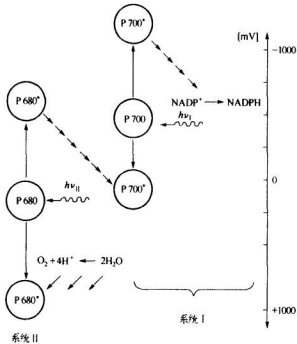


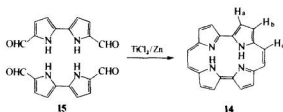
图 5-2 蓝藻细菌光化反应的电势范围^[25] (缩写见文中)

b、两分子细菌脱镁叶绿素 b、以及分别以萘醌 (menquinone) 和辅酶为基础的主、次受体, 还有一个非血红素——铁。

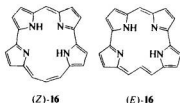
蓝藻细菌与植物的主要光反应是相似的, 但更为复杂, 不像紫红细菌那样已比较清楚。CO₂ 的“固定”和 H₂O 的氧化两个光合成系统是协同进行的; 颜料 P700 与 P680 在其中起光催化剂作用 (图 5-2)。在协同进行的体系 I 与 II 中, NADP 被还原成 NADPH, H₂O 被氧化成 O₂。在这些光合成过程中, CO₂ 并不直接还原以构建有机物, 而是 CO₂ 被体系 I 中形成的 NADPH 还原。Kräutler 与 Matile^[27] 对秋天绿叶的光化学曾进行了深入的研究。

化合物 (14) 是一种很有意思的合成卟啉异构体, Vogel^[28a] 称之为卟苯 (prophycene, 14)。它是由二分子的 5,5'-二甲酰基-2,2'-二吡咯 (15) 在低价钛存在下经还原偶联而制得, 但产率较低 [图式 (5-2)]。在非极性溶剂, 如苯中, 卟苯呈蓝色 ($\lambda_{\max} = 558\text{nm}$, 596nm 和 63nm), 且光谱的红紫部分有荧光。¹H-NMR 谱证实了化合物 14 的结构与芳香性。外围质子 Ha-Hc 全部出现在芳香区的低场区 [9.83×10^{-6} (s, Hc); AB 系统: 9.67 (H_A) 9.23×10^{-6} (H_B)], 而四个内部质子则位移到高场区 [3.15×10^{-6} (宽 s, NH)]。此外, X-射线晶体结构分析确认了所预期的全共轭平面环结构。

图式 (5-2)



卟苯 (prophycene 14) 即是所谓的 (2.0.2.0)-卟啉。括号内的数字是表示在四个吡咯环之间的次甲基数。化合物 14 共有六个可能的异构体, 其中两个是 (Z)-(3.0.1.0) 和 (E)-(3.0.1.0) 异构体 (16)^[28b]。

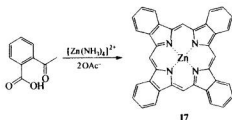


为模拟血红蛋白与肌红蛋白结合 O₂ 的性质以及功能性色素的应用, 制备了大量的模型卟啉化合物及其同类物。本节仅选择少数几个例子进行讨论以说明其结构的多样性。

未取代的卟啉 1 可用 2-羧基-吡咯醛和甲酸加热而制得, 产率较高。而四苯基卟啉 (17) 却只能用 2-乙酰基苯甲酸与 Zn(OAc)₂ 在氨水介质中反应制

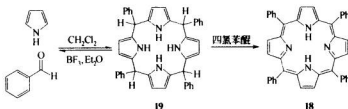
得，且产率较低^[29]。因此，可以推测是醋酸盐作为还原剂参与了反应 [见图式 (5-3)]。

图式 (5-3)

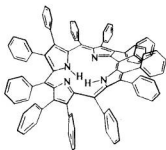


四个桥基中位 (meso-position) 上含有芳香取代基的卟啉，如 5,10,15,20-四苯基卟啉 (18) 可由吡咯与芳醛在路易斯酸 (如 BF_3) 催化下反应，然后再被四氯苯醌脱氢还原制得 [图式 (5-4)]。Lindsey 等人认为吡咯与苯甲醛制备四苯基卟啉原 19 的反应是可逆的^[30]。因而，在最后的还原反应前加入具有竞争性的醛时，中位上的 Ph 基很容易被交换^[30]。类似地，天然卟啉原在体内和体外的形成同样也是可逆的^[31]。但卟啉化合物由于本身的芳香性而非常稳定。

图式 (5-4)



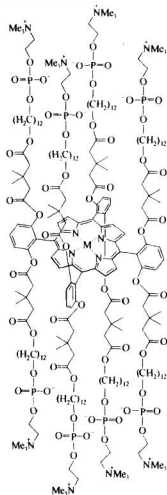
Medforth 与 Smith，以及 Takeda 及其合作者^[32] 制备了一个有趣的化合物 2,3,5,7,8,10,12,13,15,17,18,20-十二苯基卟啉 (20)，卟啉被扭曲成马鞍形，而 Ph 环以类似螺旋型排列。



20

血液中血红蛋白最重要的特性是能可逆地结合并传递分子氧 (O_2)。与氧的结合不仅受血红素、而且还受外周球蛋白的影响，是通过一些协同作用来实现的。为了更好地理解这些因素，合成了许多中位取代的金属卟啉化合物作为潜在

的血红蛋白人工模拟物，最常用的办法是用不同的取代基来避免金属卟啉两侧的不可逆氧化反应。例如，Tsuichida 及其合作者研究了带荧光苯环的邻位上带有不同的两亲（amphiphilic）取代基的 5,10,15,20-四芳基卟啉-Fe(II) 络合物 **21**。大的两亲取代基，如二烷基甘油磷酸胆碱^[33]或烷磷酸胆碱^[34]，可避免卟啉形成面对面相聚的二聚体，这是进行氧化的先决条件。实验表明，在胶束分散体中这些络合物的荧光没有被淬灭，表明这些被称之为章鱼状卟啉（octopus porphyrin）的络合物不能以堆砌形式聚集。



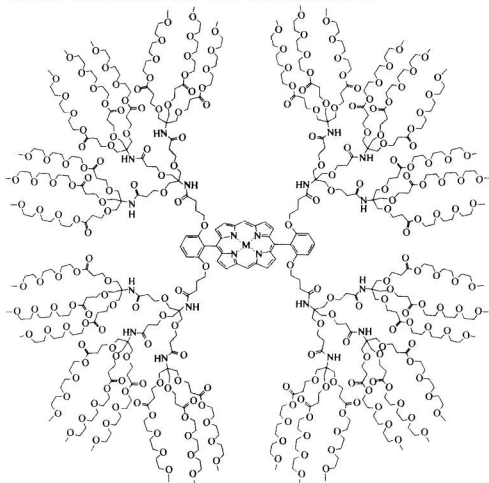
21

M = 2H, Fe^{II} Br, Fe^{III}

为了测试在磷酸缓冲溶液（pH = 7.4）中与氧的结合，将化合物 **21**（M = Fe^{II} Br）与过量的 1-十二烷基-2-甲基-1H-咪唑（可形成约 100nm 的球状单层泡囊）混合。化合物 **21** 的自身电子光谱有三个明显的吸收带（ $\lambda_{\max} = 436\text{nm}$ 、535nm、558nm），溶液中通入 O₂ 时，发生了可逆的 O₂ 结合，这时只检测到两

个最大吸收 ($\lambda_{\max} = 421\text{nm}$ 和 545nm)。加入 CO 也可以检测到光谱的改变 ($\lambda_{\max} = 422\text{nm}$ 和 435nm)。后来, Tsuchida 与 Fuhrhop 小组还曾用章鱼状卟啉来研究光诱导的电子转移反应^[35]。

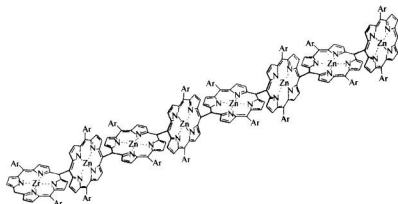
另一种类型的血红蛋白模拟化合物是 Diederich's 树枝状卟啉, 如化合物 22, 与那些缺少疏水层的类似物相比, 其正氧化电位有明显的提高^[36]。



22

$M = 2H, Zn^{II}, Fe^{III}Cl$

Osuka 及其合作者目前保持了合成单分散柱状卟啉聚合物长达 106nm 的记录。采用区域选择性合成, Ag^{II} 盐促进中位/中位偶联反应得到了各个 3,5-二辛基氧苯基卟啉的 2-、4-、8-(23)、16-、32-、64-、96-和 128-聚合体的 Zn^{II} 络合物。令人惊奇的是, 每个低聚反应的产率都在 20%~30%, 且 55%~66% 的原料可被回收。用此法可制备出分子量高达 $132\,700\text{gmol}^{-1}$ 的高纯度化合物。2001 年, Aratani 与 Osaka 对这些分子进行了综述, 同时还讨论了其他一些以一维、二维和三维空间结构聚合的卟啉化合物^[37]。



23 [Ar=3,5-(C₆H₁₃O)₂C₆H₃]

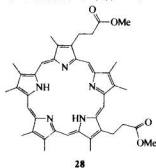
1980 年代 Lehn 提出了超分子化学的概念, 充分理解这一概念不仅对模拟生物系统是重要的, 至少在大多数染色过程中也是重要的, 相关内容将在后面讨论 (参见第 11 章)。尽管在超分子效应方面已进行了广泛的研究^[38], 但以卟啉为模拟物进行的定量物理化学研究却并不太多。例如, Schneider 与 Wang 研究了卟啉四氢吡啶鎓离子和苯、环己烷、萘以及四氢萘系阴离子在平衡时的缔合自由能 (24~27)^[39]。如表 5-1 所示, 平面芳香配体 24 和 26 因有较强的疏水稳定性, 比平面性较差的 24 与 27 具有较高的结合能。

表 5-1 卟啉四氢吡啶鎓离子与带负电荷的不同化合物之间的缔合自由能 (ΔG)

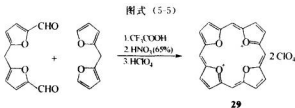
(水中, 25℃时, 用¹H-NMR 测定)

配 体	序号	$\Delta G/\text{kJ mol}^{-1}$	配 体	序号	$\Delta G/\text{kJ mol}^{-1}$
	24	83.2		26	86.6
	25	34.5		27	56.5

1983 年有两个研究组^[40]分别发现了五聚环卟啉 (五卟啉) 的同系物。Rexhausen 与 Gossauer 合成了五卟啉 28, Woodward 也偶然发现了相应的六甲基四乙基取代的五卟啉, 因其呈深蓝色而称之为蓝卟啉。最近, Sessler 与 Weghorn 出版了一本有关这些拓展的卟啉化合物的专著^[41]。

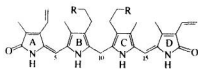


和五卟啉类似物一样, Vogel 及其合作者合成了分别含四个和五个吡喃衍生的内 O-原子的卟啉氧杂衍生物 [图式 (5-5)]^[42,43]。NMR、UV/Vis 及 X-射线晶体学研究表明, 带有 $[4n+2]\pi$ 电子的双阳离子化合物 **29** 是平面芳香结构, 溶于浓硫酸时为紫色 ($\lambda_{\max}=524\text{nm}$ 和 529nm)。Vogel 还研究了较大的卟啉的吡喃衍生物, 如, 全-cis-四氧卟啉-(2.2.2.2)^[22] 和四氧-卟啉-(3.3.3.3)^[26], 并将其电子光谱与双阳离子的 N,N',N'',N''' -四甲基卟啉-(3.3.3.3)^[26] 进行了比较^[44]。Vogel 综述了环烯烃与其杂原子的同类物, 包括四-硫代卟啉与五-硫代卟啉化合物^[46]的相互关系^[45]。



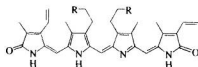
最近在 Houben-Weyl 的《有机化学方法》补编^[47]中对卟啉及其合成衍生物做了详细的综述。

各种动植物的卟啉可通过次甲基的氧化而自然地转变成开链的四吡咯化合物。例如, 从胆汁中发现的胆红素 IX a(**30**) 以及从蝴蝶中分离出来的颜料胆绿素 IX a(**31**)。胆红素二甲基酯 (**32**) 的最高吸收是 $\lambda_{\max}=448\text{nm}$, 而胆绿素有一个宽吸收带, $\lambda_{\max}=355\text{nm}$, 并延伸到可见光区, 还有一个较弱的 660nm 第二吸收带。Troxler 与 Schaffner 小组研究了荧光胆汁颜料的光化学问题, 在 Blauer 与 Sand^[48]主编的专著中对此做了综述。从化学角度上讲, 胆汁颜料的特征是外环双键的 (E)→(Z) 异构化, 而胆红素可以环构成光红素, 分子中环 A 与环 B 之间形成了一个环戊二烯环。



30 $R=\text{COOH}$

32 $R=\text{COOMe}$

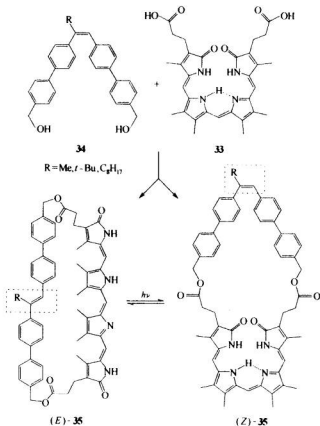


31 $R=\text{COOMe}$

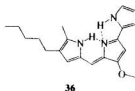
线型吡咯化合物对地球上的生命进化是非常重要的。约 30 亿年前, 厌氧微生物进化为蓝藻菌是第一个能进行光合成的有机体。这些早期的生命形式含有四吡咯光接收体, 即所谓的藻胆蛋白质, 代替了叶绿素 b。后来, 在某些细菌和藻类的光合成时, 藻胆蛋白质作为叶绿素 a 的敏化剂也变得重要起来。例如, 藻胆蛋白质可使海洋红藻在深达 180m 处吸收光, 而此时叶绿素则不能吸收光^[49,50]。对藻胆蛋白质的生物化学与生物物理学研究可以清楚地表明, 在吡咯发色体的构形与藻胆蛋白质的光谱和生物光化学性质之间存在着紧密的关系。Grossauer 及其合作者^[51]研究并开发了一个活体外藻胆蛋白质模型。将二苯基甲醇-取代的烯烃 **34** 与开链的四吡咯二羧酸类化合物 **33** 进行环环化 [图式 (5-6)], 得到的大

环 (Z)-和 (E) 式异构体 **35**，在加热或光化学 (UV) 作用下 (Z)-和 (E) 式可相互转化。(E) 式构型的“伸展”异构体的最高吸收为● $\lambda_{\max} = 559\text{nm}$ ($\epsilon = 40\,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 与 345nm ($\epsilon = 17\,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)，而螺旋扭转型的 (Z) 式异构体则红移至可见光区 608nm ($\epsilon = 21\,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 处，其相应的紫外区吸收为 $\lambda_{\max} = 370\text{nm}$ ($\epsilon = 44\,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)，并有增色效应。

图式 (5-6)



作为 (阳离子选择性) 离子载体的低聚吡咯颜料也很重要^[50]。测定了颜料在主体膜系统内许多金属离子传递速度的影响。三吡咯具有最高选择性，对 Zn^{2+} 的传递速度比 Na^+ 高 6 个数量级。看来，天然三吡咯化合物 (如灵菌红素 **36**) 的抗菌性、抗真菌性及抗有丝分裂性直接与它的离子负载能力有关^[52]。



● 这些数据是经减去了由二芳基二苯乙烯发色基的 UV/Vis 基值而得到的差值。

四苯基卟啉与酞菁（见下一节）及其金属络合物之间相似的合成和光谱性质，促进了对介于这两类轮烯间的中间态化合物的研究。一种方法是先使用 N-原子置换卟啉轮烯环内的一个次甲基，得到单氮杂卟啉化合物（五氮杂轮烯），再进一步取代生成双氮杂-以及三氮杂-、四氮杂卟啉。再用苯环取代每个吡咯环 2-与 3-位上的四对次甲基，得到四氮杂苯基卟啉（八氮杂-四苯基 [16] 轮烯），即酞菁。另一种设想从卟啉到酞菁的反应顺序是：先引入四个苯环，然后逐步用 N-原子取代四个次甲基。但上述中间产物并不是全被合成出来了^①。Fischer、Linstead 及其合作者早在 1930 年代与 1950 年代就合成出了氮杂卟啉^[53]。从 1960 年代以来，俄国人系统地研究了相关的配位化学、光谱及酸/碱性质。Solovyov 及其合作者^[54]在 1981 年，Stuzhin 小组^[55]在 1993/1996 年先后发表了有关的英文综述。

卟啉环内的四个次甲基可被 N-原子逐步置换，次甲基在 2-和 3-位上被苯基或其他取代基所取代，或是中心的两只质子被金属所取代，所有这些对电子光谱以及其酸碱性质相对来说都影响不大，这一结论在工业合成酞菁衍生物早期已经得出。但是，俄国的学者们继续进行详尽的、系统的研究，结果发现在大量卟啉之间，还是有些微小的差异，这些差异将会慢慢地、稳妥地了解清楚。其难点是由于这些化合物的溶解度低。这种现象，几十年以来，对有经验的物理有机化学家们来说是众所周知的。可能就是这条理由，导致像 McEwen^[56]，Rochester 等人^[57]，这些早期研究本卟啉（aetioporphyrin）和单氮杂卟啉酸度常数的学者们，在 20 世纪 30 年代和 40 年代不再继续进行这一开创性工作。因而在这里，我们仅提出一个对比数据：卟啉在 DMSO，25℃^[58]时的一级酸度常数 $pK_{a1} = 22.35$ ，仅稍低于吡咯的酸度常数（ $pK_a = 23.05$ ）^[59]。1,8-二氮杂-与四氮杂-卟啉的 pK_{a1} 值依次是 12.56 与 12.36，这就是说， pK_{a1} 很低，但它们之间相差却不太大^[55]。

5.2 酞菁色素的结构和光谱性质

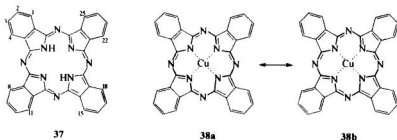
酞菁本身（37）是四苯基四氮杂卟啉的同类物（17）。它的 Cu^{II} 络合物 38 和苯取代衍生物都是具有艳丽的绿光蓝（翠蓝）色，并且耐光牢度很高的非常重要的颜料与染料。在近廿年来，发现酞菁色素还有许多功能性方面的应用。

Moser 与 Thomas 在 1963 年出版了一本有关酞菁的专著，1983 年补充再版^[60]。1989 年，Leznoff 与 Leve 发表了一系列有关酞菁性质与应用进展方面的文章^[61]。Zollinger 在有关“颜色术语”的语言学研究中，谈到铜酞菁对人们日常生活的影响时提出^[62]：“大家知道，‘翠蓝色（turquoise）’成为常用的和众所周知的颜色术语也不过是近年来的事。最近几十年，翠蓝色泽才普遍出现在绘画制品及纺织品上。在古老时期，翠蓝这一词用得很少，仅在新墨西哥 Taos 印第安人的语言中出现过，因为几百年来人们把在那里出产的一种翠蓝色宝石作为最

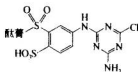
① 对这两类中间体来说，事实上只有两个异构体必须加以考虑。

重要的首饰”。

早在 1907 年, Von Braun 与 Tscherniak 制得了酞菁 (37)^[63]。但直到 20 世纪 30 年代才在苏格兰染料厂 [该厂后来成为帝国化学工业 (I. C. I.) 公司一部分] 开始工业化。偶然, 工业研究者们用苯酐与 NH_3 制备邻苯二甲酰亚胺时, 发现铁锅上有蓝色残留物。这一新化合物经鉴定是铁酞菁后, I. C. I. 公司就开始各种酞菁络合物颜料的商业化生产, 如 Monastral 蓝 B (C. I. 颜料蓝 15; 37), Monastral 蓝 G (C. I. 颜料蓝 16; 38)。30 年代, 还推出了用作直接染料和酸性染料的酞菁磺化物, 如 Sirius 翠蓝 G (C. I. 直接蓝 86; 铜酞菁四磺酸)。



几乎每一类含不同色光的染料都有一个或多个酞菁衍生物的品种。在活性染料中, 活性基直接或间接地连接到酞菁分子上。第一支酞菁活性染料是 Cibacron 翠蓝 GE (C. I. 活性蓝 7), 即铜酞菁分子上有两个磺酸基、一个磺酰氨基和一个一氯-1,3,5-三嗪活性基 (39)。

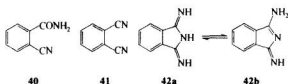


39

1928 年, de Diesbach 与 Von der Weid 将铜盐与 1,2-苯二腈反应制得了一个蓝色产物^[64], 作者对产物进行了元素分析, 但未能进一步对其结构进行研究。他们在文中写道 (译自法文): “由于我们忙于研究其他项目, 若金属络合物化学家们愿意对这些新化合物的结构和稳定性进行研究的话, 我们会感到快慰”。遗憾的是, 当时却没有人接受他们的建议!

1933 年, Linstead 提出了酞菁 (37) 的正确结构^[65], 两年后该结构被 X 射线分析所证实^[66]。在以后几年里, Linstead 及其合作者发表了不含金属酞菁及酞菁与过渡金属或非过渡金属的络合物的各种合成方法, 包括金属酞菁在强酸作用下的脱金属化研究^[67]。与 von Braun 和 Tscherniak 采用 2-氨基-苯甲酰胺 (40) 为原料的合成路线不同, Linstead 用苯-1,2-二腈 (邻苯二腈; 41), 后来又用异吡啶啉-1,3-二亚胺 (42a) 为原料, 后者与其互变异构体 1-亚氨基-1H-异吡啶-3-胺 (42b) 可以很快就达到平衡^[68]。最近, Linstead 过去的合作者

Elvidge 最近在 I. C. I. 公司重又对酞菁进行了开创性的研究工作^[69]。



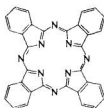
吡啶-1,3-二亚胺 (42a) 与 1-烷氧基-1,4-二吡啶在棉织物上印花时作为显色染料的色基, 称为酞菁素 (Phthalogen) 染料。在印花浆中, 这些化合物通常溶于含有金属盐的乙二醇、DMF 或三乙醇胺中。酞菁素染料色基经汽蒸或在 120~150℃干热后即可在纤维内形成染料。Vollmann 对这一化学问题做了综述^[70]。尽管这些染料在科学上令人感兴趣, 但它们的工业价值却有限, 到 2002 年, 酞菁素染料系列仅有四个品种。

酞菁及其金属络合物易溶于浓 H_2SO_4 , 但在室温下几乎不溶于大多数有机溶剂, 然而它们可在高沸点溶剂中进行少量样品的重结晶。多取代酞菁化合物的溶解性一般较好。与 37 的 Ca、Ba、Mg、Cd 络合物相反, 其相应的 Cu、Zn、Fe、Co 及 Pt 络合物可在 550~600℃下真空升华。由于它们与大多数金属离子络合时有极高的络合常数, 故耐酸性非常好 (参见 7.10 节)。X 射线结晶谱及 IR 光谱证实了许多酞菁化合物以多晶形式存在。目前, 已知酞菁 (37) 有四种晶型, 即所谓的 α 、 β 、 γ 和 τ 型, 其 Cu-络合物 38 有五种晶型。

如上所述, 休克尔规则仅适用于含 $[4n+2]$ 全共轭 π 电子体系的环状芳香体系。但并没有说明在环构周边内应有多少个原子, 这对低氮杂 [18] 轮烯会引起混乱。如化合物 38 可以写出其中两种环构周边原子数不同的中介结构。一种如结构式 38a, 以粗体字和粗线标出由 18 个原子组成的 18 个 π 电子的环构体系; 另一种如结构式 38b, 环构体系中仅含 16 个原子和 14 个 π 电子, π 电子分别处于 8 个 sp^2 杂化的 C 原子和 6 个 sp^2 杂化的 N 原子上。但是, 在结构式 38b 中, 另有两个 N 原子可向环构 π 体系提供孤对 p-电子 (左上角与右下角的吡咯结构提供了四个 p 电子), 使得 16 个原子上共有 18 个离域电子。当然, 中介结构也可以画成由另两个吡咯环提供 p 电子。对卟啉及相关化合物当然也可进行类似的解释。

通过卟啉的 X-射线晶体结构分析可以推断 [18] 轮烯周边环的“杂化体”性质。在 1 中所有四个吡咯环上的键长并不是都相等的。A 环和 C 环上的 β -与 β' -原子之间的 C, C 键长为 137.3pm, 而 B 环和 D 环上则为 135pm, 这有利于说明卟啉类似物呈 38a 的构型。而 38b 构型的 C, N 键 (136.4 对 137.6pm) 几乎是等长的^[71]。由 X-射线光电子能谱 (ESCA) 以及 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 数据可以得到卟啉及酞菁金属络合物的类似结论。

酞菁芳香性对其化学稳定性及其颜色的重要性是毫无异议的。如“反芳香性”的去氢酞菁 43, 其环构周边仅有 16 个 π 电子。因此, 43 只有中等稳定性, 且呈淡黄色!



43

在金属酞菁分子中，四个周边的苯环对四氮杂卟啉发色体的影响极小。若将萘或吡啶环替代苯基不会明显地改变其可见光谱。X-射线及中子衍射的研究也得到类似的结论^[66,72]。因为酞菁所提供色彩仅限于青色，从工业的角度来看这是一个明显的缺点。将酞菁分子中所有 16 个外层 H 原子用 Cl 原子替代，就可明显地改变其颜色。十六氯代-酞菁是商品颜料，牌号为 Monastral 绿 G(C. I. 颜料绿 7)。绿色酞菁衍生物，汽巴公司的 Irgaphor 超级绿 OS(supergreen, 2000 年投产)则用于光盘记录(CD-R)工艺(见 14.7 节)。

尽管在可见光区范围内观察到了某些光谱的改变，但金属络合物的形成并不会明显地改变酞菁的颜色。在氯萘中未金属化的酞菁母体(37)在 $\lambda_{\max}=698\text{nm}$ 与 665nm ($\epsilon=162\,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 与 $151\,400\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 处出现两个尖锐的吸收带^[73]，相应的铜酞菁有一个 $\lambda_{\max}=678\text{nm}$ ($\epsilon=218\,800\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 单峰和两个 $\lambda_{\max}=648\text{nm}$ 与 611nm ($\epsilon=32\,400\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 和 $36\,300\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 的肩峰^[74]。其主要的 VIS 与 UV 信号分别称为 Q 带和 B 带(或叫索瑞 Soret 带)。八氮杂[18]轮烯化合物(不管有无金属络合)的吸收波长的经验范围如表 5-2 中所示。

表 5-2 不同类型八氮杂 [18] 环烯化合物在 VIS(Q 带) 和 UV(B 带) 的典型吸收范围

化合物类别	λ/nm	
	Q 带	B 带
四氮杂卟啉	585~650	310~325
酞菁	650~730	320~340
萘酞菁	750~820	345~360
蒽酞菁	840~930	390~400

Stillman 等人^[75]与 Kobayashi^[76]曾发表了有关酞菁及其衍生物光谱性质的详细综述。

半个世纪以来，金属酞菁的翠蓝色被认为是地球上最鲜艳的颜色。但是，直到 1980 年代后期，Flamini 及其合作者发现了一类新的色素，即双-(β -二亚胺-四氮双吡咯烷)金属(II)络合物(44)，该化合物至少具有与酞菁同等的艳度^[7]。令人惊奇的是，金属酞菁的 VIS 光谱与 44 类型化合物的光谱非常相似(图 5-3)。日本和意大利学者合作研究小组认为，可用 INDO/S-方法计算出 Ni 酞菁及相应的吡咯双烷络合物 44($M=\text{Ni}^{\text{II}}$)的光谱^[78]。但是，正如 Nakamura 所指出的那样，仍有一些问题亟待解决，比如这两只结构上完全不同的化合物为什么以几乎完全相同的方式吸收可见光等^[79]。不过，从双吡咯烷络合物与所谓

的“半酞菁”型颜料 Hostaperm 红紫 3RL(C. I. 颜料红 257; **45**) 之间有某些相似的事实, 至少可以得到一部分解释。

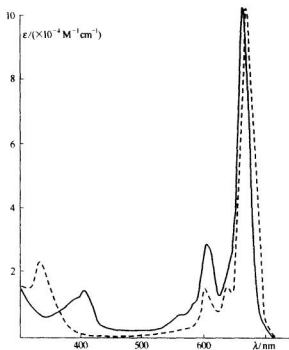
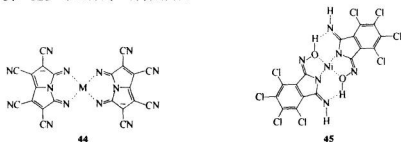


图 5-3 在 MeOH/H₂O 5 : 1 (含有 0.2M NiCl₂ · 6H₂O) 中测得的
Ni 酞菁 (---) 与化合物 **44** (—) 的电子光谱^[77]

在文献中可以找到一些可信的卟啉、酞菁及其金属络合物的电子光谱和结构计算资料。有历史性意义的是: Pullman 与 Berthie 关于酞菁的第一个 HMO 计算^[80]、Kuhn^[81] 的 FE-MO 的处理、Gouterman^[82] 所作的最初的 PPP 计算以及 Almlöf^[83] 发表的从头计算 (ab initio)。Kobayashi 与 Konami 比较了约 140 个化合物, 包括氮杂卟啉、酞菁、萘酞菁、蒽酞菁及其脱氢和金属化的化合物以及其二聚体的之后, 对其许多近期的理论研究结果进行了总结^[84]。作者们以 PPP 法为基础, 计算了化合物的光谱, 并与实验结果相比较。(VIS 范围的)Q 带可用 HOMO 与 LUMO 能阶进行计算。根据已建立的半经验的参数计算出无金属酞

菁的光谱具有很好的重复性。但是,他们没有找到一组在合理误差范围内、适于计算所有光谱的统一参数。Kobayashi 与 Konami 得出了 14 条结论,最重要的一条是 Q 带的红移主要是由于 HOMO 的不稳定,而不是 LUMO 的稳定造成的。

最后,必须指出由于在溶液中有聚集的现象,大多数卟啉与酞菁化合物的光谱性质与浓度密切相关^[75,85]。

5.3 酞菁色素的制备

Hanack 等人总结了酞菁的制备、生产与化学转晶^[86]。一般说来,对称的酞菁可以很容易地由简单的原料用一釜法 (one-pot procedure) 合成,并能获得相当高的产率 [图式 (5-7)]。但仅部分弄清楚了真正的环构的机理及理论计量 (H-原子来源)。在工业化合成中,邻苯二甲酐或尿素衍生物先转变成邻苯二甲酰亚胺 (46),再直接或间接地转变成邻苯二甲腈 (41)。酞菁合成中的一个关键中间体是异吲哚-1,3-二亚胺 (42a),它在合成过程中可生成结构 47 型的低聚缩合物。借助于“酸还原”,四聚体 47 ($n=4$) 可得到无金属的平面型酞菁 (37)。在 CuCl_2 存在下,47 还原得到相应的 Cu-酞菁 (38)。一般说来,由于铜离子具有明显的模版效应 (template effect),会提高环构化的反应速度和产率。通过下述事实可对这点得到令人信服的解释:用铈酰离子 (UO_2^{2+}) 可以得到含有五个吡咯单元所谓的超酞菁 (superphthalocyanine),而不是四个吡咯 (参见下文)!

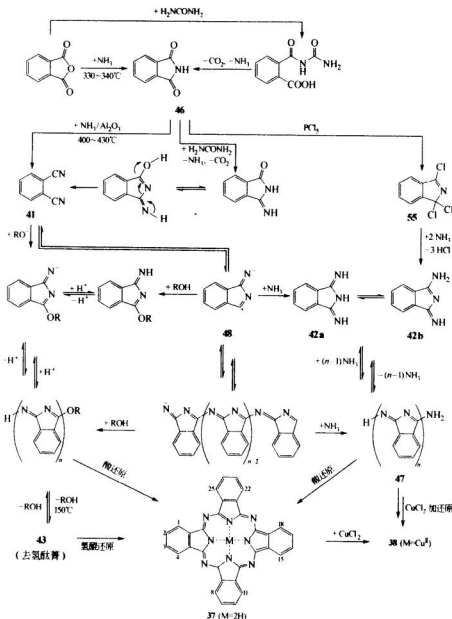
据 Thomas^[87]估计,自酞菁被发现以来,直到 1987 年,有关酞菁的结构、合成和应用方面的文章和专利超过 13 700 篇 (这一数据仍偏低,如在 5.1 节所提到的,在 1976~1994 年间内就发表了 12 158 篇)。Thomas 还列出制备酞菁络合物的 70 种单元。

Cu-酞菁 (38) 的大规模生产是将邻苯二甲酐、尿素、 CuCl_2 和催化量的钼酸铵混合物在无溶剂下或三氯苯异构体的混合物中加热至 200℃ 反应而得。实验室规模制备时,建议将邻苯二甲腈和 CuCl_2 直接加热,或在熔融尿素中反应^[88]。Wöhrl 等人将邻苯二甲腈 (41) 分别在:①无溶剂;②正戊醇中碱催化 (如无水 NH_3 或 1,8-二氮杂双环 [5.4.0]-十一(7)烯);③2-(二甲氨基)乙醇中共热来制备无金属酞菁化合物^[89]。最近,Leznoff 及其合作者用邻苯二甲腈和正辛醇锂在辛醇中于室温下反应制备酞菁^[90]。化合物 48 看来是中一个中间产物。

可将酞菁骨架直接取代,或由某些较复杂的原料通过特定合成来制得功能性酞菁^①。卤代和磺化酞菁常用前一条路线来制备,即进行亲电芳香取代反应。此法的缺点是其最终产物为一混合物,而且在亲电取代反应中区域异构体的分布方面的系统研究工作也很少。某些取代基 (如 Cl 原子) 可以用强亲核试剂 (如氨基) 进行通过亲核置换。

① 酞菁分子中周边原子编号参见图式 (5-7) 中的结构式 37。

图式 (5-7)



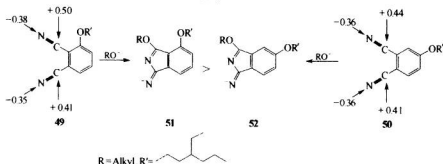
乍看起来,最好用取代的邻苯二腈作原料来获得较纯的取代酞菁化合物,但是,如将3-烷氧基邻苯二腈进行环构化,往往会生成由四个具有 C_{4h} 、 C_{2h} 、 C_{2v} 、 C_s 对称的区域异构体,分别是1,8,15,22-、1,11,15,25-、1,11,18,22-、

❶ 原文为 D_{2h} ，疑误。(译注)

1,11,18,25-四烷氧基酞菁。这些化合物并不是按预期的 12.5 : 12.5 : 25 : 50 比例存在,但在由 4-烷氧基-邻苯二腈合成烷氧基酞菁时,区域异构体基本按上述比例分布。

近年来, Hanack 及其合作者采用专门的色层技术^[93]研究了这一机理^[91,92]。根据半经验的 AMI 研究,在单取代邻苯二腈 **49** 与 **50** 中, CN 基上的电荷分配差别非常明显。如图式 5-8 所示,前者的 2-位 CN 基上 C 的亲电性较强(局部电荷: +0.50)。因为在碱性条件下,酞菁形成的第一步是烷氧负离子^[94]的攻击,得到的 1-亚胺-3-烷氧基-异喹啉阴离子 **51** 和 **52** 在溶液中并非等量,以 **51** 居多。这样就可分离出产率为 87% 的 C_{4h} 对称的 1,8,15,22-四氧烷基酞菁异构体,而不是所预期的 12.5%! 但是,若在 2-(二甲氨基)-乙醇中于 $NiCl_2$ 或 $CuSO_4$ 存在下制备酞菁,仅分别得到含量为 15% 和 8% 的 C_{4h} 异构体,这是因为在这些反应条件下,作为试剂的是中性醇分子而不是醇负离子。

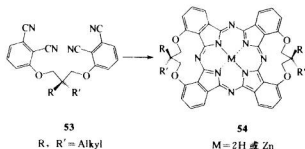
图式 (5-8)



令人感兴趣的是, Hanack 及其合作者也发现了手性烷氧试剂会影响酞菁合成时异构体的比例^[91]。看来,所有这些最近的研究成果标志着对酞菁机理的研究进入了一个新领域。

Leznoff 与 Drew^[95]提出了由 3-硝基-邻苯二腈与 2,2'-双取代的 1,3-丙二醇桥联成单一的 1,11,15,25-四取代酞菁异构体的方法。得到的双(苯二腈) **53** 通过其锂盐进行常规的闭环反应,得到在 1,25-和 11,15-位上带双醚桥的纯(1,11,15,25-酞菁)-锌络合物 **54**,其结构由 1H -NMR 谱予以证实 [图式 5-9]。

图式 (5-9)



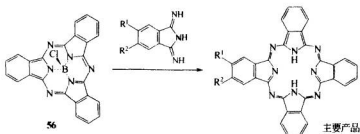
在合成纯的单取代酞菁化合物时,出现了另一个问题。邻苯二腈(A)与其

单取代衍生物之一 (B) 以摩尔比 3 : 1 混合时, 会得到组成为 AAAA、AAAB、AABB、ABAB、ABBB 和 BBBB 的混合物。原因是什么? 酞菁环形成的关键步骤是两性离子 **48** 或中性 **42a** 的聚合 [图式 (5-7)]。这两个反应经三步反应得到线型四聚异假卟啉体系 **47** ($n=4$), 再经还原环构化得到不含金属的酞菁。遗憾的是, 对图式 (5-7) 中所列的大多数步骤尚未进行机理方面的研究。一般说来, 在缩聚反应中, 各分步反应速度会随着聚合度的增大而缓慢而平稳地下降。在上述情况下, 虽然因分子热力学的原因 ([18] 轮烯的芳香稳定性) 使几乎所有的酞菁有利于环构成四聚体, 但聚合反应不太可能只停留在四聚体。由于酞菁合成时的总产率常接近 100%, 我们只能得出这样的结论, 即聚合反应是可逆的, $n \geq 5$ 的低聚物或早或晚都会分解成四聚体, 环化后的四聚体再不可逆还原为 **37**。因此, 由未取代的 (A) 和取代的 (B) 邻苯二腈混合成的一般反应体系中, 会自然地形成混合的低聚物。而且, 在所涉及的各步反应中, A 和 B 的反应活性常常不同, 得到的异构体产物比例也不会是单纯符合统计学计算结果, 导致反应结果就很难预测。

用另外的路线合成单取代或不对称双取代酞菁化合物的研究已有多年的。用含有各种取代基的 **55** 型异吡啉喹-1,3-二亚胺和 1,1,3-三氯-1*H*-异吡啉混合物合成酞菁没有得到满意的结果 [参见图式 (5-7)]。因此, Leznoff 与 Wöhrle 采用了所谓的聚合物附着法 (polymer attachment route)^[96], 用具有不同反应活性的吡啉衍生物合成酞菁。该法是将取代的吡啉-二亚胺附着在不溶的聚合物上, 并与过量的另一个二亚胺或三氯异吡啉在溶液中进行反应^[96]。

另外一条路线是将取代的 1*H*-异吡啉-1,3-二亚胺与所谓的亚酞菁 (即三聚体与硼的络合物 **56**) 反应 [见图式 (5-10)]。1972 年, Meller 与 Ossko 在 BCl_3 存在下用邻苯二腈首次制得了该化合物^[97]。虽然, **56** 与 1*H*-异吡啉-1,3-二亚胺反应的主要产物是单取代酞菁化合物, 但详细的研究结果表明, 同时还生成了二取代和三取代物及氯化酞菁等副产物^[98]。

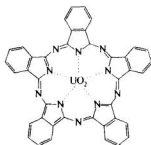
图式 (5-10)



可以用类似的方法合成有两个异构体的单 [三(叔丁基)亚酞菁]-苯基硼 (III) 混合物, 异构体用高效液相色谱分离^[99]。最近 Geyer 等人 and Kobayashi 曾对亚酞菁^[100]与氮杂亚卟啉 (subazaporphyrin)^[100b]进行了的述评。

与亚酞菁相反, 超酞菁含有 5 个, 而不是 3 个氮杂桥联的 1*H*-异吡啉。例如, 化合物 **57** 可在铈酞盐存在下, 用邻苯二腈于高沸点极性溶剂中严格控制无

水条件下合成^[101]。其化学及光谱性质与刚性、非平面的构型相一致。这个十氮杂 [20] 轮烯的五个中心 N-原子形成的配位多面体是一个轴向压缩的五角双棱锥体。

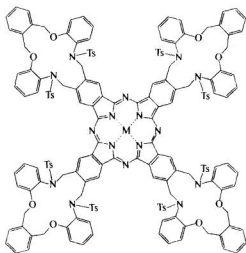


57

已经合成了许多种具有较高(杂)芳环的酞菁化合物,特别是酞酞菁和蒽酞菁化合物。它们分别是酞二腈和蒽二腈的 1,2-及 2,3-异构体或其杂芳同系物经四聚环构化而得^[76,84,102]。

1986 年,有三个研究组分别独立合成了更为复杂的化合物^[103]。所有四个苯环上 2,3-位都用 5-冠-15、6-冠-18 或 7-冠-21 冠醚取代。最近, Bekarglu 及其合作者合成了含四个 16 个原子组成的双氮双氧杂大环的酞菁化合物 58^[104]。

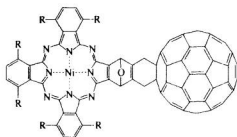
Hanack 及其合作者报道了用 C₆₀(富勒烯, fullerene) 的 Diels-Alder 单加合物合成 Ni 酞菁^[105]。这种绿色化合物 59 在 $\lambda_{\max}=679\text{nm}$ 和 699nm 处显现一个裂分的 Q 带,在 630nm 处有一个弱带,还有一个相应于 B 带的吸收带延伸到 VIS 区。



58

M = Cu^{II}, Ni^{II}, Co^{II}

Ts = (4-甲基苯基) 磺酰基



59

$R = C_7H_{15}$

McKeown 及其合作者合成了一个酞菁衍生物。其中一个苯环的 2(3)-位上连有苯乙烯桥基——通过烷基 α, ω -二氧基桥 $[O(CH_2)_{11}O]$ 相连，另外三个苯环上各有两个十二烷氧基^[106]。这些化合物具有足够的溶解性，在溶液中可发生游离基聚合反应。还合成了许多在四个苯环上都含有能与单体共聚的取代基（如苯乙烯或丙烯酸盐）的酞菁化合物。

大量文献报道了含两个或多个酞菁 (Pc) 单元化合物的合成及性质。这些化合物或是通过轻-原子桥 (X) 在金属 (M) 原子 (PcM-X-MPc; X=O、N、C) 之间垂直地堆积而连接在一起，或是在两个相邻芳环之间以共价键相连接，或是两个相邻的 Pc 单元通过共享一个芳环相接。在第一种情况中，研究最多的化合物是 μ -氧-Fe-酞菁 (PcFe-O-FePc)，它在结构上和双氧氯化血红素相关 ($\rightarrow$ 呼吸过程)。虽然早在 1930 年代就研究了固体的固氧物质，但直到 1976 年，Ercolani 及其合作者^[107]才在室温下、溶液中发现铁酞菁和分子氧的二聚体络合物。二聚反应是一个多步骤过程，络合物中心的三价 Fe 原子分别与所谓的 μ -氧 (1) 或 μ -氧 (2) 配位，形成弯曲的而不是线型的 $[Fe-O-Fe]$ 中心。因此，由 O_2 和悬浮在 DMF 或其他极性溶剂中的 FePc 可以定量地制备出 μ -氧 (1) 化合物，而 μ -氧 (2) 的制备最好是将 μ -氧 (1) 溶于浓 H_2SO_4 中，再加冰水析出即得。

已知许多其他过渡金属酞菁也可以形成 μ -氧二聚体。甚至于还有非过渡金属的二聚体，如具有线型 $[Al-O-Al]$ 中心的 $(PcAl)_2O$ 。最后，还有极少数带有 N-原子或 C-原子桥基的酞菁二聚体（分别为氮-和碳-络合物）^[108,109]。

在上面讨论的五-配位 μ -双氧络合物中，金属原子并不处在酞菁环的平面上，而是移向了氧原子。在强有机碱，如吡啶或哌啶存在下，会氧化而得到六-配位的二聚体。这里两个金属原子在酞菁环平面上，碱的 N 原子从外侧进攻，氧原子和两个金属原子处于一条直线上并垂直于发色体。

用 (芳香族的) 双啮桥联配体 L，如吡嗪、四嗪或 1,4-二异腈苯可以制备 $[PcM(L)]_n$ 型的多堆积式过渡金属酞菁络合物 (图 5-4)^[110]。当高达到 50 个单元的酞菁低聚体与碘进行化学掺杂或与 BF_4^- 、 HSO_4^- 或其他阴离子进行电化学掺杂后，与半导体相比，显现出较高的导电性。

属于第二类桥联化合物的是那些通过脂肪基或芳基（或通过中间原子）以共

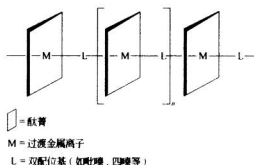
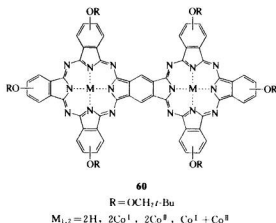


图 5-4 过渡金属-桥联线型酞菁的构型

价连接的二聚、三聚和低聚酞菁化合物。通常，涉及的芳香基是亚联苯基结构，如结构式 60 所示，两个发色体共享一个苯环^[111]。



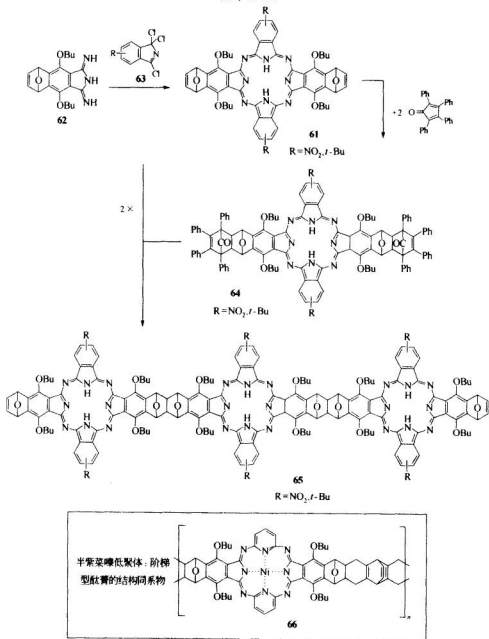
到 2002 年为止，还没有看到关于共价桥联酞菁的综述文章。但是，Kabayashi 和 Konami^[84]在讨论有关酞菁同类物的分子轨道和光谱时提到了许多这类化合物的文献资料。

阶梯状聚合体是一些大环、含 π 电子延伸区的共轭双键化合物。它们常显现出令人感兴趣的非线性光学性质及增高的电导性。Hanack 与 Stihler 用一系列 Diels-Alder 反应制备了酞菁类结构的可溶性阶梯状低聚合体^[112]。如图式 (5-11) 所示，首先，用 5,8-环氧-5,8-二氢苯并 [1] 异吡啶-1,3(2H)-二亚胺 (62) 与取代的 1,1,3-三氯-1H-异吡啶 (63) 反应得到混合的酞菁 61。再用四环酮化合物-2,3,4,5-四苯基环戊烷-2,4-二烯-1-酮将化合物 61 扩展成双聚体化合物 64，然后再与 61 进行另一次 (二次) 环加成，得到三聚体化合物 65。上述工作是基于对半紫菜藻 (hemiporphyrine, 66) 的研究结果而进行的，一般它们的溶解度较好，但稳定性比酞菁差。这类化合物制得的最大聚合体是九聚体^[113]。

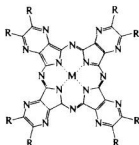
Hanack 及其合作者还对那些显示出非线性光学性质，特别是具有滤光性能

的可作为饱和滤色片的其他酞菁化合物进行了研究^[114]。可从下列现象中观察到这种效应：一旦输入的光强度超过了某一阈值后，系统限制器开始工作，使光强度急剧减弱。

图式 (5-11)



已合成了带有四个杂芳周边环（代替苯环）的酞菁化合物。例如 Matsuoka 及其合作者^[115]报道了由 5,6-二取代吡嗪-2,3-苯二腈制得取代酞菁络合物 67。



67

酞菁化学仍有不少意料不到的新内容。特例之一是氧磷(V)三氮杂四苯并咕啉醇(oxophosphorus(V)triazatetrazabenzcorrol, (68)) [图式(5-12)], 它是用酞菁与 PBr_3 反应, 使部分 N 受到挤压而得到的一个意外产物^[116]。这里, 将会引发如下的疑问, 卟啉和咕啉化合物之间的关系是否就不相平行了?

图式(5-12)



68

在本章结束时, 需要提一下, Kabayashi 在 2002 年发表的内容丰富的综述文章, 但该文主要是介绍他自己的工作^[117]。

参 考 文 献

- 1 F. Sondheimer, *Proc. R. Soc. London* **1967**, A297, 173.
- 2 J. Leška, D. Loos, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1984**, 49, 920.
- 3 P. J. Garratt, *Aromaticity*, John Wiley & Sons, New York, 1986; D. Lloyd, *The Chemistry of Conjugated Cyclic Compounds – to Be or not to Be Like Benzene*, John Wiley & Sons, Chichester, 1989.
- 4 V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Y. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity. Electronic and Structural Aspects*, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- 5 P. von Rague Schleyer, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1115.
- 6 D. Lloyd, *Non-Benzenoid Conjugated Carbocyclic Compounds*, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- 7 R. Hill, *Biochem. J.* **1925**, 19, 341.
- 8 P. Sayer, M. Gouterman, C. R. Connell, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 73.
- 9 B. Franck, *Chimia* **1994**, 48, 490.
- 10 D. Dolphin (Ed.), *The Porphyrins*, Academic Press, New York, Vols. 1–7.
- 11 B. D. Berezin, *Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines*, John Wiley & Sons, New York, 1981.
- 12 K. A. Askarov, B. D. Berezin, *Porphyrins: Structure, Properties, Synthesis*, Nauka, Moscow, 1985.
- 13 A. B. B. Lever, H. B. Gray (Eds.), *Iron Porphyrins*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1983.

- 14 T. M. Loehr (Ed.), *Iron Carriers and Iron Proteins*, VCH, Weinheim, 1990.
- 15 L. R. Milgrom, *The Colours of Life: An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*, Oxford University Press, 1997.
- 16 A. Fässler, A. Kobelt, A. Pfaltz, A. Eschenmoser, C. Bladon, A. R. Battersby, R. K. Thauer, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 2287.
- 17 R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* **1973**, *33*, 145.
- 18 D. Dolphin (Ed.), *B₁₂*, John Wiley & Sons, New York, 1982, Vols. 1 & 2.
- 19 A. R. Battersby (p. 47); D. Thibaut, F. Blanche, B. Cameron, J. Crouzet, L. Debussche, F. Rémy, M. Vuilhorgne (p. 63); A. I. Scott (p. 81), in B. Kräutler, D. Arigoni, B. T. Golding (Eds.), *Vitamin B₁₂ and B₁₂-Proteins*, Wiley/VCH, Weinheim, 1998.
- 20 A. R. Battersby, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 147.
- 21 C. G. Kannangara, S. P. Gough, P. Bruyant, J. K. Hooper, A. Kahn, D. von Wettstein, *Trends Biochem. Sci.* **1988**, *13*, 139.
- 22 G. I. Hart, A. D. Miller, U. Beifuss, F. J. Leeper, A. R. Battersby, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1990**, 1979.
- 23 J. H. Mathewson, A. H. Corwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 135.
- 24 G. Ksander, G. Bold, R. Lattmann, T. Früh, X.-B. Xiang, K. Inomata, H.-P. Schreiber, E. Zass, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1115.
- 25 B. Kräutler, *Chimia* **1987**, *41*, 277.
- 26 J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *Nature* **1985**, *318*, 618; J. Michel, J. Deisenhofer, in J. Jortner, B. Pullman (Eds.), *Perspectives in Photosynthesis*, Kluwer, Dordrecht, 1990, p. 1.
- 27 B. Kräutler, P. Matile, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 35.
- 28 a) E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, *25*, 257; b) J. L. Sessler, E. A. Brucker, S. J. Weghorn, M. Kisters, M. Schäfer, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 2308; c) E. Vogel, M. Bröring, S. J. Weghorn, P. Scholz, R. Deponte, J. Lex, H. Schmickler, K. Schaffner, S. E. Braslavsky, M. Müller, S. Pörting, C. J. Fowler, J. L. Sessler, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 1651; d) E. Vogel, P. Scholz, R. Demuth, C. Erben, M. Bröring, H. Schmickler, J. Lex, G. Hohlneicher, D. Bremm, Y.-D. Wu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2919.
- 29 A. Vogler, H. Kunkely, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1978**, *17*, 760.
- 30 J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827; J. S. Lindsey, R. W. Wagner, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 828.
- 31 D. Manzerall, in D. Dolphin (Ed.), *The Porphyrins*, Academic Press, New York, 1978, Vol. IIB, p. 91–101.
- 32 C. J. Medforth, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31* 5583; J. Takeda, T. Ohya, M. Sato, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2877.
- 33 E. Tsuchida, T. Komatsu, K. Arai, H. Nishide, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 730.
- 34 T. Komatsu, K. Nakao, H. Nishide, E. Tsuchida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 728.
- 35 T. Komatsu, K. Yamada, E. Tsuchida, U. Siggel, C. Böttcher, J.-H. Fuhrhop, *Langmuir* **1996**, *12*, 6242.
- 36 P. J. Dandliker, F. Diederich, A. Zingg, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, A. Louati, E. Sanford, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 1773.
- 37 N. Aratani, A. Osuka, Y. H. Kim, D. H. Jeong, D. Kim, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1458; N. Aratani, A. Osuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 1361.
- 38 H.-J. Schneider, A. Yatsimirsky, *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 1999.
- 39 H. J. Schneider, M. Wang, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7464.
- 40 H. Rexhausen, A. Gossauer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 275; V. J. Bauer, D. L. J. Clive, D. Dolphin, J. B. Paine, F. J. Harris, M. M. King, J. Loder, S.-W. Chien Wang, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6429.
- 41 J. L. Sessler, S. J. Weghorn, *Expanded, Concentrated and Isomeric Porphyrins*, Pergamon Press, Oxford, 1997.
- 42 E. Vogel, W. Haas, B. Knipp, J. Lex, H. Schmückler, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 406; W. Haas, B. Knipp, M. Sicken, J. Lee, E. Vogel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 409.
- 43 E. Vogel, M. Sicken, P. Röhrig, H. Schmückler, J. Lee, O. Ermer, *Angew. Chem., Int. Ed.*

- 1988, 27, 411.
- 44 E. Vogel, N. Jux, J. Dörr, T. Pelster, T. Berg, H.-S. Böhm, F. Behrens, J. Lex, D. Bremm, G. Hohlneicher, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 1101; M. Bröring, H.-J. Dietrich, J. Dörr, G. Hohlneicher, J. Lex, N. Jux, C. Pütz, M. Roch, H. Schmickler, E. Vogel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 1105; B. Franck, A. Nonn, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, 34, 1795.
 - 45 E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 557.
 - 46 E. Vogel, M. Pohl, A. Hermann, T. Wiss, C. König, J. Lex, M. Gross, J.-P. Gisselbrecht, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, 35, 1520.
 - 47 F.-P. Montforts, M. Glassenapp-Breiling, D. Kusch, in *Houben Weyl, Methods of Organic Chemistry*, 4th edn., Thieme, Stuttgart, 1998, Vol. E9d, p. 577.
 - 48 R. F. Troxler, A. Brown, *Biochim. Biophys. Acta* **1970**, 215, 503; R. F. Troxler, J. M. Dokos, *Plant Physiol.* **1973**, 51, 72; S. E. Braslavsky, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1983**, 22, 656; G. Blauer, H. Sund (Eds.), *Optical Properties and Structure of Tetrapyrroles*, de Gruyter, Berlin, 1985.
 - 49 K. Abou-Hadeed, P. Nesvadba, A. Gossauer, *Chimia* **1988**, 42, 282.
 - 50 H. Falk, *The Chemistry of Linear Oligopyrroles and Bile Pigments*, Springer, Wien, 1989.
 - 51 P. Nesvadba, A. Gossauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6545.
 - 52 N. Gerber, *Critical Rev. Microbiol.* **1975**, 469.
 - 53 H. Fischer, F. Endermann, *Liebigs Ann. Chem.* **1937**, 531, 245; R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2873.
 - 54 S. S. Dvornikov, V. N. Knyuksho, V. A. Kuzmitsky, A. M. Shul'ga, K. N. Solovyov, *J. Luminescence* **1981**, 23, 373.
 - 55 P. A. Stuzhin, O. G. Khelevina, B. D. Berezin, in C. C. Leznoff, A. B. P. Lever (Eds.), *Phthalocyanines. Properties and Applications*, VCH, New York, Weinheim, 1993, P. A. Stuzhin, O. G. Khelevina, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 147, 41.
 - 56 W. McEwen, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 1124; W. McEwen, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 711.
 - 57 J. A. Clarke, P. J. Dawson, R. Grigg, C. N. Rochester, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 414.
 - 58 V. B. Sheinin, V. G. Andrianov, B. D. Berezin, T. A. Koroleva, *Zh. Org. Khim.* **1985**, 21, 1564.
 - 59 F. G. Bordwell, G. E. Drucker, H. E. Fried, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 632.
 - 60 F. H. Moser, A. L. Thomas, *Phthalocyanine Compounds*, Reinhard, New York, and Chapman & Hall, London, 1st edn., 1963; 2nd edn. 1983 (Vols. 1 & 2).
 - 61 C. C. Leznoff, A. B. P. Lever (Eds.), *Phthalocyanines. Properties and Applications*, VCH, New York, Weinheim, 1989 (Vol. 1); 1993 (Vol. 2 and 3); 1996 (Vol. 4).
 - 62 H. Zollinger, *Psychol. Res.* **1984**, 44, 213.
 - 63 A. von Braun, J. Tscherniak, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, 40, 2709.
 - 64 H. de Diesbach, E. von der Weid, *Helv. Chim. Acta* **1927**, 10, 886.
 - 65 R. P. Linstead, *Br. Assoc. Adv. Sci. Rep.* **1933**, 465.
 - 66 J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.* **1935**, 615; J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.* **1936**, 1195; J. M. Robertson, I. Woodward, *J. Chem. Soc.* **1937**, 219.
 - 67 G. T. Bourne, R. P. Linstead, A. R. Lowe, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1017; R. P. Linstead, A. R. Lowe, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1022; C. E. Dent, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1027; C. E. Dent, R. P. Linstead, A. R. Lowe, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1033; P. A. Barrett, C. E. Dent, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1936**, 1719.
 - 68 J. A. Elvidge, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1955**, 3536.
 - 69 J. A. Elvidge, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, 3, 392.
 - 70 H. Vollmann, in K. Venkataraman (Ed.), *Chemistry of Synthetic Dyes*, Academic Press, New York, 1971, Vol. V, p. 283.
 - 71 J. W. Lauer, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5148; J.-H. Furhop, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1974**, 13, 321.
 - 72 B. F. Hoskin, S. A. Mason, J. C. B. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 554.
 - 73 L. Edwards, M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **1970**, 23, 292.
 - 74 A. B. P. Lever, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1965**, 7, 27.
 - 75 M. J. Stillman, T. Nyokong, in C. C. Leznoff, A. B. P. Lever (Eds.), *Phthalocyanines. Properties and Applications*, VCH, New York, Weinheim, **1989**, 1, 133; **1993**, 3, 227.

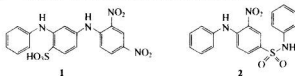
- 76 N. Kobayashi, in C. C. Leznoff, A. B. P. Lever (Eds.), *Phthalocyanines. Properties and Applications*, VCH, New York, Weinheim, **1993**, 2, 97.
- 77 M. Bonamico, V. Fares, A. Flamini, N. Poli, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3081.
- 78 S. Nakamura, A. Flamini, V. Fares, M. Adachi, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 8351.
- 79 S. Nakamura, in C. Crano, R. Gugliemetti (Eds.), *Organic Photochromic and Thermo-chromic Compounds*, Kluwer and Plenum Press, New York, 1999, Vol. 2, p. 241.
- 80 A. Pullman, G. Berthier, *C. R. Acad. Sci.* **1953**, 236, 1494.
- 81 H. Martin, H.-D. Försterling, H. Kuhn, *Tetrahedron* **1963**, 19, 52 and 243; U. Ahrens, H. Kuhn, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **1963**, 37, 1; H.-D. Eörsterling, H. Kuhn, *Int. J. Quantum Chem.* **1968**, 2, 413.
- 82 C. Weiss, H. Kobayashi, M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **1970**, 33, 292.
- 83 J. Almlöf, *Int. J. Quantum Chem.* **1974**, 8, 915.
- 84 N. Kobayashi, H. Konami, in C. C. Leznoff, A. B. P. Lever (Eds.), *Phthalocyanines. Properties and Applications*, VCH, New York, Weinheim, **1996**, 4, 343.
- 85 Z. Gasyna, N. Kobayashi, M. J. Stillman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2397.
- 86 M. Hanack, H. Heckmann, R. Polley, in *Houben-Weyl, Methods of Organic Chemistry*, 4th edn., Thieme, Stuttgart, 1998, Vol. E9d, p. 717.
- 87 A. L. Thomas, *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1990.
- 88 A. G. Gürek, Ö. Bekaroğlu, *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 1616.
- 89 D. Wöhrle, M. Eskes, K. Shigehara, A. Yamada, *Synthesis* **1993**, 194; D. S. Terekov, K. L. M. Nolan, C. R. McArthur, C. C. Leznoff, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3034.
- 90 C. C. Leznoff, M. Hu, K. J. M. Nolan, *Chem. Commun.* **1996**, 1245; C. C. Leznoff, A. M. D'Ascanio, S. Z. Yildiz, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, 4, 103.
- 91 C. Rager, G. Schmid, M. Hanack, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 280.
- 92 M. Hanack, G. Renz, J. Strähle, S. Schmid, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3501; C. C. Leznoff, M. Hu, R. C. McArthur, Y. Qin, *Can. J. Chem.* **1994**, 72, 1990; J. Jang, M. R. van de Mark, *J. Heterocycl. Chem.* **1995**, 32, 1521; C. C. Leznoff, M. Hu, K. J. M. Nolan, *Chem. Commun.* **1996**, 1245.
- 93 M. Hanack, G. Schmid, M. Sommerauer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, 32, 1422; M. Sommerauer, C. Rager, M. Hanack, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10085.
- 94 S. W. Oliver, T. D. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 1579.
- 95 C. C. Leznoff, M. Drew, *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 307.
- 96 C. C. Leznoff, T. W. Hall, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 3023; D. Wöhrle, G. Krawczyk, *Polym. Bull.* **1986**, 15, 193; C. C. Leznoff, P. I. Svirskaya, B. Khouw, R. L. Cerny, P. Seymour, A. B. P. Lever, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 82.
- 97 A. Meller, A. Ossko, *Monatsh. Chem.* **1972**, 103, 150.
- 98 A. Weitemeyer, H. Kliesch, D. Wöhrle, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 4900.
- 99 M. Hanack, M. Geyer, *Chem. Commun.* **1994**, 2253.
- 100 a) M. Geyer, F. Plenzig, R. Rauschnabel, M. Hanack, B. del Rey, A. Sastre, T. Torres, *Synthesis* **1996**, 1139; b) N. Kobayashi, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, 3, 453.
- 101 K. W. Day, T. J. Marks, W. A. Wachter, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4519; T. J. Marks, D. R. Stojakovic, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1695.
- 102 C. C. Leznoff, in C. C. Leznoff, A. B. P. Lever (Eds.), *Phthalocyanines. Properties and Applications*, VCH, New York, Weinheim, **1989**, 1, 1.
- 103 A. R. Koray, V. Ahsen, Ö. Bekaroğlu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 932; N. Kobayashi, Y. Nishiyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1462; R. Hendriks, D. E. Sielcken, W. Drenth, R. J. M. Nolte, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1464.
- 104 E. Hamuryudan, Z. A. Bayir, Ö. Bekaroğlu, *Dyes and Pigments* **1999**, 43, 77.
- 105 T. G. Linssen, K. Dürr, M. Hanack, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 103.
- 106 S. Makhseed, A. Cook, N. B. McKeown, *Chem. Commun.* **1999**, 419.
- 107 I. Collamati, C. Ercolani, G. Rossi, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1976**, 12, 799.
- 108 C. Ercolani, B. Floris, in C. C. Leznoff, A. B. P. Lever (Eds.), *Phthalocyanines. Properties and Applications*, VCH, New York, Weinheim, **1993**, 2, 1.
- 109 C. Ercolani, B. Floris, in C. C. Leznoff, A. B. P. Lever (Eds.), *Phthalocyanines. Properties and Applications*, VCH, New York, Weinheim, **1996**, 4, 405.
- 110 S. Knecht, R. Polley, M. Hanack, *Appl. Organomet. Chem.* **1996**, 10, 649; M. Hanack, M.

- Lang, *Adv. Mater.* **1999**, 6, 819.
- 111 C. C. Leznoff, H. Lam, S. M. Marcuccio, W. A. Nevin, P. Janda, N. Kobayashi, A. B. P. Lever, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 699.
- 112 M. Hanack, P. Stihler, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 303.
- 113 G. Hauschel, M. Hanack, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 563.
- 114 D. Dini, M. Bartel, M. Hanack, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3759; M. Hanack, T. Schneider, M. Barthel, J. S. Shirk, S. R. Flom, R. G. S. Pong, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219; M. Hanack, D. Dini, M. Barthel, S. Vagin, *Chem. Record* **2002**, 2, 129.
- 115 J.-Y. Jaung, M. Matsuoka, K. Fukunishi, *Dyes and Pigments* **1998**, 40, 73; J.-Y. Jaung, M. Matsuoka, K. Fukunishi, *Synthesis* **1998**, 1347.
- 116 J. Li, L. R. Subramanian, M. Hanack, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2759.
- 117 N. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, 75, 1.

第 6 章 硝基及亚硝基染料

硝基染料是一类产量相对较小却又古老的染料。由于其易于合成又具有较高的耐光牢度，弥补了其消光系数较低的缺陷 ($\epsilon=5000\sim8000\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)，所以至今仍在使用。在结构上，这些芳香族染料的硝基位于一个给电子取代基（通常是氨基，最早是羟基）的邻位。硝基染料从深黄或暗黄到棕色，作为酸性、分散或颜料来应用。

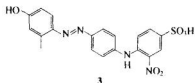
羟基取代的硝基染料已很少使用，有重要历史意义的是 1879 年 Caro 发现的 Naphthol 黄 S(C. I. 酸性黄 1,8-羟基-5,7-二硝基萘-2-磺酸)。第一个重要的氨基取代硝基染料是至今仍在应用的 Amido 黄 E(C. I. 酸性橙 3; 1)，它由 2,4-二硝基氯苯和 4-氨基-2-苯胺基-苯磺酸通过亲核芳香取代制得。



由于分子相对较小，硝基分散染料主要用于染聚酯纤维。Foron 黄 SE-FL(C. I. 分散黄 42; 2) 就是一个典型代表，此染料由邻硝基氯苯氯磺化后，再与苯胺缩合而成。染料 2 的基本发色体也用在阳离子染料中，用带四烷基铵基团的脂肪族烷基磺酰胺取代磺酰苯胺基而制得。

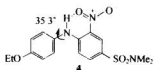
最近，Anderson 讨论了用于毛发染色的硝基染料的化学^[1]。染毛发的硝基染料必须含 1 或 2 个氨基，其中一个氨基必须处于硝基邻位，这是具有高耐光牢度的必要条件。从实验^[3]和理论上^[4]对这些化合物的光谱^[2]已进行了系统的研究。硝基染料的光谱很好地诠释了所谓的“助色团分配规律”（参见 2.6 节）。

1 和 2 型染料的对位上伯氨基可进行重氮化，然后与各种偶合组分进行偶合，典型的例子是 Nylomine 黄 A-4R(C. I. 酸性黄 199; 3) 和 Sumikaron 黄 RS(C. I. 分散黄 76)。



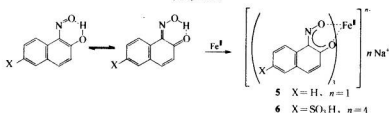
虽然化合物 2 和 3 的结构不同，但在可见光区中却呈现了相似的吸收带， $\lambda_{\text{max}}=425\text{nm}(\epsilon=6300\sim8900\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}[5])$ 。因此，像 3 这样的化合物应归为单偶氮化合物类，而由 N-(2-硝基苯基)-对苯二胺衍生的其他化合物，则归为硝基染料类，而不是偶氮染料类。

Freeman 及其合作者测定了 Eastman Polyester 黄 2R(C. I. 分散黄 86; **4**) 的单晶结构^[6]。发现此化合物为非平面结构, 两苯环间的两面角平均为 35.3° , 苯胺上的 NH 基被邻位硝基上两个氧原子中的一个通过分子内氢键而固定。可能这个氢键有利于激发态的分子很快地返回到基态, 是导致染料具有较高耐光牢度的原因。



亚硝基染料很少。亚硝基邻位含有羟基的化合物或者其相应的醌肟 (quinonoxime) 互变异构体才可作为金属螯合染料来应用 [见图式 (6-1)]。这类染料的典型代表是颜料绿 B(C. I. 颜料绿 8; **5**) 和 Naphthol 绿 B(C. I. 颜料绿 1; **6**)。

图式 (6-1)



参 考 文 献

- 1 J. S. Anderson, *J. Soc. Dyers Colour.* **2000**, 116, 193.
- 2 J. F. Corbett, *J. Soc. Dyers Colour.* **1967**, 83, 273.
- 3 E. Merian, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 766; R. S. Asquith, J. Bridgeman, A. T. Peters, *J. Soc. Dyers Colour.* **1965**, 81, 439.
- 4 J. Griffiths, *Dyes and Pigments* **1982**, 3, 211.
- 5 J. Szadowski, C. Przybylski, *Dyes and Pigments* **1984**, 5, 49.
- 6 J. Lye, H. S. Freeman, M. E. Mason, P. Singh, *Dyes and Pigments* **1999**, 42, 107.

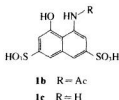
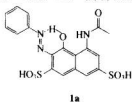
第7章 偶氮染料和偶氮颜料

7.1 偶氮染料的命名

顾名思义,偶氮染料是指偶氮基($-\text{N}=\text{N}-$)连在次甲基或芳香族 sp^2 杂化碳原子上的偶氮化合物。由偶氮基组成的色素,按其偶氮基的数目被分别称做单、双、三偶氮染料等。偶氮基大多连接在苯环或萘环上,有时也可接在芳香杂环上(例如吡啶酮)或具有脂肪族烯醇结构的化合物(例如 3-氧丁酸●衍生物等)上。有意思的是,除了氧化偶氮化合物 $[-\text{N}=\text{N}(\text{O})-]$ 外,还没有发现天然的偶氮染料。

在偶氮染料的制备方法中,偶合法,即芳香重氮化合物●对偶合组分的亲电取代具有特别重要意义,对此将在下两节中讨论。事实上,只有极少数偶氮染料是用其他方法来合成的(见 7.4 节)。在本章的 7.5 节讨论了偶氮染料的一般化学性质,在 7.6 节~7.10 节将讨论各类偶氮染料,在 7.11 节将讨论金属络合偶氮染料的立体化学。

由于许多偶氮染料的结构相对复杂,尤其是多偶氮染料(见 7.12 节),通常都既不采用国际纯化学协会(IUPAC)命名法,在该命名法中偶氮化合物被称作二氮烯(diazene),也不采用美国化学文摘的命名规则。而是从实际出发,用合成的短箭头来表示,箭头从被重氮化的胺(亲电子试剂)指向芳香偶合组分(亲核试剂)。例如,阴离子单偶氮染料 Azo Geranine(C. I. 酸性红 1; **1a**)可以写成:苯胺 $\rightarrow$ N-乙酰 H 酸,因为它是由苯胺重氮盐与 4-乙酰氨基-5-羟基萘-2,7-二磺酸(N-乙酰 H 酸; **1b**)偶合而成的。



偶氮染料的化学已由 Zollinger^[1]、Pütter、Shündehütte 和 Ender^[2],最近还有 Hunger^[3]及 Chudgar 等^[4]著文讨论过。

● IUPAC 标准命名,通用名乙酰基乙酸。(译注)

● 请注意这里用的 diazonium (重氮盐)或 diazo (重氮)这一术语,例如重氮甲烷,与通常的 azo (偶氮)的含义是不同的。后者代表 $-\text{N}=\text{N}-$ 基。

在品种和产量上,偶氮染料远远超过其他类染料,是品种最多、产量最大的一类染料。近年来开发的蓝色偶氮分散染料由于其染色性能的优势,已部分取代了蒽醌分散染料,从而使偶氮染料在整个染料中所占的份额又有了增长。

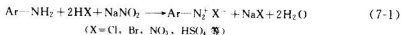
偶氮染料和染料的成功是由于下述因素:①合成方法简便;②化合物结构变化多样;③摩尔消光系数较高;④具有中等到高级的耐光和耐湿处理牢度。

了解偶氮和多偶氮染料,非常适合于大学生去熟悉 Corey 氏“有机合成中的反向合成设计”^[5],即把复杂得多偶氮染料结构予以拆分和组装,可以显示出如何用不同的芳香族中间体作为亲电的重氮组分或亲核的偶合组分,以及如何通过亲电取代或亲核取代直接或间接地引入取代基。

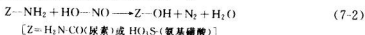
重氮化反应是 Griess 在 1858 年发现的。第一个偶氮染料是 Mène 在 1861 年生产的 Aniline 黄和 Martius 在 1863 年生产的 Bismark 棕。1875 年 Caro 和 Witt 在德国 BASF 首次明确用重氮化-偶合两步合成偶氮染料。某些专利报道过重氮化-偶合一步法合成^[6],但工业上只有在很少数场合下采用。

7.2 芳香胺和杂环芳香胺的重氮化及重氮化合物的平衡

芳香或杂环芳香伯胺的重氮化,几乎是所有偶氮染料生产时两步反应中的第一步。一般,在冰冷却下的芳胺水溶液中,加入亚硝酸钠和无机酸后,即转化为重氮盐[方程式(7-1)]。为了使反应顺利进行,至少要加入 2 当量的酸。涉及到的各种酸/碱平衡将在下文述及。



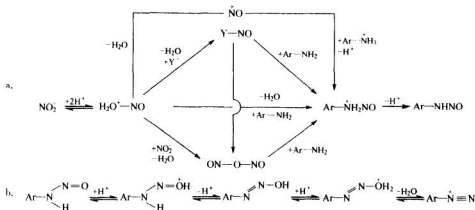
通常,弱碱性胺的重氮化,必须有 2 当量以上的质子酸存在,因为这可增加多数亲电试剂的浓度。举弱碱 4-硝基苯胺为例,向 4-硝基苯胺的热 5~10M HCl 溶液中,迅速加入冰中,使生成的硝基苯胺盐酸盐沉淀析出,然后,立即加入亚硝酸钠,重氮化反应则可很顺利地进行。Fierz-David 和 Blangey 在其书中很详细地描述了各种重氮化方法^[7]。当胺类的碱性非常弱时,重氮化可在 90%~96% 硫酸中进行。这时,重氮化剂实际上是亚硝酸酐硫酸(HSO₄NO);亚硝酸酐硫酸在 >85% H₂SO₄, <50℃ 的经典反应条件下非常稳定。然而,2-卤代-4,6-二硝基苯胺在此条件下重氮化是危险的,因为高浓度的亚硝酸酐硫酸有爆炸危险^[8]!在重氮化时,应避免亚硝酸过量,因为过量的亚硝酸存在,会导致重氮盐的稳定性下降和发生下述副反应:如萘酚、仲胺、叔胺的亚硝化,在下一步与伯胺偶合时,会生成不期望得到的重氮化合物。亚硝酸稍微过量可用碘淀粉试纸检测(立即变蓝),过量的亚硝酸可用尿素或氨基磺酸按照方程式使之(7-2)破坏。Fitzpatrick 等曾比较过各种亚硝酸消除剂的反应活性^[9]。



两性化合物(例如含磺酸基的芳胺)常难溶于酸,可采用间接法重氮化,

即：先将这种芳胺溶于弱碱性介质中，加入亚硝酸钠，然后将混合物缓慢地在搅拌下加到无机酸中。更多的芳胺重氮化方法已在 Saunders 和 Allen^[10] 以及 Zollinger^[1] 的著作中已做过介绍。

Hughes, Ingold 和 Ridd^[17] 最早从机理上阐述了芳胺的重氮化反应, Ridd^[18,19] 和 Williams^[20] 并发表了综述。如示意式 (7-1)a 所示, 氨基的亚硝化是其基本步骤。对于脂肪族或芳香族仲胺, 反应停留在亚硝化阶段 (形成亚硝胺结构 $RR'N-NO$); 而对于伯胺来说, 亚硝胺只是一个中间体, 可能是先通过重氮氢氧化合物, 再快速转变成相应的重氮离子 [图式 (7-1)b]。但在杂环芳胺重氮化时, 若溶液的酸性不太大, 亚硝胺则相对较稳定^[21]。图式 (7-1)b 推断了在各种情况下, 各步的反应步骤和重氮氢氧化合物的构型。



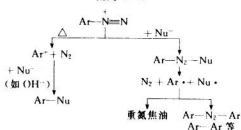
重氯化试剂,由亚硝酸质子化〔示意式(7-1)a〕开始,在强酸性条件下,形成 $\text{H}_2\text{O}^+-\text{NO}$ 脱去水,生成具有高反应性的亚硝基正离子 (NO^+)。在稀酸溶液中,在芳胺发生亚硝化前, $\text{H}_2\text{O}^+-\text{NO}$ 首先转化成 $\text{Y}-\text{NO}^+\text{Y}$ (Y是所用的无机酸中的阴离子)。在稀盐酸或稀的溴氢酸介质中,亚硝化剂依次是亚硝酰氯或亚硝酰溴,而在稀的过氧酸或硫酸中,由于过氧酸离子或硫酸氢根离子的亲核性不够

高,在此条件下 $\text{H}_2\text{O}^+-\text{NO}$ 将和另一个亚硝酸根反应,生成三氧化二氮 $[\text{O}(\text{NO})_2]$ 作为有效的反应试剂。

在更强的酸性条件下(在约为 1%~65% 的过氧酸或硫酸中重氮化),Ridd 及其合作者最先提出,反应的控制步骤是图式 (7-1)a 中质子化芳胺 ($\text{Ar}-\text{NH}_3^+$) 的亚硝化,接着去质子形成 $\text{Ar}-\text{NHN}(\text{O})^{[19,22]}$ 。Rys 在 1996 年发表的综述中指出,根据最近核磁共振氢谱 ($^1\text{H}-\text{NMR}$) 动力学研究结果,即使在上述酸性条件下, NO^+ 对 ArNH_2 攻击也优先于 ArNH_3^+ , 因此反应速度控制步骤应该是 $\text{Ar}-\text{NH}_3^+$ 的脱质子,而不是 $\text{Ar}-\text{NH}_3^+$ 的亚硝化^[23]。作者进一步描述了含有对酸敏感的 $-\text{CN}$ 基的碱性极弱的胺类的重氮化,并建议在这种情况下,重氮化和偶合最好采用一釜法 (one-pot) 操作。

最后需要指出的是,芳香或杂环芳香重氮盐在提高温度或延长反应时间的情况下,将发生不可逆的分解 [图式 (7-2)] 和酸/碱构型平衡 [图式 (7-3)]。

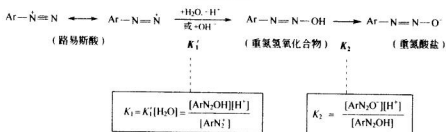
图式 (7-2)



如图 7-2 所示,重氮离子的 C-N 键可以根据其反应条件和自身结构发生异裂或均裂^[24,25]。异裂产生的碎片是按 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理 (或按照 IUPAC 称做 $\text{D}_{\text{N}} + \text{A}_{\text{N}}$ 机理^[26]) 生成高反应活性的芳香正离子,通常接着和溶剂 (H_2O) 反应生成相应的酚。这样的反应同样也可发生在脂肪族伯亚硝酸胺的脱氨基化过程中,因为这里不存在能增加 C-N 键稳定性的共轭键。在亲核试剂 (Nu 或 Nu^-) 存在下,重氮盐以均裂为主,产生的芳香自由基很快聚合,得到的产品是复杂的混合物^[25]。一般说来,重氮化和偶合应在低温 (经典的反应条件是 $0\sim 5^\circ\text{C}$)、在具有释出电子能力的亲核的偶合组分存在下进行^[27]。

因为芳香重氮盐是路易斯酸,与水(作为碱)反应后生成重氮氢氧化合物 ($\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$),再脱质子转化成重氮酸盐 [$\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{O}^-$, 图式 (7-3)]。因此,重氮盐离子应当看作是二元酸 (dibasic acid),或者双质子酸 (diprotic acid)^[28,29]。

图式 (7-3)



在通常的双质子 Brönsted 酸 (如 H_2SO_4) 情况下, 一级酸度常数 K_1 总是远大于二级酸度常数 K_2 , K_1 和 K_2 很容易由两步电位滴定测出。然而在偶合反应中, 双质子酸相当于路易士酸 (例如 ArN_2^+), 而接着生成的单质子酸 ($\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$) 相当于 Brönsted 酸, 其一级酸度常数 K_1 小于 K_2 。实际上在水溶液中, 绝大多数重氮离子 K_2 要比 K_1 大三个数量级。因此 K_1 和 K_2 这两个常数不能单独测出, 测到的仅是 $(K_1, K_2)^{1/2}$ 或 $\text{p}K_m = (\text{p}K_1 + K_2)/2$ 。因此, 当 $K_2 > K_1$ 时, 重氮氢氧化物 ($\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$) 在相当宽的 pH 值范围内是一个不稳定的质点。用 1 当量的氢氧化钠中和 1 当量的重氮盐时, 得到的是 0.5 当量的重氮酸盐 ($\text{Ar}-\text{N}=\text{NO}$) 和 0.5 当量的重氮盐 ($\text{Ar}-\text{N}_2^+$), 而不是 1 当量的重氮氢氧化物 ($\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$)。结果, 在 pH 值为 $\text{p}K_m = (\text{p}K_1 + K_2)/2$ 以上时, 每提高 1 个 pH 值单位, 重氮盐的平衡浓度降低 100 倍, 而不是单质子酸情况下的 10 倍 (图 7-1)。

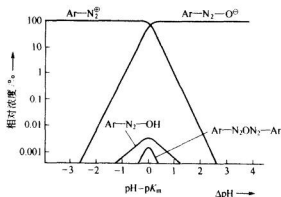


图 7-1 重氮离子随 pH 不同而存在的各种重氮平衡式的相对浓度变化关系^[24]

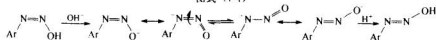
在重氮盐 (最强的酸) 和重氮酸离子 (最强的碱) 之间还存在着另一个平衡, 导致生成所谓的重氮酐。



Bamberger 在 19 世纪末已发现了上述质点, 然而至今对其知之甚少。

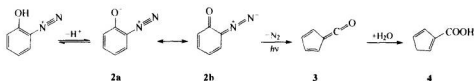
如果把重氮酸盐 ($\text{Ar}-\text{N}=\text{NO}$) 质点可逆的 Z/E 异构化构型考虑进去, 上述的酸/碱平衡则更为复杂 [图式 (7-4)]。在 20 世纪初, Bamberger 和 Hantzsch 之间曾为这些化合物的结构进行了长时间的争论。当然, 现在已经清楚, 重氮酸盐可以热重排为更稳定且不活泼的 E 式构型异构体, 加酸可使该过程逆转。除了总是采取 E 式构型的重氮氨基化合物外, 其他重氮衍生物, 如重氮腈化物、重氮磺酸盐、偶氮苯, 甚至可能重氮酸酐, 都有 (Z, Z)、(Z, E) 和 (E, E) 构型异构体存在。一般来说, 较稳定的异构体常常可以光转化成较不稳定的形式 (参见 7.5 节)。

图式 (7-4)



2-氨基苯酚和 2-氨基萘酚的重氮盐在双羟基金属络合偶氮染料中占有重要位置 (见 7.10 节)。然而, 在亚硝化试剂的存在下, 芳胺的 2-或 4-位 OH 有时会遭氧化成醌构产物。多数情况下, 在铜盐或锌盐的存在下进行反应, 可明显抑制这种副反应^[30]。产生这些副反应的原因是, 氨基刚重氮化时, 共轭的酚羟基使反应介质的 pH 值降到 3(或更低)^[31]。如图式 7-5 所示, 两性离子化合物 2(重氮醌) 在光照影响下, 可发生 Wagner-Meerwein 重排, 放出氮气。在水溶液中, 生成的烯酮化合物 3(环收缩) 又迅速水解成 1,4-环戊二烯-1-羧酸化合物 4^[32]。1924 年, 此反应被首次用于复写纸的大规模生产 (参见 14.4 节)。Ando 总结了重氮和重氮盐化合物的光化学^[33]。

图式 (7-5)



在很长的时间内, 重氮酚类化合物都被认为具有苯并噁二唑结构 (benzoxadiazole, 2 的环构体), 现在已经明确, 该化合物是 2a 和 2b 两个中间态的杂化体, 又可叫做醌叠氮化合物 (quinone diazides)、重氮氧化物 (diazo oxides) 或重氮醌 (diazoquinone)。

Ershov 等^[30]讨论了重氮酚的化学。各种脂肪族和芳香族的重氮和重氮盐化合物的全面综述可参考文献^[34~36]。Saunders 和 Allen^[37]、Engel^[38]以及 Hertel^[39]等人对芳香重氮化合物做了更专门的论述。

7.3 偶合反应

通式为 $Ar-N=N-Ar'$ 的偶氮化合物最常用的制备方法是由芳香伯胺重氮盐与亲核的偶合组分发生亲电取代而得。由于重氮化合物是相对较弱的亲电试剂, 仅限于足够强的亲核芳烃 (带有可释出电子的羟基、氨基或相当的官能团), 以及某些工业上重要的杂环芳香化合物才能与之发生反应^[40]。

进行偶合反应时, 不仅需要考虑到重氮化合物间的平衡, 而且要考虑到偶合组分的平衡。按照一般规律, 亲核试剂的反应活性随着碱性增加而增大, 可以预期, 作为偶合组分的酚盐 (ArO^-) 和游离胺 ($ArNH_2$) 应比其相应的质子化体更活泼。此设想已为实验中偶合速度取决于 pH 所确证。图 7-2 阐明了 2-氨基苯胺重氮盐与 2,6-二羟基萘-1-磺酸偶合时偶合速度对反应介质 pH 值的依赖关系。一方面, 在 pH 值为 9 以下, 偶合速度随着质子浓度增高而线性下降, 这是因为就偶合组分而言 ($pK_a = 8.94$), 平衡式 $Ar-OH \rightleftharpoons ArO^- + H^+$ 随着质子浓度增高向亲核性较弱的萘酚 ($Ar-OH$) 方向移动。在图 7-2 右侧, 介质 pH 值高于 13 时, 偶合速度降低, 与氢氧根离子 (OH^-) 浓度的平方成反比, 因为

在如此强碱性的 pH 值下，重氮离子转化成 Z 式重氮酸盐^① [参见反应图式 (7-3)]。在图 7-2 中另一侧，实际 k_s 也与重氮离子和苯酚盐离子的平衡浓度成正比。所以，如用反应物真正的平衡浓度来计算速率常数时，正如机理中预期的那样，重氮盐离子的攻击是反应速度的决定步骤。但如按照参与反应的这一对反应物总浓度得到的计量速率常数 k ，是不考虑内部平衡的；理所当然与 pH 值无关。

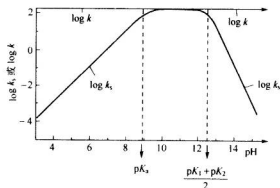
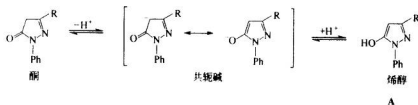


图 7-2 对甲苯重氮盐与 2,6-二羟基萘-1-磺酸偶合时，偶合速度与 pH 值的关系^[28]

与酚盐相比，酚作为亲核的偶合组分要比酚盐的活性低 $10^8 \sim 10^9$ 倍^[41]。测定了 2-萘酚-3,6-二磺酸盐二价负离子与 2-氨基噻吩重氮盐在 pH 值小于 1 的水溶液中的速率常数，酚盐比相应的酚活泼得多，酚盐的反应速度比酚大 $4 \times 10^8 \sim 8 \times 10^8$ 倍^[16]。因此，实际上除了在强酸介质中偶合外，在动力学实验时，未解离酚的偶合速度可忽略不计。

除了芳香胺和酚之外，烯醇形式的 A [例如 5-甲基-2-苯基-2,4-二氢-3(3H)-吡唑酮] 也可在重氮-偶合中作亲核试剂。其活泼质点不是中性的烯醇，而是在烯醇盐和 α -脱质子酮之间杂化的共轭碱，这一结论终止了一场旷日持久的讨论 [图式 (7-6)]。

图式 (7-6)

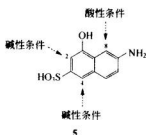


鉴于重氮化合物和偶合化合物的预平衡是介质 pH 值的函数，pH 值强烈影响着偶合反应速度，偶合反应不仅要在对重氮离子有利，而且也要在对更具亲核

① 在 0℃ 温度范围下，很少量不活泼的 E 式重氮酸盐可忽略不计。

能力的偶合质点（如酚盐、未质子化的胺、烯醇盐等）有利的条件下进行。综合考虑重氮和偶合两方面质点的预平衡，优化的 pH 值范围取决于 pK_a 值。芳胺作偶合组分时常用的 pH 值在 4~9，对于烯醇化合物为 pH 值为 7~9，酚类化合物为 pH 值为 9 左右，在邻重氮苯酚作为重氮组分时，优化的偶合 pH 值为 9~12。

反应介质的 pH 值不仅影响偶合速度，有时还决定发生偶合反应的取代位置，尤其是在以氨基取代的萘酚为偶合组分时。例如 6-氨基-4-羟基萘-2-磺酸^①（即 γ 酸；5）与重氮化合物在弱酸或强碱条件下进行偶合时，分别得到 8-位取代和 2-、4-位取代的偶氮混合物。只有在碱性条件下，羟基环上的反应才优于氨基^[42,43]。



绝大多数情况下，升高温度并不利于偶合反应，因为与偶合速度的提高相比，重氮盐热分解占主导地位。温度提高 10°C ，偶合速度只提高 2.0~2.4 倍，而重氮盐热分解速度则增加 3.1~5.3 倍。另外，由于某种原因，偶合必须在高 pH 值下进行，升高温度将或多或少地改变重氮酸盐的 Z/E 式异构体比例，使平衡不可逆地向不活泼的 E 式异构体方向移动。

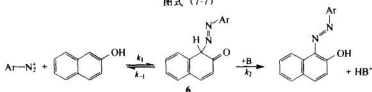
在少数具有重要工业价值的偶合反应中，加入普通的无机盐可以提高产率。这可能是由于所谓的 Brønsted 盐效应的贡献，这里指的是与重氮盐分解速度相比，离子强度对偶合速度的不同影响。

下面对亲电的重氮化合物和亲核的芳香化合物之间发生的偶合反应各步机理作更详细的探讨。总体上，偶合反应是一个经典的偶合组分上的一个质子（偶尔也可能是其他电子离去基团，参见 10.3 节及 16.3 节）被芳香偶氮基 ($\text{ArN}=\text{N}-$) 所取代的亲电芳香取代反应^[18,41,44]。以萘酚为亲核组分进行偶合反应如图式 (7-7) 所示。按照 Ingold 在 1920 年代提出的假设及 Zollinger 在动力学实验^[45]基础上给出的确证，除了极少数例外（见下文），偶合反应基本上按 $\text{S}_{\text{E}}2$ 机理进行^②。形成非共价的 π 络合物后，在 sp^3 杂化中心碳原子上的氢被碱 (B) 消除之前，亲电化合物先形成中间态的 σ 络合物 6。

① 此系原书按 IUPAC 命名。但此命名与下式化合物 5 的定位不符，按式 5 应为 7-氨基-1-萘酚-3-磺酸。（译注）

② 按 IUPAC 命名法为 $\text{A}_{\text{E}} + \text{A}_{\text{X}}\text{D}_{\text{H}}$ 机理。

图式 (7-7)



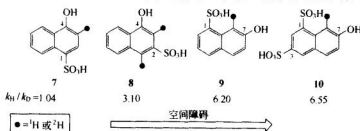
与原料或产物的浓度相比, 如果反应过程中 σ 络合物 6 的浓度保持恒定且很小, 则上述机理遵循所谓的 Bodenstein 稳态方程。

$$-\frac{d[\text{Ar}-\text{N}_2^+]}{dt} = [\text{Ar}-\text{N}_2^+][\text{Naph}-\text{O}^-] / \left\{ (k_1 k_2 [\text{B}]) / (k_{-1} + k_2 [\text{B}]) \right\} \quad (7-3)$$

按照图式 (7-7), 如果中间络合物 6 的脱质子速度比其分解回到最初状态快得多, 即 $k_2[\text{B}] \gg k_{-1}$, 则方程式 (7-3) 中的 $(k_1 k_2 [\text{B}]) / (k_{-1} + k_2 [\text{B}])$ 项等于 k_1 。换句话说, 在这种情况下, σ 中间络合物的形成是反应速度的决定步骤, 这意味着总反应速度不会因碱的强度或浓度的增加而加快。反之, 如果 $k_2[\text{B}] \ll k_{-1}$, 则总反应速度与 $[\text{B}]$ 和 k_2 (脱质子速度) 成正比, 与 k_{-1} 成反比。

实际上, 在偶合反应中上述两种极端情况以及两者均存在的混合状态均发现过 (图 7-3), 并与动力学实验相符。例如, 4-氯苯胺重氮化合物与 4-羟基-萘-1-磺酸(7)偶合, 是非碱催化的 (相对于 $k_2[\text{B}] \gg k_{-1}$); 与 7-羟基-萘-1-磺酸(9)和 7-羟基-萘-1,3-双磺酸(10)偶合时, 则呈强碱催化特征, 而与偶合组分 4-羟基-萘-2-磺酸(8)偶合则介于两者之间 (依次相对于 $k_2[\text{B}] \ll k_{-1}$, $\rightarrow k_2[\text{B}] \leq k_{-1}$)。

观察到的上述差异可用立体化学来很好地解释 (图 7-3)。化合物 9 和 10 位于迫位的庞大的磺酸基 (SO_3H 或 SO_3^-), 不仅影响偶氮基的引入, 而且阻碍了碱的进攻以快速消去质子 (相对于 $k_2[\text{B}] \ll k_{-1}$), 因此 $[\text{B}]$ 增加, 偶合反应的总速度增大。对于化合物 8, 因为磺酸基处于邻位, 而不是迫位, 对活性中心的空间障碍较小, 而对于 1,4 双取代的化合物 7 来说, 则不存在空间障碍。

图 7-3 4-氯苯胺重氮盐与不同的羟基萘磺酸偶合时同位素动力学效应^[46]

毫不奇怪, 当 σ 中间络合物的脱质子是反应速度的决定步骤时, 即可产生动力学同位素效应 (图 7-3)。在上例中, 羟基萘磺酸上羟基的邻位存在氘原子时, 反应比相应的氢原子慢得多。因此, 反应速度常数比 $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ 是对动力学同位素效应的定量描述, 它随着空间障碍的增大而增大 (因为 k_{-1} 随着空间障碍的增大而同时增大), 从 1.0 增加到 6.5。此外, $[\text{B}]$ 和 k_2 的改变, 也会影响同位素效应的大小^[45]。

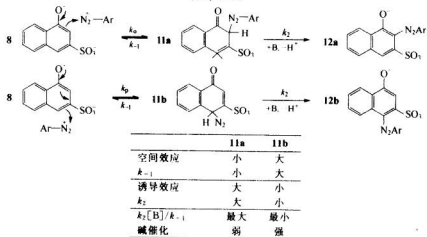
理论上说, 各类质子受体均可作为图式 (7-7) 中的碱。在偶合反应中, 当

质子的消去是反应的控制步骤时, 加入任何一种碱都会对反应速度产生影响, 即使是在 pH 值保持不变的情况下反应也是如此 (常规的碱催化)。然而, 还存在另一种情况, 即当 σ 中间络合物的形成是反应速度的控制步骤时, pH 值变化将影响前面所提到的与重氮离子、重氮氢氧化物、酚盐等的浓度有关的平衡浓度。因此, pH 值或 $[\text{OH}^-]$ 的变化不直接影响反应的总速度 (特殊的碱催化), 此时, 任何其他类型的碱都不如 OH^- 有效。

在常规的碱催化体系中, 对催化偶合反应有多种选择, 且对偶合反应试剂的预平衡。没有不利影响。其中吡啶和类似的碱剂对偶合反应很有价值。因为吡啶的杂环氮原子既是强碱, 又不需要空间位阻, 而这点恰是从分子密集区中有效脱质子的前提。Kioshitomo 等测得了在偶合反应中 1-萘酚和吡啶离子之间发生的酸化化^[47]。

在一般的碱催化下, 吡啶不仅提高偶合速度, 而且影响偶合定位。以工业中重要的偶合组分 4-羟基-萘-2-磺酸(8)的偶合为例 [图式 (7-8)]。这里有实用价值的是在羟基和磺酸基中间位置 C(3●) 上发生偶合的产物。当然, 羟基邻位和对位偶合的产物之比, 必然与测得的反应速度常数 k_o (在羟基邻位取代的速度常数) 和 k_p (在羟基对位取代的速度常数) 之比相对应。实验结果表明, 在普通的碱催化下, k_p 增大比 k_o 快得多。因此, 碱浓度增加, 产物比例会有利于向生成不期望的对位异构体方向移动, 这种差异可用图式 (7-8) 中两个 σ 络合物异构体 11a 和 11b 来加以解释。首先, 邻位受 $\text{C}=\text{O}$ 基中间态的酸化诱导效应比对位强得多; 其次是空间效应, 确切的判据是磺酸基对两个位置的空间效应相差不大, 但对位在很大程度上受到邻位氢的空间屏蔽^[48]。Freeman 等采用 $^1\text{H-NMR}$ 对相关的偶合反应进行了研究, 认为在碱性条件下, 偶合只发生在对位^[49]。而 Skrabal 和 Zollinger 则批驳了 Freeman 的论点, 得出相反的结论, 认为在碱催化下偶合得到的核磁数据, 实际上是支持形成邻位异构体 12a, 而不是 12b^[50]。

图式 (7-8)



① 原文为 C(2), 系误。按偶合组分 4-羟基-萘-2-磺酸来定位, 应为 C(3)。(译注)

一般说来,对于特定的偶合组分而言,邻对位产物之比还取决于重氮化合物的结构。高活性、强亲电性的重氮盐离子优先进攻对位。然而,氨基酚重氮盐在强碱性条件下进行偶合时,在溶液中以活性较小的重氮酚盐两性离子(而不是高活性的重氮酚)为主,这是由于两性离子的反应活性较小,更易进攻空间位阻较小的邻位。

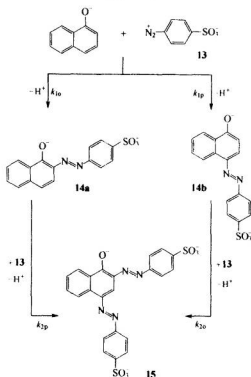
专利文献中,其他助剂的作用模式至今尚未明确建立,其中已知尿素在多偶氮的偶合反应中具有解缔作用^[51]。

有一点需要指出的是,前面讨论的有关机理仅适用于质子型溶剂中(最常用的是水)的偶合反应,在非质子的极性溶剂中,其各自的速度比可能会明显不同。在烷基季铵盐氯化物的存在下,卤素离子可以作为质子受体^[52]。

在一系列芳香族亲电取代反应,尤其是硝化反应中,发现各种异构的少量甲基取代苯、苯甲醚和萘的反应速度几乎相同,而与试剂的电子或空间性质无关^[53~55]。在这些反应中,键的形成比碰撞络合物的形成快,后者主要取决于扩散,即其物理性质,而不取决或很少取决于电子效应或空间性质。这就解释了为什么1-萘酚(或其磺酸衍生物)与重氮盐1:1的混合物进行偶合时,分离得到的主要副产物是双偶合产物^[55~57]。这是由于两种溶液混合时,在两相界面发生瞬间反应($<1\text{ms}$)而造成的。

通过所谓的滞流(Stopped-flow)技术, Bourne等测定了图式(7-9)中,

图式(7-9)



对氨基苯磺酸重氮盐 **13** 与 1-萘酚偶合时, 所有的 4 个反应一级或二级速度常数^[57]。

在 25℃、pH 值为 9.9、离子强度 0.444M 条件下, 测得相应的邻、对位偶合的 k_1 和 k_2 值, 相对误差分别在 3.5% 和 1.0% 以内。以重氮离子和萘酚阴离子作为反应质点的标准浓度, 测得的所有二级速度常数如下:

$$k_{1o} = 9.21 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{1p} = 122.38 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{2o} = 18.35 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{2p} = 222.5 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

k_{1p}/k_{1o} 为 13.28, 如预期的那样, 分离得到的单偶合物比例 **14a/14b** 亦与此相应, 得到约 93% 的对位取代物。二次偶合比一次偶合速度慢约 500 倍。由此可以预期, 如以 1:1 原料摩尔比进行偶合时, 几乎没有双偶合物 **15** 产生。但是, Noelting 和 Grandmougin 早在 1891 年就提出^[59], 双偶合产物的形成很明显, 其产率最高可达 20%^[58]。1970 年提出的所谓微滴模型 (droplet model) 可对此现象做出合理的解释 (图 7-4)^[59]。

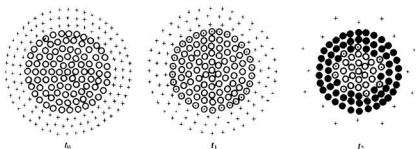


图 7-4 图式 (7-9) 中描述的偶合反应示意图

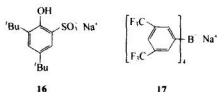
○—重氮组分 (**13**); +—偶合组分 (1-萘酚); ⊙—单偶氮化合物 (**14**); ●—双偶氮化合物 (**15**)

重氮化合物两性离子的一个微滴或小涡流 (○) 在时间 t_0 时运动至偶合组分萘酚 (+) 微相中, 经过短时间 t_1 后, 在两相周边形成了单偶氮化合物 (⊙) 区, 此区中的单偶氮化合物仍快速地与界面的重氮离子接触。这时, 如果单偶氮化合物 (⊙) 与重氮化合物 (○) 的反应快于重氮离子扩散到周围萘酚层 (+) 的速度时, 则在 t_2 时间内形成相当大比例的双偶氮化合物 (●)。这方面可参考最近 Bourne 和 Baldyga 撰写的一本令物理有机化学家以及化学工程师都感兴趣的有关化学混合过程的书^[60]。

Verlich 及其合作者通过分光光度法研究了很多在很稀溶液中发生的偶合反应, 并在研究中引入了“直接注入量热法 (direct injection enthalpimetry method)”。在比较接近实际的条件下, 即在实验室使用的浓度条件下, 测定了取代的苯胺重氮盐与 3-甲基-1-(4-磺基-苯基)-吡唑-5 酮进行偶合反应的动力学常数^[61]。

从 20 世纪 70 年代起, 就可通过相转移催化 (如以 *N,N*-二甲基苯胺为相转

移催化剂)来进行偶合反应,但至今尚未在工业上采用。其原因可能是因为在大多数情况下,偶合组分在经典的反应条件下很快就与重氮离子反应的缘故。但在非常难反应的场合下制备偶氮化合物,如反应速度很慢、反应条件又不是经典的偶合条件时,相转移催化也许会有明显的作用。例如,用具有空间障碍的1,3,5-三甲氧基苯进行偶合反应时,只能得到痕量的产物;而在由取代的苯磺酸盐(例如化合物16)和四[3,5-二(三氟甲基)苯基]硼酸盐(17)制成的催化剂存在下,于 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 中进行反应时,偶合产物的产率可提高到30%^[62]。

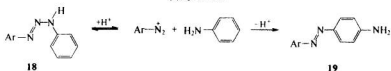


组合化学不仅应用于制药工业和农业化学工业,而且也可应用于染料和颜料化学工业^[63]。因为只有两个简单的反应:重氮化和偶合,偶氮色素看来比较适合聚合物负载下进行。例如,对一个新重氮组分通过试验寻找最适合的偶合组分,可将载有亚硝酸盐的聚合物加到重氮离子的稀无机酸水溶液中,过滤后,将等分的重氮盐溶液加到偶合组分中。中和,根据不同化合物用不同技术分离(包括离子交换色谱或其他分离技术)^[63]。不过,据我们所知,只有一篇论文是描述偶氮化合物的组合合成^[64]。虽然论文作者看起来是希望开发某些偶氮染料的生态友好(绿色)合成技术,但不管怎么说,其所用的原材料(如吡啶)是不适于车间生产的。因而,这种组合化学技术可能只在实验室规模试验偶氮染料时有意义,至今尚未听说用组合方法来大量生产开发新色素。

除了上述 $\text{S}_{\text{E}}2$ 机理外,偶合反应还有两步电子转移机理,尤其是在醇溶液中进行偶合时^[65]。其中,第一步以化学诱导的动态核极化(chemically introduced dynamic-nuclear polarization, CIDNP)测定为基础,假设单电子先从偶合组分转移到亲电的重氮离子上。实际上,与以前的观点相比,两步电子转移反应在有机化学中更为常见^[66]。

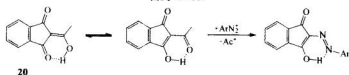
在动力学控制下,芳香重氮质点与苯胺(或其他芳香族或脂肪族伯胺或仲胺)偶合时会发生异偶合(hetero-coupled),生成所谓的重氮胺或三氮烯(triazene)衍生物18。后者可以当作潜在的重氮化合物用于形成偶氮染料(参见7.8节)。在热力学控制的酸催化下,重氮胺重排成氨基偶氮化合物[19,图式(7-10)]。从18重排成19的真实机理远比式中看到要复杂^[67]。在多数情况下,偶合产率很低,这是由于均裂副反应会产生重氮焦油。不过,加入少量的烯烃游离基终止剂,如丙烯腈或丙烯酸甲酯,可在很大程度上阻止这一焦油副反应^[68]。对苯二胺是生产聚芳酰胺纤维的中间体,据此反应路线设计了一种经济实用的制备方法,即从氨基偶氮苯(19, $\text{Ar}=\text{Ph}$)出发,将偶氮基还原,同时生成副产物苯胺,而苯胺可进一步再用于合成氨基偶氮苯。

图式 (7-10)



在经典的偶合反应中, 偶合组分上的离去基是连接在亲核碳原子上的质子。但有时, 离去的不是质子, 而是其他基团。例如在溴代苯酚或碘代苯酚中, 离去基分别为 Br^+ 或 I^+ [68]。类似的具有重要工业意义的是在以 2-萘胺-1-磺酸为偶合组分时, 以磺酸基作为离去基, 释放出 SO_3 (气), 此工艺路线正好间接地实现了在 2-萘胺邻位引入偶氮基, 而避免使用强致癌物质 2-萘胺。被称作 2-亚烷基取代的 1,3-茚二酮的 Japp-Klingemann 反应也属于这类反应 [图式 (7-11)]。例如, 化合物 20 中的乙酰基在偶合过程中被重氮盐取代 (释出的 Ac^+ 正离子很快与水反应生成乙酸) [69]。其实, 这种类型的偶合反应在 19 世纪就已知道。

图式 (7-11)

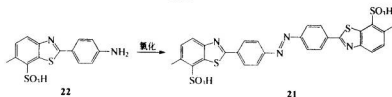


Szele 和 Zollinger^[41]以及 Kishimoto^[70]等出版了有关偶合反应的综述。

7.4 芳香偶氮化合物的其他合成方法

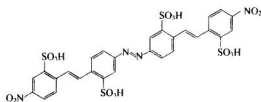
除了偶合法以外, 还有一些其他合成芳香偶氮化合物的方法, 尽管在某些特殊的场合中价值, 但遗憾的是, 就我们所知, 没有一个是通用方法。这可由下述事实中看出。Chloramin 黄 FF (C. I. 直接黄 28; 21) 是惟一一支由苯并噻唑衍生物 22 (脱氢硫代甲苯胺磺酸) 在次氯酸钠存在下, 经由氧化偶合反应来生产的工业染料 [图式 (7-12)]^[71]。此染料由 Pfizinger 和 Bayer 发现, 是日前若干厂家生产的价格不贵的直接染料。

图式 (7-12)



含有偶氮基或氧化偶氮基的二苯乙烯类染料, 可由 5-甲基-2-硝基苯磺酸于氢氧化钠水溶液中, 或单独与其他芳香化合物 (通常是芳胺), 在还原剂 (如葡萄糖) 或没有还原剂存在下缩合制得。除了主产物 4,4'-二硝基二苯乙烯-2,2'-双磺酸外, 这类偶氮染料的结构尚未确切弄清。不过, 这类染料中很早的直接染料品种 Sun 黄 (C. I. 直接黄 11, 23) 以及其他化合物, 是由 Walther 在 1883 年通

过类似方法制备的。

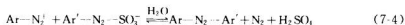


23

在 1834 年,即发现重氮化合物 25 年以前, Mitscherlich 首次以醇、苛性钾溶液与硝基苯作用,几乎定量地制得了偶氮苯。而这一反应若在 Sn 或 Fe 的碱性溶液中,通过葡萄糖和 Sn^{2+} 盐或采用电解法是很易进行的。

在某些条件下,还原剂与重氮盐作用得不到所期望的胂,而是得到偶氮苯衍生物。此反应在氧化铜的氨溶液下进行尤为适用^[72]。对称的偶氮化合物也可通过重氮基转换方法引入重氮基来制备^[73]。

没有给电子基团的偶氮化合物有时可以通过 Suckfüll 和 Dittmer 法来制备^[74]。此法最初是 Hodgson 等提出来的^[75]。如方程式 (7-4) 所示,是由重氮离子和重氮磺酸盐反应制得的。然而按照其机理研究,以此过程制备偶氮化合物的实际应用是有限的^[76]。



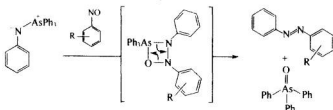
1884 年, Zincke 和 Bindewald 发现 4-(苯基偶氮)-1-萘酚可由苯胂和 1,4-萘醌反应制得。此方法适用于制取某些不易获得的羟基偶氮化合物(例如 2-苯基偶氮-1-萘酚),并对解释羟基-偶氮与酮-胺的互变异构有重要意义(参见 7.5 节)。

亚硝基化合物与胺的反应也可制得偶氮衍生物。不过此反应的应用只限于苯系衍生物^[77]。

另一个制备偶氮染料的方法是在硝基苯和苛性碱的存在下,用胺进行 Martynoff 热分解,此法一般产率较高^[78],但转化机理尚不清楚。

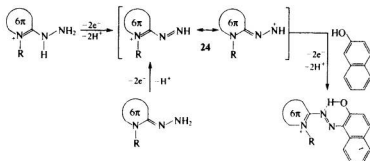
芳香重氮盐与芳香格利雅(Grignard)试剂^[79]或芳基锌或芳基汞化合物^[80]反应也可得到偶氮化合物,但产率通常相当低。Okubo 等用 $\text{ArN}(\text{MgBr})_2$ 和亚硝基或硝基芳烃反应,得到不对称的芳氧化偶氮芳烃和芳偶氮芳烃^[81]。三苯基砷芳基亚胺(triphenylarsenearyl imines)和亚硝基芳烃通过 Wittig 型反应可以获得较高的产率[图式(7-13)]^[82]。

图式 (7-13)



氧化偶氮反应最初由 Hünig 发现^[83], 是合成偶氮化合物, 特别是杂环偶氮化合物的另一条有价值的路线。此处, 氨基胍-胍被氧化, 转化成共轭的 24 形式中间产物 [图式 (7-14)]。后者再与另一亲核的偶氮组分 (例如 2-萘酚) 进行第二次氧化, 生成相应的单杂环偶氮化合物。在 pH 值为 9 左右反应, 萘酚偶合的最高产率可达 90%。

图式 (7-14)



有关偶氮化合物化学的进一步阐述, 可参见“官能团化学”(The Chemistry of Functional Groups) 丛书相关卷^[84]和 Hunger 等^[3]的综述。

7.5 偶氮化合物特性

本节将讨论偶氮化合物的某些重要性质。这方面, 可参考 Natansohn 最近出版的一本讨论了偶氮苯及其衍生物在不同材料科学领域中各种性质很好的专著书中^[85]。

苯环上偶氮基的电子效应可借助于 Hammett 常数来评价^[86]。实验测得在取代苯甲酸上 Hammett 常数 $\sigma_m = 0.28$, $\sigma_p = 0.35$; 而在取代的苯酚上 $\sigma_p = 0.65$, 这清楚地表明, 由于诱导和中介效应, 苯偶氮取代基属于吸电子基。这里需要指出的是, 重氮离子 N_2^+ 是迄今为止所知的最强的吸电子基团, $\sigma_p = 1.8$ ^[87]。

令人惊奇的是, 直到 1937 年才发现了偶氮苯的 (E)/(Z) 立体异构。Hartley 由通常的偶氮苯经光照制得 (Z) 式立体异构体^[88]。可用不同的偶极距来鉴别两个立体异构体, (E) 式异构体的 $\mu = 0D$, 而 (Z) 式异构体 $\mu = 3D$, 其绝对构型可进一步由 X-衍射谱加以确认。

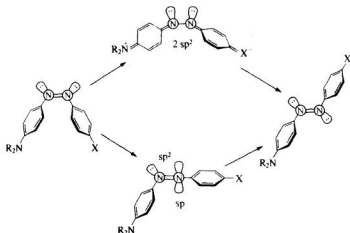
偶氮苯的光化学平衡可由入射光的波长来调节。在甲苯中, 用 365nm 波长照射, 结果 (E) 式构型占 91%。这可用 (E) 式偶氮苯的光谱具有相对较大的消光系数这一实验现象加以解释。因此, 入射光波长的微小变化对平衡有很强烈的影响。事实证明, 入射波长为 405nm 和 436nm 时, 测得的 (E) 式构型分别只有 12% 和 14%^[89]。在 20 世纪 90 年代, 已用飞秒技术研究过这些化合物的光化学异构动力学^[90] (参见 13.7 节)。

在黑暗中, 偶氮苯的热平衡几乎 100% 处于 (E) 式异构体。偶氮苯及其取代产物的 (Z)→(E) 热异构化机理在 1970 年和 1980 年代吸引了一些研究工作

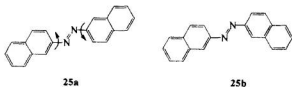
者的注意。由实验结果和 CNDO/2 理论计算两种方法都可导出，这是两个互相竞争的一步反应机理的假设^[91]。

一种情况是，当偶氮苯 4-位没有给电子基或 4'-位没有给电子基，4'-位又没有吸电子基时，以反式历程为主（示意式 7-15，下面这条途径）。此历程中，偶氮基的一个 N 原子参与 sp 杂化（线型）过渡态。另一种情况是，偶氮苯的 4-或 4'-位上有取代基，实验证明偶极过渡态有利于发生 N-N 单键转动 [图式 (7-15)，上面的途径]。这一结论是从 4-双烷基氨基-4'-硝基-偶氮苯的异构化速度受溶剂极性和压力（活化体积高达 $31\text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）强烈影响的实验结果得出的。上述同一化合物在正己烷中的异构化速度则不受压力影响，呈现以反式历程为主。当 4-位有强给电子基（如 NR_2 ）而 4'-位无吸电子基存时，因电荷分离不足以形成偶极过渡态，也得到相同的结果^[92]。当然，在气相中反式途径占主导地位^[93]。

图式 (7-15)



除了 (E)/(Z) 异构混合物外，邻位或间位取代的偶氮苯、苯偶氮萘也可发生平面的 C-N 单键转动。近期 Castel 和 Fisher 研究了 (E)-2,2'-偶氮萘 (**25a**) 的 *s-trans/s-trans* 旋转体^[94]。**25a** 于紫外线的照射下，在 -176°C 黏稠溶剂中转变成相应的 *s-trans/s-cis* 异构体 **25b**，而 **25b** 在黑暗中温度升至 -160°C 时又重排为 **25a**。



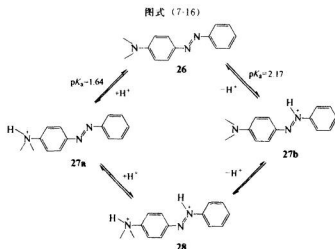
从定义上看，偶氮苯衍生物的 (E)/(Z) 异构化是一个光致变色过程。不过，由于近年来不同应用领域的需要，如光-数据贮存，已对这一现象进行了研究（参见 13.7 节和 14.7 节）。

几乎所有阴离子偶氮染料的邻位都有羟基或氨基, 由于分子内氢键形成六元环(参见下文)而被稳定在(E)式构型。光致重排仅在几个较早期开发的芳香环邻位没有质子取代基的染料中观察到, 例如 Dispersol Fast 大红 B (C. I. 分散红 1; 40, 参见 7.7 节)。将这些染料应用到适当的基质上(如纤维素乙酸酯薄膜), 在阳光直接照射下, 颜色强度急剧下降或引起色变, 而在暗处则又恢复为原来的颜色^[95]。

由于质子化和脱质子与 pH 值变化密切相关, 偶氮染料的酸/碱性质常会引起颜色的变化。这一性质在酸碱指示剂中非常有用, 但在纺织物相关的颜色上却不受欢迎。

Haselbach^[96]证明了偶氮苯质子化只发生在偶氮基两个 N 原子中的一个上, 在 1:4 的 EtOH/H₂SO₄ 中 $pK_a = -2.93$, 也就是说, 并不像某一段时间中曾认为的, 形成对称的 π 络合物使质子结合在偶氮基上。

一般, 在氨基和偶氮基的 β -氮原子上都能发生氨基偶氮苯质子化。图式(7-16)所示的是 4-二甲氨基偶氮苯(26)不同的质子化平衡方式。氨基偶氮质子化化合物 27a($pK_a = 1.64$) 比偶氮基 β -氮原子上质子化化合物 27b($pK_a = 2.17$) 的酸性强得多^[97]。



未质子化的 26 及其不同质子化形式的偶氮苯衍生物的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 最大吸收对比归纳于表 7-1。在未质子化的偶氮苯 4-位引入 Me₂N-基, 正如预期的那样, 由于

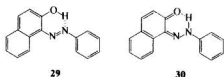
表 7-1 偶氮苯^[96]和 4-二甲氨基偶氮苯(26)及其共轭酸的吸收带^[98]

化 合 物	λ_{max}/nm	log ϵ	化 合 物	λ_{max}/nm	log ϵ
偶氮苯			游离碱(26)	402	4.44
游离碱 ^①	316	4.35	氨基质子化式(27a)	320	4.34
共轭酸 ^②	418	4.38	偶氮质子化式(27b)	520	4.79
4-二甲氨基偶氮苯 ^③			双质子化式(28)	410	4.45

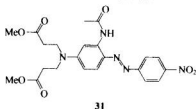
① 环己烷中; ② 96% 硫酸中; ③ 水/甲醇/硫酸不同 pH 值的混合物中。

电子微扰基团的引入,产生明显的深色位移, $\lambda_{\max}$ 从316nm移到402nm。偶氮苯氮原子上质子化进一步使吸收波长红移,质子化偶氮苯为418nm, **27b** 为520nm。而周边氨基 N-原子的质子化则造成强烈的浅色位移(紫移),如 **27a** 的 $\lambda_{\max}$ 为320nm。因此,双质子化的化合物 **28** 显示的是平均吸收波长, $\lambda_{\max}=410\text{nm}$ 。

1883年, Liebermann 提出 1-苯基偶氮-2-萘酚 **29** 的羟基质子因为可以和偶氮基形成氢键,所以是稳定的,结果形成腈式异构体 **30**。一年后, Zinke 和 Bindewald 证明苯重氮离子与 1-萘酚偶合和苯胂与 1,4-萘醌缩合得到的是同一化合物。1935年, Kuhn 和 Bär 证明, 邻-、对-羟基偶氮化合物通过很强的分子内 H 键和相应的腈体间存在迅速地互变平衡,从而平息了一场长时间的争辩^[99]。然而,更明确的证据是比较 4-苯基偶氮-1-萘酚的互变异构混合物和其氮原子被甲基取代的 O-甲基及 N-甲基衍生物的 UV/VIS 谱得到的。最近,通过其他方法,如拉曼红外光谱(Raman-IR)、核磁共振氢谱(^1H -MNR)、核磁共振氮谱(^{15}N -MNR)、核磁共振碳谱(^{13}C -MNR)、X-射线晶体谱以及逼近计算等进一步确证了这种构象。

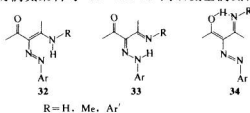


值得一提的是, Lycka 及其合作者通过复杂的核磁技术,获得了羟基和氨基取代偶氮化合物在溶液中的各种互变异构体的定量结果^[100]。此外,几乎同时,固态核磁技术的开发,也有助于弄清的羟基-偶氮/腈-腈异构。Chippendale 和 Harris 研究组合作,开创性地进行了 4,4'-双取代偶氮苯互变异构的固态 ^{13}C -MNR 研究^[101,102]。最初,研究的是 Dispersol 红 4G PC(C.I. 分散红 278; **31**),在固态 **31** 时被锁定为 E 式异构体,偶氮基相连的两个 C—N 键没有任何旋转。然而,可以确定三种有不同的晶型,其中两个是近平面构型,另外一个的乙酰氨基伸出分子平面之外,后者已通过交叉极化魔角旋转核磁(cross-polarization magic-angle spinning NMR)和单晶 X-射线衍射得到确认。该文作者最近还研究了带磺酸基的偶氮苯衍生物和含三嗪基的衍生物。



Lycka 及其合作者最近发表了以乙酰乙酰胺类为偶合组分的偶氮染料 N-取代-4-氨基-3-戊烯-2-酮的三种可能的互变异构式 **32-34** 的 ^{15}N -MNR、 ^{13}C -MNR 和 ^1H -MNR 研究结果^[103]。有意思的是,在 R=H 或 Me 时,以亚胺腈体 **33** 为

主，在双芳基取代的偶氮染料时 ($R=Ar'$)，则以氨基偶氮化合物 **32** 为主。



总之，上述结果可明确得出下述结论：2-、4-位羟基取代偶氮苯的互变异构平衡主要处于羟基-偶氮体一侧，酮-胺体难以检测到，对于3-苯基偶氮-2-萘酚也是如此。对于一般的 x -苯基偶氮- y -萘酚 ($x=1,2$; $y=1,2,4$)，则是两种异构体的混合物，除了气相之外，通常以酮-胺体为主^[104]。对于用酮、 β -二酮、酮酯、酮酰胺（如乙酰乙酰苯胺）和吡唑酮为偶合组分的偶氮染料，平衡总是处在酮胺体一侧。对于苯偶氮苯胺，从已研究过的少数化合物发现，绝大多数以氨基-偶氮体存在，而不是亚胺-胺体^[105,106]。

偶氮化合物晶体谱 N, N 间距离的测定有助于确定以何种异构式存在^[106]。例如，1-[(4-硝基苯基)偶氮]-2-萘胺和1-[(4-硝基苯基)偶氮]-2-萘酚 N, N 键长分别为 127.9 pm 和 134.5 pm；而相应的分子轨道计算羟基-偶氮和酮-胺体的键长分别依次为 126 pm 和 136 pm，(E) 式偶氮苯 $N=N$ 键长的实验值为 124.7 pm。

增加1-苯基偶氮-2-萘酚或1-苯基偶氮-4-萘酚的4'-位取代基的吸电子性，平衡向酮胺体方向移动。另一方面，4'-位引入给电子基，则平衡移向羟基-偶氮体一侧。正如 Kishimoto 等指出的，偶氮基是吸电子基，而氨基是给电子基^[107]。这就解释了为什么给电子取代基使偶氮异构体稳定。因此，当不含羟基或氨基的芳环上存在吸电子基时，有利于胺式。

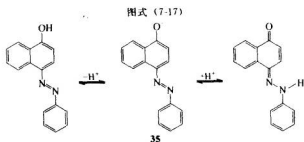
两个互变异构体的光稳定性明显不同，此现象将在 13.2 节和 13.3 节中讨论。

因为互变异构平衡随溶剂和温度等因素而变，在大多数情况下是不清楚的。下面关于偶氮染料的讨论，涉及羟基或氨基偶氮染料通常都用偶氮式来表示，而不用胺式。同时还必须考虑不同基质的亲水性和疏水性对偶氮染料互变异构平衡的影响。例如在羊毛上胺体的百分含量比聚酰胺和聚酯纤维上高^[108]，这一结果与溶液中观察到的溶剂极性的影响是一致的。此外，在重氮组分上的吸电子基导致胺体浅色位移（紫移）而对偶氮体却导致深色位移（红移）！

Bershtein 和 Ginsburg^[98]、Cox 和 Bunce^[109]、Ball 和 Nicholls^[110] 以及 Syoyanov 和 Antonov^[111] 对偶氮/胺互变异构进行了综述。

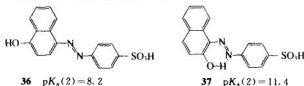
图式 (7-17) 所示的是4-苯基偶氮-1-萘酚脱质子反应，羟基或氨基取代的偶氮苯脱质子形成单一的阴离子形式 (35)●。这里，因为萘环上以1,4取代，互变异构不具有分子内质子转移的特征，则不形成环过渡态。

● 当然，阴离子 35 也可写成醌型共振式。



邻位羟基或氨基偶氮化合物因有强分子内氢键，导致其酸性比其对位异构体弱得多。因而对位异构体对 pH 值变色敏感得多，而这种酸/碱变色又不希望产生的。最近，Griffiths 和 Thomasson 以二烷基氨基偶氮苯的光谱研究了这一现象^[112]。

Naphthalene 橙 I (C. I. 酸性橙 20; **36**) 及其异构体 Naphthalene 橙 G (C. I. 酸性橙 7; **37**) 可以作为合适的例子来说明互变异构平衡和氢键的实际重要性。与邻羟基染料 **37** 相比，对位异构体 **36** 几乎没有实际应用价值。这是因为其 pK_a (2) 值比邻位异构体低三个数量级！在耐碱和耐洗试验时明显变色。因为在 pH 值为 8.2 以上，化合物 **36** 以双阴离子形式存在，而化合物 **37** 的酚羟基的氢原子由于分子内氢键仍处于未解离的羟基状态。



7.6 阴离子单偶氮染料

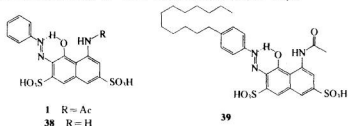
分子中存在强水溶性基团，特别是磺酸基，是阴离子单偶氮染料的特征。芳香族磺酸不仅易于合成，而且有在相当大的 pH 值范围的水溶液中解离成负离子的优点。

阴离子单偶氮染料及其金属盐不仅广泛用于纸张、皮革的染色，也可用作颜料着色（参见 7.14 节和第 12 章），但其主要用途是用于蛋白质（如羊毛、丝）及聚酰胺纤维的染色。由于上述染色过程是在弱酸性（pH 值 2~6）溶液中进行，因此这种染料被称为酸性染料。酸性染料主要由一大类分子量相对较小并带有 1~3 个 SO_3^- 的阴离子色素组成，主要包括芳香单偶氮化合物，也包括双偶氮、硝基、1-氨基蒽醌、三芳甲烷及其他类染料。

蛋白质纤维含有大量的铵盐基团（羊毛约 850mmol/kg，丝约 250mmol/kg），这些铵盐大多以与羧基反离子结合的状态存在。在水溶液中，合成的聚酰胺大致是以两性离子状态存在，在无水的固态以氨基和羧基的形式存在，氨基含量为 30~50mmol/kg，羧基为 50~70mmol/kg。

在经典的染色条件 (pH 值为 2~6) 下, 基质中相当大比例的羧基被中和, 为了维持净电荷, 从溶剂中吸附了小的平衡反离子, 如 Cl^- 、 HSO_4^- 、 Ac^- 等。实际上染色过程是一个离子交换过程, 具有较高亲和力、带负电荷的染料离子将已吸附在基质上、相对较小的调节 pH 值的平衡离子交换下来。因此, 为了确保完全吸附, 需要提高染料阴离子对基质的亲和力及降低染浴的酸度。有关染色平衡的物理化学基础及染色中涉及到作用力的性质, 将在第 11 章中讨论。金属络合染料的吸附也是基于类似的机理, 在 7.10 节中讨论。

在阴离子单偶氮染料中, 苯胺衍生物的重氮盐和吡唑-5-酮偶合, 得到的是黄色染料; 用萘酚或萘胺为偶合组分得到的是橙色到蓝光紫色染料。羟基或氨基必须在偶氮基邻位, 以保证染料在酸碱介质中的牢度 (参见 7.5 节)。在羟基邻位不可能偶合的情况下, 必须对质子基团进行烷基化或酰化保护。同理, 含 NH_2 、 NHR 和 OH 基团的偶合组分也要通过乙酰化或甲苯磺酰化使之失活 (即对酸碱不敏感)。以 Azo 大红 2G (Azo Geranine 2G, **1a**) 为例, 可说明这一重要的原理, 其未乙酰化的化合物 (**38**) 是没有任何实际价值的!



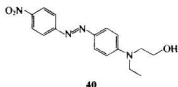
用乙酰基来保护阴离子偶氮染料质子也使染料的颜色性能有明显变化。一般, 将使染料水溶性下降, 对蛋白质纤维的亲和力和耐洗牢度增加, 其水溶性的顺序为: 乙酰基 > 丙酰基 > 丁酰基 > 苯甲酰基 $\approx$ 对甲苯磺酰基 > 4-叔丁基-苯甲酰基 $\approx$ 辛酰基 ($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CO}$)。在重氮组分中引入长碳链烷基, 由于其强疏水性, 也增加其耐洗牢度, 如 *N*-乙酰基-H 酸的同系物 Carbolan 红 B (C. I. 酸性红 138; **39**)。作为单独的一系列染料来说, Carbolan 系列染料已不再生产。

从化学角度上来说, 很多活性染料属于阴离子单偶氮染料这类 (参见 7.13 节)。除了讨论的一般结构外, 活性染料还含有与纤维素纤维 (棉) 的 OH 或与蛋白质纤维 (羊毛) 的 NH_2 和 SH 缩合的基团。

7.7 分散偶氮染料

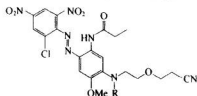
分散染料几乎不溶于水, 但又不是完全不溶于水, 它们悬浮于水溶液中, 用于醋酸纤维染色。大部分黄、橙、红色的分散染料是偶氮苯衍生物。与阴离子偶氮染料相比, 作为偶合组分, 苯系衍生物比萘系衍生物多, 由于苯基-偶氮-萘衍生物的溶解度太低, 无法用作分散染料。*N*-烷基-和 *N,N*-二烷基苯胺常常被用作偶合组分, 因其水溶性和耐光牢度 (特别用于聚酯纤维染色时) 可通过在 *N*-

烷基链上另外引入其他基团而得到改善(参见 11.3 节表 11-1)。硝基苯胺或杂环的重氮化合物常常被用来合成偶氮型分散染料。最早工业化的硝基苯型分散染料之一是 Dispersol 坚牢大红 B(C. I. 分散红 1; **40**)。

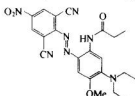


自 1970 年代起,分散染料是染料中发展最快的一类,因为它是聚酯纤维染色惟一适用的染料,于是无疑地主宰了市场。在分散染料中,单偶氮染料在 1970~1990 年期间从约 50% 增至 70%,而蒽醌分散染料却从 25% 减至 15%。仅在 1998 年和 1999 年,就有 59 个已知化学结构的新分散染料投入商品化,与此同一时期新的活性染料有 40 个品种^[113]。与蒽醌染料相比,偶氮型分散染料主要因其色泽范围处于可见光谱的深色区而占主导地位。今天,大量的紫色和蓝色单偶氮染料已在市场流通。

例如最早的一类蓝色分散染料是 Terasil 藏青 SGL(C. I. 分散蓝 125; **41**) 和 Resolin 蓝 BBLS(C. I. 分散蓝 165; **42**)。有关蓝色分散染料的文章,可参见 Esli 的综述^[114],其他有关分散染料的综述有 Dawson^[115] 和 Hallas^[116] 等评述。



混合产物 $R = H(40\%)$
 $R = (CH_2)_2O(CH_2)_2CN(60\%)$



与红色染料 **40** 结构相比,蓝色染料 **41** 和 **42** 分子中偶氮基一侧环上增加了甲氧基和酰氨基;另一侧增加了吸电子硝基和腈基。正如前文中已经指出的,这些化合物的牢度性能由于 *N*-烷基取代而明显提高^[117]。

蓝色染料 **41** 的偶氮基邻位有硝基,在染浴中有褪色的现象。由于类似原因, Rosever 和 Wilshire 发现邻硝基苯偶氮染料在中等还原剂(如葡萄糖)的作用下,可还原成 2-芳基-2H-1,2,3-苯并噻唑-1-氧化物 [图式 (7-18)]^[118]。因此,含硝基的蓝色偶氮染料褪色看来也是还原的结果。

图式 (7-18)

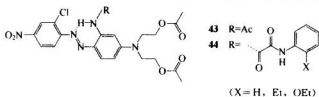


带有两个硝基(或其他强吸电子基)和一个卤素的苯胺重氮化,如果不严格控制反应条件是很危险的。例如, Resolin 蓝 BBLS(**42**) 不是以 2,6-二腈基苯胺

为原料制备,而是从 2,6-二溴苯胺出发的,偶合后两个溴原子用氰化亚铜在 DMF 中或通过相转移催化进行亲核芳香取代转化为腈基。在相转移催化时,染料溶于有机溶剂(如二氯甲烷),再与氰化钠及作为相转移催化剂的季铵盐水溶液混合进行反应。

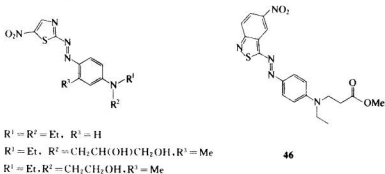
按照与染料 42 结构相似的 4'-二乙胺基偶氮-2,4,6 三氰基苯的 X 射线晶体结构分析,其结果与邻位不是腈基、而是氯原子或硝基取代的染料同系物相反,其偶氮骨架呈平面结构,且距离在 12pm 范围内^[119]。

最近, Freeman 及其合作者发表了 Foron 玉红 S-2GFL(C. I. 分散红 167; 43) 的 X 射线衍射晶体结构,并比较了实验测得的键长值与各种分子轨道方法的计算值^[120]。与其相关的研究有:如果 43 这种类型的染料用草酰代替乙酰基,可以得到耐光牢度更高的染料 44^[121],但此结果不能认为是普遍规律。



在最近二、三十年间,由芳香杂环制得的分散染料具有重要意义^[122]。作为亲电试剂,2-氨基噻唑、2-氨基苯并噻唑、2-氨基异噻唑、5-氨基吡唑、2-氨基咪唑的重氮盐已在很多专利中作过描述^[123]。使用 2-氨基-5-硝基-1H-噻唑,可开发亮紫色和蓝色的染料,由此促进了杂环分散偶氮染料的应用^[124]。其典型例子是 HTP 紫 310(C. I. 分散蓝 339; 45a), Easton 蓝 GFD(C. I. 分散蓝 102; 45b) 和 Serisol 蓝 RD 45c[●]。现今,已有大量的工业生产的其他分散染料用杂环重氮组分或杂环偶合组分来合成。但迄今为止,只有很少量的杂环分散偶氮染料的结构已公布,例如 45a^[125]、45b 和 45c^[126]。

用氨基苯并噻唑制得橙至紫色的单偶氮染料。采用氨基苯并异噻唑异构体,特别是其 5-硝基衍生物时,可观察到深色位移^[127]。Paranil 深蓝 3RLS(C. I. 分散蓝 148; 46) 是其中一例^[128]。



● 在染料索引中,该染料被不正确地登记为 Easton 蓝 GFD(C. I. 普通分类号分散蓝 102)。

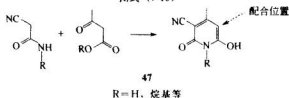
到现在为止,有关杂环重氮离子方面发表的材料相对较少。在这方面作出贡献的主要有:Gründeler 在 1950~1960 年代的工作^[12]。Diener、Gülec、Skarabal 和 Zollinger 研究了 2-氨基-1,3-噻唑的重氮化机理和动力学^[16],并合理地阐述了为什么杂芳环的偶合产率这么低。Hashida 及其合作者^[129],还有 Diener 和 Zollinger^[15]测定了不同杂环重氮离子与一标准偶合组分反应时的反应活性。Butler 等人发现与咪唑相比,中性吡咯和 4-硝基苯胺重氮盐反应较容易。咪唑除非在脱质子化后,否则其接受亲电攻击较困难^[130]。同理,吡咯只在 2-位反应,而咪唑则产生 2-位和 4-位取代芳香偶氮混合产物。咪唑受重氮盐攻击的实验结果和分子轨道计算是一致的^[131]。

在专利中发表的工业上生产杂环芳香分散染料时最常用的偶合组分有:5-吡唑、2-甲基吡唑、2-苯基吡唑、1,3,3-三甲基-2-亚甲基假吡唑、咪唑、巴比妥酸、某些吡啶衍生物以及羟基取代的喹啉或喹诺酮等^[132]。这里,染料真正的结构至今很少发表。但无论如何,偶氮及其他分散染料已取代了很多红到蓝色的蒽醌染料已是不争事实^[133]。关于上面提到的这 40 个新产品,实际上并不是真正的商品染料,只是其相关的化合物。显然,为了伪装,专利所载商品化产物的结构和牢度的测试都与实际有所出入。当然,这只是一种科学出版物中常见的且哲理上不成文的规则!

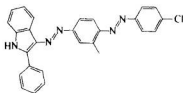
另一类由 2-氨基-1,3-噻唑或 2-氨基噻酚和对硝基苯胺重氮盐反应而制备的分散染料,最高吸收为 437~534nm^[134]。在噻酚 3-位上的吸电子基产生浅色效应,其顺序是: $H \gg COOEt > CN \gg CONH_2$ 。如在偶合组分氨基 N-原子上采用修正参数,用 PPP 法计算上述化合物光谱时,其结果与实验值相符^[134]。

以吡啶酮 47 为偶合组分的黄色分散染料是一类非常重要的分散染料。吡啶酮很容易由乙酰乙酸酯(3-氧-丁酸酯)和 2-氨基乙酰胺反应合成[图式(7-19)]。这类染料已很大程度上取代了早期染聚酯纤维的以吡唑酮为偶合组分的黄色染料。

图式 (7-19)



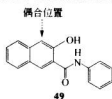
由于分子量较大,至今只有极少数双偶氮分散染料用于工业化生产。其中一个例子是 Perliton 大红 VR(48;邻氯苯胺→间甲苯胺→2-苯基-1-吡唑),但至今没有得到应用。



7.8 冰染染料

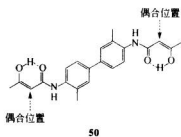
冰染染料是应用于纤维素纤维染色的水不溶性单偶氮染料（少数是双偶氮染料）。此处先将水溶性的亲核偶合组分吸附在基质上，然后在纤维上原位偶合^[135]。这类染料的发明，关键性的一步是发现了色酚 AS●(Naphthol AS●，即 3-羟基-萘-2-羧酰胺衍生物；49) 作偶合组分。色酚 AS 的负离子形式具有水溶性，对纤维素纤维呈现很高的亲和力。

当像 49 那种亲核化合物与取代的苯胺衍生物的重氮盐偶合时，得到的芳香偶氮染料实际上是不溶于水的，因为除了被强分子内氢键锁定的羟基外，染料没有其他水溶性基团。因而，冰染染料实际上是处于染料与颜料边缘产物。



由于结构上是 2-萘酚体系，这些偶氮染料也有偶氮/脲互变异构^[136]。除了色酚 AS(49) 以外，还提供了大量用于染得橙色至蓝色的色酚 AS 衍生物商品。此外，某些色酚和色基组合的固态染料还是重要的颜料。

为了获得较广的色谱范围，基于萘酚结构开发了不同的偶合组分，鉴于历史原因，这系列化合物仍沿用纳夫妥 (Naphtnol) 这个商品名称。Naphtnol AS-G (50) 可作为其中一例，用此化合物可制得乙酰乙酰苯胺结构的双偶氮黄色染料和颜料。



N-苯基-1,4-对苯二胺衍生物被用作蓝色染料的重氮组分，如 Variamine 蓝色基 B[N-(甲氧基苯基)-1,4-对苯二胺]。对于黑色，用一些稠环系统（喹啉、二苯并呋喃衍生物等）作为偶合组分。有关冰染染料更详细的阐述，可参见 Hunger 等人的论著^[3]。

鉴于有些染色车间不适于进行重氮化，进一步开发了下述的冰染染料显

- ① 在 Dystar 公司商品牌号的德文拼写为 Naphtol，但在美国生产的一些商品牌号为 Naphthol。
- ② 中国国内旧称纳夫妥 AS，现在称为色酚。（译注）

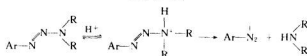
色剂。

(1) 稳定重氮盐 因为重氮盐易爆炸, 故不能将大量纯重氮盐单独分离出来。但重氮盐与氯化锌成复盐状态, 或在苯磺酸或萘磺酸存在下有足够的稳定性, 可以分离、干燥和贮存。后者是依靠形成给电子/受电子的络合物而稳定重氮盐, 芳香磺酸在这里作为给电子体, 向亲电的重氮阳离子提供电子^[137]。

(2) 快色素染料 (Rapid Fast dyes) 这里, 重氮盐转化成 E 式重氮盐 (参见 7.2 节) 与色酚混合, 这种混合物以碱性水溶液形式应用于纤维上, 然后酸性显色。

(3) 快胺素染料 (Rapidogen dyes) 重氮离子与脂肪族或芳香族伯胺或仲胺反应, 转化成相应的重氮氨基化合物。与色酚 AS 或其同系物混合用于纤维素染色时, 经酸处理 (特殊的 H^+ 催化), 重氮氨基化合物又转化为相应的重氮离子 [图式 (7-20)], 与色酚在织物上偶合。

图式 (7-20)



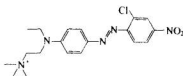
事实上, 快胺素已完全取代了快色素染料。主要原因是, 总可以选择一种胺类, 使其重氮氨基化合物在指定的温度和酸浓度下, 与重氮酸具有几乎相同的溶解速度。在优化的条件下, 某些快胺素染料甚至可以在中性汽蒸下染色, 得到的组分在室温下短时间内即可反应显色。

关于重氮氨基化合物 (在 IUPAC 命名法中称为三氮烯, triazenes) 的化学, Engel^[138] 和 Zollinger^[1] 曾著文讨论过。

7.9 阳离子偶氮染料

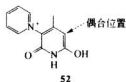
正如 4.1 节中指出的, 染料索引中把阳离子染料命名为碱性染料是不正确的^[139]。一般, 阳离子染料有两大类型^[140]: 一类是定域的阳离子染料 (pendant cationic dyes), 通常都有一个隔离的季铵盐, 其结构上类似分散染料; 另一类是离域的 (不定位的, delocated cationic dyes) 阳离子染料, 其特征是在整个发色体上有一个不定位的正电荷, 结构类似于阳离子多次甲基染料、二芳或三芳多次甲基染料及其杂环同系物。

在定域的阳离子染料中, Maxilon 红 2GL (C. I. 碱性红 18; **51**) 的发色体部分类似于分散偶氮染料和阳离子蒽醌染料。

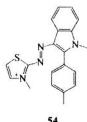
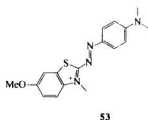


51

由 1-(1,2-二氢-6-羟基-4-甲基-2-氧-3-吡啶基)吡啶离子(52)制得的双阳离子二偶氮染料是鲜艳的纸张染料 (Cartasol K, Clariant 公司)。此类染料由 2 当量的 52 与 1 当量芳香二胺重氮盐偶合而成, 例如与 4,4'-二氨基-二苯基-乙烷 (4,4'-ethylene dianiline) 重氮盐得到黄至橙色染料。化合物 52 可由 1-(2-氨基-2-氧乙基)吡啶盐与 3-氧-丁酸甲酯 (即乙酰乙酸甲酯) 在甲醇/氢氧化钠中, 发生类似于图式 (7-19) 的缩合反应而制得。阳离子染料也可用于聚丙烯腈纤维 (腈纶) 湿纺时原浆着色。

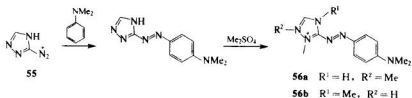


最简单的离域型阳离子染料由含 N 原子的杂环芳香重氮盐和常规的三价芳香胺偶合组分偶合后, 再对杂环氮原子烷基化而制得。工业上较重要的 Astrazon 蓝 GL (C. I. 碱性蓝 54; 53), 即是由 2-氨基-6-甲氧基-苯并噻唑重氮盐和 N,N-二甲基苯胺制得, 此染料也可看成是双杂次甲基染料 (参见 3.4 节)。另一个例子是 Basacryl 红 GL (C. I. 碱性红 29; 54), 由 2-氨基-噻唑和 1-甲基-2-(4-甲基苯基)-1H-吡啶衍生制得。



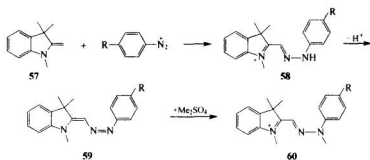
红和黄色染料的骨架结构是 3-氨基-4H-1,2,4-三氮唑(55), 例如 Maxilon 红 BL (C. I. 碱性红 22; 56), 在芳香杂环上含两个烷基, 得到的是分别在两个不同 N 原子上烷基化的异构体——区域异构体 (regioisomer) [图式 (7-21)]。

图式 (7-21)



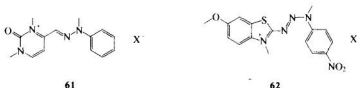
另一类阳离子染料由重氮离子和 N-杂芳香杂环的亚甲基反应而得。1,3,3-三甲基-2-亚甲基二氢吡啶 (Fisher 碱; 57) 与芳香重氮盐加成得到甲亚胺 (azomethine) 中间体 58, 经去质子及双键异构化后形成偶氮化合物 59, 再甲基化得到 Astrazon 金黄 GL (C. I. 碱性黄 28; 60, $R = MeO$), 如图式 (7-22) 所示。

图式 (7-22)



另一类制备阳离子染料重要的偶合组分是亚甲基取代的 1,3-二烷基嘧啶-2-酮。属于这类结构的染料有 Basacryl 黄 X-RL(C. I. 碱性黄 49; **61**)。

由杂环重氮盐和 *N*-单烷基苯胺在 *N*-原子上偶合可制备一些有用的工业产品。例如, 2-氨基-6-甲氧基-苯并噻唑重氮盐和 *N*-甲基-4-硝基苯胺反应, 然后甲基化得到 Maxilon 黄 2RL(C. I. 碱性黄 19; **62**)。需要指出的是, 这类染料的合成反应类似于 2-氨基噻唑和二烷基苯胺的偶合反应, 只是后者的偶合发生在 C 原子上, 而不是在 N 原子上。



两种离域的多甲川和氮杂多甲川阳离子染料具有同样的电子发色原理, 即由一系列 sp^2 杂化的 C 原子 (通常为芳环部分) 和两个或两个以上 sp^2 杂化的 N 原子组成共轭双键链, 一端是一个给电子基, 另一端是个离域型阳离子染料的阳离子作为电子受体。显然, 所有这类染料, 可在给电子和受电子基之间画出其共振结构。

染料 **56a, b** [图式 (7-21)] 共轭链中包括对位取代的苯环 (即带分支的), 染料 **58** 和 **60** 含苯胺衍生的苯环 [图式 (7-22)], 这些染料在形式上都不属于多次甲基发色体系。在典型的多甲川体系中, 光谱性质 (吸收波长) 很大程度上取决于共轭链长度, 这一相应关系对于离域阳离子染料也大致有效。如染料 **58** 和 **60** 在电子给体和受体间只有两个共轭双键, 是黄色染料; 而化合物 **54** 和 **56**, 在电子给体和受体间有四个共轭双键, 则呈红色。

关于阳离子染料综述, 可推荐 Nalls^[116] 和 Raue^[141] 的文章。

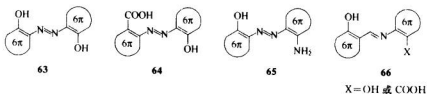
7.10 金属络合单偶氮染料

金属络合单偶氮染料主要以三价铬或钴络合物来染蛋白质或聚酰胺纤维。多偶氮染料铜络合物主要是直接染料, 也可作为活性染料的发色体。金属络合染料

也可用于其他产品上,如涂料、印刷、纸张油墨或木材媒染等。另外,偶氮染料可用于金属离子的络合滴定(参见15.5节)。

20世纪后30年期间,出于对环保角度的考虑,使金属络合偶氮染料的生产和应用受到了冲击。铜、铬盐,还有钴盐(毒性相对较小)对人、动物和植物有害,因此这类染料中很多品种已不再继续生产,并开发出新的染色方法。此外,生态问题导致“染料生产生态学和毒理学协会”(Ecological and Toxicological Association of Dyestuff Manufacturing, ETAD)在1974年创立。尽管某些偶氮染料的金属络合物不再应用,但充分了解金属络合物形成的机理是纺织化学的基础。关于这些色素的生态和毒性的概况将在16.2节和16.3节讨论,同时也会涉及个别色素的一些特殊问题。

最主要的金属络合染料是由2,2'-二羟基-(63)、2-羧基-2'-羟基-(64)2-氨基-2'-羟基取代的(65)偶氮染料以及2,2'-二羟基-或2-羧基-2'-羟基-甲亚胺(66)染料^①合成的。芳香核大多为苯、萘或吡唑酮衍生物,或为开链的酮/烯醇体。这些金属络合物的前置配位体是三价化合物,能与过渡金属离子形成三个键(参见下文)。



在讨论金属络合偶氮染料合成和结构之前,先简单回顾一下有关过渡金属配位化学相关的概念。立体化学方面的内容将在7.11节中讨论。

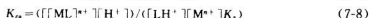
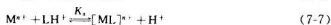
“金属络合”这一名词是指一个金属离子与一个给电子配位体(离子或分子)的结合。形成金属络合染料的前置体必须有两个或两个以上配位基团,如OH、COOH、NH₂或偶氮染料中的=N-N-。在OH和COOH配位的情况下,酸性质子为金属离子取代。通常,具有两个、三个或多个配位基团的化合物称为二啞(近期文献中又称二齿)、三啞(三齿)、四啞(四齿)化合物,由于具有可与金属离子配位的二、三、四个基团,从而形成单环、双环和三环络合物(或螯合物)。

金属离子和配位体上亲核的O-或N-原子之间的键可被酸水解而断裂。按配位体的结构和金属离子的类型,形成的键通常有强静电性(electrostatic,电价配位键)或均极性(homopolar,共价配位键)两种。早期,根据在配位键形成过程中是否有氢质子的取代,而将上述两种配位键分为主、次之的方法是不正确的,因为化学键的性质并不决定于其最初的模式。因此,所有的金属-配位体键都可一样地用虚线来表示。为了清楚起见,除了络合物的总电荷外,所有金属-配位体键的电荷都不标出。

应尽可能多地使金属离子(Mⁿ⁺)的各配位点都与配体结合。例如,Cu²⁺

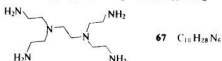
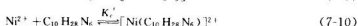
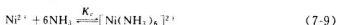
① 当然,甲亚胺染料也可以看作偶氮染料同系物。

的配位数是 4，因此，可与两个二啖配位体形成络合物，也可以分别与一个三啖或四啖配位体形成配位络合物。如与三啖配位体啖合时，第四个配位位置则通常被一溶剂分子 (H_2O 、 OH^- 等) 占有。按照 Brønsted 定义，这种配位体是碱。因此，在水溶液中，金属离子和质子存在着与配位体反应的竞争。在络合物形成的过程中，碱性组分的部分消失使溶液逐渐变成酸性，此过程可按方程式 (7-5)~式 (7-8) 用电位滴定跟踪。式中， K_a 是游离的配位体 L 在水中的酸/碱平衡常数； K_c 是金属 M 与配位体 L 间形成络合物的内在稳定性量度； K_{ca} 是水溶液中取决于 pH 值实际的络合物形成常数。



类似地，可以按与上述方程式来描述金属离子再与其他单官能团配位体的进一步结合，这样，金属离子与几个配位体形成络合就相当于对寡碱酸 (oligobasic acid) 的中和，由方程式 (7-8) 的表述可知，络合物形成的 K_{ca} 随质子化配位体 (LH^+) 酸性 (K_a) 的减小而增加，换句话说，强碱性配位体与金属离子生成较强络合物，弱碱性配位体与金属离子生成较弱络合物。

正如最初由 Schwazzenbach 发现的那样^[142]，使络合物稳定的更有效方法不是用碱性更强的配位体，而是配位体分子内具有不止一个配位点。这种所谓的螯合效应可用下例清楚地说明。 Ni^{2+} -氨络合物 [$K_c = 3.1 \times 10^8 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，方程式 (7-9)] 与 Ni^{2+} -五亚乙基六胺 [$K_c' = 2 \times 10^{19} \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，方程式 (7-10)] 相比，后者的稳定性几乎比前者高 11 个数量级！

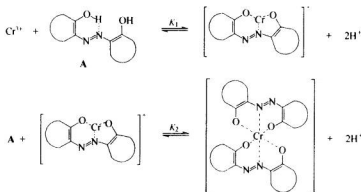


前面已提到，在染料邻位有络合官能团的偶氮染料 63~66 可以作为金属络合偶氮染料的三啖配位体。芳香环 2-和 2'-位上的两个取代基与金属离子络合，第三个配位基团是偶氮基上 (或甲亚氨基) 一个 N 原子。分子模型研究和 X 射线晶体结构分析确知，偶氮基上的两个 N 原子上只有一个参与了络合^[143]。而且，在 7.11 节中还要讨论如何确切地判断两个氮原子中究竟哪一个 N 原子作为第三配位体。因此，以虚线或箭头形式从偶氮基 ($-\text{N}=\text{N}-$) 中心指向金属离子的表示方法是不正确的。

具有 6 配位数的金属离子，如 Cr^{+3} 和 Co^{+3} 可与三啖配位体形成 1:1 或 1:2 络合物。在 1:1 络合物中，金属离子的三个空配位点由 H_2O 或 OH^- 占有。

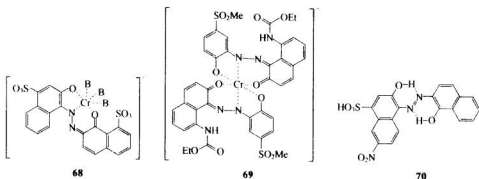
1:1 络合物在 $\text{pH} < 4$ 的酸性介质中稳定, 而相应的 1:2 络合物则更适于在弱酸性到碱性环境中。因此, 在 2-氨基-2'-羟基偶氮染料 **65** 中, 一般只有羟基上的质子被金属离子取代 (只有在非常高的 pH 值下, 氨基上的一个质子才会被金属离子取代)。至于其他三种类型的化合物 **63**、**64**、**66**, 认为存在着两步平衡 [图式 (7-23)], 值得指出的是, 这两步反应是不可能单独分开讨论的。

图式 (7-23)



对基质的染色既可以用金属预媒染料 (pre-metallized dye, 指已金属化的金属络合染料), 也可以用未金属化的染料来实现。后者尤其适用于二羟基偶氮染料 (**63**), 当然, 金属化是染色过程中的最后一步。

1:1 和 1:2 金属络合染料可分别以 Neolan 蓝 2G (C. I. 酸性蓝 158; **68**) 和 Irgalan 灰 BL (C. I. 酸性黑 58; **69**) 为例。Eriochrome 黑 T (C. I. 媒介黑 11; **70**) 可作为应用于纤维上的含铬染料的代表, 同时也是在络合滴定中应用的指示剂。



B=溶剂或其他无色取代基

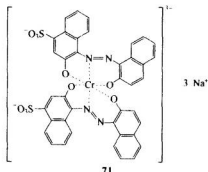
偶氮染料的 1:1 络合物常含有一个或两个磺酸基。而 1:2 络合时, 水溶性需由非离子化的亲水性取代基提供, 除磺酸酯基、磺酰氨基外, 少数情况下也可以用酰氨基。

不对称的 1:2 铬络合物分两步合成, 过程中需提高温度并严格控制 pH 值, 以免双加合物在酸性介质中不稳定。含有一个偶氮配位体和一个甲亚胺配位体的不对称 1:2 铬络合物也是通过此路线合成^[14]。由于络合物的形成一般是可逆

的，所以除了获得期望的目的产物外，还有两种对称的 1:2 络合物伴生。

与相对较稳定的 1:2 铬络合物相比，1:2 钴络合物的制备常需要在较低的温度下进行。

含有 2~3 个磺酸基的 1:2 铬络合物的面市经历了相当长的一段时间，这之前使用的染料都需要专用助剂才能更有效地染色，例如 BASF 公司的 Acidol 深蓝 M-TR(C. I. 酸性蓝 193; 71)。



由于络合物的形成与一系列酸/碱平衡有关，此过程与 pH 值密切相关。在合成金属络合偶氮染料时，1:1 和 1:2 金属络合物的最佳 pH 值范围分别是 1-4 和 5-7。

1912 年，Ciba 公司和 BASF 公司分别推出了牌号为 Neolan 和 Palatin Fast 的 1:1 铬络染料。因其匀染性好，非常适于羊毛编织物和针织物的染色。

由于染色通常是很多织物生产线中最后一道湿处理工序，对湿处理牢度的要求不是太高。然而很多年来都没有意识到，用 1:1 金属络合染料在经典的染色条件下染色时，羊毛在 pH 值为 2~4 的染浴中会受到损害。直到化合物 68 中用更完善的配位体来取代原来的三分子水 (B) 后，这一问题才得到解决。由于很多金属络合染料存在生态学方面的问题，Ciba 公司在 1998 年推出了一套五种颜色新的染料：藏青、黑以及黄、红、蓝三原色。这是一套不含金属的酸性染料，即使在稍高的 pH 值下应用也不会降低其卓越的牢度性能，仍沿用原有的 Neolan 牌号，只是改为 Neolan A。

第一个商品化的 1:2 铬络染料 Polar 灰 BL 是由位于瑞士 Basel 的 Geigy 公司的 Schetty 合成的。此化合物最初是为了和耐缩绒酸性染料 (mill acid dyes) 一起配套使用的，它们在 pH 值为 5~6 下染色，在羊毛上具有相似的牢度性能。但 Liu 很快就认识到，Polar 灰 BL 开创了一个全新的 1:2 铬、钴络染料系列。由于溶解度的原因，这些染料 (如 69) 含有不常见的磺酸甲酯基。一年后，Ciba 公司引入了亲水的烷基取代磺酰氨基作为水溶性基团，由此诞生了牌号为 Cibalan 的商品染料。后来，在 Ciba 和 Geigy 合并成 Ciba-Geigy 公司后 (现在是 Novartis 和 Ciba Specialties 公司)，全部商品合并，以 Irgalan 染料的牌号销售。

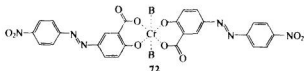
开发出 Irgalan 染料十多年后的 60 年代初期，Ciba 公司推出所谓 Nacron S 型染料用于染聚酰胺纤维染色。大部分 Nacron S 染料是类似 63 的不对称 1:2

络合染料，两个配位体中有一个含有单磺酸基。

偶氮化合物商品也可以是含有未形成金属络合物的阴离子染料^[145]。将染料/氟硅酸盐 1:1 混合物溶解后，氟硅酸盐阴离子水解出 F^- ， F^- 取代水分子作为 1:1 络合物的配体。为了进行配位体的交换，染料混合物必须在 80℃ 以上溶解。这种类型的染料在 pH 值为 3.5~4.0 被羊毛吸附，此时羊毛不会受损^[146]。

铬和钴的 1:1 和 1:2 水溶性偶氮染料络合物也可用于染阳极处理的铝制品。

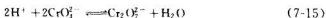
采用后媒法形成铬络合物已沿用多年，特别是在染深色、具有高牢度的羊毛时，此法占有重要位置。19 世纪第一个用于此目的的偶氮染料是以水杨酸为偶合组分的二磺配位体，例如 Alizarin 黄 R(C. I. 媒色橙 1; 72) 在纤维上用重铬酸钠处理后，得到一个四价的 1:2 铬络合物，剩下的两个配位点可以和纤维的官能团络合，从而解释了此类络合物湿处理牢度增高 (72, B=NH₂、OH 或不流动的 H₂O) 的原因。应当指出，重铬酸盐先使部分纤维氧化，同时自身还原为三价铬离子，然后参与络合 (参见下文)。



B=溶剂或无色配位体

目前，大多数铬媒染料都是 2,2'-二羟基偶氮化合物 (63)，例如 Eriochrome 黑 T(70，参见前文)。

Hartley 仔细研究了羊毛和氧化铬反应中的酸/碱平衡^[147,148]，实际上都是通过重铬酸钠 ($Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$)、重铬酸钾或铬酸钠 (Na_2CrO_4) 间接地引入铬离子。在水溶液中，必须考虑多元的酸/碱平衡和 Cr^{VI} 的二聚平衡 [方程式 (7-11)~式 (7-15)]。从平衡常数中可以很容易地计算出各种铬离子质点的浓度是 pH 值的函数 (图 7-5)。



从图 7-5 可以看出，在低 pH 值和高 pH 值下，在溶液中分别以重铬酸盐离子和铬酸盐离子为主。在羊毛纤维上， Cr^{VI} 通过 Cr^{IV} 和 Cr^{III} 就原位被被还原成 Cr^{III} ^[149]。因此，在低 pH(即酸性范围)时， Cr^{VI} 氧化羊毛上胱氨酸的二硫键，而在强碱性条件下， Cr^{VI} 则氧化二硫键水解形成的 SH^- 离子。

Speakman 及其合作者发现媒染后的羊毛上含有 1:2 金属偶氮染料络合物^[150]。不过，对 Solochrome 坚牢红 3GS(C. I. 媒染红 19; 73) 以及某些其他染

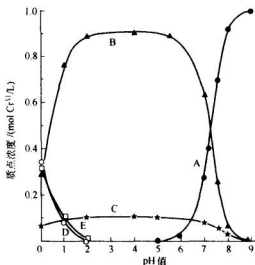
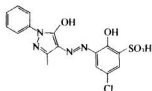


图 7-5 水溶液中不同 Cr^{VI} 质点浓度与 pH 值的关系

(此图系复制, 已获 F. R. Hartley 同意^[147])

注: $\text{A}=\text{CrO}_4^{2-}$ $\text{B}=\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ $\text{C}=\text{HCrO}_4^-$ $\text{D}=\text{H}_2\text{CrO}_4$ $\text{E}=\text{H}_2\text{CrO}_4$

料, 检测到的是 1:1 和 1:2 络合物的混合物^[148]。



73

某些早期的铬染料只含一个二啞配位体, 偶氮基的邻位只有一个羟基。这时, 附着在纤维上的重铬酸盐将染料氧化, 直接在原位引入另一个羟基而形成三啞配位体。

铬媒染料一个严重的生态学问题是铬媒染浴的废水处理。传统工艺中, 重铬酸盐的用量是染料用量的一半, 大大地超过理论计算量。用甲酸或乳酸调节染浴 pH 值 3.5~3.8, 以及采用不与 Cr^{III} 和 Cr^{VI} 形成络合物的助剂, 可将染色废液中的 Cr^{VI} 残留量降低到 0.5mg/L 以下, 总含铬量小于 2mg/L。在很多国家的法令中, 对印染厂排放废液中的最高铬离子浓度作了限制。2000 年, 德国和泰国允许排放浓度为 0.5mg/L, 除了意大利和日本允许最高为 2mg/L 外, 绝大部分欧洲国家都要求低于 1mg/L。在染色和漂洗后纤维上没有化学键合的残留金属含量也因之降低。根据生态纺织品标签 (Oeko-Tex label), 在汗渍试验中萃取出铬离子、钴离子浓度不得高于 1×10^{-6} 。

1990 年, Lewis 和燕果对不同铬离子质点的作用进行了研究^[151]。在经典的铬化过程中, 重铬酸盐将胱氨酸的二硫键氧化为硫代硫酸离子 ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 称为

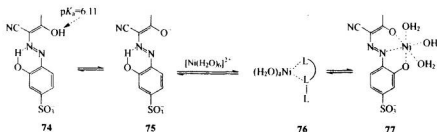
Bunte 盐)。由于胱氨酸是蛋白质螺旋体的交链基，氧化结果会对纤维的性能产生不利的影响，但是在形成络络偶氮染料时必须将 Cr^{VI} 还原成 Cr^{III} ，而且 Cr^{III} 的毒性比 Cr^{VI} 小。从原理上讲，在染色过程中可用其他三价阴离子络络化合物来使羊毛金属化^[151]。选用 α -羟基羧酸的 Cr^{III} 络络物与经典的偶氮媒染料一起染色，能得到良好的效果。然而，由于此试剂的价格是重铬酸盐的两倍，大多数羊毛染色工作者时仍不愿采用。但一家中国的凯士米毛 (cashmere) 生产厂则例外，宁可采用这条较贵的生产路线，因为此工艺可降低羊毛染色时受到的损伤，大大提高产品质量。

一二十年前，由于后铬媒法染色可保证得到高牢度，约 30% 的羊毛织物中都采用此法染色，但在将来，新的生态政策有可能使这种染料走向终结。目前，正在进行新染色工艺的研究，以期染色纤维兼有良好的湿处理和耐光牢度。然而，常规染色工艺，特别是梳毛和纺毛的散羊毛纤维的染色，至今仍是一个具有挑战性的课题。

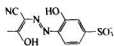
在金属络络染料生产中，加入钙盐可生成不溶于水的铬酸钙 $[\text{Ca}(\text{CrO}_2)_2]$ ^[152]，此法可除去染浴废水中 98% 以上的铬^[153]。

考虑到金属络络偶氮染料的重要性，在此领域中应有诸多的空间化学研究课题。令人惊奇的是，就我们所知只有三篇有关形成三啉 1:1 金属络络偶氮染料的动力学和机理的文章发表。Reeves 研究组研究了 Ni^{II} 与 4-(E)-[(1Z)-1-氨基-2-羟基-1-丙烯基]-二氮烯基)-3-羟基苯磺酸 (**74**) 及相关配位体的整合^[154,155]。化合物 **74** 脱质子后，所有互变异构体都消失而变成阴离子 **75** 的结构 [图式 (7-24)]。后者具有强碱性，其反应速度比 **74** 快 40 多倍。根据速度常数测定，在中性或弱碱性介质中，过量 Ni 存在下形成的主要是二啉中间体 **76**。至今为止，还没法检测到是哪两部分整合配位体参与了配位。最终形成 1:1 络络物 **77** 的闭环速度不受 pH 值影响。这表明在部分络络物 **76** 中 O^- (不是 OH) 和 $-\text{N}=\text{N}-$ 可能处于键合状态。

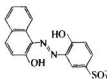
图式 (7-24)



化合物 **74** 的 1:1 和 1:2 Ni^{II} 络络物的用光谱法分析，测得的数据与 Solo-chrome 紫 RS(C.I. 媒介紫 5; **78**) 的络络物平衡常数 K_1/K_2 为 0.4×10^6 相比 [参见示意图 (7-23)]，后者 (**78**)^[155] 比络络物 **74** 高出几个数量级。这意味着，按照光谱和分子模型数据对络络物的要求，化合物 **78** 最终空间结构的键角和键长是扭曲的。



74



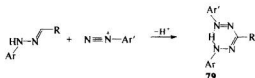
78

由于生态学的原因，铜络染料的生产已明显减少。直接铜络染料（在纤维上用铜盐处理直接转变成铜/染料络合物）几乎已在市场完全消失。但是，这种金属络合染料领域并不会轻易被取代，因为还没有红色的直接染料和活性染料有这样高的耐光牢度，而用红色的冰染或还原染料染纺织品又太昂贵。因此，只要这种特性还需要，以丁酸及其衍生物为偶合组分的含铜直接染料或活性染料仍会被使用。

有关金属络合偶氮染料的综述，有 Beffa、Back 以及 Grychtol 的著作^[156]。关于铜络偶氮染料将在 7.12 节进一步讨论。某些镍络合物亦可用作溶剂染料和喷墨染料（参见 14.8 节）。

与金属络合偶氮染料密切相关的是由芳胺和重氮盐在碱性溶液中偶合得到的甲臍染料（79）[图式（7-25）]。自 1990 年代开始，有工业意义的甲臍金属络合物已稳步减少。Mennicke 已发表了有关该领域的综述^[157]。

图式（7-25）



7.11 金属络合偶氮染料的立体化学

在 60 和 70 年代，对以 2,2'-二羟基偶氮类(63)和 2-羧基-2'-羟基偶氮类（结构 64）的 1:2 铬、钴络染料的立体化学进行了详细的研究。这种三啖配体可以通过三种截然不同的角度来描述其异构体。前两种是由于配位体在八面体配位金属离子周围作不同的空间排列；第三种是这些染料偶氮/胺互变异构的结果。

第一组构型是按照配位体在中心金属离子周围的几何位置来区分的，共有 11 种可能的异构体。有两种光学异构体中，两配位体呈互相交叉并垂直排列（被称为 mer-configuration，见图 7-6），Pfeiffer 和 Saure 早在 1941 年就分离出了这种对映体^[158]。此外，有 9 个异构体的两配位体呈面对称构型排列（facial configuration），即它互相平行地排列，这就是为什么这种构型的化合物又叫做“三明治络合物”的缘故，其中五个如图 7-6a~图 7-6e 所示。Schetty 和 Kuster 最先发现了这种三明治络合物，并通过色谱法将它们分离出来^[159]。几年后，X-射线晶体结构分析确认了交叉-垂直对称构型和面对称排列的构型^[143]。

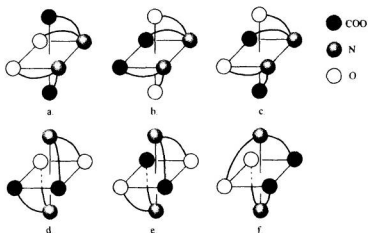
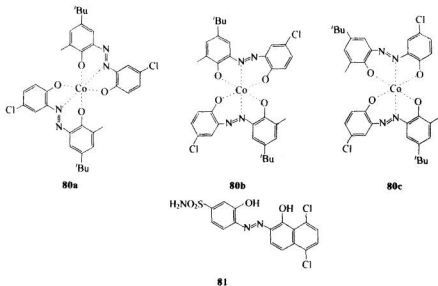


图 7-6 2 当量的 2-羧基-2'-羟基偶氮染料 **63** 围绕中心离子 Cr^{III} 或 Co^{III} 以八面体配位时, 11 种可能排列中的 6 种

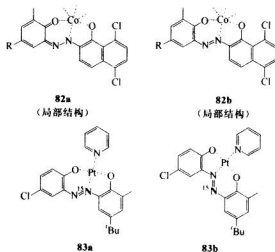
第二组异构体的构型, 最初是 Zollinger 提出来的^[160], 后来由 $^1\text{H-NMR}$ 所确证^[161]。这种构型的提出是基于实验事实, 即对某一给定的配位体, 只是偶氮基上两个氮原子 (N_α 或 N_β) 之一与金属离子配位, 而不是两个氮原子同时参与配位! 1:2 钴络合物 (**80**) 的三种异构体已被证明, 分别是 $\text{N}_\beta\text{N}_\beta'$ (**80a**)、 $\text{N}_\alpha\text{N}_\alpha'$ (**80b**) 和 $\text{N}_\alpha\text{N}_\beta'$ (**80c**) 构型^[161]。另外, Lehmann 和 Rihs 也分离出了染料 **81** 和 Cr^{III} 形成 1:2 铬络染料的三种异构体, 并分别通过 X 射线和平衡研究, 确定了 $\text{N}_\beta\text{N}_\beta'$ 、 $\text{N}_\alpha\text{N}_\alpha'$ 和 $\text{N}_\alpha\text{N}_\beta'$ 异构体的结构和其间的相对稳定性^[162]。有趣的是, 三种异构体的可见吸收谱带也略有不同 ($\lambda_{\text{max}} = 566 \sim 574 \text{ nm}$, $\epsilon = 30200 \sim 38400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)。



第三组异构体是偶氮染料腈式互变异构体的非平面构型造成的,在此构型中,参与配位的氮原子形成 sp^3 杂化。下图显示了酮/腈络合物 **82a** 和相应的羟基/偶氮络合物 **82b** 的部分结构。与相关的 1:2 络合物交叉对称式 (mer-form) 晶体构型一致,就像 Schetty 最初假设的那样,这些络合物最可能是以 (E) 式构型,而不是 (Z) 式构型存在^[143,163]。

X-射线晶体谱显示,芳香 2,2'-双取代偶氮染料和配位数为 4 的金属离子形成的络合物是平面正四边形^[164]。Pfützner 等分离了 2,2'-双羟基偶氮染料和 Cu^{+2} 及 Ni^{+2} 1:1 络合物的两个异构体^[165]。这些络合物中第四个配位点通常为溶剂分子占有。由于大多数此类络合物的水溶性很差,也曾假定可能是第四个配位点被邻近的金属络合染料分子偶氮基上的一个的氮原子所占有,从而形成多层络合。但遗憾的是,在此领域上没有更详细的研究报道。

用 1H -NMR 和 ^{15}N -NMR 研究了大量双羟基取代偶氮染料的 Pd^{II} 和 Pt^{II} 正四边形络合物,其中 ^{15}N -NMR 法更为精确。Pregosin 和 Steiner 合成并分离出两个 ^{15}N 标记与 Pt^{II} 络合的 N_a 和 N_b 异构体 **83a**、**83b**,在此络合物中,有一个吡啶分子参与了配位^[166]。



最近, Lycka 及其合作者用 1H -NMR 以及 ^{27}Al 和 ^{15}N 魔角旋转 NMR 法研究了 Co^{III} 和 Al^{III} 的偶氮染料络合物^[167]。

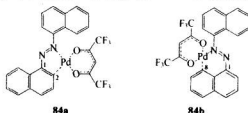
已经知道,二噻偶氮和二噻甲亚胺金属络合物(即只含有一个邻位羟基整合点的化合物)也有类似的异构体^[168]。

所有这些理论研究成果对工业都具有重要意义。最重要的是,几个金属络合异构体的存在是造成这些染料色光相对较暗的主要原因。这是由于许多异构体的吸收光谱略有差异,导致吸收谱带变宽(平均化)。当金属络合染料只有一个异构体对吸收光谱有贡献时(如铜酞菁),就没有这种现象。

上述的金属络合染料中,没有一个是真正的有机金属化合物,从定义上说,有机金属化合物至少有一个金属-碳键。但在最近 20 年,已发现含金属试剂能特

定地取代芳环邻位上的氢原子，而不是连在配位的偶氮基氮原子上。如 Klaus、Rys 及其合作者所指出，钯插入 1-苯基偶氮萘导致苯环上的氢质子被取代^[169]。如果这三个位置都被甲基化，金属插入则发生在萘环的 1 位上。而且，1,1'-偶氮萘的环钯化反应 (cyclopalladation) 得到的是 1,2-和 1,8-环钯金属络合物 **84a** 和 **84b** 的混合物^[170]。

关于偶氮化合物的环钯反应，建议参阅 Klaus 的综述文章^[171]。



7.12 直接染料

不用媒染剂 (单宁类)，用于棉、黏胶等纤维素纤维染色的色素叫做直接染料 (Direct dyes) 或直接性染料 (substantive dyes)●。硫化染料和还原染料的隐色体，冰染染料的偶合组分 (色酚 AS; **49**) 以及阴离子多偶氮化合物都有直接性。阴离子单偶氮染料对纤维素纤维也有一些亲和力，但是不能满足实际染色需要。通过增大平面性和延长发色体的共轭系统，如进一步引入偶氮基 (双偶氮、三偶氮及更高的多偶氮染料)，都可增大亲和力。除了 2-(4-氨基苯基)-6-甲基苯并噻唑-7-磺酸 (**22**) 及其衍生物外，具有直接性的单偶氮染料作为直接染料已没有什么实际意义，但仍可作为活性染料中母体。

双偶氮染料分为两大类。第一类是由 2 当量重氮组分和一个双官能团的偶合组分，或者反之由 1 当量的双重氮组分和 2 当量的偶合组分反应制得。这里，也可以是 2 当量的同一单官能团组分，或 1 当量的含两个不同官能团的组分通过分步合成。第二类双偶氮染料由含氨基的偶氮染料进一步重氮化，然后再偶合制得●。如果二次偶合组分或三次偶合组分仍含有游离氨基时，还可以再进一步合成三偶氮染料或更高次的多偶氮染料。

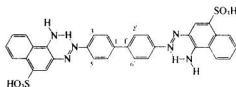
约三十年前，大多数重要的第一类双偶氮染料都是由联苯胺及其 3,3' 和/或 5,5' 位置上取代两个甲基或甲氧基的联苯胺 (联苯胺，即 4,4'-二氨基-1,1'-联苯)●的重氮盐合成而得。如 Sun 黄 (**23**) 和刚果红 (Congo Red **85**) 就是其中所知最早的直接染料。合成上，联苯胺双重氮盐比较容易进行第一次偶合，发生

① 此定义似过于简略，建议补充为不用媒染剂，用于棉、黏胶等纤维素纤维染色、非共价结合的水溶性色素叫做直接染料。(译注)

● 一般把第一类称做一次双偶氮染料，第二类称做二次双偶氮染料。(译注)

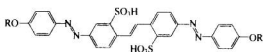
● 原文为“3,5 或 3',5' 位置上取代两个甲基或甲氧基的联苯胺”。此处有误。按文意改译为“联苯胺及其 3,3' 或 5,5 位置上取代两个甲基或甲氧基的衍生物”。(译注)

一次偶合后，第二个重氮盐的反应活性就明显降低。因此，用 2-羟基苯甲酸（水杨酸）和 6-氨基-4-羟基萘-2-磺酸（ γ 酸）分步偶合就可制得 Diamine 坚牢红 F(C.I. 直接红 1)。现在，由于其强致癌毒性，联苯胺染料已不再工业生产（参见 16.3 节）。



85

2,6-和 2',6'-取代联苯胺（处在氨基或偶氮基的间位）迫使两个 1,4-苯环不共平面，降低了对纤维素纤维的亲和力。但是如果两个氨基苯基的苯环不直接相连，而是通过其他有利于平面排列的基团相连，则相应的双胺仍可用于制备直接染料。4,4'-二苯乙烯-2,2'-双磺酸就是其中一例，该化合物与苯酚双偶合后，得到一个亮黄色染料 **86a**，可用作 pH 指示剂，在 pH 值为 7~8 时，周边的羟基脱质子产生棕色。**86a** 的双烷基化产物 **86b** 是已知的直接菊黄 G(Chrysophenine G, C.I. 直接黄 12)。



86a R = H

86b R = Et

两个氨基苯基的苯环之间通过亚甲基（ $-\text{CH}_2-$ ）、氧（ $-\text{O}-$ ）或硫（ $-\text{S}-$ ）为桥基，并不能保证两芳环处于共平面。因此，上述体系适用于生产染蛋白质纤维的阴离子双偶氮染料。

第二类双偶氮或双偶氮染料中最重要的偶合组分是 J 酸^①（7-氨基-4-羟基萘-2-磺酸）及其衍生物，尤其是 N-芳基（**87**）、N-芳酰基（**88**）化合物和咪唑（**89a**）、噻唑（**89b**）、三氮唑（**90**）衍生物，以及由两个 J 酸分子通过氮原子连接的衍生物，如猩红酸（**91a**）和 RW 酸^②（**91b**）。

J 酸及其衍生物主要用作最后在萘环上羟基邻位碱性偶合的偶合组分。作为二次（或多次）双偶氮染料（或多偶氮染料）的中间组分，1-萘胺、8-萘胺-2-磺酸或 8-萘胺-3-磺酸是重要的中间体。Sirius 亮蓝 BRR(C.I. 直接蓝 71) 便是其中一例，此染料按下述路线合成：3-萘胺-1,5-双磺酸 $\rightarrow$ 1-萘胺 $\rightarrow$ 8-萘胺-2-磺酸 $\rightarrow$ J 酸。

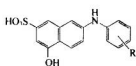
与上述这种两个 J 酸通过氮原子为桥相接的衍生物（**91**）反应时，在 6,6'-位置上也能发生双偶合。这一路线相对较易合成四偶氮或六偶氮染料，如

① 原文按德国和瑞士的习惯称为 J 酸。今按中国习惯命名译作 J 酸。（译注）

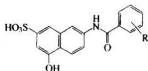
② RW 酸中国国内习惯称为双 J 酸。（译注）

Clorantine 坚牢红 5BRL(C. I. 直接红 80), 可由 2 当量的 4-氨基-偶氮苯-2,4'-双磺酸重氮盐和 1 当量的猩红酸 (91a) 制得; 也可将双偶氮化合物 4-氨基-偶氮苯-2,4'-双磺酸和 J 酸制得双偶氮化合物, 再与光气反应制得。用三聚氯氰 (2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪) 作桥基时, 可将两个或三个不同颜色的化合物同时结合在一个三嗪分子上。此法可创建由一个黄色和一个蓝色组分组合得到耐光的亮绿色染料, 例如 Chlorantine 亮绿 BLL(C. I. 直接绿 26; 92)。

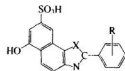
H 酸 (1c) 得到染料 92 光谱的蓝色部分, 也可用在黑色直接染料上。19 世纪末, 直接深黑 E(C. I. 直接黑 38; 93) 就被人所熟知, 现在因其具有致癌性而不再应用。其他黑色染料将在 9.3 节作更详细的讨论。



87 R = H, NH₂

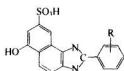


88 R = H, NH₂

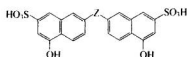


89a X = NH, R = H, NH₂

89b X = S, R = H, NH₂

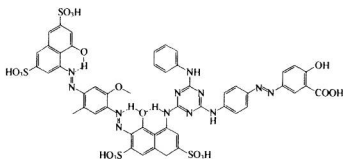


90 R = H, NH₂

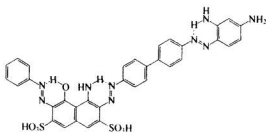


91a Z = NH-CO-NH

91b Z = NH



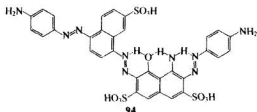
92



93

通常, 平面的双偶氮和多偶氮铜络染料比一般的直接染料具有较好的耐光和

耐湿处理牢度。吸附在纤维上的染料可再与另一个偶合组分，如 2-萘酚偶合，从而进一步提高染料湿处理牢度和对纤维的亲合力。当然，这要求吸附在纤维上的染料分子中存在游离氨基，例如 Zambesi 黑 V (C. I. 直接黑 78; 94)。但此过程因耗时过长已不再应用。关于直接染色方法，建议参考 Shore 的综述^[172]。



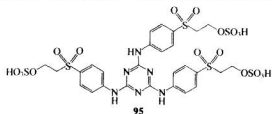
最近的二三十年中，虽然直接染料的产量很大，但工业研究却相对较少。Sandoz 公司在 80 年代有一项新发展，推出了一系列被称为 Indosol 的反应试剂固色的染料。这些染料按直接染料染色，然后在纤维上与以下物质进行交链处理^[173]：

- ① 烷基化的二亚乙基三胺 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) 或多亚乙基多胺 (在这里，部分的 NH 或 NH_2 已为氰胺或类似物官能化) 的混合物；
- ② 环构的 N, N' -二 (羟甲基) 脲衍生物；
- ③ 金属盐催化剂 (如氯化镁)。

与常规方式下用那些直接染料相比，这样做可以得到几乎与活性染料相当的湿处理牢度。与活性染料相比，采用反应试剂固色染料的优点是吸尽率高，从而降低了印染厂废水中金属物质的含量。从原理上说，所有直接染料均可按此方式处理，但固色剂对染料的耐光牢度会产生负面影响。因此，在 Indosol 系列中所用的几乎全是新染料，大多是含金属的铜络染料。至 20 世纪 90 年代，Sandoz 公司对 Indosol 系列进行了补充，称为 Optisal 染料，也是反应试剂固色的直接染料，但不含铜。

Indosol 染料的固色机理尚不明确。从科学角度上讲，生产者所提供的技术信息尚不能令人信服。文献 [174] 已从纺织工业上纤维改性的角度对 Indosol 染料的染色及早期的相关过程做了简单地评述。

近来，Yao 和 Lewis 阐述了染料在交链剂 95● 存在下对棉进行冷轧堆染色，可达到与纤维共价键合^[175]。如 Remazol 黑 D (参见 7.13 节中化合物 115) 是一个完全水解的活性染料，其染色过程与 Indosol 染色方法非常类似。



● 2,4,6-三-[4-(2-磺酰基乙基氨基)苯基]-1,3,5-三嗪。

7.13 活性偶氮染料

活性染料是含有一个或两个能与给定基质形成共价键结合的有色物质。通常,共价键合发生在染料的C或P-原子以及基质的O-、N-或S-原子(分别对应于纤维素的羟基、蛋白质的氨基和巯基以及聚酰胺的氨基)之间。大约80%的活性染料属于偶氮染料,因此,活性染料的化学将在此节中阐述。其他一些特例可参见4.4节(三苯二噁嗪染料)和8.6节(阴离子蒽醌染料),还有个别几个是酞菁活性染料。

共价染色的最初发现应归功于 Rattee 和 Steven。1954 年,他们发现当中性染浴变成碱性时,含二氯三嗪的单偶氮染料(结构式 96 和 97a,参见下文)会与纤维素纤维的羟基发生反应^[176]。因为,在较高 pH 值下,大量的纤维素羟基被解离而具有很强的亲核力。ICI 公司在 1956 年正好是 Perkin 发现马尾紫(mauveine) 100 年后,工业生产了第一个活性染料商品。有意思的是,Hoechst 公司在 1949 年已将含 2-硫酸酯乙基砷基($\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$)的染羊毛的“潜在活性染料”Remalan 商品化,Ciba 公司在 1954 年推出了含氯代乙酰氨基(NHCOCH_2Cl)的 Cibalan Brilliant 系列染料,更早一些时候还有各种含氯三嗪基官能团的直接染料,当了解到 ICI 公司推出 Procion 活性染料后,Hoechst 和 Ciba 公司立刻认识到,他们自己生产的纤维素和纺织品染料,经碱处理后也可以与纤维反应!于是导致了 Cibacron 和 Remazol 染料这些新产品的诞生。

早些时候,对在活性染料和纤维素羟基之间形成共价键还存疑了好长时间。争论的焦点在于活性染料在水中活性基也能进行如与纤维素羟基反应类似的水解。60 年代,Zollinger 及其同事在苏黎世的瑞士联邦工学院(ETH)进行了这方面的研究^[177]。实验用的是两个含二氯三嗪基和乙烯砷基的非商品化染料,对其染色织物进行微生物降解,得到了染料和葡萄糖^[178]。对含两个不同活性基的双活性染料进行了类似的研究,结果显示纤维与染料的两个活性基都能部分形成共价键^[179]。近年来,借助于¹³C 标记,用定量核磁共振技术对含两个不同活性基的活性染料进行了研究,有关内容将在下文讨论^[180]。Lewis 和 Wang 指出,傅里叶变换(Fourier Transform, FT)红外光谱对于研究带乙烯砷基、硫酸酯乙基砷基或羟乙基砷基的活性染料是一种极为有效的方法^[181]。

活性染料的结构特征如图 7-7 所示。一般说来,活性染料由亲电的活性基[RG,含离核的(nucleofugic)离去基X]、连接的桥基(Q)、起发色作用的发色体(D)和一个或多个水溶性基团(W)所组成。此外,双活性基活性染料还可有两个相同或不同的活性基。

反应性染色工艺应考虑三个基本问题:

- ① 活性基在水溶液中的水解竞争反应;
- ② 活性染料对纤维的不同亲和力;

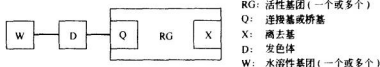


图 7-7 活性染料的组成示意

③ 染料与纤维间共价键的耐热和耐化学的稳定性。

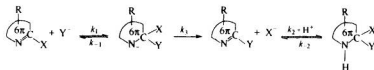
活性基的水解一直是反应性染色中长期存在的问题，由于水解后的染料不能再与纤维反应，因此太活泼的活性基反而不能用。在某一反应条件下对给定的基质使用亲和力太高或太低的活性染料，会使纤维上未固着染料不能有效地洗除（易洗涤性差）甚至不能有效地染色。最后是染料-纤维键的稳定性问题，耐洗牢度取决于染料-纤维键的耐热、尤其是耐酸、碱水解的能力。因此，活性染料要能实际应用，其染料-纤维键的水解速率与固色速度相比，要达到可忽略不计的程度。在洗涤试验时，活性染料的耐碱性很重要，而耐酸性对染色纤维素纤维树脂后整理来说具有重要的实际意义。

到 1972 年为止，在商品化染料中应用的活性基，可参见 Park 和 Shore 的文章中编的年表^[182]。到 1988 年为止的活性基，可参见 Rys 和 Zollinger 编写的“*The Theory of Coloration*”一书^[183]，书中从大约 200 份专利中归纳出了 39 种不同的活性基团^[184]。从 20 世纪 60 年代后期至今，开发出许多基于新的单活性基或双活性基活性染料。其中一例是 1984 年开发的 Kayacelon React 系列（97g，见下文）。

(1) 活性基

可按下面四种固着时的反应机理来划分活性基（RG）：A. 双分子（杂环芳香）亲核取代；B. 亲核加成；C. 复合的加成/消除反应；D. 形成酯（尤其是磷酸酯）的反应（即单一的加成/消除过程）。

图式 (7-26)



HY=纤维素基上可质子化的官能团，

Y=纤维素基质

A. 双分子杂环芳香亲核取代

如示意式 7-26 所示，通过以下途径在特定的碱催化下实现杂环芳香亲核取代，纤维的亲核官能团 Y^- 加成到活性基的亲电中心上（ $\rightarrow k_1$ 路径），然后离核的离去基 X 消除（ $\rightarrow k_2$ 路径）。当质子化的中间体积累（ $\rightarrow k_2$ 路径）时，反应也可以是一般的碱催化机理^[185]。朱振华及其合作者对含一氯三嗪基和乙烯砜基双官能团的模型化合物进行了动力学研究，确证了此机理^[186]。这类活性染料中有代表性的包括：

——一卤和二卤三嗪型染料，例如 Procion MX(96)、Cibacron 和 Procion H (97a)、Cibacron F(97b)、Cibacron P(97c)、Procion SP(97d)、Sumifix Supra (97e)、Cibacron C 和 LS(97f)、Procion Supra(98) 系列活性染料。

——羧基吡啶基取代的三嗪型染料 (97g)，例如 Kayacelon React 系列活性染料。

——三卤嘧啶型染料，例如 Drimarene X 和 Z(99a)、Verofix、Levafix PA、Drimarene F、Drimarene R 和 K(99b) 系列活性染料。

——2,3-二氯嘧啶型染料 (100)，例如 Levafix E 系列活性染料。

目前，这些活性基不仅用在上述系列的商品化染料中，也用在其他厂商的活性染料商品中。例如，二氯三嗪染料 (96) 最早是 1956 年 ICI 公司用 Procion 牌号生产的，现在世界上约有 30 多个厂家在生产此种类型染料。活性基 96、活性基 99、活性基 100 是相同的双活性基，而 97e 和 98 则是复合双活性基的代表，即含有 2 个不同的活性基。后者在近年来的研究热点，将在下面讨论。

含氮杂环活性染料的一个典型例子是 Cibacron 艳红 3B(C. I. 活性红 4; 101)。



97 a $X=Cl, Z=NRR'$ ($R, R' = H, \text{烷基, 芳基}$)

b $X=F, Z=NRR'$ ($R = \text{烷基, } R' = \text{烷基, 芳基}$)

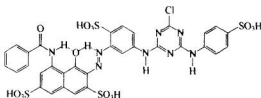
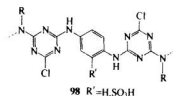
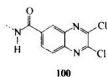
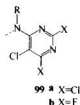
c $X=Cl, Z=OR$ ($R = \text{烷基}$)

d $X=Cl, Z=SO_3H$

e $X=Cl, Z=NHC_6H_4-m-(SO_2CH_2CH_2OSO_3H)$

f $X=F, Z=NH(CH_2)_6SO_3CH=CH_2$

g $Z=NHAr, X=-N^+ \text{ (benzene ring with COOH at para position)}$



从合成原理上,二氯三嗪型染料先要制备一个至少含有一个游离伯氨基或仲氨基的发色母体,然后与三聚氰氰(2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪)反应。一氯三嗪染料由相应的二氯三嗪染料与一个脂肪族或芳香族伯氨或仲氨(或其他亲核试剂)反应制得,也可以将三聚氰氰先和无色的氨(或其他亲核试剂)反应,然后再将上述二氯三嗪衍生物与带游离氨基的染料反应制得。通常,含其他氮杂环活性基的染料都可用相似方法制备。亲核取代的活性顺序是 $96 > 100 \approx 97b > 97c > 97a > 99a$ 。

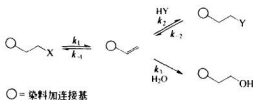
三聚氰氰是合成纤维素纤维用活性染料的最重要中间体。但令人惊奇的是,杂环芳香系统中卤素的亲核取代反应到1990年才被系统研究。Compton及其合作者研究了4-(二甲氨基)苯胺与三聚氰氰悬浮在水溶液中的反应及其与水解反应的竞争^[187]。后来,发明了一种所谓的槽流电池(potent channel flow cell),可有效地测定在染浴和纤维表面之间的化学反应动力学参数(参见11.4节)^[188]。

1978年,Ciba公司将一氯三嗪型染料**97b**商品化具有重要历史意义。该系列染料最初由Bayer公司从三聚氰氰制得,并在1957年申请了专利,由于在三聚氰酸的两个氯被取代时发生水解副反应,导致大量原料的损失,所以Bayer公司从未用此路线进行大规模生产。一直到1970年代,Ciba-Geigy公司的研究人员才找到解决此问题的途径。

B. 亲核加成

亲核加成的历程如示意式7-27所示。对活性基的亲核加成通常是先通过离核(nucleofugic)基团常规的碱催化消除($\rightarrow k_1$ 路径),接着进行纺织纤维的官能团HY在特定碱催化(specific-base-catalyzed)下进行加成($\rightarrow k_2$ 路径)。

图式(7-27)



这系列染料中最重要的官能团是硫酸酯乙基砒活性基(**102**),它在染色条件下,迅速消除生成活泼的乙烯砒基($-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)。类似的还有目前很少用的3-氯-2-羟基丙氨基(**103**)和环氧乙基-甲氨基(**104**)。**102**和**103**型染料的典型代表分别是Remazol金黄G(C.I.活性黄17;**105**)和Procion蓝RS(C.I.活性蓝6;**106**)。前者由2-[4-氨基-2,5-二甲氧基苯基]磺酰基]乙醇(即4-β-羟乙砒基-2,5-二甲氧基苯胺)的重氮盐与1-(2-氯-6-甲基-4-磺酰基-苯基)-3-甲基-1H-吡唑-5-酮偶合,接着在浓硫酸中酯化而成。

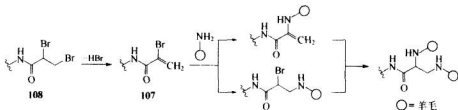




C. 复合的加成/消除反应

Lanasol 染料的活性基可以用 107 或 108 的酰氯或酰溴与带有游离氨基的阴离子染料反应, 通过形成简单的酰胺键引入染料分子中。

图式 (7-28)



D. 形成膦酸酯

膦酸型的活性染料是由 Burlington 工业公司的纺织化学家们在 Stamford 研究所的协作下发明的^[19]。这些染料在 ICI 公司以 Procion T 牌号出售, 后来又將 Procion T 活性染料与分散染料混合在一起做成商品, 牌号为 Procilene 染料。从结构上看, 染料的膦酸基连接在染料的脂肪族或芳香族 C-原子上, 染色时, 膦酸基与纤维素的亲核官能团发生酯化反应, 此类染料的结构通式为: $(\text{HO}_2\text{S})_2\text{-}$

[发色体]-PO₃H₂ ($n=1\sim 2$)。

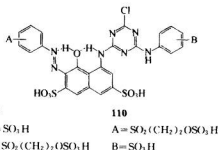
(2) 离核的离去基和水解稳定性

一般情况下,随着相应于共轭酸 HX 的共轭碱 (X^-) 的稳定性增加,则离去基 X 的质量也提高。如对卤素 F、Cl、Br (分别形成 F^- 、 Cl^- 、 Br^-) 和硫酸酯乙基砷 (形成硫酸根) 这一规律是正确的。此外, Pearson 提出的软硬酸碱概念在此也适用^[192]。但是,由于固着与水解之间存在竞争,使整体情况变得复杂了,这种多元现象至今仍不十分清楚^[183]。

Morita 及其合作者测定了一系列含相同活性基染料的固着和水解反应动力学以及对纤维素的亲和力,其中有 8 个二氯三嗪型、7 个一氯三嗪型和 11 个硫酸酯乙基砷型染料^[193]。同时,还对 6 个都是 H 酸结构但含不同活性基的偶氮染料进行了对比^[193]。在最近发表的另一篇论文中, Morita 报道了复合双活性偶氮染料 Sumifix Supra 艳红 2BF[●][109; C. I. 活性红 194, A=2-(SO₃H), B=3-(SO₂CH₂CH₂OSO₃H)] 的水解和副反应^[194]。但是,没有发现上述参数 (动力学和基质亲和力) 与固色率之间存在着常规的对对应关系。

Abeta 和 Zollinger 进行了类似的研究,系统比较了 18 个的以 H 酸为偶合组分已知结构的复合双活性基偶氮染料异构体。两个活性基分别是一氯三嗪和硫酸酯乙基砷基,分别连接在苯环外侧的不同位置上,如 109 和 110 所示^[195]。其中有三个是商品化染料,其商品名为:

① Sumifix Supra 艳红 2BF[●][109, A=2-SO₃H, B=3-SO₂CH₂CH₂OSO₃H; 2] Remazol 红 RB[●][110, C. I. 活性红 198, A=4-SO₂CH₂CH₂OSO₃H, B=3-SO₃H; 3] Remazol 艳红 FG[●][109, C. I. 活性红 227, A=2-(SO₃H), B=4-(SO₂CH₂CH₂OSO₃H)]。遗憾的是,即使在由 18 个异构体组成的这么大一组染料中,也只发现了极少数有价值的关联性!

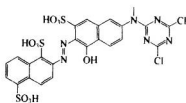


(3) 发色体和活性基间的连接基 (桥基)

有时,某一给定染料的发色体和活性基之间的连接基 (或称桥基) 是很重要的。首先,任何桥基在酸/碱反应条件下必须有足够的稳定性。其次,不同类型的桥基对活性位置有不同的影响。例如,脱质子的亚胺桥会使固着速度降低几个

● 经核对,原文中这三个染料的商品名称、C. I. 编号和结构间对应关系与已发表的其他资料有出入,希读者注意。(译注)

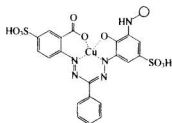
数量级,使得色量减少。此外,按照模型实验,通过-NH-桥基连接的氮杂环活性基团,常存在异构形式,对给定的基质显示出不同的选择性^[196]。通过 N-烷基化可以抑制上述现象,但很遗憾,得到的 N-烷基化衍生物与纤维素纤维不易反应。但含有-NMe 桥基的 Procion 橙 MX-2R(C. I. 活性橙 4; 111) 可作为按上述方法得到改性的少数染料中的一例。第三,桥基还会影响活性染料对纤维素纤维的亲合力。亲合力首先是由发色体结构决定的,平面性的延伸对增大亲和力有利;但也取决于活性基类型和连接这两部分结构的桥基。例如在对苯二胺为桥基的大发色体中引入三嗪环活性基会造成亲和力过大。以亚烷基为桥对染料亲和力的影响将在下文讨论。



111

(4) 发色体

很多不同类型的染料或发色体适于染纤维素。一般来说,黄、橙、红色是简单的无金属络合的单偶氮染料;紫、玉红(ruby,一种蓝光红)和海军蓝(藏青)的发色体是铜络的单偶氮或双偶氮染料;亮蓝常用由溴氨酸制得的蒽醌染料、酞菁和甲腈铜络合物 112^[157]或三苯二噁嗪^[197]型染料为母体。



112 ○=活性基团

(5) 水溶性基团

用于蛋白质和纤维素纤维染色的染料一般含 1~4 个磺酸基。用于聚酰胺纤维的活性分散染料一般不需要另外的磺酸基,因为在活性分散染料所用的反应条件下,活性基本身已具有足够的水溶性。

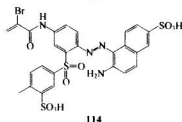
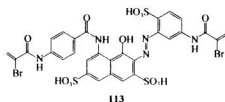
(6) 染料-纤维键

另一个重要的性质是染料-纤维键的化学稳定性,它是湿处理牢度的决定性因素^[198]。考虑到纤维素材料的稳定性,除了 Remazol 染料(pH 值为 5)外,染料-纤维键最稳定的 pH 值是 6~7。在酸性或碱性更强的条件下,每改变一个 pH 值单位,染料-纤维键的稳定性就降低 10 倍。对应的水解机理,分别是酸催化 and 碱催化历程。与纤维素纤维相比,与羊毛以及蚕丝形成的化学键要稳定得

多^[199,200]。因此,对于这类织物,牢度性能主要取决于固色率,即在漂洗后染料与纤维形成共价键的百分比,此值至少要达到 90%。湿处理牢度较低常常是由于没有完全洗去的水解染料分子造成的。

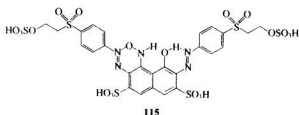
(7) 双活性基和特殊的活性染料

在羊毛上,用双活性基染料(相同的双活性基或者两个不同的活性基组成的复合双活性基染料)或更多活性基染料都可获得很高的固色率。也就是说,不管活性基相同或不同,与纤维反应的官能团不止一个。用 Lanazol 红 G(C. I. 活性红 83; 113) 和 Lanazol 红 6G(C. I. 活性红 84; 114) 研究染料-羊毛或染料-丝化学键的稳定性,以及交链效应和相关现象的论文已发表^[190,191]。两者皆为 α -溴代丙烯酰胺染料,但染料 113 具有双活性基,而 114 则只有一个活性基,因此只有染料 113 形成了交链。



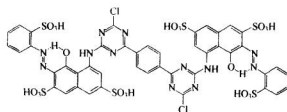
Ciba 公司在 1997 年推出了另一系列羊毛专用的活性染料 Lanazol CE。Lanacet 系列羊毛专用活性染料的结构更多样,由含 α -溴代丙烯酰胺基的活性染料以及其有相似牢度性能的 1:2 金属络合染料组成。

第一个含相同活性基的双活性基染料可能是 Remazol 黑 D(C. I. 活性黑 5; 115)。两个活性基的引入看似增加了对纤维素纤维的固色率。同一染料亦被推荐用于染羊毛,但商品名为 Hostalan 黑 SB。关于 Remazol 黑 D 将在 9.3 节黑色染料部分进一步详细讨论。



ICI 公司最早推出含有两个一氯三嗪活性基的 Procion Supra 染料,后来,这些染料被归纳到 Procion 系列中,Procion 红 H-E3B(C. I. 活性红 120; 116)

就是此类染料中一个例子。



116

1959 年, ICI 公司最早申请了双活性基染料的专利^[201]。稍后, Hoechst 公司申请了兼含一个一氯三嗪基和一个硫酸酯乙基砒基活性染料 (102) 的专利^[202]。但是, 含双活性基的 Remazol 红 RB(110) 和 Remazol 艳红 FG(109) 仍被列在只含一个活性基的 Remazol 染料系列里。

已经知道, 反应性染色对反应条件的变化很敏感, 如温度、浴比、加入的盐和碱等。在 70 年代后期, Abeta 及其合作者开发了比单活性染料优越得多的 Sumifix Supra 系列 (97e) 复合双活性基染料^[203]。如图 7-8 所示, Sumifix Supra 染料的固色率 (得色量) 对于温度变化 (连同其他参数一道) 的敏感性明显比单活性基染料低。

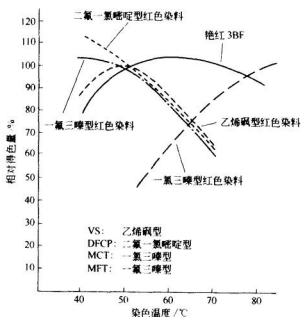


图 7-8 反应性染色中染色温度对得色量的敏感性^[204]

[以 50℃ 时染色的得色量为基准 (100%), MCT 型染料以 80℃ 时染色的得色量为基准]

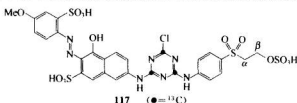
在成功地推出 Sumifix Supra 染料约 15 年后, Sumitomo 公司的研究工作者发表了一篇关于开发这种一氯三嗪和乙烯砒复合双活性基染料 (MCT-VS) 的关键性文章^[205], 阐述了大部分影响染色性能的结构参数, 最重要的是固着对温度

的依赖性以及亲和力（直接性）和固着之间的关系。此外，研究了 12 个在两个活性基和发色体之间含不同桥基或隔离基的染料，包括不同的芳香族桥基，没有任何桥基和脂肪族桥基等。脂肪族桥基虽然次于芳香族桥基，但对于其他系列染料却有利，这方面问题将在以后讨论。总之，在 1980 年代开创 Sumifix Supra 染料后，全世界各主要染料生产厂已申请了 100 篇以上有关两种或两种以上活性基团组成的复合活性染料专利！

Dilger, Meyer 和 Rys 对 ^{13}C 标记的复合双活性基染料 117 进行了的 NMR 研究^[180]。1~2mm 的棉切片在下述不同染色条件下染色 60min、90min、120min 和 160min。

① 50℃, pH=10.3; ② 60℃, pH=10.9; ③ 40~60~80℃, pH=10.9~10.3; ④ 80℃, pH=10.9~10.4。

染色后，纤维素酶降解、提纯后，用 ^{13}C -NMR 分析。上述染色方法中以方法③最为有效，共有 43% 的纤维素与染料双重结合，总固色率也最高（包括双重结合与两个活性基中的一个结合）。此外，单独和一氯三嗪反应固着按①>②>③顺序递增，而单独和乙烯砜基反应固着则按上述顺序递减。



在 80 年代末期，Ciba-Geigy 公司推出了 Cibacron C 染料^[206]。最初包括 7 个复合双（或三）活性染料，其中 5 个是一氯三嗪和硫酸酯乙基砜活性基组合，1 个是一氯三嗪和两个硫酸酯乙基砜活性基组合（cibacron C-2G），还有 1 个是含相同的双硫酸酯乙基砜活性基染料。其新颖之处在于硫酸酯乙基砜活性基是通过柔性脂肪烷基 $[-(\text{CH}_2)_n-]$ 链作桥基来连接的●。

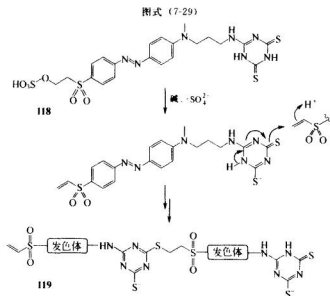
总之，带有柔性或部分柔性链活性基的纤维素染色用染料，主要由于空间结构方面原因，非常易与纤维离子化的羟基反应。了解了这类染料，就可以对染料结构进行改进，例如 Cibacron C 系列和 1995 年推出的 Cibacron LS 系列。后者在染色中只需要相对较小的盐浓度（约为常规染色方法的 25%），这点具有极大的优越性，因为染色中为提高染料的吸附率而使用大量的盐，会造成工业废水不必要的污染。不幸的是，由于 Cibacron LS 染料世界专利^[208]申请保护的范围扩大，还不知道这系列染料中的柔性链是什么结构，但很可能是含两个一氯三嗪活性基的染料。

其他染料生产商也推出了复合双活性基染料，例如 Procion XL⁺、H-EXL、

● 事实上，Zollinger 研究组已研究过用柔性链来连接染料的活性基^[207]，但遗憾的是没有申请专利！在一系列含氯乙基和一氯三嗪或二氯三嗪活性基的模拟染料中，连接基 $[-(\text{CH}_2)_n-]$ 中的 n 是可变的，当 $n=6$ 时，对纤维素纤维的固色率最高。

CX 和 PX 系列 (ICI 公司生产, 后来是 Zeneca 和 BASF, 最后并入 Dystar 公司) 或 Basilen FM 系列 (BASF 公司)。这些染料的一部分已并入到一些在市场上很活跃的系列中 (如 Hoechst 和 Dystar 的 Remazol 染料)。

在活性染料开发 40 多年以后, 只有极少数活性染料在纤维素上可以达到 100% 固色。例如, Renfrew 和 Clarkson 把活性染料和硫化染料技术结合起来, 制得了含硫酸酯乙基砜基和二巯基三嗪活性基的模拟化合物 118 [图式 (7-29)]^[209]。118 溶于水, 在 pH 值升至 12 时, 染料聚合形成沉淀而析出。在纤维上固着可以在室温下通过水溶液轧染方法, 也可通过竭染染色然后加适量碱的方法来实现。这两种方法实际上都没有残余的染料可从纤维素上萃取下来。最好的解释是一个染料分子中的巯基和另一分子的硫酸酯乙基砜基之间发生了齐聚 [图式 (7-29)]。当然, 形成的这种齐聚产物 119 还可以进一步聚合。与纤维素官能团的形成共价键相比, 这种染色过程更像是聚合染料在纤维内部的固着 (硫化染料就是其典型例子), 但是整个过程从化学上却是基于“反应性”工艺。



基于二硫键连接的活性染料, 如以二硫键连接的磺化的双 (芳香偶氮) 化合物 $\text{Ar}'\text{N}_2\text{ArSO}_2(\text{CH}_2)_2\text{S-S}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2\text{ArN}_2\text{Ar}'$ 也可使固色率得到大幅度提高^[210]。由于分子很大, 这些染料对纤维素纤维有很高的亲和力。一旦基质被染料所饱和, 用弱碱处理使二硫键裂解, 产生两个乙烯砜型染料, 而自发地与纤维键合。

关于活性染料已有大量的综述资料可参考。有三本相对较早的专著, 它们的作者是 Lukos 和 Ornaf (波兰文)、Krichovski (俄文) 和 Beech (英文)^[211]。在 Venkataraman 主编的一套专著中, 与活性染料相关的有两卷^[184, 212a]。Rattee^[212b] 以及近期的 Rys 和 Zollinger^[183]、Holme、Renfrew 和 Taylor^[213]、

Carr^[214]等都对活性染料的化学进行了综述。两篇由 Gulrajani、吴祖望分别撰写的与丝绸反应性染色有关的综述已发表^[215]。Church 等发表了关于 α -溴代丙烯酰胺 (α, β -二溴丙酰胺) 活性染料和羊毛纤维间反应的基础研究^[216]。羊毛和乙烯酮染料的疏基衍生物间的作用已由 Lewis 和 Smith 总结过^[217]。Clonis 出版了一本活性染料在蛋白质和酶技术方面的专著^[218] (参见 15.4 节)。最近, Lewis 发表了关于如何提高固色率的最新综述^[219]。

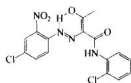
在 1980 年代后期, 全球纤维素纤维用活性染料的年增长速度为 3.9%, 约为通用纺织染料的 4 倍。由发布的专利数目可以看出 (仅 1998 年和 1999 年就有 40 份新专利), 这一市场仍在增长。在日本, 活性染料的产量尤其高, 1981 年和 1999 年分别为 4390t 和 14998t^[220]。这一发展速度至少部分是由于 Sumifix Supra 系列染料的发展所致^[220]。

7.14 偶氮颜料

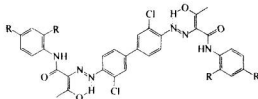
就化学结构和产量而论, 偶氮颜料属于有机颜料中最大的一类。偶氮颜料主要是黄、橙、红、品红和棕色, 并分别属于以下述两类中之一类。一类是产量相对较大, 难溶、甚至完全不溶于水的有机颜料; 另一类则是由水溶性阴离子染料与适当的反离子转变成不溶性盐的色淀形式。大多数偶氮颜料是单偶氮或双偶氮化合物, 已知还有为数很少的三偶氮色素。此外, 也有几个甲亚胺 ($-N=CH-$) 颜料。

所有偶氮颜料都是通过重氮化、偶合来制造的。在重要的新产品制备时, 上述反应是一步接一步进行。不过, 与水溶性染料相比, 一旦完成偶合后, 不溶的偶氮颜料很难、甚至不可能提纯^[221]。

合成黄色和橙色偶氮颜料典型的偶合组分是乙酰乙酰苯胺 (IUPAC 命名为 3-氧代-N-苯基-丁酰胺) 衍生物。这类颜料商品名为 Hansa 黄, 是由 Meister, Lucius & Brünig 公司 (后为 Hoescher 公司) 创造的商品名。Hansa 黄 10G (C.I. 颜料黄 3; **120**) 是其中一例。与 **120** 相关的准二聚体 (quasi-dimer) 是 Permanent 黄 GR (C.I. 颜料黄 13; **121a**), 由 3,3'-二氯联苯胺双重氮盐和相应的乙酰乙酰苯胺衍生物合成。因为价格相对较便宜, Permanent 黄 DHG (C.I. 颜料黄 12; **121b**) 是全世界最重要的 5 个颜料之一。但是, **121a** 的颜色强度和耐光牢度较高。



120

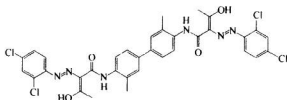


121a R = Me

121b R = H

乙酰乙酰苯胺类颜料存在偶氮-烯醇/酮-腭互变异构，而不是偶氮/酮互变异构，在此种异构中，偶氮基的一个氮原子实际是连接在一个 sp^3 杂化的 C 原子上，虽然技术文献上的结构式常写成接在 sp^2 C 原子上^[222]。

被称为双乙酰乙酰苯胺类的颜料，例如 Permanent 黄 NCG(C. I. 颜料黄 16; 122)，具有互呈“反相”排列的乙酰乙酰苯胺分子段，由 2 当量的芳香重氮盐和双乙酰乙酰苯胺（乙酰乙酰联苯胺）偶合而成，化合物具有联苯胺类（1,1'-联苯-4,4'-二氨基）结构中心单元。

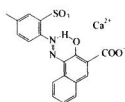


122

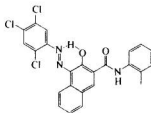
黄色和橙色偶氮颜料常以 3-甲基-1-苯基-1*H*-吡唑-5-酮衍生物为偶合组分。

红、红玉、褐红色颜料以取代 2-萘酚为偶合组分来制备。X-射线晶体结构分析支持了这类颜料主要以酮-腭体（但不是全部）存在的假设^[223]。但分析观察一种或同种化合物时，发现在两个同形晶体中的异构体比例有时不同，因而把问题弄得复杂了。

19 世纪末就有了最早的商品偶氮颜料 Para 红 R(C. I. 颜料红 1)，由对硝基苯胺重氮盐和 2-萘酚偶合而得。Para 红 R 及其类似颜料牢度不高。稍微重要的品种是由带磺酸基的重氮盐与 2-萘酚衍生物偶合后制成色淀，例如 Lithol 红 R(C. I. 颜料红 49)，它是 2-氨基-1-萘磺酸→2-萘酚的 2:1 钡盐。较好的色淀用 3-羟基-2-萘甲酸（2,3-酸）制得（所谓的 2,3 酸颜料；BON 或 BONA 颜料）^①，例如 Lithol 红玉（C. I. 颜料红 57:1; 123）就是 2-氨基-5-甲基-苯磺酸重氮盐和 3-羟基-2-萘甲酸偶合后的 1:1 钙盐。



123



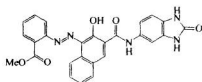
124

在纤维上偶合制得的冰染染料（参见 7.8 节）染色后具有颜料的特性，显然，它们也可作为颜料。Permanent 红 FGR(C. I. 颜料红 112; 124) 是一个应

① BONA 是 β-羟基-萘甲酸 (betaoxynaphthoic acid) 的简称。

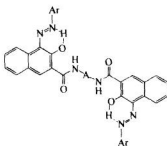
用很广的产品，用于纸张印刷，但不用作室外表面涂料。因为 124 作为涂料应用时分子太小，会从涂层中慢慢扩散出来进入涂层表面。同理，两个乙酰乙酰苯胺染料 120、121a 的迁移性相差很大，前者在很多场合下不能满足牢度需要。

Hoechst 公司在 60 年代对此做了重大的改进，推出了所谓的“苯并咪唑酮染料”。这类偶氮染料由羟基苯甲酸（色酚类）和 5-氨基苯并咪唑酮偶合组分制得，Novoperm 红 HFT(C. I. 染料红 175; 125) 就是其中一个典型的例子。



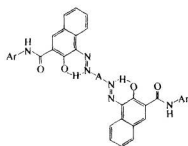
125

用常规方法不能使色酚和双重氮化的芳香二胺很好地偶合。因为，一次偶合形成单偶氮中间体的速度比二次偶合大两个数量级，一次偶合物部分沉淀析出，使最终产物中含有大量的单偶氮染料^[51]。Schmid 等改进了 126a 和 126b 型双偶氮染料的合成方法^[224]，这样，芳香单元不再是联苯胺，而是致癌毒性较小的芳香二胺（参见下文）。首先，用 2,3-酸来代替相应的色酚作偶合组分，和重氮盐在碱性介质中偶合，由于 2,3-酸的羧基可以解离，提供其水溶性。然后，将此染料形成的酰氯与一个二胺缩合得到染料 126a，双酰氯与 2 当量的芳香单胺缩合得到染料 126b。由于缩合反应形成酰胺后再进行偶合反应，因此得到的染料也被称为双偶氮缩合染料。



126a

A = 芳香族间隔基



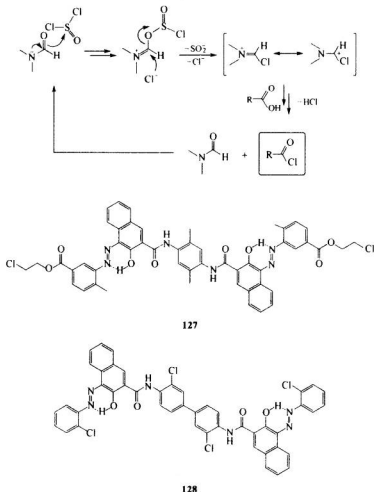
126b

A = 芳香族间隔基

Schmid 合成的关键是酰氯的形成。偶氮染料对于形成酰氯的条件十分敏感。然而，如图式 (7-30) 所示^[225]，在催化量的二甲基甲酰胺存在下，用氯化亚砷可以顺利地进行酰氯化反应。此法后来被用于合成肽、改进合成醛的 Vilsmeier 反应、代替原甲酸酯 (orthoformates) 合成萆类化合物（参见 3.4 节）以及代替吡咯酮合成卟啉^[216]。

基于色酚 AS 结构的双偶氮染料如 Cromophtal 红 G(C. I. 染料红 220; 127) 和 Cromophtal 橙 4R(C. I. 染料橙 31; 128)。

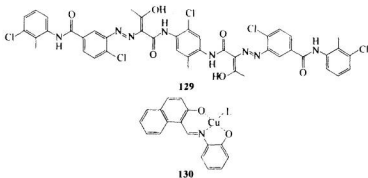
图式 (7-30)



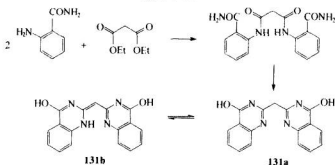
合成双偶氮缩合染料也可以用双乙酰乙酰胺作为偶合组分。其中一例是Cromophthal 黄 3G(C. I. 染料黄 93; **129**)，与大多数缩合染料相比，其中心双胺单元 2-氯-5-甲基-1,4-对苯二胺是不对称的。

只有少数是金属络合的偶氮和甲亚胺染料。这些染料的工业重要性是很有限的^[226]。Irgazine 黄 5GLT(C. I. 染料黄 129; **130**)是铜络甲亚胺染料的一个代表，但其第四个配位体 L 尚不清楚。

制备单偶氮染料一个有兴趣的偶合组分是 2-[(4-羟基-2-噻唑啉基)甲基]-4-羟基-噻唑啉(**131a**)，该化合物可由马来酸烷基酯和邻氨基苯甲酰胺制备 [图式 (7-31)]^[227]。亚甲基桥化合物 **131a** 与其 (E) 式互变异构体的次甲基桥化合物 **131b** [还有 (Z) 式异构体，图中未画出] 存在平衡。与芳香重氮离子，尤其是 1-氨基蒽醌重氮盐偶合时，反应得到的偶合产物常被用作具有特殊性能的染料。这些化合物可能主要以腈体形式存在。



图式 (7-31)



最后, 应该指出, 偶氮颜料的晶体常常是多晶, 其他类颜料也是如此。这些现象将在 12.2 节中进行一般讨论。

关于偶氮颜料的综述, 建议参考 Lewis^[228] 及 Hunger 和 Herbst^[226, 229] 的工作。

参 考 文 献

- 1 H. Zollinger, *Diazo Chemistry I, Aromatic and Heteroaromatic Compounds*, VCH, Weinheim, 1994.
- 2 R. Pütter (p. 1), K. H. Schünderhütte (p. 213), E. Enders (p. 467), in *Houben-Weyl, Methoden der organische Chemie*, 4th edn., Thieme, Stuttgart, 1965, Vol. 10/3.
- 3 K. Hunger, P. Mischke, W. Rieber, R. Raue, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edn., VCH, Weinheim, 1985, Vol. A3, p. 245.
- 4 R. J. Chudgar, in *Kirk-Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., Wiley & Sons, New York, 1992, Vol. 3, p. 821.
- 5 E. J. Corey, X.-M. Cheng, *The Logic of Chemical Synthesis*, Wiley & Sons, New York, 1989.
- 6 W. J. Balon, to Du Pont de Nemours and Co., Germ. Pat. 3,793,096, 1972.
- 7 H. E. Fierz-David, L. Blangey, *Fundamental Processes of Dye Chemistry*, Interscience, New York, 1949, p. 243.
- 8 P. Bersier, L. Valpiana, H. Zubler, *Chem.-Ing.-Tech.* **1971**, 43, 1311.
- 9 J. Fitzpatrick, T. A. Meyer, M. E. O'Neill, D. L. H. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1984**, 927.
- 10 K. H. Saunders, R. L. M. Allen, *Aromatic Diazo Compounds*, 3rd edn., Edward Arnold, London, 1985.
- 11 M. A. Weaver, L. Shuttleworth, *Dyes and Pigments* **1982**, 3, 81.
- 12 R. N. Butler, *Chem. Rev.* **1975**, 75, 241.
- 13 M. Matřka, Z. Ságner, V. Chmátal, V. Sterba, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1967**, 32,

- 14 J. Kaválek, K. Janák, V. Sterba, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1979**, *44*, 3102.
- 15 H. Diener, H. Zollinger, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 1102.
- 16 H. Diener, B. Gülec, P. Skrabal, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 800.
- 17 E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. H. Ridd, *J. Chem. Soc.* **1958**, 58, 65, 70, 77, 82, and 86.
- 18 J. H. Ridd, *Quart. Rev.* **1961**, *15*, 418; J. H. Ridd, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1978**, *16*, 1.
- 19 J. H. Ridd, *J. Soc. Dyers Colour.* **1965**, *81*, 355.
- 20 D. L. H. Williams, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1983**, *19*, 381; D. L. H. Williams, *Nitrosation*, Cambridge University Press, Cambridge, 1988.
- 21 R. N. Butler, T. M. Lambe, J. C. Tobin, F. L. Scott, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1973**, 1357.
- 22 E. C. R. Fabricio, E. Kalatzis, J. H. Ridd, *J. Chem. Soc. B* **1966**, 533.
- 23 P. Rys, *Adv. Color Chem. Ser.* **1996**, *4*, 1.
- 24 H. Zollinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1978**, *17*, 141.
- 25 H. Zollinger, in S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), *The Chemistry of Functional Groups, Supplement C*, Wiley & Sons, Chichester, 1983, Chapt. 15, p. 603.
- 26 IUPAC, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 23 and 725.
- 27 H. Zollinger, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 335.
- 28 H. Zollinger, C. Wittwer, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 1209; C. Wittwer, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1954**, *37*, 1954.
- 29 J. S. Littler, *Trans. Faraday Soc.* **1963**, *59*, 2296.
- 30 V. V. Ershov, G. A. Nikiforov, C. R. H. I. de Jonge, *Quinone Diazides*, Elsevier, Amsterdam, 1970.
- 31 C. Jermini, S. Koller, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 72.
- 32 H. Meier, K. P. Zeller, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1975**, *14*, 32.
- 33 W. Ando, in S. Patai (Ed.), *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups*, Wiley & Sons, Chichester, 1978, Vol. 1, p. 341.
- 34 S. Patai (Ed.), *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups*, Wiley & Sons, Chichester, 1978, Vols. 1 & 2.
- 35 S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), *The Chemistry of Functional Groups, Supplement C*, Wiley & Sons, Chichester, 1983.
- 36 H. Zollinger, in S. Patai (Ed.), *The Chemistry of Functional Groups, Supplement F*, Wiley & Sons, Chichester, 1996, p. 627.
- 37 K. H. Saunders, R. L. M. Allen, *Aromatic Diazo Compounds*, 3rd edn., Edward Arnold, London, 1985.
- 38 A. Engel, in *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*, 4th edn., Thieme, Stuttgart, 1990, Vol. E16a, p. 1052.
- 39 H. Hertel, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edn., VCH, Weinheim, 1987, Vol. A8, p. 505.
- 40 H. R. Schwander, *Dyes and Pigments* **1982**, *3*, 133.
- 41 I. Szele, H. Zollinger, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *112*, 1.
- 42 J. Panchartek, V. Sterba, J. Vorlicék, M. Vecera, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1968**, *33*, 894.
- 43 R. Kaminski, U. Lauk, P. Skrabal, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 2002.
- 44 R. Taylor, *Electrophilic Aromatic Substitutions*, Wiley & Sons, Chichester, 1990.
- 45 H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1955**, *38*, 1597, 1617, and 1623.
- 46 H. Zollinger, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1964**, *2*, 163.
- 47 S. Kishimoto, S. Kitahara, O. Manabe, H. Hiyama, *Nippon Kagaku Kaishi* **1974**, 1962 (*Chem. Abstr.* **1975**, *82*, 30630r).
- 48 O. A. Stamm, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1957**, *40*, 1955.
- 49 H. S. Freeman, C. S. Williard, W. N. Hsu, *Dyes and Pigments* **1986**, *7*, 397.
- 50 P. Skrabal, H. Zollinger, *Dyes and Pigments* **1988**, *9*, 201.
- 51 B. Gloor, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 553, 563.
- 52 I. L. Bagal, P. A. Stoopovoi, A. V. El'tsov, *Zh. Obshch. Khim.* **1986**, *56*, 489 (*Chem. Abstr.* **1986**, *105*, 23761z).
- 53 J. H. Ridd, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1978**, *16*, 1.
- 54 K. Schofield, *Aromatic Nitration*, University Press, Cambridge, 1981.
- 55 P. Rys, *Pure Appl. Chem.* **1981**, *53*, 209.

- 56 J. R. Bourne, E. Crivelli, P. Rys, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *60*, 2944; J. R. Bourne, C. Hilber, G. Tovstiga, *Chem. Eng. Commun.* **1985**, *37*, 293; J. R. Bourne, K. Ravindranath, S. Thoma, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5166; J. R. Bourne, O. M. Kut, J. Lenzner, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31*, 949.
- 57 J. R. Bourne, O. M. Kut, J. Lenzner, H. Maire, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29*, 1761.
- 58 E. Noelting, E. Grandmougin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1891**, *24*, 1605.
- 59 H. Zollinger, *Chimia* **1973**, *27*, 186; P. Rys, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 345.
- 60 J. R. Bourne, J. Baldyga, *Turbulent Mixing and Chemical Reactions*, Wiley & Sons, Chichester, 1999.
- 61 V. Velich, M. Janosova, H. Malikova, *Dyes and Pigments* **1990**, *12*, 163.
- 62 H. Iwamoto, H. Kobayashi, P. Murer, T. Sonoda, H. Zollinger, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 2590.
- 63 S. R. Wilson, A. W. Czarnik (Eds.), *Combinatorial Chemistry – Synthesis and Application*, Wiley & Sons, New York, 1997; E. M. Gordon, *Combinatorial Chemistry and Molecular Diversity in Drug Discovery*, Wiley & Sons, New York, 1984; G. Jung (Ed.), *Combinatorial Chemistry – Synthesis, Analysis, Screening*, Wiley/VCH, Weinheim, 1999.
- 64 M. Caldarelli, I. R. Baxendale, S. V. Ley, *Green Chemistry* **2000**, *2*, 43.
- 65 S. Berger, S. Hauff, P. Niederer, A. Rieker, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2581; N. N. Bubnov, K. A. Bilevitch, L. A. Poljakova, O. Y. Okhlobystin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1058.
- 66 J. K. Kochi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 1227; J. K. Kochi, *Acta Chem. Scand.* **1990**, *44*, 409.
- 67 J. R. Penton, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1717 and 1728.
- 68 J. de Graaf, to Akzo Zont Chemie Nederland, Eur. Pat. Spec. 0.035815 (*Chem. Abstr.* **1982**, *96*, 6355y).
- 69 N. Hocaoglu, T. Uyar, *Dyes and Pigments* **1990**, *12*, 187.
- 70 S. Kishimoto, T. Okushi, T. Hirashima, *Kagaku to Kogyo* (Osaka) **1984**, *58*, 343 (*Chem. Abstr.* **1985**, *102*, 23756q).
- 71 H. E. Fierz-David, L. Blangey, *Fundamental Processes of Dye Chemistry*, Interscience, New York, 1949, p. 328.
- 72 D. C. Freeman, C. E. White, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 379.
- 73 M. Regitz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1967**, *6*, 733.
- 74 F. Suckfüll, H. Dittmer, *Chimia* **1961**, *15*, 137.
- 75 H. H. Hodgson, F. Leigh, G. Turner, *J. Chem. Soc.* **1942**, 744.
- 76 M. Christen, L. Funderburk, E. A. Halevi, G. E. Lewis, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1966**, *49*, 1376.
- 77 C. C. Schmitt, C. A. Moritz, M. G. Pizzolatti, R. A. Yunes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 3684.
- 78 M. Martynoff, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, 214.
- 79 Y. Nomura, H. Anzai, R. Tarao, K. Shiomi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1964**, *37*, 967.
- 80 D. Y. Curtin, J. L. Toeten, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 1764.
- 81 M. Okubo, H. Aratani, T. Gonds, T. Takahashi, K. Koga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 199, 203, and 788; M. Okubo, K. Matsuo, A. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 915; M. Okubo, T. Nakanishi, H. Shiku, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 1621; M. Okubo, G. Shiku, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 196.
- 82 P. Frøydén, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 983 and 2781.
- 83 S. Hünig, H. Balli, K. H. Fritsch, H. Herrmann, G. Köbrich, H. Werner, E. Grigat, F. Müller, H. Nöther, K.-H. Oette, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 215; S. Hünig, H. Balli, E. Breither, F. Brühne, H. Geiger, E. Grigat, F. Müller, H. Quast, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1962**, *1*, 640.
- 84 S. Patai (Ed.), *The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups*, Wiley & Sons, New York, 1975.
- 85 A. Natansohn (Ed.), *Azobenzene-Containing Materials*, Wiley/VCH, Weinheim, 1999.
- 86 M. Syz, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1965**, *48*, 383.
- 87 E. S. Lewis, M. D. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2070.
- 88 G. S. Hartley, *Nature (London)* **1937**, *140*, 281; G. S. Hartley, *J. Chem. Soc.* **1938**, 633.
- 89 E. Fischer, M. Frankel, R. Wolovsky, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1367.

- 90 N. Tamai, H. Miyasaka, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1875.
- 91 T. Asano, T. Okada, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4387; T. Asano, T. Okada, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4454; N. Nishimura, S. Kosako, Y. Sueishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 1617; N. Nishimura, T. Tanaka, Y. Sueichi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 903; N. Nishimura, T. Tanaka, M. Asano, Y. Sueishi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 1839; B. Marcandalli, L. Pellicciari-Di Liddo, C. De Fede, I. R. Bellobono, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1984**, 2589; N. J. Bunce, G. Ferguson, C. L. Forber, G. J. Stachnyk, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 394; H. J. Hofmann, R. Cimraglia, J. Tomasi, *J. Mol. Struct.* **1987**, *152*, 19; H. Ran, S.-Yu-Quan, *J. Photochem. Photobiol., A* **1988**, *42*, 321; D. M. Shin, D. G. Whitter, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5206.
- 92 B. Marcandalli, A. Seves, E. Dubini-Paglia, P. L. Beltrame, *Dyes and Pigments* **1990**, *14*, 79.
- 93 J. A. Andersson, *J. Photochem.* **1983**, *22*, 245.
- 94 N. Castel, E. Fischer, *J. Mol. Struct.* **1986**, *140*, 365.
- 95 W. R. Brode, J. H. Gould, G. M. Wyman, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1856.
- 96 E. Haselbach, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 1526.
- 97 A. Zenhäusern, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1962**, *45*, 1890.
- 98 I. Y. Bershtein, O. F. Ginsburg, *Usp. Khim.* **1972**, *41*, 177 (*Chem. Abstr.* **1972**, *76*, 112251 h); I. Y. Bershtein, O. F. Ginsburg, *Russ. Chem. Rev.* **1972**, *41*, 97.
- 99 R. Kuhn, F. Bär, *Liebigs Ann. Chem.* **1935**, *516*, 143.
- 100 A. Lycka, D. Snobel, V. Macháček, M. Vecera, *Org. Magn. Reson.* **1981**, *16*, 17; A. Lycka, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1983**, *48*, 3104; A. Lycka, V. Macháček, *Dyes and Pigments* **1986**, *7*, 171; L. Tusek-Bozic, M. Curic, D. V. Topic, A. Lycka, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1997**, *26*, 1888.
- 101 A. M. Chippendale, A. Mathias, R. K. Harris, K. J. Packer, B. J. Say, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1981**, 11031.
- 102 G. McGeorge, R. K. Harris, A. M. Chippendale, J. F. Bullock, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 1733; G. McGeorge, R. K. Harris, A. S. Batsnov, A. V. Churakov, A. M. Chippendale, J. F. Bullock, Z. Gan, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3505; A. M. Chippendale, G. McGeorge, R. K. Harris, C. M. Brennan, *Magn. Reson. Chem.* **1999**, *238*, 232; H. E. Birekett, R. K. Harris, P. Hodgkinson, K. Carr, M. H. Charlton, J. C. Cherryman, A. M. Chippendale, R. P. Glover, *Magn. Reson. Chem.* **2000**, *38*, 504.
- 103 V. Macháček, A. Lycka, P. Simunek, T. Weidlich, *Magn. Reson. Chem.* **2000**, *38*, 293.
- 104 V. F. Traven, A. M. Tsygankova, B. L. Stepanov, *Zh. Org. Khim.* **1985**, *21*, 1539 (*Chem. Abstr.* **1985**, *103*, 143344w).
- 105 J. Kelemen, *Dyes and Pigments* **1981**, *2*, 73; J. Kelemen, S. Moss, H. Sauter, T. Winkler, *Dyes and Pigments* **1982**, *3*, 27.
- 106 J. Kelemen, G. Kormany, G. Rihs, *Dyes and Pigments* **1982**, *3*, 249.
- 107 S. Kishimoto, S. Kitahara, O. Manabe, H. Hiyama, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3882.
- 108 J. Kelemen, S. Moss, S. Glitsch, *Dyes and Pigments* **1984**, *5*, 83.
- 109 R. A. Cox, E. Buncel, in S. Patai (Ed.), *The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups*, Wiley & Sons, New York 1975, p. 838.
- 110 P. Ball, C. H. Nicholls, *Dyes and Pigments* **1982**, *3*, 5.
- 111 S. Stoyanov, L. Antonov, *Dyes and Pigments* **1988**, *10*, 33; S. Stoyanov, L. Antonov, *Dyes and Pigments* **1995**, *28*, 31.
- 112 J. Griffiths, I. Thomasson, *Adv. Colour Sci. Technol.* **2000**, *3*, 32.
- 113 Compilation, *Int. Dyer* **1999**, (12), 28.
- 114 R. Egli, in A. T. Peters, H. S. Freeman (Eds.), *Colour Chemistry*, Elsevier, London, 1991, p. 1.
- 115 J. F. Dawson, *J. Soc. Dyers Colour.* **1983**, *99*, 183; J. F. Dawson, *Rev. Prog. Coloration* **1984**, *14*, 90.
- 116 G. Hallas, in J. Griffiths (Ed.), *Development in the Chemistry and Technology of Organic Dyes*, Blackwell, Oxford 1984.
- 117 J. F. Dawson, *J. Soc. Dyers Colour.* **1983**, *99*, 183.
- 118 J. Rosevaer, J. F. K. Wilshire, *Austr. J. Chem.* **1982**, *35*, 2089.
- 119 J. C. J. Bart, M. Calcaterra, W. Cavigiolo, *Dyes and Pigments* **1985**, *6*, 47.
- 120 J. Lye, H. S. Freeman, D. Hinks, *Text. Res. J.* **1999**, *69*, 583.
- 121 H. S. Freeman, M. E. Mason, J. Lye, *Dyes and Pigments* **1999**, *42*, 53.
- 122 A. D. Towns, *Dyes and Pigments* **1999**, *42*, 3.

- 123 M. A. Weaver, L. Shuttleworth, *Dyes and Pigments* **1982**, 3, 81.
- 124 J. B. Dickey, E. B. Towne, to Eastman Kodak Co., U.S. Pat. 2659719, 1953 (*Chem. Abstr.* **1954**, 49, 1335f).
- 125 J. Hu, P. Skrabal, H. Zollinger, *Dyes and Pigments* **1987**, 8, 189.
- 126 J. Hu, P. Skrabal, H. Zollinger, *Dyes and Pigments* **1988**, 9, 201.
- 127 H. G. Wippal, *Melliand Textilber.* **1969**, 50, 1090.
- 128 H. Zollinger, *Melliand Textilber.* **1988**, 69, 644.
- 129 H. Sawaguchi, Y. Hashida, K. Matsui, *Kogyo Kagaku Zasshi* **1971**, 74, 1859 (*Chem. Abstr.* **1972**, 76, 3257u).
- 130 A. R. Butler, P. Pagorzelec, P. T. Shephard, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1977**, 1452.
- 131 L. M. Anderson, A. R. Butler, C. Glidewell, D. Hart, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1989**, 2055.
- 132 H. R. Schwander, *Dyes and Pigments* **1982**, 3, 133.
- 133 O. Annen, R. Egli, B. Henzi, H. Jakob, P. Matzinger, *Rev. Prog. Coloration* **1987**, 17, 72.
- 134 G. Hallas, J.-H. Choi, *Dyes and Pigments* **1999**, 42, 249.
- 135 M. Hueckel, *Textile Chem. Color.* **1969**, 1, 510.
- 136 B. E. Zaitsev, E. D. Sycheva, G. V. Sheban, E. S. Lisitsyna, T. A. Mickhailova, G. N. Rodionova, K. M. Dyumaev, *Zh. Org. Khim.* **1987**, 23, 1743 (*Chem. Abstr.* **1988**, 109, 22482c).
- 137 S. Koller, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1970**, 53, 78.
- 138 A. Engel, in *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*, 4th edn., Thieme, Stuttgart, 1990, Vol. E16a, p. 1182.
- 139 H. Zollinger, *J. Soc. Dyers Colour.* **1972**, 88, 447.
- 140 D. R. Baer, in K. Venkataraman (Ed.), *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Academic Press, New York, 1971, Vol. IV, p. 161.
- 141 R. Raue, *Rev. Prog. Coloration* **1984**, 14, 187; R. Raue, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edn., VCH, Weinheim, 1985, Vol. A3, p. 213, and 1990, Vol. A16, p. 487.
- 142 G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **1952**, 35, 2344.
- 143 R. Grieb, A. Niggli, *Helv. Chim. Acta* **1965**, 48, 317; H. Jaggi, *Helv. Chim. Acta* **1968**, 51, 580; R. H. Prince, R. C. Spencer, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2383.
- 144 F. Beffa, to Ciba-Geigy, Eur. Pats. 110825 and 112281, 1982 (*Chem. Abstr.* **1984**, 101, 193661b, and 193663d).
- 145 G. Back, W. Mosimann, to Ciba-Geigy, EP-A 0163608, 1985.
- 146 C. De Meulemeester, J. Hammers, W. Mosimann, *Melliand Textilber.* **1990**, 71, 898.
- 147 F. R. Hartley, *Austr. J. Chem.* **1968**, 21, 2277.
- 148 F. R. Hartley, *Austr. J. Chem.* **1970**, 23, 287; F. R. Hartley, *J. Soc. Dyers Colour.* **1970**, 86, 53.
- 149 F. R. Hartley, *J. Soc. Dyers Colour.* **1970**, 86, 209.
- 150 E. Race, F. M. Rowe, J. B. Speakman, *J. Soc. Dyers Colour.* **1946**, 62, 372.
- 151 D. M. Lewis, G. Yan, *J. Soc. Dyers Colour.* **1993**, 109, 193; D. M. Lewis, G. Yan, *J. Soc. Dyers Colour.* **1995**, 111, 316.
- 152 Z. Gorzka, J. Kraska, H. Lawniczak, *Dyes and Pigments*, **1984**, 5, 263.
- 153 E. A. Clark, R. Anliker, *Rev. Prog. Coloration* **1984**, 14, 84; R. Anliker, D. Steinle, *J. Soc. Dyers Colour.* **1988**, 104, 177; A. J. Hinton, *Rev. Prog. Coloration* **1988**, 18, 1; P. A. Duffield, R. D. D. Holt, *Textilveredlung* **1989**, 24, 40.
- 154 R. L. Reeves, G. S. Calabrese, S. A. Harkaway, G. A. Meyers, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 738.
- 155 G. A. Meyers, F. M. Michaels, R. L. Reeves, P. J. Trotter, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 731.
- 156 F. Beffa, G. Back, *Rev. Prog. Coloration* **1984**, 14, 33; K. Grychtol, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edn., VCH, Weinheim, 1990, Vol. A16, p. 299.
- 157 W. Mennicke, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edn., VCH, Weinheim, 1990, Vol. A16, p. 321.
- 158 P. Pfeiffer, S. Saure, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1941**, 74, 935.
- 159 G. Schetty, W. Kuster, *Helv. Chim. Acta* **1961**, 44, 219.
- 160 H. Zollinger, *Chemie der Azofarbstoffe*, Birkhäuser, Basel, 1958, p. 258.
- 161 G. Schetty, E. Steiner, *Helv. Chim. Acta* **1974**, 57, 2149.
- 162 U. Lehmann, G. Rihs, in Z. Yoshida, T. Kitao (Eds.), *Chemistry of Fuctional Dyes*, Mita Press, Tokyo 1989, p. 215.

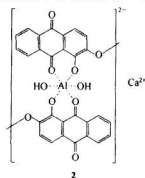
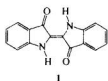
- 163 G. Schetty, *Helv. Chim. Acta* **1970**, 53, 1437.
- 164 S. Ooi, D. Carter, O. Fernando, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 1301; E. Geyepes, E. Kuchár, A. Juriková, *Acta F. R. N. Univ. Comen. Chimia* **1981**, 29, 69 (*Chem. Abstr.* **1982**, 96, 77898p).
- 165 H. Pfitzner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1972**, 11, 312.
- 166 P. S. Pregosin, E. Steiner, *Helv. Chim. Acta* **1976**, 59, 376.
- 167 A. Lycka, J. Jirman, A. Cee, *Magn. Reson. Chem.* **1990**, 28, 408; J. Abilgaard, P. E. Hansen, J. Josephson, A. Lycka, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5271; A. Lycka, P. Rys, P. Skrabal, *Magn. Reson. Chem.* **1998**, 36, 279.
- 168 J. A. Connor, D. J. Fine, R. Price, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 559.
- 169 K. Gehrig, M. Hugentobler, A. J. Klaus, P. Rys, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2493.
- 170 L. Kind, A. J. Klaus, P. Rys, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 307.
- 171 A. J. Klaus, in A. T. Peters, H. S. Freeman (Eds.), *Advances in Colour Chemistry Series*, Blackie, London, 1993, Vol. 3, p. 1.
- 172 J. Shore, *Rev. Prog. Coloration* **1991**, 21, 23.
- 173 T. Robinson, W. Knobel, B. Kissling, to Sandoz, German Offen. 3105897 (*Chem. Abstr.* **1982**, 96, 8079k).
- 174 D. M. Lewis, *J. Soc. Dyers Colour.* **1993**, 109, 357.
- 175 J. Yao, D. M. Lewis, *J. Soc. Dyers Colour.* **2000**, 116, 198 and 285.
- 176 I. D. Rattee, W. E. Stephen, to Imperial Chemical Industries, Brit. Pat. 772030, 1954.
- 177 B. Krazier, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1960**, 43, 1513.
- 178 O. A. Stamm, H. Zollinger, H. Zähler, E. Gäumann, *Helv. Chim. Acta* **1961**, 44, 1123; P. Hagen, E. T. Reese, O. A. Stamm, *Helv. Chim. Acta* **1966**, 49, 2278.
- 179 U. Meyer, S. M. Müller, *Textile Chem. Color.* **1990**, 22(12), 216; U. Meyer, S. M. Müller, P. Rys, *Textilveredlung* **1991**, 26, 80.
- 180 P. Dilger, U. Meyer, P. Rys, *Textilveredlung* **1998**, 33, 14.
- 181 D. M. Lewis, J. C. Wang, *Dyes and Pigments* **1998**, 39, 111.
- 182 J. Park, J. Shore, *J. Soc. Dyers Colour.* **1999**, 115, 298.
- 183 P. Rys, H. Zollinger, in A. Johnson (Ed.), *The Theory of Coloration*, 2nd edn., Dyers Comp. Publ. Trust, Bradford 1989, p. 428.
- 184 E. Siegel, K.-H. Schündehütte, D. Hildebrand, in K. Venkataraman (Ed.), *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Academic Press, New York, 1972, Vol. VI, p. 1.
- 185 P. Rys, A. Schmitz, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1971**, 54, 163.
- 186 H. Liqi, Z. Zhenghua, C. Kongchang, Z. Faxiang, *Dyes and Pigments* **1989**, 10, 195.
- 187 R. G. Compton, M. S. Harding, J. H. Atherton, C. M. Brennan, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4677.
- 188 J. J. Gooding, R. G. Compton, C. M. Brennan, J. H. Atherton, *J. Soc. Dyers Colour.* **1998**, 114, 85; K. Y. Tam, E. R. Smith, J. Booth, R. G. Compton, C. M. Brennan, J. H. Atherton, *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, 186, 387.
- 189 N. S. Simpkins, *Tetrahedron* **1990**, 46, 695.
- 190 P. Ball, U. Meyer, H. Zollinger, *Textile Res. J.* **1986**, 56, 447.
- 191 W. A. Saunderson, W. A. Mueller, R. A. Swidler, *Textile Res. J.* **1979**, 49, 217; B. L. McConnell, L. A. Graham, R. A. Swidler, *Textile Res. J.* **1979**, 49, 458.
- 192 T. Ho, *Hard and Soft Acids and Bases – Principles in Organic Chemistry*, Academic Press, New York, 1977.
- 193 Z. Morita, I. Nishikawa, H. Motomura, *Sen-i Gakkaishi* **1983**, 39, T-485; Z. Morita, G. Kowamura, H. Kowamura, *Sen-i Gakkaishi* **1986**, 42, T-92; Z. Morita, H. Motomura, *Sen-i Gakkaishi* **1986**, 42, T-626; Z. Morita, K. Tanaka, H. Motomura, *Sen-i Gakkaishi*, **1988**, 44, T-303.
- 194 Z. Morita, A. Yamada, K. Shigehara, H. Motomura, *Dyes and Pigments* **1996**, 30, 151.
- 195 S. Abeta, K. Akahori, U. Meyer, H. Zollinger, *J. Soc. Dyers Colour.* **1991**, 107, 12.
- 196 A. Datyner, P. Rys, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1966**, 49, 755.
- 197 A. H. M. Renfrew, *Rev. Prog. Coloration* **1985**, 15, 15.
- 198 R. C. Senn, D. A. Stamm, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1963**, 46, 781; R. C. Senn, D. A. Stamm, H. Zollinger, *Melliand Textilber* **1963**, 44, 261; M. Gisler, H. Zollinger, *Textile Res. J.* **1980**, 50, 519; M. Matsui, U. Meyer, H. Zollinger, *J. Soc. Dyers Colour.* **1988**, 104, 425.
- 199 H. K. Rouette, J. F. K. Wilshire, I. Yamase, H. Zollinger, *Textile Res. J.* **1971**, 41, 518.
- 200 U. Meyer, J. Z. Wang, Y. Xia, J. Z. Yang, H. Zollinger, *J. Soc. Dyers Colour.* **1986**, 102, 6.

- 201 P. W. Barker, J. S. Hunter, to Imperial Chemical Industries, Brit. Pat. 901434, 1959.
- 202 H. Boedeker, G. Langbein, K. Sommer, H. Zimmermann, K. Berner, to Hoechst, U. S. Pat. 3223470, 1961.
- 203 S. Fujioka, S. Abeta, *Dyes and Pigments* **1982**, 3, 281; H. Zollinger, *Textile Chem. Color* **1991**, 23(12), 19.
- 204 S. Abeta, T. Yoshida, K. Imada, *Am. Dyestuff Rep.* **1984**, (7), 26.
- 205 T. Omura, K. Yokogawa, Y. Kayane, Y. Tezuka, *Dyes and Pigments* **1995**, 29, 1.
- 206 J. P. Luttringer, A. Tzikas, *Textilveredlung* **1990**, 25, 311.
- 207 G. B. Krazer, *Über die Bindung zwischen Zellulose und Reaktivfarbstoffen*, Ph. D. thesis, University of Basel, 1960; H. B. R. Henzi, *Beitrag zur Kenntnis des Fixierungsmechanismus von Reaktivfarbstoffen auf Cellulose*, Ph. D. thesis No. 3546, ETH-Zürich, Zürich, 1964.
- 208 J. F. Landré, A. Tzikas, J. P. Luttringer, to Ciba-Geigy, WO Pat. 93/18224, 1993.
- 209 A. H. M. Renfrew, M. Clarkson, *J. Soc. Dyers Colour.* **1999**, 115, 280.
- 210 D. M. Lewis, A. H. M. Renfrew, A. A. Siddique, *Dyes and Pigments* **2000**, 47, 151; D. M. Lewis, A. H. M. Renfrew, A. A. Siddique, *Adv. Colour Sci. Technol.* **2001**, 4, 89.
- 211 A. Lukos, W. Ornał, *Barkoniki reaktywne* (Reactive Dyes), Wydawnictwo Przemysłu Lekkiego, Warsaw, 1996; G. E. Krichevski, *Aktioniye krasiteli* (Reactive Dyes), Izdatel'stvo Legkaja Industrija, Moscow, 1968; W. E. Beech, *Fibre-Reactive Dyes*, Logos-Press, London, 1970.
- 212 a) I. D. Rattee, in K. Venkataraman (Ed.), *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Academic Press, New York, 1972, Vol. VIII, p.1.; b) I. D. Rattee, *Rev. Prog. Coloration* **1984**, 14, 50.
- 213 I. Holme, in J. Griffiths (Ed.), *Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes*, Blackwell, Oxford, 1984, p. 111; A. H. M. Renfrew, J. A. Taylor, *Rev. Prog. Coloration* **1990**, 20, 1; J. A. Taylor, *Rev. Prog. Coloration* **2000**, 30, 93; A. Hunter, A. H. M. Renfrew, *Reactive Dyes for Textile Fibers*, Soc. Dyers Colour., Bradford, 1999.
- 214 K. Carr, in A. T. Peters, H. S. Freeman (Eds.), *Advances in Color Chemistry Series*, Blackie, London, 1995, Vol. 3, p. 87.
- 215 M. L. Gulrajani, *Rev. Prog. Coloration* **1993**, 23, 51; W. Zuwang, *Rev. Prog. Coloration* **1998**, 28, 32.
- 216 J. S. Church, A. S. Davie, P. J. Scammells, D. J. Tucker, *Dyes and Pigments* **1998**, 39, 291 and 313; J. S. Church, A. S. Davie, P. J. Scammells, D. J. Tucker, *Rev. Prog. Coloration* **1999**, 29, 85.
- 217 D. H. Lewis, S. M. Smith, *Dyes and Pigments* **1995**, 29, 275.
- 218 Y. D. Clonis, A. Atkinson, C. J. Bruton, C. R. Lowe (Eds.), *Reactive Dyes in Protein and Enzyme Technology*, Stockton, New York, 1987.
- 219 D. M. Lewis, *Adv. Colour Sci. Technol.* **2001**, 4, 41.
- 220 S. Abeta, K. Imada, *Rev. Prog. Coloration* **1990**, 20, 19.
- 221 K. Hunger, W. Herbst, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edn., VCH, Weinheim, 1992, Vol. A20, p. 380.
- 222 K. Hunger, E. F. Paulus, D. Weber, *Farbe und Lack* **1982**, 88, 453; R. M. Christie, P. N. Standring, *Dyes and Pigments* **1988**, 9, 37.
- 223 A. Whitaker, *J. Soc. Dyers Colour.* **1978**, 94, 431; A. Whitaker, *Z. Kristallogr.* **1983**, 163, 139; E. F. Paulus, *Z. Kristallogr.* **1982**, 160, 235; E. F. Paulus, *Z. Kristallogr.* **1984**, 161, 65.
- 224 M. Schmid, E. Stöcklin, R. Mory, to Ciba, Germ. Pat. 1026750, 1956 (*Chem. Abstr.* **1961**, 55, 5428e).
- 225 H. H. Bosshard, R. Mory, M. Schmid, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1959**, 42, 1653; L. F. Fieser, M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Wiley & Sons, New York 1967, p. 286.
- 226 K. Hunger, W. Herbst, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edn., VCH, Weinheim, 1992, Vol. A20, p. 371.
- 227 M. Rolf, R. Neeff, *Dyes and Pigments* **1984**, 5, 189.
- 228 P. A. Lewis (Ed.), *Pigment Handbook*, 2nd edn., Wiley & Sons, New York, 1988, Vol. 1, p. 413.
- 229 K. Herbst, W. Hunger, *Industrial Organic Pigments—Production, Properties, Applications*, 2nd edn., VCH, Weinheim, 1997, Chapt. 2.

第 8 章 羰基染料及羰基颜料

8.1 概述

在 1.2 节中已经提到,从历史的角度来说,羰基染料在天然染料的发现和制造中是非常重要的。而且,蒽醌色素这一大类新的羰基染料,在合成染料时代的早期就开始开发了。最重要的天然羰基染料是靛蓝(1),古红紫染料(ancient purple,即 6,6'-二溴靛蓝)可能是当时罗马人所用的最昂贵的染料(见 8.3 节)。其他具有重要历史意义的天然染料只有土耳其红(Turkey Red),它是茜素(1,2-二羟基蒽醌)的 Al/Ca 络合物。其结构还不能完全肯定,很可能是 1,2-二羟基蒽醌的 1:1:2 络合物(结构式 2)^[1]。在 19 世纪后期,其他由各种羟基蒽醌衍生的金属络合染料都已合成出来,但是包括土耳其红在内,目前都已不再应用。土耳其红在染色时能使织物染成红色的原因还不清楚。最近,Cheneyner 出版了一本有关此色素及其有关染料发展历史的专著可供参考^[2]。



最重要的合成羰基染料都是蒽醌的衍生物,特别是那些高度稠合的蒽醌的衍生物。Bohn 在 1901 年发现的蓝蒽酮(indanthrone,又称阴丹酮)导致了阳丹士林类还原染料的发展,它们是目前在棉纤维上能获得最好的耐光及耐湿处理牢度的染料。德文阳丹士林(Indanthren)是指由蒽制靛蓝(Indigo aus anthrazen)的字首缩写词,它表示着 Bohn 开始计划用 2-氨基蒽醌代替苯胺作原料来合成新型靛蓝。

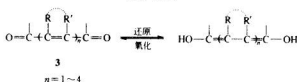
在 8.6 节、8.7 节、8.10 节、8.13 节、8.14 节中,依次介绍了在重要的阴离子染料、阳离子染料、分散染料及功能性染料和颜料中取代的合成蒽醌化合物。

所有在本章节中讨论的染料含有最少两个连接在 sp^2 杂化 C—原子上共轭的 $C=O$ 基(见结构通式 3)。取代基 R 与 R' 可以相同,也可以不相同;可以连接

在一起（如在蒽醌中），也可以分开（如在靛蓝中）。羰基染料的重要性主要有两个原因：①能被还原成水溶性二烯醇 [图式(8-1)]，这样就大大地拓宽了其工业化用途；②以较短的共轭系统，特别是靛蓝和蒽醌衍生物，就能得到长波吸收带。在蒽醌衍生物的 1-, 4-, 1,5-位或其他位置上引入供电子基就可实现在 VIS 光谱任何需要区域的吸收。例如，1,4-双(苯胺基)-9,10-蒽醌为绿色，若是偶氮染料的话，要获得这种颜色必须具有非常复杂的化学结构。

Klessinger 和 Luttke 在 60 年代与 70 年代（见 2.5 节）解释了靛蓝及其衍生物的长波长吸收是由于有所谓的交叉-共轭的给电子/受电子体系的存在。

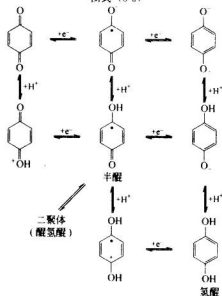
图式 (8-1)



8.2 醌/氢醌还原-氧化体系

在质子介质中，醌/氢醌体系代表了与酸/碱平衡相结合的一个典型可逆的快速还原-氧化体系 [图式(8-2)]。染料化学中的重要反应——例如，由蒽和蒽醌衍生的稠环体系的 Scholl 反应，由蒽亚胺形成吡唑，还原染料的应用、彩色照相显色法等，在原理上都可追溯到醌还原至氢醌的反应 [图式(8-2)]。这个还原-氧化体系在许多生物过程中也是非常重要的。

图式 (8-2)



苯醌被还原成氢醌形式上是一个涉及两个 H⁺ 和两个电子，通过可逆平衡体

系逐步转移的过程。由于此两步还原中都伴随着酸碱平衡和电子转移,则产生了非质子化的半氢醌,以及共轭单元酸和二元酸中间产物。在图式(8-2)中,水平向反应是还原氧化平衡,而垂直向是酸碱平衡。此外,在第三方向,还有游离基半醌二聚反应生成相应的醌氢醌。这种类型的机理一般都发生在1,4-萘醌、蒽醌和靛蓝染料的还原中。

氢醌/醌还原-氧化体系的总氧化电位 E_{HQ} 如方程式(8-1)所示 (a =活度)。分子中醌构还原的极谱产生了两个谱线,它与半醌阴离子的形成相对应,或取决于 pH 值,形成相应的单质子化或二质子化的形式。这个体系在 30 年代^[3]首次被深入研究过,而且很可能是被最详尽研究过的一对还原-氧化体系^[4]。

$$E_{\text{HQ}} = E_0 + [2.303RT/(2F)] \cdot \log[a_{\text{Q}}(a_{\text{H}^+})^2/a_{\text{HQ}}] \quad (8-1)$$

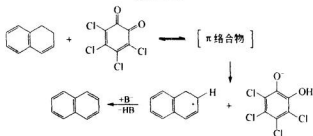
蒽醌的半醌二聚体已被充分研究过。它在 VIS 光谱中出现了两个吸收带(依次为 $\lambda = 480\text{nm}$ 和 395nm , $\epsilon = 7300\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 和 $7800\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ^[5])。Depew 和 Wan^[6]曾对醌氢醌和半醌总体情况进行了述评。图式(8-2)中所示的平衡也适用于彩色照相显色剂的苯-1,4-二胺 $\rightleftharpoons$ 醌/亚胺还原氧化体系(见 14.2 节)以及少量由醌亚胺衍生的半醌同系物色素中。两个最著名的化合物是 Wurster's 红(4)和 Wurster's 蓝(5)。它们是由相应的苯-1,4-二胺衍生物经次氯酸盐氧化而得,后者在与芳香和杂环游离基阴离子反应后具有化学发光性。



Brodsky 等人发现许多取代蒽醌化合物的最低空轨道(LUMO)的能阶与它们还原成游离基阴离子的半波电位($E_{1/2}$)之间存在有很好的相关性^[7](此电位在 DMF 中用 Hg 滴液电极测定)。Khmel'nitskaya 等人^[8]研究了蒽醌稠环衍生物的极谱, Bailey 和 Ritchie^[9]发表了有关蒽醌染料的还原氧化电位的论文。

在 3,4,5,6-四氯-1,2-苯醌存在下 1,2-二氢萘转化成萘,是苯醌衍生物在脱水反应生成芳香化合物反应中作为质子受体的范例^[10]。1,2-二氢萘作为电子供体,首先和电子受体苯醌衍生物形成 π 络合物,导致了 H^+ 的慢转移[图式(8-3)]。生成的碳正离子(萘的共轭酸)很迅速将 H^+ 转移至碱剂(B^-)。由于最后一步并不属于反应速度决定步骤,所以不是一般碱催化反应。二氢化萘芳环上的取代基会影响反应速度,供电子基加速芳香化,受电子基则延缓芳香化。从形成 π 络合物的角度,这个效应是很容易理解的。

图式(8-3)



确实,脱氢反应在许多稠环碳氢化合物的合成中起到关键的作用,它们对生色葱醌类色素的生产很重要。

8.3 靛族染料

靛蓝(1)是已知最古老的天然染料之一,在它之后此类羰基染料就称为靛族染料。它是3-吲哚酚[1,2-二氢吲哚-3(3H)-酮]醇式的无色葡(萄)糖苷的一个衍生物,例如, β -吲哚葡萄糖苷。 β -吲哚葡萄糖苷经植物材料的发酵,随后将得的3-吲哚酚部分进行空气氧化而得到了靛蓝。在印度、爪哇和中国,靛蓝是由植物靛蓝(*Indigofera tinctoria*)制得,在欧洲是以低纯度由菘蓝(*Isatis tinctoria*)中提取。

VonBaeyer、Seefelder、Travis和Balfour-Paul^[11]等人,还有Schmidt^[12]都曾介绍了有关靛蓝的历史。其化学结构在1866~1883年,VonBaeyer(慕尼黑大学,1905年诺贝尔奖金获得者)曾予以阐述。他当时认为靛蓝含有(Z)构型的共轭C=C键。1928年,当Reis与Schneider解释了其X射线晶体结构之后才建立其正确的(E)构型。在1890年瑞士苏黎世瑞士联邦工学院(ETH)的Heumann与巴斯夫公司(BASF, Ludwigshafen)合作,成功地确立了第一个合成靛蓝工艺。1897年开始生产,年产量为2000吨。1902年,Hoechst公司也很快热心参与并以Pfleger合成法生产了300吨。在1913年,这两个公司共生产了8700吨靛蓝。在同一时间,印度靛蓝植物种植面积由700 000公顷下降至121 000公顷,第一次世界大战之后,瑞士、英国、美国和日本的染料公司也开始生成靛蓝。但是,由于以葱醌为基础的还原染料与硫化染料具有较高的牢度性能,几乎使靛蓝从市场消失。

在20世纪60年代“花季”时代,靛蓝又变得流行起来了,主要是由于被靛蓝染色的棉布呈现出令人不满意的抗磨牢度低的性质,后来却用其在斜纹布料(denim)染色而发展成了时尚的蓝色牛仔服料(jean^①)。由于靛蓝使纤维截面环染,产生了所需的不均匀染色。工业上牛仔服料的需求促使靛蓝生产的迅速发展,由年产100吨发展到14 000吨(1994年),BASF则拥有40%的份额^[12]。

在1990年代后期,印度Delux International公司在Madras南部Kanehipuram地区开始种植靛蓝植物并再次向欧洲出口天然靛蓝。今天,尽管在过去的一百年中有了约40个其他合成靛蓝的方法,而Pfleger的靛蓝合成方法仍主要为所有的生产厂所采用。生物合成法也是可行的,如Genecor^[14]发展了由葡萄糖合成靛蓝的一种复合微生物工艺。

在1909年被Friedländer阐明化学结构为靛蓝的6,6'-二溴衍生物的“古红

① denim与jeans这两个名词在19世纪中期来为旧金山码头工作服布料之称,denim来自de Nimes,法国南部镇名,jeans早于denim,是由Genes,法文称意大利的Genov.衍生而来,jeans和jeannets这两个名词在曼彻斯特灯芯绒流行之前^[11]一段时间,指的是那些在英国制棉衣服的面料。

紫染料”(Ancient Purple)^[15], 又被称为 Royal purple 或 Tyrian purple, 在古代时候只有皇帝特别是罗马皇帝 Nero 和 Jusitianian, 还有高级牧师们才可使用。这些在圣经旧约全书(第二卷,《出埃及记(Exodus)》●, 26:1,31)中反复说明并在 Ravenna 的古代镶嵌工艺品中予以很好证实^[16]。由于该染料的化学前置体含量较丰的天然来源极少, 故而该染料的社会、政治和宗教的地位, 因其经济价值而比同重量的黄金还高。它们可由盛产于地中海、大西洋与太平洋中的某些软体动物的腺体分泌物中取得(例如, 在中美洲西海岸和澳洲以及古代的腓尼基岸边)。正如圣经中所记载的(编年史第二卷 2:7, 和 Ezkiel 27:7), 经考古调查^[17,18]后, 认为 Tyros 城曾是古红紫染料工业中心。有关此染料的古老工艺知识主要来自一世纪 Pliny 长老所写的详细叙述文章。Michel 等人^[19]和 Koren^[18]曾用现代考古的方法对此古老工艺加以研究。Koren 特别证实了由切开的红紫色蜗牛上所取得的红紫色样品与由古 Tel kabri (地名) 陶瓷片上所萃取的样品相符合。每个颜料含有四种靛族组分: 蓝色靛蓝、红紫、6-溴靛蓝和 6,6'-二溴靛蓝, 它们的比例约 4:22:72:2。

从现代的靛蓝工艺可以得知, 某些靛蓝染料的还原物如暴露在阳光辐射下, 会丢失其卤原子^[20]。因为古时候还原染色时是在有光存在下进行的, 所以或多或少地会有光诱导脱卤反应伴生, 导致由红紫色变为蓝色。腓尼基匠人并不知道这个光化学过程, 因为在犹太人的信仰里^[21], 规定高级牧师的祭袍为红紫色(Argaman)、圣幕装饰为蓝色(Tekhelet)。在礼仪上不仅必须要用来自羊毛和其他动物纤维的纺织品, 而且所用的染料都必须直接来自动物资源。因此, 腓尼基染匠们不允许使用来自植物的普通靛蓝, 而用经过光降解的古红紫染料, 这点, 也正证明了匠人们的超常技术。

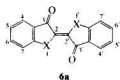
1453 年随着奥托人(Ottomans)征服康司坦丁堡波尔(Constantinople)导致东罗马帝国的衰落, 在东地中海城市的古红紫染料工业也随之倒闭。但是对有威信的红紫色祭袍仍有需求。例如, 在 1464 年教皇保罗二世决定大主教的外袍必须是红紫色的。因为上述原因不可能再用古红紫染料, 所以被选择的色调已不是真正的红紫色, 而是越来越变艳红色了。这可由 16 世纪大主教的油画上, 也可由今日大主教们外袍的颜色中看到^[16]。

目前, 已知有几个合成古红紫染料的方法, 但从没有工业化。有一个新的合成方法, 是 Voss 和 Gerlach^[22]提出来的。首先, 2,5-二溴-1-硝基苯与苯基锂(PhLi)反应, 经区域选择取代了溴(2), 此金属化活性物用二甲基甲酰胺(DMF)转化成 4-溴-2-硝基苯甲醛, 产率为 92%。后者与硝基甲烷反应生成相应的氮酸酯(nitronate), 经用连二亚硫酸钠(保险粉)还原成 6,6'-二溴靛蓝, 产率 66%。文献^[23]也研究过有关二溴靛蓝的生物合成法。

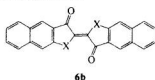
正如在 2.5 节所讨论的, 靛族染料颜色的发色体与在一个 C=C 键上由两个供电基和两个受电子基排列的简单的交叉共轭体系(H 发色体)有关。在所有

● Exodus 是圣经中记述以色列人离开埃及的章节。(译注)

重要的靛蓝类染料中，每个供电子基 (X) 和受电子基 (C=O) 对之间是由苯环 (6a) 或萘环 (6b) 相连接的。除 NH (靛蓝) 与 N-烷基外，S-硫靛蓝、Se-硒靛蓝、Te-碲靛蓝和 O-原子 (氧靛蓝) 都可作为供电子基。有关在 1-和 1'-位上带有不同供电子基 X (如靛族染料吲哚/硫茚衍生物) 的不对称靛蓝衍生物直到 60 年代才进行工业化生产。同时生产的还有那些处于中心 C=C 桥基的不同位置上的区域异构体 (2,3'-位连接的靛玉红 indirubin, 3,3'-位连接的异靛 isouindigo)。目前，仅有靛蓝和略次于靛蓝的硫靛具有工业重要性。



6a X=NH, NR, S, Se, Te, O



6b X=NH, NR, S, Se, Te, O

与 S-、Se-、氧杂靛蓝以及 N-取代氮杂靛蓝衍生物相反，靛蓝本身不可能发生光化学异构而导致 (Z) 式构型富集化，这是由于形成了 C=O...HN 间的氢键，使 (E) 式构型异构体非常稳定^[24]。研究证明，硫靛类染料光异构化机理的动力学是处于皮秒 (ps) 水平上^[25]。硫靛本身在溶液中的光异构化与其被吸附在氧化铝上的固体颗粒相比有明显差异。在溶液中，(E)→(Z) 和 (Z)→(E) 的转变是经光催化的；而在氧化铝上只有 (E)→(Z) 的异构化是由光照射促成的^[26]。在硅胶上，情况则相反^[27]。更令人不解的是，用萘硫靛 (6b, X=S) 却能双向光异构化^[28]。人们对此过程甚感兴趣，因为它可当作信息的光学书写和擦拭过程的基础，这种技术要求在固体表面上发生可逆的光致变色过程 (见 13.7 节)。

1955 年基于对晶体结构的研究^[29] 证明了每个靛蓝分子被四个邻近分子以 H-键组成一个网状体，这就合理地解释了它为何具有非常的高熔点 (390~392°C) 和低溶解度。Süsse 等人^[30] 测定了 H-原子的确切位置。分子内的 N...O 距离为 289.5pm (H...O: 226pm)，相应的分子间距离 286.0pm (H...O: 221pm)。NH 基是参与了对羰基上 O-原子之分叉式的分子内与分子间 H 键的形成。

靛蓝几乎不溶于稀酸和碱溶液中，但在浓 H₂SO₄ 中溶解。在非极性溶剂中，靛蓝为单体的，其浓度范围为 10⁻⁵~10⁻⁶ M，溶液与气体为红到紫色。在极性溶剂中，出现缔合而使溶液呈蓝色。这种溶剂变色现象主要是由于不同的 H 键性质造成的，它取决于溶剂的极性与缔合情况。这一事实就可用来解释 N, N'-二甲基靛蓝和硫靛蓝溶剂变色效应几乎可忽视的事实。

取代基对靛蓝和硫靛最高吸收的影响可用助色团的分配规则定性地加以定性预测。由于这些化合物具有一个与 C=O 基相邻的供电子基，若在 5-位上 (相对于受电子基的 2,5-位) 引入第二个供电子基，就可得到最大的红移。事实上，当供电子基引入于 5 位、4 位、7 位、6 位，则最高吸收按下列关系不断地红移：C(5)>C(4)>C(7)>C(6) (表 8-1)^[31]。靛蓝本身较其两个 3-吲哚酚亚单元不是

通过 2,2'-位相连的五个异构体最高吸收波长更长^[32]。6,6'-二溴取代靛蓝（古红紫染料）的最高吸收（590nm）较之靛蓝（606nm）在短波区吸收，这种简单化合物的光谱常处于居中的位置。受电子基的作用则与供电子基相反。靛蓝的 6-硝基衍生物和其 5-硝基衍生物相比呈现有较大的红移。如表 8-1 所示，在硫酸上取代基对颜色的影响一般要大于靛蓝。

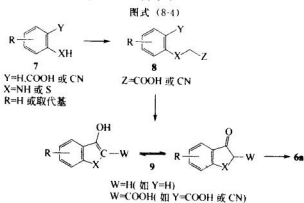
表 8-1 靛蓝（6a, X=NH）与硫酸（6a, X=S）的取代基对最长波长区的最高吸收的影响^[31]

取代基	靛蓝染料 ^①				硫酸染料 ^②	
	$\lambda_{\max}/\text{nm}$				$\lambda_{\max}/\text{nm}$	
位置	4,4'	5,5'	6,6'	7',7'	5,5'	6,6'
H	606	606	606	606	543	543
Cl	616	620	590	606	556	539
OEt	—	645	570	—	584	437
NO ₂	—	580	635	—	513	567

① 在 1,1,2,2-四氯乙烷中；② 在二甲基甲酰胺（DMF）中。

早在 20 世纪 60 年代曾用 MIM 方法对取代基效应进行了量子化学研究（见 2.3 节）^[33]。在激发态，靛蓝构架上 5,5'-与 7,7'-位上的电子密度下降，而在 4,4'-与 6,6'-位上的增大。 π -供电子基如卤族元素或 MeO 基在 5,5'-和/或 7,7'-位上会发生红移，在 4,4'-和/或 6,6'-位发生蓝移。同样，也可类似地解释因受电子基所引起的相反位移。

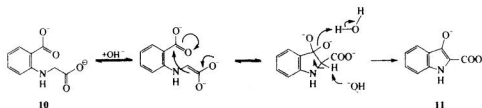
如上所述，已有许多靛蓝的合成方法，但仅有很少数方法工业上是重要的。对称靛蓝和硫酸的合成为图式（8-4）所示：



在 Heumann(1890) 经典靛蓝合成法中，邻氨基苯甲酸（7, X=NH, Y=COOH）先与氯乙酸反应生成 [(2-羧甲基)氨基]苯甲酸（8, X=NH, Y=COOH），再用 NaOH 在 200~220℃ 熔融转变成 2,3-脱氢-3-氧-1H-吲哚-2-羧酸（9, X=NH, W=COOH），最后在空气存在下（O₂）脱 CO₂ 进行氧化二聚反应生成靛蓝（6a）。（8）→（9）闭环的机理可认为是按类似于其硫同类物（8，即 X=S, Z=COOH 或 CN）进行的。最可能的闭环机理是，由苯甲酸盐（10）开

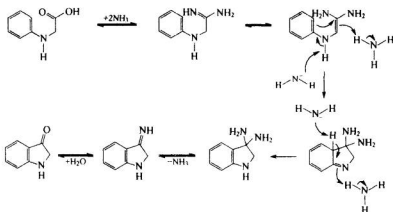
始，是碱催化两步环化/消去反应的过程，生成了 3-吡啶酚阴离子(11)，如图式 (8-5)所示。

图式 (8-5)



Pflegger 1901 年提出的靛蓝合成方法是比较经济的，因为它用价廉的苯胺 (7, X=NH, Y=H) 为原料，它也先和氯乙酸反应生成 (8, X=NH, Y=H, Z=COOH)，在直接环化至 (9) 之前 (X=NH, W=H) 将其加入到在 190°C 含有 NaNH₂ 的低熔的共熔 NaOH/KOH 混合物中。图式 (8-6) 表示了这种以 *N*-苯甘氨酸为原料较直接转化的机理。

图式 (8-6)

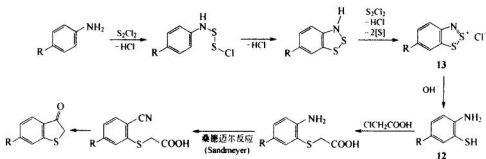


因为它们在邻位没有 COOH 基或 CN 基存在，Pflegger 的环化反应对含硫化合物与 *N*-烷化甘氨酸衍生物无效。在这种情况下，可直接用相应的氯磺酸或酰氯在无水 AlCl₃ 存在下进行酸-催化环化反应制得。

目前，靛蓝是按 Pflegger 合成方法进行生产的。原料为 *N*-苯基甘氨酸。由苯胺与 CN⁻ 和 CH₂O 在 NaHSO₃ 缓冲溶液中反应，先得到 (2-苯基氨基) 乙腈，最后水解得到 *N*-苯基甘氨酸。

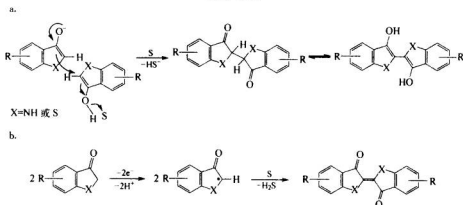
取代的硫代-3-吡啶酚 [9, X=S, 1-苯并噻吩-3(2H)-酮] 可按图式 (8-7) 所示由 2-氨基噻吩 (12) 制备。它可通过所谓的 Herz 反应将取代的苯胺与 S₂Cl₂ 反应得到 1,2,3-二噻唑盐 (13) 中间体。将噻吩 (12) 与 2-氯乙酸反应，NH₂ 被 CN 基所取代，最后进行环化。若原始苯胺 4-位未被取代，则可被来自 S₂Cl₂ 第二当量的 Cl-原子取代。有关此复杂反应机理已在文献 [34] 中阐述。

图式 (8-7)



工业上, 3-吡啶吩 (9, $X=NH$) 用空气氧化成靛蓝, 硫代-3-吡啶吩 (9, $X=S$), 则用硫化氢生成硫靛。反应机理的主要部分已被确定^[35]。在其他氧化反应中, 电子转移既可通过氢化物转移 [图式 (8-8)a] 也可通过游离基机理 [图式(8-8)b] 来实现。

图式 (8-8)

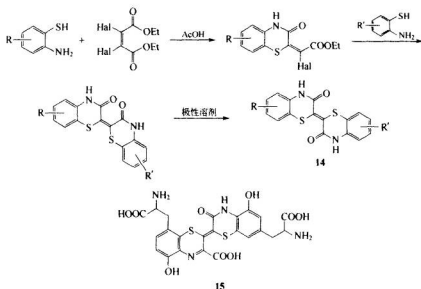


已合成了各种类型的靛蓝衍生物用作有潜在用途的功能染料。Ichimura 等人^[36]提出了半硫靛衍生物的 (Z)/(E) 型互变异构现象可用在耐疲劳的光变色过程中, Tanaka 等人^[37]报道了通过亚甲基将高分子链连接在靛蓝 5 与 5'-位上, 以呈现铁磁性。这种 '高分子' 靛蓝被认为是第一个有机铁磁性化合物。

正如在 2.5 节所讨论的, 靛蓝类染料的颜色是由于两对每个有一个 $C=O$ 与一个 NH 基交叉共轭的结果^[38]。在靛蓝、硫靛及它们的衍生物中, 在发色基的两端都接连上了芳环, 形成了含有两个五元环的芳杂环体系。

Kaul^[39]所叙述的噻吩靛蓝 [14, [2,2']-双 (1,4-苯并噻吩基烯)-3,3' (4H, 4'H)-二酮] 是硫靛的六元环同类物。它可由两当量的 2-氨基硫酚和 1 当量 2,3-二卤代马来酸 (或富马酸) 在沸 $AcOH$ 中反应而制得 [图式 (8-9)]。反应分几步进行, 当仅用 1 当量氨基硫酚时, 可分离出其单环构化的中间体, 这时将导致生成 (E)/(Z) 异构体混合物。

图式 (8-9)



噻嗪啉蓝 (14) 在结构上和一组称之为 trichlosiderins 的天然棕色色素相关联。它们可以从人和动物的毛发及鸡毛中分离出来。Trichochrome B (15) 就是其中一例。

噻嗪啉蓝 (14) 及其衍生物溶解度非常低, 致使它们成为理想的染料。令人惊奇的是: 这些化合物中的最初被山道士 (Sandoz) 公司所发现, 在 26 年后才被克莱恩 (Clariant) 公司命名为 Novoperm 红 4G70 (C. I. 染料红 279) 进行商品化生产。这些染料在固体状态的波长相对于在溶液中时具有明显的红移。例如未被取代的噻嗪啉蓝 (14, $R=R'=H$), 在溶液中的最高吸收为 450nm, 在固体状态时为 533nm。此现象主要是由于在固体状态时分子上的 NH 基与相邻分子上的 C=O 形成分子间 H—键所致。带有类似光谱性质的羰基染料将在 8.13 节和 8.14 节中详细讨论。

尽管噻啉染料作为传统染料的兴趣已不是很大, 但作为功能染料, 这些化合物仍具有一定的潜力。

8.4 取代的蒽醌染料的合成概况

许多用于染料的中间体都由苯或萘的芳环的亲电取代反应, 或对原芳香化合物中取代基进行亲核和均裂取代反应来制得。与这些较“经典”的中间体相反, 被取代蒽醌^①不仅可由上述取代反应, 而且也可以从某种特定的反应而得到。另外, 某些简单的双取代和三取代蒽醌本身就是染料。本章将讨论被取代蒽醌的制

① 在染料工业中只有 9,10-蒽醌是用于表达这类化合物, 如提到“蒽醌”就是指这个特定的异构体。

备情况^[40]。

蒽醌染料的历史可追溯到对土耳其红化合物-茜素结构(1,2-二羟基蒽醌)的阐述。在20世纪初期,就已发现了许多重要的阴离子蒽醌(还原)染料,特别是Bohn、Schmidt、Ullman、Scholl、Bally和Kunz等人所发现的染料,在此仅举少数几例。早在60年之前已研究出了对蒽醌环修饰的实验条件。但是,虽然这些反应具有工业重要性,其机理大部分仍不清楚,在过去30年对机理的研究几乎没花什么精力。其原因之一,是在许多不同的反应条件(碱熔、高温与高压)下所得的(副)产品的鉴定非常困难;另一部分原因是,在正式发生取代反应之前,经常会发生多种酸/碱与还原氧化平衡,使情况十分复杂化。

约80%~90%的所有工业化的蒽醌产品都基于蒽醌磺酸,其中约90%是蒽醌1-磺酸相应的衍生物,它是合成蒽醌染料的最重要中间体1-氨基蒽醌的前置体。遗憾的是,蒽醌-1-磺酸只能由 Hg^{II} 催化磺化而制得。(如没有 Hg^{II} 存在下磺化时,由于体积庞大的磺基要避免 $C=O$ 基的空间障碍,将100%地发生2-位上的磺化)。目前尽管在技术上可将 Hg^{II} 从废水中去除,但它是一个较昂贵的工艺,这就解释了为何要研究其合成的它途径。

蒽醌的硝化反应已有100多年历史,但1-硝基蒽醌较难提纯,因为该反应会产生1-硝基蒽醌与2-硝基蒽醌、还有1,5-和1,8-二硝基蒽醌混合物。事实上,尽管花了很大努力,只有住友(Sumitomo)(日本)公司成功地用此法生产1-硝基与1-氨基蒽醌!

根据对在硝化和氯化反应中观察到的实验事实,通过计算 π -电子密度和键长,Titz与Nepras^[41]认为:在9,10-蒽醌上进行亲电攻击时,1-位比2-位稍为有利。在蒽醌一个苯环上的取代反应对另一苯环的反应性几乎没有什么影响,因此,要获得完全单取代产品就很难。由于上述原因,在住友公司的工艺中,当原料消耗了约80%后就停止硝化反应。

许多蒽醌的反应是在浓 H_2SO_4 中进行的。在讨论任何反应之前,必须要考虑的是,在如此强的酸性条件下,蒽醌的两个 $C=O$ 基之一可能质子化(16a, $pK_a=8.40$ ^[42]),由此溶液的顺磁性所得出的结论,并有约5%以双游离基阳离子(16b)的形式存在^[43]。



通常,蒽醌染料或蒽醌染料衍生物的制备是在强酸性或强碱性溶剂体系中进行。为了深入了解这些反应,必须考虑定量表示酸/碱度的哈迈特(Hammett)常数^[44]。

$$H_0 = pK_{HB^+} - \lg([BH^+]/[B]) \quad (8-2)$$

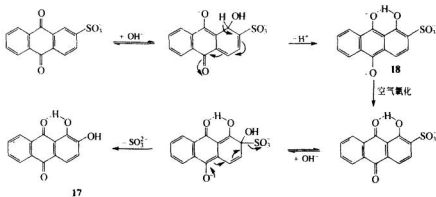
代表内在酸度范围的酸度函数 H_0 可从约0.1M H_2SO_4 水溶液即在某一个特

定的 pH 值开始来测定。加入某个中性碱 B (例如 2-硝基苯胺), pK_{HB^+} 可通过分光光谱法测定了酸与共轭碱的质子化形式对非质子化形式的浓度比, $[BH^+]/[B]$ 予以测定。然后, 慢慢地增加 H_2SO_4 的浓度。每一步都要测出 $[BH^+]/[B]$, 这一系列参数和 pK_{HB^+} 一起, 按 (8-2) 式来计算 H_0 。若 $[BH^+]/[B] > 20$, 则不能准确测定 H_0 。在此情况下应使用较弱的碱 B' (例如 4-氯-2-硝基苯胺) 在一定的浓度范围内仍可测定 H_0 。用初始的 H_0 值和新测得的 $[BH^+]/[B]$, 就可计算出 $pK_{B'H^+}$ 。目前, 在较浓 H_2SO_4 水溶液中进行一系列测定时就采用较弱的碱 B' 。逐步地, 较弱的碱 (二硝基苯胺或三硝基苯胺, 葱醌等) 也用来测定 $[BH^+]/[B]$ 。从这些实验, 可得出结论: 100% H_2SO_4 ($H_0 = -11.93$) 约比 0.1M H_2SO_4 水溶液 ($pH = 1$) 强 10^{12} 倍。除了 H_2SO_4 以外。其他无机酸的类似酸度函数, 甚至超强酸 ($HSO_3F \cdot SbF_5^{[45]}$) 与阴离子碱类 (H-函数^[46]) 也都已经清楚。还有, 根据 Schwarenlach 的开创性工作, 类似的碱度函数, 例如高浓度的 NaOH 水溶液或强碱混合物 (如 $t\text{-BuOH}/t\text{-BuO}^-$ 对), 虽然研究得不太深入, 但也已清楚^[47]。毫无疑问, 运用这些方法会对葱醌化学中某些复杂反应的深入了解有较大的帮助。

取代反应是葱醌和其他含有芳环或醌构环的稠环化合物的典型反应, 这些反应的特征是具有复杂还原氧化过程的互变和异裂取代。结果在某些反应中, 从化学计量角度来看好像是非常不合理的机理。例如, 以 H^- 为离去基的亲核芳香取代反应。在下面将会指出, 这种转化并不直接对应于某一取代反应, 而是多步反应过程。

经典的例子之一是由葱醌-2-磺酸经 KOH 熔融来合成茜素 (17) [图式 (8-10)]。OH⁻ 基取代的位置开始时没有确定, 但从类似的反应来判断, 可能它攻击到 1-位上 [如图式 (8-10) 所示]。下面所列的机理提供了“假氢化物”取代反应的例子, 因为 OH⁻ 的加成并不直接导致 H⁻ 的消去, 而是形成了中间产物的氢醌 (18)。后者经空气氧化成 1-羟基-9,10-葱醌-2-磺酸。而磺酸基即按正常的加成/消去反应机理进行亲核芳香取代, 在有吸电子 C=O 基[●]存在下, 反应就更易进行。

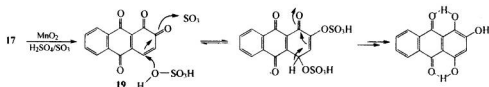
图式 (8-10)



● 在这些强碱性反应条件下, (18) 与 (17) 的 OH 基可能也处于解离状态。

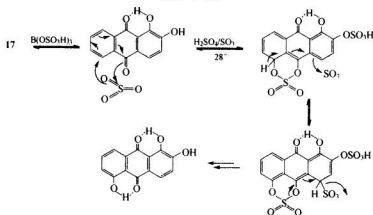
蒽醌上的 H—原子不仅在碱性，而且在强酸性介质中也可以被 OH^- 所取代。当发烟硫酸（含 SO_3 的 H_2SO_4 ）与最少在 1-位上有一个 OH —基的羟基蒽醌反应时，此反应称之为 Bohn-Schmidt 反应 [图式(8-11)~图式(8-13)]。第一步，强氧化剂 (MnO_2 , PbO_2) 将茜素 (17) 转变成蒽-1,2,9,10-四酮 (19)，然后再与 H_2SO_4 反应 [图式(8-11)]。

图式 (8-11)



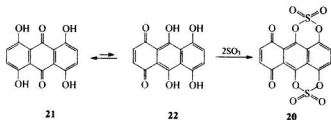
单独的发烟硫酸也可作为氧化剂，但只有在有 $\text{B}(\text{OH})_3/\text{SO}_3$ 混合酐存在下才能反应， SO_3 亲核加成反应之后 [图式(8-12)]。加到 (17) 的加成反应发生在较亲电性的，即未被取代的核上，生成六元环的中间硫酸酯，这一现象已为 ^1H NMR 所证实^[48]。

图式 (8-12)



环硫酸酯 (20) 的结构是令人感兴趣的 [图式(8-13)]。它来自 1,4,5,8-四羟基-9,10-蒽醌 (21)，主要是在其相应的双互变异构体 (22) 上所带的两个邻位 OH 基进行酯化的结果。令人惊奇的是，(21) 与 (22) 之间的平衡偏向于 9,10-醌构，而不是 1,4-醌构。

图式 (8-13)



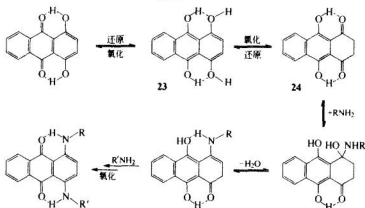
在 Bohn-Schmidt 反应中，用发烟硫酸可引入多达 6 个羟基，其最终产品为

1,2,4,5,6,8-六羟基蒽醌，它在 20 世纪初期当做煤染染料，其名为 Alizarin 蓝 SWR。

所讨论的碱性羟基化的反应机理 [图式(8-10)] 也适用于用氨基取代磺酸基或卤族元素。例如，蒽醌-1-磺酸用 30% 氨水于 175℃ 反应可转变成 1-氨基蒽醌，它再在 200℃ 和有氧化剂存在下就转化成 1,2-二氨基蒽醌。1-(苯胺基)-9,10-蒽醌在 60℃ 并有苯胺阴离子 (由钠/苯胺而得到) 和空气 O_2 存在下很易转变成相应的 1,4-二苯胺基的衍生物。这些制备原理被广泛地应用到 1,2-稠合的二氢吡嗪染料领域 (见 8.9 节)

1,4-二氨基蒽醌化合物和它们的烷基化及芳基化衍生物的制备具有重要的工业意义。1,4-二羟基蒽醌 (醌茜) 首先还原成其隐色体 (23)，它具有插烯酸 (vinylogous acid) 衍生物的性质，并可与脂肪胺逐步进行反应 [图式(8-14)]。除非有 $B(OH)_3$ 存在，否则芳胺在此工艺中不起反应。(23) 与 (24) 中连接的 H-质子被取代的反应将在 8.5 节讨论。

图式 (8-14)

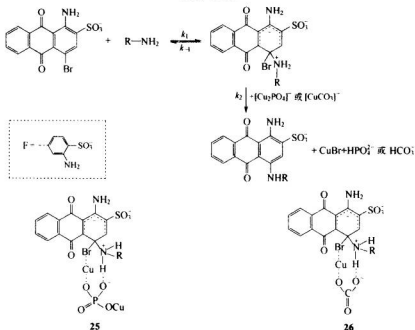


将氨基引入到蒽醌核上最重要的工业方法是卤素原子的亲核芳香取代反应。此反应可用金属铜、 Cu^0 和 Cu^I 离子作催化剂。所有这些铜催化取代反应称为乌尔曼 (Ullmann) 反应。卤基的活性增大顺序为 $Cl < Br < I$ 。Ullmann 反应可在一个令人难解的多种条件下进行。特别是有关催化剂，所用铜的氧化状态出现了相互矛盾的争论。其部分原因可能是由于 Ullmann 反应常被用来制备那些容易进行还原氧化平衡的蒽醌衍生物，而与卤化苯不起反应的场合。Ebcerson 认为这是有机化学家们没有足够地考虑电子转移反应和反应机理背景的缘故^[49]。我们认为，这个状况近年来已经有所改变。在色化学领域和含铜活性物种的催化紧密相关的两个反应——桑德迈尔 (Sandmeyer) 与米尔文 (Meerwein) 反应就是绝好的例子。十年前各种反应条件仍令人手足无措。目前对这些反应的理解水平已清晰多了^[50]。

Ullmann 反应基本上有在水介质中和在非质子溶剂中进行的两种类型。在水介质中进行 Ullmann 反应对以 1-氨基-4-溴-9,10-蒽醌-2-磺酸 (“溴氨酸”) 为基

础来生产许多蓝色、绿色的直接、阴离子、活性染料是特别重要的。尽管已作了相当多的研究，但在相当一段时间内，Cu 催化剂的有效氧化状态是不太清楚的。Tuong 与 Hida 找到了证据认为催化剂很可能是 Cu^{I} 活性物种^[51]。Vrba^[52]最近核实了这个事实。他对用溴氨酸与 2,4-二氨基苯磺酸在 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 与 $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ 缓冲溶液中进行动力学研究的结果有力地证明了这是双功能性催化。在 $[\text{Cu}^{\text{I}}]$ 催化时反应速度为一级或二级反应，它取决于所用的缓冲剂（分别为碳酸或磷酸），在 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 或 $[\text{PO}_4^{3-}]$ 中对于两种反应剂来说都是一级反应。假定的机理如图式（8-15）所示。取决于所用的缓冲液，其第二步的过渡状态很可能是（25）或（26），离去基是 CuBr 。

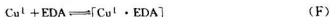
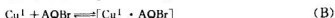
图式（8-15）



Hida 及其合作者深入研究了在非质子介质中进行的 Ullmann 反应^[53,54]。他们在 1,2-二甲氧基乙烷/甲基溶纤剂 4 : 1 混合溶剂中，以 CuBr 为催化剂，2-氨基乙醇和 1,2-乙二胺对 1-溴-9,10-蒽醌与 4-氨基-1-溴-9,10-蒽醌进行了氨基脱溴反应。在 Ullmann 反应过程中 Cu^{I} 活性物种被氧化成 Cu^{II} （见下面）。 Cu^{II} 活性物种则主要以与 2-氨基乙醇或 1,2-乙二胺形成络合物形式存在。其真正的氧化试剂可能是蒽醌中间产物（AQ）。其反应机理与反应动力学相对较复杂，并且对两个所研究的亲核试剂给出了不同的结果[●]，如下面反应式所示。

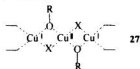
式中：AOBr 代表 1-溴-9,10-蒽醌，AME 代表 2-氨基乙醇，EDA 代表 1,2-乙二胺：

● 这可能由于 2-氨基乙醇在非质子溶剂体系中是一个 H^+ 源的事实。

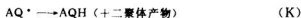


Hida 及其合作者们证实了在水介质中的 Ullmann 反应中催化剂是 Cu^{I} ，它与在水溶液中所形成的络合物是不同的。Paine^[55]用碘苯进行研究，虽然并没有卤代蒽醌的典型还原氧化性质，也作出了类似的结论。尽管如此， Cu^{II} 也是有效的催化剂，但不是通过直接途径 [步骤(D)与(E)]，并且仅在 2-氨基乙醇作为反应剂时适用。显然，1,2-乙二胺与 Cu^{II} 形成了太稳定的络合物以致没有足够的反应性。

Hida 及其合作者们介绍了另一个有趣的观察结果，若用 Cu^{I} 与 Cu^{II} 的混合盐较之于单用 Cu^{I} 盐会提高其反应速度，但它们必须含有 OH、MeO 或 OCOR 取代基时才有效^[54]。由 Cu^{I} 和 Cu^{II} 所组成的被烷氧基或羟基予以中心桥联的混合价活性物种 (27) 被认为是催化剂。遗憾的是没有人继续做实验来验证 Bethell 等人所得的结果^[56]，他们曾经小心地进行了 1-卤蒽醌与伯脂肪胺在 MeCN 中 与有 Cu^{I} 盐存在下的动力学研究。

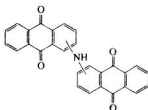


上述机理中 (A)~(C) 步骤，从 ESR (电子自旋共振) 光谱^[53]可测出形成的顺磁活性物种，很像是可能从 Cu^{I} (步骤 H) 经电子转移而产生的 1-溴蒽醌游离基阴离子 ($\text{AOBr}^{\cdot-}$)。ESR 讯号强度与时间相关性，与蒽醌 (AQH) 的产率平行，即相应于原料脱溴副产品 [步骤(J)]。此结果支持了脱溴的假说，而脱溴反应确是由于形成游离基阴离子造成的。在 Hida 的工作之前，有关此反应的各种均裂、异裂或氢化物转移的机理都曾被提出过^[57]。这个游离基阴离子 $\text{AOBr}^{\cdot-}$ 也可能与生成二聚体副产物有关 [步骤(K)]，该副产品也经常出现在 Ullmann 反应中。



在合成阴离子和分散染料过程中，氨基脱溴反应常发生在与 1-氨基-4-溴-9,10-蒽醌-2-磺酸、1-氨基-2,4-二溴-9,10-蒽醌或 4-溴-1-(甲氨基)-9,10-蒽醌的反应中。除此之外，对生产诸如 1-氨基和/或 2-氨基 (或氯代) 蒽醌的二聚体，

蒽醌亚胺 (28) 时, Ullmann 反应也是很重要的。



28

蒽醌亚胺是生产吡啶还原染料的中间体。在它两个反应组分上可继续予以取代。反应经常在硝基苯中于 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 进行。一般说来, 制备 1,1'-蒽醌亚胺要较 1,2'-蒽醌亚胺容易, 而 1,2'-蒽醌亚胺又较 2,2'-蒽醌亚胺容易些。后者最好由 2-碘-氨基蒽醌-和 2-氨基蒽醌通过 Ullmann 反应来制备。

8.5 取代的蒽醌染料的颜色与结构

未被取代的蒽醌在约 405nm ($\epsilon = 60\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 处有一个弱吸收谱带, 使它带有浅黄色, 这是由于 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁的结果^[58]。与吸电子取代基相反, 供电子基会产生明显的红移, 特别是处于 1-位上。因此, 有不少仅带有 1~2 个供电子基团、结构又较为简单的蒽醌染料, 具有工业重要性。它们的颜色并不是由于 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁 ($\lambda_{\text{max}} = 320\text{nm}$, $\epsilon = 4000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 而是涉及到 $\text{NH}(\text{R})$ 或 OH 基上孤对电子的电荷转移 (CT) 谱带。这个解释得到了价键法 (VB) 与分子轨道法 (PPP) 计算的支持^[58,59]。1-与 2-氨基-9,10-蒽醌上的 C—原子在基态和第一激发态时所计算出的电子密度, 说明了在 1-和 2-位上 π -电子云密度在激发态时下降, 而在 9-, 10-位上则增加^[60]。这相应于在激发态时部分电荷从 NH_2 基向两个 C=O 基之一的 O—原子上转移。

某些经选择的 1-和 2-位取代的蒽醌衍生物光谱数据列于表 8-2 中, 它们提供了一些重要的特性。取代基的供电性的增加 ($\text{MeO} < \text{OH} < \text{NH}_2 < \text{NHMe} < \text{NMe}_2$) 产生了吸收波谱预期的红移和增色位移。但这一规律, 只对 2-位取代的蒽醌染料而言是完全正确的。一般说来, 1-位取代的化合物的吸收带则较强并向较长波长方向位移。这种差距是由于在 1-位取代蒽醌中有形成分子内 H—键的缘故。当然, 在 1-(二甲氨基)-9,10-蒽醌分子内不可能形成 H—键, 同时还有空间效应的原因, 这两个甲基不能与蒽醌体系处在一个平面上, 这就解释了为什么其光谱与那些相应的非甲基化或单甲基化的同系物之光谱完全不同的原因。除此之外, 形成了一个分子内 H—键就会降低与溶剂分子相互作用的数目。1-位和 2-位-氨基-9,10-蒽醌在 MeOH 中的吸收波长大于其在苯中 (见表 8-2)。这种性质对那些在激发态电荷分离比在基态时更大的化合物来说是典型的。因此, 所观察到的溶剂变色现象对 1-氨基衍生物来说是比较小的, 因为由于分子内 H—键的存在, 与溶剂相互作用就处于次要地位。

表 8-2 1-和 2-位取代 9,10-蒽醌在 MeOH 中的光谱数据^[58]

取代基	1-位		2-位	
	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\epsilon/(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\epsilon/(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$
Me()	378	5 200	363	3 950
OH	402	5 500	368	3 900
NH ₂	475(452) ^①	6 300	440(403) ^①	4 500
NHMe	503	7 100	462	5 700
NMe ₂	503	4 900	472	5 900

① 在苯中。

蒽醌有两个特性，对于蒽醌阴离子染料和蒽醌分散染料，以及部分还原染料而言，显得非常重要：即在 1,4-位上引入的两个供电子基所引发的红移与增色效应。有关 1,4-二氨基蒽醌、1,5-或 1,8-二氨基蒽醌的光谱数据比较如表 8-3 中所示。与 1-氨基的相比较（见表 8-2），1,5-和 1,8-异构体的消光系数增大约 3 倍，其相应的谱带也强烈地向长波区位移。

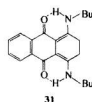
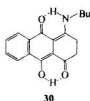
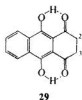
表 8-3 3 个不同的二氨基-9,10-蒽醌在 MeOH 中的光谱数据^[58]

取代基位置	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\epsilon/(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$
1,4	550/590	15 850(2×)
1,5	487	12 600
1,8	507	10 000

在 1,5-和 1,8-异构体中， ϵ 值的线性增大是由于其两个芳环上各自增强的电荷密度很难进行电子相互作用所引起的。PPP 算法除了未预测到 1,4-二氨基蒽醌的光谱之有双重吸收峰外，已预测到其 ϵ 值增大三倍^[60]。

蒽醌染料的 1-和 4-位上如有芳氨基，则在 400nm 区域就多了一个吸收带，如阴离子染料 Alizarin 蓝绿 G(cyanine green G, C. I. 酸性绿 25)。此化合物分别在 1,4-与 1',4'-位上带有两个 4-甲基苯胺基和两个磺酸基，其最高吸收出现在 410nm、608nm 和 646nm 处^[61]。

带有羟基或伯、仲氨基取代基的蒽醌衍生物原则上都有互变异构平衡。最近 20 年来，这些物质已用 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 研究过。没有捕捉到普通的蒽醌衍生物有互变异构体，但是，在某些相应的还原隐色体化合物中，必须假设有不平常的互变异构体存在。1,4-二羟基-9,10-蒽醌 (quinizarin, 茜醌)、1-(丁氨基)-4-羟基-9,10-蒽醌和 1,4-双(丁氨基)-9,10-蒽醌与其还原体的主要平衡并不是相应的 1,4,9,10-四羟基、4-(丁氨基)-1,9,10-三羟基或 1,4-双(丁氨基)-9,10-二羟基蒽醌，而是 2,3-二氢互变异构体 (29~31)^[62]。这些结果可用半定量芳香性理论来加以解释。



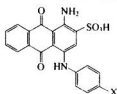
8.6 离子型蒽醌染料

离子型蒽醌染料具有水溶性、离子化的取代基。在阴离子及阳离子染料中依次几乎全部是磺酸基或不同类型的季铵基团。阴离子蒽醌染料是含 1-羟基（或取代的）或 1-氨基的蒽醌磺酸化合物，它们的阴离子特性在很大程度上决定了它们是染蛋白质纤维的染料或活性染料，尤其是绿、蓝或紫色染料。作为 SO_3^- 基可以连接在蒽醌环上或芳氨基上。某些阴离子蒽醌染料属于还原染料隐色体的硫酸酯，这部分将在 8.12 节中单独讨论。

最重要的阴离子蒽醌染料可由 1-氨基-4-溴-9,10-蒽醌-2-磺酸（溴氨酸）经亲核取代反应而制得，这在前面 Ullmann 反应（见 8.15 节）章节中已讨论过了。

典型的阴离子蒽醌酸性染料是 Acilan Direct 蓝 A(32, $\text{X}=\text{H}$; C. I. 酸性蓝 25)。当分子中的苯氨基为 4-十二烷基苯氨基所取代，同时又引入第二个磺酸基[●]以提高其溶解度，就得到 Carbolan 蓝 B(32, $\text{X}=\text{C}_{12}\text{H}_{25}$; C. I. 酸性蓝 138)。长脂肪链可明显提高对蛋白质纤维如羊毛的亲合力，结果提高了在蛋白质纤维上的耐洗牢度。两亲性较低的例子是在 4'-位上用丁基取代了十二烷基的 Nylosan 蓝 N-GL (C. I. 酸性蓝 251)。

化合物 (32) 也可以用来作为活性染料的分子平台。著名的例子是 Remazol 艳蓝 R(C. I. 活性蓝 19)，它在 (32) 的苯胺环 3'-位上接上 $\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2\text{OSO}_3^-$ 基 ($\text{X}=\text{H}$)。在溴氨酸中间体上引入任何活性基都是很容易实现的。



32

由溴氨酸衍生而来的活性染料一般都在苯环上或在活性基上引入第二个磺酸基。例如，Drimalan 蓝 F-2GL(C. I. 活性蓝 94) 在苯氨基的 2'-位上有一个磺酸基，在 4'-位上带有（一氯二氮嘧啶基）氨基基团。活性染料 Cibacron 蓝 FZG-A (C. I. 活性蓝 2) 带有三个 SO_3^- 基，由于它用于分离酶，将在 15.4 节中讨论。

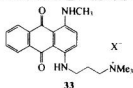
在过去 20 年中，蒽醌型活性染料丢失了部分市场份额给由三苯二噁嗪衍生的蓝色活性染料（见 4.4 节）。

第二类最大的阴离子蒽醌染料是在芳核环上带有磺酸基的 1-(烷基)-4-(芳氨基)-和 1,4-双(芳氨基)-蒽醌染料。例如，在 8.5 节中已经提到过的 Alizarin Cyamine 绿 G。

● 位置未定。

最早的一类阴离子蒽醌染料是那些 1,5-二氨基-4,8-二羟基-9,10-蒽醌的磺化产品,这类染料的第一个品种是 Alizarin 宝石蓝 B(Alizarin Saphirol B, C. I. 酸性蓝 45),它是上述母体染料的 2,6-二磺酸产品。在过去的几十年内,这类染料的重要性已降低了。

在 20 世纪 50 年代,被悬置的阳离子蒽醌染料因其对聚丙烯腈纤维有很好的染色潜力而被开发(见 11.5 节)。例如 Astrazon 蓝 FGL[(33); C. I. 碱性蓝 22],在其 4-位上含有一个 [3-(三甲氨基)丙基]氨基,并且可以通过各种反电荷的阴离子,如, Cl^- 、 ZnCl_4^{2-} 或 MeOSO_3^- 来改进其溶解度。就我们所知,有关此带电荷之侧链长度对阳离子蒽醌活性染料染色性能的影响,未见有系统的研究发表。



8.7 取代的蒽醌分散染料

近年来,由杂芳重氮组衍生的具有高艳度和高牢度的单偶氮蓝色分散染料的重要性在不断地增加。尽管如此,以蒽醌为母体的蓝色分散染料仍被广泛地应用着。在 1,4-或 1,4,5,8-位上的进行取代会产生出红、紫、蓝、绿色谱的分散染料。



34a $\text{X}=\text{OH}$, $\text{Y}=\text{NHR}$

34b $\text{X}=\text{Y}=\text{NH}_2$

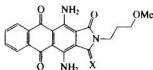
34c $\text{X}=\text{Y}=\text{N}(\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{Cl})_2$



35a $\text{X}=\text{NHR}$, $\text{Y}=\text{OH}$

35b $\text{X}=\text{OH}$, $\text{Y}=\text{NHR}$

($\text{R}=\text{H}$, alkyl, 或 aryl)



36a $\text{X}=\text{O}$

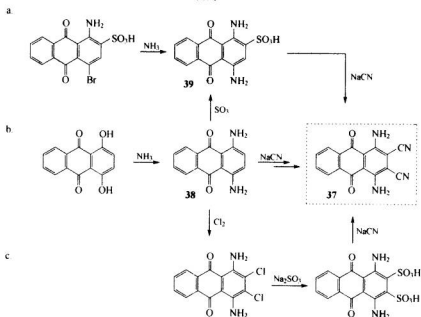
36b $\text{X}=\text{NH}$

1923 年与 1924 年上市的两个最早的分散染料是 Dispersol 红 A-2B(34a, $\text{Y}=\text{NH}_2$; C. I. 分散红 15) 和 Dispersol 蓝 B-G(35a, $\text{Y}=\text{NHMe}$; C. I. 分散蓝 26)。在大多数情况下,上述类型染料最新的工业化产品,在电子云密度较高的芳环的 2-位或 2,3-位上还含有其他取代基(如 35),因为这样一般可以增加色光的艳度。如 Latyl 艳蓝 TP(36a; C. I. 分散蓝 60) 与 Foron 翠蓝 S-BL(36b; C. I. 分散蓝 87)。它们的关键中间体是 1,4-二氨基-2,3-二氧基-9,10-蒽醌(37),它可由 a. 1-氨基-4-溴-蒽醌-2-磺酸(溴氨酸)或 b. 1,4-二羟基-9,10-蒽醌(靛茜)或 c. 1,4-二氨基-2,3-二氧基-9,10-蒽醌制得。

1,4-二氨基蒽醌-2,3-二磺酸转化成(37)是单一的亲核芳香取代反应[图式

(8-16)c]。与此相反, 1,4-二氨基蒽醌(38)的双氰化与(39)的3-位氰化是亲核取代反应与氧化反应的复杂组合[图式(8-16)b与a]。值得注意的是, 从反应机理方面来看, Adam与Winkler^[63]认为1,4-二氨基-9,10-蒽醌的*N*-单烷基化或*N*-单芳基化化合物的双氰化反应明显地不同于1,4-二氨基蒽醌的相应反应。

图式 (8-16)



在染聚酯纤维时, 染料的耐升华牢度非常重要。聚酯纤维在染色时或染色后要经受短时间的 200°C 加热。对醋酸纤维的纺织品则不同, 这时染料对 O_3 、 NO 、 NO_2 的牢度则更重要。因此, 对相当一部分工业化蒽醌分散染料来说, 它们对上述两种纤维材料之一是非常有用的, 但对另一种就不一定适用。

稠环化合物, 如苯并蒽酮(见 8.9 节)是还原染料的重要组分, 在水中溶解度极低, 它们不能用作分散染料, 但有一例外, 3-甲氧基苯并蒽酮(Duranol 艳黄 6G; C. I. 分散黄 13)可用作分散染料。

与分散偶氮染料相似, 蒽醌分散染料在水中的溶解度可通过引入取代基, 特别是 *N*-烷基、*N*-(ω -烷基) 烷基或 *N*-(ω -羟基) 烷基来予以调整。

就我们所知, 仅有一个用于染聚酰胺纤维工业化的蒽醌活性染料, Procion 蓝 RS(34c, C. I. 活性蓝 6)。

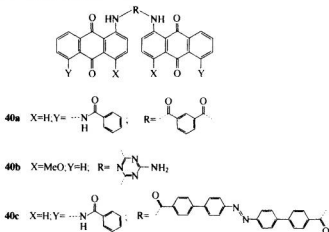
在分散染料综述文献[64]中, 包含了关于蒽醌分散染料的进展的评述。

8.8 取代的蒽醌还原染料

最重要的还原染料既有本节所讨论的较小的一类: 取代蒽醌类也有较大的一类: 高度稠合的蒽醌衍生物或其同类物(见 8.9 节~8.11 节)。一般说来, 这两类

染料提供了目前可达到的最高的耐光牢度与湿处理牢度。尽管它们具有优异的性质,但近二十年内实际上以蒽醌为基础的还原染料并没有什么发展^[40]。在 1989 年和 1990 年,拜耳公司和住友公司已停止生产还原染料。看来应用于纺织品的工业研究领域已饱和,某些应用于颜料方面的新的色素(见 8.13 节)已被开发。

从结构上来看,用作染黄、橙、红和紫色的(酰胺)蒽醌是最简单的蒽醌还原染料。其中以 1,4-与 1,5-双取代(酰氨基-)蒽醌染料,例如 Indanthren 橙 GG[●](40a; C. I. 还原橙 17),最为重要。Cibanone 红 G(40b; C. I. 还原红 28),令人感兴趣的是它由三聚氯氰与两当量的 1-氨基-4-甲氧基-9,10-蒽醌反应而制得的三嗪桥基。随后再用氨将另一个氯原子取代。Indanthren 黄 GGF(40c; C. I. 还原黄 10)在还原过程中的强还原条件下其偶氮桥保持稳定,而偶氮染料在此条件下一般是要被还原的!这可设想偶氮桥的还原必须形成腈式异构体,而在(40c)中当然不可能形成腈体^[65]。



在 8.4 节中已经提到过蒽醌亚胺(28)。除了少数几个例外,它们不再用作还原染料,而是用作合成唑啉染料的中间体(见 8.9 节)。

8.9 与蒽醌相关的高度稠合还原染料

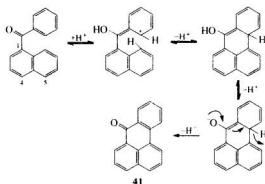
在本节中,我们将要讨论闭环反应所得的蒽醌衍生物和其相关的化合物,以及至少含有四个稠合芳环或杂芳环的还原染料与颜料。基本上,所有这些环构化都具有相邻芳环的两个次甲基(=CH--)之间通过单键相连的特点,或者是在次甲基与伯氨基之间,经去质子化作用和氢化物转移而脱去 H_2 制得。一般说来,氧化是一个涉及到原料蒽醌或其稠合产物典型的醌/氢醌还原氧化反应。氢醌可以用空气或另加氧化剂使其再氧化。在此反应中,所谓的游离基中间体问题

● 原德国生产商标还原染料为 Indanthren,但在美国获许可证的生产商则用 Indanthrene。(原注)
中国国内俗称则称之为阴丹士林染料或士林染料。(译注)

仅被很肤浅地研究过（见下文）。有关蒽醌/ AlCl_3 的详细电化学研究报告已由 Cheek 与 Osteryoung^[66]发表。

稠环蒽醌染料制备的关键是 Scholl 反应^[67]，如从 1-萘基苯基酮在 AlCl_3 和微量水存在下合成苯并蒽醌（41；苯并[de]蒽-7-酮）如图式（8-17）所示。水分子在第一步有利于原料的质子化，下一步，就发生了由经典的取代基效应产生的分子内芳香亲电取代反应。即在蒽核 5-位上，而不是在 4-位上的吸电子基阻碍了反应的进行。在第三、第四步，其中间的烯醇 OH 基首先被去质子化并引发了氯化物的转移，它形式上相应于全部 H_2 的离去（氧化）过程。

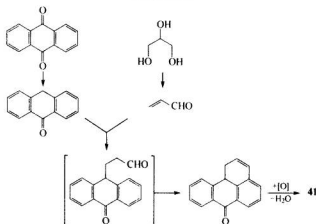
图式（8-17）



Scholl 反应还没有从机理上充分研究过，Clower 曾提出游离基阳离子是反应中的中间体^[68]。关于这方面的综述文章，Balaban 与 Nenitzescu 的工作值得推荐^[67]。

有关苯并蒽醌（41）的工业化合方法如图式（8-18）所示。蒽醌与甘油在含有元素 Fe 的浓 H_2SO_4 中反应。众所周知，按 Skraup 吡啶合成法，在此条件下甘油转变成了丙烯醛（丙-2-烯醛），而 9,10-蒽醌则被还原成蒽-9(10H)-酮。现在还不清楚丙烯醛是否攻击了蒽醌或它的还原体，也不清楚其中间体醛是否真的形成了。在进行了分子内的弗-克反应（Friedel-Crafts）后，再经脱水就生成了二氢苯并蒽醌，最后再按在 Scholl 合成中的类似情况进行氧化。

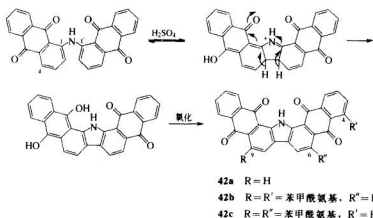
图式（8-18）



将 1,1-, 1,2-, 与 2,2-二萘醌亚胺 [图式(8-19)] 进行与 Scholl 反应有关的闭环反应得到了稠合的咪唑/苯醌染料。该反应通常都以 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AlCl}_3$ 在吡啶中^[69], 或在 $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ 熔盐中进行, 随后用 O_2 或 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化[●], 如本类最简单的还原染料, 5H-二萘[2,3-a: 2',3'-i]咪唑-5,10,15,17(16H)-四酮, 即 Indanthren 黄 FFRK(42a; C. I. 还原黄 28) 的合成。

在上述体系中, 若在二萘醌亚胺的 4,5-和/或 4',5'-位上如有苯甲酰氨基存在, 则咪唑的闭环可在较温和的条件下 (H_2SO_4 , $20\sim 40^\circ\text{C}$) 进行。在大部分其他情况下, 必须要外加 AlCl_3 闭环。若反应在熔融状态下进行, 加入 NaCl , 吡啶或 SO_2 可使二萘醌亚胺/ AlCl_3 混合物的熔点降低。

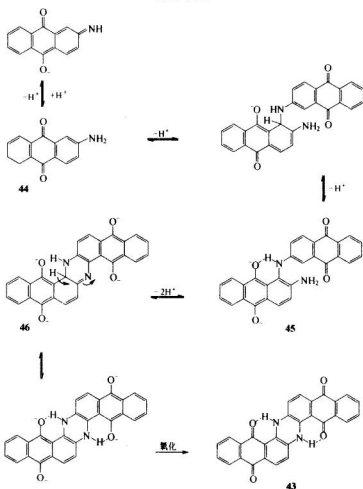
图式 (8-19)



尽管咪唑结构的染料色泽不够鲜艳, 但该系列仍有几个非常重要的还原染料。通常是黄色、橙色、橄榄色、咪唑色或棕色。其典型的代表, 除 Indanthren 黄 FFRK(42a) 外, 有 Indanthren 棕 FFR(44b; C. I. 还原棕 3), 和 Indanthren 橄榄绿 R(42c; C. I. 还原黑 27)。也有带有一个以上咪唑基的染料, 例如 Indanthren 咪唑 GG(C. I. 还原绿 8) 就带有四个咪唑环。它是由 1,4,5,8-四氯蒽醌与四当量的 1-氨基蒽醌反应后再经咪唑闭环而得。第一个蒽醌还原染料, 阴丹酮 (43; Indanthren 蓝 RS, C. I. 还原蓝 4) 是在 1901 年由 Bohn 发现的。它是由 1-或 2-氨基-9,10-蒽醌在 $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$ 中于 $220\sim 235^\circ\text{C}$ 碱熔而得。其可能的反应机理如图式 (8-20) 所示。首先, 2-氨基-9,10-蒽醌 (44) 在强碱性条件通过两步形成二聚中间体 (45), 它以其的游离 NH_2 基进行分子内环构化 (形成了中心二氢咪唑环)。经过一系列双键转移脱去两个质子后, 生成了中间产物 (46), 再经互变异构后, 最后氧化成阴丹酮 (43)。用类似的方法可将相应的异构体 1-氨基蒽醌 (44) 合成阴丹酮区域异构体。很遗憾上述推出的机理仅部分地被实验所证实^[71]。

● 没有明显的证据来证明游离基中间体的存在, 仅在某种情况下曾找到不确定的 ESR 信号^[70]。

图式 (8-20)

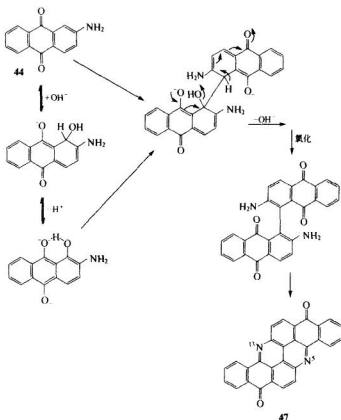


阴丹酮类有各种改进的合成方法。当用 NaOH/KOH/H₂O 混合物、无水 PhOK、二甲基亚砷混合物[●]或者 *N,N,N',N'*-四甲基脒和 KOH/H₂O 1:1 的混合物, 或用 MnO₂、FeCl₃ 作催化剂等, 都能得到较高产率, 反应条件也不太剧烈^[40]。

Bohn 在其阴丹酮 (43) 的研究过程中发现, 在高温 (300~350℃) 时, 有一黄染料形成, 它后来弄清楚该黄色化合物是 Flavanthrone (黄烷土酮, 47; Indanthren 黄 G, C. I. 还原黄 1)。此化合物非常像是由于 OH⁻ 基攻击 (44) 的 1-位所致 [见图式 (8-21)]。其过程类似于 1,2-二羟基-9,10-蒽醌的合成 [参见图式 (8-10)]。目前, Flavanthrone (47) 主要用作颜料, 例如 Cromophthal 黄 A2R。

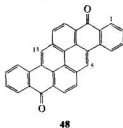
● 在此介质中, (44) 与它们稳定的去质子形式共振体 (参见 8.20 节) 之间的平衡倾向于后者, 这样, 对二聚反应来说, 它就比较活泼了。

图式 (8-21)



工业上 Flavanthron(47) 由 1-氯-2-苯二甲酰亚胺-9,10-蒽醌 (或由相应的 2-乙酰氨基化合物) 以 Ullmann 型的二聚反应而制得, 随后在浓 H_2SO_4 ^[72] 或 3%~5% NaOH 中进行分子内缩合反应。

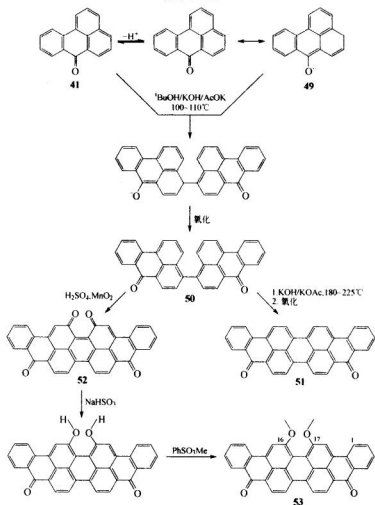
黄烷土酮的 C-同类似物, 皮蒽酮 (pyranthron)(48; Indanthren 金橙 G, C. I. 还原橙 9), 也可用相似方法合成。1-氯-2-甲基-9,10-蒽醌首先进行 Ullmann 偶联 (与 Cu 粉在 1,2-二氯苯/吡啶中加热) 得到 2,2'-二甲基-[1,1'-双蒽基]-9,10,9',10'-四酮。此化合物很易在异 BuOH/KOH 中使两个甲基各失去一个 H^+ , 因为所得的“苺基”阳离子被在 9-与 9'-位羰基 O-原子上的负电荷离域化而稳定。此化合物随后发生羟醛型缩合反应脱去 H_2O 。



48

苯并蒽酮 (41) 也是制备重要稠环还原染料 [图式(8-22)] 的原料。在碱性条件下, 在 C(4) 上脱去质子产生了稳定的中介阴离子 (49), 后者在有氧化剂存在下, 自发地与 (41) 进行二聚反应而得到 4,4'-双苯[de]蒽基-7,7'-(7H, 7H')-二酮 (50)。到目前为止, 对此机理仅有部分的了解^[73,74]。在较强碱的条件下, 180~225℃时, (50) 继续环构化成为紫蒽酮 (violanthrone, 51; Indanthren 深蓝 BOA, C. I. 还原蓝 20), 该化合物在酸/氧化条件下 ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{MnO}_2$), 得到了四酮 (52)。后者很容易被转变成相应的 16,17-二甲氧基化合物 (53), 它就是 Caledon 翡翠绿 XN(C. I. 还原绿 1)。

图式 (8-22)

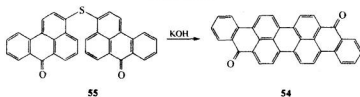


当将紫蒽酮 (51) 硝化后, 就得到黑色染料。引入 NO_2 基之确切位置与数目还不太清楚。还原后, 就得到了相应的氨基衍生物, 例如 Indanthren 黑 BB (C. I. 还原绿 9)。

异紫蒽酮 (54) 可由苯并蒽酮 (41) 制得。首先在其 3-位上氯代。其产物

用 S^{2-} 取代, 并缩合成硫化物 (55), 它在 KOH 存在下以一种难以合理解释的反应环构成 (54) [图式(8-23)]。异紫萘酮本身并不用作染料, 但它们的氯代或溴代产品则是染料。

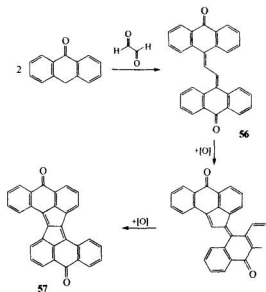
图式 (8-23)



令人感兴趣的是: Caledon 翡翠绿 XG (53; $\lambda_{\max} = 636\text{nm}$) 相对于异紫萘酮 (51; $\lambda_{\max} = 600\text{nm}$) 在长波区的最高吸收有红移。这现象不像是由于 (53) 具有平面结构被破坏而造成的。因为, 如是共平面性下降, 预期应出现蓝移, 如相应的 16,17-双甲基衍生物 ($\lambda_{\max} = 575\text{nm}$) 或在 16,17 位-[O(CH₂)O]-桥联的紫萘酮 ($\lambda_{\max} = 618\text{nm}$) 所示。一种较为可能的解释是, 最高吸收红移是由于 (53) 上两个醚 O 原子的孤对电子之间相互排斥的结果^[75,76]。

两当量萘-9(10H)-酮与一当量的乙二醛缩合产生的不平常的环构系统, 称之为“乙二醛萘酮” (glyoxalanthrone, 56)。它在脱氢反应条件下 ($\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$) 通过两步环构化生成了酞二萘酮 (acedianthrone, 57) [图式(8-24)]。它们的某些衍生物, 例如二氯代产物, 在工业上可用作还原染料。

图式 (8-24)

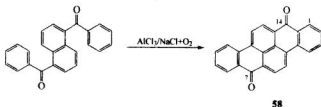


大多数教科书中认为, 由 (56) 到形成 (57) 要经过含有三个累积双键中间体才是合理的。这看法可能并不正确。因为, 在这样的线型排列中, 环构化极其困难。因此, 图式 (8-24) 所示的分步环构化, 避开了累积结构, 就比较

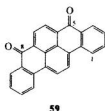
合理。

最后一类可通过环构化/脱氢方案合成的还原染料是以二苯基 $[b, def]$ 蒽-7,14-二酮 (58) 为骨架的。它的二溴代衍生物是 Indanthren 金橙 RK (C. I. 还原橙 1)。这些化合物之所以特殊是因为它们分子结构具有一个“缩合”或“延伸”的蒽醌体系。化合物 (58) 是由 1,5-二苯甲酰萘通过 Scholl 反应而制得的 [图式(8-25)]。异构体 (59) 可由 1,4-二苯甲酰萘以类似方法制得, 但它已不再用作还原染料。

图式 (8-25)

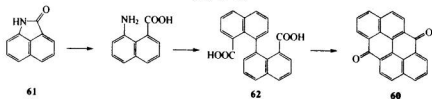


从结构上来看, (58) 和 (59) 分别是紫蒽酮 (51) 和异紫蒽酮 (54) 的蒽同系物。皮蒽酮 (48) 也与此组染料有关联, 它是异紫蒽酮的以蒽为基础的同系物。在所有这些双羰基化合物中, 其中心芳香部分 (蒽、苝、苝) 作为供电子体, $C=O$ 基为受电子基。有关它们光谱的讨论可参看 Fabian 和 Hartmann 的著作^[75]。



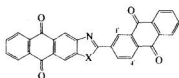
二苯并 (cd, jk) 苝-5,10-二酮 (60) 是另一类与蒽醌有关的环构体系。它们的制备方法如下: 首先, 将苯 $[cd]$ 吡啶-2(1H)-酮 (61) 水解成 8-氨基-1-萘甲酸; 经重氮化及二聚反应, 并脱去 N_2 得 $[1,1'$ -双萘]-8,8'-二羧酸 (62) [图式(8-26)]。后者与 $AlCl_3$ 或 H_2SO_4 在弗-克反应条件下, 反应得到化合物 (60)。随后在 4-和 10-位上脱卤, 生成了有用的橙与红色还原染料。

图式 (8-26)



含有 N -杂环的还原染料经常用普通环构化反应而制得。结构式 (63) 类型的含噻唑及咪唑环的蒽醌染料已众所周知。这种噻唑染料由 2-氨基-3-羟基蒽醌为原料和蒽醌-2-羧酰氯衍生物反应后, 在 H_2SO_4 中进行闭环反应制得。若要制

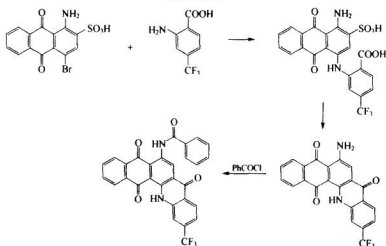
备相应的噻唑化合物，可用 2-氨基-3-氯蒽醌与上述羧酸反应，其加成物上的氯原子被一个硫 (S^-) 基所置换后，中间产物最后环构化。如 Indanthren 蓝 C.I.B (C.I. 还原蓝 30)，它的结构是在 (63) 的骨架上，1'-位上含有氨基，在 4'-位上存在一个 {3-(三氟甲基)苯基}噻基 ($X=S$)。



63 $X=O$ 或 S

在 1,4-苯醌上稠合一个吡啶-9(10H)-酮环，如 Indanthren 蓝 HCGK (64, C.I. 还原蓝 21)，该化合物不是由吡啶酮制得，而是以在 C(2) 上有 $COOH$ 基的 1-芳氨基-9,10-蒽醌 (或在芳氨基的 2-位上有 $COOH$ 基) 为原料来合成的。(64) 可分三步合成，用 1-氨基-4-溴-9,10-蒽醌-2-磺酸与 2-氨基-4-(三氟甲基)苯甲酸进行亲核芳香取代反应，闭环，并在 100% H_2SO_4 中进行脱磺化反应，随后将游离 NH_2 基酰化而制得 [图式(8-27)]。

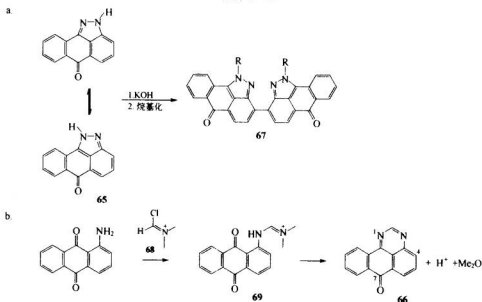
图式 (8-27)



64

咕嗪并蒽醌及噻唑并蒽醌稠合物的结构分别是二苯并 [cd, g] 吡啶-6(1H)-酮 (65) 和苯并 [e] 吡啶-7(7H)-酮 (66)。前者是将 1-氨基蒽醌重氮化，用 $NaHSO_3$ 还原成相应的胂，随后在 H_2SO_4 中闭环而制得。(65) 按图式 (8-28)a 所示进行二聚可得 (67)。若将 (67) 中两个中位-N-原子进行烷基化，就可以改进其耐碱性。例如 Indanthren 玉红 R (67; $R=Et$; C.I. 还原红 13)。(66) 的合成可分为二步：首先将 1-氨基蒽醌与由二甲基甲酰胺与 $SOCl_2$ 或光气原位制得^[77]的 N -(氯次甲基)- N -甲基-甲铵 (68) 反应，然后再将得到的中间产物 (69) 环构化 [图式(8-28)b]。

图式 (8-28)



用在 4-位上有 COOH 基的 (66) 对 1-氨基蒽醌进行酰胺化反应, 则可制得 Indanthren 黄 4GF-D(C. I. 还原黄 20)。

已有一些有关工业蒽醌染料及相关化合物的综述文献发表^[40,78]。

8.10 由茛及其他多环芳香化合物衍生的色素

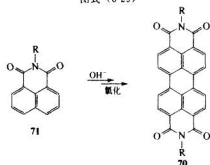
以 3,4,9,10-四羧酰●亚胺为基础的还原染料在结构上是十分令人感兴趣的。但在过去二十年内它们已失去了一些原来的重要性, 例如, Indanthren 红 GG (70; $\text{R}=\text{Me}$; C. I. 还原红 23), Indanthren 紫红 HRR (78; C. I. 还原红 15) 和 Indanthren 艳橙 GR (79; C. I. 还原橙 7)。(78 与 79 的结构式见下文)。令人感到欣慰的是, 这三个色素目前在塑料和涂料方面仍被广泛用作高效颜料 (依次为 C. I. 颜料红 179、C. I. 颜料红 194 以及 C. I. 颜料橙 43)。正因为如此, 同时也由于它们具有功能色素的潜力, 这里将对它们分别予以讨论。

染料 (70) 可按图式 (8-29) 从苯基 [de] 异喹啉-1,3(2H)-二酮 (71) 进行碱熔制得, 也可将茛-3,4,9,10-四羧酰胺化来制备。

以茛为基础的颜料之所以再流行的理由是它们特殊的结晶变色性, 即它们的颜色与其结晶结构紧密相依。与在溶液中的染料及颜料相反, 某一特定分子中颜料晶体的颜色不仅是在电子态之间电子转移的函数, 也是在两个或更多分子之间的能量转移的函数, 这已被量子化学计算^[79]所证实, 这种计算在预测新设计的

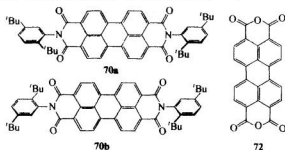
● 自然, 在 8.9 节所示的紫蒽酮 (51) 及其他染料也是以茛为骨架结构的色素, 但从工业角度来考虑, 把它们作为取代的蒽醌化合物来处理更为合适。

图式 (8-29)

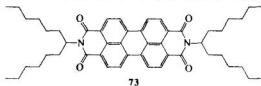


花染料时被证明是有效的^[80]。

所有如结构 (70) 的花类色素都具有荧光, 而且耐光的颜料, 正因为如此, 它们是捕集太阳能的有潜力成员 (见 13.1 节)。但是, 用于这方面的颜料包括激光染料只有可溶性色素是有意义的。Langhals 研究组以有机化学和物理化学的观点^[81]研究了由花衍生的还原染料。在 (70) 的 $R=2,4$ -二(叔丁基)苯基或某些环烷基衍生物, 所得的产品一般具有较好的溶解度。有意思的是, 在后者的系列中, 只有在具有两个环十四烷基的衍生物在有机溶剂中溶解得比较好 (在 CHCl_3 中溶解度为 15g/L 或 19mmol/L), 而 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{15}$ 直链的同系物对溶解度不起作用 (约 $0.01 \sim 1\text{g/L}$)。含有二个 2,5-二(叔丁基)苯基的化合物可分成两个阻转异构体 (atropisomer) (70a) 与 (70b)。在特定的反应条件下, 如在原料 (72) 不溶的溶剂中反应, 这两个异构体的任何一个都可较大规模地进行制备^[82]。它们在喹啉溶液中于 220° , 放置 4h 以上仍是稳定的, 没有观察到有相互转变现象发生。因此, 其旋转能垒必须要高于 180kJ/mol 。带有仲烷取代基的花类荧光染料的刚性要小于 (70a) 和 (70b), 而这种阻转异构体之间的旋转能垒曾用 ^{13}C -NMR 测定, 在 57kJ/mol 和 63kJ/mol 之间^[83]。



以花为基础的 (70) 烷基二亚胺化合物的荧光非常强, 这主要是由长碳链仲烷基引起的。例如, (73) 的荧光量子产率即使与大气 O_2 接触, 仍接近于 1^[84]。



若 (70) 中的两只取代基是冠醚的话, 在有 H_2O 存在下会自发胶体化而形成了有规则的形状, 用电子显微镜法观察到直径约 $1\mu\text{m}$ 的外表似菱形晶体的颗粒^[85]。当暴露于 H_2O 中 300h 以上, 它们就呈现出轮廓分明的十二面体, 经过 500h 或 3 个星期后, 就开始变成正方体结构。

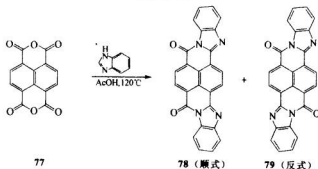
由花-3,4,9,10-四羧基与伯胺进行分步缩合反应不可能得到非对称取代的花类染料 (74, $\text{R} \neq \text{R}'$)^[86]。但是, 可将对称型取代化合物 ($\text{R} = \text{R}'$) 在叔-丁醇或戊醇的浓 KOH 溶液中进行部分水解, 因为在此条件下, 只有相应单二羧酸酐 (75) 中间产物是溶解的^[87]。



(75) 和 1H-咪唑反应得到花的衍生物 (76), 它被 Langhale 等人用于单分子光谱学研究^[88]。

另一类令人感兴趣的稠环染料是由萘-1,4,5,8-四羧酸酐 (77) 衍生的化合物。当化合物 77 与两当量的 1H-苯并咪唑缩合可得到 (78) 与 (79) 两个异构体 [图式(8-30)], 这两个异构体呈现出明显的色差。有关以萘酰亚胺为基础的化合物的述评文章可参看 Haremsa 撰写的专论^[89]。

图式 (8-30)



花系染料具有特殊的耐化学及耐热、耐光化学的稳定性, 并有较高的荧光量子产率, 因而有了较广泛的应用。总的说来, 除用作着色外, 它们在其他领域, 特别用作功能染料是有前途的。它们的最高吸收局限在约 530nm 附近一个相对较窄的范围内。即使三聚体的花类染料也仅在附近稍长波长区吸收, 如 (80) ($\lambda_{\text{max}} = 544\text{nm}$)^[90]。Müllen 和合作者找到一条使花系染料发色体光谱延伸的途径^[91], 例如双花(quaterylene)-3,4,13,14-四羧酸双酰亚胺 (81), 化合物可获

得近红外吸收。



80 $R = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$

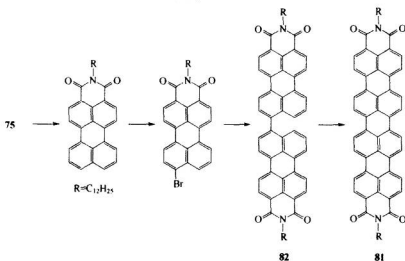


81 $R = \text{烷基或芳基}$

化合物 (81) ($R = 2,6\text{-二丙基苯基}$) 的最高吸收位移到 $\lambda_{\text{max}} = 764\text{nm}$ [相对于母体染料 (70) 提高了 200nm]，消光系数 ϵ 由 $80000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 增加到 $162\ 000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。1998 年，Greerts 与 Müllen 发表了这些令人惊奇化合物的光物理及电化学性质^[91]，在他们的应用荧光手册中还讨论了它们及其相关染料的荧光现象^[92]。

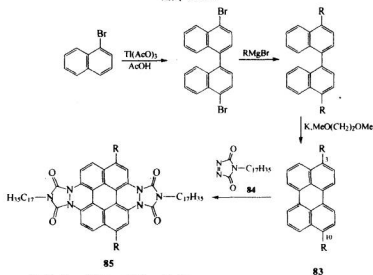
化合物 (81) $R = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 可按如 [图式 (8-31)] 所示合成：将 (75) 部分脱羧化后进行单溴代反应，在有 $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ 存在下进行催化芳香/芳香偶联，用这个零价的 Ni 催化剂-双(环辛-1,5-二烯)镍(0) 可得到了产率较高的联苝 (82) 化合物。在碱和氧化剂存在下，很易发生环构化得到双苝化合物 (81)。

图式 (8-31)



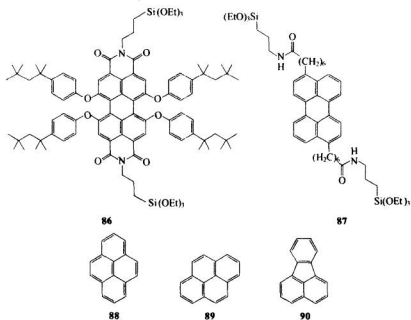
Müllen 及合作者们也发表了有关 3,10-二烷基苝类化合物 (83) 的工作，它们可用简单的 1-溴萘来合成 [图式 (8-32)]。它们与两当量的 3-十七烷基-3H-[1,2,4]三唑-3,5(4H)-二酮 (84) 经两次 Diels-Alder 反应就可得到 (85) 型杂环加成物^[93]。

图式 (8-32)



(85) 型染料在可见吸收光谱波段内的 $\lambda_{\text{max}} = 585\text{nm}$, $\epsilon = 20\,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, 呈现出令人感兴趣的液晶性质——这种组合对设计光导材料和非线性光学化合物来说是非常重要的。

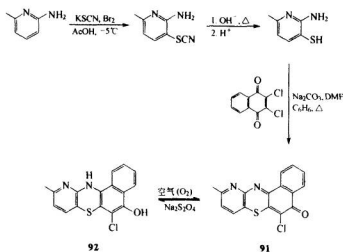
花类结构的电致发光器材也已开发。例如, 化合物 (86) 和 (87)。将其溶胶/凝胶层以化学方法使之联结到无机网络上^[94]。(87) 呈蓝色, 它是由 3,9-双官能团蒽与相应的 3,10-双官能团蒽的异构体混合物。其中 3,9-双官能团蒽的结构式如 (87) 所示, 3,10-双官能团蒽的异构体未表示出来。



有一些其他多环芳香碳氢化合物已作为还原染料研究过。特别是芘 (pyrene, 88)、蒽(chrysene, 89) 和 fluoanthene(90)。有一个含有芘结构的古老的还原染料叫皮蒽酮(48)，但它不是由芘合成的(见 8.9 节)。目前，仅有一个染料 fluoanthene 的衍生物 Gibanone 红棕 RRF(C. I. 还原棕 11) 仍是以这些碳氢化合物中 fluoanthene 为原料来生产的。

经典还原染料的特征是具有经保险粉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 还原后变成无色(隐色体)，在与空气接触后又回到原来颜色的性质。就我们所知，仅有一组有色多环化合物性质与之不同。其代表是 6-氯-10-甲基萘并 [2,1-*b*] 吡啶并 [2,3-*e*] [1,4] 噻嗪-5(5*H*)-酮 (91)，它以及另外两个同类物经还原形成化合物 (92)。(91) 及其同类物按照图式 (8-33) 方法制备均可获得高产率^[95]。在氧化态 (91)，其母体化合物为紫红色，但在还原态时 (92) 为黄色(而不是无色!)。与其他还原染料一样，它们在被还原成隐色体形式后可染棉，然后直接在纤维上显色，可获得满意的耐洗、耐碱与耐光牢度。但它们存在一个严重的缺点：它们对酸敏感。当加一滴 10% HCl，颜色不可逆地消失了，并且用氨水或其他碱也不能使颜色恢复。也许，经过过半世纪的研究，将有可能出现一类全新的还原染料。

图式 (8-33)



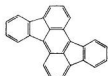
在结束本节之前，简单地讨论一下高度耦合的还原染料及有关化合物具有的非寻常的高介电常数[●]的性质。此性能是由于其延伸的共轭 π -体系的极化所致。在有关分子范围内的共轭 π 电子数 N 、极化度 α 以及相应的分子骨架的介电常数 ϵ ，之间存在的半定量性的相关性见表 8-4^[96]。

● 请注意介电常数 (dielectric constant) 已被较为正规的术语介电常数 (permittivity) 所取代 (译者注：指英文语，中文仍是一样)。在表 8-4 中， ϵ 表示相对介电常数 (无单位)，它是 ϵ/ϵ_0 之比，而 ϵ_0 为真空介电常数。

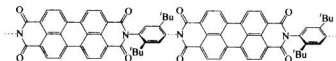
表 8-4 含有延伸的 π -电子体系的某些色素的物理化学性质^[96]

色 素	N	ϵ_r	ρ^D/Ω	$a/(4\pi\epsilon_0\text{cm}^3/\text{mol})$
靛蓝(1)	22	7.3	9×10^{11}	147
玉红省(Rubicene, 93)	26	23	$>10^{11}$	257
异紫萘酮(54)	36	53	3×10^8	313
萘四羧酸二酐(77)	28	12	4×10^{11}	184
萘四羧酸二酐亚胺(70)(R=H)	32	14	1×10^{10}	224
萘四羧酸二酐亚胺(70)(R=C ₆ H ₅)	44	110	2×10^8	431
多萘体(94)	(44) _a	260	2×10^8	(480) _a

① 在 21° 和频率 1200Hz 下测得。

注: N 为共轭 π 电子数; ϵ_r 为相对于介电常数; ρ 为电阻率; a 为极化度。

93



94

π 体系较短的靛蓝 (1) 具有相对较低的极化度和介电常数 ($\epsilon_r = 7.3$)。较易获得的多环芳香烃玉红省 (93) 与其较长 π 体系相应呈现较高的 ϵ_r 值 ($\epsilon_r = 23$)^[97]。异紫萘酮 (54) 是有 36 π 电子的还原染料, 其 ϵ_r 值竟高达 53。属于不同的发色体系的两个花-3,4,9,10-四羧酸的二酐亚胺化合物 (70) (R=H 或 C₆H₅), 但仍有较高极化度, 但只有苯取代化合物呈明显增强的介电性 ($\epsilon_r = 110$)。由花-3,4,9,10-四羧酸二酐 (77) 与 2,5-二(叔丁基) 苯-1,4-二胺制得的以萘系多聚物 (94) 给出了最大的 ϵ_r 值 ($\epsilon_r = 260$), 因而它可被认为是“有机金属” (见 3.5 节与 13.10 节)。

有意思的是, 某些多环芳香二酐化合物在自然界也存在。例如金丝桃萘酮 (hypericin) 就属于多羟基-菲并 [1,10,9,8-*opqra*] 花二酐类的化合物 (参见 8.15 节)。

8.11 还原染料的应用

还原染料实际上不溶于水, 但通过还原 (“瓮染”) 转变成所谓“隐色体”●就可溶于碱液中。经染色后, 在纤维上经空气氧化就恢复了染料原来的颜色。经典的还原染料含有一个共轭双键链, 其两端各带有一个酮基 [图式(8-34)]。在某些特殊情况下, 如在结构 (66) 类型的苯并 [e] 吡啶酮染料中, 可用其他可还原基团取代了 C=O 基。

还原染料的两个 C=O 基一般说来是与 (中心) 乙烯基形成了 (E)-构型

● 隐色体 (希腊文 leucos, 白色) 原来用于靛蓝被还原后的无色状态, 后来也用于还原的二芳与三芳次甲基染料。目前, 此定义已被扩展到各种 (无色) 被还原的染料经氧化后可完全恢复到原来颜色的染料^[98]。

(如旋族), 但环化合物除外 (例如, 蒽醌类)。

图式 (8-34)



还原染料

隐色体

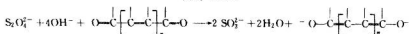
$n=1$ 靛蓝 (1), 苯-, 苯-和蒽醌

$n=2$ 二苯并吡二酮 (60), 二苯并蒽二酮 (58)

$n=4$ 皮蒽酮 (48); (异) 紫蒽酮 (54, 51)

还原染料隐色体的烯醇 OH 基 ($\text{pK}_a=9\sim 11$), 除了其脱质子形式外, 在水中仅是微溶性。因此, 还原染料可用连二亚硫酸钠 (俗称保险粉, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 在碱液中使之溶解, 保险粉是为了达到此目的的经典试剂 [图式 (8-35)]。

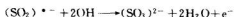
图式 (8-35)



当用还原染料印花时, 因需要较高温度, 经常用保险粉与甲醛的加成物, 即羟甲烷次磺酸钠, 商品名 Rongalite C[●]。可用硝基芳磺酸来催化相应的还原过程。

还原性染色过程的机理是相当复杂的。游离基阴离子 (SO_2)^{•-} 与占主要成分的 (S_2O_4)²⁻ 会很快建立起平衡, 前者很可能是起供电子作用^[99]。

形成 (SO_2)^{•-} 的速度常数约 40s^{-1} (25°C), 平衡常数 $K = [(\text{SO}_2)^{\bullet-} / [(\text{S}_2\text{O}_4)^{2-}] = 1.6 \times 10^9$ 。



Budanov 等人研究了雕白粉的还原作用^[100]。HOCH₂SO₂⁻ 基和其解离产物甲醛 (CH₂O) 与 HSO₂⁻ 形成平衡, 后者起还原剂作用。

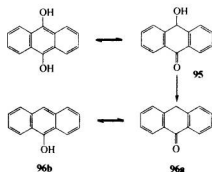
绝大部分还原染料和它们的隐色体, 虽然在水介质中很难溶解, 但在无水吡啶中却溶解得很好。在吡啶中测定了一系列还原染料进行电化学还原-氧化电位, 并外推到 H₂O 中^[101]。其结果虽不完全一致, 但大致与预期的水溶液中还原-氧化过程相符。

Baumgarte 曾总结了还原染料及各种还原剂的还原-氧化性的重要结果^[102]。用保险粉进行化学还原的一般述评, 可参看 Lowis-André 与 Gelbard 的论文^[103]。

还原染色所涉及下面的几个问题: 首先, 正如所预期的那样, 还原速率与染料粒径紧密相关; 第二, 还原剂的浓度必须严格控制, 防止过度还原; 第三, 若 pH 值不够高时, 其隐色会产生副产物。如图式 (8-36) 所示, 蒽-9,10-二酮, 即 9,10-蒽醌的隐色体, 若它没有完全被脱质子化, 就会异构化成 10-羟基蒽酮 (95), 它可以进一步被还原成 (96a, 96b)。

● 中国国内商品名雕白粉。(译注)

图式 (8-36)



已知有三种还原染色法，分别叫做热染、温染和冷染法，它们之间不仅染色温度不同，而且用碱和电解质的浓度也不同：

热染法 50~60℃ 125mmol/L NaOH

温染法 40~50℃ 50mmol/L NaOH, 170~340mmol/L NaCl

冷染法 25~30℃ 50mmol/L NaOH, 250~430mmol/L NaCl

应用哪一种方法染色主要取决于染料的结构。适宜于热染色法的染料隐色体经常是大的、平面性的化合物，它们对纤维素纤维具有相对高的亲和力。尽管增高温度一般说来不利于吸附，即染色平衡向溶液方向而不是向基质吸附方向转移。这些化合物在相对高的温度下染色而不需要加盐。高温染色的优点之一是提高扩散速度，在次条件下可阻止在溶液中形成过大的染料/染料缔合体。高浓度的 OH^- 也间接地起防止染料的自我缔合，因为氢醌酸/碱平衡有利地倾向于二价碱的阴离子（电荷/电荷相斥）。

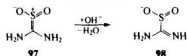
与其相反，适宜于冷染（或温染）法的染料是小分子或中等大小分子。它们隐色体的缔合程度较低，扩散较迅速，但亲和力也较低。它们应在尽可能低的温度下染色，以使平衡有利地向基质吸附方面转移，在温染染色时，要在中等离子强度下进行。

作为一条规律，靛蓝衍生物的还原隐色体光谱比其本身蓝移，而蒽醌以及其较高稠环羰基衍生物的还原隐色体的吸收光谱较其相应的未红移的本体红移。与大部分还原染料相反，靛蓝对羊毛染色比对棉的染色更为重要，因为它可在较弱碱的条件下进行还原染色。但是，被还原的靛蓝类染料对羊毛与棉的亲和力仅是中等的。通常必须进行多次染色和多次中间氧化。

近几年来，因为高级蒽醌染料与保险粉的价格高昂，还原染料染色与印花的成本明显地提高了。后者的摩尔用量必须过量 5 倍以此来保持隐色体在整个染色过程中为还原状态，这就导致在废水中存在有高浓度的无机盐（硫酸盐、亚硫酸盐、硫代硫酸盐以及硫化物）。因而用还原染料染色的印花的车间就需要有更好的生化相容性方法来处理废液。例如，在 20 世纪 80 年代，曾研究用二氧化硫原（97）作为还原剂的替代物。在碱性溶液中，（97）被转变成甲脒亚磺酸盐（98）[见图式(8-37)]。但是，该化合物被证明还原性太强，出现了过度还原反应。另

外也曾试验用羟基酮类，如羟基丙酮，但至今尚未获得突破^[104]。

图式 (8.37)



在用靛蓝染棉时，适用的还原剂是 Fe^{II} （特别是 FeSO_4 ）与酒石酸盐或柠檬酸盐形成的络合物。因为靛蓝还原过程所需的 pH 值范围在 12.2~12.4，此时能防止 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 析出^[105]。得色值测定证明，用此法与用保险粉所得的结果相似。这一体系的还原电位处于 -700~-925mV 之间，已足可满足靛蓝还原，但此还原电位对蒽醌及相关的还原染料却不够。

最后，这个问题被电化学还原法解决了。奥地利 Innsbruck 大学（University of Innsbruck）纺织化学与纺织物理研究所（Institute for Textile Chemistry and Textile Physics, Austria）的 Bechtold 及其合作者们与巴斯夫（BASF）公司及克莱恩（Clariant）公司合作，研究出称为还原染料间接电解法的染色方法^[106]。这里，阴极的还原能力是依靠具有可逆的还原氧化能力进行化学转移的“通过溶液（through solution）”介质，例如用三乙醇胺（2,2',2''-次氨基三[乙醇]）作为络合配位体的 $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ 离子对络合物。此方法可成功地应用于硫化染料、靛族染料以及蒽醌型和相关的还原染料上，它覆盖的还原氧化电位范围很广（硫化染料：-500~-700mV；靛蓝：-600~-850mV；蒽醌及相关的染料 -800~-1050mV；其他可参看[9]）。曾研究过硫化还原染料在阴极上还原的直接电解法^[107]。2000 年，Bechtold 小组与巴斯夫、德国 DeNora 与齐斯 Thies（德国著名的染色机械制造商）等公司合作，并宣称目标要开发第一个电化学染色机械。2002 年中奥地利开始进行批量中试试验。

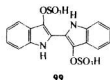
这个具有潜力的直接电化学还原法的应用方法，还在苏黎世瑞士联邦工学院（ETH）进行研究。分光光谱法和伏安滴定法实验的结果证明，加入少量的还原剂后，就可引发靛蓝的电化学还原反应^[108]。一旦开始后，反应在稳定条件下就趋向完全，从环保的角度，这个还原染色过程进行大规模生产上是很有应用前景的。

8.3 节中曾提到腓尼基人早就知道了靛蓝与古紫红染料的还原法。欧洲在 19 世纪前，用菰蓝萃取物进行靛蓝还原染色的方法却仍是个问题。最近，从在约克（York）地区发现了约在 10~14 世纪的沉积物中，找到了在缺氧情况下幸存下来的含有水浸泡过的菰蓝遗留物。Padden 等人从此物料中分离出一个叫菰蓝梭状芽孢杆菌（*Clostridium isatiis*），它是一种喜湿的菌体，有可能被用于古老的菰蓝染色中^[109]。University of Reading and Oxford 进行的伏安滴定法研究结果证明，此菌能还原固体靛蓝^[110]。这些重要的研究结果有可能会在某一天导致对环境安全、无需溶剂的生化菰蓝工艺过程的产生。

8.12 还原染料隐色体硫酸酯

还原染料有必须先还原成相应的隐色体使之成为水溶性的缺点。可溶性还原

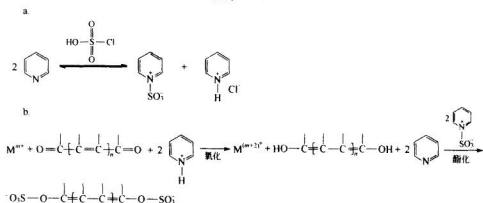
染料 (Indigosols) 是该类染料隐色体的硫酸酯化物, 在水中较易溶解, 同时对纤维有较高亲和力。它们在纤维织物上经轧染后并在纤维上重新氧化成母体染料。以靛蓝类与葱醌类为骨架的还原染料都很容易转变成隐色体的硫酸酯, 例如 Indigosol O(溶靛素 O, **99**; C. I. 可溶性还原蓝 1)。



还原染料的还原和酯化一般可将未经分离的隐色体直接进行反应。经常才用吡啶/Fe 作为还原剂, 氯磺酸作为酯化剂 [图式(8-38)]。

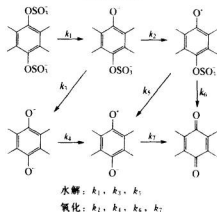
在某些情况下, 可溶性还原染料可由其隐色体在水介质中制备。但必须用较强烈吡啶的叔胺 (如, Et_3N) 的 *N*-磺酸, 其他制备方案可参看 Lehmann^[111] 的评述。

图式 (8-38)



染色的可溶性染料显色可用氧化剂, 如 H_2O_2 。其催化路线如 [图式(8-39)] 所示, 反应或通过 $[k_1 \sim k_2 \sim k_5]$ 或通过 $[k_1 \sim k_2 \sim k_6]$ 途径。 k_2/k_3 之比取决于染料的结构, 此值决定了催化是否有效。

图式 (8-39)



隐色体硫酸酯对光敏感，经光照射后就会释放出母体染料。曾利用此光敏感性进行过一些试验，如对纺织物的照相印花和对聚（乙烯醇）薄膜的光引发交联，但到目前为止从这些研究中还未形成工业化^[112]。

从环境保护的角度，还原染料隐色体硫酸酯比经典的还原染料优越，但是，它们的制备以及要用 H_2O_2 则比较昂贵，这就解释了为什么已经历了 100 年的经典还原染色过程仍占优势。

8.13 羰基颜料^①

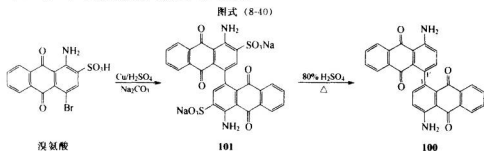
到目前为止，所讨论的羰基染料或是醌构化合物，或是腴族结构化合物；其结构由在碳环化合物内含有由（二个）共轭 $\text{C}=\text{O}$ 基组成，或者是交叉共轭烯双羰基、腴和酰胺嵌入带有 N —、 S —或 O —原子杂环中的化合物。

在本节中要讨论的羰基颜料也差不多都是醌构与腴族化合物。羰基颜料的特征通常在于分子的几何结构，它经过多个分子内，特别是分子间 H —键相互作用，并且/或是形成大的、具有一定平面性的层叠结构，从而使它们具有非水溶性和耐热稳定性。在某些羰基颜料中，供电子杂原子的自然与空间排列，使它们变成了理想的双齿配位体。它们与过渡金属形成了六元环整合体组成的非常难溶、且耐热稳定的 2:1 络合物。

因为还原染料在有机溶剂和 H_2O 中溶解度低，它们就成了颜料的自然候选者。但是，在很多情况下，它们不能达到高化学纯度标准或不能形成颜料所需合适的晶态和粒径。另外，还原染料用作颜料太昂贵。尽管如此，某些产品已经商业化，但某些则仅取得有限的成功。

除了正被用作颜料的还原染料外，在过去二十年中作了相当的努力来开发以蒽醌结构的新颜料。

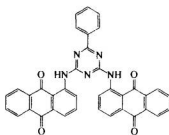
4,4'-二氨基[1,1'-二蒽]-9,9',10,10'-四酮是一个众所周知的老颜料（100；颜料红 177）^[113]。它的工业制备分为两步：以 Ullmann 反应将 1-氨基-4-溴-9,10-蒽醌-2-磺酸（溴氨酸）在铜催化下进行二聚，随后将所得的中间体（101）在 80% H_2SO_4 中加热脱磺 [图式（8-40）]。



① 本节与 A. Iqbal 合作编写。

颜料(100)的X射线结构特别令人感兴趣^[114]：在两个蒽醌C(1)-C(1')键相连处，显示出相互扭转高达75°的，因为这最适合H—键的相互作用。每个NH₂基上的一个H-原子与相邻的10-和10'-位上的羰基O-原子进行分子内相互作用，而另外一个H-原子与在相邻分子的9-与9'-位上羰基O-原子形成分子间H—键。此化合物呈现出纯净的蓝光红色调，对热、光及气候非常稳定，可应用于工业涂料、原浆着色、PVC及聚乙烯着色以及油墨等方面。最近，它被用作于液晶显示的滤色片。

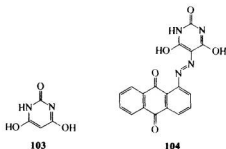
Cromophthal 黄 AGR(102；C. I. 颜料黄 147)是由1-氨基-9,10-蒽醌与2,6-二氯-6-苯基-1,3,5-三嗪缩合而制得的颜料。用6-苯基-1,3,5-三嗪-2,4-二胺（由苯腈与二氰胺NC—NH—CN作用制得）和1-卤代蒽醌在叔胺与催化量的CuI存在下反应而制取则更佳。Haolicková和Dusil对这类型的颜料作过报道^[115]。



102

C. I. 颜料黄 147(102)是非常耐热的颜料，对聚苯乙烯和聚（丙烯）原浆着色可得到红光黄色调。

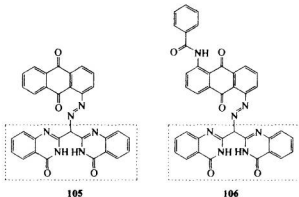
由1-氨基蒽醌或2-氨基蒽醌重氮盐所得的大部分偶氮染料没有什么重要性，但其中个别几个可被用作作为颜料。例如，可作为偶氮分散染料的偶合组分的2,3-二羟基咪唑-2-酮(103)，与重氮化的1-氨基蒽醌反应可生成黄色颜料(104)。



103

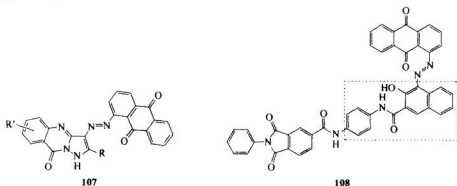
104

与化合物(104)紧密相关的是具有某些工业重要性的颜料蒽醌偶氮物的腈^[116]。其中两例是红色颜料(105)与橙色颜料(106)，分别是由重氮化的1-氨基蒽醌或1-氨基-5[苯甲酰氨基]-蒽醌与活泼亚甲基化合物：3,4-二氢-2-[(3,4-二氢-4-氧-喹唑啉-2-基)甲基]喹唑啉-4-酮（化合物105, 106虚线框中）反应而得。



当重氮化的 1-氨基蒽醌与 (取代的) 1*H*-吡唑并 [5,1-*b*] 喹啉-9(9*H*)-酮偶合, 得到牢度非常好的红色颜料。C. I. 颜料红 251(107) 就是其中代表, 用于汽车工业及乳液涂料。

适合塑料着色的红色色素也可由重氮化的 1-氨基蒽醌和带官能团的色酚 AS (3-羟基-*N*-苯基-萘-2-酰胺, 见下面虚线框) 衍生物反应而得, 其中代表之一是化合物 (108)。



另一类颜料是 1,2-二羟基蒽醌的金属络合物和羟基蒽醌磺酸的金属盐。1,2-二羟基蒽醌的钙盐色淀的商品名是 C. I. 颜料红 83:1。此产品具有鲜艳的蓝光红色调, 但坚牢度较差。它可用作玩具用油漆和包装物的印墨 (特别在肥皂与黄油方面), 也可作绘画用色彩。

大量有机颜料都是基于 9,10-蒽醌结构的高稠环色素。例如, Indanthren 黄 4GF-D(66 的衍生物) 是工业油漆用颜料, 还有少量用于特殊用途的包装印墨。

阴丹酮 (43; Cromophthal 蓝 A3R, C. I. 颜料蓝 60) 长期以来一直当作蓝色颜料来用。它是由相应的隐色体在碱性水溶性中在有空气或 3-硝基苯磺酸钠存在下加热而得。阴丹酮存在有四种晶型: α -型是最稳定的, 呈绿光蓝色和红光蓝色; β -型为绿光蓝色和红光蓝色; γ -型带有红色色调; δ -型则没有商业价值。由于其具有优越的耐候牢度, 主要用于汽车漆中, 特别是用于金属闪光面漆。其

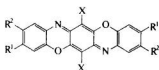
优异的耐热稳定性使它适用于多种品种塑料的着色。以阴丹酮为基础的印刷油墨可用于印制钞票。

Helio Fast 猩红 EB(C. I. 颜料红 168) 是蒽绕蒽酮(60)的4,10-二溴衍生物, 具有商业重要性。它在各种类型的涂料与油漆中全面性能优异, 但在油墨与塑料方面的用量不多。

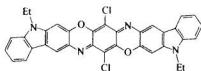
另一个感兴趣的稠合程度较高的色素是皮蒽酮(48; C. I. 颜料橙 40)和其电子排列相等的(isosteric)●N杂同系物flavanthrone(47)。后者因其有光化学诱导作用而使纤维受损, 已不再是重要的还原染料(见13.6节)。但这两者仍是有用的颜料。尽管近来已停止了皮蒽酮的生产, 但它的溴代、氯代以及混合卤代衍生物仍是可从市场上得到的商品颜料。例如, 2,10-二氯皮蒽酮(C. I. 颜料橙 51)为较其母体略带红光的红光黄, 它主要用于油漆。C. I. 颜料红 226 是二溴-4,6-二氯皮蒽酮用于汽车漆。C. I. 颜料红 216, 三溴代皮蒽酮衍生物在工业油漆, 还有金属闪光面漆中应用, 它在塑料中, 特别是在PVC中具有优异耐光牢度。

在耐光与耐老化的油漆中, flavanthrone(47; Cromophthal 黄 A2R, C. I. 颜料黄 24)的需求有所增加。除在8.9节中所列之制备方法外, 还有一个较近期的方法, 其关键的步骤为2,2'-双(乙酰氨基)-[1,1'-双蒽]-9,10-二酮的相转移环构化。粗产品可通过以下三个方法提纯:(a)溶于浓H₂SO₄中并在H₂O中再沉淀;(b)隐色体氧化;(c)用适当的溶剂处理。

最后, 简单地提一下另一类颜料, 它们是6,13-二氯三苯二噁嗪(109; X=Cl)的衍生物。在这类颜料中具有重要工业意义的有, 109结构中R'为EtO基, R²为乙酰氨基或苯甲酰氨基, X为Cl-原子或乙酰氨基的化合物(例如, C. I. 颜料紫 37)。但工业上这类颜料中最重要的是Monolite 紫 R(110; C. I. 颜料紫 23)。由二噁嗪衍生的颜料凭借它们纯净紫色调、高着色力和高耐光牢度, 在颜料工业中有一定的重要性。这类颜料经常有一个以上的晶型^[117]。



109



110

有一大类羰基颜料是由脒族杂环化合物所组成。特别重要的有异二氢氮杂茛酮(2,3-二氢-1H-氮杂茛-1-酮)、喹吡啶酮以及吡咯并吡咯二酮(DPP)颜料。喹酞酮(quinophthalone)颜料虽占市场份额有限也属于本组。

异二氢氮杂茛酮颜料有两种母体结构: 所谓的次甲基(111; X=Cl)型与相应的甲亚胺型(azomethine, X=N)。

● isosteric, 按科学出版社《英汉化学化工词汇》可译作“电子等排”, 但国内很少用, 今意译作电子排列相等。(译注)



异二氢杂茚酮

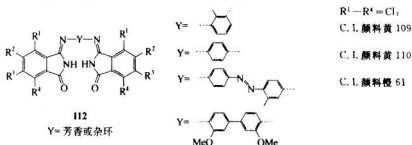
(2,3-二氢-1H-杂茚-1-酮)



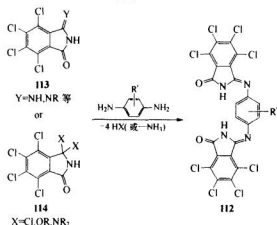
111 X=C, N

帝国化学公司于1946年获得了包括(112)类型在内的有关异二氢杂茚酮染料类与颜料的专利。在以后的年代里,先后报道了在(112)的苯环上带有1~2个取代基的化合物,桥联基Y为芳环或杂环^[118]的化合物。由于它们的着色力较低,坚牢度也差,这些橙色或黄色染料在工业上都不重要。

在异二氢杂茚酮染料领域内的重要突破是嘉基公司^[119]实现的。在20世纪50年代后期发表的专利公开了用4,5,6,7-四氯喹啉亚胺为原料合成如通式(112, $R^1-R^4=Cl$)结构的全氯代甲亚胺型异二氢杂茚酮染料,令人惊奇的是,它们与其母体化合物($R^1-R^4=H$)相比,呈现出突出的坚牢度。它们是由一个芳香(芳杂环)二胺与2当量经活化的了的(113)或(114)型的四氯异二氢杂茚酮衍生物缩合而制得[图式(8-41)]。化合物114可以在3-位带有两个氯原子($X=Cl$)、两个氧烷基或苯氧基或一个仲氨基,而化合物113中Y代表两价的取代基,例如NH、N-烷基或N-芳基。

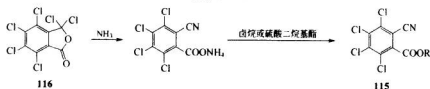


图式 (8-41)



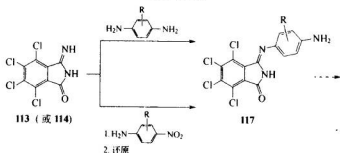
化合物(113)与(114)可由2,3,4,5-四氯-6-氰基-苯甲酸酯(115)来制备,而2,3,4,5-四氯-6-氰基-苯甲酸酯(115)本身就是可以用来合成(112)型颜料的中间体(但效果不够理想)。如图式(8-42)所示,(115)可分两步由3,3',4,5',6,7'-六氯苯并[c]咪唑-1(3H)-酮(116)来制备,它首先与 NH_3 反应生成2,3,4,5-四氯-6-氰基苯甲酸。再转化成金属盐(Ag, Ba, Ca或Na盐),并与亲电试剂反应得到相应的酯(115)。一旦得到了2,3,4,5-四氯-6-氰基-苯甲酸酯(115),以醇金属化合物、氨、胺类或硫化钠处理,就可环构成(113)或(114),再与相应的二胺进行缩合,就很容易地得到目标化合物112[图式(8-41)]。

图式(8-42)



Pugin与Vonder Crone(119)曾报道如下制备不对称取代的(112)类型颜料的合成路线。化合物(113或114)先用过量的硝基取代芳胺反应,缩合后将其还原成相应的氨基化合物,另一种方法是,(113)直接与大量过量的芳香二胺缩合[图式(8-43)]。这两种方法都能得到单偶联产物(117),然后继续与那些取代基不同的异二氢氮杂茛酮衍生物反应。

图式(8-43)

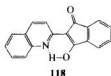


最后,在1976年大日本油墨公司又发表了另一种(112)型四氯异二氢氮杂茛酮颜料的合成方法,它由四氯苯酞与芳二胺以2:1摩尔比在 NH_3 与 PCl_5 存在下反应而得。

四氯异二氢氮杂茛酮类颜料有不同的晶型,可提供从黄(C.I.颜料黄109,110,参见分子式112)、橙(C.I.颜料橙61),乃至红、棕色调,其颜色主要取决于中间的二胺部分。商业上有意义的品种主要是绿光黄(C.I.颜料黄109)和红光黄(C.I.颜料黄110)。它们在大多数溶剂中微溶,对酸、碱、还原剂及氧化剂稳定;具有优异耐热、耐光及对气候作用稳定的性能,并有高熔点(约 400°C)。由于它们具有这些优异性能,四氯异二氢氮杂茛酮在工业用油漆中有较广的用途。它们在塑料、原浆染色以及高级印刷油墨方面也有应

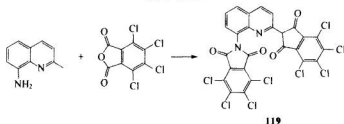
用。特别在金属涂装，层压塑料薄膜中较适用。此外，与阴丹酮一样，也用于印制钞票与证券。

有一类在结构上与靛蓝相似的颜料，称为喹酞酮 (quinophthalone) 羰基颜料。在 3.3 节中曾提到，它们最初是作为分散染料用于染聚酯纤维的染色。典型的喹酞酮 (118) 及其简单的衍生物因其溶解度较大不宜用作颜料。但其很高的耐光牢度及颜色性质的喹酞酮发色体极大地推动了这类不溶性颜料的发展。其性能的改进可通过引入适当的取代基，如酰氨基或卤族原子或增加其分子量来实现。

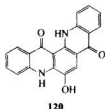


合成卤代喹酞酮衍生物的路线之一是由 8-氨基-2-甲基喹啉与四氯苯酐反应生成 (119) 型的双加成物 [C. I. 颜料黄 138; 图式 (8-44)], 卤素原子在邻苯二甲酰亚胺环上，而不是在喹啉核上，一般可以提高其耐光牢度，但其数量及应用范围仍有限。这类黄至红色颜料常用于塑料和油漆着色。

图式 (8-44)



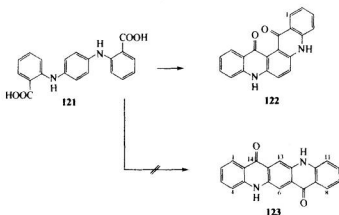
另一类结构类似于靛蓝的羰基颜料是喹吡啶酮 (quinacridone) 衍生物色素。喹吡啶酮术语最初于 1896 年由 Niementowski 为苯-1,3,5-三酚 (间苯三酚) 与 2-氨基苯甲酸 (邻氨基苯甲酸) 或相应的醛^[120] 反应后分离而得到的角状稠合 (120)[●] 所提出的名词。



1906 年 Ullmann 与 Maag 将 2-([4-(2-羧苯基-氨基)苯基]氨基)苯甲酸 (121) 环构化得到了另一个没有羟基角状稠合的喹吡啶酮异构体 (122)，而不是相应的线状稠合反式的化合物 (123) [图式 (8-45)]^[121]。

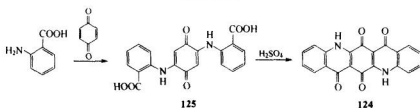
● 请注意，这个加成物在历史上实际是表示羟基取代的喹吡啶酮。

图式 (8-45)



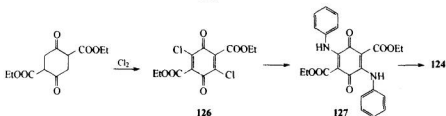
Sharvin 第一个成功地合成了线型喹吖啶酮环系化合物^[122]。1915 年, 他制备了喹吖啶酮-醌 (喹啉并 [2,3-*b*] 吖啶-6,7,13,14(5*H*, 12*H*)-四酮; 124)。目前, 此颜料仍是在该类颜料中已商业化的几个高性能重要颜料之一。此化合物最初由 2-氨基苯甲酸与 1,4-苯醌缩合, 随后将此中间体 (125) 在浓 H_2SO_4 中环构化 [图式(8-46)]。目前, 已有几条其他简易的合成路线, 如将 (123) 用无机氧化剂进行简单的氧化。

图式 (8-46)

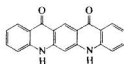


另一种通用的合成喹吖啶酮的方法是从 2,5-二氧环己烷-1,4-二甲酸乙酯开始进行氧化氯代反应。其苯醌中间体 (126) 很顺利地与芳胺反应生成相应的中间体 (127) 并可定量地环构成化合物 (124) [图式(8-47)]。

图式 (8-47)



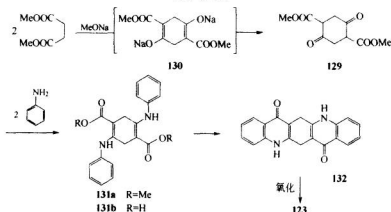
线型顺式-喹吖啶酮 (128) 也称异喹吖啶酮, 最早报道于 1921 年^[123], 相应的线型反式-喹吖啶酮的合成法与结构是在 1935 年由 Liebmman 等人^[124]发表的。约 20 年后 Struve 在杜邦公司发现了适用于制备颜料形式的线型反式-喹吖啶酮的方法^[125]。



128

目前,有两种喹吡啶酮颜料的产业化路线:它们都以 2,5-二氧环己烷-1,4-二甲酸甲酯或其他烷基酯(129)为原料制得。化合物 129 可由琥珀酸二甲酯进行碱催化的 Claisen 酯缩合反应,随后进行 Dieckman 环构化,得到的中间体(130),再将化合物 130 水解而制得[图式(8-48)]。化合物 129 另外一个制备方法是用 4-氯-3-氧丁酸酯进行分子间环构化,但目前此法已不再使用。

图式(8-48)



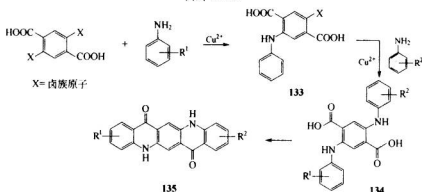
化合物(129)与 2 当量的苯胺在酸催化下生成二甲基 2,5-二苯氨基-3,6-二氢-对苯二甲酸甲酯(131a),这步反应产率很高。它再环构成二氢喹吡啶酮衍生物(132)[图式(8-48)]。上述两步都采用所谓的“溶剂法”,即在高沸点惰性溶剂(如,二苯醚、二苯醚/联苯的低共沸混合物或环丁砜)中、在无 O_2 条件下(以防止中心己二烯环不可控制的芳香化)中进行反应。经过分离与提纯后,6,13-二氢喹吡啶酮(132)最后被氧化(例如用空气、 H_2O_2 、醌类或芳硝基化合物在碱性、水介质、乙醇介质中),得到化学纯和结晶纯的喹吡啶酮(123)。

(123)型喹吡啶酮颜料的另一合成方法被称为多磷酸(PPA)法,与图式(8-48)所示的转换过程相似。这里,关键的一步是 3,6-二氢-2,5-双(苯氨基)对苯二甲酸(131b)在苯甲酰氯、 $AlCl_3$ 与其他弗-克(Friedel-Crafts)试剂^[126]的存在下进行 PPA-催化环构化反应,随后进行氧化。对苯二甲酸(131b)可由(131a)酯水解或用 Ullmann 反应将二卤代对苯二甲酸与芳胺反应而得到。遗憾的是,后面的方法仅能获得中等产率;但此法可用于制备不对称或单取代喹吡啶酮化合物。如图式(8-49)所示,以两个不同芳胺进行 Ullmann 偶联反应,通过形成 2-卤代-5-(芳胺)对苯二甲酸而可得到不同取代的(134)型化合物,环构后就可得到不对称的喹吡啶酮(135)。

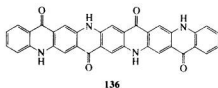
在上述反应中用含有不同取代的苯胺可制得喹吡啶酮类各种衍生物。由于它

们的溶解度非常低，将母体 (123) 直接进行取代是罕见的。如将十二烷氧基引在 2,3,9-与 10-位上，则其溶解度有明显的提高。在其缔合状态下，(123) 的最长波长吸收带 ($\lambda_{\max}$) 比其未缔合状态红移 50nm 以上^[127]。

图式 (8-49)



线型反式喹吡啶酮的杂环同类物虽然已知，但它们还未被证明作为颜料是否有用。此外，线型稠环喹吡啶酮衍生物 (136) 及异构的喹吡啶酮“二聚体”在专利文献中已有报道。



尽管它们的分子量低，但线型反式-喹吡啶酮 (123) 的微晶在有机溶剂中溶解度非常小，在高达 400℃ 时既不熔化也不分解。该化合物能溶于 *N*-(叔丁基) 甲酰胺 ($\lambda_{\max}$ 为 540nm)，或以双质子化形式能溶于浓 H_2SO_4 ($\lambda_{\max}$ 为 470nm)。它们的低溶解性与高热稳定性是由于分子中 $\text{C}=\text{O}$ 基与 NH 基之间所处的有利位置而形成的强分子间 H -键所致，这已被 X 射线分析所证实 (见下文)，同时也发现，*N*-单甲基化与 *N,N'*-二甲基化的喹吡啶酮的溶解度有很大的提高，后者在 EtOH 中溶解得非常好^[128]。

线型延伸化合物 (136) 的 VIS 光谱也进一步证实了以喹吡啶酮类颜料分子内有分子间 H -键的存在，若将其在溶液中的光谱 (DMF) 和相应的固态光谱 (蒸发薄膜) 相比较，前者光谱红移 40nm^[129]。

取决于取代的模式、晶型与组成，线型反式-喹吡啶酮颜料一般为深浓的橙色至紫色。在着色物料中由于有树脂与添加剂的存在，颜料的化学分析是困难的。Binant 等人发表了有关汽车上涂有喹吡啶酮颜料的金属板的分析结果^[130]。这些作者认为若用 VIS、IR 及 Roman 光谱的组合，有可能鉴定出这类颜料的晶型。

喹吡啶酮 (123) 有三个明显的多晶体，每个都具有特征性的 X 射线衍射图。红色 α -晶型为亚稳定形式，没有商业意义。紫色 γ -与红色 β -型 (C. I. 颜料紫 19) 是重要的颜料，有多家厂家在进行生产。Lincke 及其合作者们^[131~134] 深入

地研究了这三种晶型的 X 射线结晶学。在商业化的 γ -喹吡啶酮染料内总含有一些 α -喹吡啶酮，反过来也是如此^[131]。在红色 γ -多晶型体内每个分子与四周相邻分子以 H—键相连，在紫色 β -多晶型体中，两个毗邻分子相互以 H—键相连。由于后者在晶格中更紧密地结合、就出现了强的电子、原子以及分子间的相互作用，所以，它在固态时在较长波长处吸收。

非常令人感兴趣的是就喹吡啶酮类染料的颜色变化而言，三个分子在 α -、 β -或 γ -喹吡啶酮以及 4,11-二氯喹吡啶酮堆垒内方形平面中的 Lincke 投影是固态结构的函数^[133]。X 射线图评价可提供第二个分子相对于四个喹吡啶酮的堆垒的位移（偏差）计算。

在表 8-5 中，这些位移按分子轴 A 与 B 的两个方向列出，它们分别对应于分子的五个六元环的轴向和横截面方向（见图 8-1）。在图中，以纳米表示的数字相应于喹吡啶酮骨架六元环，以此骨架的第二层分子相对于第一层分别沿着 A 和 B 进行位移的数据。例如， α -喹吡啶酮（123）两层间的位移如图 8-1 所示。

表 8-5 X 射线测得喹吡啶酮染料堆垒的层间的位移^[133]。
A 与 B 代表两种不同方向观察轴（见上文及图 8-1）

化 合 物	位移/nm	位移/nm	色 彩
	A 轴	B 轴	
α -喹吡啶酮	1.75	1.04	淡蓝光红紫色
β -喹吡啶酮	0	3.5	红光紫色
γ -喹吡啶酮	2.92	1.00	红紫色
4,11-二氯喹吡啶酮	11.5	0	猩红色

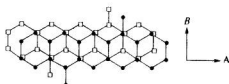


图 8-1 在 α -喹吡啶酮（123）堆垒内两个分子在方形平面上的投影（见原文）^[133]

最近 Potts 等人和 Filho 与 Oliveira^[135]发表了对喹吡啶酮类结构的 X 射线研究。其结论是：喹吡啶酮类的光谱与物理性质是由于 H—键相互作用与范得华力使分子的紧束排列所造成的。在 C=O 基与 NH 之间形成的 H—键已被详细地研究^[136]并从超分子化学角度加以总结过^[137]。在 Lincke^[133]的述评文章中列出了已发表了的有关其结构及固体状态的喹吡啶酮型分子的互相排列的早期文献资料以及自 1969 年以来他本人发表的所有参考资料。

与其母体化合物类似，许多取代的衍生物包括 6,13-二氢喹吡啶酮实质上都是多晶型的。已知 4,11-与 2,9-二氯喹吡啶酮存在着三种不同的晶型。2,9-二甲基喹吡啶酮也有几种多晶态也已有报道。

2,9-二取代喹吡啶酮类的颜色一般由红、品红到蓝紫色。与此相反，4,11-二甲氧基-、4,11-二甲基-和 4,11-二氯代喹吡啶酮分别为红色、猩红色与橙色。在 2,9-二取代喹吡啶酮分子中有供电子取代基如 MeO 或 Me 存在时，其相应的

吸收光谱出现红移。2,9-二氯-与2,9-二氟衍生物中,也观察到相同的效应,CF₃基的诱导效应则出现蓝移。最稳定的多晶型体是2,9-二甲基-噻吡啶酮(C.I. 颜料红 122)。2,9-二氯噻吡啶酮(C.I. 颜料红 202)与2,9-二氟噻吡啶酮,其色谱涵盖了带不同色光的品红色,前两个是重要的商品颜料。

4,11-二取代噻吡啶酮的色调取决于空间效应而不是电子效应。由于存在有较弱的分子间H—键,它们的溶解度随取代基的体积增大而增大,相应地,在固态时的光化学稳定性就下降。如商品3,10-二氯噻吡啶酮(C.I. 颜料红 209),其由于电子诱导效应占主导以及不存在空间障碍,则其光谱相对于母体化合物,呈现蓝移。

噻吡啶酮和它的2,9-二取代衍生物表现出优异的耐光与耐气候牢度。它们的光稳定性主要用在激发态时的化学反应速度和返回基态的失活速度之间的竞争来测定。 γ -噻吡啶酮的高光稳定性可根据所观察到的低量子产率(1.8×10^{-8})来判断。该值是将它分散在丙烯酸聚合物内,并在控制条件下,以模拟日光的Xe弧灯下予以曝光而测得的。在许多体系中,特别是在溶液中,激发态的去活化作用是通过荧光现象发生的。但是,由于噻吡啶酮本身根本不会呈现荧光,可假设在固态时,出现了非辐射的失活,这种失活是分子间形成H—键程度的函数。

正好相反,4,11-二氯噻吡啶酮在600nm处,呈现有某些荧光,它的耐光牢度不太好。很明显,在此情况下,可假设是由于分子间H—键作用明显减小而导致非辐射去活化作用无效所致。此现象可通过噻吡啶酮的溶解度与量子产率的增大来反映出来。相对于母体噻吡啶酮,该化合物在沸1-氯苯中的溶解度增大6.5倍,量子产率增大3.5倍^[129]。在4-和11-位上的引入了大体积Cl原子,干扰了H—键的形成,一系列现象都明确地说明激发态的非辐射失活^[138]。噻吡啶酮是对光最稳定的、溶解性能最差的、非荧光的物质,而4,11-二氯噻吡啶酮在此系列里却是对光稳定性最差、很易溶解、并能发光的化合物。

噻吡啶酮及其取代的衍生物可形成固体溶液。在颜料化学中发现形成固体溶液的现象已有多年,特别是铜酞菁类化合物。固体溶液形成过程的特征是客体分子“扩散”进入主体结构的晶格中。其结果,这种“有序混合物”的X射线粉末衍射图常常与那些纯主体分子非常相似。但是,在某些特定情况下,当两个配合的颜料按一定比例混合后会出现与两个组分各不相同的特定的衍射图。这种产物习惯地被称之为混晶。伴随着这种混晶的形成,由于协同效应的结果,其性能有明显的改变。

第一个噻吡啶酮的固体溶液是由6,13-二氢基噻吡啶酮(132)在某种条件下氧化时,偶然地得到了由约2:1分子比的噻吡啶酮(123)与噻吡啶酮酞(124)组成的混晶。得到一个透明的棕色颜料,它在金属汽车喷漆涂料中呈栗棕色(C.I. 颜料红 206),有优异的耐持久性。该固体溶液呈现犹如噻吡啶酮本身的X射线衍射图。它与以相同质量比的两个组分相混合而得的混合物色调根本不同。混晶并不需要用客体分子使噻吡啶酮主体晶格“饱和”,客体噻吡啶酮酞可少至30%或更低,就足以形成稳定的固体溶液,得到一个强红光黄色商品颜料(C.I. 颜料橙 48)。

用线型反式-噻吡啶酮 (123) 按 2 : 1 分子比与 4,11-二氯噻吡啶酮所得到的固体溶液 (C. I. 颜料红 207) 可大大地改进其耐气候牢度。相应的 X 射线衍射图不具有加成性, 但也不同于由两个组分颜料的混合物, 得到的颜色是没有预料到的。

噻吡啶酮也可与 2,9-二甲基或 2,9-二氯噻吡啶酮形成固体溶液。它们的组合为商品蓝光红颜料 (C. I. 颜料紫 42)。

由噻吡啶酮及其 2,9-二取代衍生物可获得一系列双组分及三组分的固体溶液。这种形成的固体溶液一般说来是难以预测的, 需要经过多次组合性实验。噻吡啶酮 (123)、4,11-二氯噻吡啶酮、噻吡啶酮醌 (124) 和 6,13-二氢噻吡啶酮 (132), 可形成四元的橙色固体溶液。与 (132) 组合还可提高该体系全面的光稳定性。

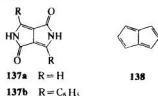
有几种制备稳定固体溶液的方法。一个方法是, 用一个或几个对光化学稳定的组分与不稳定的组分组合。在某些情况下, 耐持久的固体溶液并可从两个对光化学不稳定的颜料制得。例如, 噻吡啶酮醌 (124) 与 *N,N'*-二苯基苯-1,4-二胺或 2-苯氨基-吡啶酮的混合物可给出具有优异耐老化的透明金黄色颜料 (C. I. 颜料橙 49)。

噻吡啶酮颜料提供了广范围内的耐热、耐日晒与耐气候的装饰用颜料和功能颜料。它们主要用于涂料与汽车表面涂饰, 它们还用于建筑用和工业用的水性和溶剂性油漆、粉状涂料以及辐射凝固涂料。油画用的颜色中经常含有噻吡啶酮, 因为它们耐持久并具有特定的色调。它们也被广泛地用在各种塑料如聚乙烯、PVC 及工程塑料的着色, 以及在精密印墨, 金属涂饰以及纺织物的筛网印花等方面。噻吡啶酮可用在聚丙烯、聚酯及尼龙纤维的原浆着色。单独有关噻吡啶酮颜料的应用的详细资料, 可参看 Herbst 与 Hunger 的专著^[139]及商业宣传出版物。

8.14 吡咯并吡咯二酮颜料^①

从历史的角度, 20 世纪发现了三个重要的发色团, 它们首先是用作颜料, 而不是染料: 它们是: 30 年代铜酞菁 (见 5.2 节), 50 年代后期噻吡啶酮 (123) 和 80 年代 Iqbal 与 Cassar 发现的吡咯并吡咯二酮 (母体结构为: 2,5-二氢-吡咯并 [3,4-*c*] 吡咯-1,4-二酮 137a)。

吡咯并吡咯二酮 (DPP) (137a) 是令人感兴趣的具有对称结构的分子, 它的结构是并环戊二烯 (138) 的内酰胺同系物。吡咯并吡咯二酮具有类似靛蓝的交叉-共轭插插酰胺单元。人们可以把 (137a) 看作是去掉中心苯单元、带有五元环的噻吡啶酮 (123) 同系物。

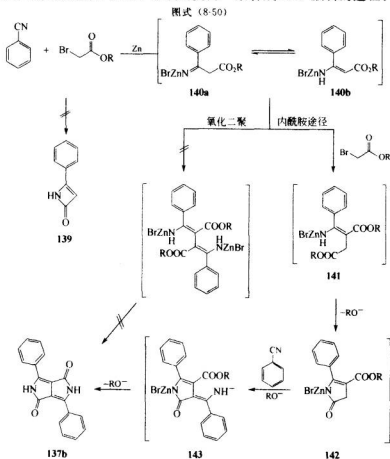


① 本节与 A. Iqbal 合作编写。

汽巴-嘉基 (Ciba-Geigy) 公司发现的 DPP 颜料是一种“敞开思想”进行文献研究的结果。在详细研究了《有机反应机理中不断出现挑战问题》一书^[140]中所提出的重要的新化学转化汇编时,注意力就集中到在 1974 年 Farnum 等人所发表的论文^[141]上,在此论文提出了试图由苄腈与 2-溴乙酸酯合成 4-苯基氮杂环丁二烯-2(1*H*)-酮 (139) [图式(8-50)] 结果失败了,但他们分离得到了少量相应于 (137b) 结构的艳红色、高熔点粉状物和其他产物。Iqbal 与 Cassar 决定重复进行该合成,发现这一化合物确是具有全面优异性能的新颜料^[142~144]。

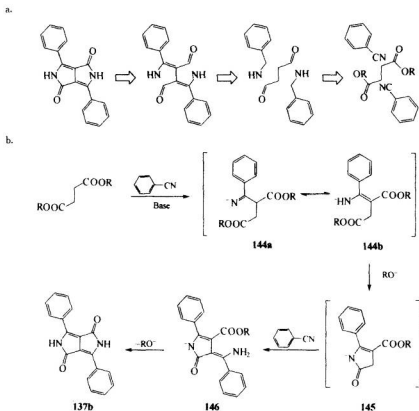
DPP 颜料的发现激发了寻找这些新化合物的产业化合成途径。在最初发表文章^[141]中认为 2-溴乙酸酯的 Reformatsky 加成物 (140a) 与苄腈进行了氧化二聚反应得到 (137b) [图式(8-50)]。但是,反应可能是按内酰胺途径进行的。首先,异构的 Reformatsky 中间体 (140b) 与另一当量的 2-溴乙酸酯反应,得到了加成物 (141),环化成 (未被分离出来过) 二氢吡咯酮酯 (142),它再与苄腈反应成 (143)。后者环化脱去酯上烷氧基,最后得到了目标化合物。

遗憾的是在图式 (8-50) 中产率的决定步骤-(140) 的 C-烷基化成 (141),还不能得到明显的改进。因此,必须研究另一条合成 DPP 颜料的途径。



按照图式 (8-51)a 中所表示的倒推合成分析法 (retrosynthetic analysis)●, 另外有一条颇有吸引力的合用芳腈与琥珀酸酯以 Stobbe 缩合反应成 DPP 骨架的途径^[143]。事实上, 在图式 (8-52)b 中所示的实际合成方法最后证明是可行的, 若用 $t\text{-BuONa}$ (或其他叔碱) 与叔基酯 ($R=t\text{-Bu}$ 等), 则相当其低产率可以得到提高^[144]。

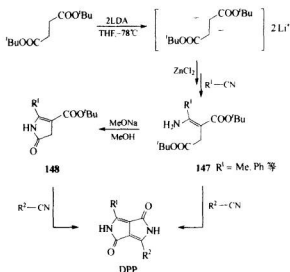
图式 (8-51)



从反应机理角度来看, 由琥珀酸二烷基酯形成的 (137b) 反应, 被认为是通过中间体 (144)、(145) 和 (146) 进行的 (至今为止尚难以理解), 前者相应于上述 Reformatsky 路线 (140a 与 140b)。而与图式 (8-50) 中所假定中间体 (141) 相对应的化合物 (147), 可以将其分离出来, 并可由琥珀酸二叔丁酯与各种不同腈类化合物 ($R^1 = \text{CN}$; $R^1 = \text{Me}, \text{Ph}$ 等) 在有适当的碱 [图式 (8-52)] 存在下于低温时缩合制得 (147) 结构化合物而加以表征。当 (147) 或它的环境化合物 (148) 最后与另一个腈 ($R^2 = \text{CN}$) 反应后, 得到了产率非常高的 DPP 颜料。用这种奇妙的方法并可获得不对称取代的芳烷/烷基或烷/烷基衍生物^[144]。

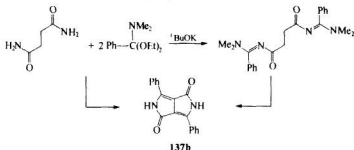
● 如 Corey 与 Chnug^[143]所建议的, 退合成法以 $\Rightarrow$ 表示之。

图式 (8-52)



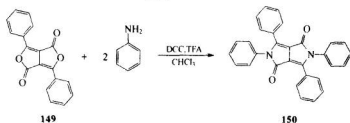
Clozo 与 Gompper 提出了琥珀酰胺与 *N,N*-二甲基苯甲酰胺的二乙基缩醛在有强碱剂存在下反应, 直接合成 DPP 颜料的方法^[146], 如图式 (8-53) 所示。

图式 (8-53)



Langhale 及其合作者们成功地由 1,4-二氢-3,6-二苯基并 [3,4-*c*] 咪唑-1,4-二酮 (149) 与苯胺在有二环己烷基碳化二亚胺 (DCC) 与三氟乙酸 (TFA) 存在下缩合而合成了 DPP 的 *N,N'*-二取代衍生物 [图式 (8-54)]。用此法合成了四苯基取代的化合物 (150), 产率为 46%^[147]。

图式 (8-54)



3,6-二苯基取代化合物 (137b) 具有高熔点 ($>350^{\circ}\text{C}$)、低溶解度 (约

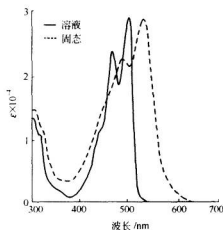


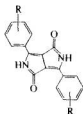
图 8-2 (137b) 在溶液 (DMSO) 中及在固态时 (蒸发薄膜上) 的吸收光谱

110 mg · L⁻¹ 在 DMF 中, 25℃ ●), 在 VIS 区有强吸收 ($\epsilon = 33\,000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, 见表 8-6) 的特征。(137b) 在溶液中呈现黄色荧光, 在固态时为鲜明红色。在二甲基亚砜 (DMSO) 中及在固态时 (蒸发薄膜) 其相应的吸收光谱如图 8-2 所示^[148]。

由表 8-6, 可以看出 DPP 在固态时的最高吸收波长相对于在溶液中有较大红移 ($\Delta\lambda_{\text{max}}$)。固态的最高吸收随着在 (137b) 的两个苯环上取代基的性质及所处的位置而强烈地变化。因此, *m, m'*-取代的化合物常常产生蓝移 (表 8-6 中不太明显), 而 *p, p'*-取代则产生红移。

表 8-6 中所列的高 $\Delta\lambda_{\text{max}}$ 值可解释为染料分子在固态时相对于在溶液中具有较强的分子间相互作用 (H-键、 π/π -以及范德华) 而导致的差异。至于这些作用力对红移的净影响有多大就很难评估。关于分子间 H-键效应对 DPP 染料光谱性质之详细研究可参阅文献^[144]。按照对未取代的 *N*-单甲基和 *N, N'*-二甲基-DPP 波谱 (¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV/VIS, IR)、热重量分析和电导测定以及对缔合体^[149] 的半经验 INDO/S 计算结果, H-键似乎是决定溶液与晶体间 $\Delta\lambda_{\text{max}}$ 的主要因素, 而分子堆垒的 π/π 作用也会引起轻微的蓝移。

表 8-6 取代基对 3,6-二苯基-取代的吡咯并吡咯二酮^[148] 在色光和最高吸收波长的影响



R	色光 ^①	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$		$\Delta\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\epsilon_{\text{max}}/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
		溶 液 ^②	固 态 ^③		
H	黄光红色	504	538	34	3 3000
<i>m</i> -(F ₂ C)	橙/黄色	509	518	9	21 500
<i>m</i> -Cl	橙色	512	528	16	27 000
<i>p</i> -Br	蓝光红色	515	555	40	35 000
<i>p</i> -(Me ₂ N)	紫/蓝色	554	603	49	81 500

① 于增塑的 PVC 中以 0.2% DPP 的染料着色;

② 在 *N*-甲基吡咯烷测定;

③ 用 PVC 加白冲液样板测定反射率后^[143], 再用 Kubelka-Munk 公式所计算出的数据 (见 2.7 节)。

● 若是 *N, N'*-二甲基取代的 (137), 其溶解度约增加 30 倍。

DPP 颜料在溶液中经常会发生荧光。所观察到的斯托克 (Stoke) 位移在通常的 10~15nm 范围内, 荧光量子产率一般可达到 60% (参看图 8-3, 表 8-7)^[147]。N-烷基化的产物, 其斯托克位移与荧光量子产率依次达到 70nm 和 95%。

单独的 DPP 颜料在固态时也会发荧光。化合物 (151) 中的 $R=2\text{-MeO}$, $R'=\text{Me}$ 时 (光谱数据文献中未示出), 有两种不同的晶型, 其中之一有强荧光, 另一个则仅有弱荧光^[148]。这两种晶型呈现出不同的光学性质并且通过加热/结晶过程能互相转换, 这对其在信息储存方面应用时有特别重大意义。

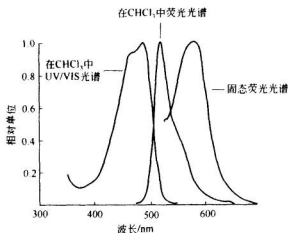
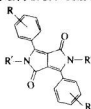


图 8-3 (137b) 的吸收光谱及荧光光谱^[147]

表 8-7 结构式 (151) 类型颜料的最高吸收和发射波长 (λ_{max}) 及其荧光量子产率^[147]



151

R	R'	λ_{max} / nm ^① 吸收	λ_{max} / nm ^① 发射	ϕ / % ^②
H	H	496	509	—
4- ^t Bu	H	502	513	63
3,5-(^t Bu) ₂	H	500	513	63
2-Me	H	448	518	64
H	Me	474	523	54
4- ^t Bu	Me	485	528	53
3,5-(^t Bu) ₂	Me	484	525	56
2-Me	Me	439	489	95
H	Ph	484	520 ^③	—

① 在 CHCl_3 中;

② 相对于四甲基苝-3,4,9,10-四酸酐酯, 在 CHCl_3 中的量子产率;

③ 在 555nm 有前峰。

Langhals 及其合作者们已详细研究了有关 DPP 荧光颜料的光物理性质^[150]。为了测定 DPP 衍生物在基态对第一激发态的分子对称性, 进行了在亲胶向列性液晶中的光谱测定。

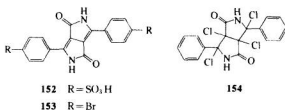
通过几个 DPP 衍生物的单晶的 X 射线结构分析, 系统地研究了 DPP 晶体结

构的分子内和分子间分子排列的状况^[151]。例如, (137b) 整个分子是平面性的, 两个苯环仅以 7° 之差扭离了分子的平面。NH 基的 H 原子与相邻苯环上的邻位 H 原子之间的距离为 0.208nm, 而 CO 基上的 O—原子与相邻苯环上的相应邻位 H—原子之间的距离为 0.244nm。在这两种情况下, 相应的范德华半径都比较大 (分别为 0.24nm 与 0.26nm), 说明在基本发色体单元与苯环之间存在有某些共振相互作用。这个假设是根据 DPP 发色团与两个苯环的季 C—原子之间键长缩短到 0.143nm 而作出的。这个键要较两个苯环间, 如联苯 (0.1496nm) 的键短很多。因而, 吡咯并 [3,4-c] 吡咯发色体与苯环之间的两个键会呈现出某些程度的双键性质。这就部分地解释了因芳香取代基所施加的强电子扰动, 使取代 DPP 衍生物在溶液中呈现有不同的颜色的现象 (见表 8-6)。

化合物 (137b) 结晶为三斜晶系 (空间群: P1), 在单元晶胞中仅有一个分子 (C₂ 对称)。所有在晶格中的分子相互平行排列。因此, 在苯基分子间的范德华力接触, 很大程度上决定了沿着晶体 c 轴堆砌程度, 而相邻的 NH 与 C=O 基之间分子间 H—键形成沿着晶体晶格 a-b 对角线的分子堆砌。 π/π 相互作用则有利于平面分子层之间沿着 a-轴的晶体堆砌。在发色体平面与那些苯环之间最佳的层间距离分别为 0.336nm 和 0.354nm, 这是这种堆叠相互作用的典型距离。

对 3,6-二芳基-取代的 DPP 定性检测, 发现了有几个反应中心。适宜的带有取代基的苯环, 必须是可以进行亲电和亲核芳香取代反应的。发色体的双环单元带有三个不同官能团, 即 C=C 键、C=O 基和 NH 基, 每个都可参与化学反应。

(137b) 中芳环很易被磺化生成双磺酸 (152)。后者与第 II 族金属盐可生成有高度热稳定性的颜料, 它可用作表面处理剂, 在各种油漆中可改进以 DPP 类分散体的流变性能。

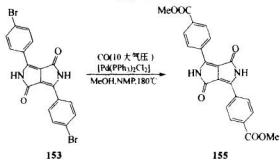


(137b) 的芳香卤代反应, 在某些情况下并不如磺化那样直接地进行。溴代可得到所预期的双 (4-溴苯基) 取代物 (153), 而相应的氯代反应得到的却是加成物 (154)^[146]。

也可进行芳香亲核取代反应, 但很大程度上取决于所被替代的取代基。二溴代化合物 (153) 与胺类反应得到了相应的 4,4'-双(氨基苯基)-取代的 DPP。

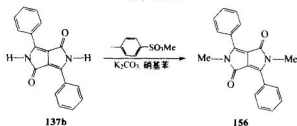
有关 (153) 的有机钯-催化转化反应的研究已有文献发表。例子之一是在 N-甲基吡咯烷酮存在下, 于 MeOH 中和高压下, CO 基的插入反应, 得到了双酯化合物 (155), 该化合物可进一步转化成别的官能团衍生物 [图式(8-55)]。

图式 (8-55)



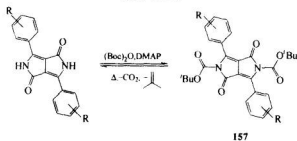
DPP 发色团与卤烷或烷基磺酸酯反应只能得到 *N*-烷化产物而得不到 *O*-烷化物。若 (137b) 与对甲苯磺酸酯在有碱存在下反应, 只能得到相应的溶解度较好的 *N,N'*-二甲基化合物 156 [图式(8-56)]。

图式 (8-56)



也可引入有空间要求的 *N*-取代基。在 4-(二甲基氨基)吡啶 (DMAP) 存在下与碳酸二-叔丁酯 [(Boc)₂O] 反应, DPP 可转化成相应的氨基甲酸酯 (157), 此化合物通常可以分离出来且具有较高的产率 [图式(8-57)]^[152]。

图式 (8-57)



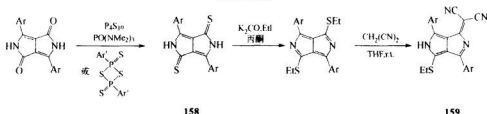
上述氨基甲酸酯的形成在固态时经常伴随着有较大的最高吸收波长蓝移, 而溶解度由于 *N*-被保护, 比 (137b) 要高出好几个数量级。此外, 化合物 (157), 不管是以粉状、在溶液中或是在高分子分散体中都会完全地转变回至原来母体颜料结构, 例如在约 150°C 下热处理, 可消去 CO₂ 和异丁烯。氨基甲酸酯热裂解温度在酸催化条件下可明显地下降。取决于基质和分解时的实验参数, 上述热裂可获得均匀分布的纳米级颗粒颜料, 在应用基质内粒径可小至约 20nm, 这就是 Iqbal 及其合作者们所以要称它们为“潜颜料”^[153]的原因。

原则上, DPP 中的 C=O 基被 S—、N—和 C—原子取换 (137a 的双环体系

保持不变)是可能的^[144]。

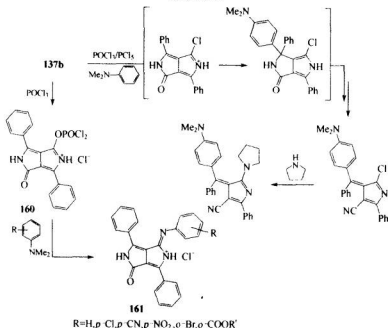
DPP 中的 C=O 一般对弱亲核试剂都不太敏感,而强亲核试剂有使双环体系裂解的倾向。尽管如此, C=O 基可通过各种途径进行转变^[144]。例如,用 P_4S_{10} 或 Lawesson 试剂引入硫形成 (158) 类型●的硫代酰胺化合物 [图式 (8-58)], 后者, 特别是一旦经 S-烷化后, 就对碳负离子非常活泼, 这就开辟了一条制备 DPP 的 C-衍生物的途径, 如 (159)。

图式 (8-58)



如要引入 N-原子, 则 C=O 基必须用适当的亲电子试剂予以活化。但是, 在某些情况下, 会出现副反应而导致形成开环副产物。如图式 (8-59) 所示, (137b) 与 N,N'-二甲基苯胺和四氢化吡咯在有 $POCl_3/PCl_5$ 存在下缩合时, 就有上述情况发生。令人感兴趣的是, 当单用 $POCl_3$ 而不是 $POCl_3/PCl_5$ 活化时, 得到了令人惊奇的稳定磷酸化产物 (160)^[144], 它能顺利地与苯胺反应生成相应的脒盐 (161)。

图式 (8-59)



R=H,p Cl,p CN,p NO₂,o-Br,o-COOR'

● 有关 (158) (Ar=Ph) 的应用, 将在本节最后讨论。

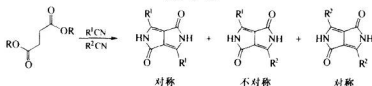
伴随着 (137b) 中苯环上取代基改换, 各种固态颜料的色谱范围较广, 可从黄到蓝/紫色。大部分 DPP 颜料显示出较高给色强度及 $\epsilon_{\max}$ 值。这类颜料无论在浓色或淡色, 其耐光及耐气候牢度几乎是最优异的, 非常适合用于汽车和工业涂料。尽管分子量低, 它们即使带有可溶性 (N-) 烷基取代基时, 仍具有特殊的耐迁移性。高耐热稳定性使它们也成为理想的塑料, 主要是聚烯烃的着色剂。最后, DPP 颜料另一个特性就颜色饱和度高, 这与化合物的高纯度和吸收谱带相对较窄有关。

有几种可以获得不同粒径 DPP 颜料颗粒的方法。它取决于溶剂的性质, 在不同溶剂中进行经典式的调理可得到不同形态的较大颗粒产物^[154]。大颗粒颜料可将中间颜料的 Na 盐质子化之后再通过热处理而取得。小颗粒颜料可通过湿研磨、干研磨、捏和等经典的机械方法磨细, 或用 pH 值的再沉淀法得到。此外, 在 20 世纪 90 年代所发表的一些专利中, 提出了原位形成小粒径 DPP 颜料的新工艺。

如同其他类别的颜料一样, DPP 的各种晶型也已鉴定。如 3,6-双(4-氯苯基)2,5-二氢吡咯并 [3,4-c] 吡咯-1,4-二酮, 商品名 Irgazine DPP 红 B(C. I. 颜料红 254) 就存在有两种不同的晶型。对热较稳定的 α -型具有中到淡蓝光红色, 而 β -型则为偏黄光的红色。

已在 8.13 节中讨论过唑吡啉酮颜料的固态溶液和形成混晶。但 DPP 化合物也经常能观察到有类质同晶 (isomorphism) 现象。固体溶液可通过所谓的 DPP ‘混合’ 合成法而制得。用此策略使两个 (或更多) 不同的腈类化合物与琥珀酸酯反应而得到对称与不对称取代 DPP 化合物的混合物 [图式 (8-60)]。在形成的固体溶液中, 组分颜料就处于对称或不对称化合物的晶格中。形成这种混合颜料经常会伴随着固态色彩的蓝移或红移。

图式 (8-60)



另一途径是, 也可通过两个或更多个 DPP 颜料进行研磨, 或用酸或碱的再沉淀法得到固体溶液或混晶。随着在固态时组分相互作用的性质与大小, 会经常出现较大的颜色差异。

由于 DPP 颜料在分子结构中的相似性和刚性, 它们经常与其他颜料, 如唑吡啉酮形成固体溶液。得到组成物的特点是: 或是以一个组分的晶格容纳另一组分的晶格, 或是固体溶液结晶生产全新的晶格来。相对于各组分物理混合物, 这种体系经常会有颜色位移。近来, 专利文献发表了有关 DPP 与噻嗪蓝 (14) 组合的报道^[155]。

颜料的性质不仅取决于颜料本身的化学及其固体状态的性质, 也在很大程度上取决于在某特定应用介质中的相互作用。这种相互作用强烈地取决于颜料的表

面特性。为了要获得在某一特定应用方面所需要的性质，必须将颜料的表面改性。关于此课题在文献中已经出现了许多专利，也有若干著作发表^[156]。在油漆方面颜料表面改性的目的是改进油漆研磨料的流变性质，使之美观（光洁）并且能降低在溶剂类油漆的配方中挥发性（有害的）有机物的含量。在塑料方面，颜料表面改性是为了保证有较好的分散性与在基质内有较高的耐聚凝稳定性，保证具有良好的机械（如不卷绕）性能，以及使着色物具有更好的耐热、耐光、耐化学品与耐迁移牢度。

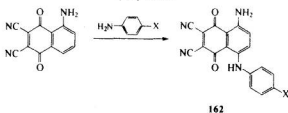
由于 DPP 颜料具有由艳橙至蓝光红纯正的色调以及优异的全面牢度性能，它们在高性能应用领域中，如汽车行业、工业用漆、塑料及高质量印刷油墨等方面都有应用。Herbst 与 Hunger 曾编写了有关各种商品 DPP 颜料的构造及它们详尽的应用性能的专著^[139]。

最近，DPP 着色剂被用于电子工业。一方面，它们仍在起正常的着色作用。如液晶显示中作滤色器的颜料，或用于静电复印用调色剂及非冲击式打印技术用墨水等^[157]。另一方面，DPP 颜料的某些特殊功能，如荧光、电致发光、光导作用以及有选择性的 IR 吸收，也都在开发利用。理光（Ricoh）公司发表了含带荧光 DPP 颜料衍生物电致发光元件的专利。Mizuguchi 及其合作者们发表了有关以溶剂与近红外激光诱导的基于硫代衍生物（158）结构的信息储存系统 [Ar=Ph，见图式(8-58)]，此化合物可用做记录介质^[158]。这个衍生物也具有令人感兴趣的光导性质，可用于制备激光打印用有机感光鼓的电荷发生材料，这方面的工作已被广泛研究过^[159]。作为电荷发生材料的（137）化合物及其被苯环取代的衍生物用在普通复印及激光打印方面也已申请了好几篇专利。

8.15 其他含羰基与羰基有关的色素

最初用作媒染染料的蒽醌染料已完全失去了它们的工业重要性[●]。但最近曾对几个以蒽醌类色素进行了研究。Griffiths 及其合作者们合成了第一个近红外吸收的醌类染料，5-氨基-1,4-二氢-1,4-二氧-8-(苯氨基)蒽-2,3-二腈（162，X=H， $\lambda_{\max}=759\text{nm}$ ）。如图式（8-61）所示；Matsuoka 及其合作者提出（162）中苯胺环上的烷氧基会诱发明显的红移（ $\lambda_{\max}=798\text{nm}$ ，X=Me⁽¹⁾）^[161]。

图式（8-61）



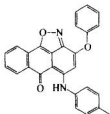
● 有关工业蒽醌的述评，推荐参看 Griffiths 的著作^[160]。

另一个感兴趣的是 5,8-二羟基萘醌 (163) 和它的 2,6-二氨基衍生物^[162]。它们溶液的光谱比其固态光谱有较大的红移 (高达 100nm 以上), 这说明存在着强分子内 π/π 相互作用。

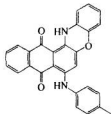
5-[4-(甲基苯基)氨基]-3-苯氧基萘 [1,9-*cd*] 异噻唑-6(6*H*)-酮 (164) 若经光或热异构体化, 显现出较大的红移生成蓝色的萘 [2,3-*a*] 酚噻嗪-8,13-二酮 (165)^[163]。化合物 (164) 由 1-氨基-2-苯氧基-4-[(4-甲基苯基)氨基]9,10-蒽醌的 1-氨基的重氮化, 随之将得到的 1-叠氮基中间体内环构化而制得。



163

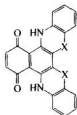


164



165

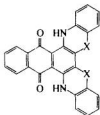
依靠大量 PPP 计算与合成相结合的方法, 用来制备新型的深浓色的酚噻嗪类和吩噻嗪类化合物 (166)~(168)^[164,165]。



166

X = S, Se

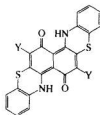
($\lambda_{\max}$ = 730nm)



167

X = S, Se

($\lambda_{\max}$ = 650~850nm)



168

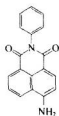
Y = H, Br

($\lambda_{\max}$ = 720~800nm)

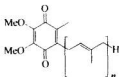
Kubo 及其合作者合成了氮杂-萘和氮杂-蒽醌以及氮杂-吩噻嗪类化合物。它们的吸收在 VIS 范围内, 但当与 Ni^{II} 或 Cu^{II} 络合后, 吸收带延伸到 IR 范围^[166]。氮杂-吩噻嗪较经典的吩噻嗪更为稳定^[167]。

苯并 [de] 异喹啉 (“萘二甲酰亚胺类”), 如 (169), 被用作分散染料。这种类型的高稠环体系已在 8.9 节中讨论过。

在天然染料中含有苯并-、萘并-和蒽醌以及高稠环的醌化合物是非常丰富的。黄色泛醌 (ubiquinone, 170) 广泛地分布在细菌、真菌类、藻类、高等植物、脊椎及软皮动物中。至于萘醌, 在绿胡桃壳内找到了胡桃醌 (juglon, 5-羟基-1,4-萘醌, 171) 是萘醌化合物中最简单的天然染料 ($\lambda_{\max}$ = 422nm, ϵ = 3 630)。另一个代表维生素 K, 它是带有 8 个异戊二烯插烯的萘醌化合物, 其结构与泛醌相关。它们都是 2-甲基-1,4-萘醌的衍生物, 在其 3-位上带有含有 4~10 个异戊二烯单元的支链^[168]。



169

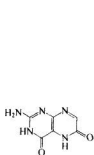


170

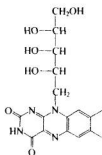


171

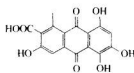
在蝴蝶翅膀和昆虫中广泛存在的杂原子芳香化合物结构的天然颜料称为蝶啶 (Pteridine)。它们大部分都是黄蝶呤 (xanthopterin, 172) 的衍生物。Cooper 与 Whitehead 出版了一本专著, 详细介绍了这类令人感兴趣的染料^[169]。黄蝶啶染料核黄素 (riboflavin, 又叫维生素 B₂, 173), 有多种原因令人感兴趣: 它呈现黄绿色荧光, 作为黄素辅酶的前置体又是人类与动物主要的生长因子。核黄素在瑞士巴塞尔的 F. Hoffmann-La Roche 公司将枯草杆菌的菌株用基因工程以生化合成法进行生产, 此项工程是该公司与美国波士顿 OmniGene 生物制品公司合作共同开发的^[170]。



172



173



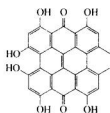
174

蒽醌是最大的一类天然醌类, 大黄素 (emodin, 1,3,8-三羟基-6-甲基-9,10-蒽醌; $\lambda_{\max}=436\text{nm}$) 可能是其中分布最广泛的。已知有 200 多种化合物, 主要存在于真菌与地衣中, 在茜草中 (如茜素, 17), 特别在树皮内, 它可含高达 17% (质量百分比) 的蒽醌类化合物。有一种广泛应用使丝绸染成亮红色的天然蒽醌染料叫虫胭脂。它通常是从含有胭脂酮酸 (174) 的昆虫 *Kermococcus vermilis* 萃取而得。

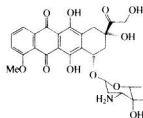
有关天然醌类化合物的详细综述, 可参看 Rhompson 的专著^[171]。

Fringelites, 一系列菲并 [1,10,9,8-*opqra*] 花二酮化合物, 是一类值得注意的天然颜料, 其中某些化合物不仅存在于有生命的植物内, 而且还存在于侏罗纪化石中。金丝桃蒽酮 (hypericin, 175) 是其中一个代表, Brockmann 等人阐明了该化合物的结构^[172]。

Anthracyclines 类, 例如非线菌素 (adriamycin, 176) 具有抗癌性质。其合成类似物目前正在进行药物试验, 其最终目的是降低母体化合物内在的毒性, 同时来确定这种结构单元对抗肿瘤作用是否起关键作用。

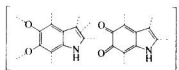


175

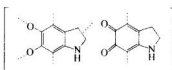


176

在结束讨论本章之前还要提一类重要的天然颜料,严格地来讲,它不属于类基色素类,而是黑素(melanin)类。它们是基于邻苯二酚/1,2-苯醌稠合在吡咯单元的复杂的聚合物。它们由酪氨酸形成,并存在有两种形式:多巴-黑素(dopa-melanin, 二羟苯基丙氨酸-黑素, 177), 和多巴胺-黑素(dopamine-melanin, 3-羟酪胺-黑素, 178)^[173]。



177



178

头发、皮肤、羽毛等的深色与黑色素有关。缺少酪氨酸酶造成黑色素贫乏导致白化症。如 2.7 节所提及的,黑素会出现所谓的在孔雀羽毛中的干扰色。天然的、具有光吸收性能的黑素如墨鱼黑素(见 12.1 节),墨鱼的墨汁就是由它制得的。

参 考 文 献

- 1 E. G. Kiel, P. M. Heertjes, *J. Soc. Dyers Colour.* **1963**, 79, 21, 61, and 186.
- 2 R. Chenciner, *Mader Red: a History of Luxury and Trade*, Curzon, Richmond, 2000.
- 3 O. H. Müller, J. P. Baumberger, *Trans. Electrochem. Soc.* **1937**, 71, 169; L. Michaelis, M. Schubert, *Chem. Rev.* **1938**, 22, 437.
- 4 J. O. Chambers, in S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), *The Chemistry of the Quinonoid Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1988, Vol. II, Chapt. 1, p. 719.
- 5 P. S. Rao, E. Hayon, *J. Phys. Chem.* **1973**, 77, 2273.
- 6 M. C. Depew, J. K. S. Wan, in S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), *The Chemistry of the Quinonoid Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1988, Vol. II, Chapt. 2, p. 963.
- 7 A. E. Brodsky, L. L. Gordienko, L. S. Degtiarev, *Electrochim. Acta* **1968**, 13, 1095.
- 8 E. Y. Khmel'nitskaya, S. L. Solodar, I. D. Razgonyaeva, *Zh. Obshch. Khim.* **1985**, 55, 657 (*Chem. Abstr.* **1985**, 103, 70758x).
- 9 S. I. Bailey, I. M. Ritchie, *Electrochim. Acta* **1985**, 30, 3.
- 10 L. M. Jackman, D. T. Thompson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4794.
- 11 A. von Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, 33, L1; M. Seefelder, *Indigo. Kultur, Wissenschaft und Technik*, 2nd edn., ecomed, Landsberg, 1994; A. S. Travis, *Textile Chem. Color.* **1990**, 22(12), 18; J. Balfour-Paul, *Indigo*, British Museum Press, London, 1998.
- 12 H. Schmidt, *Chemie unserer Zeit* **1997**, 31, 121; H. Schmidt, *Melliand Int.* **1997**, 2, 89.
- 13 J. H. M. Poppe, *Technologisches Lexicon*, Part 135, J. G. Cotta, Stuttgart, Tübingen, 1819, p. 155.
- 14 D. Murdock, B. D. Ensley, C. Serdar, M. Thalen, *Biotechnology* **1993**, 11, 381; J. W. Frost, J. Lievens, *New J. Chem.* **1994**, 18, 341; H. Bialy, *Nature Biotechnol.* **1997**, 15, 110.
- 15 P. Friedländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, 42, 765.

- 16 H. Zollinger, *Color - A Multidisciplinary Approach*, Verlag Helvetica Chimica Acta, Zürich, Wiley/VCH, Weinheim, 1999, p. 155f.
- 17 J. B. Pritchard, *Recovering Sarepta. A Phoenician City*, University Press, Princeton, 1978.
- 18 Z. C. Koren, *Israel J. Chem.* **1995**, 35, 117.
- 19 R. H. Michel, J. Lazar, P. E. McGovern, *J. Soc. Dyers. Colour.* **1992**, 108, 145, and refs. cit. therein.
- 20 G. Voss, W. Schramm, *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 2884.
- 21 I. I. Ziderman, *Chem. Br.* **1986**, 22, 419; I. I. Ziderman, *Rev. Prog. Coloration* **1986**, 16, 46.
- 22 G. Voss, H. Gerlach, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1199.
- 23 A. Verheucken, *Ann. Soc. R. Zool. Belg.* **1989**, 119, 181.
- 24 G. M. Wyman, W. R. Brode, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 1487 and 4267; C. R. Giuliano, L. D. Hess, J. D. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 587.
- 25 S. A. Krysanov, M. V. Alfimov, *J. Mol. Struct.* **1984**, 114, 261; T. Elsässer, W. Kaiser, W. Lüttke, *J. Phys. Chem.* **1988**, 90, 2901.
- 26 H. D. Breuer, H. Jacob, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 73, 172; H. D. Breuer, H. Jacob, G. Gunster, *Appl. Opt.* **1982**, 21, 41.
- 27 M. A. Mostoslavskii, V. E. Nazar'ko, *Zhur. Prikl. Khim.* **1986**, 59, 1377 (*Chem. Abstr.* **1987**, 106, 83779 s).
- 28 K. Fukunishi, M. Kobayashi, A. Morimoto, M. Kuwabara, H. Yamanaka, M. Nomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 3733.
- 29 H. von Eller, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1955**, 1426, 1429, 1433, 1438, and 1442.
- 30 P. Süss, M. Steins, V. Kupcik, *Z. Kristallogr.* **1988**, 184, 269.
- 31 P. W. Sadler, *J. Org. Chem.* **1956**, 21, 316; P. W. Sadler, R. L. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 125.
- 32 E. Wille, W. Lüttke, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 3240.
- 33 R. Grinter, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **1962**, 45, 2496; H. Labhart, G. Wagnière, *Helv. Chim. Acta* **1963**, 46, 1314.
- 34 S. Geyer, R. Mayer, *Wiss. Z. Techn. Hochschule Dresden* **1981**, 30, 69 (*Chem. Abstr.* **1981**, 95, 203782r).
- 35 G. A. Russell, G. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3851.
- 36 K. Ichimura, T. Seki, T. Tamaki, Y. Yamaguchi, *Chem. Lett.* **1990**, 1645.
- 37 H. Tanaka, K. Tokuyama, T. Sato, T. Ota, *Chem. Lett.* **1990**, 1812.
- 38 H. Hermann, W. Lüttke, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 1708, and 1715.
- 39 B. L. Kaul, *Helv. Chim. Acta* **1974**, 57, 2664.
- 40 H. S. Bien, J. Stawitz, K. Wunderlich, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edn., VCH, Weinheim, 1985, Vol. A2, p. 355.
- 41 M. Titz, M. Nepras, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1972**, 37, 2674.
- 42 V. Kratochvíl, M. Nepras, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1972**, 37, 1533.
- 43 J. M. Hirshon, D. M. Gardner, G. K. Fraenkel, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 4115.
- 44 L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 96.
- 45 G. A. Olah, G. K. Prakash, J. Sommer, *Superacids*, John Wiley & Sons, New York, 1985.
- 46 C. H. Rochester, *Acidity Functions*, Academic Press, London, 1970.
- 47 K. Bowden, *Chem. Rev.* **1966**, 66, 119.
- 48 J. Winkler, W. Jenny, *Helv. Chim. Acta* **1965**, 48, 119.
- 49 J. L. Ebersson, *Electron Transfer in Organic Chemistry*, Springer, Berlin, 1987.
- 50 C. Galli, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 765.
- 51 T. D. Tuong, M. Hida, *J. Chem. Soc.* **1974**, 676, and refs. cit. therein.
- 52 Z. Vrba, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1981**, 46, 92.
- 53 S. Arai, T. Yamagishi, S. Ototake, M. Hida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, 50, 2982; S. Arai, M. Hida, T. Yamagishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 277; S. Arai, A. Tanaka, M. Hida, T. Yamagishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 52, 1731.
- 54 S. Arai, Y. Hashimoto, N. Takayama, T. Yamagishi, M. Hida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 238; S. Arai, S. Hashimoto, T. Yamagishi, M. Hida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 3143.
- 55 A. J. Paine, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1496.
- 56 D. Bethell, J. L. Jnrkind, P. M. Quan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 1789.
- 57 R. G. R. Bacon, H. A. O. Hill, *Q. Rev., Chem. Soc.* **1965**, 19, 95.

- 58 M. Nepras, J. Fabian, M. Titz, B. Gas, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1982**, *47*, 2569.
- 59 J. Griffiths, *Colour and Constitution of Organic Molecules*. Academic Press, London, 1976, p. 177; J. D. Petke, P. Butler, G. M. Maggiora, *Int. J. Quantum Chem.* **1985**, *27*, 71.
- 60 Y. Kogo, H. Kikuchi, M. Matsuoka, T. Kitao, *J. Soc. Dyers Colour.* **1980**, *96*, 475.
- 61 P. F. Gordon, P. Gregory, *Organic Chemistry in Colour*, Springer, Berlin, 1983, p. 181.
- 62 M. Kikuchi, T. Yamagishi, M. Hida, *Dyes and Pigments* **1981**, *2*, 143.
- 63 J. M. Adam, T. Winkler, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 411.
- 64 J. F. Dawson, *Rev. Prog. Coloration* **1984**, *14*, 90; O. Annen, R. Egli, B. Henzi, H. Jakob, P. Matzinger, *Rev. Prog. Coloration* **1987**, *17*, 72.
- 65 M. Schellenberg, R. Steinmetz, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 431.
- 66 O. T. Cheek, R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129*, 2488.
- 67 A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu, in G. A. Olah (Ed.), *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Interscience, New York, 1963, Vol. II, p. 987.
- 68 G. A. Clower, *J. Chem. Soc.* **1968**, 2519.
- 69 A. K. Wick, *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 85; A. K. Wick, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 819.
- 70 S. V. Sunthakar, R. Gopalan, *J. Soc. Dyers Colour.* **1969**, *85*, 372.
- 71 W. Bradley, H. E. Wursten, *J. Chem. Soc.* **1953**, 924; W. Bradley, F. K. Sutcliffe, *J. Chem. Soc.* **1954**, 708, and refs cit. therein.
- 72 V. Kratochvíl, V. Slavík, M. Nepras, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1974**, *39*, 2814.
- 73 W. Bradley, F. K. Sutcliffe, *J. Chem. Soc.* **1954**, 708.
- 74 H.-N. Wanzlick, H. Ahrens, *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *693*, 176.
- 75 J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer, Berlin, 1980, p. 111.
- 76 J. Fabian, M. Nepras, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1980**, *45*, 2605; M. Nepras, J. Fabian, M. Titz, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1981**, *46*, 20.
- 77 H. H. Bosshard, R. Mory, M. Schmid, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1959**, *42*, 1653.
- 78 U. Baumgarte, *Rev. Prog. Coloration* **1987**, *17*, 29; J. R. Aspland, *Textile Chem. Color.* **1992**, *24*(1), 22.
- 79 P. M. Kazmaier, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9684; P. Verwer, F. J. J. Leusen, *Rev. Comput. Chem.* **1998**, *12*, 327.
- 80 E. Buncel, A. J. McKerrrow, P. M. Kazmaier, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A* **1982**, *211*, 415; J. Perlstein, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 319.
- 81 A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2927; S. Demming, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 225.
- 82 H. Langhals, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4641.
- 83 H. Langhals, S. Demmig, H. Huber, *Spectrochim. Acta* **1988**, *44A*, 1189.
- 84 H. Langhals, J. Karolin, L. B.-Å. Johansson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2919.
- 85 H. Langhals, W. Jona, F. Einsiedl, S. Wohnlich, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1022.
- 86 H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, *40*, 477.
- 87 H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 529.
- 88 H. Langhals, H. Jaschke, U. Ring, P. von Unheld, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 301.
- 89 S. Haremsa, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edn., VCH, Weinheim, 1991, Vol A17, p. 59.
- 90 H. Langhals, W. Jona, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 952.
- 91 H. Quante, K. Müllen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1323; Y. Geerts, H. Quante, H. Platz, R. Mahrt, M. Hopmeier, A. Böhm, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2357.
- 92 Y. Geerts, K. Müllen, in W. Rettig, B. Strehmel, S. Schrader, H. Seifert (Eds.), *Applied Fluorescence in Chemistry, Biology and Medicine*, Springer, Berlin, 1998, Chapt. 13; F. O. Holtrup, G. R. J. Müller, H. Quante, S. De Feyter, F. C. De Schryver, K. Müllen, *Chem. - Eur. J.* **1997**, *3*, 219; S. W. Lee, Y. Zu, A. Herrmann, Y. Geerts, K. Müllen, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3513.
- 93 G. R. J. Müller, C. Meiners, Y. Geerts, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 61; P. Schlichting, U. Rohr, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2651, and refs. cit. therein.
- 94 M. Schneider, J. Hagen, D. Haarer, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 351; M. Schneider, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 352.
- 95 C. O. Okafor, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 2771; C. O. Okafor, I. O. Okerulu, S. I. Okeke, *Dyes and Pigments* **1987**, *8*, 11.
- 96 H. Langhals, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *150*, 321.

- 97 V. Sachweh, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1981.
- 98 R. Muthyala (Ed.), *Chemistry and Applications of Leuco Dyes*, Plenum Press, New York, 1997.
- 99 L. Burlamacchi, G. Gudrini, E. Tiezzi, *Trans. Faraday Soc.* **1969**, 65, 496; U. Baumgarte, *Textilveredlung* **1967**, 2, 896.
- 100 V. V. Budanov, I. N. Sokolova, L. B. Solov'eva, B. N. Mel'nikov, *Izv. Vyssh. Zaved., Khim. Tekhnol.* **1974**, 17, 1384 (*Chem. Abstr.* **1975**, 82, 59877n).
- 101 R. V. Gupta, B. M. Salzberg, A. Grinwald, L. B. Cohen, K. Kamino, S. Leshner, M. B. Boyle, A. S. Waggoner, C. H. Wang, *J. Membr. Biol.* **1981**, 58, 123; W. Marshall, R. H. Peters, *J. Soc. Dyers Colour.* **1952**, 68, 289.
- 102 U. Baumgarte, *Melliand Textilber.* **1987**, 68, 189.
- 103 O. Louis-André, G. Gelbard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1986**, 565.
- 104 E. Marte, *Textil Praxis Int.* **1989**, 44, 737.
- 105 R. B. Chavan, J. N. Chakraborty, *Color. Technol.* **2001**, 117, 88.
- 106 T. Bechtold, E. Burtcher, D. Gmeiner, O. Bobleter, *Textilveredlung* **1990**, 25, 221; T. Bechtold, E. Burtcher, D. Gmeiner, O. Bobleter, *Melliand Textilber.* **1991**, 72, 50; T. Bechtold, E. Burtcher, D. Gmeiner, O. Bobleter, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, 306, 169; T. Bechtold, A. Turcanu, E. Burtcher, O. Bobleter, *Textilveredlung* **1997**, 32, 204; T. Bechtold, E. Burtcher, G. Kühnel, O. Bobleter, *J. Soc. Dyers Colour.* **1997**, 113, 135; T. Bechtold, E. Burtcher, E. Turcanu, O. Bobleter, *Textile Res. J.* **1997**, 67, 635; T. Bechtold, E. Burtcher, O. Bobleter, *Curr. Top. Electrochem.* **1998**, 6, 97; T. Bechtold, F. Berktold, A. Turcanu, *J. Soc. Dyers Colour.* **2000**, 116, 215.
- 107 T. Bechtold, E. Burtcher, A. Turcanu, *Textile Chem. Color.* **1998**, 30(8), 72; T. Bechtold, E. Burtcher, *Recent Res. Dev. Electrochem.* **1998**, 1, 245.
- 108 A. Roessler, O. Dossenbach, U. Marte, W. Marte, P. Rys, *Chimia* **2001**, 55, 879; A. Roessler, O. Dossenbach, U. Marte, W. Marte, P. Rys, *Dyes and Pigments* **2002**, 54, 141.
- 109 A. N. Padden, P. John, M. D. Collins, R. Hutson, A. R. Hall, *J. Archaeol. Sci.* **2000**, 27, 953.
- 110 R. G. Compton, S. J. Perkin, D. P. Gamblin, J. Davis, F. Marken, A. N. Padden, P. John, *New J. Chem.* **2000**, 24, 179.
- 111 W. Lehmann, in *Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie*, 4th edn., VCH, Weinheim, 1978, Vol. 16, p. 209.
- 112 B. Badri, *J. Soc. Dyers. Colour.* **1990**, 106, 321.
- 113 B. K. Manukian, A. Mangini, *Helv. Chim. Acta* **1971**, 54, 2093.
- 114 K. Ogawa, H.-J. Scheel, F. Laves, *Naturwissenschaften* **1966**, 53, 700.
- 115 L. Havličová, P. Dusil, *Dyes and Pigments* **1984**, 5, 341.
- 116 M. Rolf, R. Neeff, *Dyes and Pigments* **1984**, 5, 189.
- 117 A. Pugin, *Off. Dig. Fed. Soc. Paint Technol.* **1965**, 37, 782.
- 118 J. A. Elvidge, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1952**, 5001; F. P. Clark, J. A. Elvidge, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3593.
- 119 A. Pugin, J. von der Crone, *Farbe und Lack* **1966**, 72, 206.
- 120 S. Niementowski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1896**, 29, 76; S. Niementowski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, 39, 385.
- 121 F. Ullmann, R. Maag, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, 39, 1693.
- 122 V. V. Sharvin, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1915**, 47, 1260; W. Lesinianski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1918**, 51, 695.
- 123 A. Eckert, F. Seidel, *J. Prakt. Chem.* **1921**, 102, 338.
- 124 H. Liebermann, H. Kirchhoff, W. Gliksmann, L. Lowey, A. Gruhn, T. Hammerich, N. Anitschkoff, B. Schulze, *Liebigs Ann. Chem.* **1935**, 518, 245.
- 125 W. S. Struve, to du Pont de Nemours, US Pat. 2821529 (*Chem. Abstr.* **1958**, 52, 10215d).
- 126 S. S. Labana, L. L. Labana, *Chem. Rev.* **1967**, 67, 1.
- 127 U. Keller, K. Müllen, S. De Feyter, F. De Schrieve, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 490.
- 128 J. Zambounis, J. Mizuguchi, to Ciba-Geigy, WO Pat. 96/08536, 1996.
- 129 E. E. Jaffe, *J. Oil Colour Assoc.* **1992**, 75, 24.
- 130 C. Binant, B. Guineau, A. Lautié, *J. Soc. Dyers Colour.* **1990**, 106, 187.
- 131 G. Lincke, H.-U. Finzel, *Cryst. Res. Technol.* **1996**, 31, 441.
- 132 G. Lincke, *J. Mater. Sci.* **1997**, 32, 6447.
- 133 G. Lincke, *Dyes and Pigments* **2000**, 44, 101.
- 134 G. Lincke, *Dyes and Pigments* **2002**, 52, 169.
- 135 G. D. Potts, J. F. Jones, J. F. Bullock, J. Andrews, S. J. Maginn, *J. Chem. Soc., Chem.*

- Commun.* **1994**, 256; D. S. Filho, C. M. F. Oliveira, *J. Mater. Sci.* **1992**, 27, 5101.
- 136 R. Taylor, D. Kennard, W. Versichel, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5761; R. Taylor, D. Kennard, W. Versichel, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1984**, 40, 280; G. Gilli, F. Bellucci, V. Ferretti, V. Bertolasi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1023; V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti, G. Gilli, *Chem. - Eur. J.* **1996**, 2, 925; V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti, G. Gilli, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1995**, 51, 1004.
 - 137 R. G. Desiraju, *Crystal Engineering*, Elsevier, Amsterdam, 1989; R. G. Desiraju, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, 34, 2311; C. B. Aakeroy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 397; C. B. Aakeroy, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1997**, 53, 569.
 - 138 N. J. Turro, *Molecular Photochemistry*, W. A. Benjamin, New York, 1965.
 - 139 W. Herbst, K. Hunger, *Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Application*, 2nd edn., Wiley/VCH, Weinheim, 1998, p.464.
 - 140 D. Ranganathan, S. Ranganathan, *Further Challenging Problems in Organic Reaction Mechanisms*, Academic Press, New York, 1980, p. 206.
 - 141 D. G. Farnum, G. Mehta, G. G. I. Moore, F. P. Siegal, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 29, 2549.
 - 142 A. Iqbal, L. Cassar, to Ciba Geigy, U.S. Pat. 4415685, 1983.
 - 143 A. Iqbal, L. Cassar, A. C. Rochat, L. Pfenninger, O. Wallquist, *J. Coating Technol.* **1988**, 60, 37.
 - 144 A. Iqbal, R. Kirchmayr, J. Pfenninger, A. Rochat, O. Wallquist, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1988**, 97, 615.
 - 145 E. J. Corey, X. M. Chung, *The Logic of Chemical Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, 1989.
 - 146 F. Closs, R. Gompper, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1987**, 26, 552.
 - 147 T. Potrawa, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1075; H. Langhals, T. Grundei, T. Potrawa, K. Polborn, *Liebigs Ann. Chem.* **1996**, 679.
 - 148 J. Mizuguchi, G. Wooden, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, 95, 1264; J. Mizuguchi, G. Rihs, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, 96, 597.
 - 149 A. Adachi, S. Nakamura, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 1796.
 - 150 P. Edman, L. B.-Å. Johansson, H. Langhals, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 8504.
 - 151 R. Kirchmayr, A. Iqbal, J. Pfenninger, A. Rochat, O. Wallquist, *Polym. Paint Colour J.* **1989**, 179, 370, 372; J. Mizuguchi, G. Rihs, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1992**, 48, 1279; J. Mizuguchi, A. Grubenmann, G. Wooden, G. Rihs, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1992**, 48, 696; J. Mizuguchi, A. Grubenmann, G. Rihs, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1993**, 49, 1056; J. Mizuguchi, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1998**, 54, 1482.
 - 152 J. Zambounis, Z. Hao, A. Iqbal, *Nature* **1997**, 388, 131.
 - 153 Z. Hao, A. Iqbal, H. Dubas, U. Schädeli, J. Zambounis, *Adv. Colour Sci. Technol.* **2001**, 4, 49.
 - 154 A. Grubenmann, *Dyes and Pigments* **1993**, 21, 273.
 - 155 P. L. Kaul, B. Piastra, to Clariant, WO Pat. 98/32800, 1997.
 - 156 S. Yoshikawa, T. Iida, N. Tsubokawa, *Prog. Org. Coating* **1997**, 3(1-2), 127; L. Dulog, H. Schweiger, *Farbe und Lack* **1997**, 103(8), 30, 32, 34, 37, 40, and 42; E. Jaffe, C. Campbell, S. B. Hendi, F. Baebler, *J. Coating Technol.* **1994**, 66(832), 47; P. Bugnon, J. M. Bocchat, V. Dudler, D. Merian, *Chimia* **1994**, 48, 436.
 - 157 P. Gregory, *High Technology Applications of Organic Colorants*, Plenum Press, New York, 1991.
 - 158 J. Mizuguchi, A. Rochat, *J. Imaging Technol.* **1991**, 17, 123; J. Mizuguchi, G. Giller, E. Baeriseyl, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 514.
 - 159 J. Mizuguchi, A. Rochat, *J. Imaging Sci.* **1989**, 132, 135; J. Mizuguchi, S. Homma, *J. Appl. Phys.* **1989**, 66, 3104.
 - 160 J. Griffiths, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edn., VCH, Weinheim, 1985, Vol. A3, p. 575.
 - 161 K. Y. Chu, J. Griffiths, *J. Chem. Res., Synop.* **1978**, S180-1, M2319; C. Blackburn, J. Griffiths, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. B* **1983**, 101, 341; K. Takagi, M. Matsuoka, Y. Kubo, T. Kitao, *Dyes and Pigments* **1985**, 6, 75.
 - 162 J. H. Kim, M. Matsuoka, K. Fukunishi, *Dyes and Pigments* **1996**, 31, 263; J. H. Kim, M. Matsuoka, K. Fukunishi, *Dyes and Pigments* **1998**, 40, 53; K. Shirai, A. Oshida, M. Matsuoka, *J. Soc. Dyers Colour.* **1998**, 114, 56.

- 163 K. Takagi, A. Mizuno, H. Iwamoto, M. Oota, K. Shirai, M. Matsuoka, *Dyes and Pigments* **2000**, *45*, 201.
- 164 Y. Kogo, H. Kikuchi, M. Matsuoka, T. Kitao, *J. Soc. Dyers Colour.* **1980**, *96*, 475; M. Matsuoka, K. Takagi, H. Tajima, K. Ueda, T. Kitao, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1984**, 1297.
- 165 K. Takagi, M. Kawabe, M. Matsuoka, T. Kitao, *Dyes and Pigments* **1985**, *6*, 177; S. H. Kim, M. Matsuoka, T. Yodoshi, T. Kitao, *Dyes and Pigments* **1986**, *7*, 93.
- 166 K. Yoshida, M. Ishiguro, Y. Kubo, *Chem. Lett.* **1987**, 2057; Y. Kubo, K. Sasaki, K. Yoshida, *Chem. Lett.* **1987**, 1563; Y. Kubo, H. Kataoka, K. Yoshida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1457.
- 167 S. H. Kim, M. Matsuoka, T. Yodoshi, K. Suga, T. Kitao, *J. Soc. Dyers Colour.* **1989**, *105*, 212.
- 168 O. Isler, G. Brubacher, *Vitamine*, Thieme, Stuttgart, 1982, Vol. 1.
- 169 B. A. Cooper, V. M. Whitehead (Eds.), *Chemistry and Biology of Pteridines*, de Gruyter, Berlin, 1986.
- 170 W. Bretzel, W. Schurter, B. Ludwig, E. Kupfer, S. Doswald, M. Pfister, A. P. G. M. van Loon, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **1999**, *22*, 19, and refs. cit. therein.
- 171 R. H. Thompson, *Naturally Occurring Quinones*, 2nd edn., Academic Press, London, 1971.
- 172 H. Brockmann, E. H. von Falkenhausen, R. Neeff, A. Dorlars, G. Buck, *Chem. Ber.* **1951**, *84*, 865.
- 173 M. G. Peter, H. Förster, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1989**, *28*, 741.

第9章 硫化染料

9.1 硫化染料的分类与化学结构

硫化染料是以双硫键或低聚硫键($[S-S]_n$)在芳香基团之间相连接的非水溶性大分子化合物。它们由硫或多硫化钠(或两者都用)对芳胺、酚类和氨基酚类反应而制得。经典的染色方法是:将硫化染料的分散液用硫化钠(Na_2S)在双硫键处还原,水溶性染料单体阴离子被纤维吸附,然后在纤维上再将其氧化。

第一只硫化染料是在1873年由Croissant与Bretonnière开发出来的。直至19世纪末,由于Vidal、Hao和Herz的工作,才有了较大的发展^[1]。今天,虽然各种品种的硫化染料商品应用得不多,但其生产量仍非常大。从产量上来看,在70年代约占全部生产染料的20%^[2],90年代后期约为10%。特别在前苏联,硫化染料非常流行(占到50%份额)。

硫化染料可分为三类。第一类属经典型硫化染料。它们是非水溶性染料聚合物(染料索引命名为C.I.硫化染料)。染色应用时,在变成水溶性之前,其双硫键必须要裂解(Na_2S , $pH > 10$)。第二类是可立即应用,经预还原的C.I.隐色硫化染料。第三类是称之为暂溶性硫化染料,是含有硫代硫酸基($R-S_2O_3Na$, Bunte盐)的水溶性色素。它们主要用于在有 Na_2S 存在下对皮革的染色,使染料分子生成双硫键而双聚于基质上。若原染料含有两个硫代硫酸基,则会生成多聚合的硫化染料。

在1989年Guest与Wood发表评论中,该文作者认为,从60年代以来^[3],几乎看不到有关对硫化染料研究的报道。他们总共列出了25篇文献,只有两篇是60年代的,三篇70年代的,80年代根本没有研究论文发表!这种情况是由于经典硫化染料的生产与某些生态方面不利因素所造成的^[4]。高含量的硫化物与应用 Na_2S (臭鸡蛋味)会产生污染废水。情况更糟的是用重铬酸钾来对水溶性单体隐色体染料氧化,因为铬在废水中以及在纺织品上对人的皮肤都是剧毒的。

自从80年代中期以来,瑞士、德国及美国的硫化染料生产者研究了其环保型的染色方法。第一个改进方法是所谓的RDT染料,即Diresul RDT黑与Im-medial黑C-BR。这些隐色体染料,其含硫量为0.7%~4.0%(经典隐色体染料为5%~18%),在碱性介质中用葡萄糖还原,使呈水溶性,并以溶液状态出售。

1997年科莱恩(Clariant)公司推出了环保安全型的Diresul EV染料系列^[5]。这些产品仅含痕迹量的游离硫化物,因为其相应的染料悬浮体经用分散剂稳定化后而可安全地被还原。根据染料和纺织品的类型,在最后氧化时,可选

用过氧化合物、溴酸盐或过硫酸盐氧化。

另一个主要生产硫化染料的生产商 Hoechst 公司（现为 DyStar 公司），也已开始出售无硫化物液状染料和高度分散型的染料 [Hydrosol 与 Hydron Stabilosol (海昌稳溶染料)]，它们经还原后很容易转成水溶性。Hähnke 与 Schuster 发表了一系列推荐的还原剂的名单，特别是各种含葡萄糖混合物^[6]。低亚硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 虽然是一只工业的高效还原剂，但由于生态学理由，不应广泛使用（见 8.11 节）。

隐色体染料在大气中并不十分稳定。在染浴内，有相当比率的染料会被空气氧化，致使它在未染色之前就变成不溶性。在氮气环境中操作，可以扼制此反应（氮工艺）。必须指出，低质的商业染料，不适宜用上述的现代化还原和氧化工艺。

经 Bechtold 等人测定硫化染料的氧化还原电位^[7]约为 -0.5V （相对于 Ag/AgCl 电极），明显地低于还原染料（靛蓝为 -0.8V ，参见 8.2 节）。

由于硫化染料结构的复杂和对其几乎完全不了解的现状，其结构与颜色之间的关系讨论，仍处于空白状态。

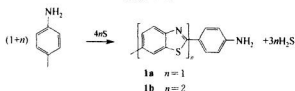
最重要的硫化染料是藏青（海蓝色）及蓝黑色，另外还包括某些棕色、红色及橄榄色。一般说来，还没有显示鲜艳色彩的硫化染料。

9.2 硫化染料的工业生产

一般在高温时才能将硫嵌入分子中。原料既可在干料时与硫或多硫化物于 $180\sim 350^\circ\text{C}$ 加热（“烘焙法”），也可在如水、乙醇或丁醇中在高达 130°C 在加压或不加压条件下进行回流反应（“溶剂回流法”）。研究染料的准确化学结构报道很少。这方面的研究，可推荐 Zerweck 等人^[8]和 Marek 与 Markova^[9]等人的工作。

许多用烘焙法制得的硫化染料含有苯并噻唑基团。首先将对甲苯胺与硫进行烘焙得到所谓的脱氢硫代甲苯胺^① (1a) 与樱草灵色基 (primhline, 1b) [图式 (9-1)]。后者在 19 世纪时，是作为生产纺织品染色用的偶氮染料的一个重氮组分。

图式 (9-1)

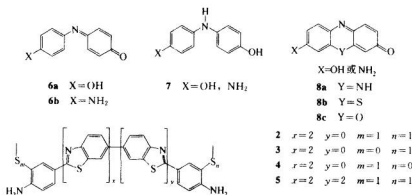


将脱氢硫代甲苯胺 (1a) 与联苯胺（即 1,1'-联苯-4,4'-二胺）和硫共热，得到了 Immedial 黄 GG (C. I. 硫化黄 4)。此染料经用 KOH 碱融分解后，得到 4-氨基苯甲酸和各种 2-氨基苯硫醇，后者与氯乙酸反应后得到了相应内酰胺^[8]。从所得到的不同比例的内酰胺，Zerweck 及其合作者的结论是：商品染料是三只二

① 按 1a 结构，应命名为：2-(对氨基苯基)-6-甲苯并噻唑。（译注）

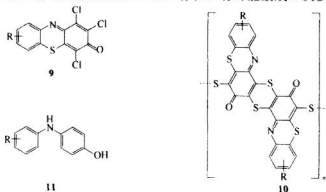
聚体(2)-(4)和一个四聚体(5)组成的混合物。若分别进行合成后再混合,则这些染料的性质与 Immedial 黄 GG 几乎相同。用类似的方法,可由 2,4-二氨基甲苯制备 Immedial 橙 C(C.I. 硫化橙 1), 以及一个结构与 Immedial 黄 GG 相关的染料^[9]。

在用回流法制备硫化染料时最常用的原料是取代的吡啶酚类(6a)和吡啶苯胺类^①(6b)及其氢化衍生物(7), 2,10-二氢吩嗪-2-酮(8a)、吩嗪-3(3H)-酮(8b)或吩嗪-3(3H)-酮(8c)。



吡啶酚类(6a)与吡啶苯胺类(6b)化合物可以通过下述方法制得: 1,4-二胺与酚类的氧化偶联; 4-氨基酚类与胺类的偶联; 4-亚硝基苯酚与胺类缩合; 或反之, 将 4-亚硝基芳胺与苯酚类在浓硫酸中缩合。吡啶苯胺类与吡啶苯胺类化合物在温和条件下硫化, 可得到相应的吩嗪酮(8b)。

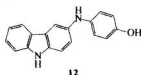
1,2,4-三氯-吩嗪酮类化合物(9)的氯原子可以逐步被硫取代并桥联成高分子染料(10), 它们所呈现的性质与直接由相应的 4-芳氨基苯酚类化合物(11)用溶剂法所得到的染料相同。因此可以认为凡用此法生产的大部分染料其结构很可能都与(10)相似。若有另外的官能团(R)存在, 有可能生成二次多硫化交链。



① 6a、6b 的系统名分别是: 4-[(4-羟基苯基)亚胺] 环己-2,5-二烯-1-酮和 4-[(4-氨基苯基)亚胺] 环己-2,5-二烯-1-酮。

苯并[α]吩噻嗪，即(8b)在1,2位置上有一个苯环稠合的衍生物，不能顺利地作为原料来制备硫化染料。但是，近年来的研究表明，这类化合物的氮杂衍生物是一只具有潜力的还原染料[参见图式(8-33)中结构式(92)]。

结构式(10)类型染料中的重要代表是 Hydron R(C. I. 还原蓝 43，国内商品名海昌蓝)，它是由4-[(9H-呋唑基)-3-氨基]苯酚(12)在BuOH中与Na₂S₈于107℃反应而制得。硫化黑T(C. I. 硫化黑 1)也可以类似方法以2,4-二硝基苯酚为原料与多硫化钠反应而得。

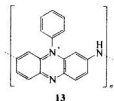


Bouzan 等人^[10]用气相和液相色谱法测定了14种商品硫化染料中芳胺的含量，他们在生产商自订的商品标样中分别检测到：对苯二胺(1000mg/kg)、间甲苯二胺(260mg/kg)、邻甲苯胺(260mg/kg)、二苯胺(60mg/kg)。遗憾的是，作者们没有提供他们研究的全部信息。

9.3 硫化黑T及对黑色色素的总体看法

本节不仅结束了硫化染料的讨论，也意味着一般性的色素化学讨论的结束。到现在为止，已讨论过了约有200只不同结构分属不同类别的染料与颜料，但从中只提到了8只黑色染料与1只灰色染料。这与90年代中期经常生产染料中，黑色染料(包括硫化黑T)占六分之三以上的事实是相矛盾的！

入射的可见光如被均匀又完全地吸收(完全消光)则得到完美的黑色(参见图2-1)。将一个特定的电子从基态激发到激发态之能量差是Jablonski图中(参见图2-9)所涉及能级的函数。由于根本不可能设计出一只具有可覆盖可见光谱全程单一吸收带的发色体分子，黑色色素只能将几只结构单元加以联合，每一个单元吸收光谱内某一特定部分来完成。实际上，这些吸收领域有某种程度的相叠而使净消光系数在400~700nm波长范围内接近100%，从这种概念出发，就自然导致以聚合物作为光吸收实体。根据作者的了解，事实上，至少有两只黑色染料：Aniline Black(苯胺黑，13)和Sulfur Black T(硫化黑T，10)是聚合物型的。遗憾的是，它们的准确结构尚未完全弄清。以苯胺黑为例，它的紫外/可见光谱^[11]与红外光谱^[11,12]和一组多缩苯胺的光谱组成。

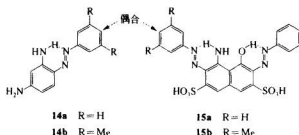


作为色素的黑色染料是令人感兴趣的，例如，无碳复写纸。如14.9节中所

示, 茚烷在可见光谱内有两个最高反射峰 ($\lambda \approx 460\text{nm}$; 580nm)。但它们的“乌黑度”没有被研究过。苯胺黑类型的色素是重要的功能染料, 它们中的许多品种是黑色固体, 但它们在溶液中的可见光谱很少描述过。

要感谢 Morris、Jensen 和 Lusebrink 的基础性工作, 才能对多偶氮黑色染料之光谱有了较多的了解。他们研究了化合物 (14) 与 (15) 并通过苯环将这两只偶氮染料的共价结合^[13], 当两个基本单元 (14a) 与 (15a) 以一个亚乙基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 桥联后, 与直接深黑 E (Direct Deep Black E, 见 7.12 节的结构式 93) 的光谱相比, 明显地出现一个从 600nm 主吸收带分出的低波长吸收带, 此吸收带相当于上述两个亚单元直接组合^[13]。这个效应是由于共轭 π 电子体系受到干扰, 产生了两个几乎完全独立的基本单元所致。若将甲基取代的 (14a) 与 (15b) 进行直接连接后, 由于空间效应, 所形成的联苯上的两个苯环从分子平面扭出, 因而也观察到类似的光谱效应。

将直接深黑 E 与两只独立的基本单元 (14a) 与 (15a) (见图 9-1) 的电子光谱相比较是很有兴趣的。偶氮苯型染料 (14a) 在约 413nm 附近有一个非常宽的吸收光谱, 并带有一个延伸到 500nm 的斜坡, 而具有双偶氮型的染料 (15a), 则在 573nm 附近有一个相对强的最大吸收, 在 435nm 附近有一个最小吸收。两个光谱的算术加和导致曲线在 573nm 有一最大吸收, 它缓慢地降低至最小吸收 500nm 处。后者这种情况不如单独化合物 (15a) 表现得明显。在重叠光谱的低波长区, 可以在 430nm 附近找到一个肩峰, 它在 358nm 附近变成了一个又宽又强的吸收。在图 9-1 中可以看出, (14a) 与 (15b) 加成后的光谱与直接深黑 E 的真实光谱相似, 不过直接深黑 E 的光谱, 在 600nm 处有一个略宽的最大吸收代替了 573nm 而已。在 480nm 处出现了第二个并较强的最大吸收, 不过, 这还不能明确的说明 (14a) 和 (15b) 部分结构的光谱叠加有关。



由图 9-1 中可以看出, 直接深黑 E 并不是一只理想黑色染料。在 530nm 和低于 460nm 时的消光系数太低。这个问题可以通过在染浴中加入黄、橙或棕色等补色染料予以补偿, 或者将上述不同的补色染料与其拼混后, 以黑色染料出售。另外, 当直接深黑 E 在低浓度染色时, 观察到的是暗绿色而不是灰色, 因为在高低两端的光谱, 会呈现出蓝色与黄色色调, 它们加成后在人眼会出现暗绿色。这种暗绿色也被称为俄罗斯绿。

令人惊奇的是, 活性染料 Remazol 黑 D (C. I. 活性黑 5, 16) 尽管它在结构

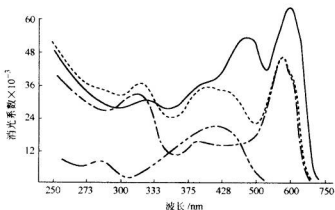
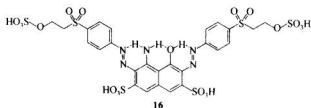


图 9-1 直接深黑 E (—) 及其组分 14a(---)、15a(— · —) 以及 14a 与 15a 算术加和后 (·····) 的吸收光谱

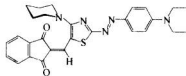
注: x 轴的坐标不是以波长 λ (nm), 而是以线性的频率 γ (s^{-1}) 作图 (承 Morris 等人^[13]同意提供)

上及光谱学方面与 (15a) 相似, 可以认为是一只比较好的黑色染料●。它的最高吸收在 596nm, 但它在红色区的斜坡就不如 (15) 那样陡, 这说明了它是一只较高质量的黑色染料。被水解的 (16), 其可见光谱几乎与未被水解的染料完全一致。



16

有一只比较理想的黑色染料, 是第一只单偶氮的黑色染料 (17)^[14]。该染料在 2.3 节中已经讨论过, 其吸收光谱可参见图 2-8b。此染料的宽吸收的信号, 覆盖了整个可见光谱。



17



18

由 Graser 与 Hädicke 开发的以菲类颜料 (18) (2,9-二甲基异喹啉并 [6'5'

● 感谢英国里兹大学 D. M. Lewis 教授所提供的 Remazol 黑 D 及其水解物光谱数据。

4': 10,5,6]-蒽-[2,1,9-def] 异喹啉-1,3,8,10(2H, 9H)-四酮) 又一类令人感兴趣的黑色色素^[15]。取决于它们的晶体结构, 此染料可为红色或黑色。所反映出来的颜色并不是由于分子内及分子间的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 而是由这些紧密堆积分子提供能级所造成。

有关理想黑色颜料的更多信息可参看 12.2 节[●]。下一章将讨论与黑色色素相似的白色材料。

参 考 文 献

- 1 C. Heid, K. Holoubeck, R. Klein, *Melliand Textilber.* **1973**, 54, 1314.
- 2 D. W. Ramsay, *J. Soc. Dyers Colour.* **1981**, 97, 103.
- 3 R. A. Guest, W. E. Wood, *Rev. Prog. Coloration* **1989**, 19, 63.
- 4 R. Klein, *J. Soc. Dyers Colour.* **1982**, 98, 106; J. Robinson, *J. Soc. Dyers Colour.* **1995**, 111, 172.
- 5 O. Annen, *Melliand Textilber.* **1998**, 79, 752 (E199).
- 6 M. Hähnke, C. Schuster, *Melliand Textilber.* **1995**, 76, 414.
- 7 T. Bechtold, A. Turcan, E. Burtcher, O. Bobleter, *Textilveredlung* **1997**, 32, 204; T. Bechtold, E. Burtcher, A. Turcan, *Textile Chem. Col.* **1998**, 30(8), 72; T. Bechtold, F. Berkold, A. Turcan, *J. Soc. Dyers Colour.* **2000**, 116, 215.
- 8 W. Zerweck, H. Ritter, M. Schubert, *Angew. Chem.* **1948**, 60, 141.
- 9 J. Marek, D. Markova, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1962**, 27, 1533.
- 10 C. G. Bouzan, R. C. Cereceda, M. C. Rosell, *Affinidad* **1987**, 44, No. 408, 111 (*Chem. Abstr.* **1987**, 107, 116940x).
- 11 T. Urbanski, K. Szyz-Lewanska, *Bull. Acad. Polon. Sci.* **1956**, C1 III/Vol. IV, 775 (*Chem. Abstr.* **1957**, 51, 7144 h); T. Urbanski, K. Szyz-Lewanska, *Bull. Acad. Polon. Sci.* **1957**, C1 III/Vol. IV, 203 (*Chem. Abstr.* **1957**, 51, 13576 g).
- 12 S. Weckherlin, *Infrarotspektroskopische Untersuchungen an isotopen Stickstoffverbindungen*, Diploma Thesis, University of Freiburg i.Br., 1960.
- 13 R. J. Morris, F. R. Jensen, T. R. Lusebrink, *J. Org. Chem.* **1954**, 19, 1306.
- 14 J. Griffiths, C. J. Riepl, *Chem. Commun.* **1998**, 1349.
- 15 F. Graser, E. Hädicke, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 483, and refs. cit. therein.
- 16 M. K. Nazeerudin, P. Péchy, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **1997**, 1705.

● 理想的黑色色素, 例如 viologen 类络合物^[16], 在太阳能电池工业中也对其感兴趣。

第 10 章 荧光增白剂

10.1 光学原理

主要由有机材料组成的固体，如纺织纤维、纸张和塑料，在可见光 400~500nm 波段常常有吸收，结果其外观或多或少地呈现出带有棕色色光的黄色 (brownish yellow, 图 10-1, 曲线 A)。这种色光，在许多天然的与合成的材料上都可以观察到，例如在棉纤维中的 quercetin (栝精, 参见 3.3 节中分子式 17) 及其他的 flavine (黄酮) 类色素；在聚肽混合物 (羊毛、丝绸) 内的天然颜料，以及在人造纤维的热分解产物中的色素等。这些微量黄至棕色物可用氧化漂白法除去，但过度漂白会使基质遭受相当程度的降解 (曲线 B)。另一种方法是在染色时加入少量的蓝色物而使基质彩色稍有降低 (less chromatic)，略呈灰光 (Grayish, 参见曲线 C)。一般说来，当给定的基质加入“补偿”染料 (compensating dye) 后，其光谱的可见部分反射率会降低，最后一种可能性，是用荧光增白剂^①，即它们在可见光谱范围内没有吸收，而具有强反射 (曲线 D 和 E)。这些分子，在紫外区域 (UV)，特别在波长 360nm 附近吸收光，在可见光谱 (VIS) 430~440nm 处发射最大荧光，在此波段所产生的反射光与其入射可见光

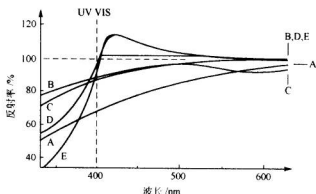


图 10-1 不同棉样在 350~600nm 范围内的反射率

A—原棉；B—化学漂白棉；C—化学漂白后再用一只蓝染料处理的棉；D—化学漂白后再用适当荧光增白剂处理的棉；E—同 D，用过量荧光增白剂处理的棉

① 除术语为荧光增白剂 fluorescent brightener [染料索引 (C. I.) 中] 外，这些化合物也被称为：光学增白剂 optical brightener [化学文摘 (C. A.) 中] 或荧光加 (增) 白剂 fluorescent whitening agent^[1]。

强度比超过了 100%。请注意,若用太高浓度的荧光增白剂(曲线 E),不仅是非常鲜艳,而且会出现绿色色光,这是由于在此条件下,最大荧光向较长波长方向位移。

有趣的是,最初荧光化合物并不是因其有荧光现象而被应用的。1927 年英国的 Waterlow & Sons 工厂把它们用在钞票与其他证券的防伪上^[2]。目前,荧光增白剂主要用于:(a) 纺织品后整理(化学漂白后再增白处理或用它代替漂白);(b) 洗涤剂中的添加剂;(c) 塑料或人造纤维聚合物纺丝时,熔融液中的添加剂;(d) 纸浆与纸张的增白剂。某些特殊荧光增白剂也有用于激光染料工艺(见 13.12 节)和邮件自动分检系统。荧光邮票经紫外线照射分辨而自动分检。

荧光染料的增白效应,是 Kraus 于 1929 年在用由某种栗子(horse chestnut)外壳的提取物,对黏胶纤维与亚麻纤维进行防水处理时而被发现的。此提取物含有有荧光的 6,7-二羟基香豆素糖苷物七叶苷(Esculin, 1)。第一只工业化光学增白剂是 4-甲基-7-羟基香豆素(2),它很易由间二苯酚与乙酰乙酸酯作用而制得。最后的突破来自于 1940 年合成了第一只 4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸衍生物(见下文)。



- 1 R=H, X=Y=OH
2 R=Me, Y=H, Y=OH

1999 年,全世界的荧光增白剂的产量约为 40000t(活性物),生产量最大的是在瑞士巴塞尔的汽巴精化公司(Ciba Specialties, Basel, Swiss)。在文献中,主要是专利中,记载着约有 4000 种这类具有荧光活性的物质。在 20 世纪 60 和 70 年代投产的产品达到高峰。至 1997 年,差不多有 400 种不同化学结构的商品在进行生产。但是,自从 80 年代以来,新荧光增白剂的开发急剧下降。例如,在 1987 年只有 4 只新产品投产,在随后的十年内市场也只有 5 只新产品投产。

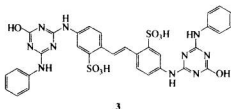
10.2 主要化合物的类型

事实上所有荧光增白剂都含有(E)式的乙烯基($-\text{CH}=\text{CH}-$)、(E)式甲亚氨基($-\text{N}=\text{CH}-$)或羰基($-\text{C}=\text{O}$)。当这些官能团与苯、萘、蒽或杂环系统共轭后,就成了对紫外线有吸收的化合物了($\lambda=340\sim 400\text{nm}$)。此外,若这些分子具有平面、刚性结构,则会产生荧光(见 2.3 节)。在少数情况下,即使缺少上述三个桥基中的一个,某些稠合的芳环或杂芳环体系也能发生荧光。

荧光增白剂可分为以下六种类型。

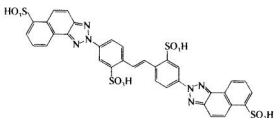
(1) 类型(I) 几乎 80% 光学增白剂含有一个或两个二苯乙烯基,大多数是 4,4'-二氨基、二苯乙烯-2,2'-二磺酸的酰化物,是一类用于棉、聚酰胺纤维、

羊毛和纸张的经典的增白剂，例如 Blanckophor B (C. I. 荧光增白剂 32; 3)。目前，有 20 多个如结构 (3) 型的化合物 (在三噻环上带有不同的取代基) 在进行商品化生产^[3]。

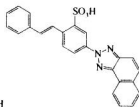


3

某些类型 (I) 的荧光增白剂在中心二苯乙烯单元上连接着杂芳环。其中第一个化合物是 BlankophorG (C. I. 荧光增白剂 40; 4)，该化合物现已不再生产是由于不对称三唑衍生的荧光增白剂如 Tinopal RBS (C. I. 荧光增白剂 46; 5) 已变得日臻重要。Tinopal RBS 由于磺酸基的水溶性，使之可用来染纤维素纤维、聚酰胺纤维，以及作为添加剂与洗涤剂复配。但近几年它的市场份额已在下降。

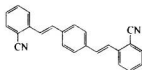


4



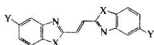
5

Palanil Brilliant White R (C. I. 荧光增白剂 199; 6)，虽然它正规的命名是 1,4-双(2-氰苯乙烯)苯，但可把它看作是含有两个二苯乙烯基结构的化合物。还有以 4,4'-联亚苯基取代 1,4-亚苯基桥的产品 (参见 10.3 节中的化合物 22)，此化合物正好满足了双-二苯乙烯型染料结构的需要。



6

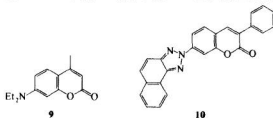
(2) 类型 (II) 第二类荧光增白剂是 (C=C) 桥联的部分或全部杂芳环化合物。典型的例子有双苯并噁唑结构的 Uvitex ERN (C. I. 荧光增白剂 135, 7) 和双苯并咪唑衍生物 Uvitex A (C. I. 荧光增白剂 133, 8)，它们在疏水性合成纤维熔融纺丝时用作添加剂。2-苯乙烯苯并噁唑类化合物也可在熔纺中应用。



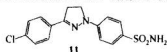
7 X=O, Y=Me

8 X=NH, Y=H

(3) 类型 (Ⅲ) 第三类荧光增白剂基于香豆素[●]核的衍生物, 特别是在 7-位有氨基或杂芳环基取代的化合物, 例如 Tinopal SWN (C. I. 荧光增白剂 130; 9) 或 Leukopur EGM (C. I. 荧光增白剂 230; 10)。请注意, 一般说来, 羟基香豆素 (1 与 2) 仅有其历史意义了, 而氨基香豆素类才是主要应用于疏水纤维的增白剂。也有很少数阳离子基团 (如三唑阳离子) 的氨基香豆素类荧光增白剂, 它们可被聚丙烯腈纤维吸附。与香豆素化合物结构紧密相关的有一类被称为羰基乙烯增白剂 (Carbostyryl brightener), 它含一个杂环的 NR 基取代了香豆素环中的 O 原子。



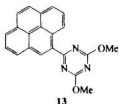
(4) 类型 (Ⅳ) 第四类是 4,5-二氢-1,3-二苯基-1H-吡唑衍生物。它们中的大多数在 4'位上带有一个磺酸或磺酰氨基, 例如 Blankophor DCB (C. I. 荧光增白剂 121; 11)。它们主要用在蛋白质纤维、醋酸纤维及聚酰胺纤维的增白。



(5) 类型 (Ⅴ) 第五类光学增白剂是萘二甲酰亚胺系列 (1,8-萘二甲酰亚胺[●]) 衍生物。其最重要的代表是 6-甲氧基-2-甲基萘二甲酰亚胺, 例如已知的 Mikawhite AT (C. I. 荧光增白剂 162; 12)。此化合物的特点是可用于多种纤维与塑料上。例如醋酸纤维、聚丙烯腈、聚烯烃和聚酯等。

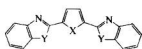


(6) 类型 (Ⅵ) 最后这种类型的化合物是由一个芳环体系和另一个杂芳环直接相连所组成。惟一的商业品是 Fluolite XMF (C. I. 荧光增白剂 179; 13[●]), 用于聚酯的增白。



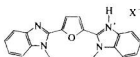
- 香豆素 Coumarin 是苯并吡喃-2-(2H)-酮的俗名。
- 系统命名为 1H-苯并 [de]-异吡喃-1,3(2H)-二酮。
- 系统命名为 2,4-二甲氧基-6-(1'-萘基)-1,3,5-三唑。

有两只特殊的增白剂与 (II) 型增白剂有关——Tinopal SOF (C. I. 荧光增白剂 190; **14**) 和 Uvitex ALN (荧光增白剂 181; **15**)。在这些化合物中, 在中心噻吩或呋喃环的两边联结了两个苯并噁唑或苯并咪唑基。结构 **14** 与 **15** 可依次被看作是 7 与 8 插入烯基的衍生物, 因为其中心单元含有一个 1,3-丁二烯基取代了乙烯基。化合物 **15** 的同系物是 Uvitex AT (C. I. 荧光增白剂 352; **16**), 是第一只用于聚丙烯腈纤维的阳离子型荧光增白剂。目前, 大部分阳离子型荧光增白剂都是以季铵化咪唑基^[4]为基础的。近年来, 带有三唑阳离子环的二苯乙烯的化合物已被列入到纸张的光学漂白剂中。



14 X=S, Y=O

15 X=O, Y=NH



16

荧光增白剂的质量检测主要是通过测定其消光系数 (ϵ) 与量子产率[●] (ϕ_F) 来表示; 这两个参数很大程度上测定其颜色强度与亮度。遗憾的是大部分工业增白剂的量子产率很少发表。已报道 2,2'-亚萘基二吡啶 (2,2'-naphthylenedibenzazone) 与 2,2'-亚萘基二苯并噁唑的 ϕ_F 值为 0.48~0.85^[5]。

在一些述评、专著上已有有关上述 6 种类型和一些次要类别的一个增白剂化学问题的讨论^[3,4,6]。近年来, 相当一部分工作是关于它们的光化学降解的研究 (见 13.5 节)。

在 Zahradnik 的专著中^[3]给出了许多商品的化学结构, 但不是全都正确的! 直至 1999 年, 在 400 只 C. I. 普通分类的荧光增白剂中, 只有 41 只化合物有确切的结构。

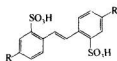
数量在不断增加的由两只荧光增白剂拼混而得的混合物, 在某些情况下具有协同效应。但是, 这一现象的化学和物理基础至今尚不清楚^[7]。

从理论的观点, 第一次被 Fabian 应用于香豆素衍生物计算的 PPP 法^[8], 已成为工业上预测光学增白剂最大荧光的标准方法。

10.3 合成方法

(E)-4,4'-二硝基二苯乙烯-2,2'-二磺酸 (**17a**), 是第 (I) 类光学增白剂——二苯乙烯衍生物类的基本原料 (见 10.2 节)。化合物 (**17a**) 可用氧化法由 4-硝基甲苯, 在 NaOCl 和 NaOH 水溶液的存在下制得, 产率较高。经用 Béchamps 还原 (铁酸还原或铁粉还原法) 法或催化加氢, 可制得其相应的二胺化合物 (**17b**)。从后者出发可制备一系列其他的衍生物。

● 量子产率的定义为 I_e/I_a , 发射总强度 (I_e) 与吸收强度 (I_a) 之比。



17a R = NO₂

17b R = NH₂

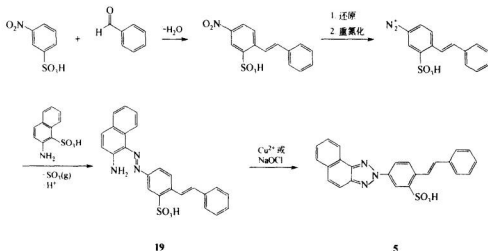


18

可按照合成直接染料和活性染料的方式引入三嗪基（见 7.12 节和 7.13 节）。原理上，三聚氯氰（2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪）三个氯原子被取代的顺序是可自由选择的。一般说来，当亲核二氨基二苯乙烯作为第二次缩合或第三次缩合的反应剂，仍能得到较纯的产品。

Tinopal RBS (5) 是一只不对称的二苯乙烯结构的代表，它可用 2-甲基-5-硝基苯磺酸与苯甲醛进行 Knoevenagel 缩合反应 [图式 (10-1)]，随后，缩合物的硝基被还原，得到的氨基进行重氮化，并与 2-氨基-1-萘磺酸偶合。最后，此偶氮染料 (19) 用 Cu²⁺ 或 NaOCl 进行氧化环构成 (5)。请注意，在图式 (10-1) 中所示的亲核的偶合组分中，是磺酸基在偶合时被置换，而不是氢质子，因为 2-萘胺是一只致癌性极强的化合物。（见 16.3 节）。

图式 (10-1)

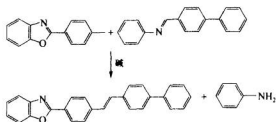


19

5

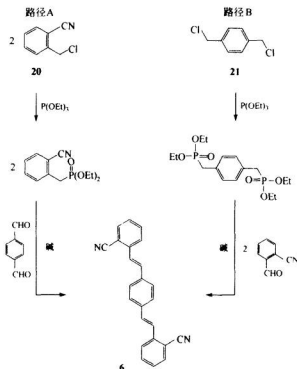
另一种合成法是通过老式 Knoevenagel 缩合反应，即所谓的 Siegrist 缩苯胺^[9]合成。这里，用一个芳香族甲亚胺（缩苯胺，亚胺）化合物代替苯甲醛 [图式 (10-2)]。这个反应特别适用于对在甲基对位带有杂芳环取代的甲苯衍生物的缩合。在 1967~1981 年之间，Siegrist 在瑞士化学会志上 (Helvetica Chimica Acta) 发表了 800 多只二苯乙烯衍生物的合成方法^[9]。一般来说，这些反应必须在有强碱性的二甲基甲酰胺 (DMF) 中进行，例如，丁醇钾或 KOH (不是 NaOH)，因为，很可能通过形成碳负离子稳定中间产物。

图式 (10-2)

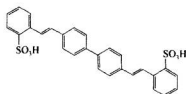


另一种合成荧光增白剂的方法是通过改进的 Wittig-Horners 反应进行的, 此法将三乙基或三甲基亚磷酸酯 $[P(OR)_3, R = Me, Et]$ 与 (取代的) 苄氯缩合^[10], 得到的烷膦酸酯很容易与芳醛反应生成相应的二苯乙烯类化合物。用这两种方法所合成的 Palanil Brilliant White R (6) 如图式 (10-3) 所示。此化合物也可由 2 当量 2-(氯甲基) 苯腈 (20) 与 1 个当量对苯二甲醛 (途径 A) 或用 1 个当量的 1,4-双 (氯甲基) 苯 (21) 与 2 个当量的 2-甲醛苯腈 (途径 B) 制得。

图式 (10-3)



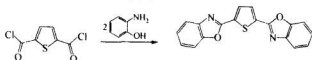
Tinopal CBS (C. I. 荧光增白剂 351; 22) 也可由 Wittig-Hornes 反应来制备。其过程类似于图式 (10-3) 中路径 B, 但以 4,4'-双 (氯甲基)[1,1'-联苯] 为原料。



22

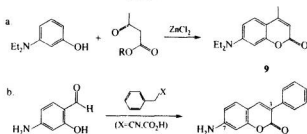
用酰氯与 2-氨基苯酚类或 1,2-苯二胺类进行缩合反应, 很容易依次得到苯并噻唑和苯并咪唑环状化合物, 如图式 (10-4) 中所示的与噻吩-2,5-二羧酰氯的反应。当用马来酰氯 [2-羟基丁二酰氯, $\text{ClOC}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COCl}$] 代替上述噻吩衍生物进行反应时, 则得到结构式 (7) 类型 ($\text{Y}=\text{H}$) 的化合物, 但必须是在剧烈条件下, 在催化剂 $\text{B}(\text{OH})_3$ 的存在下, 于非极性的高沸点溶剂中回流, 才可进行反应。

图式 (10-4)



以香豆素环体系为骨架的荧光增白剂, 其原料是 3-氨基苯酚 [Pechman 反应, 图式 (10-5)a] 或水杨醛衍生物 [图式 (10-5)b], 它们分别可制得相应的 7-位或 3-位取代的香豆素衍生物。在图式 (10-5)b 中所示的反应中, 当用苯乙腈作为亲核试剂, 称之为 Knoevenagel 缩合反应; 若用苯乙酸的话, 则称之为 Perkin-Oglialorov 反应。

图式 (10-5)



23

最重要的以香豆素类型 (类型 III) 荧光增白剂的代表是 7-氨基-3-苯基香豆素衍生物 [图式 (10-5)b; 23]。通常通过 Pechmann 反应来合成这类中间体: 3-氨基苯酚与结构 (24) 或 (25) 化合物在惰性溶剂中, 在相当苛刻的条件下进行反应。这个反应也适用于以 4-酰氨基水杨醛经酰化后为原料的反应。若将醛化合物首先转变成一个亚胺 (缩苯胺), 则缩合反应更易进行。



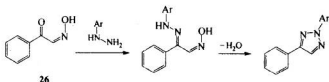
24



25

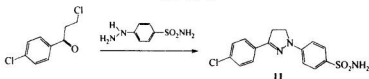
化合物(23)上的7-氨基可用不同的方法将其转化,如转化成一氯三嗪,然后进一步与另一只氨基香豆素反应,或如上面所讨论的通过氧化转变成三嗪衍生物(见10.1节)。必须指出,只有在稠合成三嗪化合物时才可用氧化的方法。按照图式(10-6)所示,单环三嗪衍生物可由肼与肼类[例如氧(苯基)乙醛肼,26]来制得。此法既适用于以香豆素类,又适于以二苯乙烯类荧光化合物的合成。

图式(10-6)



第(Ⅳ)类型的杂环吡唑型荧光增白剂是由(取代的)苯肼类与2-氯乙基苯甲酮类衍生物制得的,见图式(10-7)所示的有关Blankophor DCB(11)的合成。

图式(10-7)



第(V)与第(VI)型是两类较小的荧光增白剂:萘二甲酰亚胺类(例如12)和茚衍生物(例如13),它们可用常规的方法进行合成。以12为例,由茚氧化而得的萘1,8-二羧酸,在其4-位进行氯化或磺化,与甲胺反应后再用甲醇钠取代。化合物13可用茚与三聚氰氨进行弗-克反应,随后用甲醇钠进行双亲核取代而制得。

有关荧光增白剂合成,可参阅Zahradnik^[3]、Siegrist等人^[4,11]、Krasovitskii和Bolotin^[12]以及其他学者^[6]的评论和专著。

瑞士和德国染料厂所开发的第一只荧光增白剂是用于纺织品与肥皂的。而近年来,令人感兴趣的是把出版物的焦点移向纸张的除色。起因于那些还未被荧光增白剂取代的剩余色素,Popson、Malthouse与Robertson^[13]认为除非整个可见光谱是用残留色素的消光系数来分析,否则经典的白度测定结果经常与目测评定不符。

1992年,Kramer发表了一篇有关在水中荧光增白剂对海藻与软体动物LC₅₀值[●]的述评文章^[14],因为由洗涤剂与纺织品后整理排放出的水会污染饮用水。幸运的是,在7个欧洲国家中,规定其浓度应低于 0.02×10^{-9} ,它相当于染料规定浓度(约1nM)的上限。在美国,这些值也较低,但仍高于欧洲规定值的5倍。

● LC₅₀表示为使50%试验对象的致死浓度。

参 考 文 献

- 1 R. Anliker, G. Müller (Eds.), *Fluorescent Whitening Agents*, Thieme, Stuttgart, 1975.
- 2 *Waterloo & Sons Ltd.*, Brit. Pat. 292393, 1927.
- 3 M. Zahradnik, *The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents*, John Wiley & Sons, Chichester, 1982.
- 4 A. E. Siegrist, C. Eckhardt, J. Kaschnig, E. Schmidt, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edn., VCH, Weinheim, 1991, Vol. A18, p. 153.
- 5 H. Frischkorn, E. Schinzel, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1129.
- 6 R. Williamson, *Fluorescent Brightening Agents*, Elsevier, Amsterdam 1980; I. H. Leaver, B. Milligan, *Dyes and Pigments* **1984**, 5, 109; H. J. McElhone, in *Kirk-Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., John Wiley & Sons, New York, 1994, Vol. 11, p. 227.
- 7 T. Martini, H. Probst, *Melliand Textilber.* **1984**, 65, 327.
- 8 W. Fabian, *Dyes and Pigments* **1985**, 6, 341.
- 9 A. E. Siegrist and co-workers, *Helv. Chim. Acta*, **1967**, 50 - **1981**, 64.
- 10 L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 61; L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, G. Klahre, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2499.
- 11 A. E. Siegrist, H. Hefti, H. R. Meyer, E. Schmidt, *Rev. Prog. Coloration* **1987**, 17, 39.
- 12 B. M. Krasovitskii, B. M. Bolotin, *Organic Luminescent Materials*, VCH, Weinheim, 1988.
- 13 S. J. Popson, D. Malthouse, P. C. Robertson, *Recycl. Symp.* **1996**, 127 (*Chem. Abstr.* **1998**, 128, 2711831f); S. J. Popson, D. Malthouse, P. C. Robertson, *Tappi J.* **1997**, 80(9), 137.
- 14 J. B. Kramer, in O. Hutzinger (Ed.), *Handbook of Environmental Chemistry*, Springer, Berlin, 1992, Vol. 3, Part F.

第 11 章 染料的应用

11.1 染料应用的工艺概况

为了使染料在某一特定基质上获得最高的牢度性质,优化其应用方法是非常重要的。新基质的发展往往会出现新的问题,它们随后刺激人们寻找更有效的染料和染色方法,从而又从根本上影响了染色工艺。与染色相反,颜料的应用是基于一种将颜料颗粒机械地固定在基质上或基质内。

染料的染色取决于物理-化学的平衡,即染料分子或离子的扩散与吸附(见 11.2 节~11.4 节)。经过这些过程之后,它们可在基质中进行化学反应,例如,还原、活性、冰染和铬媒染料的染色。在溶液中染料分子与离子的自我聚集也能影响染色进程(见 11.5 节)。

类似于颜料绘画,织物染色艺术的历史已有几千年之久。如今,染色工艺包含有几十种工艺过程,可按照不同的基质、染料类别、现有的染色设备、产品用途、所需之牢度以及经济和环境等方面的考虑加以选择。有许多手册和评述文章都介绍了纺织纤维染色^[1],染料供应商也会提供染料应用技术信息的小册子和样本。

与纺织品染色相比,其他物质上染色的科研工作成果就相对发表较少。经常在水性介质染浴中的染色方法,往往和化学性质与之相似纤维的染色方法有关。例如,纸张染色与棉染色有关^[2],皮革与毛发之染色与其相应的羊毛染色有关联^[3],金属表面若未用颜料涂层也可被染色^[4](见第 12 章)。生物物质染色也是如此。这些,将分别在 15.2 节予以讨论。

过去的 20 年,有关的商品化形式,即商品染料的物理性质与其组成的化学成分,是一个在应用时要考虑的关键课题。在商品化阶段所涉及的要求如:高溶解度、快速的溶解速度、粉末状或粒状染料的无尘化、液状染料(染料溶液)的储存稳定性等。有关染料形成不同商品形式的工艺,不在本书讨论范围之内。欲做一个概括的了解,可参阅 Beckmann 等人 and Bruttel 的述评^[5]。Nelson 总结了染料的微胶囊化工艺,它有助于染料操作时减少粉尘的生成^[6]。

近几十年来,着色工业承受了世界规模的急剧变化,而纺织工业仍是其最大的市场。目前,由于经济方面的原因,在欧洲与北美洲消费占很高百分比的纺织品不再在西方世界生产,而已转移到亚洲。因此,欧洲与美国的纺织工业必须更着重在质量上、在产品的精美上以及快速满足消费者需要的产品上做文章。这些要求对染料应用工艺具有重要意义。这里要简略地讨论两个趋向,即,“快速回

应 (quick response)”工艺及“一次中的 (right-first-time)”的概念。

快速回应 (quick response, QR) 工艺的理念可叙述如下^[7]: “‘快速回应’是一种操作哲学和一套旨在获得最大纺织品供应线的程序”。对纺织品与服装工业来说, 这意味着从纤维供应商经过纺纱、编织或针织、染色、后整理、制衣、直到销售, 所有货物都要进行类型化编码。这就是说, 服装制造商仅在一定时间内将相对小批量适时令的产品提供给店主们。后者通过出卖服装的条形码来进行监控, 并且按市场需求再订货。染色厂商就很快会从此知道哪种色彩是畅销的、哪些是滞销的。生产商们生产小批量的各种染色的纺织品, 但必须时刻准备几种畅销色彩的重复订货以防急需。这就要求染料和染色过程具有重复性。

最大私有公司之一 Milliken & Co 的创始人 Roger Milliken 和权威的知识性杂志“科学美国人”(Scientific American), 首先介绍了 QR 概念, 随后就得到了巨大的响应^[8]。Zollinger^[9]在 1991 年曾指出, QR 工艺是使较早提出复合双活性基活性染料的日本住友公司(见 7.13 节)获得巨大成功的原因之一, 目前, 这系列染料目前所有著名的染料制造商都在进行生产。

一次中的 (right-first-time, RFT) 染色的概念对 QR 生产线是必需的, 但对普通染色法也非常受欢迎。它原先由英国帝国化学公司提出的, 此概念已由一次中的 (right-first-time) 扩展至再次中的 (right-on-time), 乃至随时中的 (right-every-time)^[10]。在 1990 年在批量间歇染色与连续染色操作过程中仪器测色色度学的发展大大地强化了这个概念。

QR 与 RFT 在染色工艺中是近年经济发展的结果。但是, 从长远来看, 在全球任何地方之染色工厂, 更重要的问题是生态问题。全世界范围内水资源供应的短缺以及某些染料的毒性看来是最近一个时期要解决的最重要的课题。

在 20 世纪 60 年代与 70 年代研究了用溶剂取代水的染色以及用简便方法完全回收溶剂的问题, 但至今还未获得满意的结果。在过去 20 多年中, 在远东及欧洲的实验室中研究了超临界 CO_2 作为染色溶剂。一般说来, 相对于普通溶剂来说, 作为超临界介质应具有高溶质扩散性与低黏度的特征。在这些介质中, 染色过程预期较快。当压力为 72.9 atm (7.29 MPa) 时, 超临界 CO_2 之临界温度 (T_c) 为 31.3°C。离子型化合物在超临界 CO_2 中的溶解度很低, 而中性有机化合物则溶解得很好。这意味着分散染料可用此溶剂染色, 但离子型染料的不适于在超临界 CO_2 中染色。Draper 等以及 Hori 及其合作者们^[11]最近测定了分散染料在超临界 CO_2 中的溶解度。超临界 CO_2 不仅与低分子量的化合物而且与聚合物也能相互作用。从技术角度来看, 它的作用就像增塑剂, 会降低聚合物的玻璃化温度。用 C. I. 分散蓝 56 的染色实验对聚对苯二甲酸乙二酯纤维的增塑效应在文献 [12] 中已经作了研究。对二醋酸纤维来说, 没有观察到超临界 CO_2 令纤维形态的改变。相反, 超临界 CO_2 会使棉脱氢化, 增大其玻璃化性质, 造成染色难以进行。Liao 等人研究了分散/活性染料对聚酰胺织物锦纶 66 的染色^[13], 没有发现纤维有形态方面的改变。Höcker 小组与 Schollmeyer 小组也曾研究了超临界 CO_2 中对各种纤维的染色^[14]。

此工艺将涉及到许多问题。正如 Lennox-Kerr^[15]所指出的：确实存在有太多不利于超临界介质中染色的因素。将来的发展会改善目前的处境。

11.2 染色的物理-化学及染色原理和机理介绍

在染色理论的标题下可以找到大量的文献。基本上是从三方面来研究这个复杂课题的。首先，基于物理化学的最原始的理论来了解染色过程，例如，从不可逆热力学来研究染色。第二，对可由实验验证的染色动力学或染色平衡进行纯数学（数字）描述。第三，对一系列半经验性模型进行试验。遗憾的是，至今只有几个经部分调整的模型，还没有一个统一的染色理论，以至于对于上述领域不可能提出一个全面的评述。在本书中仅对其基本原理作一介绍。

半个世纪以前，在 Vickerstaff 的开创性专著中^[16]，详细讨论了有关染色平衡问题时，提出了一个公认的用离子染料染羊毛的热力学模型。但是，Milicévic 与 McGregor 包括所有重要参数的精确的热力学处理却失败了^[17]。理论必须要令人信服地来解释在染色实验中观察到的现象，或对染色过程的工艺原理具有指导性。在 20 世纪 70 年代有三本专著综合性地讨论了染色理论问题^[18]，在 1989 年，Johnson 又编写了一本专著^[19]。

在本节以及以后几节中，本著者将在半定量基础上以简单的、有意义的模型来讨论几个比较重要的染色机理和染色体系的物理化学特性。需要着重指出，商业信息所经常用的那些不规范的术语，往往会使实验数据的理论评价发生困难甚至不能进行。

染色过程，即染料在至少两相（染浴与基质）之间的分配可用染色平衡（吸着解吸，sorption/desorption）和染色动力学（传递与反应现象，transport and reaction phenomena）来描述，如图 11-1 所示。

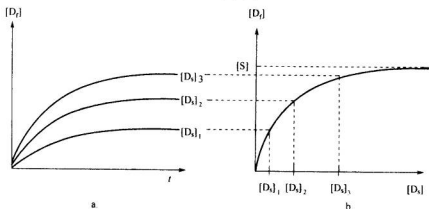


图 11-1 染色过程的平衡特性（吸着等温线；b.）与动力学（上染曲线；a.）的示意图

注： $[D_s]$ 与 $[D_t]$ 分别代表溶液中染料浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和在基质上（内）的浓度 (mol/kg)； t 为染色时间， $[S]$ 是在饱和时 $[D_t]$ 的极限值（见 11.3 节）

在染料与基质之间的分配过程中,当染料留置在其基质表面上时称之为吸附(Adsorption),当进入内部就叫吸着(Sorption)。在给定温度下染料浓度在纤维和染浴两相内分配的关系称之为吸附等温线(isotherm)或分配吸附等温线(distribution isotherm)。染料在其中一相的浓度,不管是用另一相中浓度的数学函数来表达,或是以图解的方式来表示,在吸附等温线上的浓度习惯地都称之为平衡浓度。

水溶性染料在水介质中进行染色,是染料处于染浴[●]与基质两相之间进行分配的过程,与所染之基质类型(纤维、纱、织物、薄膜、纸张、皮革等)无关。在用分散染料染色时,情况则比较复杂,因为大部分未溶染料分子(不是全部)是通过溶液而转移到基质上去的。与颜料正好相反,分散染料的水溶解度不是零,一般的染色条件下在10~100mg/L范围内,并且会因加分散剂而有所增加^[20]。Baughman^[21]等人经过广泛收集后,出版了一本自19世纪后期以来,基本上包括所有已知的水溶性染料溶解度的专著,书中也包括了最近发表的在水与相关纤维之间的分配系数。

在180~220℃时高温的染色过程称之为热熔法或转移印花法,分散染料是通过气相而不是液相^[22],转移到聚酰胺或聚酯纤维(或其他纤维)上的。

分配过程之后,可以在基质内进行或不进行化学反应。其目标包括:通过与基质形成共价键而将染料固着,如活性染料(7.13节)和某些含金属络合染料(7.10节);或将水溶性组分转变成不溶性的,如酞菁素(5.2节)、冰染染料(7.8节)、某些经选择的金属络合染料(7.10节)、还原染料(8.11节)、隐体硫酸酯染料(8.12节)和硫化染料(第9章)等。

染色过程需要通过实验方法用染色动力学(即在溶液中染料的转移速度或染料由染浴分散至基质上和进入基质的速度)与染色平衡(即在平衡条件下吸着与解吸之比)来表征。与之其相应的图解方法,最好用随时间变化的上色率曲线(图11-1,左图)和染色等温线(图11-1,右图)加以表示。

与(吸附)吸着有关的分子间相互作用原理的知识对于染色理论的发展是至关重要的。但是,从实验的角度要区分这些弱的并且往往是辅助的作用力是困难的。从原理上,最少有四种类型作用力必须加以考虑:①静电力;②范德华力;③氢键;④疏水作用。

① 静电力。在羊毛、丝或聚酰胺纤维用阴离子染料染色时(还有用阳离子染料染含有阴离子基团纤维时),往往在染料离子电荷与纤维上反离子电荷之间存在有一种化学定量关系。上面提到的纤维聚合物含有氨基与羧基,它们的存在形式取决于介质的pH值,可以是中性的(NH_2 , COOH)、正电性的(NH_3^+)或是负电性的(COO^-)。当纤维中所含之阳离子与阴离子数恰好相等的情况下,则可认为此纤维呈电中性。反过来说,这时达到了该纤维的等电点(isoelectric point)。羊毛的等电点pH值为4.9,在较低pH值阳离子数较高,而在高于等

① 原文为dye,应为dye bath,系误。(译注)

电点的 pH 值时, 纤维的阴离子数就较高, 此时, 聚合物(纤维)就会变成相应的多阳离子的或多阴离子的化合物。为了重新获得电中性, 每种纤维就要吸着一个相应数的反离子, 例如, 在 HCl 水溶液中吸着 Cl^- 或 Na_2CO_3 溶液中吸着 Na^+ 等。在 pH 值适宜的染浴中, 如 Cl^- 或 Na^+ 这些不固定的离子可被染料离子所交换, 在这种情况下, 染色可被认为是一个简单的离子—交换过程。上述过程, 涉及到库仑吸引力和其他静电力(例如偶极/偶极或偶极/诱导偶极相互作用)。有意思的是, 在这种染色中是不需考虑经典的离子与反离子之间的碰撞形成的离子对或成盐的因素。

② 范德华力。量子力学计算已经证明了两只化学惰性分子会以所称的伦敦力(London force, 它是范德华力的一种特殊形式^[23])相互吸引。伦敦力具有下述特征: 由于电子层内瞬间电荷波动产生吸引力; 而在一个非常小距离内, 由于原子核/核间, 以及电子/电子相互作用, 而产生的排斥力。因此, 吸引力与距离的 6 次方成反比, 而排斥力则与距离的 12 次方成反比(称之为 Lennard-Jones 势能)。

纤维素结构是说明范德华力影响的一个绝好的例子^[24], 在 1,4-相连的(D-葡萄糖)聚合物中所有脱氢葡萄糖单元以 β -葡萄糖苷相互连接(见 11.4 节)。正如 X 射线晶体结构分析所示, 所有葡萄糖环实际上都处于同一平面上并呈线型排列。因此, 纤维素仅可被某些微生物与动物进行酶解, 它不仅不溶于水, 而且机械强度稳定, 在生物界它可作为细胞壁耐久的构造料, 它与木质素结合在一起就是木材。与此相反, 其异构体淀粉中最简单的组分——支链淀粉, 虽然含有与纤维素相同的单元结构, 但是以 1,4- α -葡萄糖苷相连接(也含有一些 1,6-连接支链), 则稍溶于水, 可生物降解, 是我们食物的一部分。

对纤维素纤维染色来说, 平面性较大的染料是最适合的, 因为它们能紧密地接近纤维素微晶物的平坦表面。即使染料的结构有相对地轻微的扭曲, 染料也会明显地降低对纤维素的亲和力, 这点, 在 7.12 节中对刚果红性能的讨论中将会涉及。一般说来, 基本上所有类型适于纤维素纤维染色的染料, 如冰染染料的偶合组分、活性染料以及还原染料的隐色体, 它们对基质所以有亲和力都归功于范德华力。

Sumner^[25]曾对纤维素染色的物理化学现象进行了讨论。虽然有许多有关纤维素^[24]结构的近代专著, 但都没有涉及染料/纤维素相互作用的讨论。

③ 氢键。已经有不少作者对 H—键的概况与评价作了综述^[26]。染料的吸着能与形成分子间 H—键(在固态)能力之间的关系可用一定性关系来表达。例如, Naphthalene 橙 I(C.I. 酸性橙 20)的 OH 基与羊毛酰胺氨基上的 O 原子可形成一个分子间 H—键(图 11-2a), 而在 Naphthalene 橙 G(C.I. 酸性橙 7)中这有利的相互作用却因其与分子中 N 原子所形成的分子内 H—键而受阻(图 11-2b)^[27]。

虽然, 在基质亲和力与形成 H—键能力之间存在某种关系, 但后者不是一个先决条件。在 1954 年, Zollinger 否定了对纤维素的亲和力是染料形成 H—键

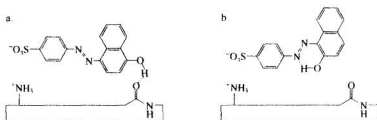


图 11-2 Naphthalene 橙 I(a)与 Naphthalene 橙 G(b)与羊毛形成分子间和分子内 H—键及其分别在羊毛上的吸附

容量的函数这个流行的观念^[28]。对纤维素模拟物的模型研究表明，模型上羟基与具有较少 H—键接受基的各种染料之间可能存在大量氢键是可能的，对典型的纤维素染色染料是如此，对仅具有低亲和力的其他染料也是如此。

④ 疏水作用。由不同类型分子所组成的一个平衡体系不仅要测定其相互作用的焓，而且还要测定其总熵变。由 Frank 与 Evans^[29a]提出的疏水作用经典模型和随后由 Kauzmann^[29b]所发展的概念，到目前为止仍是有用的。它是基于一种假设，即分子的疏水部分暴露于水中，在疏水分子的周围会立即产生一个冰状的、较为有序排列的水分子结构（冰山结构），这是由于分子中部分缺少适于形成 H—键的基团所致。由于体系熵的增加，此过程从能量角度来说是不利的。但是，当两个或更多的疏水分子相互作用而不是每一个分子与其周围的水分子作用，就会在很大程度上减少了不利的“冰山”数，这个体系就能成为熵稳定结构。这个体系的典型例子是肥皂胶束，以及染料/染料与染料/聚合物缔合物。曾有因疏水效应而产生的基质/染料相互作用（相对于相应的染料/染料相互作用）的报道，例如 Takagishi 等人^[30]研究阴离子偶氮染料甲基橙（C.I. 酸性橙 52）及其同系物在尼龙 6，12 上以及尼龙 66 上的吸着，并进行了对比。

疏水作用的科学基础曾在 Tanford 的经典专著中作了讨论^[31]。疏水作用最重要的技术应用是在表面活性剂^[32]领域，如肥皂、染色用助剂及分散剂等方面的应用。

在很多情况下，疏水作用对染料湿处理牢度性能具有重要意义，由于疏水作用所引起的熵增加的原因影响到染料吸着和缔合的假设，文献报道中的论证却非常少。有一非常好的例子，Iyer 与 Singh^[33]曾研究了一系列 1-氨基-4-(烷基)蒽醌-2-磺酸（烷基=Me, Et, Pr, Bu）染羊毛的阴离子染料的聚集平衡常数与温度的关系，这些染料中烷基链增长的影响完全可用熵来解释。

Kuroki 及其合作者们^[34]通过实验研究了范德华力和疏水作用的影响。他们制备了两个乙烯吡咯烷酮/双乙烯苯共聚合物，其中一个不加，另一个加了甲基橙，接着将后者解吸，企图将甲基橙从聚合物上解吸下来，结果却发现，聚合物上却留下了甲基染料橙的印迹。与其他任意选择的同系物相比，这个“被染着的共聚合物”自然呈现出对甲基橙较高的亲和力。作者认为，对甲基橙更多的结合是由于在吸着平衡时染料与两种聚合物之间出现了一个焓差造成的。

⑤ 共价键的形成。染料（活性染料）以共价的方式与基质相连是一种完全

不同于上述各种的固色方法。这种应用模式在 7.13 节中已详细讨论过了。必须强调的是，当染料对基质具有一定的内在亲和力时，才有可能形成高度反应的共价键。因为，共价键只有在有利于分子间相互作用的地方才能有效地形成。早在活性染料时代之前，染料工作者已经不自觉地了在染色中，例如在用后铬媒染法染蛋白质纤维中，令染料与基质形成共价键（见 7.10 节）。

以 UV/VIS 光谱、X 射线衍射谱、差热分析和与染料吸着有关的方法为基础，研究了染料在那些较为稀有的或完全不同的基质上的吸附行为（不是用那些在着色技术研究中常规方法）。例如，Yariv 及其合作者们^[35]研究了结晶紫(C. I. 碱性紫 3)在蒙脱土 (montmorillonite)，一种硅铝酸盐电解质上的吸着作用。从其主要的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 谱带上鉴定出四种不同类型的吸附模式。这四个当中的三种分别是：单体阳离子定位在蒙脱土颗粒的固体/液体界面上（图 11-3a； $\lambda = 590\text{nm}$ ）；在化合物夹层空间内部（图 11-3b； $\lambda \geq 590\text{nm}$ ）；以 π/π 相互作用连接在黏土表面上（图 11-3c； $\lambda = 526 \sim 570\text{nm}$ ）。第四个谱带很明显是由于阳离子染料处于蒙脱土颗粒聚结所形成的表面空间的准微囊而产生的（图 11-3d； $\lambda \leq 510\text{nm}$ ）。

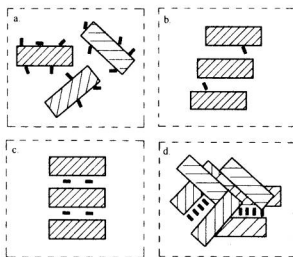


图 11-3 结晶紫（黑色棒状）被蒙脱土吸着的四种不同模型
(用 UV/VIS 光谱监测)^[35]

分子间相互作用不仅可测定染料对纺织品及其他基质的亲和力，而且也是染色、有关分析技术以及晶体染色^[36]的基础（见 15.2 节～15.5 节）。

分子间力常常在超分子化学中被引用。在发现了冠醚之后就很快产生了超分子化学这个较现代的学科。在 1967 年，Pedersen 发现由乙二醇衍生而得的合成冠醚与碱阳离子会生成稳定的络合物。随后不久，Lehn 与 Cram 又发现了胺类与天然的、较复杂的环醚以及双环醚也会形成类似的络合物。1978 年，这三位科学家因对冠醚及有关化合物的研究获得了诺贝尔奖。同一年，Lehn 提出了

‘超分子化学’的术语，其含意是“化学超出了分子范围”，和‘超越共价键’的意思。自从1980年以来，大量的这类化合物被合成出来了，在自然界也找到了它们的存在。

在Lehn的述评与专著^[37]中，他主要讨论了低分子量络合物的超分子性质，但没有对染料聚集现象和超分子化学的物理基础加以讨论。而Schneider与Yatsimirsky^[38a]、Steed与Atwood^[38b]以及Lindoy与Alkinson^[38c]分别在他们的专著中却介绍了。今天，超分子化学包括了许多不同的领域，例如，分子形状与拓扑学研究^[39a, b]，以及染料/纤维相互作用的探讨^[39c-e]。尽管详细讨论超分子化学在色素化学中的作用，超出了本书的范围，但在本书中仍要介绍一些基本原理。

可以一系列聚酰胺为例 $H-[NH(CH_2)_mNHCO(CH_2)_nCO]_p-OH$ (尼龙66, $m=n=6$) 来说明分子间作用力对纤维性质的影响。若 m 与 n 为偶数并相等为 $m=n=4$ 时，其熔点随着 pH 值增加而增高，这一现象说明了范德华力在增大。其同类物聚酯 $H-[O(CH_2)_mOCO(CH_2)_nCO]_p-OH$ 为液体，可认为在平行的聚酰胺的分子链间 $NH\cdots O=C$ 氢键对此网状结构的物理及化学稳定性有巨大贡献。最后，当用刚性的芳香化合物（如对苯二甲酸）取代较为柔性的 $HOOC-(CH_2)_n-COOH$ 时，分子间力就变得更强烈，纤维就有足够的强度，可作为聚酯纤维应用。

在用分散染料染聚酰胺和聚酯纤维时，疏水作用起主导作用。此外，对用阴离子染料染聚酰胺纤维时，库仑相互作用也是必需的。

一般说来，在肽中，特别是在蛋白质纤维中，H-键特别重要。例如，丝是蚕的蛋白质分泌物，它以一种黏稠液体存在于这些昆虫的腺体内，分泌后立即变成固体。在分子水平上，上述现象可以解释如下：在“液体”丝蛋白质顺序中，存在有小型氨基酸按规则排列的（甘氨酸、丙氨酸、丝氨酸）主链部分，另外也有较大氨基酸支链。在分泌（吐丝）过程中，蛋白质束的主链结构以平行构象排列着，较强的分子间力使丝成为固体。

从结构的角度，羊毛是最复杂的纺织品材料，这里，分子间力也决定了此纤维的性质，例如，蜷曲倾向和染料在其内部的扩散速度是温度的函数等。这种传递过程在生物学中也是非常重要的。

在结束有关染料/纤维相互作用讨论前，愿推荐两份值得参考的文献：Lewis的短评^[40]以及早期Giles^[41]的专著。

11.3 染色平衡体系

对半定量评估染色过程的最重要的内容是研究染料在染浴与基质之间的分配。如图11-1b所示，可用溶液中染料平衡浓度 $[D_s]$ 对相应的纤维内的染料浓度 $[D_f]$ 作图而得到的等温分配图来表示。尽管事实上， $[D_s]$ 经常以体积摩尔浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， $[D_f]$ 以质量摩尔浓度 ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 来表示，但是两者用

相同的浓度单位来表示为好。

由实验测定的大部分染色曲线可分为郎穆尔 (Langmuir)、弗罗因德利胥 (Freundlich) 与能斯特 (Nernst) 等温吸附线 (图 11-4)。通常, 测定的染色等温吸附线形状与其中的一种相似, 而上述三种等温吸附线中郎穆尔 (L)、弗罗因德利胥 (F) 一般是用于气体被固体吸着, 能斯特 (N) 等温吸附线用于溶质在两只互不相溶溶剂中两相分配。所以, 将染色体系中等温吸附理论的物理化学原理来一点一点逐字逐句地机械应用显然是不正确的, 在此基础上而得到的结论也是有问题的。这点, 过去已有多位作者重点指出过。尽管有这些保留, 借助于“不同程度改进”的等温吸附线来研究染色平衡, 无疑仍是合理地 (虽不完全) 理解染色过程的途径。这对新染料的研究、纤维的改性及新颖染色工艺的开发, 尤其具有重要意义。

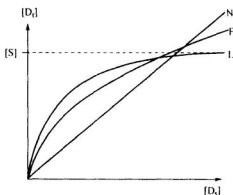


图 11-4 表征典型染色平衡的能斯特 (N)、郎穆尔 (L) 及弗罗因德利胥 (F) 等温吸附曲线

可用一个简单的例子来说明上面所说的“不同程度的改进”是什么含意。能斯特与郎穆尔等温吸附曲线是可相互转换的, 关键在于如何来表示浓度 [用摩尔分数, 还是用体积摩尔浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 或质量摩尔浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)]。按照物理化学的观点, 当然最好用摩尔分数来表达, 但不现实, 因为从理论上说, 若用摩尔分数, 纤维分子的聚合度应对染色过程有影响。而事实上, 纤维聚合度的影响程度很小。

郎穆尔、弗罗因德利胥与能斯特等温吸附线可用数学方程式 (11-1) ~ 方程式 (11-5) 来表示。参数 K , 在正常水平上是一个独立的、特定曲线的比例常数, 不具直接可比性。为了处理实验数据, 用弗罗德利胥线型方程 (11-3) 与斯盖加特 (Scatchard) 方程 (11-5) 是有帮助的。后者是郎穆尔方程的一种变换表达式。简单的以倒数浓度作图称之为斯盖加特 (Scatchard) 图, 通过它可提供吸着参数 $[S]$ 。

$$\text{能斯特:} \quad [D_i] = K[D_s] \quad (11-1)$$

$$\text{弗罗因德利胥:} \quad [D_i] = K[D_s]^n \quad (1 > n > 0) \quad (11-2)$$

$$\lg[D_I] = \lg K + n \lg[D_s] \quad (11-3)$$

$$\text{郎穆尔:} \quad [D_I]/([S] - [D_I]) = K[D_s] \quad (11-4)$$

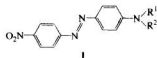
$$\text{斯盖加特:} \quad [D_I]/[D_s] = -K[D_I] + K[S] \quad (11-5)$$

从上面的方程式可以看到, 在理论上, 溶液中染料浓度 $[D_s]$ 无极限值, 在能斯特与郎穆尔吸附中, 被吸着的染料浓度 $[D_I]$ 也无极限值。在郎穆尔方程式中, $[D_I]$ 随着 $[D_s]$ 增加而收敛到饱和值 $[S]$ 。当然, $[D_s]$ 与 $[D_I]$ 不可能无限增加, 因此, 意味着浓度最多只有达到没有新相出现为止。

用分散染料对疏水纤维如醋酸纤维、聚酰胺或聚酯纤维染色时, $[D_s]$ 与 $[D_I]$ 间呈线型关系, 相应于能斯特等温吸附式 [方程式 (11-1)]。其斜率 K 代表了染料在水中与在基质 (纤维) 上溶解度之比, 即相应的分配系数。曲线始于坐标系统原点 ($[D_s] = [D_I] = 0$), 而终点时的 $[D_s]$ 和 $[D_I]$ 与染料分别在水中及纤维内的溶解度相当^①。

Bird 与 Harris^[42] 研究了一系列 4-氨基-4'-硝基偶氮苯 (1, $R^1 = R^2 = H$) 的衍生物在水中和在醋酸纤维中的溶解度, 并计算了在能斯特方程式中相应的分配系数 K 值 (表 11-1)。从工艺角度来看, 高 K 值, 即染色平衡时染料大部分吸着于基质是所期望的。但是, 若染料有高分配系数但其在水中的溶解度很低, 如 (1) 的二乙基衍生物那样 (表 11-1, 第二行), 是没有什么帮助的, 这样化合物无法实际操作。将 2-羟乙基逐步取代了乙基 (表 11-1 第三、四行) 后, 染料的溶解度大增, 但是以相应的分配系数下降为补偿的。在上述例子中, 带有混合取代基的化合物 (第三行, Dispersol 坚牢大红 B, C. I. 分散红 1), 从工艺的角度是优化的组合。分配系数增大的顺序 $R^1/R^2 = C_2H_4OH/C_2H_4OH < H/H < C_2H_4OH/C_2H_5 < C_2H_5/C_2H_5$ 。此例说明了增大疏水相互作用的影响。

表 11-1 分散染料 (1) 在 H_2O 中与醋酸纤维内的溶解度与分配系数^①



编 号	取 代 基		溶 解 度 (80°C)			K/(kg/L)
	R ¹	R ²	H ₂ O /(mg/L)	H ₂ O /(mmol/L)	醋酸纤维 /(mmol/kg)	
1	H	H	11.4	0.047	0.66	14
2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	0.2 ^②	0.007	0.8 ^②	110 ^②
3	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₅	7.7	0.025	0.57	23
4	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₄ OH	26.4	0.080	0.30	3.8

① 表中数据为 80°C 的数据, 原始数据以 $mg \cdot L^{-1}$ 重新计算而得^[42]; ② 近似值。

① 有时候, 用分散染料染色所得染色平衡的等温吸附曲线, 在某些文献中在曲线之外还另外出现了一段平行线 (包括实验数据), 这是不正确的。因为超过饱和值的染料并不在溶液中而是以分散颗粒存在, 即为第三相 (固体)。若有分散剂存在, 则分散染料等温吸附曲线的形状与斜率也会受到影响。

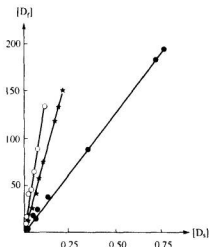


图 11-5 1-氨基-4-羟基-9,10-蒽醌(C. I. 分散红 15) 在 89.3°C (○)、100°C (●)、120°C (●)^[43] 染聚酯纤维的等温吸附线
[[D₁]与 [D₂] 相应于在纤维内的染料浓度 (mmol/kg) 的和在溶液中的染料浓度 (mmol/L)]

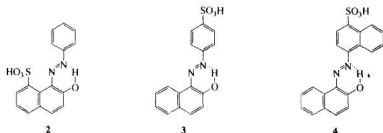
聚酯纤维用 1-氨基-4-羟基-9,10-蒽醌 (C. I. 分散红 15) 在不同温度下染色的等温吸附图如图 11-5 所示。正如预期的那样, 随着染浴温度的上升, 染料在溶液和在纤维内的溶解度都在增加, 但相应的分配系数却在下降 (在较高温度下斜率减小)。此现象可用熵效应来解释: 当染料被吸着后, 其自由度较之在溶液状态时减小。因此, 在高温时, 染料较难固着在基质上。

如上所述, 在水相中分散染料的染色技术涉及到染料进入水溶液中水的中介相的问题。所以, 不能从这些数据得到严格的热力学结论, 在计算标准亲和力和时更是如此。因此, 本书不准备在此有争议的领域作讨论, 而是借用亲和力这个术语不是用半定量的方法来描述染料由染浴向基质转移的倾向[●]。

染料化学家们观察到用阴离子染料在酸性介质染羊毛以及聚酰胺纤维时, 呈现

郎穆尔等温吸附的特征, 特别是他们注意到在方程式 (11-4) 的饱和值 [S] 往往会很准确地对应着这些材料的氨基含量。正常的聚酰胺纤维只含有一种氨基, 其“含量”为 25 ~ 50 mmol/kg, 而羊毛含有多种类型的氨基, 其量为约 850 mmol/kg。染色平衡的研究一般局限在聚酰胺 (尼龙 6 和尼龙 66) 方面, 因为它们想要获得浓色比羊毛难得多。

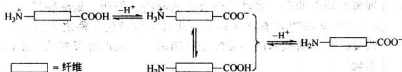
某些染料在聚酰胺纤维染色时, 几乎可获得一个完美的郎穆尔等温吸附线, 例如用 Naphthalene 橙 G(3, C. I. 酸性橙 7) 的衍生物, 非商品染料 (2), 其饱和值 [S] 正好相应于纤维中氨基的浓度 (25.8 mmol/L)^[44]。



Mcgregor 与 Harris^[45]指出, 等温吸附曲线的形状受中性盐 (如 NaCl) 的

● 最初, 一般用直接性这个术语, 特别是在对纤维素纤维染色时, 来代替亲和力。当然, 用亲和力这个术语是较为合适的。

图 示 (11-1)


$$[S^+] = [D_i^-] + [X_i^-] \quad (11-6)$$

$$[\text{D}_t^-][\text{X}_t^-]/[\text{D}_t][\text{X}_t]=K_{\text{DX}} \quad (11-7)$$

$$[\text{D}_t^-]/([\text{S}^+] - [\text{D}_t^-]) = K_{\text{Dx}}([\text{D}_t^-]/[\text{X}_t^-]) \quad (11-8)$$

大部分商品化聚丙烯腈纤维不仅含有磺酸基 (SO_3^-) 或硫酸酯基 ($\text{O}-\text{SO}_3^-$), 而且还可能含有以羧酸盐 (COO^-) 形式的羧基。要更细致处理, 就必须考虑两种或甚至三种阴离子盐的单独影响, 则会产生比现在所讨论的更复

杂的方程式^[47,48]。

如上所述,“理想”的郎穆尔等温吸附并不是总能观察到的。经常是,所得到的实验数据与图 11-6 中曲线 D 和 E 相似(而不是 A-C)。Naphthalene 橙 G (3; C. I. 酸性橙 7) 和 Roccelline (4; C. I. 酸性红 88) 就是这样。化合物 (2) 有一个固定的摩尔消光系数,而 (3),特别是 (4),由于染料/染料缔合,消光值则要取决于染料浓度^[44]。上述阴离子染料相互间的亲和力必须远大于它们之间的库仑排斥力,而其聚集作用最主要由于范德华力和疏水作用的结果(亲油表面的去溶剂化)。染料 (2) 与 (3) 和 (4) 之间的性质差异可从结构方面来解释。化合物 (2) 由于庞大的磺酸基处于邻近偶氮基的邻位,不完全是平面性结构,因而降低了在质子化溶剂中聚集的倾向。在化合物 (3) 与 (4) 中,磺酸基处于离偶氮基较远的周边位置,使分子呈平面性,因而容易聚集。化合物 (4) 由于其较大的环系,特别易于聚集。

当纤维对某一染料的吸着超过了用简单的离子交换模型所预计的量时,这种作用称为超染 (over dyeing)。McGregor 与 Harris^[45]认为:没有必要去专门研究代替染料离子另外吸着的未解离染料分子的超染染色机理。但是,必须要考虑纤维内每种类型的酸性或碱性基团的性质、浓度和可接近性,以及在溶液中和纤维内所有各类离子的性质与浓度。这样的处理方法可消除特定染席问题以及结合在带电荷纤维聚合物上的离子染料的结合力的问题(例如,聚酰胺纤维上的阴离子染料)。这点对多元酸阴离子染料的染色动力学与染色平衡之评估是非常重要的,因为,假设带有 n 磺酸基的多元酸染料阴离子一起占有聚酰胺纤维的几个阳离子染位是不现实的。

Iijima 及其合作者们^[49]证明了在高酸度染浴 ($\text{pH}=2.2\sim 3.6$) 中,某个三元酸基阴离子偶氮染料的等温吸附曲线与经典的郎穆尔等温吸附相比更符合离子交换的机理。此外,他们也指出了在此 pH 值范围必须要考虑一个外加的能斯特分配,如 Zollinger 等人^[44]用单元酸染料 (3) 与 (4)(图 11-6) 染色时所阐述的那样。

McGregor 与 Harris 处理的基础要回溯到 Donnan 的在溶液中的某些染料存在下盐溶液的分配工作 (1911)。NaCl 溶液与刚果红二钠盐溶液用一个可以仅被无机离子 (Na^+ 与 Cl^-) 渗透的膜相隔开。想不到的是,NaCl 在膜的两边不是平均分配的,一旦达到了平衡,实际上在没有染料的一侧无机盐浓度高于有染料的那一侧^[50]。这个结果导致了方程式 (11-6) ($X=\text{Cl}^-$)。将 Donnan 分配 [方程式 (11-7)] 与原来的郎穆尔方程式 [方程式 (11-4)] 合并考虑,产生了经过修正的郎穆尔表达式,方程式 (11-8)。

用此修正的郎穆尔方程式,对不含任何阳离子基团的纤维素纤维用阴离子染料染色就能理解。在中性 pH 值时,纤维素甚至还含有一些羧基(来自漂白等工序氧化的结果),因此,它代表染料阴离子与基质阴离子为一种共离子的形式,和羊毛或聚酰胺纤维的染色正相反。

类似于如上所说的聚酰胺纤维染色 [方程式 (11-6)~方程式 (11-8)], 来

半定量地分析纤维素纤维染色是可以的。在加入无机盐（如 NaCl）的情况下用染料阴离子钠盐来染色，可按方程式（11-9）基质处于电中性条件来处理。对于一个平衡体系，方程式（11-9）可与以方程式（11-10）所表示的 Donnan 分配结合并而得到方程式（11-11）。现在，取决于纤维素纤维上羧基的浓度 $[S^-]$ ，有两种极限情况：第一，相对于 $[D_f^-]$ 纤维中之染料浓度来说， $[S^-]$ 较小时，方程式（11-11）可简化成相应于一个弗罗因德利胥型等温吸附的方程式 [参见方程式（11-2）， $n=0.5$]。一般说来，方程式（11-12）可应用于经过漂白或其他能产生羧基前处理时没有受到严重损伤的纤维素纤维。第二种情况，当纤维素纤维含有较多数量的羧基时（ $[S^-]>[D_f^-]$ ），在溶液与纤维之间的染料分配为一线性关系 [方程式（11-13）]。后面这种情况，没有什么实际意义，因为，带有高含量羧基的受损伤的纤维素纤维吸着较差（ $[D_f^-]$ 与 COO^- 基数或 $[S^-]$ 呈反比关系）。

纸张是带有许多 $COOH$ 基的纤维素材料的一个很好例子。它们是用木制纸浆并经漂白而制成的。所以，常用阳离子染料来着色（例如，Cartasol-K 型染料，见 7.9 节）。

$$[S^-] + [D_f^-] = [Na_f^+] \quad (11-9)$$

$$([D_f^-]/[D_s^-])([Na_f^+]/[Na_s^+]) = K_{NaD} \quad (11-10) \bullet$$

$$[D_f^-]([S^-] + [D_f^-]) = K_{NaD}[D_s^-][Na_s^+] \quad (11-11)$$

$$[D_f^-] = (K_{NaD}[Na_s^+][D_s^-])^{1/2} \quad (11-12)$$

$$[D_f^-] = K_{NaD}([Na_s^+]/[S^-])[D_s^-] \quad (11-13)$$

从方程式（11-12）可看到，在纤维素纤维染色中无机盐（钠）会使阴离子的上色率增加；但如上所述，无机盐（钠）对羊毛、聚酰胺及丝纤维染色时，其作用却适得其反 [方程式（11-8）]。

上述对纤维素纤维染色的处理，不仅对直接染料适用，而且对冰染偶合组分、活性染料、还原染料隐色体及其硫酸酯（分别参见 7.8 节、7.13 节、8.11 节与 8.12 节）以及纸张染色都适用。在这些染料与染料前置体中，大部分冰染染料的偶合组分在碱性溶液中呈一价阴离子。其他所有的染料都是带有两个或更多的阴离子基团。一般说来，只有在电中性条件下 [方程式（11-9）] 与离子-分配平衡时 [方程式（11-10）] 需要加以修正。这种更复杂体带来了相关的问题，例如须用活度来代替浓度等。Sumner^[25, 48, 51] 对此进行了讨论，并用此处理的方式对用酸性染料染羊毛和聚酰胺纤维染色进行研究。Shore^[52] 对上述有关内容作了总结。

McGregor 等人^[53] 用一个无因次项的图解法来分析带电荷的聚合物的吸着平衡实验数据。另一个模型是 Petropoulos 等人^[54] 用来评估苯磺酸钠在水与带有羧甲基及其他阴离子基的纤维素膜间的分配系数实验数据。这个研究是有效成

● 此式原文中 $[S_f^-]$ 系 $[D_f^-]$ 之误。（译注）

的,因为苯磺酸阴离子较小并很难缔合(与大部分染料阴离子相反),这就降低了双重聚集平衡的危险。

还有其他一些有关定量染色平衡研究的报道^[55]。但它们似乎讨论得不够精细和精确,就我们所知,它们没有被继续研究下去。化学家们所关心的仍是简明了了解染料/纤维平衡这个热门话题, Welham^[56]最近发表了这方面的有关著作。

11.4 染色动力学

染色速度最好用图解的方式以所谓上色曲线来表示(见图 11-1)。染料这种转移最少包括四个阶段:①在染浴中对流扩散至纤维表面;②分子扩散通过流体界面层;③在基质外层表面的吸附;④分子扩散进入纤维内部(吸着)。

分散染料,在第一阶段之前分散染料颗粒要进行溶解。因此,颗粒粒径的分配可能会影响分散染料的染色动力学^[57]。在用活性染料、冰染染料、金属络合染料、还原染料及其隐色体硫酸酯染料染色的第四阶段后,还要接着发生化学反应。

对整个染色过程的染色动力学来说,第①、③和④阶段是重要的。在染浴中必须要有足够强烈的循环,以保证其溶液相的扩散快于其吸着的过程。在某些情况下,流体界面层(第②阶段)也可能影响整个染色动力学(见文献[58])。一般说来,吸着比前面几个阶段快,但不能直接测得。若发生了化学反应,染料才会完全固着;从字面上说,在平衡染色过程中是不会发生完全固着的。

如在 11-3 节中所述的离子交换型染色过程中,要交换的离子之同时扩散会额外地影响整个染色动力学。

尽管 Fick,一位生理学家^[59],在 130 多年前就准确地通过图像描述了极其复杂的扩散理论并赋予其基本的数学表达式 Fick 的第一定律与第二定律。一个移动微粒的扩散在一个分子水平上可被看作是“无序游动(random walk)”现象。最简单的情况是按 Fick 第一定律沿着一个单向轴 x 的扩散[方程式(11-14)]。单位时间内(s)通过 x 轴方向截面的微粒数(n , $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$)称为通量 F , F 与浓度梯度 dc/dx (mol/cm) 成正比。比例常数 D (cm^2/s) 代表扩散系数,也叫扩散度,可用来测定流动微粒通过一特定介质的难易程度。

$$F = dn/dt = D(dc/dx) \quad (11-14)$$

$$dc/dt = D(d^2c/dx^2) \quad (11-15)$$

Fick 的第一定律仅在当浓度梯度 dc/dx 与时间无关的情况下适用。在这种情况下:在相同的溶剂中,当浓度为 c_1 的溶解微粒通过一个薄膜扩散至浓度为 c_2 的溶液中($c_1 > c_2$),在达到平衡时,体系中的微粒既不增加也不减少。但是,在对纤维或薄膜进行染色时,这种稳定状态仅在最初瞬间才存在。由于实际染色过程是一个动力学过程,在基质中浓度梯度是下降的。这就要用基于质量守恒原理的 Fick 的第二定律[方程式(11-15)], $D(d^2c/dx^2)$ 对应于在单位时间内、某一方向由单位体积微元扩散出和进入两个相应截面微粒数之差,而此时

dc/dt (浓度随时间的变化) 相当于在相同时间周期内在此体积微元中所积累的微粒数。

Fick 定律可被延伸到二维和三维的扩散方面。这些方程式的积分是困难的。还有, 扩散系数 D 与浓度有关, 而不是常数。Shibusawa^[60] 指出从经验的速度方程式 [例如那些由下面方程式 (11-16) 给出的数据] 衍生出的速度常数与理论速度曲线能很好符合。故而经验方程式可用来求测某一染料相对于另一染料的染色速度。

扩散系数变化范围可高达 12 个数量级或更多 (图 11-7)。工业染色过程是固体基质在液体染浴中进行, 扩散系数变动可在 10^5 范围。这个较宽 D 值范围主要与基质物理性质有关, 而染料结构的影响较小。按照 Stokes-Einstein 关系式, 扩散系数与球状的扩散微粒的半径成反比。因此, 可以也预期 D 和分子量之三分之一次方成反比。但此关系式不能全部被应用, 因为染料经常不是球形的。

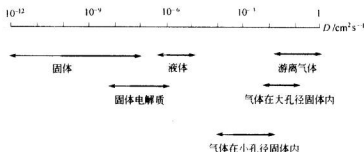


图 11-7 在气体、液体及固体中扩散的典型扩散系数 (D)

为了要预测, 至少要定性地了解染色性质 (温度、助剂的影响等), 进行了某些实验, 目的在于研究扩散系数 D 分别与染料结构以及纤维结构间的关系。当将染色设定在一个所谓“无限染浴”中进行时, 纤维内 D 的计算, 数学上就相对地较简单。这“无限染浴”的含意是: 染浴的体积很大, 染浴与基质之比要保证 $[D_s]$ 与染色时间无关 (即染料虽被纤维吸附, 而 $[D_s]$ 不随染色时间变化), 并假设纺织材料是由半径为 r 的无限长圆柱体所组成。在上述条件下, 若染色进行时间 t 较短, 即, 在纤维上的染料浓度 $[D_f]_t$ 小于约 $1/3$ 平衡浓度 $[D_f]_\infty$ 时, 则 Fick 的第二定律 [方程式 (11-15)] 就变成了较简单的方程式 (11-16)。将 $[D_f]_t/[D_f]_\infty$ 对 $(t)^{1/2}$ 作图, 在最初染色过程 (通常允许最初几秒钟的短时间滞后) 可得一直线。扩散系数可通过此回归线的斜率测得 (此纤维仍被近似设为具有固定半径 r 的圆柱形)。

$$[D_f]_t/[D_f]_\infty = 4[Df/(t\pi r^2)]^{1/2} \quad (11-16)$$

扩散系数 D 也可用 Sekido^[61] 最初提出的透过基质剖面的染料浓度来计算, 此法用卷在玻璃棒上的透明薄膜进行染色, 每隔一定染色时间用光谱分析测定各层薄膜染料浓度。目前, 此原理可通过显微分光光度计直接测定纤维的截面。

在染色体系内之所以有较广范围的扩散系数，主要是由于基质的高度复杂性而引起的。所有的纺织纤维都呈现为不均匀的物理结构，它们包括：晶状区与无定型区和晶体不完整的半结晶区，还有空洞、裂痕或小孔等。这些复杂的结构经多次观察认为必须动态地而不是静态地予以看待。例如，直接染料对棉的上染是极其缓慢的，除非它经过预膨化处理，使其体积增大约 30% 而不明显改变其结晶度。预膨化后的棉纤维，先吸上的水存在于纤维内孔隙中，此时之孔径较之在原棉纤维中微胞区空间就大多了。

聚合物染色动力学的动态特性也明显可从各种聚合物对温度依赖性看出。除熔点 T_m （对聚酯及聚酰胺来说都低于其化学分解温度）之外，纤维聚合物在低温时呈现另一种热转变。在染色过程中，被称为玻璃化温度 T_g 是重要的。在这个特定温度，“玻璃化”的高分子纤维变成了一个类似橡胶的较软的导致某些机械性能改变的状态。在分子水平上，这个过程对应于处于无定型区域的高分子链之某一部分开始部分移动。必须要有一个适当的自由体积以提供足够大的空间来安置这种分子链段的活动。因此，与上面所述的孔隙相反，不能考虑这些空隙是稳定不变的，它们应是动态性的孔隙。对低分子量的扩散物质，即简单的气体 (H_2 、 He 等)，简单水分子，甚而小的染料分子，在这样的空间中移动，从熵的角度是可能的。

由于聚合物结构的复杂性，以及准确数学处理染料扩散过程中的困难，发展了预测或估算扩散系数的简化模型，即所谓的多孔 (pore) 模型和自由体积 (Free-volume) 模型 (图 11-8)。前者由 Morton、Neale 和 Valko 于 1935 年为纤维素纤维染色独立地提出的，而后者是由 Weisz 等人^[62] 经修正与扩展的。已由多种纤维证明：如假设扩散是在充满水的孔隙中，染料主要是被吸附在这些孔隙内表面上，则由实验测定的 (表现的) 扩散系数 (D_{app}) 可转变成为一个 ‘真正的’ (D_{real}) 扩散系数。所计算出的 D_{real} 值最初要较 D_{app} 值大许多，并接近于在大量水中的扩散系数 ($10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)。但是，若考虑到由于扩散物质体积增大而降低空隙半径时，基于以不同大小的扩散物质通过各种不变孔径的玻璃

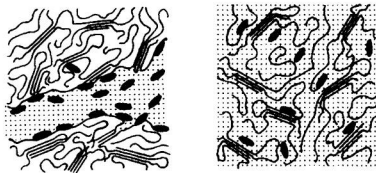


图 11-8 染料在纤维聚合物内扩散多孔模型 (左) 与自由体积模型 (右) 的示意图

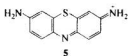
注：深黑椭圆点为染料分子；小黑点为水分子；平行直线为有序 (晶状) 区域；弯曲线为不规则 (无定型) 区域

纸（又作赛璐玢，Cellophane）薄膜所得的实验结果， D_{real} 值与 D_{app} 值关联得很好^[63]。

Rosenbaum^[64] 和 Iijima 及其合作者们^[65] 指出阳离子染料及中性染料在聚丙烯腈纤维中进行随温度而变的扩散时，当温度 $T < T_d$ 时，符合阿累尼乌斯（Arrhenius）关系式（ $\log D \propto 1/T$ ）。注意， T_d 不可与 T_g 搞混，前者表示在水中测定的玻璃化温度，而后者为在“干”纤维聚合物的玻璃化温度。当温度为 $T > T_d$ 时，方程式（11-17）中所表达的 Williams-Landel-Ferry (WLF) 式^[66] 有效。 D_i 与 D_{T_d} 分别为温度在 T 和 T_d 时所测得之实验性扩散系数， A 与 B 为半经验性常数。WLF 方程式对于用自由体积模型来处理有链段活动的聚合物也是合理的。

$$\log(D_i/D_{T_d}) = A(T - T_d)/(B + T - T_d) \quad (11-17)$$

在方程式（11-8）中多孔模型和自由体积模型到底哪个比较正确？两种模型支持者之间的争论，近年来，在某程度上已获得解决。但是，不是如人们所期望的那样证明一个模型明确地优于另一个模型。虽然有时程度不同，但它们常常同时都有效。这个结论已被 Hori 等人^[67] 和 Zollinger 及其合作者们^[68] 分别地承认。Hori 等人在用 1,4-二氨基-9,10-蒽醌（C. I. 分散紫 1）对聚酯纤维及薄膜染色时，证明了影响扩散系数之重要因素包括膨胀程度、染料亲和力、与“孔洞”形成有关的焓变，以及在方程式（11-17）中的温度依赖性。Zollinger 小组曾用噻嗪结构的阳离子染料 thionine（5），对两种具有相同化学结构及膨胀度，但具有不同含量稳定孔隙的聚丙烯腈纤维，研究了扩散系数对温度的依赖关系。测得具有较多孔隙的纤维中的扩散系数，在低于和超过 T_d 时较高。对两种纤维来说，当低于 T_d 时，其温度依赖性均服从于预期的多孔模型，但高于 T_d 时，则含有较少孔隙的纤维与 WLF 方程式^[68] 有较好的关联^[68]（也可参见文献 [69]）。



总之，这些研究说明了多孔或自由体积模型对在染色过程中扩散系数大小的影响范围取决于下述因素：聚合物的化学结构、结晶度、在聚合物内稳定孔隙的百分数、扩散物质的大小以及链段活动。用某些小的疏水性分子作载体（如苯酚衍生物）可增加其链段活动，降低 T_d 并可增加染料在水中很难膨胀的疏水性人造纤维（例如聚酯纤维）的染色速度。此外，载体也可被用来溶解分散染料^[70]。

近年来，两个或更多分散染料的组合，在染聚酯时的染色速率，比用单一染料染色要快。就我们所知，这种现象尚未被科学地研究过。

直接与间接实验的结果证明：自由体积模型对聚酯染色最重要，对纤维素纤维不适用。在此两个极端之间，自由体积模型按如下顺序影响减小：聚酰胺 > 聚丙烯腈 > 三醋酸纤维 > 二醋酸纤维^[71]。

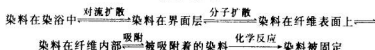
在纤维素纤维染色时，还有一个现象，即原纤维与丝光棉之间的差异。1850年，Mercer 发现了棉外衣与织物当用稀 NaOH 水溶液处理后会增加其光泽与可

染性。1930 年, Meyer 与 Misch^[72] 研究了原棉与丝光棉的大分子结构。X 射线衍射图证明了这两种纤维素纤维在其晶状部具有称之为纤维素 I 与纤维素 II 不同的晶胞。根据在 1980 年与 1990 年用经过改进的 X 射线研究及用分子-动态模拟法, 不同的研究小组提出了纤维素 I 与 II 之间的差异是与高分子链的平行及反平行堆积排列有关。这个说法很难认为是合理的, 因为, 在丝光工艺中, 纤维素根本不会以溶解形式存在。目前, Kroon-Batenberg 正在对此假设寻找其实验证据^[73]。

依据羊毛纤维内水的状态的实验数据, 自由一体积模型似乎适用^[74]。关于染料在天然纤维内扩散, 特别是在羊毛内扩散, 可推荐 Brady^[75] 的非常好的述评。

当图式 (11-2) 中所示的最后固着是不可逆时, 如用冰染染料、还原染料隐色体、硫化染料 (在纤维上使形成不溶解状态) 或活性染料 (形成了共价键) 染色, 染色平衡移向被染色纤维的一侧, 其总动力学往往会有所增加。

图式 (11-2)



在上述体系内用常用的方法来推导染色过程动力学数据不是很满意, 因为在最后一步 (即化学反应之前的瞬间) 染料的浓度不易确定。对于反应性染色来说, 这显然是个核心问题。进行了一系列有成效的研究, Morita 及其合作者试图解决这个问题, 首先用二氯均三嗪对玻璃纸薄膜染色^[76], 十年后又用一氯均三嗪、乙烯砒和复合双官能团的活性染料进行了研究^[77]。Sekido 与 Matsui^[81] 应用一个改进的上述研究扩散的方法, 在洗涤未固色的吸附染料之前与洗涤后, 分别对此染色的玻璃纸薄膜进行了光谱分析。遗憾的是, 所有有关扩散与化学反应速度的一个完全的计算, 比实验提供的数据多。Morita 等人还在玻璃纸上研究了染料/纤维键形成和乙烯砒水解裂解的动力学^[78]。

反应性染色过程量化的另一个方法采用了在 1990 年由 Compton 及其合作者们建立的所谓的槽流电池法 (参见图 11-9)。此技术用来探测在绝缘体/溶液界面的表面现象, 后来又用于非均相催化反应, 以及用于酸性染料和活性染料对纤维素纤维染色的研究。Compton 的槽流电池法是学术界与工业界之间一个卓有成效的、在科学方面加强合作的典范。此方法是用泵将染料溶液以层流状态通过一个恒温槽。染料浓度 (以及那些在化学固着时产生的微粒, 如一氯三嗪活性染料的 Cl^-) 可用电流或电极电位加以测定, 或对进入纺织物前染液 (上游) 与离开纺织物后 (下游) 用分光光度法 (UV/VIS, 荧光或顺磁共振谱) 测定。

应用槽流电池法来研究在织物/溶液界面反应, 取决于在槽内染料溶液的流动。由于在槽的通道中发生了染料与基质的反应, 电极在其上游方向测得的染料浓度的响应值一般说来应高于其下游方向。两值之间的比值叫做屏蔽因子, 它反映了固色的程度。若是一级反应, 则通过此槽的所有质点的浓度可用对流-扩散方程式进行数学推导; 对较复杂的动力学, 则不得不依赖于多种解析方法^[81]。

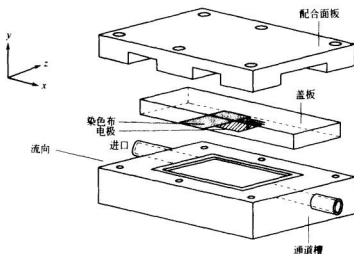


图 11-9 Perspex 槽流电池装置示意图

注：Compton 等在活性染料的染色实验中在下游方向采用了电极电流装置^[80]（SDC 提供）

Compton 和 Wilson^[79]在他们第一次槽流电池试验中选择了棉为基质和一只蒽醌型的二氯均三嗪活性染料进行实验。染料浓度用在 Hg 电极上进行蒽醌的单电子还原测定，结果测得染料的表面浓度是一级反应。用一个二氯均三嗪偶氮活性染料用电流检测（偶氮键的还原）的方法也得到类似的结果。此外，也可用电动势测定法监控在固色过程中释出之 Cl^- ^[79]。这些结果与染料的固色以及在溶液中水解的速度相关，而偶氮键的还原速度则与吸附（可逆的）与固着（不可逆的）后，流失的染料总量有关。他们还继续研究了两只结构相关但没有活性基的偶氮染料的吸附及扩散情况^[82]。实验发现，必须将染料在充满染液的多孔表面层中扩散与在织物本体中扩散区别开来。在羊毛织物上的上染与该处的染料表面浓度密切相关。同时，他们还找到了活性染料染色速度和非反应性吸附以及多孔表面层被封闭阻碍了染料进一步吸附之间的关系^[83]。在纤维内的扩散，Compton 及其合作者接受了一般的多孔模型（图 11-8，左）。

看来，进一步基于技术的研究可揭示活性染料染色的某些重要的技术，例如，如何在纤维素纤维上调节被吸附的染料的反应和水解速度等。

有关槽流电池工艺方面的述评，可参阅 Brennan 与 Bullock, Gooding 与 Compton 的论文^[84]。

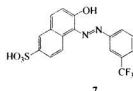
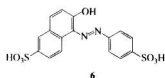
11.5 染料缔合

在纤维聚合物和其他材料染色时，染料趋于吸附的主要驱动力是 H 键、静电作用、范德华力和/或疏水作用（参见 11.3 节中有关某些阴离子染料的等温吸附线的讨论）。范德华力和/或疏水作用当然也是促使染料之间在溶液中缔合的原

因, 此过程称之为缔合现象^①。这里要考虑多元平衡问题, 即双分子缔合 (双聚)、三分子缔合 (三聚) 或多分子缔合 (更高的聚集)。

曾经用多种方法研究了染料在溶液中的缔合现象, 它们包括电导滴定法、量热法、极谱法、扩散系数测定法、测溶解度法、反离子活度测定法以及光散射法、荧光猝灭法、X 射线衍射法、沉降法、依数性 (colligative properties) 的评估法、¹H-和¹⁹F-NMR 法, 最常用的是可见/紫外光谱法^[32,85,86]。Valdes-Aguilera 和 Neckers 所著的关咕吨染料聚集现象的述评文章^[87]是该领域研究的一个范例。

近年来, Compton 及其合作者^[88]发展了一种适用于任何电化学活性化合物的研究染料与染料间缔合现象的方法。借助于微电极, 测定了扩散极限电流的改变与浓度之间的函数关系。在缔合一开始, 就偏离了线性关系, 如偶氮染料 Sunset 黄 FCF (C. I. 食品黄 3, 6)。



在大量研究染料缔合现象的研究中, 本文将只讨论 Iijima 及其合作者通过两种互补的方法-UV/VIS 和¹⁹F-NMR 谱, 对水溶性单偶氮染料 6-羟基-5-[3(三氟甲基)苯基]偶氮苯-2-磺酸 (7) 的仔细的研究工作^[86]。如图 11-10 所示, 他们

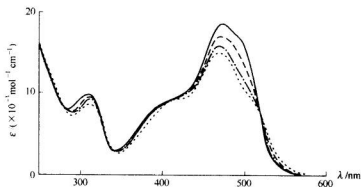


图 11-10 化合物 (7) 的电子吸收光谱^[86]

注: 条件为 $T=25^{\circ}\text{C}$; 溶剂 H_2O ; 浓度 $29.6 \times 10^{-5}\text{M}$ (—), $29.6 \times 10^{-5}\text{M}$ (---), $78.8 \times 10^{-5}\text{M}$ (— · —), $14.8 \times 10^{-5}\text{M}$ (·····)

记录了 (7) 在水中于四个不同浓度 (从较高的微摩尔至较低的毫摩尔范围内) 的电子光谱。在不同波段都有等吸光点, 特别是在 515nm 时比较显著。这说明

① 请注意: 术语缔合 (aggregation) 常用来叙述染料与染料之间的相互作用, 而结合 (association) 术语指的是染料与纤维之间的相互作用。

了只有双分子缔合平衡 ($D+D \rightleftharpoons D_2$) 是有效的, 其相应之缔合常数可被计算出来。Iijima等指出 (7) 当浓度低于约 10^{-5} M 时为单体状态的, 高于约 10^{-2} M 时开始形成各种缔合体。当然, 聚集常数与温度和介质的离子浓度密切相关, 聚集倾向随着高温与低盐浓度而降低。

在 D_2O 中 (7) 的 ^{19}F -NMR 谱的化学位移也被发现与浓度有关。当化学位移与染料浓度的对数 $\log[D]$ 作图时, 得到了 S 型曲线, 而不是线型的。它典型地代表了这种平衡。由这些实验, 就很容易计算出其缔合常数。 ^{19}F -NMR 也是一种可被选用的方法来阐述在溶液中 (7) 的双分子缔合体的结构。所有的数据都符合了一个反平行堆叠的模型。其中负电荷 SO_3^- 基相互远离, 芳环的环电流起了作用 [图式 (11-3)]。从热力学观点, (7) 之双分子缔合现象已被证明完全是由于熵驱动 ($\Delta H \approx 0$, $\Delta S = 59 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$), 它可基于疏水作用^[89]来解释。

图式 (11-3)



必须考虑到, 在染色以及在后处理过程中, 染料与染料之间的缔合也会发生在基质的表面和基质内部。在很多情况下, 此现象会提高总的耐光牢度^[90] (见 13.4 节)。经对 Methylene 蓝 (C. I. 碱性蓝 9) 的光谱作了仔细分析后, 证实了染料吸附在玻璃板上的体系中, 有高达四聚体形式存在^[91]。因此, 聚集平衡经常会与染色平衡交错在一起而使图像变得复杂化。

另一令人感兴趣的是环糊精^[92]。环糊精常可与染料形成包合物。Ohashi 等人^[93]证明了它们不仅可与菁染料形成络合物, 甚至可以诱发染料的双分子缔合。

自相组织的生物结构 (self-organized biological structure) 的研究工作中, Kuhn^[94]改进了脂肪酸单层吸附在液体表面的 Langmuir-Blodgett 技术, 研究了能量从一个以单分子层吸附在玻璃板上的电子激发态染料 D^* , 转移到受体染料分子 A 的过程。这两只染料被两层脂肪酸所相互隔离 (此外, 还研究了包括混合脂肪酸层和带有一只含长脂肪基的亲水性发色体的菁类染料体系)。结果证明, D^* 只能在距离 A 约 5nm 以外时才会发生荧光, 在 5nm 以内, 激发能就被转移到 A, 导致 A^{*} 最终呈现所谓的敏化荧光。Kuhn 也用相似技术研究了照相中的卤化银的敏化作用 (见 14.1 节)。

参 考 文 献

- 1 C. A. Clarke, *A Practical Introduction to Fibre and Tow Coloration*, Society of Dyers and Colourists, Bradford, 1982; E. R. Trotman, *Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers*, 2nd edn., Charles Griffin, High Wycombe, 1984; E. S. Olson, *Textile Processes*, Vol. 2: *Coloration*, Park Ridge, N. J., 1986; D. M. Lewis (Ed.), *Wool Dyeing*, Society of Dyers and Colourists, Bradford, 1992; R. M. Christie, R. R. Mather, R. H. Wardman, *The Chemistry of Colour Application*, Blackwell Science, London, 1999; A. D. Broadbent, *Basic Principles of Textile Coloration*, Society of Dyers and Colourists, Bradford, 2001.
- 2 W. Gröbke, G. Martin, *Rev. Prog. Coloration* **1984**, 14, 132; C. Preston (Ed.), *The Dyeing of*

- Cellulose Fibres, Society of Dyers and Colourists, Bradford, 1986; T. Berry, *Rev. Prog. Coloration* **1998**, 28, 18.
- 3 K. Brown, *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1982**, 33, 375; K. Eitel, E. Rau, J. Westphal, *Rev. Prog. Coloration* **1984**, 14, 119; J. F. Corbett, *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1984**, 35, 297; J. F. Corbett, *Rev. Prog. Coloration* **1985**, 15, 52; S. K. Han, Y. Kamath, H. D. Weigmann, *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1985**, 26, 31; A. Hudson, P. A. Britten, *Rev. Prog. Coloration* **2000**, 30, 67.
 - 4 C. Barnes, *Rev. Prog. Coloration* **1984**, 14, 127.
 - 5 W. Beckmann, F. Hoffmann, J. Wolff, *Textilveredlung* **1989**, 24, 81; B. Bruttel, *Textilveredlung* **1990**, 25, 194.
 - 6 G. Nelson, *Rev. Prog. Coloration* **1991**, 21, 72; G. Nelson, *Rev. Prog. Coloration* **2001**, 31, 57.
 - 7 N. A. Hunter, *Quick Response in Apparel Manufacturing*, The Textile Institute, Manchester, 1990.
 - 8 Anonymous, *Sci. Am.* **1990**, 262(4), 52.
 - 9 H. Zollinger, *Textile Chem. Color.* **1991**, 23(12), 19.
 - 10 I. Holme, *Rev. Prog. Coloration*, **1992**, 22, 1.
 - 11 S. L. Draper, G. A. Montero, B. Smith, K. Beck, *Dyes and Pigments* **2000**, 45, 177; I. Tabata, J. Lyu, S. Cho, T. Taminaga, T. Hori, *J. Coloration Technol.* **2001**, 117, 346.
 - 12 P. L. Beltrame, A. Castelli, E. Selli, L. Villani, A. Mossa, A. Seves, G. Testa, *Dyes and Pigments* **1998**, 39, 35; P. L. Beltrame, A. Castelli, E. Selli, L. Villani, A. Mossa, A. Seves, G. Testa, A. M. Bonfatti, *Dyes and Pigments* **1998**, 39, 335.
 - 13 S. K. Liao, Y. C. Ho, P. S. Chang, *J. Soc. Dyers Colour.* **2000**, 116, 403.
 - 14 M. Giesmann, K. Schäfer, H. Höcker, *Textilveredlung* **1999**, 34, 12; W. Saus, G. Knittel, E. Schollmeyer, *J. Textile Inst.* **1993**, 84, 534.
 - 15 P. Lennox-Kerr, *Int. Dyer* **2000**, (5), 29.
 - 16 T. Vickerstaff, *The Physical Chemistry of Dyeing*, 2nd edn., Oliver and Boyd, London, 1954.
 - 17 B. Milicévic, R. McGregor, *Helv. Chim. Acta* **1966**, 49, 1302, 1319, and 2098.
 - 18 R. McGregor, *Diffusion and Sorption in Fibres and Films*, Academic Press, London, 1974, Vol. I; I. D. Rattee, M. N. Breuer, *The Physical Chemistry of Dye Adsorption*, Academic Press, London, 1974; R. H. Peters, *Textile Chemistry*, Vol. III: *The Physical Chemistry of Dyeing*, Elsevier, Amsterdam, 1975.
 - 19 A. Johnson (Ed.), *The Theory of Coloration of Textiles*, 2nd edn., Dyers Comp. Publ. Trust, Bradford, 1989.
 - 20 F. Jones, *J. Soc. Dyers Colour.* **1984**, 100, 66.
 - 21 G. L. Baughman, S. Banerjee, T. A. Perenich, *Adv. Color Chem. Ser.* **1996**, 4, 145.
 - 22 C. E. Vellins, in K. Venkataraman (Ed.), *Chemistry of Synthetic Dyes*, Academic Press, New York, 1978, Vol. VIII, p. 191; B. Küster, E. Schnaith, E. Schollmeyer, H. Herlinger, *Melliand Textilber.* **1978**, 59, 571.
 - 23 T. Kihara, *Intermolecular Forces*, John Wiley & Sons, Chichester, 1978; C. A. Hunter, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 101.
 - 24 J. F. Kennedy, G. O. Phillips, P. A. Williams (Eds.), *Cellulose. Structure and Functional Aspects*, Ellis Horwood, Chichester, 1989; H. A. Krässig (Ed.), *Cellulose, Structure, Accessibility and Reactivity*, Gordon and Breach, Yverdon, Switzerland, 1993; S. Dumitriu (Ed.), *Polysaccharides. Structural Diversity and Functional Versatility*, Marcel Dekker, New York, 1998; R. H. Atalla, in H. R. Barton, K. Nakanishi (Eds.), *Comprehensive Natural Products Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1999, Vol. 3, p. 529.
 - 25 H. H. Sumner, in A. Johnson (Ed.), *The Theory of Coloration of Textiles*, 2nd edn., Dyers Comp. Publ. Trust, Bradford, p. 255.
 - 26 C. B. Aakeroy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 397; G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, University Press, Oxford, 1997; S. Scheiner, *Hydrogen Bonding*, University Press, Oxford, 1997; G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, University Press, Oxford, 1999.
 - 27 T. Iijima, M. Sekido, *Sen-i Gakkaishi* **1962**, 18, 153 (*Chem. Abstr.* **1962**, 57, 1109d).
 - 28 H. Zollinger, *Disc. Faraday Soc.* **1954**, 16, 1954.
 - 29 a) H. S. Frank, M. W. Evans, *J. Chem. Phys.* **1945**, 13, 507; b) W. Kauzmann, *Adv. Protein Chem.* **1959**, 14, 1.
 - 30 T. Takagishi, M. Shibano, Y. J. Lim, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1987**, 25, 2585.
 - 31 C. Tanford, *The Hydrophobic Effect*, 2nd edn., John Wiley & Sons, New York, 1980.
 - 32 A. Datyner, *Surfactants in Textile Processing*, Marcel Dekker, New York, 1983; A. Datyner,

- Rev. Prog. Coloration* **1993**, 23, 40; D. Myers, *Surfactant Science and Technology*, VCH, Weinheim, 1988.
- 33 S. R. S. Iyer, G. S. Singh, *J. Soc. Dyers Colour.* **1973**, 89, 128.
 - 34 T. Takagishi, T. Sugimoto, H. Hamano, Y. I. Lim, N. Kuroki, H. Kozuka, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1984**, 22, 4035.
 - 35 S. Yarov, M. Müller-Vonmoos, G. Kahr, A. Rub, *Thermochim. Acta* **1989**, 148, 457.
 - 36 B. Kahr, R. W. Gurny, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 893.
 - 37 J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 2441; J.-M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, 27, 89; J.-M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1990**, 29, 1304; J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
 - 38 a) H. J. Schneider, A. Yatsimirsky, *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 1999; b) J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 2000; c) L. F. Lindoy, I. M. Atkinson, *Discovering the Secrets of Nature. Self-assembly in Supramolecular Systems*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000.
 - 39 a) P. G. Mczey, *Shape in Chemistry. An Introduction to Molecular Shape and Topolgy*, VCH, Weinheim, 1993; b) S. Hyde, S. Andersson, K. Larsson, Z. Blum, T. Landh, S. Lidin, B. W. Ninham, *The Language of Shape. The Role of Curvature in Condensed Matter: Physics, Chemistry and Biology*, Elsevier, Amsterdam, 1997; c) S. Timofei, L. Kurunczi, W. Schmidt, Z. Simon, *Dyes and Pigments* **1996**, 32, 25; d) T. I. Oprea, L. Kurunczi, S. Timofei, *Dyes and Pigments* **1997**, 33, 41; e) S. Timofei, L. Kurunczi, T. Suzuki, W. M. F. Fabian, S. Muresan, *Dyes and Pigments* **1997**, 34, 181.
 - 40 D. M. Lewis, *Rev. Prog. Coloration* **1998**, 28, 12.
 - 41 C. H. Giles, in A. Johnson (Ed.), *The Theory of Coloration of Textiles*, 2nd edn., Society of Dyers and Colourists, Bradford, 1989.
 - 42 C. L. Bird, P. Harris, *J. Soc. Dyers Colour.* **1957**, 73, 199.
 - 43 W. R. Remington, H. E. Schroeder, *Text. Res. J.* **1957**, 27, 177.
 - 44 H. Zollinger, G. Back, B. Milicevic, A. N. Roseira, *Melliand Textilber.* **1961**, 42, 73.
 - 45 R. McGregor, P. W. Harris, *J. Appl. Polym. Sci.* **1970**, 14, 513.
 - 46 R. McGregor, in *Practical Dyeing Problems - Analysis and Solution*, American Association of Textile Chemists and Colorists, Research Triangle Park, NC, 1977, p. 126.
 - 47 G. Alberghina, S. Chen, S. Fisichella, T. Iijima, R. McGregor, R. M. Rohner, H. Zollinger, *Text. Res. J.* **1988**, 58, 345; G. Alberghina, M. E. Amato, S. Fisichella, *J. Soc. Dyers Colour.* **1989**, 105, 163; G. Alberghina, S. Fisichella, S. Occhipinti, *Text. Res. J.* **1990**, 60, 501.
 - 48 H. H. Sumner, *J. Soc. Dyers Colour.* **1986**, 102, 341.
 - 49 Y. Kawana, J. Komiya, J. H. Petropoulos, T. Iijima, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1985**, 23, 1813.
 - 50 F. G. Donnan, E. A. Guggenheim, *Z. Phys. Chem.* **1932**, A162, 346.
 - 51 H. H. Sumner, *J. Soc. Dyers Colour.* **1986**, 102, 301 and 392.
 - 52 J. Shore, *Rev. Prog. Coloration* **1991**, 21, 23.
 - 53 R. McGregor, K. Tamura, T. Iijima, *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, 43, 2777.
 - 54 J. H. Petropoulos, Y. Kimura, T. Iijima, *J. Membr. Sci.* **1988**, 38, 39.
 - 55 I. I. Zavlavskii, O. A. Sokolova, V. Krynkov, N. V. Ivaniadze, *Khim. Volok.* **1985**, 90 (*Chem. Abstr.* **1985**, 106, 197750f); I. I. Zavlavskii, O. A. Sokolova, V. Krynkov, N. V. Ivaniadze, *Iz. Vyssh. Uchebn. Zared. Tekhnol. Tekst. Prom.* **1988**, (3), 65 (*Chem. Abstr.* **1989**, 109, 212296v); P. Pacciarelli, S. Pfenninger, F. Hügli, *Textilveredlung* **1986**, 21, 51; H. Gerber, *Textilveredlung* **1990**, 25, 207.
 - 56 A. Welham, *J. Soc. Dyers Colour.* **2000**, 116, 140.
 - 57 H. Braun, *Rev. Prog. Coloration* **1983**, 13, 62.
 - 58 J. A. Coates, V. Ellard, I. D. Rattee, *J. Soc. Dyers Colour.* **1980**, 96, 14.
 - 59 J. Crank, G. S. Park (Eds.), *Diffusion in Polymers*, Academic Press, London, 1968; J. Crank, *Mathematics of Diffusion*, 2nd edn., Clarendon, London, 1975.
 - 60 T. Shibusawa, *J. Soc. Dyers Colour.* **1988**, 104, 28.
 - 61 M. Sekido, K. Matsui, *Sen-i Gakkaishi* **1964**, 20, 778 (*Chem. Abstr.* **1965**, 62, 13304c).
 - 62 P. B. Weisz, J. S. Hicks, H. Zollinger, *Trans. Faraday Soc.* **1967**, 63, 1801, 1807, and 1815; P. B. Weisz, H. Zollinger, *Trans. Faraday Soc.* **1968**, 64, 1693; Z. Morita, T. Tanaka, H. Motomura, *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, 31, 777.
 - 63 T. Hori, S. Ikeoh, T. Shimizu, *Sen-i Gakkaishi* **1982**, 38, T-83.
 - 64 S. Rosenbaum, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1965**, 3, 1949.

- 65 T. M. A. Hossain, T. Iijima, Z. Morita, H. Maeda, *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 541.
- 66 M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3701.
- 67 T. Hori, Y. Sato, T. Shimizu, *J. Soc. Dyers. Colour.* **1981**, *97*, 6.
- 68 U. Meyer, R. M. Rohner, H. Zollinger, *Melliand Textilber.* **1984**, *65*, 47; R. M. Rohner, H. Zollinger, *Text. Res. J.* **1986**, *65*, 1.
- 69 T. Hori, H.-S. Zhang, Y. Habiro, T. Shimizu, H. Zollinger, *Sen-i Gakkaishi* **1989**, *45*, T-27.
- 70 H. Herlinger, D. Fiebig, S. Koch, D. Schnaitmann, *Textilpraxis* **1983**, *28*, 583.
- 71 T. Hori, H. Zollinger, *Text. Chem. Color.* **1986**, *18*(10), 19.
- 72 K. H. Meyer, L. Misch, *Helv. Chim. Acta* **1937**, *20*, 232.
- 73 L. M. J. Kroon-Batenberg, personal communication, March 7, 2001; L. M. J. Kroon-Batenberg, B. Bouma, J. Kroon, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5695.
- 74 T. Hori, H. Zollinger, *Melliand Textilber.* **1987**, *68*, 675.
- 75 P. R. Brady, *Rev. Prog. Coloration* **1992**, *22*, 58.
- 76 H. Motomura, Z. Morita, *J. Appl. Polym. Sci.* **1977**, *21*, 487; H. Motomura, Z. Morita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 1332; H. Motomura, Z. Morita, *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, *24*, 1747; H. Motomura, Z. Morita, I. Nishikawa, *Sen-i Gakkaishi* **1983**, *39*, T-458.
- 77 Z. Morita, I. H. Kim, H. Motomura, *Dyes and Pigments* **1991**, *17*, 241.
- 78 Z. Morita, I. H. Kim, H. Motomura, *Dyes and Pigments* **1992**, *18*, 11.
- 79 R. G. Compton, M. Wilson, *J. Appl. Electrochem.* **1990**, *20*, 793; R. G. Compton, P. R. Unwin, M. Wilson, *Chem. Ind. (London)* **1990**, *7*, 234.
- 80 J. J. Gooding, R. G. Compton, C. M. Brennan, J. H. Atherton, *J. Soc. Dyers Colour.* **1998**, *114*, 85.
- 81 R. G. Compton, P. R. Unwin, *Comprehensive Chem. Kinet.* **1989**, *29*, 173; R. G. Compton, M. G. B. Pilkington, G. M. Stearn, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 2155.
- 82 J. J. Gooding, R. G. Compton, C. M. Brennan, J. H. Atherton, *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *180*, 605.
- 83 K. Y. Tam, E. R. Smith, J. Booth, R. G. Compton, C. M. Brennan, J. H. Atherton, *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *186*, 387.
- 84 C. M. Brennan, J. F. Bullock, *Adv. Color Chem. Ser.* **1996**, *4*, 44; J. J. Gooding, R. G. Compton, *Trends Phys. Chem.* **1997**, *6*, 1.
- 85 B. C. Burdett, in E. Wyn-Jones, J. Gormally (Eds.), *Aggregation Processes in Solution. Stud. Phys. Theor. Chem.*, Elsevier, 1983, Vol. 6, p. 241; V. Vitagliano, B. C. Burdett, in E. Wyn-Jones, J. Gormally (Eds.), *Aggregation Processes in Solution. Stud. Phys. Theor. Chem.*, Elsevier, 1983, Vol. 6, p. 271; A. Datyner, *Rev. Prog. Coloration* **1993**, *23*, 40; D. J. Edwards, A. P. Ormerod, G. J. T. Tiddy, A. A. Jaber, A. Mahendrsinghan, *Adv. Color Chem. Ser.* **1996**, *4*, 83; M. Ferus-Comelo, A. J. Graeves, *Color. Technol.* **2002**, *118*, 15.
- 86 K. Hamada, H. Kubota, A. Ichimura, T. Iijima, S. Amiya, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 859.
- 87 O. Valdes-Aguilera, D. C. Neckers, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 171.
- 88 J. J. Gooding, R. G. Compton, C. M. Brennan, J. H. Atherton, *Electroanalysis* **1997**, *9*, 759.
- 89 P. Skrabal, F. Bangeter, K. Hamada, T. Iijima, *Dyes and Pigments* **1987**, *8*, 371.
- 90 L. Weissbein, G. E. Coven, *Text. Res. J.* **1960**, *30*, 58 and 62.
- 91 M. Kobayashi, Y. Maeda, T. Hoshi, J. Okubo, Y. Tanizaki, *J. Soc. Dyers Colour.* **1989**, *105*, 362.
- 92 M. L. Bender, M. Koniya, *Cyclodextrin Chemistry*, Springer, Berlin, 1977.
- 93 M. Ohashi, K. Kasatani, H. Shinohara, H. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5824.
- 94 H. Kuhn, *Thin Solid Films* **1983**, *99*, 1.

第 12 章 有机颜料的应用^①

12.1 概述

颜料的应用,属于人类一种最古老文化艺术活动。艺术家们在石器时代洞穴绘画所用的第一批色素,是不用黏合剂的无机颜料,如炭黑、氧化铁和二氧化锰。这些绘画仍保存至今的原因,是由于所渗漏的水中经常含有能形成透明层的矿物质。大部分古典希腊建筑物原来都是被着色的,但其绘画却没有被此矿物质层保存下来。所以,像 Acropolis (古希腊遗迹) 历史性纪念碑已不再呈现其原来的面貌。天然有机颜料在古时候也被用作色素。有些瑞士农夫用含有血红素的牛血(见 5.1 节)来涂刷家中的木框家具和吧间(所谓的 Riegelhäuser)。但是,有机颜料的化学稳定性不如无机颜料。

无机颜料的工业生产始于 19 世纪,而当时有机颜料在染料生产中经常处于次要产品的位置。阴离子与阳离子染料的水不溶性盐,称之为“色淀”。色淀可顺利地由染料与合适的反离子作用而形成。对于阴离子染料,常用 Ba^{2+} 或 Ca^{2+} 。用较复杂的磷钨酸 ($\text{H}_4\text{P}[\text{W}_2\text{O}_7]^{4-}$) 或磷钼酸 ($\text{H}_4\text{P}[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{4-}$) 阴离子使阳离子染料沉淀后,所得到的颜料色淀具有超常的耐光牢度。

第一只合成有机颜料铜酞菁直至 1930 年才出现。后来开发出作为染料使用的水溶性酞菁衍生物。在 1958 年及 1984 年,分别开发了以喹吡啶酮与二酮吡咯并吡咯结构的颜料。

在各类化学结构的色素中,染料的涉及面的变化远大于颜料。由图 12-1,可以看出,有机颜料约占全世界有机色素产量(900 000t, 1998 年)中的 25%。无机颜料与有机颜料的产量比约为 95:5(质量百分比),以无机颜料为主。无机颜料产量的一半以上是单一产品,最重要的白色颜料^②是 TiO_2 。在有机颜料范围内,偶氮化合物、酞菁以及羰基颜料分别占市场 40%、25%与 23%份额,其余的为特殊产品。

颜料之主要特征是它们的应用介质中特别在水中的不溶性。但是应当指出,绝大部分的有机颜料,在以下溶剂之一中有很小的溶解度(典型的以 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 计): 氯仿、甲醇、二甲基甲酰胺或浓 H_2SO_4 ^[1], H_2SO_4 也是无机颜料的优异溶剂。由于它们的低溶解度,很难进行颜料的化学分析。对仅能溶于浓

① 本章与 A. Iqbal 合作编写。

② 没有白色有机颜料!

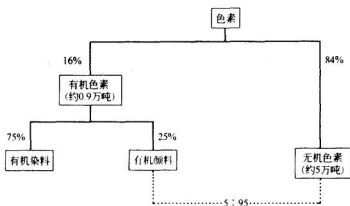


图 12-1 各类色素的总产量 (质量百分比)

H_2SO_4 中的颜料尤其如此，因为硫酸不仅是“溶剂”，而且也是强磺化剂和优异的催化剂（在酯键与酰胺键的酸性水解时）。

有机颜料的着色力与鲜艳度较无机颜料高，但是，它们的热稳定性与光化学稳定性较低。从应用的角度说，无机颜料是不透明的，而有机颜料经常是较透明的。自然，无机颜料较有机颜料便宜。虽然如此，在塑料工业中还是倾向于应用有机颜料。

天然颜料非常丰富。作为资源丰富的材料，许多岩石呈无色，但掺杂了过渡金属离子后，或经无机颜料覆盖后则呈现有色。有机颜料可存在于植物中，在动物和人类中则更多一些。正如 2.7 节所指出的，颜色不仅来自光吸收，也完全可由纯物理作用而发生，例如，光在有规则以薄片状或柱状颜料排列的光栅中衍射。这种在自然界的光栅衍射现象导致了鸟类羽毛和甲虫外壳具有艳丽色泽^[2]。光的散射也是人类皮肤颜色的基础，最重要的天然颜料就是 melanine（黑色素，参见 8.15 节）。

天然珍珠，它含有鱼鳞上的鸟嘌呤，目前用以生产合成珠光粉和其他特殊效应的颜料，以获得新颖彩色效应。例如，汽车车身上用的漆料、玻璃、陶器、娱乐设备、塑料和化妆品等。创造这些物料的工艺基础是将金属或金属氧化物对一个扁平基质如云母进行薄薄地涂层。从不同角度观察可引起变色（方向变色）的颜料（goniochromatic pigment）所观察到的彩色效应，可由如光反射、散射以及薄固体膜的光干涉等物理现象予以解释^[3]。

Patterson 在他开拓性的有关颜料科学展望的专著^[4]中指出：在颜料的生产与应用领域内其技术情报文献不如染料方面那样发展完善。在此书的引言中，他着重提到，目前生产的大部分有机颜料的化学已有 40 年以上的历史，有机颜料的主要开发早在 1920~1960 年就开始了，特别是关于其物理性质的改进，当时在该领域缺少公开发表的有关资料。直至 20 世纪 80 年代中期，这种情况仍未得到改变。正如 Rattee 在英国染料与染色化学家学会百年演讲会上所说那样^[5]：

“……技术进步大部分来自颜料的后处理领域，如颜料表面的修饰以改善其分散性与色强度等，这是一个高度敏感商品化领域，其数量稍多于一般发表的新的颜料信息”。但是，到1986年，情况有了改变，Herbst与Hunger出版了德文第一版有机颜料的经典专著^[6]。在此书中介绍了所有主要类别颜料的合成、化学与物理特性、坚牢度及其粒径分布和和应用介质中与性质之间相互关系，并介绍了各种应用工艺。由于这本专著的成功与公众的需要，在1990年又出版了德文版与英文版。这是一本要精读的而不仅是参考的书，Herbst与Hunger的专著补充了由Lewis^[7]编辑的作为参考书用的颜料手册。颜料手册分为三卷：①颜料的性质与经济学；②颜料应用与市场；③有机与无机颜料的物理性质与鉴定。这些内容都由行内专家所撰写。

对无机颜料仅作了一个大概综述，可推荐Feller的专著^[8]，在本书中不予讨论。

12.2 颜料的物理特性的调整^①

有机颜料经常以不同的商品形式供应市场，包括细粉或颗粒状（表面经过处理或未经处理的）、滤井、预分散的膏状物、挤水颜料（flushed pigment，在脂肪烃化合物的黏性介质中的分散体）、树脂型预分散颜料以及塑料色素^②（浓缩体或在母体塑料中）。

在载体体系内颜料之商业性能可通过一系列应用性能来详细表征，例如，色泽性能、流变性、耐久性以及生态相容性等。从消费者的观点，颜料必须满足与这些性质有关的某些要求。在本节内，将仅限于讨论下述性能：色彩、着色力、透明性、遮盖力、耐热、耐光、耐气候、耐溶剂性以及流变性和分散性。

控制与说明一只商业有机颜料的物理与化学特性的参数，包括：它的分子类型、固体状态^③（solid-state）及颗粒表面特性。因此，颜料生产者设计其产品时，必须依据这些性能标准来明智地选择化学与产品状态和设计精致的工艺。有机颜料最基本的性质当然是其由其反射光谱所表征的颜色，它与相应的分子吸收光谱紧密相关。从商业角度上看，对颜料的最终求的性质就是其使用价值，或者说每公斤颜料能提供的色值（Color value）。色值，一般可翻译成着色强度和色彩的纯度，两者都取决于颜料结构内在的吸收光谱。高的分子消光系数与窄的半带宽度（谱带尖锐截面）表征了吸收光谱理想的形状。通常，有机颜料的颜色也会受其晶型改变的影响。

颜料的不透明性或遮盖力是吸收系数、光吸收波长、粒径或光散射系数以及

① Physical Conditioning of Pigments，此处译作颜料的物理特性的调整。此过程国内习惯称之为改性或颜料化。（译注）

② 国内习惯称为“色母粒”。（译注）

③ Solid state“固体状态”或“固态”，是与溶于强极性溶剂或浓硫酸中，测定有机颜料光谱特性相对的状态而言的，如吸收与反射曲线等。（译注）

颜料与载体（颜料密度）的相对折射率的函数。光散射作用对不透明性的影响很大。按经验规律，当颜料粒径等于可见光吸收波长的一半时，散射与不透明性为最大。因此，颜色、着色强度与不透明性最好通过控制其化学结构、晶体栅格参数（如选择一特定的加工方式）和颗粒形态学（如调整粒径）来加以控制。

有机颜料之牢度取决于分子结构与固体状态。牢度是对一个颜料在与其它填料配合进入载体配成混合料之后，抵抗不同的化学和物理环境影响的内在能力的评估。最重要的是耐光和耐候牢度，以曝露在特定条件下检测其褪色或变暗的程度，按其时间函数来估量。有机颜料的耐光牢度可用在室内加速或在露天长时间曝晒两种方法来测定。

热稳定性主要是颜料晶格能的函数，可以用流行的测定电子、原子和分子的相互作用来评估。大多数塑料加工中应用非常剧烈工艺条件，因而高质量有机颜料必须具有足够高的热稳定性，才不至于遭受因化学分解而发生的色调改变、晶型改变或因重新结晶导致颗粒形态的改变。

有机颜料低耐溶剂牢度是其在应用介质中的溶解度的函数。低耐溶剂牢度意味颜料将从其着色基质向另一基质渗化性能或迁移性的增加。颜料在着色介质内迁移后，会在其表面重新沉淀下来，甚至会在其分散介质中重新结晶成较大的颗粒。

染料在聚合物基质中一般以单分子或小簇状态存在，而颜料则以单独的结晶状颗粒形式经充分分散在一个合适介质中来应用。因此，它们的总体性能，不能以单个分子的性能来评估。一个颜料的色彩、牢度以及某些其他的应用性能，受其固体状态性质的影响。这些包括晶型改性、结晶度、粒径、颗粒形状与聚集状态等。此外，形成颜料固体溶液与混晶也会带来意外的效果。对染料来说，这些性质虽然不能完全忽视，但不重要。不过，在还原染料的还原染色（瓮染）工艺中，上述性能可能影响染料的溶解（见 8.11 节）。

根据它们的结构特点，颜料分子有强烈形成高度有序晶状排列的倾向。形成这种晶体的主要驱动力是分子间 H-键， π/π 相互作用与范德华力，这些作用力被认为是导致晶格稳定的因素。

颜料一旦形成后，经过研磨或沉淀，有机颜料则呈现出在内部和外表具有许多缺陷的低晶特征。在实践中，用物理特性调整与后处理方法来去除或减小上述缺陷并改进其结晶度。这样又会改进其应用性能。结晶度较强的颜料具有较低的晶格能，因此坚牢度得到了改善。另一个结晶的颜料的特征是对聚集的敏感性较低，导致它们易于分散。此外，结晶度也能影响光学性质。例如，未经处理无定型的 C.I. 颜料红 31 吸收强度降低，荧光向长波方向位移，而经热转晶后，消光系数增大^[9]。

一个颜料的给色能力主要由其化学结构所决定，在实践中，颜色强度强烈地依赖其分散程度。此外，晶体之大小也会影响着色力、不透明性、透明度、光化学与热稳定性以及颜料的“黏度”（参见下文）。颜料性能与颜料分散体的某些参数间的定性关系如表 12-1 所示。

表 12-1 颜料性能与分子和固体状态关系 (来自 Hao 与 Iqbal^[10])

性能要求	参 数	性能要求	参 数
色度学		热稳定性	化学结构, 颗粒形态学, 晶格
色彩及色调纯度	化学结构(λ_{max}), 晶格	耐溶剂牢度	化学结构, 颗粒形态学
着色强度	化学结构(λ_{max}), 颗粒形态学	流变学	表面特性, 颗粒形态学
遮盖力	化学结构(λ_{max}), 颗粒形态学	分散性	颗粒形态学, 表面特性
牢度			
光化学稳定性	化学结构, 颗粒形态学, 晶格		

一般说来, 着色强度随平均粒径的下降而增大——这是有机颜料工艺中的基本原理。这点, 已在理论^[11]和实验^[12]基础上被确认。最佳粒径称之为“主颜料颗粒”(primary pigment particle)。粒径减小将使定量物料总表面积增加, 从而使其反射率增大, 光散射也相应增大。结果, 可得到一个最佳的粒径值(约 $0.1\mu\text{m}$), 高于或低于此值将使着色力下降。在某种程度降低颜料的粒径, 甚至会影响其分散液的色光。C.I. 颜料黄 13 用此法可使其略带绿光^[13]是其中一例。另一个重要因素是粒径的分布。一般说来, 粒径分布较宽, 则着色强度下降, 色调萎暗而且不鲜明。分散液的透明或不透明性也受颜料粒径与分布的影响。颜料颗粒散射光的能力决定其不透明性。只有在分散介质与颜料颗粒的折射率相差很大时才可能出现不透明性。最佳的散射现象出现在当颜料粒径约为所散射光之波长一半时。因此, 对可见光来说, 在平均粒径为 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ 时可获得最大的不透明性^[14]。另外, 某一给定的粒径颜料的的不透明性, 大于粒径分布比它窄的颜料(均匀规则)。

同样, 颜料-载体体系的透明度也取决于粒径。高透明度对油墨(印刷工业)和特殊功能的油漆(似金属外观、珠光效应等)是必需的。在这些工业中所用之颜料粒径必须是非常小的。在这方面, 曾用两种不同粒径的吡咯并吡咯二酮(DPP)颜料来作研究, 两种分散液虽然含有相同量的颜料, 外观颜色却明显不同^[10]。

用在 1908 年所发展的 Mie 理论[●]来讨论颜料粒径分别与折射率、光散射与电子吸收之间的关系。按此处理, 吸收随粒径下降而呈双曲线型增加, 直至降到一个与极限值, 到此点后与粒径无关。

如上所述, 有机颜料固态的表面几何形状(形态)不仅为上述各因素所决定, 也取决于颜料合成与应用之间所进行颜料化加工。其结果是, 化学结构完全一致的颜料可以通过加工而显示各种不同色彩和应用的性质。这就是在染料索引内某一色素为什么有两个普通分类名称的理由。它既可以是, 某一色素可以作染料或颜料(如黄烷土酮), 也可以是一只特定的颜料经颜料化加工成不同的剂型。例如, 铜酞菁非结晶改性后, C.I. 普通分类归入 C.I. 颜料蓝 15, 进一步又可分为两种化学稳定型的 C.I. 颜料蓝 15:1 与 15:2。 β -型结晶的铜酞菁称之为

● 参看 Volz 专著^[15]157 页。

C.I. 颜料蓝 15 : 3, 而经絮凝法稳定型铜酞菁称为 15 : 4。

生产商都热衷于合成出晶型合适和最佳粒径范围的颜料 ($0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$)。这种两全其美的愿望在某些情况下, 可以通过仔细选定反应条件、干燥技术以及添加分散剂等来实现。为获取颜料理想的物理性质另一要点, 是选择反应的顺序 (例如, 先偶合后缩合以取代缩合后再偶合)。这个方法对制备某些双偶氮染料如 Cromphthal 红 G 与 Cromphthal 橙 4R (见 7.14 节) 特别重要。

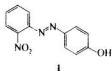
干颜料粒径通常通过与无机盐在陶瓷或玻璃球磨机中研磨来调整。另一种方法是将颜料置于绝不溶解的液体中湿法研磨, 因而此法应不会发生晶型变化。但尽管如此, 由于研磨对颜料颗粒施加的机械压力, 仍会导致某些期望的或不期望的晶格变化。另一种工艺包括酸性糊状处理, 将颜料完全或部分地溶解于一个合适的溶剂中 (例如粗铜酞菁可用浓 H_2SO_4), 随后进行控制沉淀 (加入 H_2O)。在 H_2SO_4 中的部分溶解法被称之为交换溶胀 (permutoid swelling)。

Günthert 等人曾对颜料粒径与应用性质间的关系进行了述评^[13]。除了粒径测定和对颜料粉末的显微镜检测外, 采用所谓的 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法^[16]来测定氮的吸附等温曲线, 有助于鉴定颜料粒径的表面特性。在 BET 法中, 在 77K 时液氮的吸附可用来测定颗粒的表面积 (这包括孔状内表面)。已发表的有关应用 BET 法测定铜酞菁颜料特性的论文^[17]可作为其中一例。

已知大量的颜料是多晶型的。多晶体是由从不同途径进行晶体改型得到的, 它们具有相同的化学结构, 但分子排列不同; 而每个多晶体又有其特定的晶格、晶格能和稳定性。两种改性体之间相互转换取决于相应的能垒。多晶颜料必须具有有用和明显的特性, 避免不需要的晶相变化, 才具有实用价值。有时, 虽不稳定的改性体, 但有商业吸引力时, 可以通过合适的化学与物理化学处理使之稳定化。

如 Whitaker^[18]所指出的, 确认多晶体经典的方法是通过 X 射线粉末衍射谱来表征。在大部分情况下, 所计算出的晶面界距和相关的波峰强度可用来鉴定一只特定颜料晶体的结构。一般说来, 不同多晶体物的 X 射线衍射图之间相互没有关联。当某些多晶体颜料在外观上几乎分辨不出来, 仅能以 X 射线衍射来鉴定时, 而乍一看, 在色彩及物理性质方面表现出很明显差异的多晶颜料, 却甚至可被认为它们不是相同的结构。这再一次解释了, 为什么要根据晶型变化来单独进行分类。

Yatsenko 与 Paseshnichenko^[19]曾研究了多晶体型的 4-[(2-硝基苯基)-偶氮基]-苯酚 (1)。此偶氮染料不能用作颜料, 但所得到的有关实验数据很好地说明了其折射颜色是如何与晶体结构相关联的。



1907 年, Hantzsch 报道了化合物 (1) 形成了两种不同的有色晶体, 这种

现象称之为结晶异色现象 (crystallochromy)。对少数这样的化合物, 它们之固态光谱已有报道, 并从结构及色彩角度加以分析。(I) 在固态时, 同形体 (I) 的最高反射波长在 384nm 处, 在约 500nm 处还有一个弱肩峰, 而同形体 (II) 的最高反射波长为 400nm, 在约 500nm 处有一个强肩峰。(I) 溶液的光谱在 351nm ($\lambda_{\max}$) 处有一强被吸收, 在约 455nm 处有一个弱肩峰, 这两峰分别与 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁相应。人眼所观察到的不同颜色, 显然是由于这些肩峰的消光值差所致, 这很可能是苯环与偶氮基的扭转所引起的。在同形体 (I) 内, 两只芳环基本处于共平面, 而在同形体 (II) 内, 它们则从分子平面扭出。此外, 在构型 (II) 内, 每四个 (I) 分子组成由四个氢键形成四聚的网状结构, 其中两个 H—键在两个苯酚 OH 基之间形成, 另两个 H—键形成于苯酚 OH 基与相邻分子的 NO_2 基上的 O 原子之间。

另一种结晶异色现象将在本节末以稍为不同的方式加以讨论。

工业上很重要的由五种晶型铜酞菁组成的多晶体是一典型例子。这五种晶型分别称为 α -型 (红光蓝)、 β -型 (绿光蓝) 以及 γ -、 δ -及 ϵ -型 (扭曲 α -型的)。 ϵ -型红光最大; 只有 β -型可用于高温, α -型若经添加稳定剂后也可应用, 例如用于水基涂料、含低沸点石油溶剂的涂料以及温和条件下加工的塑料中。不稳定的 α -化合物 (C. I. 颜料蓝 15) 在能微溶铜酞菁的溶剂中, 重又转变成 β -型。 α -型本身是不稳定的, 具有商业价值的是稳定相的 α -型 (C. I. 颜料蓝 15 : 1) 和 β -型 (C. I. 颜料蓝 15 : 3)。 α -型的稳定化处理可通过部分氯化法来实现 (约每摩尔铜酞菁用 0.5 当量的氯)。

经常所看到的双组分或多组分混合物的固体溶液是另外一种情况。这是由其中之一的固体组分 (客体) 向另一固体组分 (主体) 的晶格中扩散的过程。这种固体溶液之 X 射线粉末衍射谱与单独的主体组分 X 射线粉末衍射谱相比, 可能相同或非常相似。一系列组分组成的双组分或多组分混合物中都有固体溶液现象^[18]。在某些情况下, 混合组分也会呈现不同于原来各自单一组分的 X 射线衍射谱图, 但这一现象仅限于某一特定的组成。习惯地把这类产物称之为混晶 (mixed crystal)^[18]。伴随混晶的形成而出现的协同效应 (synergistic effect) 会导致性能很显著的变化。因此可以看出, 混晶与共沸溶剂混合物的行为大致相似。与纯物理混合物相反, 在混晶中常可观察到, 与颜色及其他性质相关的非加和性和非预见效果。若是晶相“纯”的话, 固体溶液或混晶会与经典的颜料相似, 有利拓展于商品颜料在颜色、牢度以及应用性能。

基于固体溶液的某些取代和未取代的喹吡啶酮类经过改进的颜料, 其色谱由橙与金黄色至红色和栗色的商品颜料已问世^[20]。最近, 基于以 *N*-乙酰苯胺和双-*N*-乙酰苯胺结构的偶氮颜料的固体溶液也有报道^[21]。因而, C. I. 颜料黄 12、C. I. 颜料黄 13 和 C. I. 颜料黄 63 的分子可以一定的比例混入到 C. I. 颜料黄 14 的晶格中而不改变其晶格结构。这些固体溶液相对于单个组分或物理混合物, 表现出不同的颜料性质 (颜色、粒径、聚集倾向、分散性等)。

Hao 与 Iqbal^[10]最近报道了有关吡咯并吡咯二酮 (DPP) 的混晶。等摩尔量

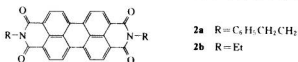
的两只不同的 DPP 颜料（例如，一个未取代的 DPP 和一个叔丁基取代的 DPP）结合，形成了一个全新的晶格。生成的混晶的 X 射线衍射谱图与两个组分都不相同，并出现了明显的红移。

同形体的颜料，即具有不同化学结构但有相同晶格参数的晶体物，它们展现出非常相似的衍射图，它们的折射率也相似。一般说来，杂质（包括同形体物）含量在 5% 以下才可被测出，这对工艺规范来说是不够满意的。检测这样的杂质是很重要的，因为它们会引起渗化，即将微溶的有色副产物扩散到物料（塑料）的未着色部分。

属于同类发色体的颜料一般地都会出现异质同晶现象。某些乙酰苯胺单偶氮颜料异质同晶体已有报道，C. I. 颜料黄 3 的单溴代与双溴代同系物就是很好的实例。上面所述的 C. I. 颜料蓝 15 和 15:1 也是异质同晶体。某些双偶氮二芳基酰胺颜料，如 C. I. 颜料黄 14 与 C. I. 颜料黄 63^[21]，它们在色彩方面性能极为类似。

由等摩尔的两只对称的 DPP 依靠二元混晶制得的晶相仿制的非对称颜料是一种重要的现象^[10]。令人感兴趣的是，通过 X 射线粉末衍射谱测得，常规混合的 DPP 晶相和上面所述仿制的非对称颜料的晶相几乎完全相同，色彩也是一致的。一般说来，异质同晶颜料，特别是那些属于同类发色体，它们的在色彩、牢度以及应用性能方面，往往比多晶颜料更一致。

对相当多的颜料来说，它们不仅有 X 射线粉末衍射图，也有单晶体的 X 射线分析数据。这些数据可用于铜酞菁固态结构与颜色以及其他电子性质之间的关系的研究。Mizuguchi 与 Wooden^[22] 研究某些 DPP 颜料，以及 Graser 与 Hadicke^[23] 研究由苾-3,4,9,10-四羧酸衍生的 *N*-取代的亚胺化结构 (2) 类型化合物都用了类似的方法。(2a) 之分散状态（在聚苯乙烯中）是黄色的。作为一只颜料，它既可是红色，也可呈黑色，均取决于分子的堆积情况。经对 10 只 (2a) 类型的不同代表的 X 射线晶体结构谱分析，结论是，此颜料所有晶体的分子是以平面、平行相互层叠排列的^[23]。色差是由于这些层面微小错位所致。黑色晶体是由于其长度分别在经向与横向位移 27%~30%，分子宽度位移小于 20% 时形成的。这样的经向位移相应于一个苯环长度。所有红色颜料都呈现出较大的横向位移和部分的不同的经向位移。红色衍生物 (2b) 是一个特殊情况。它的乙基和研究的所有其他取代基的颜料相反，是顺向定位的，相邻分子不是相互平行，而是扭转 31°，这个效应已基于经验与量子力学计算作了解释^[24]。



如 Volz 所指出的^[15]，颜料的比色性质比染料应用得广泛。其理由是在颜料比色时应考虑其他外加的参数，例如涂层的遮盖力。Volz 对涉及颜料的光学特性测定的基本工艺，包括非比色方法的探讨（如粒径的测定）给予了极佳的描述。

12.3 颜料应用的工艺概况

在过去的几十年内,有机颜料的市场增长得很迅速。按习惯,有机颜料之主要功能是用作着色的色素,这方面功能今后仍会保持相当长时间。然而,目前,有色的有机颜料在许多不同的工业方面及与消费者有关的领域都在应用,以满足审美、交流、鉴定、区分以及安全保证与保护等各方面的需要。

有机颜料在审美方面的重要性已由艺术、摄影、时尚、装饰和化妆品,扩展至交通工具、机械工业以及建筑等方面。有机颜料经常以印墨的形式应用,其次是用于涂料与塑料中。有色外包装、广告画、印刷工业各种各样印刷品是用来向消费者传递特定信息耀眼的例子。典型实例有公司车队外壳上的广告、红色救火车、产品商标颜色等。为了便于鉴别,有机颜料可被用来印制邮票与钞票。从安全的观点,不同的有机颜料被用作鉴别或区分某种事物,如黄色的校车、电缆涂料、输送煤气管道、电气开关等方面的颜色标志。

在纺织工业方面,颜料被用于织物印花,也可在纤维成形前,以原浆着色法使人造纤维着色,这是一个用所谓色母粒的掺杂染色的工艺,即将含有形成纤维聚合物的颜料混合物(色母粒)在纺丝前加入到大量聚合物基质中去。

最近,有机颜料作为功能性色素,在高科技工业中找到了更为广泛的用途,如光-程序重调、光电显示、数据光盘储存。在这些应用中的某些方面,颜料履行一种特殊功能,并不是基于其颜色,而是它的表面特性。因此,颗粒的表面性质在很大程度上是其内在化学的功能。

大部分颜料的应用,以其干颗粒的分散液形式,在某些情况下以其含水湿滤饼在一黏稠高分子介质中所谓挤水滤饼形式应用。在挤压机中挤压的同时,会发生高分子(“浸湿”)的吸附和颗粒变小,随后进行螺旋注射成型。最初的颗粒有形成不同粒径聚集的倾向(见下面)。在此工艺中颜料分散液的主要目标是使粒径稳定。

颜料应用工艺较水溶性染料的经典的染色工艺复杂而且了解得不够深。目前的状态非常相似于那个对染色机理缺少通用的处理方法的时期。如在第11章所指出的,在1950年,Vickerstaff出版了《染色的物理化学》^[25]一书,是此领域的一个里程碑,在此以后才有了改变。颜料工艺学还未达到基本理解的水平,其重要原因可能是因为胶体体系。胶体科学在20世纪初期曾是一个较为先进的领域,Ostwald是一位重要的倡导者。但是,随着Staudinger所提出的大分子化学的发展,胶体科学就失去了一大部分影响。幸运的是,在过去的30多年,近代胶体科学又再次流行。不过,现在仍不清楚如何使胶体科学按某一个明确的方向去发展,正如Ottenwill与Rowell在Napper关于胶体科学专著所写的编者按语中所指出的^[26]：“胶体科学的广度和多学科之间的性质,导致不可能单独地提炼出为所有人都可理解的主题……。”

当将Napper专著^[26]和Sato与Ruth^[27]所写的专著相比较,当两者都在讨

论用聚合物吸附的方法使胶体分散液稳定时,涉及到胶体的困难就明显地展现出来了。Sato 与 Ruth 的焦点在理论讨论上,而 Napper 的重点则在实验方法上,以现代散射法与光谱技术(如小角度中子散射法、光子关联光谱法和脉冲 NMR 法)来解释观察到的实验现象。用实验方法研究涂料分散液稳定性涉及面非常广泛,因为没有现成的理论来判断实验证据,所以测定涂料分散液稳定性的因素极为复杂。纯实验性与工艺性研究的缺点是缺少深入理解,导致了最终结果的紊乱或使用不精确的术语,例如把术语凝聚 (Coagulation) 和絮凝 (flocculation) 当作同义术语来用。正如不同作者们所强调的^[28,29],至少有两种颜料颗粒聚集的方式,即晶体面上结合和边角结合。LaMer^[28]建议将前者称之为凝聚 (来自 coagulare; 导致凝结),后者称这为絮凝 (来自 floccus; 羊毛絮状物)。Bell 与 Crowl 称此两种类型依次为聚集 (aggregates) 与聚结 (agglomerates),而对那些非常松散结合的结构称为絮凝。

一般地说,胶体分散液为热力学的亚稳定型,即,仅仅是动力学的“稳定”,因为聚集速度是非常慢的。即使经过好几个月或好几年,仍可以观察到其在改变。在胶体分散液中两个带电粒子静电排斥力和范德华引力之间的平衡是非常复杂的。即使把总势能简化处理成为一对静电稳定粒子之间距离的函数,仍有两个最低值和一个最大值[●]。在这样的体系中,所附着的聚合物的稳定作用, Napper 推荐用 Flory 与 Huggins 在 40 年代所提出的高分子溶液热力学来处理。今天,在专著 Napper^[26]发行 20 年后,颜料应用的科学基础必须包括所谓的“晶体工程”(crystal engineering)^[30]方面的内容,而晶体工程又是超分子化学衍生的又一个年轻的分支。

Patterson 在 1967 年出版了颜料的化学与物理基础一书,尽管出版年代较久,仍不失为颜料工艺学的一本有科学见解的入门书。除了介绍无机与有机颜料的颜色之外,包括有小晶体颗粒的光学、色度学、拼色,还含有有关晶核形成及增长,颜料粒径测定,表面活性理论(在水介质或其他液体中的润湿)以及分散和絮凝等方面大量信息。Herbst 与 Hunger^[6]所编著的专著很好地从实践与工业的观点补充了这方面的知识。McKay^[31]最近主编出版了一本专著,他从物理化学与物理方面讨论了胶态颜料分散液。

颜料颗粒的表面能不仅取决于真实的表面性质,而且还取决于晶体性质(如结晶或晶体改型)以及颗粒形态学(如粒径与形状)。根据经验,颗粒愈是无定型,表面能就越高。还有,若主颗粒粒径变小的话,总面积增大,导致总表面能相应增大。这种表面是活性(反应性的)表面,它们趋向于相互间黏附或吸附其他化学品如溶剂、表面活性剂或树脂分子而稳定下来。

聚集现象有多种不利的作用,它对颜料的分散性及分散液的稳定性呈负影响。有机颜料给色能力取决于颗粒在介质中分散得好坏。其次,聚集导致高黏度,因而会改变流变性质。有时候,颜料的有关表面化学特性也会影响应用介质

● 见文献 [26] 中图 1-3。

的其他机械性质,例如,铸模塑料成品的扭曲或变形。

最有效的控制聚集的方法是用表面改性添加剂,它们在界面上被颜料颗粒所吸附。有几种表面处理的方法可用来改进有机颜料的特性。它们中的大多数是促使形成一个含有溶解性良好的延长链分子的吸附层。下述控制聚集的物理化学机理是基于空间稳定性和在某种程度上基于电荷稳定性,特别是在水分散液中的电荷稳定性。

参 考 文 献

- 1 R. Kumar, F. Billmeyer, M. Saltzman, *J. Coating Technol.* **1985**, 57, 49.
- 2 K. Nassau, *Color Res. Appl.* **1987**, 12(1), 4; H. Zollinger, *Color - A Multidisciplinary Approach*, Verlag Helvetica Chimica Acta, Zürich, Wiley/VCH, Weinheim, 1999, p. 36; K. Nassau, *The Physics and Chemistry of Color. The Fifteen Causes of Color*, 2nd edn., John Wiley & Sons, New York, 2001.
- 3 I. Rudiger, C. Hackmann, N. Mronga, R. Schmid, P. Schuhmacher, *Mod. Paint Coat.* **1999**, 89(4), 32 and 36.
- 4 D. Patterson (Ed.), *Pigments. An Introduction to their Physical Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1967.
- 5 I. D. Rattee, *J. Soc. Dyers Colour.* **1985**, 101, 46.
- 6 W. Herbst, K. Hunger, *Industrial Organic Pigments. Production, Properties, Applications*, 2nd edn., Wiley/VCH, Weinheim, 1998.
- 7 P. A. Lewis (Ed.), *Pigment Handbook*, 2nd edn., John Wiley & Sons, New York, 1988, 3 Vols.
- 8 R. L. Feller (Ed.), *Artists' Pigments*, University Press, Cambridge, 1986, Vol. 1.
- 9 C. H. Griffiths, A. H. Monahan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1976**, 33, 175.
- 10 Z. Hao, A. Iqbal, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 203.
- 11 A. Brokes, *Optik* **1964**, 21, 550; M. A. Maikowski, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1967**, 71, 313.
- 12 P. Haudser, M. Hermann, B. Honigmann, *Farbe und Lack* **1970**, 76, 545; M. A. Maikowski, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1976**, 59, 70.
- 13 P. Günthert, P. Hauser, V. Radtke, *Rev. Prog. Coloration* **1989**, 19, 41.
- 14 O. Hafner, *J. Paint Technol.* **1975**, 47, 64.
- 15 H. G. Völz, *Industrial Color Testing - Fundamentals and Techniques*, VCH, Weinheim, 1994.
- 16 S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
- 17 R. R. Mather, *Chem. Ind. (London)* **1981**, 600; R. B. McKay, R. R. Mather, *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects* **1987**, 27, 175.
- 18 A. Whitaker, in K. Venkataraman (Ed.), *The Analytical Chemistry of Synthetic Dyes*, John Wiley & Sons, New York, 1977, Chapt. 10; A. Whitaker, *J. Soc. Dyers Colour.* **1986**, 102, 66.
- 19 A. V. Yatsenko, K. A. Paseshnichenko, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2001**, 57, 961.
- 20 E. E. Jaffe, in *Kirk-Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., John Wiley & Sons, New York, 1996, Vol. 19.
- 21 D. L. Zhang, S. Ren, *Dyes and Pigments* **1992**, 18, 137.
- 22 J. Mizuguchi, G. Wooden, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, 95, 1264; J. Mizuguchi, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 1817.
- 23 F. Graser, E. Hädicke, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 483; F. Graser, E. Hädicke, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1986**, 42, 189 and 195.
- 24 G. Klebe, F. Graser, E. Hädicke, J. Berndt, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1989**, 45, 69; P. M. Kazmaier, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9684.
- 25 T. Vickerstaff, *The Physical Chemistry of Dyeing*, 2nd edn., Oliver and Boyd, London, 1954.
- 26 D. H. Napper, *Polymeric Stabilisation of Colloidal Dispersions*, Academic Press, London, 1983.
- 27 T. Sato, R. Ruch, *Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption*, Marcel Dekker, New York, 1980.
- 28 V. K. La Mer, *J. Colloid. Sci.* **1964**, 19, 291.
- 29 S. H. Bell, V. T. Crowl, in G. D. Parfitt (Ed.), *Dispersion of Powders in Liquids*, 2nd edn.,

John Wiley & Sons, New York, 1973, Chapt. 7.

- 30 D. Braga, G. Orpen (Eds.), *Crystal Engineering: From Molecules and Crystals to Materials*, Kluwer, Dordrecht, 1999.
- 31 R. B. McKay (Ed.), *Technological Applications of Dispersions*, Marcel Dekker, New York, 1994.

第 13 章 色素的光、热、电化学反应

13.1 概述

在本章及本书以后的几章中，我们将讨论光、热、电化学反应以及相关的反应。它们并不是应用于传统领域，而是用作所谓的功能色素及染料，后者在最近的 20 年中显得十分重要。20 世纪 80 年代，在日本首先引入了“功能染料”这一专用名词。正如 Griffiths 和其他人提到的那样，这一专用词很难加以明确的定义^[1]。本书中，“功能”就意味着功能性 π -电子体系，即这种着色剂吸收和/或发射光不仅仅用于物体的着色。

在下面几节中，将讨论染料及荧光增白剂的光化学降解。光变色和热变色的理论基础及选出的实例则是 13.7 节~13.9 节讨论的主题。至于色素在功能染料方面的应用则安排在本章后面几节及以后几章中讨论。

1980 年，Porter 用以下的文字来强调光化学的重大意义^[2]：“从最初的细菌阶段开始，生命的化学起源几乎都是光化学反应，而今天生活必需的食物和燃料也都来自光合作用。人的五种感觉中，对光的检测能力最强。最近我们还意识到大气层是处于一种光化学反应的微妙平衡中。这就是从宏观角度对所有化学的一个评估。”在 Porter 提出的这些过程中，除最后的大气层光化学及少数情况例外，都是基于染料和颜料吸收日光光谱中的可见光部分。Porter 继续写道：“尽管光化学在自然界十分重要，但在工业生产采用光化学过程却很有限。此外，当光照到物体上时，光化学也会产生有害作用，这点对染料及高分子化学家特别重要。”此后，Porter 简要地提到了光刻胶、UV 固化、照相等领域“出现了将称作‘微光学’学科的预兆。”该文在最后指出“都在期望……光化学家将会提供更有效地捕集和贮存太阳能的方案。”

本章中所讨论的都是涉及着色剂有关的光化学及光物理学过程。不同方式的成像过程虽然也是光化学过程，但由于编排的原因，它们将放在第 14 章中讨论。最后，第 15 章及第 16 章的内容是更传统及已建立的应用领域（医学用功能色素）。

13.2 溶液中染料的光化学

很明显，对有机光化学进行全面介绍显然超越了本书范围。在这方面有很好的专著可供参考^[3]。

本节中我们要举例讨论染料在溶液中发生的光化学反应，以便更深入地理解随后要讨论的这些材料的光褪色过程。第2章已经讨论了可见光吸收的原理以及化学结构与颜色间的关系。处于激发态的电子可通过多种途径释放出能量回复到基态，包括按 Jablonski 图以辐射形式的荧光或磷光放出能量（参见 2.4 节，图 2-9）。

染料在电子激发态的占有分子轨道及空分子轨道在能量上与基态有差别，因而表现出不同的化学反应性。即使单分子光化学反应产物 [例如，偶氮染料形成 (Z)-异构体]，以及自然界中发生的反应（特别是氧化及还原）也是如此。

给体染料 D 由最低激发的单线态或三线态 (S_1 或 T_1) 将能量转移给 (中间态) 受体 A 是一类非常重要的能量转移过程。在这种过程中，受体的能量增高成激发态 A^* ，而激发态给体 D^* 就回复到基态，这是所有光敏化反应的典型过程。



按 Jablonski 图，激发单线态 (S_n) 能阶通常要高于相应的三线态 (T_n)。因此就会推测 S_1 更易反应。然而， T_1 态的寿命却要长得多，三线态很可能会部分参与单分子或双分子反应。在双分子反应时反应剂扩散到激发的染料分子周围可能是决定因素。例如，当激发态染料分子 S_1 吸附在带官能团的聚合物上时，尽管单线态寿命短，由于与‘反应剂’分子间已处于成键范围内，则也能发生反应。但 T_1 态被分子态 O_2 氧化的可能性却要高得多，这是由于 O_2 必需扩散到染料存在的介质中。最后，伍德瓦特-霍夫曼 (Woodward-Hopffmann) 轨道对称规则^[4]不容忽视，它在检验激发态反应性，特别对环的周边反应，起着重要作用。

Kramer^[5]按照 Jablonski 图将有关化合物分成下述几类：色素、UV 稳定剂、增感剂及荧光增白剂。在聚合物和纤维中的色素和 UV 稳定剂，其激发态发生体系间的转化最快。例如，靛蓝（参见 8.3 节）和 1-氨基-9,10-蒽醌（参见 8.6 节~8.9 节）分子内氢键的移动，以及偶氮苯的 (E)-(Z) 式构型异构化^[6]。荧光增白剂（参见第 10 章）及激光染料（参见 13.12 节）中主要是 ($S_n \rightarrow S_{n-1}$)，发射荧光。至于激发态系间窜越 ($S_n \rightarrow T_{n-1}$) 非常迅速的场合，则主要发生在增感剂中。

遵循 Koizumi 和 Usui 的规则^[7]，我们将采用术语 D/D、D/O 及 D/R 来表示反应机理。它们是：激发态染料与基态染料 (D/D)、激发态染料与氧化剂 (D/O) 和激发态染料与还原剂 (D/R) 间的相互作用。随着化学结构、溶剂、反应剂、添加剂和照射光波长的不同，会发生多种不同的反应。在这方面，研究得最多的是二芳次甲基及三芳次甲基染料，其中有两个芳环用一个杂环进行了并环，例如咕吨型染料——曙红 (1)。



图 13-1 中标注的第 1 类反应或第 2 类反应的初始产物依次是：是或不是游离基。从图中对称的两半进一步还可以由体系中有 O_2 分子或无 O_2 分子来区分。关于染色高分子耐光牢度（参见 13.3 节），无氧反应并不十分适用。但是，这种反应还是有启发的，因为在很多情况下它的产物较简单。另一种可能是激发三线态 $^3sen^*$ 与另一未激发的染料反应，生成半氧化、半还原的染料游离基（图中垂直向上的路线）。最后，有时也还可能发生热衰变（ k_d ）和磷光现象。

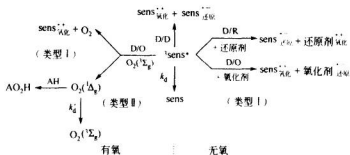


图 13-1 增感染料在光氧化还原中的初始过程

单线态氧 ($^1\text{O}_2$) 的生成非常重要。1931 年 Kautsky 和 de Bruijn^[9] 研究吸附在硅胶上的增感染料反应时, 用化学方法已捕捉到它的存在 (参见 13.4 节)。氧分子有三种稳定的电子态: 三线态氧 ($^3\text{O}_2$ 也称为 $^3\Sigma_g$) 和两种单线态氧, $^1\text{O}_2$ 及 $^1\Delta_g$ (后者也称为 $^1\Sigma_g$)。表 13-1 中选择列举了这些物种的一些数据。

表 13-1 产生单线态或三线态氧的半衰期 (τ)、相关能 (E_m) 及波长 (λ)

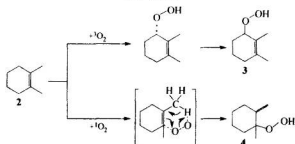
	三 重 态	单 重 态
符号	$^3\Sigma_g^-$	$^1\Delta_g$
价键	$\overset{\cdot}{\text{O}}=\overset{\cdot}{\text{O}}$	$\overset{\cdot}{\text{O}}=\overset{\cdot}{\text{O}}$
r_{eq}	∞	45min
E_{rel}	$0\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$+96\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
λ	—	1269nm
		$+160\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
		762nm

单线态氧 $^1\Delta_g$ 既可通过光化学反应,也可通过 H_2O_2 与有机及无机化合物的化学分解制得。同时会产生 635nm 波长的化学发光现象。

三线态氧相对单线态而言, 不论是反应机理还是产物类型都完全不同。例

如, 1,2-二甲基环己烯 **2** 与 $^3\text{O}_2$ 接触, 以游离基引发反应, 得到的主产物是仲过氧化氢化合物 **3**。而不是由 $^1\text{O}_2$ 发生烯基反应的叔过氧化氢化合物 **4**[图式(13-1)]。

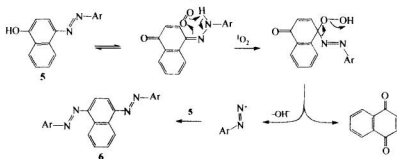
图式 (13-1)



基于单线态氧化学, Griffiths 和 Hawkins^[10] 在研究用亚甲基蓝增感的 2-及 4-羟基取代偶氮染料中, 对染料褪色进行了很好的解释。其中只有脞体, 而不是较稳定的互变异构偶氮体才可能发生上述形成烯基 (ene-type) 反应。

图式(13-2)说明, **5** 的降解产物是 1,4-萘醌和芳重氮盐离子 (ArN_2^+)。已分离出双偶氮染料 **6** 的事实, 可用芳重氮盐离子 ArN_2^+ 与 **5** 进一步偶合来解释, 这也就间接证明了上述机理。同时在没有亚甲基蓝的情况下也能得到这些产物, 说明这种偶氮化合物本身就是导致其光解的单线态氧的弱增感剂。

图式 (13-2)



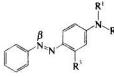
$^1\text{O}_2$ 猝灭剂是研究染料增感反应有实用价值的指示剂。染料增感反应将在 13.4 节中介绍。

除上述羟基偶氮染料的褪色机理外, 溶于 *N*-乙基乙酰胺中 (作为聚酰胺纤维的模拟化合物^①) 的偶氮阴离子染料和蒽醌分散染料也可能通过它们的高能阶激发三线态 $n \rightarrow \pi^*$ 引发褪色^[11]。其初始光化学反应涉及到从溶剂的酰氨基上吸取氢的反应。在某些情况下, 由于还原结构的再氧化反应, 氧能阻碍染料褪色。而在另一些情况下, 因为游离基引发氧化, 氧又能加速光化学反应。已经发现, 染料褪色量子产率对波长有很强的依赖性。光降解通常产生于近紫外光 (300~400nm) 的照射。这就排除了单线态氧的参与。

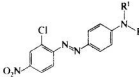
① 这一假定值得推敲。因为很多具有高分子类型次结构 (substructure) 的溶剂在染料褪色试验中可得到完全不同的结果。

研究了一系列带不同芳核结构的单偶氮分散染料的光解。结构 7 类型染料在醇溶液中的褪色速度与氨基上的取代基有关。取代基极性越强染料耐光牢度越差(表 13-2)。当采用 Bridgeman 和 Peters^[12] 的方法用褪色速度相对共轭酸 pK_a 值^①作图时,可得到线性关系。它说明褪色是还原机理。但有意思的是,吸附在聚酯上的化合物 8 的褪色正好这种趋势相反^[13]。这种结果可能是因为化合物在吸附状态与在溶液中褪色的途径不同所引起的。

表 13-2 带不同取代基系列单偶氮分散染料褪色速度
(乙醇中)与耐光牢度(聚酯上)的对比



7

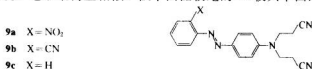


8

R ¹	R ²	R ³	褪色速度 ^①	pK_a ^②	R ¹	R ²	耐光牢度 ^③
Et	H	H	0.69	2.76	CH ₂ CH ₂ CN	CH ₂ CH ₂ CN	7
CH ₂ CH ₂ CN	H	Me	0.76	2.26	CH ₂ CH ₂ CN	OAc	7
CH ₂ CH ₂ CN	CH ₂ CH ₂ OH	Me	0.71	1.81	CH ₂ CH ₂ CN	H	6
CH ₂ CH ₂ CN	CH ₂ Me	H	0.84	1.19	CH ₂ CH ₂ CN	OH	4
CH ₂ CH ₂ CN	CH ₂ CH ₂ CN	Me	0.86	0.74	Et	Et	3~4
CH ₂ CH ₂ CN	CH ₂ CH ₂ CN	H	1.04	0.24	Et	CH ₂ CH ₂ OH	3

①相对褪色速度 $\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$; ②相应的共轭酸酸度常数; ③ISO 耐光牢度标准, 从 1 级 (最差) 到 8 级 (最佳)。

根据 McIntosh 等^[14]对 9a 及 9bX 射线晶体结构测定的结果,有可能对上述现象进行初步解释。硝基物衍生物 9a 具有非平面结构(两个苯环间的两面角为 42.1°),其光稳定性低于偶氮苯骨架几乎是平面构型的氰基取代衍生物 9b(夹角 5.5°);换句话说,电子结构上相似,但平面性较差的 9a 较共平面的 9b 更易褪色。

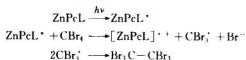


Freeman 和 McIntosh^[15]进一步比较了结构 9 类型染料 (X = MeO、Me、H、Br、CN 及 NO₂) 吸附在醋酸纤维或聚酯纤维上的耐光牢度。发现 9c(X = H) 在醋酸纤维上时,其光降解产物是部分脱烷基或双脱烷基化合物和/或其还原裂解产物,如苯胺、4-(烷氨基)苯胺、4-(双烷氨基)苯胺以及对苯二胺。由于这些染料在醋酸纤维薄膜上会呈现聚集态,从而提高其耐光牢度。而在聚酯上就不发生(或较轻微地发生)这种聚集过程。但从上述研究的结果,也还不能确定硝基衍生物 9a 较氰基衍生物 9b 更易褪色,是由于两者结构上的差异导致聚集倾向不同而引起的。

① pK_a 值可作为偶氮基 β -位 N 原子电负性特征的相对量度。

关于染料在无氧条件下于溶液中光解方面的研究, Stillman 及其同事对酞菁 (Pc) 的研究工作有十分重要的意义。因为它是电化学与光解两者的结合。在 CH_2Cl_2 中以标准甘汞电极 (SCE) 为基准, 在 0.7V 下以可控电位库仑分析法来监测 ZnPcL (L=溶剂或配体) 在 260~850nm 间吸收光谱的变化, 发现得到的结果与在同一溶剂中, 但需有电子接受体 CBr_4 的光化学氧化情况几乎一致^[16]。这些结果可以用图式(13-3) 的机理来进行解释。 ZnPcL 光活化后与 CBr_4 反应, 生成稳定的酞菁游离基正离子 $[\text{ZnPcL}]^{\cdot+}$ 。当中间产物 $\text{CBr}_3^{\cdot}$ 经二聚移除后, 这种现象就特别明显。 $[\text{ZnPcL}]^{\cdot+}$ (L=咪唑) 的三个吸收波长为 500nm、720nm 及 825nm, 相应 $\epsilon = 2000 \sim 3000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 对比 $[\text{ZnPcL}]$, 其 $\lambda_{\text{max}} = 670\text{nm}$ 处的 $\epsilon = 17800$ 。按前面提到的 Koizumi 规则, 它属于 D/O 过程。此外, 对不同的镁及钴酞菁也进行过类似反应的研究^[17,18]。

图式 (13-3)

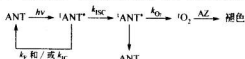


另一些有重要意义的例子是 Kramer^[5] 提出包括蒽醌、靛蓝和偶氮等多类染料的光解过程。他也采用 Koizumi 关于光氧化还原的分类方法讨论了荧光发射速率 (k_F) 和激发态系间窜越速率 (k_{ISC}) 间的竞争问题 (图 13-1)。

在溶液中的光解实验有助于更好地了解某些混合染料表现出的耐光牢度。例如, 将蓝色蒽醌染料与黄色偶氮染料进行复配, 已经知道后者除在单组分使用时外, 在某些材料中能使其耐光牢度下降^[5,19]。这种特性可用图式(13-4) 进行解释。

图式 (13-4) 在蒽醌 (ANT) 染料存在下偶氮 (AZ) 染料的催化褪色

(图中: F=荧光; IC=体系内的热转化; ISC=激发态系间的转化)



被光激发的单线态蒽醌 (${}^1\text{ANT}^*$) 既可通过激发体系内发热 (k_{IC}) 或发射荧光 (k_F) 的途径, 也可通过系间窜越的转化 (k_{ISC}) 回复到基态。在后一种情况下, 可能通过发热或激发氧分子 (k_{O_2}) 的方式释放能量。而产生的单线态氧 (${}^1\text{O}_2$) 就能按图式(13-1) 的游离基机理分解偶氮染料 (AZ)。

已对水溶性蒽醌染料, 特别是它们的磺化衍生物的光化学进行过广泛研究。在这一领域中有实际意义的是蒽醌型还原染料使纤维素纤维降解而引起的光脆现象 (参见 13.6 节)。例如, 蒽醌-2,6-二磺酸在 $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ 中, 在纳秒级激光激发时具有产生瞬间发射光谱和吸取光谱的特征, 说明这种激发是由三线态开始的十分复杂的反应机理^[20]。三线态分子再通过两种受 OH^- 催化的非辐射转化释放能量。有可能发生如下三种光化学反应: 其中之一是: OH^- 上的电子转移导致产生蒽醌-2,6-二磺酸三价负离子游离基, 同时生成羟基游离基 ($\text{OH}^{\cdot}$)。至于另外两个反应, 通过光谱已能监测到有三种中间产物, 但还不能肯定其结构。

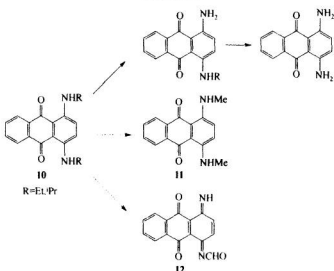
13.3 着色高分子材料的光化学产物

从 19 世纪中叶开始, 化学家们单纯依靠经验来改进着色剂的耐光牢度。尽管目前有许多问题已比较清楚, 但发明新着色剂或对原有结构的改进在很大程度上还是依赖经验, 而不是靠光化学理论。这种现象的起因在于: 在溶液中研究光化学反应得到的结果, 在大多数情况下是一种纯粹对反应机理的了解, 而不能作为改进耐光牢度的依据。因为要考虑的因素实在太多, 也包括基质的影响。这就说明了为什么着色高分子材料的光化学的研究开展得相对较晚。

有两项在 20 世纪 20 年代关于染料在棉上光化学降解褪色产物结构的研究, 它们可被认为是这一领域中的里程碑: Hibbert^[21] 发现靛蓝氧化产物是靛红; Haller 和 Ziersch^[22] 从 1-(芳偶氮基)-2-萘酚染色物的褪色产物中分离出 1,2-萘醌及邻苯二甲酸。

13.2 节中曾提出 *N*-脱烷基反应也是另一种可引起褪色的光化学反应。例如 1,4-二氨基-9,10-蒽醌烷化物的光解, 似乎得到了相矛盾的结果。现在, 这些问题主要由 Allen 和 Harwood^[23] 解决了。在光曝晒下, 吸附在聚酯或尼龙上染色的 1,4-双(乙氨基)-9,10-蒽醌(10)的分解产物与它们在硅胶板上 150℃ 时热氧化产物很相似 [图式(13-5)]。虽然尚难解释 1,4-双(甲氨基)-9,10-蒽醌(11)及其氧化体 *N*-甲酰化产物(12)的生成, 但 10 的氧化产物 1,4-二亚氨基-9,10-蒽醌, 在 1-[(2-羟乙基)氨基]-4-(甲氨基)-9,10-蒽醌(C.I. 分散蓝 3) 染色的聚酯或尼龙的光解产物中也能监测到, 由此可见, 在染料光解褪色时确实发生了多种光氧化反应^[24]。

图式 (13-5)



4-(二烷基氨基)偶氮苯^[25]及结晶紫^[26]也会生成光化学脱烷基产物。此外,

已经发现甲基橙, 即 4'-(二甲氨基)偶氮苯-4-磺酸 (C.I. 酸性橙 52), 当吸附在 ZnO 上时就较溶液中更易脱甲基化^[27]。

当 1,4-位带取代氨基的蒽醌系阴离子或分散染料的烷氨基被芳氨基置换时能提高耐光牢度。事实上, 在用芳氨基与烷氨基的 C-N 键强度不同来解释以前, 早就知道这一结果。

很遗憾, 有关分解产物的分析并不能对这些产物究竟来源于光降解的第一阶段还是第二阶段得出明确的答案。总体来说, 脱烷基是整个氧化反应的结果。但热烈的争论总的倾向于: 引发光化学反应阶段是还原, 随后是热氧化的假设。

经验表明, 活性染料的耐光牢度由于与纤维素纤维成共价键结合, 要比像直接染料那种单纯的吸附来得高。对一系列乙烯砞及其他染料的研究表明, 染料与纤维间的键越弱, 就越易褪色^[28,29]。Rastogi 等也报道了活性染料在棉上的耐光牢度要比丝上高^[30]。

相对而言, 对影响颜料在油漆和其他应用领域方面的因素则了解得要少得多 (参见 13.4 节)。

13.4 影响着色高分子材料耐光牢度的化学和物理因素

尽管我们对以染料光降解为科学依据的知识从很多方面来看都不够完整, 但现在却已经很好地确立了有关着色高分子材料的耐光牢度与基质及染料的物理及化学结构间的关系。影响着色剂总体牢度性能的主要因素有: ①染料浓度; ②染料聚集程度或颜料粒径; ③基质的物理和化学结构; ④高分子晶格中易挥发物的扩散; ⑤由染料/基质键或染料/基质结合间势能的转移; ⑥入射光波长分布; ⑦空气组成, 特别是湿度以及活性污染物 (SO_2 、 NO/NO_2 、 O_3 等)。

不同条件下着色剂的光褪色可严格按国际标准化组织 (ISO)● 提出的方法进行评级。试样用日光或氙灯曝晒。氙灯发射光的分布与日光相似, 但见效更快。试验时要与一套耐光牢度按 1~8 级逐步增高的蓝色羊毛标准卡同时曝晒。每一级蓝色标准样的褪色比高一级样约快 1 倍 (只有 6 级标准的褪色要比 7 级快 4 倍)。因此总体上耐光最高的 8 级要比最差的 1 级褪色慢 250 倍。从实践观点来说, 这种分级能覆盖的范围很广。但从科学方面, 应该较精密地用计算过程的量子效率 (ϕ) 来表达。染料在溶液中量子效率的变化最少也有两个数量级, 从 $\phi=1$ [偶氮苯 (E)→(Z) 异构的转化] 到约 10^{-2} (亚甲基蓝在水中的光氧化, 参见 4.4 节), 再到分散染料在丙酮中的 10^{-1} , 直到分散染料染在聚酯纤维和尼龙上的褪色, 其 $\phi=10^{-4}\sim 10^{-6}$ 。若它们褪色速度提高到 $\phi=1$, 则在数十秒钟内就能变成无色!

偶氮染料的光变色是基于众所周知的 (E)→(Z) 互变异构。由于这种转化的量子效率很高, 人们会预期偶氮染料的应用中, 生成 (Z)-式异构体将引起严

● 美国纺织化学家及染色家协会 (AATCC) 提出在美国使用的方法稍有不同。

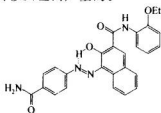
重问题。但事实上很难观察到这种现象。主要有两个原因：①回复到 (E)-式异构体的热逆反应实际上是很快的（秒级到分级）；②多数偶氮染料（分散染料除外）都存在偶氮/脞体互变异构，其中脞体占主导地位，而脞体则不发生光变色。即使在偶氮分散染料中，光变色也不再成问题（参见 7.5 节）。

我们有关控制耐光牢度影响因素的大部分知识都来自 Giles 及其合作者的工作^[31]。他们系统研究了取代基的影响，并用半定量方法对这些因素进行解释。将着色剂浓度（采用反射率的光谱测定法或半定量法）对光照时间作图，可得出褪色速度曲线。除某些特殊情况外，大多数染色物得出的都是零级及一级褪色速度曲线，二级的则较少。一级褪色速度曲线说明染料或是处于单分散态，或是与基质或与大量存在的小分子（H₂O、O₂ 等）发生双分子反应。二级褪色速度曲线可能是由染料/染料按 D/D 类型相互作用引起的（参见 13.2 节）。零级曲线则出现在颜料、具有高聚集度的水溶性染料（例如直接染料；带长碳链的阴离子染料，如 Cabolan Red B）以及在纤维上形成的非水溶性染料（如冰染料和还原染料）。

耐光牢度与染料聚集度间相互关系的实验证明可追溯到 1960 年。当时 Weissbein 和 Coven 发现：在类似的直接染料中耐光牢度高的染料聚集颗粒的半径要超过 100nm^[32]。Prati 及其合作者研究了与类似染料 8 结构的两个染料在聚酯上的耐光牢度是高分子‘结晶’特性的函数^[33]。他们发现，耐光牢度与结晶度间呈反比关系。由此得到结论，高分子材料中结构有序度较低，则染料的聚集度及耐光牢度较高。

Hafner^[34]研究了 2-甲基-5-硝基苯胺→2-萘酚颜料 (C. I. 颜料橙 3) 的耐光牢度。采用两种粒径： $d_1 = 0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 和 $d_2 = 0.4 \sim 0.6 \mu\text{m}$ ，相对应于平方比为 $(d_1)^2/(d_2)^2 = 10:28$ 。在空气干燥的醇酸树脂介质中得到的零级反应速率相对比率为 10:23。由于粒径平方比粗略地与其表面积比相对应，从一级近似的观点，大致上耐光牢度与颜料的总表面积有关，而不是与它的质量有关。因而可以认为，这种褪色机理，或是基于表面层反应，或是一种滤光片效应，或者两种情况都有^[35]。

Okamoto 和 Ohya-Nishiguchi 研究了 C. I. 颜料红 170(13) 与 TiO₂ 在树脂及固化剂存在下油漆膜中非常复杂的反应机理^[36]。顺磁共振测定的结果表明有三种信号。它们可归属为：①基于 Ti^{III} 和 O₂ 的顺磁活性质点；②O⁻ 或 TiO₂ 的顺磁活性质点；③吸附在 TiO₂ 表面上的 O₂。并假定这些顺磁活性物种主要是由颜料 13 与 TiO₂ 间发生电子转移反应而产生的。



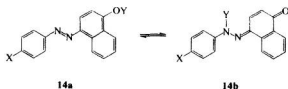
不同取代基对各类染料中相对褪色速率影响,所提供的信息对理解在指定基质上的褪色机理很有价值。特别是采用将褪色速率对相应取代基的 Hammett 常数 σ ^[37] 作图可得到直线,其斜率可为正值或负值^[31]。

从机理角度分析,与不带取代基染料相比,在还原过程中吸电子基(如 NO₂)会增加褪色速率,而在氧化时减缓褪色(给电子基的规律则相反)。还原过程相应于上述褪色速率-Hammett 图中直线的正斜率,氧化则为负斜率。

这种从理论预测的关系在不溶性偶氮染料染聚丙烯的褪色实验中却发生了改变。当有空气存在时,得到的是负斜率(氧化)。而在无空气存在下却为正斜率,相当于光化学还原。用这一方法研究几类主要染料的褪色,得到的都是氧化光褪色机理。但所有染料在蛋白质基质(羊毛、丝、明胶)上的褪色却都是还原过程。对这一现象的一种解释认为:可能是蛋白质产生的组氨酸和酪氨酸能淬灭单线态氧(¹O₂),从而抑制了氧化褪色的竞争。Lishan 等指出:某些阴离子染料在尼龙 6 上光降解时,确实发生了由受激高分子产生氢转移的还原反应^[38]。单偶氮分散染料在聚酯和聚酰胺基质上发生脱烷基化的同时,也发现有光还原现象^[24]。

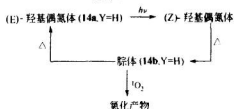
Hempel^[39]等研究了带取代基的偶氮染料 14 染色的聚酰胺纤维的褪色。这些染料都具有偶氮/腙体互变异构平衡[图式(13-6)]。采用 Hammett 常数评估和 ISO 蓝色标准评级法,发现这些染料的耐光牢度随腙体(14b)含量的增加而下降。腙体含量则是取代基 X 的函数。用褪色后的光照射,使之只在可见光谱的深色区内产生选择吸收,则可分别测定两种互变异构体(14a 及 14b)的褪色速度。Hammett 常数分析测得依次相应于偶氮体和腙体为负斜率及正斜率,说明偶氮化合物褪色是光氧化,腙体则是光还原。

图式 (13-6)



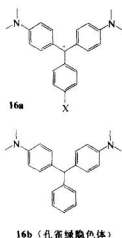
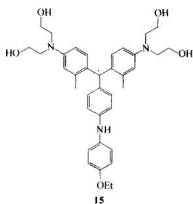
Ball 和 Nicholls^[40]将上述机理研究扩展到未取代的 14(X=H, Y=H, Me)在醋纤及三醋纤薄膜上的染色物分析。当用 390nm 光照射时, [14a(Y=H), $\lambda_{\max} \approx 400\text{nm}$] 发生一些 (E)→(Z) 光致重排,但几乎没有永久性褪色现象。然而用 490nm 光照射 [14b(Y=H), $\lambda_{\max} \approx 475\text{nm}$] 却发生了明显的永久性褪色。在亚甲基蓝存在下,用 665nm 光照射就能显示出腙体对单线态氧(¹O₂)的敏感性,在这一降解中也间接涉及到了偶氮体。1959 年 Fischer 和 Frey^[41]曾指出,由 (Z)-转到 (E)-异构体的逆反应(黑暗中)是通过腙体中间产物来完成的。由此可见,在这一步腙体有可能受到¹O₂ 的攻击[见图式(13-7)]。

图式 (13-7)



上述机理也与 O-甲基化偶氮化合物 **14a** ($X=H$, $Y=Me$) 的褪色速率相吻合。**14a** 及其相关化合物在亚甲基蓝存在下有较高的抗褪色能力。这种效应可能是由于该蓝染料对辐射的筛选作用。相应的 *N*-甲基化脞体 **14b** ($X=H$, $Y=Me$) 对¹O₂ 也有敏感性, 但比无甲基同系物 ($Y=H$) 要小得多 (**14b**, $Y=H$)。因此, 这些结果与图式(13-2) 的单线态氧机理是一致的。

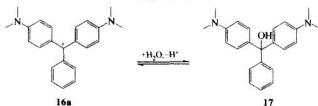
基质对染料光化学行为的影响是另一个值得考虑的重要因素。一个令人感兴趣的例子是阳离子染料染聚丙烯腈(奥纶)时的耐光牢度, 要较染纤维素或蛋白质纤维时高。例如, Astra 青 B(C. I. 碱性蓝 18, **15**) 用 ISO 标准评定其耐光牢度, 其变动范围可以从在湿空气中在棉上的小于 1 级, 变化到在氮气中在聚丙烯腈上的 7 级^[42]。总体来说, 染料 **15** 耐光牢度递增的规律为: 湿 O₂ < 干 O₂ < 湿 N₂ < 干 N₂。在空气中, 孔雀绿类型的染料 (**16a**, $X=H$; C. I. 碱性绿 4), 分子中的吸电子取代基 X, 将使其在奥纶上的耐光牢度降低。



碱性染料染聚丙烯腈系纤维时能提高耐光牢度可归结为两种原因。Zollinger^[43]以及 Porter 和 Spears^[44]认为: 与只含少量羧基 (COOH) 及羧酸盐基 (COO^-) 的棉相比, 丙烯腈系纤维含有磺酸基 (SO_3^-) 及硫酸酯基 (OSO_3^-), 酸性较强。如果用孔雀绿染磺乙基化(纤维 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$) 纤维素纤维, 其耐光牢度则高于羧甲基纤维素(纤维 $-\text{CH}_2\text{OCO}_2^-$) 染色纤维。这种内在 pH 值的变化, 会导致三芳次甲基染料 **16a** 和三芳甲醇 **17** 间平衡趋势的

转化。在酸度较低的纤维素●上三芳甲醇 **17** 形式存在的较多, 它很可能较电子态稳定的阳离子染料更易褪色 [图式(13-8)]^[44]。

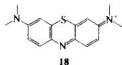
图式 (13-8)



Allen 和 McKellar^[45]研究了孔雀绿 (**16a**, X=H) 在氮气饱和和下异丙醇 (*i*-PrOH) 和乙腈 (MeCN) 溶液中的闪光光解。他们发现, 在 MeCN 中光脉冲时没有瞬间吸收, 同时在 600~640nm 间的吸收带强度也没有下降。而当下在 *i*-PrOH 中闪光时, 在 360~440nm 间有强瞬间吸收, 总消光系数则要下降 70%, 说明有强烈褪色。上述结果可以用产生的激发态寿命不同, 褪色速率也就不同来解释。有趣的是, 孔雀绿在 *i*-PrOH 中的瞬间吸收与结晶紫游离基检测到的结果很相似。

上面的研究结果尽管不能从各方面完全解释耐光牢度高的原因, 但它们并不矛盾。芳醇的生成能很好地用于解释三芳次甲基型阳离子染料, 但对如菁染料这种多次甲基型阳离子染料, 却就无能为力。Allen 和 McKellar 提出溶剂将决定不同寿命的激发态对光化学反应 (如涉及到荧光、磷光及热衰变) 或多或少的敏感性。然而他们的溶剂效应不能解释已监测到的带不同阴离子基团基质的影响。很明显, 基质能阻碍电子向被吸附的阳离子染料激发态转移, 而已经知道 MeCN 能起这方面作用。遗憾的是, 还不能用不含磺酸基和硫酸酯基的聚丙烯腈来进行类似的实验。

Usui 和 Saga^[46]用另一个阳离子染料亚甲基蓝 (**18**) 也研究了邻近的磺酸基团对染料光化学的影响。在十二烷基硫酸钠 (SDS) 生成的胶束存在下, 能明显阻碍阴离子还原剂乙二胺四乙酸双钠盐对 **18** 的光还原作用。

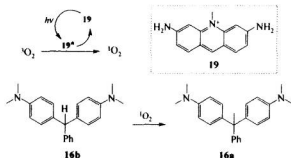


单线态氧 ($^1\text{O}_2$) 是由 Kaustsky 和 de Bruijn^[9]于吸附在固体基质上的染料实验中首先发现的。由于 $^1\text{O}_2$ 在敏化褪色反应中有重要意义, 我们应该仔细地回顾这一有历史意义的实验。将黄色敏化剂 trypanflavine (3,6-二氨基-10-甲基吡啶盐酸盐, **19**) 和无色孔雀绿隐色体 (**16b**) 分别吸附在硅胶 (SiO_2) 探针上, 再混合得试样, 在有氧存在下进行光照。在光照过程中 **16b** 就变成蓝绿色 (隐色体 **16b** 氧化成孔雀绿 **16a**), 由于两种化合物 **19** 和 **16b** 都分别吸附在硅胶上, 它们不可能相互反应 (也不可能通过过氧化中间产物 **19**)。Kaustsky 和 de Bruijn 提

● 原文为 more acidic cellulose, 疑误。(译注)

出, 激发态 3,6-二氨基-10-甲基吖啶盐酸盐 (19^*) 将能量传递给了氧分子 (O_2)。用他们的话来说, 这种氧分子叫 ‘活性氧’。它可扩散到隐色体中, 并使之氧化 [图式 (13-9)]。

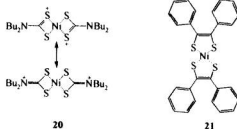
图式 (13-9)



Kaustsky 和 de Bruijn 在 1931 年提出 ‘活性氧’ 的概念, 在三十年后才被人们所接受。与大量在溶液中研究单线态氧对染料敏化作用相反, 即使在今天也只有很少量的工作采用染色基质来进行研究, 尽管事实上单线态氧就是通过这种方法发现的!

当然, 用空气存在下相对无空气时^[42]能增高褪色速率的事实可说明单线态氧机理的存在。但正如 Griffiths^[47]反复指出的那样, 从另一方面来说, 在三线态氧存在时也可以生成敏化染料游离基, 导致产生作为反应活性物种的含过氧化染料的中间产物。

已经知道, 在某些情况下加入典型的单线态氧淬灭剂能提高染色基质的耐光牢度。其中最早发现的是着色硅胶^[48,49]。这种材料有某些实际应用价值, 如无碳复写纸 (参见 14.9 节)。Kuramoto 和 Titao^[48]采用结晶紫内酯及某些荧烷作为色基, 结晶紫通过染料本身或添加敏化剂产生单线态氧的光氧化反应生成米氏酮及 4-(二甲氨基) 苯酚 [4.1 节中的图式 (4-1)]。单线态氧淬灭剂如, β -胡萝卜素^①、二丁基二硫代氨基甲酸镍盐 (20) 及双 (二硫代二苯乙二醇) 镍盐 (21), 能显著减缓光褪色。此外, 各种阴离子染料, 如蒽醌系染料、靛蓝-7,7'-二磺酸或某些二苯乙烯类染料, 当以 Ni^{II} 盐形式使硅胶着色后, 显示出较高的耐光牢度。

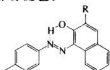


① β -胡萝卜素的淬灭剂作用对植物十分重要, 因为叶绿素在光合成时产生 1O_2 。

Griffiths 和 Hawkins^[10]对羟基取代芳基偶氮染料在溶液中的光褪色行为进行了深入的研究(参见 3.2 节)。发现它们的降解与这些化合物吸附在硅胶或聚丙烯薄膜上时的降解属同一类型。他们还指出,带 2-羟基苯基的偶氮染料与 $N^{\bullet}$ 络合后能增高光稳定性。这说明在这些基质上的褪色是按图式(13-2)提出的模式,其相应腺体被单线态氧降解所致。

在另一项研究中,Griffiths 和 Hawkins^[50]指出,偶氮染料的光褪色并不只涉及到单线态氧一种机理。他们发现,带有非共轭叔氨基的化合物(22a)及(22b),在亚甲基蓝敏化下,不论在溶液中还是在固体载体(聚丙烯或聚酯薄膜)上,对光的敏感都大于母体染料(22c)。

从机理来说,此过程可能是由 22a 及 22b 产生的苯基游离基中提取氢的过程。在光降解时,这种活性物种会与三线态氧加合并生成过氧化游离基 $\bullet$,从而抵消了众所周知的非共轭叔氨基的单线态氧淬灭剂功能。这就可以解释为什么这类化合物都易褪色。



22a $R = CH_2NEt_2$

22b $R = CH_2(1\text{-氮化吡啶基})$

22c $R = H$

关于偶氮染料光化学的全面综述,建议参考 Griffiths 的著作^[47]。Kramer^[5]以及更近期的 Oakes^[51]讨论了各类主要染料在溶液中和多种基质上的光化学。有关染色基质的耐光牢度 Oakes^[51]以及 Milligan 和 Kuramoto^[52]的文章值得推荐。

13.5 荧光增白剂的光化学降解

近代荧光增白剂的耐光牢度可与染料相比拟。一般来说,按 ISO 标准评定,其范围为 3~7 级。

出于环保方面原因,已对荧光增白剂的光化学进行了广泛研究^[53]。光化学降解物间接影响家庭、印染厂及造纸厂污水的品质^[54]。这可说明为什么对荧光增白剂光化学降解物结构的兴趣比对传统染料还要大。

二苯乙烯类(例如第 10 章中的化合物 3~6)及双(苯并噁唑)衍生物(例如第 10 章中的化合物 7),他们主要的褪色反应是(E)→(Z)异构化,随后发生中心 C=C 键的氧化断裂(在有些情况中,也会二聚成环丁烷衍生物)。二苯乙烯(Z)异构体由于是非平面结构,就不再有荧光,而通过热互变异构回复到(E)异构体却很慢。介质对二苯乙烯类褪色有很大影响。溶液中的化合物通常要比被吸附的更敏感。再有,已观测到降低溶剂极性能引起(E)→(Z)互变异构速率的相应下降。例如,将 Leucopol PAF $\bullet$ 的溶剂,从 H_2O 换到甘油,会增

① 过氧化游离基清除剂可抑制这一过程。

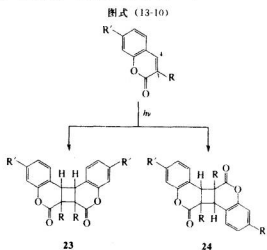
② 系统命名为:(E)-4,4'-双[(4-甲氧基-6-苯氧基[1,3,5]均三嗪基-2)氨基]-1,1'-(乙烯二基)二[米]-2,2'-二磺酸二钠盐;(C.I. 荧光增白剂 234)。

加量子产率同时延长荧光寿命 (0.37~0.72ns)^[55]。对比在羊毛上的荧光寿命却只有 0.33ns, 说明增白剂在纤维“环境”内有猝灭作用。

很多商品荧光增白剂含有三氮唑环, 它们看起来对光是稳定的。由于二苯乙烯类荧光增白剂的耐光牢度可因单线态氧猝灭剂, 如叠氮离子的存在而改进, 因而其中心 C=C 键的光化学分解看来是遵循它们按单线态氧机理进行的。了解二苯乙烯类荧光增白剂对蛋白质纤维的光降解有促进作用很重要。在光曝晒下它们能加速纤维泛黄和降低撕裂强度。被二苯乙烯衍生物覆盖的羊毛蛋白质侧链氨基酸, 如组氨酸、色氨酸、蛋氨酸, 在光曝晒下能被选择光氧化^[56]。Lewis 和他的合作者发现, 某些二苯乙烯, 如 4,4'-二乙酰氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸居然是温和的单线态氧猝灭剂^[57]。尽管如此, 他们也指出: 不论这些化合物是单线态氧敏化剂或猝灭剂, 在光照下它们总会引起羊毛泛黄和降解。

含 2,3-二氢-1,3-二苯基-2-吡唑单元的荧光增白剂 (例如, 第 10 章的化合物 11) 光曝晒下脱氢成相应的吡唑化合物。在其他染料存在时, 则可能生成更复杂的产物^[58]。

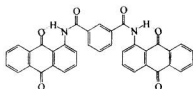
香豆素增白剂 (例如, 第 10 章的化合物 9 及 10) 可按图式 (13-10), 在 3, 4-位发生光二聚反应。发现有四种异构体, 来自顺式-和反式-加成, 导致生成相应的“头对头”和“头对尾”二聚体 23 及 24^[59]。



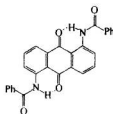
13.6 高分子材料的光降解或光稳定

众所周知, 某些黄色蒽醌类还原染料对棉有脆布现象。这种现象主要是由纤维素纤维被染料敏化的氧化降解而产生的。20 世纪 70 年代曾对这一光化学过程进行过深入研究, 然而即使在今天, 也不能正确识别脆布活泼性与染料化学结构间的明确关系。例如, 尽管下列染料: Indanthren 黄 5GK(25; C. I. 还原黄 26); Mikethrene 黄 2GB(26; C. I. 还原黄 3); Caledon 黄 4G(27; C. I. 还原黄 13);

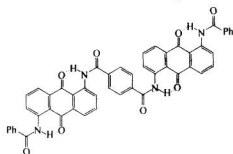
Indanthrene 橙 GG(28; C.I. 还原橙 17), 它们在结构上虽有相似之处, 但在棉上的性能却迥异。其程度可对布从有强脆化到有保护作用。



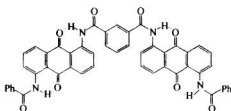
25



26



27

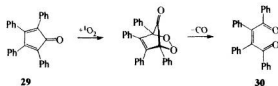


28

曾提出过几种脆布机理。其中的两种已进行过大量的实验。一种机理假定在降解初始阶段, 激发的染料分子从纤维素纤维上夺取出一个氢原子或电子。第二种机理是由 Egerton^[60] 在 1949 年基于 Kaustsky 和 de Bruijn 有关‘活性氧’的实验提出的, 认为染料是产生单线态氧的敏化剂, 而单线态氧则是真正使纤维素纤维降解的氧化剂。

要证实染料分子能从纤维素纤维上夺取出一个氢原子或电子相对较容易, 但是明确地证明单线态氧与基质发生反应却要难得多。其原因是, 几乎所有有效的单线态氧敏化剂也都是良好的氢提取剂。在这方面的实验主要是由 Garston 进行的^[61]。例如, 采用 2,3,4,5-四苯基-环戊-2,4-二烯-1-酮 (29) 作为测定低能态¹ Δ_x (参见表 13-1) 的探针, 在苯酚/ CH_2Cl_2 溶液中, 用各种可敏化还原染料染色的纤维素纤维织物样品进行试验, 结果测得了 (2Z)-2,3,4,5-四苯基-丁-2-烯-1,4-二酮 (30)。后者必然是通过单线态氧进行烯基反应 (ene reaction) 然后再放出 CO 而生成的 [图式(13-11)]。加入单线态氧猝灭剂 DABCO(1,4-二氮杂-双环 [2,2,2] 辛烷) 即可中止反应, 而游离基清除剂 2,6-(二叔丁基) 苯酚就无此作用。上述实验都支持前面提出的第二种机理。

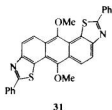
图式 (13-11)



29

30

Griffiths 和 Hawkins^[62]从另一种途径来研究纯单线态氧敏化剂和纯氢提取剂间的区别。为此,他们采用两种分子探针:①有效的单线态氧敏化剂,蒽醌染料 C. I. 还原黄 2 隐色体的二甲基衍生物 **31**,但它在隐色体状态时并不能作为氢提取剂而发生光还原反应;②1-甲氧基-9,10-蒽醌(**32**),它是有效的氢提取剂。他们发现,将纤维素薄膜浸泡含 **31** 或 **32** 的溶液中,在氧(O₂)的存在下用光照,在两种溶液中的纤维素薄膜都有不同程度的黏度下降现象。这组实验说明,氢提取机理也是可行的。正如 Garston^[61]假定,高能量单线态氧(¹Σ_g⁺)有可能引起了所观察到的氢提取。但目前还有两点不清楚:其一是亲双烯的(dieneophilic)低能量单线态氧(¹Δ_g)如何与纤维素起作用的。其二是在还原染料染色棉的光脆化中,H₂O(即空气湿度)如何起的关键作用的。



Krasnovskii 等^[63]用记录¹Δ_g特性发光光谱的方法测定了 13 个不同的蒽醌还原染料在光照射下产生单线态氧的量。

蒽醌还原染料对其他纤维,例如聚酰胺及丝,也有光脆现象。但由于几乎所有还原染料都用于棉纤维,因此上述现象并没有实际意义。

关于其他染料和颜料对高分子材料的光敏化降解建议参考 Allen 和 McKellar 的书^[64]。Klemchuk 对无机,特别是有机颜料在高分子材料上的光稳定性作过评述^[65]。他列举了大量事实,说明对一种指定的高分子材料,有的颜料使之不稳定,另一些却能使高分子材料对光稳定或抑制光脆作用。例如 Steinlin 和 Saar^[66]研究了 25 个以上的颜料对用苯并三氮唑 UV 稳定剂处理过的聚丙烯纤维上光引发纤维强度降低的影响。阴丹酮(Indanthrone)类颜料(C. I. 颜料蓝 60)、二噁嗪染料(C. I. 颜料紫 37)及多种酞菁类染料能导致纤维强度增加。但某些缩合型偶氮颜料(7.14 节中列举的化合物 **126**)没有影响。而其他缩合型偶氮颜料及喹啉酮(C. I. 颜料黄 138)却能显著降低高分子材料的稳定性。

当激发能白白地消耗在不损伤高分子材料时,UV 吸收颜料可能会对保护高分子材料有益。Zweig 和 Henderson^[67]测定了多种这类颜料在聚苯乙烯薄膜中近紫外线的传递。但很可惜这一研究并没有再继续下去。

很多技术资料都提到使用的油漆基质也能影响颜料的耐光牢度。但据我们所知,这方面并没有发表过系统的研究报道。

在结束本章时,我们采用 Klemchuk 的话来作为总结。他称颜料对高分子材料稳定性的影响是‘挑逗性的谜团’^[65]。当然,这种说法是正确性的:不仅是因这一问题相当复杂,也因为在此领域中几乎没有什么基础性研究工作。

13.7 光致变色 (photochromism)

化合物(固态或在溶液中)暴露在光中能自动改变颜色,反之,黑暗中又能复原的化学过程称为光致变色或光变色。很多情况下,当加热时也会有相同的变色效应(热变色, thermochromism)。低温变色(cryochromism)则用于描述冷却时变为有色的过程。当然,这些现象不仅指可见光谱,也包括电子光谱其他部分的变化。然而多数光变色是指用 VIS 或 UV 光照时无色化合物变为有色。

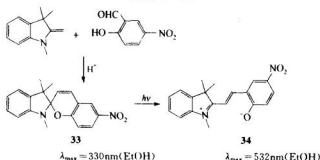
20 世纪 90 年代出版过两本光变色专著^[68]。但近十年来由于功能染料进展迅猛,相比之下这些专著内容上显得有些落伍。幸运的是已有更新的专著问世^[69],此外‘化学评述’(Chemical Reviews),2000 年出版的专辑^[70],也登载了在此领域中具有领先水平的十篇专论。

20 世纪 90 年代起,光变色就引起很大重视。特别是在多种光装置及眼科透镜方面的应用。如光学开关、光记忆及光显示系统。对上述目的来说,光变色化合物的两种形态对热都必须稳定,同时不能生成任何副产物(低疲劳)。此外,发生的光反应必需迅速、灵敏度高、有专一性。

本节中我们将首先讨论三类最有前途的光变色化合物:螺吡喃、俘精酸酐、二杂芳乙烯。随后介绍天然染料细菌视紫红质。最后也选择地讨论一些其他类别有机光变色化合物。

1952 年 Fischer 和 Hirshberg^[71]首先发现了螺吡喃的光变色性。以后的 20 年中,光变色研究主要集中在这类化合物上。经典代表性化合物是 2,3-二氢-1',3',3'-三甲基-6-硝基螺 [1-苯并吡喃-2,2'-1H-吡啶] (33)。它可由费歇尔(Fischer)碱(2,3-二氢-1,3,3-三甲基-2-次甲基-1H-吡啶)与 2-羟基-5-硝基苯甲醛●缩合制得[图式(13-12)]。在光照时 33 中的螺 C—O 键会发生异裂,得到有色的份菁染料(34)。

图式 (13-12)



实际上,异裂导致发色的过程要比图式(13-12)复杂得多。闪光光解和时间关联的 UV/VIS 光谱表明,在引发 C—O 键断裂后,34 的生成是经历了迅速形

● 原文为 1-羟基-5-硝基-苯甲醛,系误。(译注)

成不同的立体异构体的过程。此过程可表达如下:



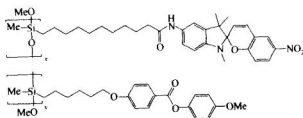
式中, A 是参与反应的螺吡喃 33; X 是光解初产物; B_1 是主要产物 34; B_2 是不同的立体异构体^[72]。

20 世纪 80 年代, 超高速激光光解研究已被用来详细阐明上述机理。结果发现, 激发单线态 ($^1A^*$) 在低于 10ps 内转化为 $^1X^*$, 由它在约 300ps 内形成 X, 再在 10ns 内生成 $B^{[73]}$ 。对螺吡喃 33 也从整体光化学过程研究了它在甲苯溶液中和聚苯乙烯薄膜上的动力学^[74]。Lenobel 和 Becker^[75] 提出 B_1 和瞬间二聚菁 (特征峰为 640nm) 两者都由 $^3A^*$ 产生。 $^3A^*$ 曾被 Sakuragi 和其合作者^[76] 曲解, 然而正是由于该三线态分子的不可逆分解, 导致了众所周知的“光疲劳 (photochromic fatigue)”^[76]。将螺吡喃应用于透镜及太阳镜镜片时要经历数千次正-逆反应, 而要求吸光强度没有明显改变, “光疲劳”对满足上述条件正是一种致命的障碍。尽管无机光变色体系在这方面有特殊的优势, 但人们对发展新有机光致变色材料的兴趣却仍然持久且有增无减 (见下文)。

当 Krongauz、Kiwi 和 Grätzel^[77] 用激光光解在溶液及胶束态下研究螺吡喃开环后, 螺吡喃光变色机理就较清楚了。他们认为形成了加到另一螺吡喃上的份菁。但这项研究却并没有再继续下去。

在研究聚集效应时, Krongauz^[78] 发现: 用光照射螺吡喃在非极性溶剂中的溶液, 起初发生一系列化学及物理转化, 结果生成由高偶极性结晶内核和无定形外层包壳组成, 表现为小球状的颗粒。内核由螺吡喃缔合物与份菁两性离子以 (1:1)~(1:3) 比例组成, 其数值随实验条件而变化。由于小球体具有很大的永久性偶极矩, 它们在电场中排列成线型珠状结构, 看起来像有色的线。生成这种形式可以合理地解释如下: 在光照下产生的份菁两性离子并不是单分散态, 而是宏观上有序聚集, 到足够大时能将超偶极性小球体排成线状。此外有份菁还具有强烈地形成堆垒状排列倾向。就像经典的菁染料一样, 分子偶极性会将它们按平行 (头对头) J-聚集态或反平行 (头对尾) H-聚集态排列。这种聚集态较独立分子稳定得多, 此现象可由螺吡喃在聚甲基丙烯酸酯中或将高分子膜在螺吡喃的溶剂中进行溶胀予以阐明^[79]。在适宜的条件下, 可观察到粒径不超过 100 μ m 的三维 J-聚集态^[80]。

另一种类型是由两种不同结构部分在同一分子中组合的所谓准液晶 (quasi liquid crystal)^[81]。Krongauz 及其合作者研究了光变色液晶高分子。它们是由光变色化合物和作为低分子部分的液晶以及带光变色和液晶侧链的聚乙烯和聚硅氧烷的共聚物 (如 35) 组成。由于聚硅氧烷共聚物嵌段的高能动性, 在室温下黑暗中能生成无色中间相。VIS 光可使之变为浅黄色。UV 光照时在室温下为深红色, 在 -20℃ 开始变蓝, 并在 -10℃ 时能保持稳定, 但到室温时又变成红色, 在 VIS 光影响下又能变为浅黄色。在清亮点以下, 红 $\rightarrow$ 黄互变现象能维持几天。但超过 T_g 后不到一分钟就消失掉。



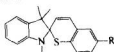
35

35 的紫红色 ($\lambda_{\max}=550\text{nm}$) 是由于份菁缔合而造成大分子的物理性横向聚集; 蓝色 ($\lambda_{\max}=580\text{nm}$) 是由于分离的份菁基团产生的; 而浅黄色 ($\lambda_{\max}=370\text{nm}$, 其拖尾延伸入可见区) 则对应于螺吡喃单元的吸光。超过玻璃化温度 (T_g) 后在约 1kV/mm 电场中, 高分子可能会重新排列, 将它在电场中冷到 T_g 以下时再用 UV 光照射, 就会产生在 VIS 中的双向色性吸收。这一特性就可用于测定高分子中份菁部分的定向程度。

Guglielmetti 及其合作者用改变不同化学结构的方法来研究改变螺吡喃类光变色性能的可能性。例如引入二茂铁基^[82]及噻吩单元^[83], 或者合成一些双光变色体系, 其中包括在两个发色体之间引入结构中带有 (Z)-式构型 $\text{C}=\text{C}$ 的双(螺噻嗪)化合物^[84](见下文)。

曾用飞秒瞬间吸收光谱对光变色动力学进行过广泛的研究。发现螺吡喃在 1ps 内会产生 $520\sim550\text{nm}$ 有吸收的非平面中间产物。对螺噻嗪来说则更快^[85]。

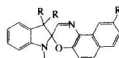
螺吡喃对常用半导体激光二极管发射波长区, 近红外的 800nm , 并没有明显的光敏现象。然而, 在 1968 年, Becker 和 Kole 指出, 在 77K 将硫代螺吡喃 36a 溶于 3-甲基戊烷中, 能生成相应的在 $600\sim800\text{nm}$ 处有强吸收的份菁^[86]。遗憾的是, 不论在溶液中还是在高分子膜上, 在室温下它都不会开环。但到了 1985 年, Seto 及其合作者在 Sony 公司解决了这一问题。他们指出, 当在 6-位引入硝基后的 36b 就极易发生光致裂解而形成份菁, 它在 $700\sim850\text{nm}$ 处有强吸收^[87]。



36a R = H

36b R = NO₂

37



38 R = Me, Et; R' = H, Me

螺噻嗪 37 在许多方面性能都优于螺吡喃和螺硫代螺吡喃。例如, 螺噻嗪结构的 Variacrol 染料 (Enichem Synthesis 公司, 米兰, 意大利) 就较 36b (Sony 公司) 稳定得多, 因此, 显示较高的耐光疲劳性^[88]。在这类化合物中用氢化吡啶代替吡啶 (37 与 38 相比) 则能使之更稳定^[89]。尽管如此, 螺噻嗪还是有它的缺点, 主要是它的吸收波长范围较窄 ($560\sim630\text{nm}$), 以致单独用它时很难使生动的自然色再现。

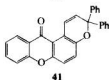
为扩大色谱应用范围, Oliveira-Campos 和 Guglielmetti 及其合作者在他们的合作项目中合成了两类香豆素衍生物 39 及 40, 还有一些其他异构体^[90]。在闪

光光解条件下, 它们有较宽的吸收带 ($\lambda_{\max} = 290 \sim 340\text{nm}$), 同时在 $399 \sim 500\text{nm}$ 处有荧光。尽管香豆素通常在光照时易发生不可逆 C—O 键断裂^[91], 但对上述化合物的光变色性似乎没有影响。

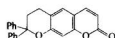
Oliveira-Gampos 和 Guglielmetti 的合作组还合成并研究了 O-环构的苯并吡喃和呋喃衍生物, 如 **41** 及 **42**^[92]。



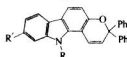
39



41



40

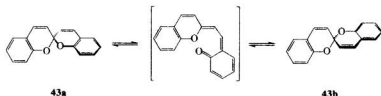


42 R = H, Me; R' = H, Br

注: 原书中结构式 **40** 有误 (少一双键)

类型 **43** 的 2,2'-螺联色烯可看作是‘对称’螺吡喃。用这些化合物就可很方便地研究热及光致开环和外消旋过程 [图式(13-13)]。

图式 (13-13)



43a

43b

目前, 只有与眼科透镜有关光变色的螺化合物才有工业规模的大量生产。它们由含螺噁嗪及蔡并吡喃(色烯)的高分子玻璃制成。这两类材料都具有变色及褪色的速度快, 耐疲劳的特点。这些特点使它们优于俘精酸酐(见下文)。有机高分子光变色镜片是从 1989 年起, 由 Pittsburgh Plate Glass Industries (PPG) 的子公司 Transitions Optical Inc. 开始生产的。由卤化银玻璃制备的光变色镜片, 自 1966 年起就已生产。

Berkovic、Krongauz 和 Weiss 有关螺吡喃及螺噁嗪的近期综述^[93]值得推荐。他们讨论了聚集态、准液晶态、光变色液晶高分子, 也包括非线性光学性质和光变色在实时 (Real time) 全息照相技术上的应用。Bertelson、Malda 和 Gemert 在第一卷分三章介绍了螺吡喃^[69]。

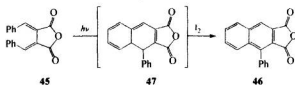
第二大类光变色化合物是所谓的俘精酸酐 (fulgides)^①。这类化合物必要的最小单元结构是含有 3-烷烯基呋喃-2,5-二酮 (**44**), 它可以进一步连接共轭体, 也可以不联。

① 名称 fulgide (俘精酸酐), 来自拉丁文动词 fulgere, 意为: 闪光, 照耀。



几乎在一个世纪前, Stobbe^[94]就发现了俘精酸酐并加以命名。他在许多反应中研究了 3,4'-二亚苄基俘精酸酐 **45** 在 I_2 催化下转变成 4-苄基萘并[2,3-c] 呋喃-1,3-二酮(**46**) 按图式(13-14) 模式进行的光发色。然而, 其有色的, 半稳定中间产物 **47** 的正确结构, 却直到 1968 年才加以阐述清楚^[95]。

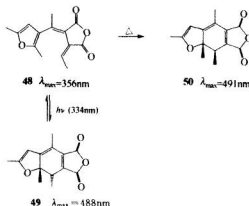
图式 (13-14)



Heller 及其合作者研究了不同类型俘精酸酐^[96], 包括带呋喃基或其他芳杂环基化合物^[97] 的光化学和热化学。有一个例子是: 浅黄色(3E,4Z)-3-[1-(2,5-二甲基呋喃-3-基)-亚乙基]-4-亚乙基-3,4-二氢呋喃-2,5-(2*H*,5*H*) 二酮(**48**) 被光诱导而发生顺旋闭环, 生成深红色的呋喃并[2,5-f] [2] 苯并呋喃-5,7-二酮**49**[图式(13-15)]。当用 546nm 光照时可发生逆反应。然而, 当加热到 100℃ 时会发生反旋闭环, 按伍德瓦特-霍夫曼定则^[4]生成差向异构体 (epimer) **50**。

上述俘精酸酐的光变色十分引人注目。因为它的光变色循环能维持 30 000 次以上而不发生有色或无色体中任一组分明显的分解。在光化学过程 (**48**→**49**) 应用温度范围内热反应 (**48**→**50**) 则可忽略不计。这就使上述俘精酸酐成为可用于可擦写光盘记录介质的候选对象。化合物 **49** 也可用于 310~370nm 范围内的光能测定。

图式 (13-15)



可采用 **48** 的噻吩或吡咯同系物 (用 S 或 NH 来替代 O) 改进俘精酸酐的光变色性能, 也包括用相应的 3-异亚丙烯基替代 3-亚乙烯基的化合物^[98~100]。至

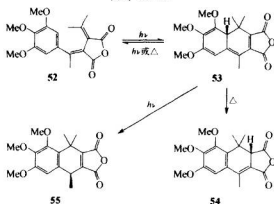
于用亚金刚烷基 (adamantylidene) 取代的俘精酸酐 **50**，它在溶液中开环反应的量子产率要比相应的异亚丙基化合物至少高出 4 倍。遗憾的是，就像预期的那样，它在高分子晶格中的量子产率却要低得多。



51

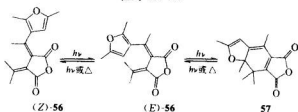
在所有上面讨论的俘精酸酐中，开环化合物都含有稳定的有 6 个 π 电子的芳杂环 (呋喃等)，Heller 等指出，这种呋喃环也可用带取代基的芳环代替^[101]。例如，在苯环上引入多个 MeO 后得到浅黄色的俘精酸酐 **52**，它进行光化学反应生成蓝色 1,8a-二氢萘 **53**，**53** 能加热发生 1,5-氢转移成无色 **54**，或通过光化学的 1,7-氢转移成无色 **55** [图式 (13-16)]。

图式 (13-16)



在 1981 年，Heller 及其合作者^[97]发表了一项具有特殊科学意义的关于 2,5-二甲基呋喃-3-基俘精酸酐 **56** 的研究。它首次显示了一个完整的光变色过程。在这一过程中，既没有热副反应，也没有热逆反应的竞争。这一点正是用作可擦写光盘记录介质的首要条件。此体系的另一个优点是：只通过 (E)-**56** 产生闭环产物 **57**，而不会直接由相应的 (Z)-异构体得到 [图式 (13-17)]。

图式 (13-17)



Heller 及其合作者最近报道了一些结构十分拥挤的俘精酸酐 **58**，它们有两种晶型。**58a**(亮黄色结晶) 和 **58b**(深红色结晶)^[102]。X 衍射分析揭示，两个化

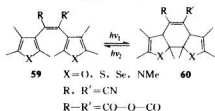


第三大类光变色化合物是 1,2-二(杂芳基)乙烯衍生物[●]。首次重要的发现是在 1967 年。当时 Kellogg 等^[106]发现 1,2-二(噻酚-3-基)乙烯的二氢(diH)中间体在空气及黑暗中能稳定 12~15h[图式(13-18)]。这结果出乎意料,因为早就知道二苯乙烯类能光化学重排成二氢菲,后者在无光无氧下可恢复成原料,但在有氧条件则脱氢芳构化转化成菲。

$$\begin{array}{c}
 \text{H} \quad \text{S} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{C} = \text{C} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{S} \quad \text{H}
 \end{array}
 \xrightleftharpoons{h\nu_1} (Z) \xrightleftharpoons[\Delta]{h\nu_2} \text{diH} \xrightleftharpoons{\text{Ox}} \text{S} \cdots \text{C}_6\text{H}_4 \cdots \text{S}$$

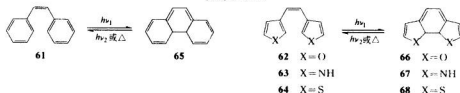
● 为简化起见, 保留了这些化合物的绝大部分半系统命名。

图式 (13-19)



为了更好地理解决定这些新光变色染料性质的原理, Irie 和 Nakamura 用 MNDO 法对 1,3,5-己三烯转化成环己二烯进行了计算^[110]。并以下列化合物作为参比: 1,2-二苯基乙烯 (61)、1,2-二(-3-呋喃基) 乙烯 (62)、1,2-二(-3-吡咯基) 乙烯 (63) 及 1,2-二(-3-噻吩基) 乙烯 (64), 以上化合物都能相应地生成闭环产物 65-68 [图式 (13-20)]。将伍德瓦特-霍夫曼 (Woodward-Hoffmann) 定则^[4]考虑在内后, 计算出对应于开环和闭环异构体的相对基态能量差, 其结果列于表 13-3 中。有关这些结果的讨论, 可参阅 Irie 的综述文章^[109]。

图式 (13-20)

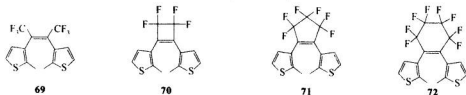
表 13-3 所选的 1,2-取代乙烯开环和闭环异构体基态的相对能量差^[109]

[结构见图式 (13-20)]

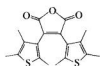
芳(杂)环	对应化合物	$\Delta E(\text{对旋})/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta E(\text{顺旋})/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$
苯环	61/65	41.8	27.3
呋喃环	62/66	27.0	9.2
吡咯环	63/67	32.3	15.5
噻吩环	64/68	12.1	-3.3

注: $1\text{kcal}=4.18\text{kJ}$ 。

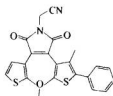
二(杂芳)多氟环烯是这类化合物中最常用的光变色物。Irie 及其合作者^[111]系统研究了包括环大小和桥基环烯烃组成的结构参数。结果说明, 这些参数对染料性能有很大影响。例如, 氟代光闭环化合物 69~72 的最高吸收波长的依次逐步增加: 449nm、510nm、526nm、532nm。



基于马来酞酐的化合物如 73 和不对称取代的马来酰胺如 74, 是前已提到的二(杂芳)乙烯的令人感兴趣的变异结构。

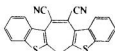


73

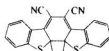


74

二(杂芳)乙烯类及其闭环产物的光谱性能仍在继续改进。其 $\lambda_{\max}$ 的范围为230~460nm(开环体)到425~830nm(闭环体)^[109]。其典型代表1,2-二氰基-1,2-双(2-甲基苯并[b]噻吩-3-基)乙烯相应开环及闭环体(75及76)的UV/VIS光谱见图13-2。发生开环和闭环反应的时间都低于几皮秒(ps)^[113],这一对化合物在光电子技术中应用时具有足够好的耐疲劳性。当然也还有需要解决的实际问题,例如,在双向反应中的量子产率较低(0.1~0.86),尚有待提高。



75



76

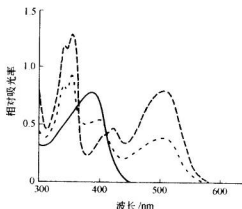


图13-2 在苯溶液中测得开环及闭环光变色体75(——)和76(---)的吸收光谱、光稳定态(----)是两条主曲线的数学加和值

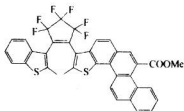
注:染料样品浓度为0.1M,在384nm波长的光照射下测得^[112]

由于二(杂芳)乙烯光变色的两种对应态化合物的UV/VIS光谱吸收谱长很接近,当用于读出系统时比较困难。Branda及其合作者建议用旋光色散法(optical rotatory dispersion, ORD)来测定所用光变色反应的范围。例如,采用手性的1,2-二(噻吩基)乙烯/铜络合物^[114],或反之,做成手性的^[7]噻螺烯/二(噻吩基)乙烯的杂化体^[115]来应用。

最近Tian^[116]等和Irie及其合作者^[117]都发表了关于更复杂、扩充的二(杂芳)乙烯类的合成及性能的论文。其中有的化合物含四个二(噻吩基)乙烯基团,分子量达到1578D^[116]。这样,理所当然会产生疑问:原位选择闭环是否可

行？在什么条件下所有四个乙烯基都能参与反应？

Irie 及其合作者又合成了含蒽并 [3,4-*b*] 噻吩环的二（噻吩基）乙烯光变色物（77）。染料的 X 衍射谱表明苯并噻吩和蒽并 [3,4-*b*] 噻吩单元是反平行构形，类似于上面提到的铜络合物的螺烯结构^[115]。



77

另一种能制得以二（噻吩基）乙烯为基础的新光子装置的方法可能来自诸如 1,2-双(2,4-二甲基噻吩-3-基)全氟环戊烯 (DiMe) 及 1,2-双(2,4,5-三甲基噻吩-3-基)全氟环戊烯 (TriMe) 的单晶化合物^[118]。在 DiMe 晶体中约 17% 的分子处于有光化学活性的反平行构形，而 TriMe 分子则排列成无光化学活性的平行构象。然而，此两化合物的共晶中部分 TriMe 组分也会处于反平行构象，有光化学活性分子的百分数能提高到 27%。

作为总结，可认为 1,2-二（杂芳基）乙烯可能是目前多方面应用的光变色材料中最有前途的一类。它们在闭环后的吸收光谱可涵盖整个可见光谱及近红外区（420~825nm），闭环-开环的响应时间 < 1ps，稳定性 ≥ 10 000 次。

直到现在，只有一个已知的天然光变色化合物——细菌视紫红质，它有可能成为感兴趣的功能染料。奇怪的是，尽管从生物作用来说光化学活性色素十分重要，它们在自然界却只有极少数的几个品种，例如叶绿素及氯化血红素（参见 5.1 节）。

1971 年，Oesterhelt 和 Stoekenius^[119] 从耐盐海洋细菌（Halobacterium Salinarum）中分离出可透性膜（transmembrane）蛋白质，他们把它命名为细菌视紫红质（bacteriorhodopsin）。这种细菌膜由同一定向的细菌视紫红质和脂质组成二维晶状排列。细菌视紫红质不仅能在高盐浓度下生存，而且耐热可高达 140℃。在如此极端苛刻条件下，自然界发展了这种对热很稳定的细胞膜。它的进化应远早于动物和人类。此膜必须具有捕集太阳能的功能（在这种条件下，是获得能量的惟一途径）。尽管它在热盐水中极其稳定，但它固有的双亲膜性却使之在有机溶剂中可以完全失活。

已详细研究过细菌视紫红质的三维结构和光化学循环性质^[120]。该蛋白质由 248 个氨基酸组成，并在赖氨酸（216）上接有视网膜醛。光化学循环有七步，在循环中紫红色素（ $\lambda_{\max}=570\text{nm}$ ）不到复原前就已退色（ $\lambda_{\max}=409\text{nm}$ ），而且实际上没有任何副反应。光子吸收导致电荷分离和质子输送（离子泵），上述过程组成了净能量总和（net sum-energy）过程。这种循环优异的可逆性与其他天然和合成的光循环不可比拟的。这也解释了为什么细菌视紫红质被建议应用于—

些特殊的应用领域[●]，如以细菌视紫红质为基础的全息照相干涉技术，以及其他如数据贮存、防伪技术 (Anti-counterfeiting) 等技术中应用。

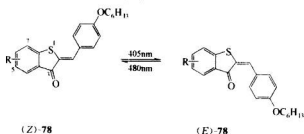
除 Hampp^[120] 内容丰富的综述外，Willner^[121] 的短文也讨论了细菌视紫红质和其他有光开关功能的生物化学产品。读者如对光敏蛋白质更感兴趣，建议参阅 1998 年 Vsevolodov^[122] 的专著。

此外，还需提及两类光变化化合物，尽管它们大部分尚未用作光开关材料。

正如 7.5 节已详细讨论过的那样，(E)-和(Z)-式偶氮苯异构体及其衍生物能发生光化学和热化学互变异构。不幸的是，由于 VIS 吸收谱带相互重叠，这种过程就不能引发明显的颜色变化。更成问题的是 (Z)-变 (E)-的热-逆反应太快，以致在技术领域中无法采用。因为应用时一般都需要有明确的色变和热稳定性。

最近曾对偶氮苯互变异构机理进行过仔细的评述^[104]。相当大的一部分动力学研究是采用飞秒光谱，或用共振拉曼 (Raman) 激发谱形分析来完成的。也研究过偶氮苯在液晶技术中的应用 (参见 14.6 节)，其中有：微电子技术用开关元件、高密度数据贮存和非线性光学材料等^[123]。此外，对甲亚胺 (azomethine) 染料^[124] 及半硫靛 (hemithioindigo) 化合物^[125]，如化合物 78，的 (E)/(Z) 光变色体也已被研究过 [图式(13-21)]。

图式 (13-21)



R = 5-(C₆H₅) 和 7-(OCOC₂H₅)

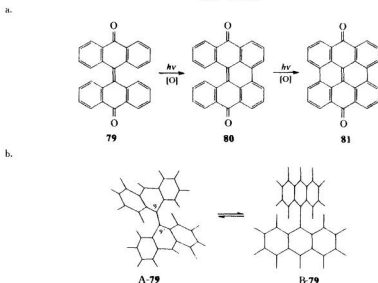
另一类光变色体是联萘酮 (bianthrone, 79) 及其相关化合物，它们可环化或脱氢成半日花酮 (helianthrone, 80) 或萘并二萘酮 [naphthodianthrone, 81; 图式(13-22)a]。此外，就像 Meyer^[126] 在 20 世纪初揭示的那样，联萘酮不仅有光变色性，而且也有热变色性。联萘酮 (79) 有两种形式：室温下黄色的 A 式和温度升高时产生的绿色 B 式。两种形式的分子都能改变形式以便将由两个萘核间空间相互作用而产生的张力释放出来。A 式环间呈非平面，它们的中心 C=C 键呈 9° 扭转。其结果形成一种看起来像一双蝴蝶的结构 [图式(13-22)b]。Evens 及其合作者^[128] 研究结果表明，在温度升高时开始出现 B 式，建立起真正

● Hampp 在他的综述中提到 21 种重要用途^[120]，其中有：电荷转移、光电过程、信息贮存、信息处理。1980 年发表了第一个有关细菌视紫红质应用专利。到 1990 年，已注册了 60 个日本专利、20 个美国专利和 10 个欧洲专利。

● Feringa 等把双萘酮及其相关化合物称为“过度拥挤的乙烯类化合物”，其中某些衍生物甚至可作为手征性光学开关^[127]。

的平衡。而此时 A 态却仍然占主导地位。通常认为, 绿色 B 式中两个蒽酮板块都是平面构形, 但中心 C=C 键有 43° 较大的扭转角。MINDO/3 计算也支持这些结果^[129]。计算结果认为, A 式中, 中心 C 原子 [C(9) 和 C(9')] 的 $2p_z$ 轨道间有重叠, 表明具备双键特性。然而, B 式计算的扭转角为 69° , 要大于 E-vens 及其合作者测定的 43° 。无论如何, B 态的 C(9)=C(9') 键肯定要比 A 态中的弱得多。

图式 (13-22)



有关联蒽酮的光闭环的化学和结构, 建议参考 Muszkat 的综述^[130]。

这里还有一些光变色化合物没有讨论, 主要原因是: 它们或者只是偶尔有些研究, 或者其研究近年来逐渐下降甚至已停止。有关二氢卟啉、醌、嘧啶螺环己二酮、4,4'-联吡啶、噻嗪 (最后两类属电子转移依赖过程) 更多的信息可参考 Crano 和 Guglielmetti 专著的第一卷^[69]。

13.8 热致变色 (thermochromism)

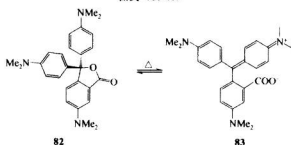
本书的 1991 年版 (包括其他一些著作) 是将光致变色和热致变色 (或称热变色) 化合物合并在一章中讨论的, 其重点则在光变色过程。在现在的第三版中, 尽管这两种现象有很多共性, 我们还是决定把热变色和光变色分为两节来讨论。然而, 它们之间有一个根本区别: 近代光变色反应的时间可缩短到皮 (pico) 秒, 甚至飞 (femto) 秒级。但热变色反应就相对要慢得多, 这也就决定了它的用途。

也有一些热变色反应时间小于秒级。例如, 酸/碱指示剂或某些还原氧化指示剂 (参见 15.5 节) 的变色。尽管这些反应事实上也是 ‘热过程’, 但并不叫热变色。与此类似有些溶剂变色染料也是热变色物。酚酞是一个突出的例子, pH 值低于 9 时无色, 在水中高于此值即变为桃红色。然而它在乙酸钠甲醇溶液中

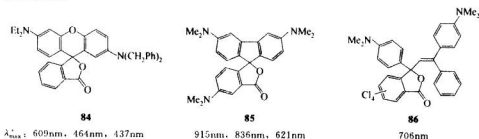
20℃下为浅桃红, 60℃时却成深桃红色。不仅如此, 当它溶在三乙胺甲醇溶液中时就出现相反现象, 亦即在室温下是深桃红, 温度升高后颜色就变成浅桃红色^[131]。

螺内酯是热变色化合物中最重要的一类。最早产业化商品的代表就是结晶紫内酯 (CVL●, **82**) , 它在室温下无色, 温度升高后变为深蓝色的双离子结构 (**83**) [图式(13-23)]。

图式 (13-23)



其他热变色 (螺) 内酯有茆烷, 例如 **84** 或 **85** 和乙烯基-2-苯并 [c] 呋喃酮, 如 **86**●。这些化合物都与螺吡喃 (见 13.7 节) 十分相似。有些化合物如 **33**, 则既能光变色, 又能热变色^[71]。总体而言, 已研究过大量的螺内酯化合物及其热变色性质^[132]。同时应指出, 其中很大一部分工作是在俄罗斯完成的。



注: 上述化合物所有最高吸收值均在开环 (未画相应结构) 下测得^[132]。

按照一系列对螺内酯开环反应包括从头计算 (ab initio) 法在内的理论研究结果^[134], 最大能垒是内酯中 O-原子与相邻螺中心 C—O 键的伸展, 在过渡态约为 1.95 Å (1 Å = 0.1 nm)。产生的顺式开环结构很快就重排成稳定的反式结构。

用实验来测定闭环与开环间的平衡以及活化能有一定的难度。但 Manuschreck 等^[135]指出, 通过研究带供电 (D-) 取代基的螺苯并吡喃 (**87**, X = CH)、螺苯并-1,4-噁嗪 (**87**, X = N) 以及一些有强热变色化合物的外消旋性能 [图式(13-24)], 可间接导出活化能。他们研究了近 50 个不同的从无活性到有高

● 注意, 勿与结晶紫 (参见 4.3 节分子式 4) 混淆。

● 化合物的合成见 [133]。

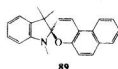
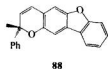
度热变色性的染料。例如, 2-甲基-2-苯基-2*H*-苯并 [b]-吡喃并 [2,3-*f*] 苯并呋喃 (88)。其活化所需自由能 (ΔG^*) 为 $132.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 它在室温下不能开环。而 2,3-二氢螺 [1*H*-吡啶-2,2'-萘并 [2,1-*b*] 吡喃] (89), 室温下的半衰期约 10s (108℃时 $\Delta G^* = 81.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

与螺内酯结构类似的还有螺 [环己二烯吡喃] 酮类, 即 90a。Minkin 及其作者最先在 Rostov 发现了这类化合物^[136], 随后即进行了深入的研究^[137]。在当时结构类型 90 为质子型, 其性质不仅与开环反应有关, 还涉及质子转移重排, 结果得到席夫碱类化合物 90b [图式 (13-25)]。

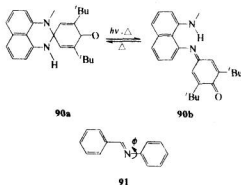
除螺内酯及螺 [环己二烯吡喃] 酮外, 91 类型的席夫碱则是另一大类热变色化合物。早在 1909 年研究结晶邻羟苯亚甲基苯胺时就发现有光变色和热变色现象^[138]。但只是在以后才认识到这些化合物的热变色与它们的光变色相反, 只有平面分子才能发生热变色。

图式 (13-24) 用外消旋法测定光变色反应活化自由能 (ΔG^*) 的典型的螺化合物
D 代表供电子基 [$\text{R}'-\text{O}$] 或 [$\text{R}'-\text{NMe}$], 它们也是杂环中的基团 (承 Manuschreck 等同意发表^[135])

	R	D	X		R	D	X
2-芳基-2-甲基苯并吡喃	Me	Aryl	CH	螺[氧茚-苯并吡喃]	$\text{R}'-\text{O}$		CH
2-烷氧基苯并吡喃	H	Alkyl-O	CH	螺[吡啶-苯并吡喃]	$\text{R}'-\text{NMe}$		N
螺双苯并吡喃		$\text{R}'-\text{O}$	CH	螺[吡啶-苯并吡喃]	$\text{R}'-\text{NMe}$		CH

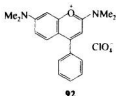


图式 (13-25)



最后还需提到, 染料/染料或染料/添加剂溶液的聚集状态中也能观察到颜色对温度的依赖性。文献中也提到很多这样的现象。这里我们只介绍两个

最近发表的例子。Seeboth 等介绍了热变色高分子水性凝胶, 由于酚盐和酚基团间的氢质子转移平衡引发了变色^[139]。Matsushima 等研究了亚甲基蓝(18)和黄烷(flavylium)离子染料 92, 发现在基质糖凝胶存在下, 有很热的热变色现象^[140]。



现在让我们回到讨论热变色工艺技术应用上来。Matsushima 等写道^[140]: “对一个物理过程, 我们主要希望它有更好的可逆性, 而对不可逆副反应和分解则不敏感”。尽管现在还不能推广, 但必须牢记这一论述。

20 世纪 60 年代起, 螺内酯就用来制备无碳复写纸(参见 14.9 节)。其显色技术或采用加热^[141]或与酸(酸性白土或含酸微胶囊)作用, 结果生成了实际上不可逆的有色体。现在, 也已开发了可逆热变色体系。它将无色色基和显色剂溶于能在常温固化但不挥发的憎水性有机“溶剂”中, 再包成微胶囊。当加热时固态溶剂基质熔化, 导致发色或变色, 冷却后体系又回复到原来状态。遗憾的是在文献中还没有精确描述过发生这种过程的机理^[133, 142]。

与用荧光染料进行钞票防伪相似, 在这一领域中也可采用热变色化合物, 例如用于纺织品的鉴别。Marks & Spencer 在他们的商品中夹带一条热变色线, 它在加热后就能见到颜色, 过后就退色^[143]。对化学感兴趣的集邮家也会关注类似的效应, 反之亦然。在英国为 2001 年诺贝尔奖设计的 2 便士邮票图案是采用了 1996 诺贝尔奖分享者 Halord Kroto 爵士发现的富勒烯(buckminsterfullerene)。但很多人都不知道(或没有故意去做)的是, 当你用一个手指按在邮票图案上时, 部分图案会变色, 从而露出一个被包在“球烯”中的离子!

13.9 化学发光(chemiluminescence)

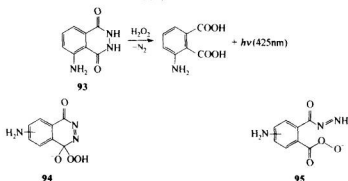
在化学反应中电子激发中间产物形成时通过发射光放出能量, 这种现象称为化学发光^[144]。这种反应主要有三类: ①过氧化物的分解(包括生物发光和依靠过氧化草酸酯的发光过程); ②单线态氧反应; ③电子转移过程。

发光(luminescence)这一名词的来源, 可追溯到合成化合物鲁米诺(luminol)(93), 当将它氧化成 3-氨基邻苯二甲酸时就会发光[图式(13-26)]。从机理上来说, 化学发光是一种十分复杂的现象, 其中很多问题还没有确切的答复。按 Merényi 及其合作者^[145]的观点, (93) 鲁米诺氧化中的关键中间体是相应的 α -羟基过氧化氢衍生物 94[●]。在生成过氧酸时发生 C—N 键断裂, 紧接着质子转

● 在 Merényi 的研究工作中^[145]中间产物 94 及 95 中氨基的确切位置并不清楚。

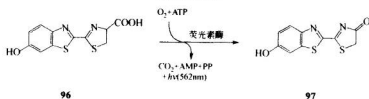
移得到乙酰叠氮物 **95**，它的寿命约有 30min^[146]。随后几步就很快（生成邻苯二甲酸的同时放出氮），并包括实际的光发过程。

图式 (13-26)

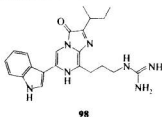


生物发光现象最适当的例子是萤火虫发光。在化学上，此过程涉及在腺苷磷酸三酯 (ATP) 和荧光素酶存在下，荧光素 (luciferin)● (**96**) 被空气氧化成氧化荧光素的过程^[147] [图式(13-27)]。它的量子产率 ($\Phi=0.88$)，比最好的合成发光材料要高出十多倍^[148]。

图式 (13-27)



海洋甲壳类动物如 Cypridina，是特异生命形态的代表。Cypridina 的荧光素 (**98**) 结构与萤火虫的荧光素完全不同^[149]。它的生物发光化学过程只需要酶 (Cypridina 荧光素酶)，而无需氧分子●。



98

所有发光过程的光强度（即光子发射速率）与氧化反应速率有关，同时也与参与反应分子浓度有关。因此，化学发光可作为分析方法，尤其在临床化学和生物化学中，例如用荧光素测定 ATP 浓度（见上文）。鲁米诺重氮盐与蛋白质中

● 很遗憾，荧光素 luciferin 这一名词不仅代表化合物 **96**，而且也被作为所有生物发光天然物质的通用名词。

● 有关自然界与氧相关过程的综述，可参阅 [147]。

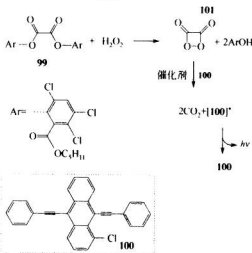
的酯氨酸基团（以及其他基团）偶合，可用于追踪不可见的蛋白质。基于化学发光反应的分析方法也可用于免疫监测和测定生物体活细胞的数目^[150]。

也有少数合成的发光材料。其中有两个古老品种的代表是 Wurster 红及 Wurster 蓝（8.2 节的相应结构 4,5），当与阳离子游离基接触时就会发光^[151]。进行的化学过程与前面提到的基本一致。然而，近几十年来对它们的兴趣却在下降。

具有工业价值化学发光过程的一个范例是 20 世纪 60 年代由美国氰胺公司（American Cyanamid Company）^[152] 开发成功的发光棒——Cyalume。后来，由于该公司解散，所需的化学品就由 J. F. C. Technologies, Bound Brock NJ 生产；而棒本身则在 Omniglow, Springfield MA 装配。基于同样化学原理的类似发光棒也在日本及中国生产。真正化学发光过程是基于芳基草酸酯与过氧化氢间的反应 [图式(13-28)]。

在发光棒中有两个隔离的装有化学品的小容器，用物理方法能使之相互接触。其中一个装有双（3,4,6-三氯-2-[(戊氧基)-羰基]苯基）草酸酯（99）及荧光染料 1-氯-9,10-双（苯乙炔基）蒽（100）在邻苯二甲酸二丁酯中的溶液。另一个则装 4% 双氧水，有活化作用的叔丁醇和水杨酸钠（2-羟基苯甲酸钠）^[153]。当上述反应试剂互相混合时，会发生一系列反应，其关键中间产物可能是 [1,2]-二氧杂环丁烷-3,4-二酮（101）。虽然后者不论在这一反应或类似反应中都尚未被确证，但它与原始实验数据都能吻合^[154]。

图式 (13-28)



最近，Yashinaga 等报道：某些无机固体存在可增进 99 的化学发光^[155]。

有多种用于求救信号的化学发光配方，包括飞行器救生滑梯及在无电力供应情况下的类似应用技术^[156]。

Schuster 和 Schmidt 对化学发光的物理化学进行了评述^[156]。通论性文献有：Gundermann 和 McCapra, Krasovtiskii 和 Bolotin 以及 Campbell 的著

作^[157]。Gundermann 和 Lieske 发表了关于醌构化合物化学发光的论文^[158]。至于近期关于生物发光的综述, 建议参阅 McCarty 和 Guthrie 的工作^[159]。

最后要提到但并非不重要的晶溶发光(又称水合发光, Lyoluminescence)。光照射固体发光后, 接着发生溶解现象的称为晶溶发光。有某些咕吨染料存在时能增进这一过程^[160]。

13.10 电致发光 (Electroluminance)

电致发光(或称电发光), 即电诱导光发射。指的是: 当往一合适的半导体中导入电荷时会产生的发光现象。在电子载体内发生电子与“空穴”间的重组就立即导致这种类型的发光。若半导体在吸收 UV、VIS 或近红外光时开始发光, 即有电子转移过程, 就称为光诱导电发光(photoinduced electroluminance)。

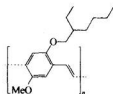
电发光现象是由 Destriau 在 1936 年首先发现的^[161]。它将含硫化锌/磷粉的绝缘体放在一对电极中间就开始发荧光。在半导体发展推动下, 通用电器(General Electrics)公司在 1962 年首先推出了能发射红光的 GaAsP 半导体商品发光二极管(Light-emitting diode, LED)^[162]。在以后的几十年间开发了一些其他半导体, 其发射光可包括整个 VIS 谱带区。

如果用高倍放大镜去观察普通电视机的屏幕, 就会发现灰色平面上有许多按一定顺序排列的红、蓝、绿小矩形块。通过改变各矩形块光强度就能得到所有各种色谱的颜色。这种光源来自涂在屏幕玻璃内侧表面上的无机发光材料(phosphor)涂层, 当用电子束轰击时就能发光。无机发光材料并不是磷衍生物, 而是掺入金属离子的无机化合物。例如, 发射红光的矩形块可能含掺杂铕离子的氧硫化铱($Y_2O_3:S$), 而发射绿或蓝光的矩形块则通常是含相应地掺杂铜或银离子的硫化锌。

20 世纪 60 年初就发现有机电发光材料。但开发的不够成熟, 或是产业化难度很大。直到 80 年代后期才开始发现了一些有实用价值的荧光染料。其中有一个例子是在显示屏上涂聚(对亚苯基-乙烯)(poly-phenylene-vinylene, PPV; 102)。采用部分透光的氧化铟锡(ITO)作电池阴极, 而阳极则是正电性金属(Al、Ca、Mg 或 In)。通过加热可将高分子预聚体薄膜转化成 PPV, 并使 PPV 掺杂到发光二极管中[●] [参见 3.5 节的图式(3-13)]。



102



103

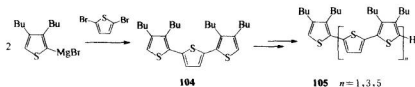
● 基于有机化合物的发光二极管称为有机发光二极管 (OLED)。

由 Holmes 及其合作者^[163]发现的第一个 LED 发射绿黄光, 其强度相对应的量子产率只有 0.05%。一年后 Braun 和 Heeger^[164]成功地采用不对称取代的 PPV(103), 可将此数值提高到 1%。上述事实明确地显示出有机化学在实际应用中的影响。以后几年中涌现出了用作 LED 的不同类型掺杂或不掺杂并带取代基的聚噻炔材料, 同时对它们的加工性能, 物理和机械特性以及发射光颜色进行了详细的研究。对大多数应用技术来说, 荧光颜色必须处于 VIS 光谱范围内, 亦即 400~700nm。这一要求相当于 HOMO/LUMO 或‘电子-空穴’间的能阶差为 2.7~3.0eV。这种有关电发光技术非常基础性的讨论是在 20 世纪的下半期主要由凝相 (condensed-phase) 物理学家做出的, 同时也把我们带回到严格解释电发光效应的分子轨道理论中 (参见 2.3 节)。

另一类非常有意思的电发光装置是基于低聚和聚噻吩材料, 它们的中性态及氧化态对热都非常稳定。最先合成这类化合物的是 Yamamoto 及其合作者在 80 年代初发表的工作^[165], 也可通过 1999 年的综述了解这段历史。Yamamoto 发展了多种合成有机高分子的方法, 包括超过 65 种单体和 17 种不同类型的噻吩环^[166]。

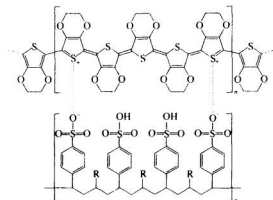
Bäuerle 及其合作者也发展了含噻吩化合物的合成法^[167]。其中一个例子是 2,5-二溴噻吩和 2-溴-3,4-二丁基噻吩的格氏试剂[●]间的 Ni 催化交链偶联得到的三元化合物 104 [图式(13-29)]。再通过类似的步骤, 包括单乙炔化、铜引发二聚和硫化物阴离子闭环, 最终得结构 105 类型的低聚噻吩。

图式 (13-29)



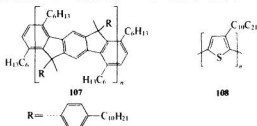
化学工业很快就认识到聚噻吩作为功能色素的巨大前景。20 世纪 80 年代中期, 拜耳 (Bayer) 开始开发基于 (亚乙基二氧) 噻吩 (= 2,3-二氢噻吩并 [3,4-b] 1,4-二噻英, 2,3-dihydrothieno-[3,4-b] [1,4] dioxine) 结构的高分子化合物。90 年代最先出现的商品是用于照相胶卷的抗静电层材料。此后也用作钽和铝电容器的高分子反电极。后者商品牌号为 Baytrons, 其结构属聚-(亚乙基二氧) 噻吩。特别有意思的是称为 Baytron P(106) 的混合物。它是由聚-(亚乙基二氧) 噻吩的双阳离子体和聚-(苯乙烯单磺酸) 的双阴离子体组成的多离子对。两者间无共价键结合, 在毛细管电泳力作用下离子对可以分离^[168]。其双阴离子体聚合物是浅蓝色, 而中性体却是深蓝色。Baytrons 的生产在 2000 年已由 Bayer 转让给 H. C. Starck 公司, 两家公司都在德国的 Leverkusen。

● 原文为 2,5-二溴噻吩的格氏试剂与 2-溴-3,4-二丁基噻吩反应, 疑误, 现按照图式(13-29)改正。
(译注)



106 $R = C_6H_4SO_3H$

高分子混合物经常能引起发光颜色的变化。其中最突出的例子是梯形高分子 107 中混入少量聚(癸基噻吩)108^[169]。随着两者比例的变化,它的颜色能由蓝变到黄。此外,直到 1999 年,在有机发光二极管中这种高分子混合物的量子产率可高达 4% 以上。这一结果与在噻吩衍生物光变色中观察到的规律是一致的。后者当含有 1,2-二芳基及 1,2-(杂芳基)乙烯时效果最好。

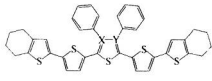


107

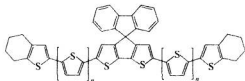
108

另一种制备 LED 的方案是将类型 109 及 110 的低聚体引入到高分子晶格中,以作为空穴转移发光器^[170]。化合物 110 是一个多分散型●共轭高分子化合物的实例,对它的兴趣主要来自其中带的苄核。这种高分子能成为发蓝光的材料,它的光致发光能力和量子产率都高。

已经开发了类型 111 的螺双苄。例如,在德国法兰克福的 Covine 有机半导体公司 (Covine Organic Semiconductor GmbH)。他们的目标是制得理想的发红、绿、蓝光的 OLED^[172]。遗憾的是至今还没有公布所发生的确切结构变化。

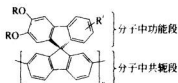


109 $X, Y = C, N$



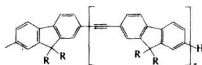
110

● 20 世纪 90 年代开始,单分散型化合物越来越使研究者们感兴趣。在此领域中,特别是低聚(噻吩-乙烯)化合物,做出主要的贡献的是 Roncali 及其合作者^[173]。

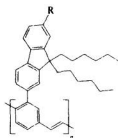


111

结构更简单的含芴高分子是由 Tsutsui 及其合作者^[173]合成的低聚(9,9-二己基-2,7-芴-乙炔)化合物(112)。另一种方法是把芴基引入到 PPV 链上, 如 113^[174]。然而, 7-位上的取代基(Me, CN)对电发光性能(开电压、最高发光度以及外部量子产率的效率)却有副作用。



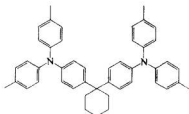
112 R = C₆H₁₃ (n = 3, 4)



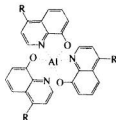
113 R = H, Me, CN (n = 2, 3)

我们可以顺着本节讨论材料类别的主线由高分子的 PPV, 经低聚体或类低聚体的半导体, 直到低分子量材料。这些化合物对多层发光装置是必需的。

在 1987 年, 由 Tang 和 VanSlake 在柯达 (Kodak) 公司开发的很早期的电发光装置在历史上具有重要意义^[175]。它采用带取代基的双(三苯基胺) 114 和 1:3 Al/异喹啉络合物 115 为电发光材料, 将两者分别放在分隔层中。Al 络合物在其中起给电子体作用, 而取代双(三苯基胺)则提供电子空穴。后者可在 Ag 阳电极和对 VIS 光透明的氧化铟锡 (ITO) 阴电极间输送电荷。



114



115

20 世纪 80 年代后期起, 很多其他的金属络合物都被认为可作为电子输送发

光器。特别是稀土元素，也包括硼络合物。也可采用掺杂的荧光染料，其中最重要的代表是红荧烯 (rubrene, 116)。对大量的单胺-、双胺-以及更复杂的胺都曾经试验过作为空穴输送剂的可能性。



116

低分子量功能染料，以及碳环和杂环芳香化合物可以用物理方法添加或作为共轭链单元联在高分子上，以改善它的电荷输送性能，甚至可用作空穴-堵塞材料。

到 2002 年中期，已经发表了近 1000 篇有关 OLED 技术的各种论文，包括聚合物配方、共聚以及添加剂。很明显，我们不可能重温所有内容，而只能选择性地介绍一些重要的文章。其中有：关于酞菁^[176]、低聚卟啉^[177]、噻吡啶酮^[178]、方酸^[179]以及吩噻^[180]的资料。Mortimer 及其合作者发表了两篇电变色材料的综述，部分集中在无机化学边缘学科的化合物^[181]。近期关于有机电发光材料涉及面最广的当推 Mitschke 和 Bauerle 的综述^[182]，其包含的文献超过 700 篇。

作为本章的结尾，我们还要提及两种技术，即发光电化学电池和电产生化学发光。发光电化学电池由电发光共轭高分子组成。它的发光是利用了处在氧化铟锡 (ITO) 和铝电极间高分子电介质的导电功能[●]，是由 Heeger 及其合作者在 20 世纪 90 年代中期提出的^[183,184]。随使用电压不同，用这一技术即可得到不同的颜色。

另一种类似的技术是电化学发光装置，它依靠电介质电池（即所谓的电产生化学发光）产生发光。将一定的电压加到在支撑电介质中的电发光物种上，就产生激发单线态或三线态，它们就是即时发光的光源。钌络合物，特别是 Ru/双吡啶基盐（参见 13.11 节）的电产生化学发光，常用于草酸盐 ($C_2O_4^{2-}$) 的法医鉴定^[185]。

13.11 太阳能转化用染料

在从技术的角度来讨论太阳能转化以前，先探讨一下自然界光合成过程的进化。当生命有机体离开海洋登陆后，就开始利用太阳能来积聚 CO_2 和 H_2O ，以用来合成基本天然有机化合物，特别是葡萄糖。作为副产物，就释放出分子氧

● 关于此功能的图解，可参考文献 [182] (1496 页图 5)。

(O₂)。为此目的, 首先由叶绿素 *a* 和 *b* 来吸收太阳光, 然后将它转化和分配于化学合成以及其他需要能量的细胞制造过程。据我们所知, O₂ 的释放才使以后进化到高等陆地动物、最终到人类成为可能。

太阳能转化成化学能的效率对耐盐海洋细菌[●]中的细菌视紫红质来说约为 15% (参见 13.7 节), 叶绿素则约为 35%^[186]。这里有两点值得一提: 首先, 这些数据比我们已有技术 (见下文) 达到的相对要高; 其次, 如把叶绿素不太稳定 (用相应经典染料或功能染料的专用术语来说, 即叶绿素的耐光牢度差或耐疲劳性低) 这一事实考虑在内, 此结果则更为令人惊奇。

与任何将太阳能转化成可贮存能量的体系有关, 有三个根本问题需加考虑。第一, 染料必须在 VIS 和/或在近红外区有吸收。第二, 染料的激发态必须有足够的寿命以便进行化学反应。第三, 一旦发生化学反应, 必须避免逆反应以及能将活性产物互相分离。

绿色植物的光合成机构是它们的叶绿体, 它是一种厚度为 4~6nm 的双层脂质膜。光子的吸收分两步。先由叶绿素 *a* 和 *b* ($\lambda_{\max}=680\text{nm}$) 吸收, 再单独由叶绿素 *a* ($\lambda_{\max}=700\text{nm}$) 吸收。第一阶段从 H₂O 中产生出 O₂, 而在邻近的叶绿素中的类胡萝卜素保护它们不被单线态氧降解。第二阶段中, CO₂ 在碳-还原循环中发生还原。两个反应体系的分开进行就避免了由 CO₂ 得到的产物被同时产生的 O₂ 再氧化。

在某些人工太阳能转化体系中成功地使用了膜片。Kuhn、Möbius 及其合作者采用单一染料在一定的界面层上或用被长直链烷烃脂质层隔开的两个染料进行过基础研究^[187]。

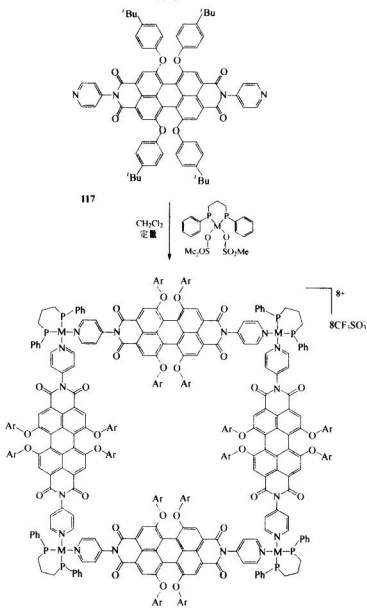
不幸的是, 在人工体系中使用叶绿素并不现实, 因为它的化学和光化学稳定性太差, 而自然界则是通过快速反应以及再生来解决这一问题的。在植物王国中, 到了秋天大部分植物的这种反应就会终止, 叶子就变成黄、红或棕色。说明这是叶绿素降解的结果, 但其他天然色素却不降解或慢得多。

自然界为更好地持久贮存光化学能量发展了日光捕集体系。几年前, 发表了紫红色细菌——紫红假红曲素病毒 (*Rhodospseudomonas viridis*) 的部分结构^[188], 给人的印象非常深刻。它的反应中心分为两部分: 27 个叶绿素和 9 个通过部分共价键相互连接的分子, 但它们的稳定性也来自在自装配蛋白质晶格中的非共价键结合。由于不同的研究组都在进行这种大聚集体的体外合成, 我们将简要地讨论其中两种体系。

Würthner 和 Sautter^[189]研究了带取代基的花/黑色素装配件的分级自组合。作为模拟体系, 他们选择有强烈荧光而且稳定的花衍生物 117 做中心日光捕集单元。它在整合的铂或钡二价阳离子存在下, 很容易并定量地生成四方形四聚体 (118) [图式 (13-30)]。

● 也有的细菌用叶绿素特殊变体作为能量转化单元。从化学上看, 这种变体与绿色植物稍有不同, 它在 3-位上把乙烯基换成乙酰基, 同时在 D 环上取代基的构象也不同 (参见 5.1 节, 化合物 3)。

图式 (13-30)

118 Ar=4-(^tBu) C_6H_4 , M= Pr^{2+} , Pd^{2+}

118 中苯氧基上的 O 容易与处于四聚体上面或下面的花丁酸 (pyrenebutyric acid) 生成氢键。当用 UV 光 ($\lambda_{\text{max}} = 330\text{nm}$) 照射这个体系时, 光子能量就转入层内, 开始发射荧光 ($\lambda_{\text{max}} = 616\text{nm}$)。由于这一日光捕集体系的转化效率约为 50%, 是一个良好的仿生模型。

Calzaferri 发展了一种能起天线作用的分子筛——L 圆柱体人工太阳能捕集体系^[190]。特殊组成的阳离子染料 (焦宁和噻宁) 作为叶绿素模拟物装填到单维

分子筛管子中，然后用具有活塞形状分子来‘封闭’分子筛管。这种分子的头部要比分子筛通道的开口部分大，而小的一端则通过柔性的隔离体与头部相连。这种体系的缺点之一是装入管内日光捕集色素大概的数目，要受主体结构内径的限制。

Willner 及其合作者开发了一种能在金原子间保持有规律空间的体系^[191]。在氧化铟锡 (ITO) 玻璃层上涂一层 (3-氨基丙基) 硅氧烷薄膜，加入载负电荷，由柠檬酸盐稳定的金原子并用使之产生静电结合；然后再将四氮离子环构物双-(对亚苯基-对联吡啶)119 加入以固定被柠檬酸盐稳定的金原子；这样就完成了第一层操作。多次重复上述两步，就可得到符合要求的多层材料，如图 13-3 所示。第一批五层的 VIS 光谱显示出五种完全不同的情况：开始在单层时，只在 $\lambda=520\text{nm}$ 处有弱吸收，到五层时，在 650nm 处产生强吸收。相应的伏安图说明它符合外部金氧化物/Au 表面键合的还原/氧化机理。

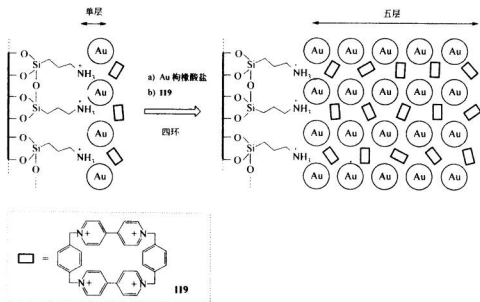


图 13-3 Willner 和 Willner 研究的在不同波长下光捕集有序单层材料^[191]

Willner 及其合作者还将金纳米粒单体引入到蛋白质中，并用微电极接到它的还原氧化位置上^[191]。

目前全世界能量消耗的总数约为 6 万亿瓦 ($6 \times 10^{12} \text{W}$)。这一数值只占总太阳能的 0.1%。能否在 21 世纪单独用光化学过程来解决我们的能源问题？数十年来，我们已在设法利用太阳能，例如，用太阳能收集器加热水、发电。瑞士并不是一个阳光最充足的地区。尽管这个国家有 70% 电力来自 Alpine 湖和低地河流的水电站，但已立法规定不能用电热锅炉，而只能用屋顶太阳能收集器来加热私人游泳池的水。更令人惊奇的是，所有瑞士常用的交通工具——电火车，也用这种电力作动力。即便如此，我们还有数百万辆轿车和卡车在路上行驶，还用天

然气及油作为室内热源。而这种能源迟早会被彻底耗尽。更进一步地从长远来说,世界上的水电站不论在数量上或发电容量上都不能完全满足我们的需求。而采用加热水的方法贮存太阳能,例如加热到 50°C ,也不足以把能量“提浓”到满足各种用途的要求。

从技术上说,有两种利用太阳能的基本途径:①用光电池转化成电流;②将 H_2O 光解成 H_2 和 O_2 ,随后氢再氧化(化学能库)。

光电化学过程的科学和工业基础,直到 20 世纪 60 年代才开始发展。Labhart 1977 年的综述^[192]集中在染料将辐射吸收转化为化学、电和热能的机理,但并没有任何有关光解的叙述。然而,情况很快就发生了变化。1980 年 Hann^[193]写道:“……这一领域发展得实在太快,以致任何综述从付印时起就已落后于时代。”

19 世纪末就已经发现了光和电之间有关联的现象。Lenard 在 1899 年就认识到用 UV 光照射金属板时会放出电子。这一实验就是 1905 年爱因斯坦(Einstein)提出的假定光子●以及其能量与布朗克(Planck)常数 h 成正比的基础。

在 20 世纪,此现象以及其他的现象成了半导体技术基础,包括在光电池中产生光电流。最常用的也是研究得最多的光电池半导体是晶体硅。每一个 Si 原子最外层的四个价电子,每个电子都分别处于与相邻的四个电子成对构成晶格的四个轨道中。在温度高于 0K 下,这些键会被热或光激发,引起断裂。结果就会产生一个电子,同时还在晶格内留下一个‘游荡’的电子空穴。尽管提出空穴是一种概念化的技巧,但可把它当作电子一样处理—最简单的处理办法是恢复相应电荷的符号。

当电子与空穴在 Si 晶体外的电路中被迫流动时,电路内就产生电流。为避免电子和空穴在光电池内立即再结合,必需配备所谓的 p/n 结●。它产生的内电场能把光发生的电子和空穴隔开。p 部分的空穴多, n 部分的电子多。这种 p/n 结是用掺杂法制备的,例如用原子价不等于四价的微量 ($\times 10^{-6}$ 级) 原子来取代 Si。因此,比 Si 原子价高的,如 P、As 可作为 n 结的掺杂剂,而比 Si 原子价低的,如 B、Ga 则是 p 结的掺杂剂。

单晶硅并不是制光电池的惟一材料,多晶硅(甚至在薄层电池中的无定形硅)也可用于制光电池。所谓的化合物太阳能电池是基于周期表第 13 族和 15 族(如 GaAs、 $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ 、GaSb)以及第 2 族和 6 族(如 CdS、CdTe、 CuInSe_2)的化合物制成。尽管事实上硅是地球表面第二种最丰富的元素,但在规划未来时,也应考虑防止这种宝贵元素短缺相应的策略。

在 Ullmann^[194]和 Kirk-Othmer^[195]百科全书中都从理论及制造两方面对光电池进行了详尽的讨论。

● 直到 1926 年,才由美国化学家 Gilbert N. Lewis 提出光量子(light quantum)这一专用名词。

● 字母 p 和 n 依次代表正和负。

另一种光电池体系则来自卤化银照相与有机染料增感相结合的技术。远在一个世纪以前，在开发照相技术时就已观察到有机化合物的光电性能。1873 年，Vogel 建议用在照相剂中加入染料的方法以将银盐有限的感光范围扩大到整个 VIS 区^[196]；到 1887 年 Moser 报道了染料四碘荧光黄对 Becquerel 电流的放大效应^[197]。尽管还有很长的路要走，但这些早期观察到的结果却导致重大的技术发明。直到 1930 年左右，全色黑白照相才开始普及（参见 14.1 节），而电子照相技术则直到 1949 年才出现^[198]（参见 14.5 节）。

已进行了大量有关钌络合染料对半导体敏化作用的研究工作。1968 年起主要是对氧化锌体系，1980 年起则针对二氧化钛^[199]。然而，与本书的第二版不同，我们不再沿着发展的历史来讨论，而是集中在近期的发明。在简要介绍两种最新的用于水电解光化学过程以前，我们先讨论分子光电池技术。

在光合成中，电荷的定量分离是在飞秒级内完成的。这种非常基本的过程只能在绿叶中的多孔微结构内进行。为模拟这一过程，Grätzel 及其合作者制备了由 TiO_2 纳米颗粒烧结成网状结构组成的微孔层材料^[200~202]。稍后，其他研究组采用类似的过渡金属氧化物，例如 SnO_2 ^[203]、 ZnO 或 Nb_2O_3 ，也制得了含细小纳米晶体的微孔薄膜。然后用郎缪尔（Langmuir）式吸附过程，可将电荷转移剂或增感用染料以单分子层接到纳米晶体上，最后制得了光-电转换体系。

图 13-4 显示了 Grätzel 及其合作者在最近十年内研究的高效光-电体系进展情况。单一的 TiO_2 只在 UV 区有弱吸收，产生弱电流。当用增感剂三 [2,2'-二吡啶基-4,4'-二羧基] 钌 (120) 涂布在高表面积的 TiO_2 薄膜上时，电流相应增大，吸收也移至 VIS 区。更好的结果是在 1990 年用三聚体络合物 121 得到的。121 中的两个 Ru 原子起捕集太阳能天线的作用。硫氰根络合物 122 标志着又一次进步。最后，用 123 后，光吸收能覆盖整个 VIS 谱带^[204]。

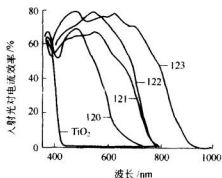
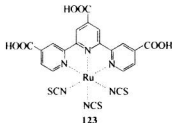
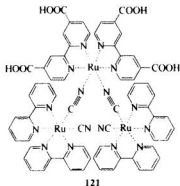
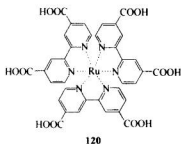


图 13-4 裸纳米晶体 TiO_2 薄膜与不同钌络合物增感的 TiO_2 的光电流作用光谱^[204]

除上述钌络合物外，Grätzel 及其合作者还研究了其他类型的色素，例如酞菁^[205]和菁染料^[206]。研究的目的是把两种互为补色的色素结合起来，使吸收谱带能贯穿 VIS 区而延伸到近红外区。关于微多孔 TiO_2 的早期实验，应参考 Fang 等的工作^[207]。



从机理上来说,光吸收导致电子受激染料将电子释放到 TiO_2 基体的导电带内。这种导电带内的电子越过薄膜进入外电路形成工作电流。电子再通过碘/碘化物还原氧化体系反电极的作用回到电池。还原的碘离子就扩散到结晶纳米膜表面,它们在表面上通过对增感剂阳离子的电子转移使增感剂再生;而碘化物则被氧化成碘或三碘化物。由位于 Colorado 州 Golden 的国家研究及能量实验室 (National Research and Energy Laboratory) 证实的上述过程总转化效率为 10.4%。由此可见,在不久的将来,上述过程有可能成为在技术上和经济上太阳能通过光电转化都可行的方案。

从远景来看,用电解水来进行大规模太阳能转化以满足人类日益增长的需求,其前途相对要小一些。所有为完成这一目标的方法,基本上都采用 UV 光,因为它的能量较 VIS 光高,但 UV 光却只占日光的 2%。近来有两个研究组声称他们能用 VIS 光电解水。Zhou 等^[208]用掺杂镍的氧化钨钽制得一系列的光催化剂 $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_2$ ($x \leq 0 \sim 0.1$),它们可引发直接电解 H_2O 得到化学计量的 H_2 及 O_2 。但量子产率太低,只有 0.66%,然而至少要高 10 倍才实际可用。Hayduk 和 Nocera^[209]在麻省理工学院 (MIT) 不用水做反应剂,而用含铈-铈中心键的金属络合物。这种过程从能量特性来看效果更差:量子产率低,催化剂不能全部回收。

13.12 染料激光

1966 年起,荧光染料和荧光增白剂在染料激光器中应用变得非常重要。本节在讨论染料激光器的化学以前,先要简单总结一下激光的物理学基本原理。

专业词汇激光 (Laser) 来自辐射受激发射导致光增强 (light amplification by stimulated emission of radiation) 的字首的缩略词。激光器是一种用于在 UV、VIS 及近红外区增强或产生相干涉光波的装置。早在 1917 年, 爱因斯坦就预言了它的基本原理。然而, 直到 1958 年才设计出第一台激光器, 而真正付之实用则要到 1960 年。与普通光源不同, 激光器产生的光束不散射。今天, 它是产生相干涉和严格平行光最重要的光源。激光器也用来获得高能密度的单色辐射光以及非常短的光脉冲 ($10^{-12} \sim 10^{-15} \text{ s}$)。这种精确的飞秒同步能量脉冲技术也给探索高功率非线性光学的新现象敞开了大门^[104]。

受激发光的原理见图 13-5。图 13-5a 光吸收使分子从基态 S_0 提高到激发态 S_1 、 S_2 等; 图 13-5b 以不同形式释放吸收的能量, 例如, 荧光。亦即受照射后在不同时间间隔内自发光, 此时发射的光子间没有位相关系。图 13-5c 当激发分子再用 S_1 和 S_0 间能量差相当的闪光照射时, 就在激发态 S_1 平均寿命内发生受激发光。这就意味着当用一个这种光子冲击激发分子时, 则发射出具有相同的能量、强度、位相以及方向 (偏振化) 的第二个光子。这就是激光效应。

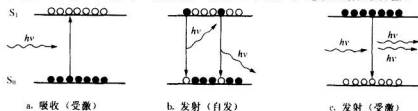


图 13-5 光吸收和发射原理

受激发光的条件是在闪光时激发态分子 S_1 的总体数 (population) N_1 要高于基态 S_0 , 亦即处于不平衡状态。在图 13-6a 中, 给出了在平衡状态下三个最低能阶分子的总数。 S_1 总体数可用“光泵”来提高。即用相当于把分子能阶提升到第二激发态 S_2 所需的、能量为 $\Delta E = E_2 - E_0$ 光照射。在该能阶上的分子释放出能量后, 部分直接回到基态, 部分则下降到第一激发态, 于是导致 $N_1 > N_0$ 。因而, 构成受激发光所需光能量为 $\Delta E = E_1 - E_0$ 的不平衡的总体数 (图 13-6b)。

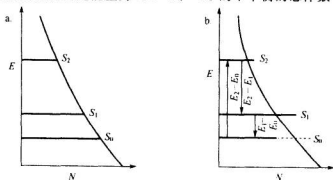


图 13-6 不同能阶激发分子总体数

a. 热平衡态; b. 光泵作用后

激光器结构的原理见图 13-7。活性介质 (active medium, AM) 是用于产生受激发光的体系; 光能泵 (EP) 提供逆变总体数所需的能量; M_1 和 M_2 是平行镜, 通过在激光器腔内多次往复起放大受激发光作用。少量激光由 M_2 离开激光器以便应用。Coleman 曾对激光器物理进行过较详细的, 但仍是原则性的描述^[210]。

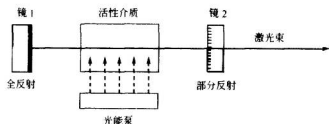


图 13-7 激光器的基本元件

现在激光已相当普及^[211,212]。它们用于通讯技术、显微手术 (特别是眼科以及医学其他各科) 以及光谱应用技术, 诸如拉曼 (Raman) 光谱 (跟踪光化学反应和研究超快速反应动力学; 同位素分离以及超微量分析, 例如, 检测浓度低到 $0.003\text{ng} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的 Na 原子浓度)。可采用多种体系做激光器的活性介质。除染料激光器外, 也还有固体、气体、化学以及半导体激光器。

1966 年 Sorokin 等^[213] 和 Schäfer 等^[214] 提出了第一个染料激光器。此后, 发表了许多有关染料激光的综述、进展报告、产品目录和专著^[215~217]。染料激光最重要的特点是它的连续可调频性, 这是它采用了另外类型的激光 (特别是气体激光) 泵入能量的结果。染料激光操作波长范围约为 $300 \sim 1285\text{nm}$, 每个单独染料的调频能力为 $40 \sim 50\text{nm}$ 。图 13-8 用图解方法来说明用于激光的各类荧光染料大致工作范围。其中列举了已测定过染料的量子效率、稳定性和纯度, 以及它们是否适用于激光技术。热分解和光降解产物和杂质可能会起猝灭剂作用, 因此会降低激光寿命。

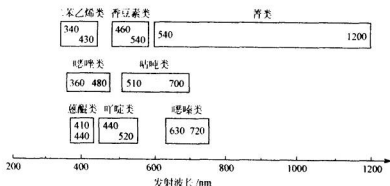


图 13-8 各种染料激光的工作范围^[218]

采用溶剂/凝胶 (sol/gel) 法制得的无机玻璃能代替液体作为激光介质。溶

剂/凝胶法是将烷氧基硅烷水解，随后进行缩聚。染料可在开始阶段就加到体系中。若染料有荧光，这种介质就可用于激光。起初用咕吨和香豆素进行实验，由于它们的光稳定性差，结果令人失望。但近来，Reisfeld 及其合作者^[219]发现，花四酸二酰亚胺（参见 8.10 节）适于作为激光染料。

高效激光用染料的标准如下：高荧光量子效率（ $\Phi_F \geq 0.7$ ）、 S_1 态寿命要短（ $\tau \leq 10\text{ns}$ ）、转成三线态的系间窜越很小、对泵入辐射有强吸收以及具有高光化学稳定性。Maeda 1981 年的手册^[220]收集了 545 个用于染料激光的化合物，其中有：166 个合格的染料（其中有 73 个菁染料和 39 个咕吨染料）、109 个芳族和共轭二烯烃化合物以及主要是荧光增白剂的 270 个杂环化合物。Rohdamine 6G（参见 4.3 节，结构式 24）不仅是最早用于染料激光的两个染料之一，也可能仍是最重要的激光染料。

1976 年开发的稀有气体卤化物激光，即所谓的激基缔合物激光（excimer laser，例如 XeCl 激光），为染料激光泵引入了新的高功率工具。XeCl 激光特别有用的原因是它的发射波长为 308nm，而大多数染料都在这一谱带有强吸收。用这种泵激激光可保证激光能几乎进入 320~1000nm 所有（甚至超过）的发射区。图 13-9 描述了 Lambda Physik（德国）公司用于激基缔合物泵激染料激光的 22 个 Lamedachrome 系列激光染料的可调范围。

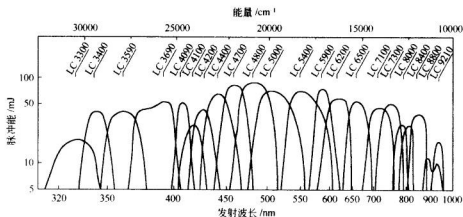
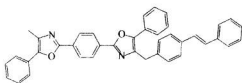


图 13-9 激基缔合物泵激染料激光用 Lamedachrome 染料 (LC) 的可调范围
(已获 Lambda Physik GmbH, Göttingen 同意, 从 Brackmann 著文献^[216], 272 页复制)

在染料激光器中只有低于 2% 的泵激原始能量可转化成激光能。这种低效率的主要原因是与闪光灯发射的连续宽谱带相比，激光染料的吸收带要小得多。在供电子染料上共价连接一个作为三线态猝灭剂的受电子染料就可提高转化效率^[221]。例如，将（亚苯基）双（苯基-5-噁唑-2-基）分子段与二苯乙烯单元相联结得到的化合物 124，就能达到这一目的。这种双荧光团染料进行能量转化的时间要低于 1ps。



124



125

近年来,对激光染料结构进行改进和/或加入合适的添加剂已用与提高激光染料的光稳定性。其中一个例子是香豆素 **125** 中 4-位甲基用更稳定的三氟甲基代替 (柯达公司的 Coumarin 152), 或加入单线态猝灭剂 1,4-二氮杂双环 [2,2,2] 辛烷 (DABCO)。Raue^[217]、Naumann 和 Langhals^[222] 以及其他作者也提出了其他有关高功率激光染料结构改进的一些例子。

另一类感兴趣的荧光染料是由 Kosower 等^[223] 合成的带取代基的 3,4,6,7-四甲基-1,5-二氮杂双环 [3,3,0] 辛-3,6-二烯-2,8-二酮 (**126a**)。化合物 $R^1 = R^2 = \text{Me}$, 也叫顺式 (甲基, 甲基) 双并吡唑 (bimane)。它的荧光量子产率很高, 约为 0.7~0.9; 而反式体 **126b** 却只有弱荧光。

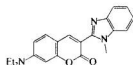
已发现化合物 **126a** 是优异的激光染料。它在 EtOH/Et₂O 2:1 溶液中为微黄色。此溶液的两个最高吸收在 225nm 及 370nm (相应的 $\epsilon = 12\,000\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 及 $5\,000\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。它的三线态最高吸收在 480nm, 相对较弱 ($\epsilon = 2\,500\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。幸好在靠近它的荧光谱带 ($\lambda_{\text{max}} = 450\text{nm}$, $\epsilon = 8\,500\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 的短波长一侧有一个的陡坡, 而在长波长一侧波形却较平坦, 一直延伸到 600nm。化合物 **126a** 作为活性介质的性能可与柯达公司的 Coumarin 30 (**127**) 相比拟。后者也有类似的特性, 包括其最高发射波长在 500~520nm。



126a



126b

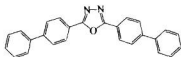


127

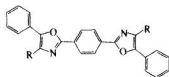
本书不再讨论 UV 区内有荧光的化合物, 但他们对设计发射光波长低于 400nm 的激光却很重要。多联苯常可满足这方面的要求。例如, 2,2'-二甲基-对三联苯 (可调范围: 312~352nm), 对三联苯 (320~360nm), 5-叔丁基-2-甲基-对四联苯 (346~377nm), 3,5,3',5'-四 (叔丁基)-对五联苯 (368~402nm) ①。

苯基取代芳杂环化合物常用作超近紫外区 (350~410nm) 的激光染料。例如, 2,5-二苯基-1,3-噁唑, 2,5-二苯基咪唑, 2-(萘-1-基)-5-苯基-1,3-噁唑以及 2,5-双 (1,1'-联苯-4-基)-1,3,4-噁二唑 (**128**)。二苯乙烯类, 例如 4,4'-二苯基二苯乙烯以及某些荧光增白剂则用作发射光波长靠近 400nm, VIS 区起始端的激光染料。

① 请注意, 确切的可调范围取决于泵激光的发射光谱。



染料激光不仅可用液体(染料溶液)作活性介质来操作,也可以用气体^[225]。染料-气体激光最有效的化合物是5-苯基-2-[4-(5-苯基-1,3-噁唑-2-基)-苯基]-1,3-噁唑(129, R=H),即POPOP(phenyl-oxazole-phenylene-oxazole-phenyl的首字母缩写)。其取代化合物(R=CH₂NEt₂)由于分子内单线态氧的猝灭作用而更稳定^[224]。



Boucher 等^[226]叙述了用于单层和多层激光染料产生气体的精致的高真空技术。有关激光器设计和染料激光的一般性近期综合评述, Titterton 的文章值得推荐^[227]。

- 1 J. Griffiths, *Chimia* **1991**, 45, 304; J. Griffiths, *Chem. unserer Zeit* **1993**, 27, 21; J. Griffiths, *Abstr. Colorchem.* **2000**, L22; H. S. Freeman, A. T. Peters (Eds.), *Colorants for Non-textile Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2000.
- 2 G. Porter, *Chem. Br.* **1980**, 16, 455.
- 3 K. Horie, H. Ushiki, F. M. Wimik, *Molecular Photonics - Fundamentals and Practical Aspects*, Kodansha, Tokyo, and Wiley/VCH, Weinheim, 2000; D. Wöhrle, M. W. Tausch, W. D. Stohrer, *Photochemie - Konzepte, Methoden, Experimente*, Wiley/VCH, 1998.
- 4 R. B. Woodward, R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie, Weinheim, 1970.
- 5 H. E. A. Kramer, *Chimia* **1986**, 40, 160.
- 6 R. Raue, *Rev. Prog. Coloration* **1984**, 14, 187.
- 7 M. Koizumi, Y. Usui, *Mol. Photochem.* **1972**, 4, 57.
- 8 M. Koizumi, S. Kato, N. Mataga, T. Matsuura, Y. Usui, *Photosensitized Reactions*, Kagakudojin, Kyoto, 1978.
- 9 H. Kautsky, H. de Bruijn, *Naturwissenschaften* **1931**, 19, 1043.
- 10 J. Griffiths, C. Hawkins, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1977**, 747.
- 11 I. Y. Chang, I. K. Miller, *J. Soc. Dyers Colour.* **1986**, 102, 46.
- 12 E. Bridgeman, A. T. Peters, *Textile Res. J.* **1974**, 44, 645.
- 13 C. Müller, *Am. Dyestuff Rep.* **1970**, 59, 37.
- 14 S. A. McIntosh, H. S. Freeman, P. Singh, *Textile Res. J.* **1989**, 59, 389.
- 15 H. S. Freeman, S. A. McIntosh, *Textile Res. J.* **1989**, 59, 343.
- 16 T. Nyokong, Z. Gasyna, M. J. Stillman, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 548.
- 17 E. Ough, T. Nyokong, K. A. M. Creber, M. J. Stillman, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2724.
- 18 W. A. Nevin, M. R. Hempstead, W. Liu, C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 570.
- 19 M. W. Rembold, H. E. A. Kramer, *J. Soc. Dyers Colour.* **1978**, 94, 12; M. W. Rembold, H. E. A. Kramer, *J. Soc. Dyers Colour.* **1980**, 96, 122; J. Ritter, H.-U. Borst, T. Lindner, M. Hauser, S. Brosig, K. Brederick, U. E. Steiner, D. Kühn, J. Kelemen, H. E. A. Kramer, *J. Photochem.* **1987/1988**, 41, 227.

- 20 I. N. Moore, D. Phillips, N. Nakashima, K. Yoshihara, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1986**, 82, 745.
- 21 E. Hibbert, *J. Soc. Dyers Colour.* **1927**, 43, 292.
- 22 R. Haller, G. Ziersch, *Melliand Textilber.* **1927**, 10, 951.
- 23 N. S. Allen, B. Harwood, *Polymer Degradation and Stability* **1982**, 4, 319.
- 24 H. S. Freeman, W. N. Hsu, *Textile Res. J.* **1987**, 57, 223.
- 25 J. Griffiths, S. Murray, in J. Griffiths (Ed.), *Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes*, Blackwell, Oxford, 1984, p. 19.
- 26 R. Bangert, W. Aichele, E. Schollmeyer, B. Weimann, H. Herlinger, *Melliand Textilber.* **1977**, 58, 399.
- 27 J. R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter, M.-C. Richoux, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 44, 31.
- 28 W. S. Ha, C. J. Lee, *Melliand Textilber.* **1986**, 67, 724.
- 29 Y. Okada, M. Hirose, T. Kato, H. Motomura, Z. Morita, *Dyes and Pigments* **1990**, 14, 113.
- 30 D. Rastogi, K. Sen, M. Gulrajani, *Color. Technol.* **2001**, 117, 192.
- 31 C. H. Giles, S. D. Forrester, in N. S. Allen, J. F. McKellar (Eds.), *Photochemistry of Dyes and Pigmented Polymers*, Applied Science, London, 1980, p. 51.
- 32 L. Weissbein, G. E. Coven, *Textile Res. J.* **1960**, 30, 58 and 62.
- 33 L. Vicini, P. Sadocco, M. Canetti, G. Testa, A. Seves, G. Prati, *Tintoria* **1985**, 82(1), 1.
- 34 O. Hafner, *J. Paint Technol.* **1975**, 47, 64.
- 35 C. H. Giles, D. J. Walsh, R. S. Sinclair, *J. Soc. Dyers Colour.* **1977**, 93, 348.
- 36 S. Okamoto, H. Ohya-Nishiguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 2346.
- 37 L. P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*, 2nd edn., McGraw-Hill, New York, 1970.
- 38 D. G. Lishan, P. W. Harris, K. Brahim, R. L. Jackson, *J. Soc. Dyers Colour.* **1988**, 104, 33.
- 39 R. Hempel, H. Viola, J. Morgenstern, R. Mayer, *Faserforschung Textiltechnik* **1978**, 29, 190.
- 40 P. Ball, C. H. Nicholls, *Dyes and Pigments* **1984**, 5, 437.
- 41 E. Fischer, Y. F. Frey, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3159.
- 42 G. Schwen, G. Schmidt, *J. Soc. Dyers Colour.* **1959**, 75, 101.
- 43 H. Zollinger, *Am. Dyestuff Rep.* **1965**, 54, 634.
- 44 J. J. Porter, S. B. Spears, *Textile Chem. Color.* **1970**, 2, 191.
- 45 N. S. Allen, J. F. McKellar, *Chem. Ind. (London)* **1979**, 56.
- 46 Y. Usui, K. Saga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 3302.
- 47 J. Griffiths, *Dev. Polymer Photochem.* **1980**, 1, 145.
- 48 N. Kuramoto, T. Kitao, *J. Soc. Dyers Colour.* **1982**, 98, 334.
- 49 M. Kuramoto, T. Kitao, *Dyes and Pigments* **1982**, 3, 49; H. Oda, T. Kitao, *J. Soc. Dyers Colour.* **1985**, 101, 177 and refs. cit. therein.
- 50 J. Griffiths, C. Hawkins, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **1977**, 27, 558.
- 51 J. Oakes, *Rev. Prog. Coloration* **2001**, 31, 21; J. Oakes, *Rev. Prog. Coloration* **2002**, 32, 63.
- 52 B. Milligan, *Rev. Prog. Coloration* **1986**, 16, 1; N. Kuramoto, *Adv. Color Chem. Ser.* **1996**, 4, 196.
- 53 N. A. Evans, in N. S. Allen, J. F. McKellar (Eds.), *Photochemistry of Dyed and Pigmented Polymers*, Applied Science, London, 1980, p. 93.
- 54 R. Anliker, G. Müller (Eds.), *Fluorescent Whitening Agents*, Thieme, Stuttgart, 1975.
- 55 K. J. Smit, K. P. Ghiggino, *Dyes and Pigments* **1987**, 8, 83.
- 56 I. H. Leaver, B. Milligan, *Dyes and Pigments* **1984**, 5, 109.
- 57 R. S. Davidson, G. M. Ismail, D. M. Lewis, *J. Soc. Dyers Colour.* **1987**, 103, 261.
- 58 N. A. Evans, I. H. Leaver, *Austr. J. Chem.* **1974**, 27, 1797.
- 59 L. A. Holt, I. H. Leaver, B. Milligan, *Textile Res. J.* **1976**, 46, 539.
- 60 G. S. Egerton, *J. Soc. Dyers Colour.* **1949**, 65, 764.
- 61 B. Garston, *J. Soc. Dyers Colour.* **1960**, 96, 535.
- 62 J. Griffiths, C. Hawkins, *J. Soc. Dyers Colour.* **1973**, 89, 173; J. Griffiths, C. Hawkins *Polymer* **1976**, 17, 1113.
- 63 A. A. Krasnovskii, G. T. Khachaturova, U. V. Bulgaru, L. A. Polyakova, G. E. Krichevskii, *Doklady Akad. Nauk SSR* **1985**, 285, 654.
- 64 N. S. Allen, J. F. McKellar (Eds.), *Photochemistry of Dyed and Pigmented Polymers*, Applied Science, London, 1980, Chapt. 5.
- 65 P. P. Klemchuk, *Polymer Photochem.* **1983**, 3, 1.

- 66 F. Steinlin, W. Saar, *Melliand Textilber.* **1980**, 61, 941.
- 67 A. Zweig, W. A. Henderson Jr., *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.* **1975**, 13, 717.
- 68 H. Dürr, H. Bonas-Laurent (Eds.), *Photochromism. Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam, 1990; C. B. MacArdle (Ed.), *Applied Photochromic Systems*, Chapman & Hall, New York, 1992.
- 69 J. Crano, R. Guglielmetti (Eds.), *Photochromic and Thermochromic Compounds*, Plenum Press, New York, 1998/1999 (2 Vols.).
- 70 M. Irie (Ed.), *Chem. Rev.* **2000**, 100 (special issue).
- 71 E. Fischer, Y. Hirshberg, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4522.
- 72 E. Fischer, quoted by G. H. Brown (Ed.), *Photochromism*, John Wiley & Sons, New York, 1971, p. 401.
- 73 C. Lenoble, R. S. Becker, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 62.
- 74 T. Ito, M. Hiramatsu, I. Hirano, H. Ohtani, *Macromolecules* **1990**, 23, 4528.
- 75 M. Sakuragi, K. Aoki, T. Tamaki, K. Ichimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 74.
- 76 T. Tamaki, M. Sakuragi, K. Ichimura, K. Aoki, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 161, 23.
- 77 V. A. Krongauz, J. Kiwi, M. Grätzel, *J. Photochem.* **1980**, 13, 89.
- 78 V. A. Krongauz, *Isr. J. Chem.* **1979**, 18, 304.
- 79 H. Eckhardt, A. Bose, Y. Krongauz, *Polymer* **1987**, 28, 1959.
- 80 Y. Onai, M. Mamiya, T. Kiyokawa, K. Okawa, M. Kobayashi, H. Shinojara, H. Sato, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 9499.
- 81 S. Yitzchaik, I. Cabrera, F. Buchholz, V. Krongauz, *Macromolecules* **1990**, 23, 707.
- 82 S. Anguille, P. Brun, R. J. Guglielmetti, Y. P. Strokach, A. A. Ignatin, V. A. Barachevsky, M. V. Alfimov, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 639.
- 83 M. Frigoli, C. Moustrou, A. Samat, R. J. Guglielmetti, *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 3043; N. Ribière, C. Moustrou, M. Meyer, A. Samat, R. J. Guglielmetti, J.-C. Micheau, J. Aubard, *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, 13, 523; S. Coen, C. Moustrou, M. Frigoli, M. Julliard, A. Samat, R. J. Guglielmetti, *J. Photochem. Photobiol., A* **2001**, 139, 1.
- 84 F. Ortica, D. Levi, P. Brun, R. J. Guglielmetti, U. Mazzucato, G. Favaro, *J. Photochem. Photobiol., A* **2001**, 139, 1123.
- 85 N. P. Ernsting, B. Dick, T. Arthen-Engeland, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 1483; N. P. Ernsting, T. Arthen-Engeland, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 5502; N. Tamai, H. Musahara, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 191, 189.
- 86 R. S. Becker, J. Kolc, *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 997.
- 87 S. Arakawa, H. Kondo, J. Seto, *Chem. Lett.* **1985**, 1805; J. Seto, in M. Matsuoka (Ed.), *Infrared Absorbing Dyes*, Plenum Press, New York, 1990, p. 71–88.
- 88 E. Traverso, L. Crisci, M. Casilli, to *Enichem Synthesis*, Eur. Pat. Appl. EP 318196 (1988); A. Arcozzi, L. Crisci, F. Renzi, *Polym. Paint Colour J.* **1991**, 181, 296.
- 89 S. Kawauchi, H. Yoshida, N. Yamashina, M. Ohira, S. Saeda, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 267.
- 90 N. M. F. S. A. Cerqueira, A. M. F. Oliveira-Campos, P. J. Coelho, L. H. M. de Carvalho, A. Samat, R. J. Guglielmetti, *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 442.
- 91 N. Dicesare, M. Belletete, C. Marano, M. Leclerc, G. Durocher, *J. Phys. Chem.* **1999**, 103, 802.
- 92 M. M. Oliveira, L. M. Carvalho, V. C. Moustrou, A. Samat, R. Guglielmetti, A. M. F. Oliveira-Campos, *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 1163; P. J. Coelho, L. M. Carvalho, J. C. Silva, A. M. F. Oliveira-Campos, A. Samat, R. Guglielmetti, *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 117.
- 93 G. Berkovic, V. Krongauz, V. Weiss, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1741.
- 94 H. Stobbe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, 38, 3673, and **1907**, 40, 3372.
- 95 A. Santiago, R. S. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 365.
- 96 H. G. Heller, D. Auld, K. Salisburg, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1552 and 2475.
- 97 H. G. Heller, S. N. Oliver, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 197; P. J. Darcy, H. G. Heller, P. J. Strydom, J. Whittall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 202.
- 98 A. P. Glaze, S. A. Harris, H. G. Heller, W. Johncock, S. N. Oliver, P. J. Strydom, J. Whittall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1985**, 957.
- 99 A. Kaneko, A. Tomoda, M. Ishizuka, H. Suzuki, R. Matsushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 3569.
- 100 Y. Yokoyama, H. Ayata, H. Ito, Y. Kurita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 1607; Y. Yokoyama, T. Iwai, N. Kera, I. Hitoni, Y. Kurita, *Chem. Lett.* **1990**, 263.

- 101 H. G. Heller, P. J. Daray, S. Patharakorn, R. D. Piggott, J. Whittall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1986**, 315.
- 102 A. M. A. Asiri, A. Cleaves, H. G. Heller, *Chem. Commun.* **2000**, 799; A. M. A. Asiri, A. Cleaves, H. G. Heller, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 2741.
- 103 Y. Yokohama, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1717.
- 104 N. Tamai, H. Miyasaka, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1875.
- 105 H. G. Heller, in L. S. Miller, J. B. Mallen (Eds.), *Electronic Materials, from Silicon to Organics*, Plenum Press, New York, 1991, Chapt. 31; H. G. Heller, K. S. V. Koh, M. Köse, N. G. Rowles, *Adv. Color Sci. Technol.* **2001**, 4, 6; M. Fan, L. Yu, W. Zhao, in J. Crano, R. Guglielmetti (Eds.), *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, Vol. 1, p. 141; B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron* **1993**, 49, 8267.
- 106 R. M. Kellogg, M. B. Green, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 3093.
- 107 M. Irie, M. Mohri, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 803.
- 108 M. Irie, in J. Crano, R. Guglielmetti (Eds.), *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, Vol. 1, p. 207.
- 109 M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1685.
- 110 S. Nakamura, M. Irie, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 6136.
- 111 M. Hanazawa, R. Sumiya, Y. Horikawa, M. Irie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 2206; Y. Yokoyama, N. Hosoda, Y. T. Osano, C. Sasaki, *Chem. Lett.* **1998**, 1093.
- 112 K. Uchida, Y. Nakayama, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 1311.
- 113 H. Miyasaka, S. Arai, A. Tabata, T. Nobuto, N. Mataga, M. Irie, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 230, 249; T. Tsujioka, F. Tatzono, T. Harada, K. Kuroki, M. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1994**, 33, 5788.
- 114 E. Murguly, T. B. Norsten, N. R. Branda, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 1752.
- 115 T. B. Norsten, A. Peters, R. McDonald, M. Wang, N. R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7447.
- 116 H. Tian, B. Chen, P.-H. Liu, *Chem. Lett.* **2001**, 990.
- 117 T. Yamaguchi, H. Kashiya, H. Nakazumi, T. Yamada, M. Irie, *Chem. Lett.* **2002**, 58.
- 118 T. Yamada, S. Kobatake, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, 75, 167 and refs. cit. therein.
- 119 D. Oesterheld, W. Stoeckenius, *Nature New Biol.* **1971**, 233, 149.
- 120 N. Hampp, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1755.
- 121 I. Willner, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 20, 347.
- 122 N. Vsevolodov, *Biomolecular Electronics. An Introduction to Photosensitive Proteins*, Birkhäuser, Boston, 1998.
- 123 T. Ikeda, O. Tsutsumi, *Science* **1995**, 268, 1837; Z. F. Liu, A. Fujishima, K. Hshimoto, *Nature (London)* **1993**, 63, 2038; Z. F. Liu, A. Fujishima, K. Hshimoto, *Chem. Lett.* **1990**, 2177; P. M. Blanchard, G. R. Mitchell, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 63, 2038.
- 124 E. Hadjoudis, M. Vittorakis, J. Moustakali-Mavridis, *Tetrahedron* **1987**, 43, 1345.
- 125 K. Ichimura, in H. Dürr, H. Bouas-Laurent (Eds.), *Photochromism. Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- 126 E. Fischer, *Chem. Intermediates* **1984**, 5, 303.
- 127 B. L. Feringa, A. R. van Delden, N. Koumura, E. M. Geertsema, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1789.
- 128 B. A. Olsen, D. H. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 839; B. A. Olsen, D. H. Evans, I. Agranat, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, 136, 139; D. H. Evans, N. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 315.
- 129 O. Kikuchi, Y. Kawakami, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **1986**, 30, 365.
- 130 K. A. Muszkat, in S. Patai, J. Rappoport (Eds.), *The Chemistry of the Quinonoid Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1988, Vol. II/1, p. 203.
- 131 M. Tajima, H. Inoue, M. Hida, *Dyes and Pigments* **1987**, 8, 119; (for a similar case, see D. A. Hinckley, P. G. Seybold, *J. Chem. Educ.* **1987**, 64, 362; D. A. Hinckley, P. G. Seybold, D. P. Borris, *Spectrochim. Acta, Part A* **1986**, 42, 747).
- 132 A. Samat, V. Lokshin, in J. Crano, R. Guglielmetti (Eds.), *Photochromic and Thermochromic Compounds*, Plenum Press, New York, 1999, Vol. 2, Chapt. 10, p. 415.
- 133 S. M. Burkinshaw, J. Griffiths, A. D. Towns, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 2677.
- 134 P. N. Day, Z. Wang, R. Pachter, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9330.
- 135 A. Manuschreck, K. Lorenz, M. Schinabeck, in J. Crano, R. Guglielmetti (Eds.), *Photochromic*

- and *Thermochromic Compounds*, Plenum Press, New York, 1999, Vol. 2, Chapt.6, p. 261.
- 136 V. N. Komissarov, V. A. Kharlanov, Y. Ukhin, V. I. Minkin, *Doklady Akad. Nauk SSR* **1988**, 301, 902.
 - 137 V. I. Minkin, V. N. Komissarov, V. A. Kharlanov, J. Crano, R. Guglielmetti (Eds.), *Photochromic and Thermochromic Compounds*, Plenum Press, New York, 1998, Vol. 1, Chapt. 8, p. 315.
 - 138 A. Senier, F. G. Shephard, *J. Chem. Soc.* **1909**, 95, 1943.
 - 139 A. Seeboth, J. Kriwanek, R. Vetter, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2277.
 - 140 R. Matsushima, H. Okuda, M. Aida, A. Ogiue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, 74, 2295.
 - 141 M. Inouye, K. Tsuchiya, T. Kitao, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1992**, 31, 204.
 - 142 D. Aitkin, S. M. Burkinshaw, J. Griffiths, A. D. Towns, *Rev. Prog. Coloration* **1996**, 26, 1.
 - 143 G. Payne, *Chem. Br.* **2002**, 38(1), 37.
 - 144 M. J. Cormier, D. M. Hercules, J. Lee (Eds.), *Chemiluminescence and Bioluminescence*, Plenum Press, New York, 1973; K. van Dyke (Ed.), *Bioluminescence and Chemiluminescence: Instruments and Applications*, CRC Press, Boca Raton (FL), 1985, 2 Vols.
 - 145 G. Merényi, J. Lind, T. E. Eriksen, *J. Bioluminescence Chemiluminescence* **1990**, 5, 53.
 - 146 G. Merényi, J. Lind, T. E. Eriksen, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7716.
 - 147 T. Goto, in W. Ando, Y. Moro-oka (Eds.), *The Role of Oxygen in Chemistry and Biochemistry*, Elsevier, Amsterdam 1988, p. 367.
 - 148 W. D. McElroy, M. DeLuca, in M. J. Cormier, D. M. Hercules, J. Lee (Eds.), *Chemiluminescence and Bioluminescence*, Plenum Press, New York, 1973, p. 285; W. D. McElroy, M. DeLuca, *J. Appl. Biochem.* **1983**, 5, 197.
 - 149 Y. Kishi, T. Goto, Y. Hirata, O. Shimomura, F. H. Johnson, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3427; Y. Kishi, T. Goto, S. Eguchi, Y. Hirata, E. Watanabe, T. Aoyama, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3437.
 - 150 T. P. Whitehead, L. J. Kricka, T. J. N. Carter, G. H. G. Thorpe, *Clin. Chem.* **1979**, 25, 1531.
 - 151 A. Weller, K. Zachariasse, *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 4984; A. Weller, K. Zachariasse, *Chem. Phys. Lett.* **1971**, 10, 197 and 590.
 - 152 M. M. Rauhut, in M. J. Cormier, D. M. Hercules, J. Lee (Eds.), *Chemiluminescence and Bioluminescence*, Plenum Press, New York, 1973, p. 451.
 - 153 T. Yoshinaga, M. Morita, K. Wada, T. Ichimura, H. Hiratsuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 1.
 - 154 M. M. Rauhut, *Acc. Chem. Res.* **1969**, 2, 80.
 - 155 T. Yoshinaga, Y. Tanaka, T. Ichimura, H. Hiratsuka, M. Hasegawa, M. Kobayashi, T. Hoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, 74, 1507.
 - 156 G. B. Schuster, S. P. Schmidt, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1982**, 18, 187.
 - 157 K. D. Gundermann, F. McCapra, *Chemiluminescence in Organic Chemistry*, Springer, Berlin, 1987; B. M. Krasovitskii, B. M. Bolotin, *Organic Luminescent Materials*, VCH, Weinheim, 1988; A. K. Campbell, *Chemiluminescence. Principles and Applications in Biology and Medicine*, VCH, Weinheim, 1988.
 - 158 K. D. Gundermann, D. Lieske, in S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), *The Chemistry of the Quinonoid Compounds*, John Wiley & Sons, Chichester, 1988, Vol. II/1, p. 225.
 - 159 B. J. McCarty, J. T. Guthrie, *Rev. Prog. Coloration* **2000**, 30, 1.
 - 160 R. Ramani, *Radiat. Phys. Chem.* **1985**, 26, 127.
 - 161 G. Destriau, *J. Chim. Phys.* **1936**, 33, 587.
 - 162 N. Holonyak, S. F. Bevacqua, *Appl. Phys. Lett.* **1962**, 1, 82.
 - 163 J. H. Burroughes, D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature (London)* **1990**, 347, 539.
 - 164 D. Braun, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58, 1982.
 - 165 T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, Japan Kokai Patent 47421 (1981); T. Yamamoto, K. Sanechika, *Chem. Ind. (London)* **1982**, 301.
 - 166 T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 621.
 - 167 J. Krömer, P. Bäuerle, *Tetrahedron* **2001**, 57, 3785; T. Kirschbaum, C. A. Briehn, P. Bäuerle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 1211.
 - 168 S. Ghosh, O. Inganäs, *Synth. Met.* **1999**, 101, 413.
 - 169 E. J. W. List, S. Holzer, S. Tach, G. Leising, U. Scherf, K. Müllen, M. Catellani, S. Luzzati, *Solid State Commun.* **1999**, 109, 455.
 - 170 U. Mitschke, E. M. Osteritz, T. Debaerdemacker, M. Sokolowski, P. Bäuerle, *Chem. -Eur.*

- J. **1998**, 4, 2211; P. Bäuerle, L. Mischke, E. Mena-Osteritz, M. Sokolowski, D. Müller, M. Groll, K. Meerholz, *Proc. SPIE – Int. Soc. Opt. Eng.* **1998**, 3476, 32.
- 171 J. Roncali, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 711; J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173; J. Roncali, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 147.
- 172 W. Kreuder, H. Spreitzer, to *Covion Organic Semiconductor*, Eur. Pat. 894109 (1997).
- 173 S. H. Lee, T. Nakamura, T. Tsutsui, *Org. Lett.* **2001**, 3, 2005.
- 174 S. H. Lee, B.-B. Jang, T. Tsutsui, *Macromolecules* **2002**, 35, 1356.
- 175 C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913.
- 176 S. H. Jung, J. H. Choi, S.-M. Yang, W.-J. Cho, C.-S. Ha, *Mater. Sci. Eng., B* **2001**, 85, 160.
- 177 A. Tsuda, A. Osuka, *Science* **2001**, 293, 79; N. Aratani, A. Osuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, 74, 1361.
- 178 P. H. Liu, H. Tian, C. P. Chang, *J. Photochem. Photobiol., A* **2000**, 137, 99.
- 179 S. H. Kim, S. H. Hwang, *Dyes and Pigments* **1998**, 36, 1339.
- 180 F. Würthner, R. Sens, K.-H. Rüdiger, G. Seybold, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 1649.
- 181 P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, VCH, Weinheim, 1995; R. J. Mortimer, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 147.
- 182 U. Mischke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1471.
- 183 Q. Pei, G. Yung, C. Zhang, Y. Yang, A. J. Heeger, *Science* **1995**, 269, 1086; Q. Pei, G. Yung, C. Zhang, Y. Yang, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3922.
- 184 Q. Pei, Y. Yang, G. Yu, Y. Cao, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1997**, 85, 1229.
- 185 I. Rubinstein, C. R. Martin, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **1983**, 55, 1580.
- 186 D. Oesterheld, *Nova Acta Leopoldina* **1982**, NF55(246), 21.
- 187 D. Möbius, *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 63.
- 188 G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, *Nature (London)* **1995**, 374, 517.
- 189 F. Würthner, A. Sautter, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 240.
- 190 G. Calzaferri, D. Brühwiler, S. Megelski, M. Pfenniger, M. Pauchard, B. Hennessy, H. Maas, A. Devaux, U. Graf, *Solid State Sci.* **2000**, 2, 421; S. Megelski, G. Calzaferri, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 277; S. Megelski, A. Lieb, M. Pauchard, A. Drechsler, S. Glaus, C. Debus, A. J. Meixner, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem., B* **2001**, 105, 25; H. Maas, G. Calzaferri, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 2284.
- 191 I. Willner, B. Willner, *Pure Appl. Chem.* **2002**, 74, 1773.
- 192 H. Labhart, *Naturwissenschaften* **1977**, 64, 247.
- 193 R. A. Hann, *Chem. Br.* **1980**, 16, 474.
- 194 Y. Kuwano, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edn., Wiley/VCH, Weinheim, 1992, Vol. A20, 161.
- 195 C. F. Gay, C. Ebersbacher, in *Kirk-Othmer – Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., John Wiley & Sons, New York, 1996, Vol. 18, p. 964.
- 196 H. W. Vogel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1873**, 6, 1730.
- 197 J. Moser, *Monatsh. Chem.* **1887**, 8, 373.
- 198 K.-Y. Law, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 449.
- 199 H. Gerischer, H. Tributsch, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1968**, 72, 437; M. P. Dare-Edwards, J. B. Goodenough, A. Hammett, K. R. Seddon, R. D. Wright, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1980**, 70, 285.
- 200 A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 269.
- 201 M. Grätzel, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 459.
- 202 M. Grätzel, *Nature (London)* **2001**, 414, 338.
- 203 H. Tian, P.-H. Liu, W. Zhu, E. Gao, D.-J. Wu, S. Cai, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 2708.
- 204 M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **1997**, 1705; M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1613.
- 205 M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, D. Wöhrle, G. Schnurpfeil, G. Schneider, A. Hirth, N. Trombach, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, 3, 230.
- 206 F. Nüesch, J. E. Moser, V. Shklover, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5420; N. J. Cherepy, G. P. Smestad, M. Grätzel, J.-Z. Zhang, *J. Phys. Chem., B* **1997**, 101, 9342.

- 207 J. Fang, L. Su, J. Wu, Y. Shen, Z. Lu, *New J. Chem.* **1997**, 270, 145.
- 208 Z. Zhou, J. Ya, K. Sayama, H. Arakawa, *Nature (London)* **2001**, 414, 625.
- 209 A. F. Hayduk, D. G. Nocera, *Science* **2001**, 293, 1639.
- 210 W. F. Coleman, *J. Chem. Educ.* **1982**, 59, 441.
- 211 T. W. Hänsch, in F. P. Schäfer (Ed.), *Dye Lasers*, 2nd edn., Springer, Berlin 1977, p. 194.
- 212 J. F. Ready, *Industrial Applications of Lasers*, Academic Press, New York, 1978; M. Maeda, *Laser Dyes*, Academic Press, Tokyo, 1984.
- 213 P. P. Sorokin, J. R. Lankard, *IBM J. Res. Dev.* **1966**, 10, 162.
- 214 F. P. Schäfer, F. P. W. Schmidt, J. Volze, *Appl. Phys. Lett.* **1966**, 9, 306.
- 215 F. P. Schäfer (Ed.), *Dye Lasers*, 2nd edn., Springer, Berlin, 1977; K. L. Kompa, J. Wanner, *Laser Applications in Chemistry*, Springer, Berlin, 1986; B. M. Krasovitskii, B. M. Bolotin, *Organic Luminescent Materials*, VCH, Weinheim, 1988; O. Svelto, D. C. Hauna, *Principles of Lasers*, 3rd edn., Plenum Press, New York, 1989; F. J. Duarte, W. Hillman (Eds.), *Dye Laser Principles – with Application*, Academic Press, Boston, 1990; M. Stuke (Ed.), *Dye Lasers: 25 Years*, Springer, Berlin, 1992; W. Demtröder, *Laser Spectroscopy. Basic Concepts and Instrumentation*, Springer, Berlin, 1996.
- 216 U. Brackmann, *Lambdachrome® Laser Dyes*, 3rd edn., Lambda Physik, Göttingen, 2000.
- 217 R. Raue, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edn., VCH, Weinheim., 1991, Vol. A15, 151.
- 218 W. Lüttke, personal communication, 1984.
- 219 R. Reisfeld, D. Brusilovsky, M. Eyal, E. Miron, Z. Burshtein, J. Ivri, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 160, 43; R. Reisfeld, G. Seybold, *Chimia* **1990**, 44, 295.
- 220 M. Maeda, in M. Okoawara, N. Kuroki, T. Kitao (Eds.), *Chemistry of Functional Colouring Materials*, CMC Press, Tokyo, 1981, p. 399.
- 221 B. Liphardt, W. Lüttke, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1118; B. Liphardt, W. Lüttke, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2997.
- 222 C. Naumann, H. Langhals, *Synthesis* **1990**, 279; C. Naumann, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1881.
- 223 E. M. Kosower, B. Pazhenchevsky, H. Hershkowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6516.
- 224 T. G. Pavlopoulos, J. H. Boyer, I. R. Politzer, C. M. Lau, *J. Appl. Phys.* **1986**, 60, 4028; T. G. Pavlopoulos, C. J. McBee, J. H. Boyer, I. R. Politzer, C. M. Lau, *J. Appl. Phys.* **1987**, 62, 36; T. G. Pavlopoulos, J. H. Boyer, I. R. Politzer, C. M. Lau, *Optics Commun.* **1987**, 64, 367.
- 225 Y. Y. Stoilov, *Appl. Phys. B* **1984**, 33, 63.
- 226 H. Böttcher, T. Fritz, B. Vaupel, *Z. Chem.* **1989**, 29, 368.
- 227 D. H. Titterton, *Rev. Prog. Coloration* **2002**, 32, 40.

第 14 章 图像及数据记录系统用色素

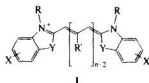
14.1 卤化银照相用全色增感染料

采用感光体系使某种可测特性随入射光发生比例变化,是再成像技术的首要要求。照相技术则是靠卤化银来实现这一目标的。然而,AgCl 和 AgBr 乳剂只相应地对波长低于 400nm 及 500nm 的光感光。要使图像对应于人对黑白或彩色的感觉,这种感光范围必需扩大到更长的波长,即用吸附到卤化银晶体中的增感染料,使乳剂产生全色增感。染料的功能在于吸收光子能并将它传递给卤化银^[1]。

增感机理主要有两种:或是增感染料激发态的电子,直接穿越电离染料与卤化银晶体表面间的能垒;或是增感染料直接将激发能,转移给卤化银。后者会产生光电子,导致在卤化银导电区内,将 Ag^+ 还原成 Ag^0 (即所谓潜影)。在后一种情况下,Ag 原子为聚集态,同时能在黑白或彩色片显影时起催化作用(参见 14.2 节)。由此可见,潜影的结构和生成机理十分复杂,研究比较困难^[2]。

Kuhn 及其合作者巧妙地两种机理合在一起研究^[3]。在他们的研究体系中,增感离子与卤化银表面间,采用脂肪酸单层分隔,或在类型 I(表 14-1)增感分子上延长烷基链(R)的方法,使两者处于合适的距离。结果表明,两种机理都有效,但其比例却与所用体系的条件有很强的依赖关系。

表 14-1 卤化银照相用菁染料结构与增感效应间的关系:
增感波长范围大致与染料吸收波长相对应



杂 环	Y	n	增感波长/nm	杂 环	Y	n	增感波长/nm
苯并噻唑	S	2	400~500	苯并噻唑	S	3	600~700
苯并噁唑	O	3	500~600	苯并噁唑	Se	3	600~700
苯并咪唑	NR	3	500~600	苯并咪唑	S	4~6	700~1300

对称和不对称菁染料都可用作全色增感剂,但后者用得较少。从表 14-1 可见,影响光谱范围的主要因素有:杂环(Y=S、O、RN、Se)的类型以及供电和吸电子基团的 N 原子间共轭双键的个数(n)。此外,取代基 R(主要是 Me 或

Et)、R'及X,和增感染料的聚集态(J-谱带和H-谱带,参见3.3节)也能影响增感特性。

上述两种增感机理之一的相对贡献与染料的氧化还原电位有很大关系。增感剂在卤化银晶体表面上的吸附,基本上遵循郎缪尔等温吸附线(参见11.3节),亦即在生成染料单分子层后,就能观察到饱和现象。在类型I为苯并噻唑染料($Y=S, n=3$)时, Bird得出的结论认为: S-原子靠近颗粒表面,而RN基团则留在周围的溶液中^[4]。然而,这种饱和并不是最终的,当染料浓度较高时^①,会在晶体表面生成多种形式的聚集态。如同11.2节及11.3节中讨论过的方法,用各种染料吸附在白土和聚酰胺上就有这种类似现象。

光线冲击照片感光材料会在未曝光区内产生不希望有的第二潜影。这种现象是由于光在卤化银表面散射或被胶片底层反射而引起的。为消除引起影像模糊的‘发晕’效应,需在底片感光材料中加入所谓的防晕染料。这些化合物应对光成像无活性,有确定的吸收光谱并应在显影时完全转化为无色。某些杂萘菁、份菁、三苯次甲基染料应符合上述要求。

Kampfer^[5]、Matejic^[6]等在Ullmann工业化学百科全书A20卷中曾对黑白和彩色照相中银离子感光的化学、物理学和应用作过综述。但在Kirk-Othmer化学工艺学百科全书中则将黑白照相^[7]与彩色照相^[8]完全分开。此外, Kazlaucinas的只涉及到彩色照相的专著和综述^[9]值得推荐。

14.2 经典的彩色照相用染料

染料不仅用作照相材料的增感,也用于生成图像。彩色照相技术通常在不同感光层中合成或漂去染料的方法得到影像,或是将染料转移到接受层上得到影像(参见14.3节)。上面提及第一种染料合成法是最常用的方法。

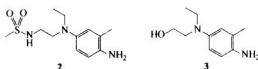
彩色照相技术的基础是,人眼能觉察颜色的能力来自于三原色(蓝、绿和红)按不同比例叠加结果(参见2.7节)。因此,彩色照片应充分反映出目标物反射(或透射)的蓝、绿、红三色比例,并尽可能与原物一致,这样才能使照片的颜色复原。由此可见,彩色照相技术的根本任务在于将被照目标物的所有颜色分解为三原色,分别录下它们的强度,再将生成的分色图像重新叠合起来,得到完整的彩色照片。这一任务是通过目标物拍照时用三层不同的卤化银,顺次或同时分别对蓝、绿、红光感光来完成的(参见表14-1)。

成色法(dye-forming processes)在感蓝照相层中生成黄色染料。以此类推,在感绿和感红层中相应地生成紫红(品红)及蓝绿(青)色染料。

成色法的第一阶段与黑白照相层显影类似,亦即卤化银还原成元素银。彩色照相则采用N,N-二烷基苯-1,4-二胺,例如2及3(柯达显影剂CD3及C41)作显影剂。基础及工业性研究^[10]都明确表明,彩色胶片照相显影对应的是电化学

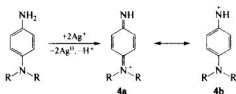
① 染料吸附在卤化银晶体上后,其吸收波长要比在稀溶液中的波长相应地红移20~50nm。

氧化还原反应。

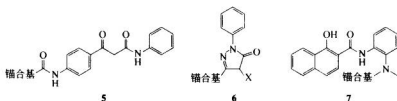


将显影剂水溶液加到曝光胶片上。潜影中的极少量银聚集体就将 Ag^+ 催化还原成 Ag^0 [图式 (14-1)]。5~10 个光子就足以在单个卤化银颗粒中生成潜影。当进行化学显影时，这种在初始光化学过程中产生的银原子，就能将该颗粒中所有的银离子还原掉。这就相当于增长了 10^8 倍。在氧化还原过程中对苯二胺氧化成醌二亚胺离子，可画出其中的两个亲电互变异构体 **4a** 及 **4b**。类型 **4** 的化合物然后和上面提到的三层中相应的成色基反应。

图式 (14-1)



曾测试过大量亲核成色基。其中最重要的是活泼亚甲基化合物，诸如烯醇型 1,3-二酮类 **5**，吡唑酮类 **6** 及萘酚类 **7**。它们是早期开发用于彩色照相相应的黄、品、青成色基^①。这些化合物的共同点是都带有“锚合 (anchoring)”或“重载 (ballast)”基团，其目的在于防止成色基（和由成色基与增感剂反应得到的染料）由相应的层中扩散出来（见下文）。



图式 (14-2) 给出了显影剂 **4** 与成色基，例如品红成色基 **6**，之间实际生成染料反应。在 ($\text{X}=\text{H}$) 的情况下，第二阶段要另外有 Ag^+ 存在（以移除生成的氯化物离子）。对较强的离核基 ($\text{X}=\text{卤素}$ 、氰基、乙酰基、磺酸基) 则不需要加入 Ag^0 。尽管也提出过一些其他名称，生成染料还是命名为氮杂菁类 (azacyanines)。各层中染料生成量取决于醌二亚胺离子 **4** 的量，而后者则是产生的潜影中银聚集体数量的函数。换句话说，也就是取决于曝光时的进光量（光子数）。

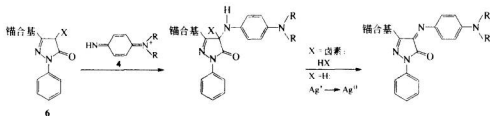
最近几十年中，除上述经典的成色基 **5~7** 外，也开发了大量的新化合物。典型的黄、品、青成色基是相应的化合物 **8**、**9**、**10**^②。可以想像，相比结构较简

① 按出版专著的习惯命名，紫红及绿光蓝成色基相应地称为品红 (magenta) 及青 (cyan) 成色基。

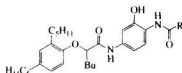
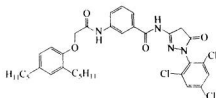
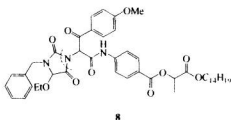
② 结构式取自文献 [11] 中 138~139 页。8 中被显影剂二亚胺取代的活性基断裂位置用虚线标出。

单的 5~7 而言, 为开发这些化合物要付出多少研究工作和劳动。

图式 (14-2)



一旦生成染料, Ag^0 在铁 (III) 氰化钾溶液中就被再氧化。生成的 Ag^+ 则留在所谓的定影液中。后者含有能与 Ag^+ 形成 1:2 及 1:3 络合物的硫代硫酸根离子。



作为上述彩色显影基本原理的补充, 还要考虑一些其他的光及化学现象。由于卤化银对蓝光固有的敏感性, 必须在感蓝层下面再加一层全吸收的黄色滤光层, 以保证蓝光不进入感绿及感红层。同时还要有‘防晕层’以防止胶片背面的光反射。

图式 (14-2) 描述的方法得到的是负图像, 它要求用所谓的彩色反转过程 (图 14-1) 作进一步处理。为此, 在第二阶段先使用黑白显影剂 (例如氢醌衍生物)。先发生微量残留卤化银的化学还原 (化学雾浴), 然后才是真正的彩色显影, 最后得到彩色图像。

早期彩色照相的主要问题是找出防止染料成色基扩散到其他层中的方法。柯达全色 (Kodachrome) 法 (1935 年) 的胶片不含任何成色基, 而是将它们加到显影液中, 对不同感光层分别进行显影。所谓的脂肪链法 [阿克发彩色 (Agfacolor), 1936 年] 则将带长烷基链 (例如 $C_{17}H_{35}$) 的三种成色基加到相应的感光层中, 以防止它们扩散到其他层中去。阿克发彩色法用的成色基也带水溶性基团 (如一个 SO_3H 或 1~2 个 $COOH$)。乳剂法 [柯达彩色 (Kodacolor),

Ektachrome, 1942 年] 用的成色基则带有在高沸点憎水溶剂中有良好溶解度的基团。这样就使它们在明胶水溶液中能乳化。典型的这类基团有: [2,4-双(3-甲基丁基) 苯基] 醚基, 它可通过合适的桥基与成色基相连接。

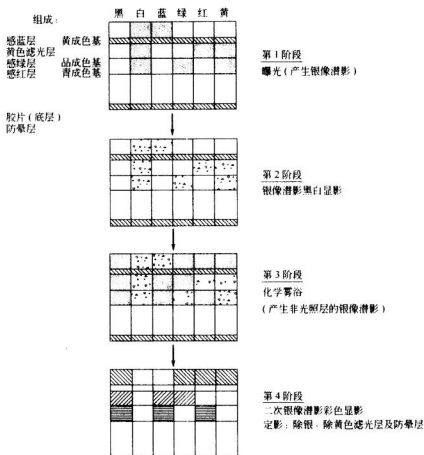


图 14-1 彩色反转片的曝光及显影

阿克发彩色法成色基具有表面活性剂的特征。此法用明胶作为涂层材料, 在明胶中形成了扩散性非常低的胶束。遗憾的是, 胶束会增加胶卷生产时明胶的黏度, 同时成色基还对卤化银有一定亲和力, 而成色基的吸附可能会导致部分增感剂解吸。

柯达憎水性成色基以高沸点溶剂‘溶液’的形态存在于感光层中。这种溶液实际上是粒径为 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 的悬浮体。由于柯达成色基总体的优越性, 使它成为目前在西欧、北美和日本广泛采用的成色基, 而阿克发彩色法则仍流行于东欧。

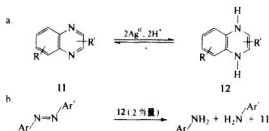
最近几十年间, 照相材料的主要改进与感光度及颗粒大小有关, 特别是片状颗粒(T颗粒)的开发和应用。由于它们的体积小, 降低了蓝光对品红层及青层

的敏感度,就不再需要用黄滤色层^[12]。

关于彩色照相过程及彩色成色基化学的讨论,建议参阅 Heilmann 和 Hübner 的著作^[13]。

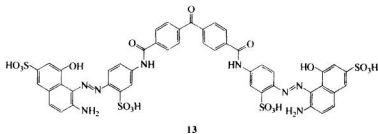
上述以生成氮杂菁染料为基础的成色法得到的幻灯片和照片的耐光牢度较低。从这一角度来说,起源于汽巴全色(Cibachrome)照相材料的银漂法(Dye-bleach process)则是对此缺点的一个重大改进^[14]。其基本原理在于当有效的氧化还原载体被用作氢化物离子转移的催化剂时,偶氮染料的偶氮基会被金属银氢化断裂。喹喏啉(quinoxaline, 11)和其相应的吡嗪(azin)就适用于此目的[图式(14-3)a]^[15]。在偶氮基断裂的同时,从两当量的二氢化物 12 重又生成 11 [图式(14-3)b]。

图式 (14-3)



银漂法用的染料含有 3~4 个磺酸基使之具有水溶性,分子则相应地要大一些以降低染料在层间的扩散。化合物 13 是这种类型的品红染料的实例。它与由 2-氨基苯磺酸→2-氨基-8-羟基-萘-6-磺酸制得的毛用高耐光牢度阴离子染料类型很相近。由于分子大,又含有四个磺酸基,就没有严重的扩散现象。

由于三个原色染料都吸收相当多的进入光,汽巴全色材料固有的感光性低。因此它们通常不用于摄影,而用于复制照片。后者则为它找到了合适的位置,因为这种照片的耐光牢度和对比度高、颜色深,而很受欢迎。



20 世纪 90 年代, Ilford Imaging(瑞士)从汽巴-嘉基(Ciba-Geigy, Novartis)收购了汽巴全色产品的研发、生产和销售权,牌号也随之改为 Ilfordchrome Classic。

14.3 染料转移照相

从化学观点看,彩色照相技术中最有吸引力的领域是染料转移法,也称为一

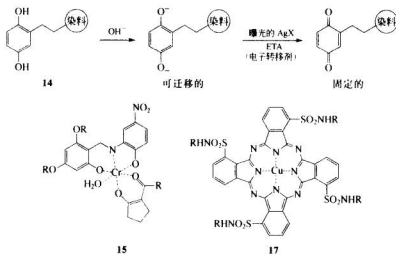
步成像或即时 (instant) 成像。第一个这类产品是基于类似的黑白成像技术 (1948 年) 开发成功的 Polaroid 彩色体系 (1963 年)。20 世纪 70 年代 Polaroid 开发了 SX-70 改良材料, 而依斯曼-柯达 (Eastman-Kodak) 则推出了柯达即时印胶片。然而在 1984 年, 柯达即时印产品就停止生产, 因为 Polaroid 能证明柯达即时印采用了多个 Polaroid 专利中的优点。

富士彩色 (Fuji Color) 和阿克发-(Agfa-Gevart) 开发了相应的 Fotorama 和阿克发彩色拷贝 (Agfa Copycolor) 或阿克发快速 (Agfa Speed) 材料。所有这些方法的基本原理都是用卤化银氧化还原过程来控制染料分子的扩散速度 (迁移性)。Van de Sande 1983 年的综述尽管稍旧, 但却还很有吸引力。它说明了染料转移照相的领域有何等宽广^[16]。稍后还发表了 Bergthaller^[17]、Walworth 和 Mervis^[18] 以及 Fujita 等^[19] 的综述。

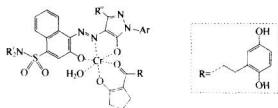
染料转移照相是在曝光后立即在照相机内生成彩色照片。它的完成是通过能穿透三层卤化银感光层的反应剂将染料转化成可扩散态。随后, 以感红层中的青染料为例, 在曝光微粒溴化银上的染料被氧化, 使染料再转化为不能扩散的形态, 就使之继续留在该层内。感绿及感蓝层中相应的品红及黄染料的情况也一样。未氧化的染料扩散到接受层中就转成不能扩散的形态, 得到照相目标的正图像。

Polaroid 体系的每一层中, 染料以化学键结合在氢醌型显影剂上, 例如 14 [图式 (14-4)]。在碱性显影相中, 14 的阴离子态很易扩散, 除非它与曝光的卤化银接触部分, 该处氢醌被氧化成相应不溶性的非迁移性醌。由于有加速氧化还原过程^①的电子转移剂 (ETA; 例如对甲基苯醌) 存在, 该反应远较上述的要复杂得多。Polaroid 体系采用以下染料与氢醌显影段 (R) 相连: 甲亚胺型铬络染料 15(黄), 偶氮铬络染料 16(品) 及酞菁铜络合物 17(青)^[20]。

图式 (14-4)



① 与图式 (14-3) 中银漂法用咪唑啉化合物的功能相似。

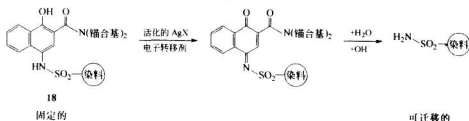


16

其他所有染料转移法则都是基于氧化还原控制的，在染料的可溶性发色体与其分子的氧化还原部分之间发生断裂的反应上的。其实例有柯达即时印^[21]采用通式为 18 的 1-羟基-4-磺酰氨基-萘-2-羧酰胺 [图式 (14-5)]，以及富士彩色^[22]采用的邻位取代酚类 (2-羟基-3-磺酰氨基-苯-1-羧酰胺) 类化合物等。

上述体系中需要防止化合物 18 这样的萘酚结构 (或相应的苯酚段) 在碱性介质中开始溶解，需带有锚合基 (典型为长烷基链)。发色体则主要采用羟基偶氮染料。

图式 (14-5)



所有染料扩散法还必须解决另外一些光学及化学问题。其中以下三项最重要。

① 普通照相机在底片上生成的是镜像，对普通照相机来说，这不是问题，因为负片拷贝时图像就会反过来。而 Polaroid 照相机就必须在影像到达照相层前就用镜面将其反转，亦即从照片的前面看到的影像曝光。

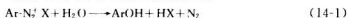
② 由于显影在照相机外进行，就需在曝光后避免照相材料再接触光。为此 Polaroid 照片上涂有酚酞指示剂层 (参见 15.5 节)。它在曝光时无色，但显影时则随 pH 值增高而变成黑色。如上所述，过程的最后一步是用酸化使染料终止扩散，这时，指示剂层又变为无色透明。

③ 在讨论用氧化还原控制染料迁移或非迁移过程的各种体系时，并没有包括得到的照片是正片还是负片这类问题，而后者通常都认为是不希望得到的。

卤化银照相技术的最大问题是全球范围内银矿短缺。因此，所有显影法中间回收银是必须考虑的条件。由于黑白照相的黑色不能回收银，就开发了 Ilford XPI 彩色三层片，其中三个成色基的比例能保证达到灰色标准要求。尽管在回收银方面花费了大量研究，但从长远观点看，银盐照相会愈来愈成问题。Gregory 在 1989 年明确声称^[23]：“已经确定，到 2000 年电子照相会大量取代现有的卤银照相。”只是尚未完全实现而已。

14.4 偶氮成像系统

继卤化银照相后第二种重要的成像技术是1924年及80年代间由Kalle(德国)公司推出的重氮型(Diazotype)纸(蓝晒图纸)。这种方法用于晒蓝图时的支撑物质是纸,后来用于缩微照相的支撑物质是透明胶卷,它的感光材料含有芳香族重氮盐和偶合组分^[24]。当用UV或VIS(蓝色)光照射时,重氮盐离子因发生均裂或异裂而被分解,而未曝光重氮盐离子(亦即留在被底片遮住光的部分)即与偶合组分原位反应,生成与正片影像相应的偶氮染料。

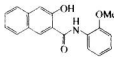
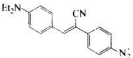


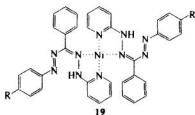
最初,用2-重氮苯酚类为重氮组分。现在最重要的重氮组分则用2,5-二乙氧基-4-(吗啉基-4-)苯四氮化硼重氮盐。用作黄、品、青的典型偶合组分依次为:3-氧代-N-苯基丁酰胺、4,5-二氢-5-氧-1-苯基-1H-吡唑-3-羧酰胺以及3-羟基-7-甲氧基-N-(2-甲基苯基)萘-2-羧酰胺。

最近才把彩色成像与重氮盐晒图纸联系到一起。已经开发了在VIS全色谱内吸收的各种重氮化合物^[25]。从而,由重氮组分生成的偶氮染料,其吸收必须与相应重氮盐的VIS光谱吸收范围一致。此外所用重氮组分的热稳定性也应与传统重氮成像法中重氮盐一样,亦即70℃下脱重氮化的半衰期要大于58h。前民主德国的Farbenfabrik Wolfen公司已在80年代生产了上述系列产品。

表14-2列举了对适用于三原色的重氮和偶合组分组合,以及重氮组分和偶合后生成染料最高吸收^[25]。黄及品层生成的是偶氮染料。对青层则应由重氮盐与胺生成甲脒染料19[在丁酸镍(II)存在下与Ni⁺⁺形成1:2络合物]。用重

表 14-2 彩色重氮纸技术采用的反应组分与相应的吸收波长

层	重 氮 组 分	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	偶 合 组 分	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$
黄		420		433
品		513		537
青		673		690



重氮盐成像法得到彩色图像的主要缺点：在于还没有发现重氮盐离子分解后的产物是完全无色的。因此，这种图像就不能得出完全白底，而是稍带棕光的背景色。

偶氮染料通常只在碱性条件下生成，在此介质下，平衡移向脱质子产物（烯醇型、苯酚型等）。在 $\geq 60^\circ\text{C}$ 下用氨和水蒸气熏，就可在几乎干的状态下显色。

以重氮盐的光解脱重氮为基础，但不继续进行偶合的成像体系将在 14.8 节中讨论。

重氮盐成像法的优点是成本低和显色容易。此外，银盐成像需微粒化（与卤化银粒径有关）。与它相比，重氮盐成像的感光及显影是在分子水平上发生的，与颗粒完全无关。其解像力约较银盐成像高 10 倍。然而它的感光度却要比银盐照相低 $10^6 \sim 10^8$ 倍！因此，重氮盐成像几乎全用于拷贝材料和制作大型图纸，例如建筑设计图。因此至今还沿用蓝图（blue print）这一专用术语。

14.5 电子照相

近几十年来，数字化革命带来成像和数据记录体系的巨大增长。因此，就将高能（ $> 0.1\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ ）水平成像的再生技术用专用名词“再成像（reprographics）”命名，以区别于卤化银乳剂用照相机快速成像技术。再成像技术的速度上限是传统印刷工艺（书、报纸等）。

再成像技术的整个领域还在不断发展。本书第二版中提到的某些技术这里已不必讨论，而在本版中增加了一些新技术。技术的快速发展说明：事实上对不同的用途来说可供选择的方法都不止一种，而成本、速度和/或质量都可能是决定性因素。在这方面静电复印技术可作为一个很好的例子。施乐（Xerox）复印机的基本原理是采用硒板，在板上用纸进行复印时，基本上任何类型纸张都可用于复印。对比其他需要专用复印纸的电子照相复印机来说[●]，消费者就很乐意使用这种机型。今天，静电复印已有数十亿美元的市场，是再成像技术中最大的门类。

静电复印采用将电场中的黑色或彩色颜料移位来成像。商品化静电复印技术主要来自 Chester Carlson 在 1938 年发明的硒静电复印（selenium xerography）[●]，并由 Batteler 小组进行了评估。Law 曾对该技术进行了广泛的评述^[26][●]。

- 这种电子照相再成像技术要用起反电极作用的氧化锌涂层纸。
- 希腊词静电复印（Xerographic）的真实含意是干法写字。
- Ikenomori 和 Sumiya^[27]以及 Murayama^[28]发表了静电复印用染料清单。

施乐法采用在铝板上的无定形硒作为半导体。先用电晕放电装置进行表面充电,使之带正电荷。当来自原件的投影光照到硒层上时,表面电荷被原位中和掉。此后,将含黑色或彩色颜料的热塑性树脂粉(toner,一般称为墨粉或调色剂)带负电荷后,加到硒层上。只有接触到原先没有光照的光导体部分的树脂粉颗粒才能被吸住。这些颗粒就转移到带正电荷的复印纸上,再经加热熔化固色。除了热塑性树脂和颜料外,调色剂颗粒中还要加所谓的电荷控制剂(Charge-Control Agent)。这种添加剂的基本功能在于保证颗粒带有正确量的负电荷。适用的控制剂为:1:2 钴络和1:2 铬络-O,O'-二羟基偶氮染料[●],它们都不带强酸性基团(COOH 或 SO₃H),而只带一个非定域负电荷^[29]。其结构类似于 Ir-galan 灰 BL(参见 7.10 节,结构式 69)。

采用 ZnO 的静电复印原理上与 Se 类似。不同点是前者将光导体在使用前就固着在复印纸上,而在复印后还保存在纸上(Electrofax 法)。ZnO 的主要缺点是它的感光光谱范围只到 450nm,其感光度比 Se 约低一个数量级。后者的感光光谱范围则可达 540nm,而且还能通过 Se 合金进一步延伸范围^[30]。施乐专利在 20 世纪 70 年代满期后,由于很多公司都可以制造硒基复印设备,ZnO 法的重要性就进一步下降。

与基于 Se 及 ZnO 技术相对应,最近三十年来,也开发了电子照相用的有机光导体。它特别适用于相对价格低、体积小和效率高的激光打印机。激光打印机发射 750~850nm 的激光。在其基础电极表面有三层,即在感光层顶上是含具有光导性色素的聚(乙烯醇缩丁醛)高分子电荷发生层。这些色素包括:尤其是铜酞菁、双偶氮或多偶氮染料和颜料、方酸以及其他类别的色素。

Law^[26]发表了关于有机光导体用色素的指导性总结,其中包括大量有关表格。他总结了五类静电复印有机光导材料用色素:酞菁、方酸、偶氮颜料、花颜料和其他色素,其中主要由聚(乙烯基吡唑)与三硝基苄酮、噻喃鎓盐以及 2,5-二氧-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二硫酮生成的电荷转移络合物。Law 讨论了所有这些化合物的合成、提纯[●]以及光谱和光导性质,并适当地提到结构变化(包括改变提纯方法),同质异晶和其他(固态)特性。最后该文强调指出,红外吸收染料的新技术已重又用于静电复印的激光打印中^[26]。

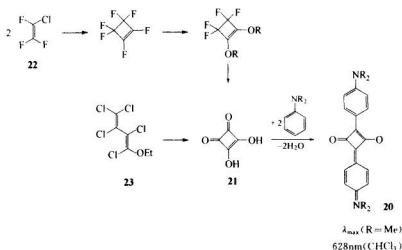
下面我们选择光导色素的某些特性进行简短讨论。在很多已知酞菁金属络合物中,有一个专门研究用于二极管激光打印机的 IR 光导体:化合物(钛氧)酞菁(TiOPc)。由于在 450~550nm 间的电子吸收性能差,不能用于复印。对此化合物曾进行过仔细的研究。TiOPc 至少有九种晶型,在固态有红移吸收带(790~800nm),红移是氮杂轮烯环固态分子间特殊相互作用的结果。与其他酞菁不同,TiOPc 的量子产率>90%(Y 晶型)^[31]。由于在电荷转移层中产生穿越装置和空穴传递分子间的强电场,使电子/电子穴间的重组降至最低。

① 原文为:1,2 钴络和 1,2 铬络-O,O'-二羟基偶氮染料,疑误。(译注)

② 必需指出,光导体用色素的纯度尽做到最高有非常重要的意义。

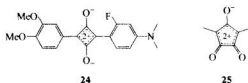
另一类重要的化合物是方酸染料 (20)。它们通常由 3,4-二羟基环丁-1-烯-1,2-二酮 (方酸 21) 合成。方酸则可由 1-氯-1,2,2-三氟乙烯 (22) 或由 1-乙氧基-1,2,3,4,4-五氯-1,3-丁二烯 (23) 加热到约 200℃ 合成, 收率大于 90% [图式 (14-6)]^[32]。

图式 (14-6)



方酸化合物在 VIS 区有很窄而很强的吸收带 (溶液中: $\lambda_{\max} = 620 \sim 670 \text{ nm}$, $\epsilon \geq 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; 固态 $\lambda_{\max} = 700 \sim 850 \text{ nm}$)。它最早被用作 ZnO 光导体的增感剂, 以后也用在静电复印的调色剂中。20 中的苯胺取代基以及 O 原子起供电子基作用, 而环丁烯环则是吸电子基。影响方酸化合物光导性能的主要因素基本上还不清楚。但可通过以 21 的二丁酯为原料的新合成路线^[33]来进行改进其光导性。然而, 光化学性能的改进并不由于提高其纯度, 而是由于随晶型改变而粒径变小所引起的。更有意思的是合成不对称方酸化合物时, 其所带的两个芳环有一个是苯甲醚环, 如 24。这个化合物的增感作用及全色性超越了所有在文献^[26,34]中已发表的全部方酸化合物。

用五元环代替了方酸化合物中的环丁二烯环的克酮黠染料 (25), 其最高吸收要较相应方酸化合物红移 50~80 nm^[35]。然而, 尽管这两类色素都享有菁染料发色体, 克酮黠染料却并不用于静电复印。



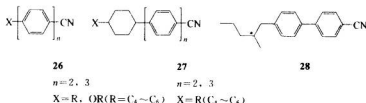
分别用蓝、绿、红三种滤光片的光照射, 再将相应的黄、品、青三色颜料进行静电吸附, 也能获得彩色电子照相的图像。颜料中必须加入合适的电荷控制剂以平衡三原色颜料不同的静电性能。由于颜料固着过程是由调色剂静电摩擦电荷造成的, 电荷控制剂的优化调整就显得特别重要。

详尽讨论电子照相中涉及的化学问题的论文和书籍相对要少得多。从这一观点出发, 尽管 Law^[26] 的综述中关于电子彩色照相的内容涉及不多, 还是十分有价值的。

14.6 液晶显示用二色性 (Dichroic) 染料

20 世纪 70 年代, 液晶在技术上有了很大的突破。特别是出现了手表、台式计算器等液晶显示装置 (LCD)。早在 1888 年, 奥地利植物学家 Friedrich Reinitzer 就发现了第一个液晶——苯甲酸胆甾醇酯。但直到 1960 年, 却一直认为这仅仅是一种奇怪的特殊现象。液晶相, 又称中间 (meso-) 相, 随实验条件不同, 既有晶相 (即有序排列), 又有各向同性 (即类似溶液) 的特性。呈长、棒状晶型、有一定刚性的有机化合物偶极分子, 常常能形成这种液晶相。中间 (meso-) 相有四种类型: 即近晶相 (smectic)、向列相 (nematic)、胆甾相 (cholesteric) 和碟相 (desclotic[●])。LCD 则属于向列相或胆甾相。近晶相液晶中的分子相互平行排列, 分子末端排列呈线型, 并形成层列。现在已知的近晶相同质异晶型已有十种以上。向列相中分子没有层, 只是统观呈平行排列。胆甾相由光学活性化合物组成, 是一种片状物的堆积结构。其中每一片的分子在统观上呈平行排列, 就像向列相一样, 但在片与片之间的棒状分子显示一个小角度。第四类是 20 多年前在平面六方晶系化合物 (如苯并 [9,10] 菲) 中发现的碟相, 其结构像碟子一样。

用于 LCD 理想的液晶在 $-40 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 间应为向列相。它们对化学反应及热必需稳定, 并有良好的耐光牢度, 对二色性染料有足够的溶解度。已知有的中间相液晶态只在大于 120°C 的高温区变化, 其温度上限可达到 200°C ^[36]。因此, 为了降低温度范围, LCDs 通常都是最多可达 10 个化合物的低共熔体混合物。但还没有发现有实用价值的混合物能将温度降到 -10°C 以下。商品化的混合液晶主要组分是含氰基或环己烷基取代的二联苯或三联苯 (26 或 27)。掺入手性化合物 (如 28) 可将向列相混合液晶转变为胆甾相 (见下文)。



有很多关于液晶物理学、晶体学及工艺学方面的综述及著作, 专门从化学角度讨论液晶染料的则有 Sage^[37]、Collings^[38]、Gray 及其合作者^[39]和其他作者^[40]的工作。

● 专用名词 smectic, nematic, desclotic 来自希腊文 $\sigma\mu\eta\gamma\mu\alpha$ (肥皂), $\nu\eta\mu\alpha$ (纱线), $\delta\iota\alpha\kappa\sigma\alpha$ (圆盘)。

经典 LCD 是在两个光偏振片中夹一薄层混合液晶。在偏振片的内表面涂有作为电极的透明 SnO_2 、 In_2O_3 或最好是氧化铟锡 (ITO) 涂层。在电场作用下就引发了偶极中间相定向的变化, 进而导致亮度发生改变。不幸的是这种显示器的对比度太差。White 和 Taylor 首先提出取消偏振片的设想^[41]。采用所谓的主/客 (host/guest) 显示器可得到较高的对比度。它采用二色性染料溶解在胆甾相液晶中作为显示体系。在这种溶液中染料分子由于结构类似而被结合在定向的液晶分子间。所用染料不仅要非常纯, 能溶于液晶介质, 还要求对光化学反应十分稳定。当然, 最重要的还是染料具有二色性 (参见 2.6 节)。它可用专用术语光学有序参数 (optical-order parameter) (S) 来表达。它是用平行偏振光和垂直偏振光照射均匀溶解在液晶介质中平行整齐排列的染料薄膜的光密度, 依次为 ($A_{//}$) ($A_{\perp}$), 通过公式 (14-2) 计算而得。光学有序参数 S 随不同液晶介质变化^[42]。由此可见, 客体染料可看作是主体相中的杂质。 S 值不仅是染料二色性的量度, 同时也与主体的类型有关。此外它还随在指定主体相中的染料浓度不同而变化。通常需在一定的浓度范围内测定 S 值 (常用 $1 \sim 10\text{mmol/L}$)。然而 Haase 等指出, 当浓度增高到 150mmol/L 时 S 值也不过下降 $10\% \sim 30\%$ 。而这种浓度已大大超过 LCDs 中的染料浓度。可认为这是次要因素。

$$S = (A_{//} - A_{\perp}) / (A_{//} + 2A_{\perp}) \quad (14-2)$$

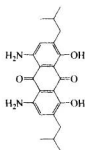
根据薄膜在平行偏振光 ($A_{//}$) 和垂直偏振光 ($A_{\perp}$) 照射下测得的光密度相对的大小, 光学有序参数 S 有正值 ($A_{//} > A_{\perp}$) 和负值 ($A_{//} < A_{\perp}$) 之分。所研究的液晶染料大多数都有正二色性效应, 只有极少数有关负二色性染料的描述和报道^[43]。 $A_{//}$ 与 $A_{\perp}$ 值的不同反映了当发色体 π 电子共轭体系延伸方向与入射光的方向一致时, 则对偏振光呈强吸收。色素吸收带的不同是由于 π 电子共轭体系不同的激发 (部分激发) 而引起的。因此参数 S 也会随波长不同, 亦即染料吸收带的不同而变化。例如, 溶于液晶主体中的 1,4-双[(4-乙基苯基)氨基]-9,10-蒽醌, 在 $\lambda_{\text{max}} = 649\text{nm}$ 处有强谱带 (610nm 有肩峰), 同时在 $\lambda_{\text{max}} = 412\text{nm}$ 处有弱浅色谱带。Imazeki 报道, 在深色谱带处 $S = 0.49$ (亦即正有序参数), 而在浅色谱带处则有很小的负值 $S = -0.09$ ^[44]。

随着所用液晶不同, 可得到正像或负像^[45]。

最早在 LCD 技术采用的二色性染料是醌酚 [4-[(4-羟基苯基)亚氨基]环己基-2,5-二烯-1-酮, 参见 4.4 节]。此后主要是偶氮分散染料 (参见 7.7 节), 它们与液晶分子的定向排列非常一致 (高 S 值)。但多数耐光牢度很差。Saunders 等成功地合成了除了溶解度外, 都能符合各种显示性能要求的蒽醌染料^[46]。它们包括黄、红色蒽醌染料, 再加上蓝色品种, 就可得到黑色图像。目前在商品 LCD 中采用下列 29 (蓝)、31 (红) 及 30 (黄) ● 三色的组合。蓝染料 29 的结构非常类似传统蒽醌分散染料, 但后者能对液晶黏度产生不良影响。在日本文献 [47] 中

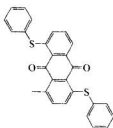
① 原文 30 (红) 及 31 (黄) 结构颠倒, 译文中作了修正。(译注)

已发表了用于各种基质的大量二色性染料。



29
 $\lambda_{\max} = 628\text{nm}$
($S = 0.72 \sim 0.73$)

蓝



30
 $\lambda_{\max} = 465\text{nm}$
($S = 0.71 \sim 0.80$)

红

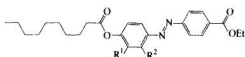


31
 $\lambda_{\max} = 550\text{nm}$
($S = 0.75 \sim 0.80$)

黄

Saunders 等总结了二色性染料和 LCD 应用性能间的关系^[47]。Seki 等^[48]也提出了某一染料分子直径 d 和长度 L 的比例, 及其与有序参数 S 间的几何构形相关性。Imazeki 等^[42b, 43]则报道了 α -取代蒽醌染料和 β -取代 1-氨基-4-羟基-9,10-蒽醌间的构效关系。Cognard 等^[19]也研究过苯基取代蒽醌染料异构体与主体液晶间的函数关联。

已发表过大量有关取代基对二色性染料影响的研究工作。例如, 下列三个偶氮苯的衍生物 32~34。仅引入一个氟原子 (33 或 34 与 32 相比) 就能显著改善其液晶的性能^[50]。



32 $R^1 = R^2 = H$

33 $R^1 = F, R^2 = H$

34 $R^1 = H, R^2 = F$

Ichimura^[51]专门讨论了二色性染料的光致序列现象。Tamaoki 则发表了有关胆甾液晶在彩色-信息技术应用方面的导论^[52]。

Imazeki 等^[42b]系统研究过负二色性染料性质。看来负二色性现象主要集中在 1,4-双(乙酰氨基)-9,10-蒽醌和少量 1,5-; 1,8-双(乙酰氨基)、1-(乙酰氨基)-4-(烷氨基)及 1-(乙酰氨基)-4-芳氨基蒽醌中。在多数情况下 S 的绝对值都较小 ($-0.05 \sim -0.37$)。

手提式电脑及其他相关应用的平板全彩色显示屏发展十分迅速。它们采用最新的电子技术和相应的特殊性能的色素。遗憾的是, 我们不可能在本书中展开讨论薄膜晶体管 (Thin-Film Transistor, TFT) 和激发点阵薄膜晶体管 (Active Matrix Thin-Film Transistor, AMTFT) 显示, 也不可能涉及手性向列相、胆甾相以及发光液晶的应用技术^①。

① 关于该领域的介绍, 可推荐 Bamfield 书中的一节, 参见文献 [11] 308~323 页。

14.7 数据记录光盘用染料

1966 年 Carlson 和 Stone 首先提出用光照射进行光学记录信息^[53]。高密度数据光盘可贮存大量信息,其容量要比磁盘高出很多^[54]。20 世纪 60 年代,磁记录介质的信息贮存密度约为 10^4 bit/cm^2 ,而在 1990 年,商品光盘的贮存密度即可达 10^8 bit/cm^2 ,不久的将来,采用光化学烧孔法(见 14.8 节),有可能将此值提高到 10^{12} bit/cm^2 。但与 DNA 三维贮存的容量 (10^{21} bit/cm^2) 相比,还是小得很多。

20 世纪 70 年代,飞利浦(Philips)和索尼(Sony)合作,研究开发成功了音响压缩碟(CD)●。在 CD 中与唱片录音类似,信息也采用结构模式编码。但播放时不用机械接触,而用激光反射。这种信息就比唱片要耐久得多。激光不仅用于读信息,也用于在盘上写入信息。这项基础技术进展之所以很快,部分原因在于在 1984 年开发成功相对较低廉的激光二极管,特别是镓-砷(Ga-As)激光器。它们的激光振动频率都在近红外区,因此要求用在光盘上的染料在 780~840nm 内有强吸收带。

光盘有三种类型。目前流行的音响 CD 片属于只读式(CD-ROM, Compact Disc Read Only Memory);刻录式光盘只能写一次,简称为 DRAW(Direct Reading After Write)及 WORM(Write Once Read Many);第三种则是供多次使用的贮存媒质,起初称可擦洗写入后直读式,EDRAW(Erasable Direct Reading After Write),以后简称可擦写式 RW(Rewritables)。近年推出的数码影视碟 DVD(Digital Versatile Disc)是基于 CD-ROM、WORMs 及 RW 的应用成果。其容量要比 CD 片大 6~10 倍。有时还需用较短波长的激光器(用 650nm 代替 780nm)。

多数光盘写入系统的信息记录都采用热模技术。从二极管激光器发射的激光束在记录层上形成直径 $1\mu\text{m}$ 的刻痕。激光束直径与刻痕基本一致。记录层涂有近红外吸收染料。吸收的光能熔化记录层即产生刻痕。在 CD-ROM 技术中,多数采用在聚碳酸酯或聚甲基丙烯酸甲酯塑料碟表面压制刻痕。另外要在信息载体面涂上供反射的铝膜,还需要加涂高分子材料层以保护免受机械磨损及抗氧化。

由于所有三种光盘系统采用染料的共性是近红外吸收,在以下有关所用染料化学的讨论中就不再对光盘系统加以区分。但应强调:每一系统对染料均有一系列特殊要求。

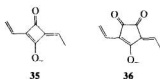
20 世纪 70 年代,对近红外吸收染料知之甚少。以前,在军用帐篷及迷彩服等伪装织物和银盐照相增感剂(红外吸收蒽醌型还原染料和吸收延伸至近红外区的多次甲基染料)的开发中曾研究过这种特性。Chu 和 Griffiths^[56]用类似方法合成了第一批适用于光盘的以蒽醌为母体的染料,例如 5-氨基-1,4-二氢-1,4-二氧代-8-苯氨基-2,3-萘二腈[参见 8.15 节,分子式 162(X=H)]。这是一类带强

● 请注意:在音响及影片碟中术语 Disc 中写作 c,而在数据盘中则写作 k(Disk)^[55],这种差异在将来很可能就会消失。

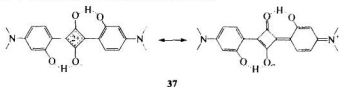
供/吸电子取代基的染料。1985 年 NEC 通报了可用于 WORM 贮存光盘的染料 [参见 8.15 节, 162(X=Et)]。

已深入研究过蒽醌本身的化学。此外, 根据分子轨道法 (MO) 计算结果, Matsuoka、Kitao 及其他日本化学家们已将它扩充到蒽醌、吩噻嗪醌及吩噻嗪酮 (参见 8.15 节, 化合物 165~168)。

在菁染料中, 曾对以苯并噻唑、苯并噻唑和喹啉为端基的七次甲基染料特别感兴趣。不幸的是, 它们和其高次甲基同系物对光化学反应都不够稳定 (氧化)。但在链中引入环, 则可提高稳定性, 特别是方酸鎇 (35) 及克酮酸离子 (36), 通常它们可代替两个次甲基。

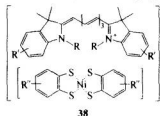


方酸鎇染料 (方酸类) 的特征是在中心环中包含 4 个 sp^2 杂化的碳原子和 2 个 π -电子。按 Hückel 规则, 它们具有芳香性, 并可写出许多共振结构。第一个用于光盘的有强二色性的方酸鎇染料是二羟基取代化合物 37^[57], 但它却太不稳定。稍后发现不含羟基的染料稳定性就能提高。



用于 CD 片的色素必须满足各种各样的要求。例如, 2001 年推出的一种铜酞菁衍生物 Igraphor Ultra 绿 MX 就值得一提。用它制作的光盘在不降低重现性的前提下, 写入过程可增高 10 倍。

通过形成络合物 38 来使光盘用七次甲基染料的光化学稳定性提高是一个有效的方案。它是七次甲基阳离子染料与双 (苯二巯基) 镍化合物阴离子的复合物^[58]。Kitao 和他的合作者^[59]指出, 这种 Ni 络合物能提高染料耐光牢度是由于单线态氧的猝灭, 此外它的吸收又在近红外区。先锋 (Pioneer)、理光 (Ricoh) 和 TDK 将七次甲基-二巯基镍盐 38 用于他们推出的 DRAW 光盘记录系统。Mitsui Toatsu 公司在 1987 年建立的另一种 DRAW 系统则采用蒽醌菁金属络合物。



最近, 日本 Taiyo Yuden 公司生产了用有机染料制成的一类新光盘^[60]。光

盘上涂有供贮存信息用的染料层，上面再有金属涂层。在典型的激光波长下，光盘的反射率约为 75%。这样，用普通的 CD 播放机就能足以读出数据。

我们将不再详细讨论光盘技术，因为它并不是色化学的一部分。Emmelius 等从化学角度讨论该技术的综述值得推荐^[55]。直到 20 世纪 80 年代中期，有关光盘技术用染料的合成和应用只有日文综述。现在已发表了这方面的各种综述文章，特别是“染料及染色家学会期刊”（Journal of The Society of Dyers and Colourists）上发表的综述，其中也涉及到其他功能色素的应用^[61]。上面提到 Emmelius 等的综述^[55]也包括了有关光盘记录信息用色素的讨论。Farbian 和 Zahradnik^[62]主要从化学结构和理论方面对近红外吸收染料进行总结。Matsuoka^[63]主编的书中对红外染料也进行了广泛的论述。他还写了一本极好的手册，其中包括了近 200 个 IR、UV/VIS 吸收染料的光谱^[64]。手册中所有数据均按书中提出的相似实验条件，专门重新检验过。这些染料有可能用作镓-砷半导体激光光源在激光记录系统中的光接收材料。有关的数据对研究化学结构与光谱的相关性也非常有用。

14.8 其他图像和数据记录系统

还有许多在前几节中没有讨论过的光学图像和数据记录系统。出于多种原因，这里就不再详细介绍。最重要的原因是事实上只有某些工艺过程才涉及染料或有机颜料。即便如此，对于工作原理来说，它们的化学也并不是主要的。其次是最近二三十年提出的或已产业化的大量工艺方法，它们或者从来不能形成一定的市场规模，或者在学术文选中没有足够的描述。

14.4 节中讨论了重氮盐光解再生成偶氮染料的成像系统，但重氮盐光解也用于其他不通过生成偶氮染料而成像的方法中。微泡胶片，例如 Kalvar 采用含重氮盐但不含偶合组分的高分子涂层，当光照射时发生脱重氮化并放出分子 N_2 （见下文）。光照射后经快速加热，由于释出的 N_2 气在黏合剂基体中膨胀而产生光散射微泡，形成了负像。20 世纪 60 年代电子工业开始开发所谓的光刻胶，在很大程度上旨在生产高密度集成电路。光刻胶技术利用抗蚀材料在辐射下引发化学变化成像。这种变化能使抗蚀剂的曝光部分较未曝光部分在溶剂中的溶解度增加（正法抗蚀）或者降低（负法抗蚀），当用合适的溶剂处理时就相应地形成图像。

早期的电子工业微平版印刷工艺主要依靠由环化聚异戊二烯与双氮化物组成的负性光刻胶^[65]。随着由连氮杂邻萘醌（即 2-重氮萘-1-[2H]-酮）与酚醛树脂[●]混合制成正性光刻胶的出现，前者的重要性就开始下降。

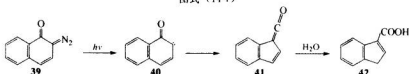
远在发展光刻胶以前的 1944 年，Süss^[66]就对连氮杂邻萘醌的光解进行过详细的研究。以由 2-氨基-1-萘酚制得的 2-重氮萘-1-[2H] 酮（39）为例。它在光解阶段的产物是酮碳烯 40，再进行 Wolff 重排[●]得乙烯酮 41[图式（14-7）]，后者

● 这类高分子材料通常由间甲酚与甲醛制得，如 Novolac。

● 由于当时还不知道酮碳烯，这一机理直到后来才弄清楚。

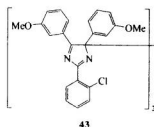
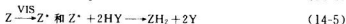
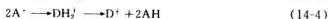
水解就成易溶于水的 1H-茚-3-羧酸 (42)，后者可在显影时除去。

图式 (14-7)

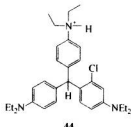


过去的五十年间已发表了大量上述光刻胶的学术或工艺技术论文，有些互相有矛盾。Philips^[67]的研究者发表的文章中有这样一段论述：“令人惊奇的是，并不是所有作者在解释他们的结果时，把相关文献都包括在自己的论文中。”我们完全同意这一论述，并在结束本专题讨论前，提供一篇近期论文^[68]，它可能会有助于有兴趣的科学家，回过头去从他们自己的工作搜索其他已发表的文献。最后必需指出，光学数据贮存用光刻胶技术与大多数竞争中的技术相比，看起来情况也不例外，它们的论文在发表前都需专门处理过。

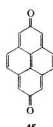
最近三十年间开发了多种系统，其中部分已产业化。这些系统都基于光化学氧化还原过程生成染料。多数情况下，是将三芳甲烷氧化成相应的三芳次甲基染料（见下文）。这种氧化通常是通过能被三芳甲烷染料还原（氢化），生成游离基的化合物光解来完成的。例如用于照相材料单色复印的杜邦（Du Pont）公司所谓的 Dylux 法。该法是将无色吸电子双咪唑 43 (A₂) 和供电子三芳甲烷正离子 44 (DH₂⁺) 的混合物进行 UV 光照，紫外线可使激发的双咪唑 43 均裂 [方程式 (14-3)]^[69]。产生的两个游离基 A[·] 从次甲基 C—H 及 DH₂⁺ 的铵盐 N—H 上提取氢质子，此过程相当于发生氧化还原反应（加氢/脱氢）生成三芳次甲基染料 D[·] [方程式 (14-4)]。光照后，得到的影像要用游离基清除剂使之对 UV 光稳定（防止“成雾”）。用黄色或橙色茚醌衍生物，如 45 (Z)，就能达到此目的。45 (Z) 在被 VIS 光 (λ=400~500nm) 活化后，在供 H 试剂 HY 的存在下，反应生成无色的氢醌清除剂游离基 (ZH₂) [方程式 (14-5)]。最终，ZH₂ 则被过量的 A[·] 消耗掉从而终止了整个过程 [方程式 (14-6)]。



43



44



45

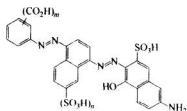
尽管这种方法要用专用纸和专用设备才能工作，Dylux 法从三十多年前开发

至今已成功地实现了产业化。杜邦的原始专利期满后，一些具有竞争力的产品相继被开发问世，例如拷贝艺术 (CopiArt) CP3 和 TA Paper (富士) 以及 Dry Silver (3M)。这些方法之所以成功，可能是因为它们在复制时不需要用化学品。

另外两个系统为 D2T2[●] 和 Cyclicolor。它们都要用预处理的纸来工作，结果就不太成功。Cyclicolor 要用光照射工作，现在已不再使用。D2T2 则采用加热操作。它用类似录像机的方法以磁盘驱动热打印机，所用的色带含黄、品、青染料组成的三个色区。很小的热打印头将色带选择加热到约 400℃，按点阵式在 1~10ns 间对接受纸进行打印。染料即在熔融态下扩散到接受纸上。

与上述接触式打印相反，从 1979 年佳能 (Canon, 日本) 和惠普 (Hewlett Packard, 美国) 同时发现了应用非接触式打印原理后，它的发展就十分迅速。将烙铁与充满墨水的注射器接触，产生的气泡会迫使墨水从针管中喷出来。尽管从 1878 年^[70] 开始就已知道有多种与此相关的现象，但这一发现却直接导致第一台按需出滴式喷墨打印机 (drop-on-demand ink-jet printer)；HP 的 ThinkJet (1984 年) 投放市场。

喷墨打印机用色素的选择最初并非易事。在喷墨打印早期，除了色彩和明亮度外，对其他一些要求知之甚少。又因水明显的是优选溶剂，就仅对染料而不对颜料进行筛选。然而，这种打印产品当与水，甚至仅与潮气相接触时，就会发生明显的褪色和渗化。而如结构 46 类型含有羧基的黑色染料的性能就有显著改进。当染料以铵盐形式使用时，在微酸性纸上会失去氨，可使在纸上的耐水牢度得到明显改善。



46 $n=0$ 或 1; $m=1$ 或 2

Ilford 公司基于它们自己的照相色素调色体系 (参见 14.2 节)，开发了具有高聚集性的染料 Archiva Inks。除黑色外，典型颜料三原色混合物：黄色用偶氮颜料，品色用喹吖啶酮类，而青色则为酞菁类染料^[71]。

Gregory 在他的近期综述^[70] 中提供了 5 种不同再成像技术质量对比表。相应解像率 (点/mm) 的增加次序为：彩色电视 (4)、凹版印刷 (7.1)、染料热扩散转移 (12)、喷墨打印 (60)、卤化银照相 (80)。可见，卤化银照相至今仍是最精确的成像技术，接着是喷墨打印，后者现已开辟了相当大的领地。

13.7 节已讨论过的细菌视紫红质在 VIS 区内能发生光变色，而变色是在多层膜的结晶蛋白质中进行的。其膜厚只有 5nm，而宽却有 500~1000nm。这种

● 染料扩散热转移 (Dye Diffusion Thermal Transfer) 的字头缩写词。

自然类型的膜非常稳定，在温度超过 100℃ 下能热压成层，因此可广泛用于保密及防伪印刷^[72]。当用 VIS 光照时会诱发色变，这样就可防止诸如光复制的伪造技术。

通过对天然细菌视紫红质化学改性，可制得全色谱不同彩色的光变颜料，该体系可用于用户写入数据贮存系统。例如，在个人身份证中，除其他安全元件外，包含一个细菌视紫红质记忆条。用激光短脉冲可往记忆条中写入数据，其作用就像 WORM 贮存介质一样。

最后，还必须提到两种部分与色素有关的光物理方法：“光谱烧孔法”（spectral hole burning）和基于色素非线性光学特性的方法。由于这些方法同时依赖于物理及化学原理，对提供原料的化学家来说，在于了解物理学家在寻找何种特性，反过来对物理学家，则应该知道化学结构与性质间是如何相互关联的。

烧孔效应在相对较早时已由 NMR 波谱发现^[73]，但过了很久后才由 Gorokhovskii 等^[74]和 Kharlamov 等^[75]得到持久稳固的孔。他们报道，将有机化合物嵌入透明基体中，在温度接近绝对零度（标准的 4K）下，用单色激光照射时电子光谱中会出现“孔”。

通常由于静态（热）或分子间的相互作用，在具有相对较宽及未结构化吸收带中能观察到烧孔。这种相互作用可能来自晶格缺陷或溶质/溶剂间的相互作用。因此，看到的宽吸收谱带，是被研究化合物所有相互作用状态谱带的总和，如图 14-2 所示。带有不均匀峰宽（ $\Delta\omega_i$ ）的整体光谱的谱形，由许多组具有偶尔简并跃迁能分子束的谱带所组成，而这些分子束内又具有很小的宽度不均匀的谱带。

当样品用激光照射时，具有合适重叠谱带的分子被激发并发生光化学反应，其结果在该特定波长处的吸收强度就会下降，随之就能观察到光谱中出现“裂缝”或“孔”。温度很低时（<5K）这些孔能保持很长时间，但若升高温度，它会变宽、变浅，最终会因光谱扩散而消失。

能观察到色素进行的光化学反应主要有：①氮杂轮烯的质子互变异构，例如无金属酞菁^[74]及卟啉本体^[76]；②氢键异构化，如，1,4-二羟基-9,10-蒽醌（酞茜）^[77]；③（E）/（Z）异构化，如，辛-1,3,5,7-四烯^[78]。

当不可能有明显的光化学反应，但仍能观察到烧孔时，则主/客体间相互作用（色素分子在环境中发生构象变化）可能是引起这种现象的原因。例如在某些咕吨和噻嗪染料中，发现过上述情况^[79]。

目前，特别是用全息摄影检测光谱孔时，烧孔似乎可以成为最高程度贮存信

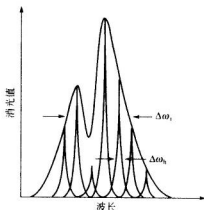


图 14-2 具有均匀与不均匀峰宽（相应为 $\Delta\omega_i$ 及 $\Delta\omega_j$ ）和波谱孔电子吸收光谱的图解

息的技术。1998年 Wild 及其合作者采用烧孔全息摄影达到了光贮存的最高容量^[80]。他们报道,在温度为 2K 时用二氢卟吩(参见 5.1 节,结构式 2)掺杂的聚(乙烯醇缩丁醛)可贮存 12 000 个强度模式。而温度为约 1K,当与电场联合使用时,烧孔贮存容量还能提。

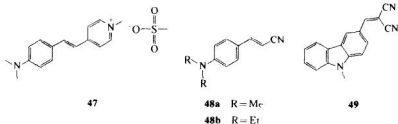
烧孔记录必须在极低的温度下保存,这当然是实际应用的现实问题(例如数据库贮存)。Sakoda 等^[81]指出采用稀土金属掺杂的带阴离子或阳离子取代基的卟吩,在聚乙烯醇中光谱散射最低,可在 77K 或高于此温度下成孔及保存。

有关烧孔的更多信息可参考 Moerner 的专著^[82]以及 Wild 及其合作者的综述^[83]。

非线性光学(Nonlinear optics)是大量物理学家、化学家和电工程师参与的热门研究领域。这一专用术语是指:观测到光与某些材料间的相互作用,不仅与电磁场强度呈线性关系,也与某些能用二阶或三阶函数来表述的参数有关。典型的非线性效应是倍频(二次谐波效应)和光学双稳开关。

40 多年前,物理学家证实了光与固体材料相互作用,可使频率加倍这一理论预测,换句话说,可以将光波波长减半。这种过程起因于两个光子合二为一,其能量则是起始能量的加倍。利用倍频,就能将红光变成蓝光。在正常光散射下,散射光强度与入射光强度成线性关系。与此相反,倍频的特征是与入射光强度的平方成反比。

非线性光学效应只有在用极强的同位相光与非中心对称晶体相互作用时才能观察到。从化学观点来看,具有强分子内电荷转移的化合物经常能发现有倍频效应。例如,4-(2-[(4-二甲氨基)苯基]乙烯基)-1-甲基吡啶的甲磺酸盐(47)^[84],以及氰基苯乙烯 48a 和氰基乙烯基(杂)芳香化合物 49^[85]。近来, Xin 及其合作者研究了铝/铜和相关的 1,1-双(二苯基膦)二茂铁簇非线性光学性质^[86]。



很遗憾,至今还未发现结构与二次谐波效应间明确的关系。例如,二甲基衍生物 48a 有显著的二次谐波效应,而结构很相似的二乙基衍生物 48b 却完全没有。

已有一些非线性光学的专著^[87]及综述^[88]。此外 Kelly^[89]在 Ullmann 化学工业百科全书中的简短讨论也值得推荐。

14.9 无碳复写纸用色基

本章介绍的所有成像过程都基于光诱发的光化学或光物理过程,随之发生色

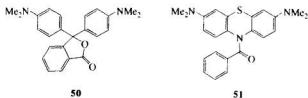
素生成或色素置换反应。从广义上来说,印刷这类再成像技术也属于成像过程,但与光反应无关。

本节将对无碳复写纸进行综合评述。它的基本原理是在主页上通过书写或打字对复写页施压从而在复写页上生成色素。

无碳复写纸的生产在 20 世纪最后 30 年中增长得很快,单在美国就增加了 22 倍。无碳复写纸由 2~3 页不同的纸组成。最上层的一页背面涂有一层微胶囊材料,其中包有色基(color former)溶液。所谓色基是处于无色状态的可显色化合物。底页的正面则涂有显色剂,该反应剂能导致色基发生反应而生成染料。当在顶页上写字时,产生的压力使背面微胶囊破裂,流出的溶液就转移到下层正面可发生反应的显色剂上。如果在上述两页纸中间加上其正面涂有显色剂,背面涂有微胶囊化的色基的中间页,一次操作就可得到几份拷贝。

1954 年 National Cash Register 公司首次推出无碳复写纸。当时采用结晶紫内酯^①(50)作为色基,酸性白土(attapulgus clay)为显色剂。后者能使 50 的内酯环打开,生成紫色三芳次甲基染料。结晶紫内酯至今仍是用量最大的单色色基,而最初用的白土显色剂则被酸性膨润土、水杨酸锌或目前主要用的酸性酚醛树脂所取代^[90]。

为达到具有优异耐光牢度的目的,新的全色谱(也包括黑)色基仍在大量研究开发中。结晶紫类型化合物的结构可将 *N*-甲基用 *N*-芳基或 *N*-杂芳基(例如吡唑基)代替来改进。有时也可用螺吡喃代替(参见 13.7 节,化合物 33)。



隐色体化合物 51 能发生脱苯甲酰基化反应得到亚甲基蓝(Methylene Blue),它是另一个很有用的色基。遗憾的是这个反应进行得太慢。

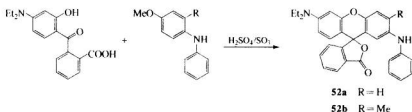
最近,集中对茛菪烷类化合物(如 52a)进行研究。茛菪烷是通过氧桥连接,并在咕吨环的 2-及 6-位上带取代氨基的三芳次甲基染料。3-位上再有烷基或卤基取代的茛菪烷,因为它的 VIS 反射光谱上有两个 $\lambda \approx 460\text{nm}$ 和 $\lambda \approx 580\text{nm}$ 的最小反射峰,基本上呈黑色。52 的合成路线为: 2-[4-(二乙氨基)-2-羟基-苯甲酰基]苯甲酸与 4-甲氧基-2-甲基^②-*N*-苯基苯胺在发烟硫酸存在下缩合[图式(14-8)]。

Gunzenhauser 和 Balli^[91]介绍了另一个在酸化后能得到黑色的染料的色基 53。据我们所知,它并没有产业化。

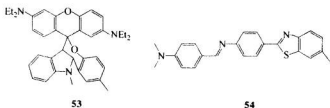
① 注意,不要与结构不同的结晶紫(参见 4.1 节,结构式 4)相混淆。

② 原文为 2-dimethyl, 疑误。(译注)

图式 (14-8)



还有一些其他类可作为色基的染料，例如简单的偶氮次甲基化合物 **54** 是无色或稍带色的，但质子化后就产生很深的颜色^[92]。



实际上，新型高质量无碳复写纸都采用复配的色基。其原因主要有两点：首先，多数情况下只有用两种或两种以上的色基复配时才能得到覆盖全 VIS 光谱的丰满的黑色；第二，目前还只有结晶紫内酯类的染料才能‘即时’成像，但生成的图像却不耐光。由此看来，复写件的即时及耐光两方面的要求，也只有用复配物才能完全满足。其中一个组分显色较慢，但耐光牢度高，另一个则要确保显色快速。

值得指出：20 世纪 90 年代后期无碳复写纸的生产是微胶囊化技术商品化应用中最大的一个产业^[93]。由于纸本身和生产工艺对使用者和生产者的危害性都是最低的^[94]，在将来，它当然还会作为非电子产物来补充成像技术，而保留其应有的市场。

参 考 文 献

- 1 J. M. Sturge, V. Walworthy, A. Shepp (Eds.), *Neblette's Handbook of Photography and Reprography*, 8th edn., Van Nostrand, New York, 1989; P. Bergthaller, in P. Gregory (Ed.), *Printing and Imaging Systems*, Blackie Academic, London, 1996.
- 2 E. Moisar, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edn., VCH, Weinheim, 1992, Vol. A20, p. 5.
- 3 H. Kuhn, in W. F. Berg, U. Mazzucato, H. Meier, G. Semerano (Eds.), *Dye Sensitization*, Focal, London, 1970, p. 199; R. Steiger, H. Hediger, P. Junod, H. Kuhn, D. Möbius, *Photogr. Sci. Eng.* **1980**, 24, 185; R. Steiger, *Photogr. Sci. Eng.* **1984**, 28, 35.
- 4 G. R. Bird, *Photogr. Sci. Eng.* **1971**, 15, 134.
- 5 H. Kampler, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edn., VCH, Weinheim, 1992, Vol. A20, p. 10.
- 6 R. Matejic, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edn., VCH, Weinheim, 1992, Vol. A20, p. 17.
- 7 D. J. Locker, in *Kirk-Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., John Wiley & Sons, New York, 1996, Vol. 18, p. 905.
- 8 J. Kapecki, J. Rodgers, in *Kirk-Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., John Wiley & Sons, New York, 1993, vol. 6, p. 965.

- 9 A. Kazlauciusas, *Colour-Photography – Past and Present*, Oil and Colour Chemists Association, Wembley, 1996; A. Kazlauciusas, *Adv. Colour Sci. Technol.* **2001**, 4, 70.
- 10 J. Belloni, M. Mostafavi, J. L. Marignier, J. Ambler, *J. Imaging Sci. Technol.* **1991**, 35, 68; D. D. F. Shiao, T. Bistrovich, *J. Imaging Sci. Technol.* **1991**, 35, 279; G. I. P. Levenson, *J. Photogr. Sci.* **1991**, 39, 63.
- 11 P. Bamfield, *Chromic Phenomena*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.
- 12 T. Sugimoto, *Photogr. Sci. Eng.* **1984**, 28, 137; E. Maskasky, *J. Imaging Sci.* **1987**, 31, 15, 93.
- 13 M. Heilmann, D. Hübner, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edn., VCH, Weinheim, 1992, Vol. A20, p. 68.
- 14 A. Meyer, *Photogr. Sci. Eng.* **1974**, 18, 530; M. Schellenberg, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edn., VCH, Weinheim, 1992, Vol. A20, p. 88.
- 15 M. Schellenberg, R. Steinmetz, *Helv. Chim. Acta* **1969**, 52, 431; M. Schellenberg, H. Mollet, *Helv. Chim. Acta* **1971**, 54, 2431.
- 16 C. C. Van de Sande, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1983**, 22, 191.
- 17 P. Berghaller, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, 5th edn., Weinheim, 1992, Vol. A20, p. 90.
- 18 V. K. Walworth, S. H. Mervis, in *Kirk-Othmer – Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., John Wiley & Sons, New York, 1993, Vol. 6, p. 1003.
- 19 S. Fujita, K. Koyama, S. Ono, *Rev. Heteroat. Chem.* **1992**, 7, 229.
- 20 M. Idelson, *Dyes and Pigments* **1982**, 3, 191.
- 21 W. T. Hanson, *Photogr. Sci. Eng.* **1976**, 20, 155.
- 22 S. Fujita, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 177; S. Fujita, K. Koyama, S. Ono, *Nippon Kagaku Kaishi* **1991**, 1.
- 23 P. Gregory, *Chem. Ber.* **1989**, 25, 47.
- 24 W. Ando, in S. Patai (Ed.), *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups*, John Wiley & Sons, Chichester, 1978, Vol. 1, p. 34.
- 25 J. Marx, *J. Inf. Rec. Mater.* **1990**, 18, 383.
- 26 K.-Y. Law, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 449; updated by H. S. Nalva (Ed.), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers* **1997**, 1, 487.
- 27 T. Ikenomori, M. Sumiya (Eds.), *Tokushou Kinou Shikiso* [Fundamental Dyes for Special Uses], CMC, Tokyo, 1986, p. 62.
- 28 T. Murayama, *Shikisai Kyokashu* [*J. Coloring Mat. Assoc.*] **1988**, 61, 284 (*Chem. Abstr.* **1988**, 109, 64054x).
- 29 K. L. Birkett, P. Gregory, *Dyes and Pigments* **1986**, 7, 341.
- 30 T. Ishiwata, Y. Fujimaki, I. Shimizu, H. Kokado, *J. Appl. Phys.* **1980**, 51, 444.
- 31 Y. Oda, T. Homma, Y. Fujimaki, *Electrophotography* **1990**, 29, 250; J. Mizuguchi, G. Rihs, H. R. Karfunkel, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 16217; P. Haisch, W. Götz, M. Hanack, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 316.
- 32 K. Y. Law, F. C. Bailey, *J. Imaging Sci.* **1987**, 31, 172; S.-H. Kim, S.-K. Han, *Coloration Technol.* **2001**, 117, 61.
- 33 K. Y. Law, F. C. Bailey, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3278.
- 34 K. Y. Law, personal communication, July 19, 2002.
- 35 S. Yasui, M. Matsuoka, T. Kitao, *Dyes and Pigments* **1988**, 10, 13.
- 36 U. H. Laak, P. Skrabal, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 1406.
- 37 I. Sage, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edn., VCH, Weinheim, 1990, Vol. A15, p. 359.
- 38 P. J. Collings, in *Kirk-Othmer – Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., John Wiley & Sons, New York, 1992, Vol. 15, p. 372.
- 39 D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Speiss, V. Vill (Eds.), *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley/VCH, Weinheim, 1998; D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Speiss, V. Vill (Eds.), *Physical Properties of Liquid Crystals*, Wiley/VCH, Weinheim, 1999.
- 40 T. Tsukuda (Ed.), *Liquid-crystal Displays Addressed by Thin-film Transistors*, Gordon & Breach, Amsterdam, 1996; V. G. Chigrinov, *Liquid Crystal Devices: Physics and Applications*, Artech, Boston, 1999; S. Kumar, *Liquid Crystals: Experimental Study of Physical Properties and Phase Transitions*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- 41 D. L. White, G. N. Taylor, *J. Appl. Phys.* **1974**, 45, 4718.
- 42 a) W. Haase, O. Trinquet, U. Quotschalla, J. K. Foitzik, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **1987**, 148, 15; b) S. Imazeki, A. Mukoh, T. Yoneyama, M. Kaneko, *Mol. Cryst. Liq.*

Cryst. Sci. Technol., Sect. A **1987**, 145, 79.

- 43 S. Imazeki, M. Kaneko, T. Ozawa, A. Mukoh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **1988**, 159, 219.
- 44 S. Imazeki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **1986**, 140, 119.
- 45 G. W. Gray, *Chimia* **1980**, 34, 47.
- 46 F. C. Saunders, K. J. Harrison, E. P. Reuynnes, D. J. Thompson, *IEEE Trans. Electron Dev.* **1983**, ED-30, 499.
- 47 F. C. Saunders, L. Wright, M. G. Clark, in J. F. Johnson, A. C. Griffin (Eds.), *Liquid Crystals and Ordered Fluids*, Plenum Press, New York, 1985, Vol. 4.
- 48 H. Seki, T. Uchida, Y. Shibata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1985**, 24, L299.
- 49 J. Cognard, T. Hien Phan, N. Basturk, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **1983**, 91, 327.
- 50 L. L. Lai, F. Y. Su, Y. J. Lin, C. H. Ho, E. Wang, C. H. Hung, Y. H. Liu, Y. Wang, *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 1517.
- 51 K. Ichimura, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1847.
- 52 N. Tamaoki, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1135; N. Tamaoki, S. Song, M. Moriyama, H. Matsuda, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 94.
- 53 C. O. Carlson, E. Stone, H. L. Bernstein, W. K. Tomita, W. C. Myers, *Science* **1966**, 154, 1551.
- 54 R. W. Keyes, *IBM J. Res. Dev.* **1968**, 32, 24.
- 55 M. Emmelius, G. Pawlowski, H. W. Vollmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1989**, 28, 1445.
- 56 K. Y. Chu, J. Griffiths, *J. Chem. Res., Synop.* **1978**, 180, (M)2319.
- 57 V. B. Jipson, C. R. Jones, *J. Vac. Sci. Technol.* **1981**, 18, 105.
- 58 F. Matsui, in M. Matsuoka (Ed.), *Infrared Absorbing Dyes*, Plenum Press, New York, 1990, Chapt. 10.
- 59 N. Kuramoto, T. Kitao, *J. Soc. Dyers Colour.* **1982**, 98, 334; H. Shiozaki, H. Kakazumi, Y. Nakado, T. Kitao, *Chem. Lett.* **1987**, 2397.
- 60 E. Hamada, Y. Shin, T. Ishiguro, *Proc. SPIE* **1989**, 81, 1078.
- 61 J. Griffiths, *J. Soc. Dyers Colour.* **1988**, 104, 416; H. Nakazumi, *J. Soc. Dyers Colour.* **1988**, 104, 121; F. Jones, *Rev. Prog. Coloration* **1989**, 19, 20; M. Matsuoka, *J. Soc. Dyers Colour.* **1989**, 105, 167; P. Gregory, *Rev. Prog. Coloration* **1994**, 24, 1; R. Hurditch, *Adv. Colour Sci. Technol.* **2001**, 4, 33.
- 62 J. Fabian, R. Zahradnik, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1989**, 28, 677.
- 63 M. Matsuoka, *Infrared Absorbing Dyes*, Plenum Press, New York, 1990.
- 64 M. Matsuoka, *Absorption Spectra of Dyes for Diode Lasers*, Bunshin, Tokyo, 1990.
- 65 S. R. Turner, R. C. Daly, in N. S. Allen (Ed.), *Photopolymerisation and Photoimaging Science and Technology*, Elsevier Applied Science, London 1989, p. 104.
- 66 O. Süss, *Liebigs Ann. Chem.* **1944**, 556, 65 and 85.
- 67 F. A. Vollenbroek, W. P. M. Nijssen, C. M. J. Mutsaers, M. J. H. J. Geomini, M. E. Reuhman, R. J. Visser, *Polymer Eng. Sci.* **1989**, 29, 928.
- 68 A. Reiser, H. Y. Shih, T.-F. Yeh, J.-P. Huang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, 35, 2429.
- 69 L. A. Cescon, G. R. Coroar, R. Dessauer, A. S. Deutsch, H. L. Jackson, A. McLachlan, K. Marcali, E. M. Potrafke, R. E. Read, E. F. Silversmith, E. J. Urban, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 2267.
- 70 P. Gregory, *Chem. Br.* **2000**, 36(8), 20.
- 71 A. D. Bermel, D. E. Bugner, *J. Imaging Sci. Technol.* **1999**, 43, 320.
- 72 N. Hampf, T. Fischer, M. Neebe, *Proc. SPIE* **2002**, 4677, 121.
- 73 N. Bloemberger, E. M. Purcell, R. V. Pound, *Phys. Rev.* **1948**, 71, 679.
- 74 A. A. Gorokhovskii, R. K. Kaarli, L. A. Rebane, *JETR Lett.* **1974**, 20, 216.
- 75 B. M. Kharlamov, R. I. Personov, L. A. Bykovskaya, *Opt. Commun.* **1974**, 12, 191.
- 76 S. Voelker, R. M. Macfarlane, A. Z. Genack, H. P. Trommsdorff, J. H. van der Waals, *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 1759.
- 77 J. Friedrich, H. Wolfrum, D. Haarer, *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 2309.
- 78 G. Adamson, G. Gradl, B. E. Kohler, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 3038.
- 79 S. Saikan, Y. Kanematsu, R. Shiraishi, T. Nakabayashi, T. Kushida, *J. Luminescence* **1987**, 38, 15; A. Renn, S. E. Bucher, A. J. Meixner, E. Meister, U. P. Wild, *J. Luminescence* **1988**, 39, 181.
- 80 B. Plagemann, F. R. Graf, S. B. Altner, A. Renn, U. P. Wild, *Appl. Phys. B* **1998**, 66, 67.

- 81 K. Sakoda, K. Kominami, M. Iwamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, 27, L1304.
- 82 W. E. Moerner, *Persistent Spectral Hole-Burning*, Top. Curr. Phys., Vol. 44, Springer, Berlin, 1988.
- 83 U. P. Wild, A. Renn, *J. Mol. Electronics* **1991**, 7, 1. T. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit, U. P. Wild (Eds.), *Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy*, VCH, Weinheim, 1997; P. Gregory, *High-Technology Applications of Organic Colorants*, Plenum Press, New York, 1991, Chapt. 4.
- 84 D. J. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1984**, 23, 960.
- 85 M. Matsuoka, M. Takao, T. Kitao, T. Fujiwara, K. Nakatsu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **1990**, 182, 71.
- 86 Y. Cai, Y. Song, H. Zheng, Y. Niu, C. Du, X. Xin, *Chem. Lett.* **2002**, 31, 508.
- 87 J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optics*, Academic Press, New York 1994; G. P. Agrawal, *Nonlinear Fiber Optics*, Academic Press, New York 1995; I.-C. Khoo, F. Simoni, C. Umton (Eds.), *Novel Optical Materials and Applications*, John Wiley & Sons, New York 1997; P. Gunter, *Nonlinear Optical Effects and Materials*, Springer, Berlin, 2000.
- 88 D. M. Burland, R. D. Miller, C. A. Walsh, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 31; D. H. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 195; L. R. Dalton, A. W. Harper, G. Ghosn, W. H. Steier, M. Ziari, H. Fetterman, Y. Shi, R. V. Mustacich, A. K.-Y. Jen, K. J. Shea, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1060; T. J. Marks, M. Ratner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, 34, 155.
- 89 J. H. Kelly, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edn., VCH, Weinheim, 1990, Vol. A15, p. 173.
- 90 Y. Hatano, in R. Muthyala (Ed.), *The Chemistry and Application of Leuco Dyes*, Plenum Press, New York, 1997, p. 195.
- 91 S. Gunzenhauser, H. Balli, *Helv. Chim. Acta* **1990**, 73, 359.
- 92 R. Raue, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edn., VCH, Weinheim, 1990, Vol. A16, p. 487.
- 93 D. Blythe, D. Churchill, K. Glanz, J. Stutz, *Microspheres Microcapsules Liposomes* **1999**, 1, 419; T. Usami, S. Sano, S. Yoshida, *Microspheres Microcapsules Liposomes* **1999**, 1, 391.
- 94 C. G. Graves, G. M. Matanoski, R. G. Tardiff, *Regulatory Toxicol. Pharmacol.* **2000**, 32, 99.

第 15 章 生化、生物、医学及分析化学用染料

15.1 概述

早期的教科书中经常把染料主要作为药物来进行介绍。固然,有些染料确有疗效,但必须承认,这是一些特殊情况。事实上,很难设想有色化合物在疗效上,会较无色物更具有令人感到兴趣的效果。例如,20 世纪 30 年代对几千个偶氮染料测定的结果表明,4-[(2,4-二氨基苯基)二氮烯]苯磺酰胺[偶氮磺胺(*proontosil rubrum*)]有杀菌性。但深入研究表明,具有生物活性的并不是染料本身,而是在消化系统中偶氮基被厌氧还原后得到的代谢物苯磺酰胺。

在本书中我们已经提到或将只提到少数几个与医药有关的染料。例如吡嗪和吩嗪衍生物 *Acriflavine*(吡啶黄素)及 *Antinomycin D*(放线菌素 D, 参见第 4 章), 基于蒽醌结构耦合的 *Adiamycin*(非线菌素, 参见 8.15 节, 结构式 176 以及 *riboflavin* 核黄素)和上述偶氮染料的微生物降解产物 *Prontosil*(参见 16.3 节)。此外在 16.3 节中将讨论的色素毒性,当然也可看作是药物效应,尽管它是负效应。

20 世纪 80 年代,由于某些色素施用于活有机体时有特殊的光谱吸收,进而引起了人们对其疗效的兴趣,如在所谓癌症光动力学中的一些例子(参见 15.8 节)。

在生物化学、生物学和医学上用色素对形态(如组织)结构进行目测(定性)或光谱(定量)鉴定有十分重要的意义。这些方法是基于将色素作为鉴定化学结构和反应的分析工具。

15.2 生物着色

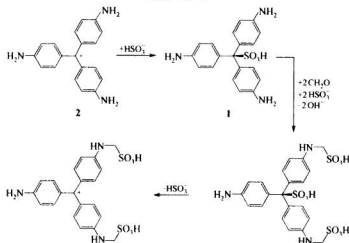
将天然或合成染料对生物结构进行选择性的着色可用来在显微镜下表征生物的结构特性。事实上这种着色技术的历史可追溯到 18 世纪,即便在今天,有些非常古老的方法仍在使用。

1867 年发现的席夫(Shiff)试剂[●](1)是第一个基于化学反应的着色法,它用于检测生物材料中的官能团醛基。 SO_2 (或 HSO_3^- 的水溶液)与 *fuchsin*(品红, *Verguin* 于 1859 年里昂发明的继苯胺紫后第二个合成染料, 2)的无色加成物在遇到醛基时会变成红色。如图式(15-1)所示,在醛存在下生成了

● 它实际上是活性染料,尽管它的发现是在现代活性染料发明的约 80 年以前,但的确是同基团形成了共价键结合。

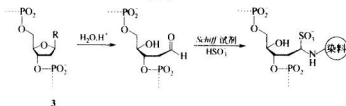
N-烷基-三(氨基苯基)次甲基染料。令人惊奇的是,在将近 100 年中都没弄清楚这个反应的化学。后来经 Hörmann 等^{[1]●}以及其他人^[2,3]才阐明了发生反应的机理。生物材料中的醛基可能以类似的方式发生反应。

图式 (15-1)



用于组织化学中检测脱氧核糖核酸 (3; DNA) 的 Feulgen 反应是一种特别重要的着色方法。脱氧核糖环能被中等酸度的酸水解开环,其水解产物接着可与席夫试剂反应而被检出 [图式 (15-2)]。

图式 (15-2)



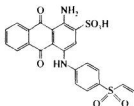
另一个重要发现是在 1884 年 Gram 观测到结晶紫 (参见 4.1 节结构式 4) 可将某些细菌不可逆着色。着色本身虽不可逆,但能被其他细菌洗脱。由此将细菌分成革兰氏阳性和革兰氏阴性两类,这种分类一直沿用至今。然而其科学原理却直到 20 世纪 80 年代初才被阐明。

研究生物着色科学原理的最高权威之一 Horobin 曾作过如下的论述●:“我们真的知道着色过程是怎样进行的吗?往往是真不知道!”这段话绝对正确。到 19 世纪末,已经有数千个染料可供生物着色使用。然而,当时近代化学,更不用说生物化学还处于襁褓时期时,生物学家和医生们虽然使用这些染料,但对着色的化学并不清楚也不感兴趣。然而,着色的试-差法却成功地用于染料的筛选

● 经典的品红是未乙基化合物 pararosaniline(副品红)和有 1~3 个单甲基苯环化合物的混合物。Hörmann 等假设的结构含质子化氨基。因此与经典品红并不一致。在反应中磺基有可能解离。

● 参见文献 [4] 第 15 页。

司, BDH 公司等) 或 Datyner 蓝 (Serva, Heidelberg), 可用于此目的分离。



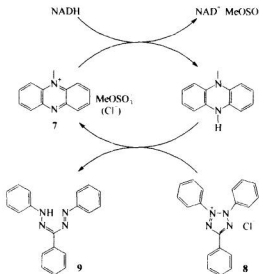
6

⑥ 酶技术过程中用颜色反应作指示剂已有很长的历史^[13]。最近, 也采用在紫外显色的 UV 活性着色化合物进行酶分析。然而, 常用的还是在可见区用比色法指示氧化还原及水解反应。

许多脱氢酶都用烟酰胺-腺嘌呤-二核苷酸以及它们相应的磷酸化同系物 NAD^+/NADH 和 $\text{NADP}^+/\text{NADPH}$ 作辅酶。氢式 NADH 或 NADPH 通常只能间接的通过一种媒体将氢转移给特定染料。吩噻嗪离子, 例如 5-甲基吩噻嗪-硫酸甲酯盐 (7) 或吩噻嗪, 可用作氢转移剂。如图式 (15-3) 所示, 这些化合物将 2,3,5-三苯基四唑盐 (8) 和其他四唑盐还原成橙色或红色如结构 (9) 类型的甲胍, 后者在结构上属于偶氮染料。因此, 四唑盐的结构不仅可通过在苯核上引入取代基, 也可用部分杂环置换苯环来进行改性。另一方面, 也可将两个四唑盐通过 1,1'-二苯基-4,4'-基成桥联成二聚四唑盐。用这种方法可在约 +50~+560mv 范围内调节氧化还原电位, 从而可以实现选择性还原。例如, NADH 能还原化合物 8, 而 NADPH 就不能, 除非用氧化还原电位较小的四唑盐, 或采用添加剂^[14]。

由酶产生 H_2O_2 的氧化还原反应可通过颜色反应进行肉眼观察。例如, Hünig 用杂环芳肼氧化偶氮偶合反应 [参见 7.4 节, 图式 (7-14)]^[15]。

图式 (15-3)



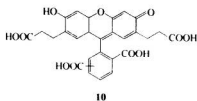
⑦ 也可用颜色反应对水解监控和定量。将 1-萘酚磷酸酯^①和重氮盐一起加到有磷酸酶的生物材料中,在磷酸酶的催化作用下,1-萘酚磷酸酯发生水解反应,释放出的 1-萘酚与重氮盐离子生成有色偶氮染料。

在结束关于生物材料着色的本节前,还必须提到试剂的纯度问题。不幸的是,正如 Horobin^[16]提及的那样,这些试剂(染料)的纯度经常不够理想。即使在今天,市场上的商品 Methyl 绿(5)和 Pyronine Y(4 的商品名)都含有不可接受的杂质^[17]。

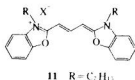
15.3 生物学和医学中的荧光

过去三十年间,荧光染料(包括无色化合物)已经取代了许多传统的着色试剂。其原因主要在于荧光能提供较高的灵敏度,从而也提高了信噪比。更进一步来说,它是区分“填充了指示剂的细胞(indicator-filled cell)”的重要工具。从文献资源中就能反映出这种倾向。它基本上涵盖了关于荧光化合物应用于定性分析,以及与生物定量分析相关的单一或各类化合物各个方面。2002 年初进行的数据库检索表明,1995 年后已出版了至少不少于 32 部专著。推荐的文献见 [18] 和 [19]。

细胞内 pH 值的测定非常重要。它可通过电极或荧光指示剂来实现,而通常后者则更简单。最重要的 pH 指示剂是荧光黄衍生物 10 ($pK_a = 6.97$),它在 535nm 处发射荧光。含有 10 溶液的荧光探针的 pH 值可通过计算各自在 535nm 处的荧光强度和 439nm 相对 505nm 激发强度的对数比来测定。



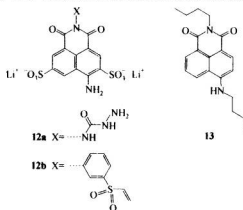
酵母细胞中的线粒体、高等植物的原生质体或细胞以及某些动物细胞中,膜电势的变化都可利用合适的荧光染料来测定^[20]。Waggoner 开发的阳离子菁染料 11 特别适用于这种用途^[21]。



为纺织品开发的活性染料也影响了生物着色技术,因为在某些情况下,当应

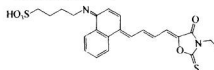
① 也可以用偶合组分色酚 AS(Naphthol AS) 的磷酸酯来代替(参见 7.8 节)。

用条件特别是 pH 值及温度是经过仔细选择的时候, 化学键的形成过程几乎是专一的。二氯均三嗪偶氮染料● Procion 黄 MX4R(C. I. 活性黄 14) 是第一个在这一领域中使用的活性染料^[22]。此后就被更有效的荧光染料 Lucifer 黄 CH 和 Lucifer 黄 VS (相应的结构为 **12a** 和 **12b**) 所代替^[23]。它们的荧光量子效率要高出 100 倍 ($\Phi \approx 0.2$)。Remazol 系列无毒乙烯酮型活性染料 Lucifer 黄 VS(**12b**) 能与细胞蛋白质反应得很好。由于具有高荧光量子效率, 可用于活体细胞的细胞内着色。包括直径小到 $1\mu\text{m}$ 树枝状和突轴状的神经细胞的鉴定。



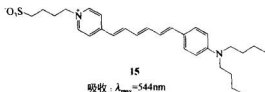
从萘-1,8-二羧酸衍生的 2-丁基-6-(丁氨基)-1H-苯并[de]异喹啉-1,3-(2H)-二酮(**13**)是一个令人感兴趣的化合物。Brown 及其合作者曾研究^[24]过它对 7-(二乙氨基)-3-甲基香豆素的荧光的高效猝灭作用。工业上利用 **13** 和香豆素的混合物对多种材料的裂痕进行探伤。将两个化合物混合后涂抹在被测物表面, 然后擦净, 再用 UV 光监测照射充满了具有高效发射荧光能力的苯并[de]异喹啉的裂痕。

在神经生理学中神经细胞膜电势的变化引起神经脉冲增值。实验上, 可用微电极来测定。但其缺点是一个电极只能测量单个神经元的电势, 而不是涉及在神经起作用中的大量互相有关的神经细胞。采用电敏染料 (electro-sensitive dye) 解决这一问题已部分取得了成功。电敏染料吸收强度或荧光的变化与所结合神经细胞膜电位的改变呈函数关系。近来已可对含 124 个神经元的中枢神经系统同时检测出神经活性随时间的变化^[25]。这种最敏感的指示剂 (单位电位变化引起的光反映最高) 共分为四类: 份菁、菁、氧杂菁和苯乙烯染料。典型实例为对神经元电敏敏感的份菁 **14**^[25] 和化合物 **15**^[26]。



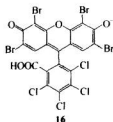
$\lambda_{\text{max}} = 720\text{nm}$ (吸收)

① 结构通式见 7.13 节的结构式 **96**。



上述与神经元有关的现象很可能并不是电致变色现象（即给定染料在电场中光学性质的变化）。这种变化另一种可能是：由于膜上染料的聚集态随电位变化而改变，或者是染料的荧光及吸收性质发生了与所处位置有关所产生的差别^[27]。

色素中有一种看起来有点奇怪的类型是光杀虫剂。纯粹出于经验，1920 年巴西曾在农作物地里喷洒 Rose Bengal 和相关的染料溶液来杀灭农作物害虫。20 世纪 70 年代中期，J. R. Hewitz 开始对这种现象进行系统研究。他发现，当植物喷洒了荧光素或其衍生物等溶液后，在阳光照射下会产生单线态氧。在喷洒液中还加入了如玉米糖浆那样的昆虫营养剂。而当时，最有效又对人无毒的色素是 Phloxine B(16)。从 1997 年起，该项技术已在墨西哥与危地马拉之间建立所谓的中间隔离区中采用。在那里，采用了光杀虫剂来防止地中海果蝇在北美大陆流播^[28]。



荧光着色也被用于纺织品显微学的研究。棉布或黏胶纤维织物进行免烫整理时，需用双或多官能团反应试剂，与相邻纤维素纤维链上的羟基发生交链反应。反应剂在纤维交链部位的迁移情况对织物的物理性能有明显影响。为了更好地认识这类依赖于过程分布情况的控制因素，需要掌握交链物在基质移动行为的信息。为此目的而开发的最灵敏的方法，是用 Rhodamine B(玫瑰精)着色。它是具有荧光的阳离子染料，其结构与 Rhodamine 6G 类似（参见 4.3 节，结构式 24）。还可采用 Rhodamine B 与双均三嗪二苯乙烯双磺酸类阴离子荧光增白剂 Tinopal 4BMS（其结构类似于 10.1 节的化合物 5）进行双重荧光着色。这时，阳离子染料使交链物着色，而 Tinopal 4BMS 则对未交链的纤维素纤维有亲和力^[29]。同时使用双重荧光着色剂时，交链部分呈棕色荧光，未交链部分则显示蓝色荧光。类似的方法也用于 Hercosett 处理的羊毛。Hercosett 是一种能与羊毛角蛋白上的亲核基团成共价键结合的聚酰胺^[30]。

15.4 染料亲和色谱

从历史上看，染料对色谱技术的发展起着决定性作用。20 世纪初，Tswett

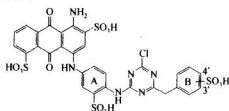
借助于有色化合物，构思出柱色谱法，及在 1944 年 Consden 提出纸色谱法。Martin 和 Synge 则由于他们在色谱学上的基础研究，获得了 1952 年的诺贝尔奖^①。在这里，我们不着重讨论亲和色谱的历史进展，而主要介绍染料在亲和色谱中近期应用。

作为生物化学和微生物学研究实验室中的一种重要分离技术，亲和色谱是以活性染料技术为基础的。20 世纪 70 年代中期，相对于其他方法，亲和色谱已成为提纯酶的最重要手段，因为它能在短时间内提供高产率的分离产物。与采用生物专一的天然配体，如固定化核酸及辅酶相比，这项技术具有很多优点。亲和色谱用廉价化学品（配体）操作，它们的生物及化学稳定性都较天然配体高。合成亲和色谱柱的装载容量（最高约 5%）在多数情况下要比用天然配体系统（0.01%~0.1%）高得多。此外，合成配体容易实现大规模分离。但此法有一条缺点：合成系统分离的专一性通常要比天然系统差。另外，由于缺乏配体与基质间相互作用的信息，就几乎排除了通过各种合理的处理来设计这一系统的可能性。

酶通常对生物活性化合物、化合物的某些部位、甚至对大分子基质的某些官能团，显示专一的选择性，上述这些物体合在一起，就称为生物配体（bioligand）。如果将相对较小的生物配体固定在色谱柱上，再将细胞萃取液通过色谱柱，就只有那些对固定化配体有天然亲和力的酶才被吸附在柱上，形成酶/生物配体络合物。然后再用溶有未结合生物配体的高浓度洗脱液或改变洗脱液的条件（溶剂、pH 值、离子强度、温度等）将需要的酶或蛋白质洗脱下来。

多聚糖如葡聚糖或琼脂糖衍生物凝胶与 Cibacron 蓝 F3G-A (17, C. I. 活性蓝 2) 或其他活性染料反应后可用于提纯蛋白质。尽管选择性还不是 100%，但已可以利用其对配体不同的亲和力，用类似传统的色谱技术，分离一系列细胞蛋白质。

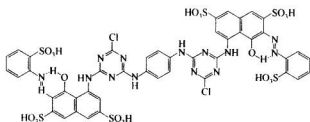
对 17 的结构作相对很小的变动，就会明显影响配体的专一性。例如，17 的异构体 Cibacron 艳蓝 FBR-P (C. I. 活性蓝 5)，就与 17 不同，不能吸附磷酸果糖激酶。从结构上看，这两个染料区别仅是在 A 环上磺酸基及三嗪基氨基互换了位置，Cibacron 艳蓝 FBR-P 中 B 环的磺酸基在 4'-位，17 的 B 环磺酸基则在 3'-及 4'-位（异构体混合物）。



17

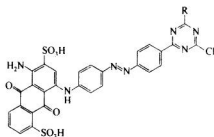
① 英国邮政在 1977 年为这一发现发行了纪念邮票^[31]。然而，负责邮票设计的艺术家并没有用纸色谱，而采用了将点滴分析（柱分析的前身）与气相色谱相结合的图案！

因为大多数与 NAD^+ 相关联的脱氢酶及很多与腺嘌呤三磷酸酯 (APT) 相关联的酶能与 Cibacron 蓝 F3G-A 相作用, 起初就假定这个染料可能与 APT 的结构相似。但这一假设却被 Watson 等的工作所推翻。他们指出, Cibacron 蓝 F3G-A 与 Procion 红 H-E3B(18, C. I. 活性红 120) 的结构虽完全不同, 它们的性能却很相似^[32]



18

蛋白质与固定在固体载体上活性染料间的相互作用, 部分是基于蛋白质表面有憎水空穴, 其大小足够容纳染料的憎水芳环部分结构。X 射线分析已证实了 Cibacron 蓝 F3G-A 的 (苯基氨基) 蒽醌部分与通过二核苷酸和脱氢酶或激酶相连的腺嘌呤侧面段相互作用^[33]。Fish 等发现了一种有趣的现象^[34]。他们指出, 不仅是酶, 就是微生物整体 (锥体虫原生体某种血流态) 也能与装有称为 Green A(19)● 的活性染料珠状色谱填料作用。这时, 只是染料的 (苯基氨基) 蒽醌部分, 而不是偶氮部分, 与锥体虫结合。



19 R=封端基

Lowe 等^[35]报道的一个生物学上有趣例子对于纤维素反应性染色也很重要。用装载有 Cibacron 蓝 F3G-A(17) 同系物的珠状色谱填料, 所用染料在 A 环与三嗪基氨基基团之间引入三个亚甲基链, 可将商品马肝醇脱氢酶试样分离出两个组分。而 Cibacron 蓝 F3G-A(17) 本身就没有此功能。

在两个脱氢酶存在下测定染料 17 溶液的圆二色性 (Circular dichroism, CD) 光谱, 将所得结果与采用吡啶作为酶的色氨酸基团来模拟染料/酶的相互作用的 PPP 法 (参见 2.3 节) 计算^[36]结果相比较。计算光谱的吸收谱带与实测值

● 原文化合物 19 结构疑有误。在 19 的三嗪环与相连的苯环间有可能少印一个亚氨基。(译注)

相差 100~120nm, 结果并不满意。在有或无接受剂的条件下测定染料 17 光谱的变化, 得出关于染料/酶间相互作用的信息则较为可信。Federici 等用这种技术与谷氨酰胺合成酶在松弛、紧张、氧化、解离状态间的转化结合起来探究了蛋白质构象上微细的变化^[37]。

Cibacron 蓝 F3G-A 的亲色谱也用来提纯和分离橙 II 的偶氮还原酶, 该酶可催化 Naphthalene 橙 G(7.5 节的结构式 37) 中的偶氮基还原裂解^[38]。

由于该领域还在快速扩充, 我们就不再提及早期有关亲和色谱的综述, 而只介绍一些较早讨论蛋白质用活性染料的书^[39~41], 以及 Steed^[42]的简短总结。1987 年后主要有三部较新的有关亲和层析色谱的专著^[43~45]。

15.5 分析化学中作为滴定指示剂用染料

所有滴定分析都用染料作指示剂。它们用作滴定终点的标记, 以确切指示 1 当量的标准溶液正好滴入被滴定物中。指示剂都是供体/受体体系, 原理则基于电子(氧化还原滴定)、质子(酸/碱滴定)、金属离子(络合滴定)间的交换。过去三十年间已开发了如电位滴定、极谱、电导等各种高效仪器分析技术, 可用商品仪器来精确地监测滴定终点。

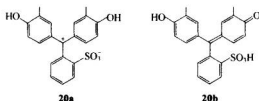
近几十年来, 指示剂也有所进展, 例如, 已有供现场检测水质分析的成套试剂[如 Macherey-Nagel 公司的 Visocolor 和 Nanocolor, 默克(Merck)公司的 Aquamerde 或 Microquant], 它们不仅能测定介质的 pH 值, 还能同时对多种阳离子及阴离子进行半定量或定量测定, 甚至在痕迹量浓度下也能工作。但总体来说, 传统指示剂(经常会追溯到前几个世纪^[46])的重要性正在缓慢地、持续地下降。因此我们只能介绍少数几个典型例子。有关滴定的分析化学和物理化学方面的内容, 应参考普通教科书^[47,48]。

滴定到终点时, 指示剂颜色并不是突然变化, 而是发生在标准溶液滴入某一间隔时。酸式滴定中这种间隔约为 1.2~2.2 个 pH 值单位, 其中间点相应于共轭酸的 pK_a 值。

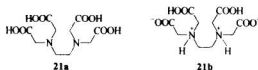
多数作为指示剂的偶氮染料是 Butter 黄 [4-(二甲氨基)偶氮苯] 的衍生物。7.5 节已讨论过, 质子化主要发生在偶氮基的 α -N 原子上, 而不是一般想像的苯环周边的氨基上。作为指示剂, 这个染料称为二甲基黄或甲基黄。它在 18℃ 及离子强度 $I=0.00$ 时, 在水中的 $pK_a=3.25$ 。它从红(酸性)到黄(碱性)的颜色变化间隔仅为 1.2 个 pH 值单位。另一个常用的指示剂甲基橙是上述染料的 4'-磺酸衍生物, 其 $pK_a=3.46$ 。

第二类重要的指示剂染料是酚酞类。酚酞前已讨论过(4.2 节的结构式 14)。Cresol Red (甲苯酚红 20●) 有两个 pH 值变化间隔。第一个在 pH 值为 0.2 (红)~1.8(黄), 第二个在 pH 值 7.0(黄)~8.8(紫红)。

● 多数教科书中甲苯酚红都用 20b 来表示(质子化平衡), 但用其双离子式 20a 表示应该更合适些。



螯合效应 (Chelate effect) 的发现者 Schwarzerbach^[49] 意识到采用双齿络合剂做滴定剂, 可将螯合反应用于对金属离子进行络合滴定^[50]。在这种络合滴定中最常用的试剂是乙二胺四乙酸 (EDTA, 21a)。它在溶液中主要以双离子态 21b 存在^[51]。



EDTA 络合滴定的操作方法如下: 往被滴定 (价数 > 2) 的金属离子溶液中加入少量能与之络合的染料。此染料/金属离子络合物的稳定性必须低于相应的 EDTA/金属离子络合物^①。此后, EDTA 将与体系中所有的金属离子络合 (包括开始已经与染料络合的染料/金属络合物中的金属离子), 而导致染料脱金属化产生了颜色变化。溶液酸度必须按被滴金属离子的络合物生成常数 K_c 进行调整。例如, 对于 K_c 值很低的金属离子, pH 值可为 8; 而对于很稳定的在 $\text{pH} < 3$ 时才生成金属离子络合物, 络合滴定的 $\text{pH} < 3$ 。

经典的络合滴定指示剂是 Eriochrome 黑 T (7.10 节的结构式 70), 它是 O, O' -二羟基偶氮染料。pH 值在 7~10 范围内, 化合物的两个 OH 中的一个及 SO_3H 解离, 呈蓝色双阴离子态。多数金属离子与 Eriochrome 黑 T 生成红色络合物。因此, 到终点时颜色从开始的红色变为蓝色。除偶氮化合物外, 能生成形成适宜的金属络合物, 并随络合/脱金属过程有明显的色变的其他类染料也能使用。

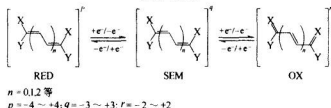
氧化还原滴定也采用同样的基本原理。氧化还原指示剂应对应的还原或氧化试剂引起的还原或氧化反应有合适的氧化还原电位。能用作氧化还原指示剂的染料很多, 其数量甚至比络合滴定还多^[48, 52]。但与酸/碱和络合滴定相比, 有关氧化还原反应的文献却要少得多。

关于包括氧化还原反应中色素的近代研究方法, 只有一项系统而全面的工作。这项工作首先由 Hünig 在 20 世纪 70 年代后期开始, 在 1980 年推广^[53], 从 1999 年起则在 Bäuerle 和其他人的合作下^[54] 对大量如图式 (15-4) 所示的氧化还原平衡进行了研究。在平衡中, 中间产物 ‘半醌’ (SEM) 游离基离子要么能与还原态 (RED) 和/或氧化态 (OX) 生成热力学稳定性的有色物质, 要么很易转化成 RED 态或 OX 态, 乃至用伏安图或电子光谱图都无法测出 SEM 的存在。实验结果 (平衡常数) 与通过半经验法 (MNDO-PM3) 计算得到的多数化合物

① 参见 7.10 节关于络合生成常数的讨论。

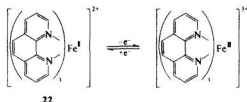
的能量都较吻合●。

图式 (15-4)



很明显,其他能作为还原氧化指示剂的应该是还原染料,特别是或多或少属于无色的靛蓝隐色体的衍生物,例如,其相应的二磺酸衍生物。不过,有些结构上并不严格属于还原染料的色素更为重要。其中一例是1,10-菲咯啉与 Fe^{II} 的深红色3:1络合物(22),它氧化后就变为相应浅蓝色的 Fe^{III} 化合物[图式(15-5)]^[56]。

图式 (15-5)



吩嗪(二嗪)、噻嗪和噻嗪(参见4.4节,结构式26~28)也常作为指示剂。吩嗪正离子在脱氢酶反应中作为氢转移剂已在前文中讨论过[参见图式(15-3)]。

近期,在Puztanowska-Tarasiewicz等的综述中指出^[57]:2-和10-位带有取代基的酚噻嗪具有某些有价值的分析特性,如这些化合物在酸性条件下很易氧化成有色产物,就可用于容量分析和分光光度分析。酚噻嗪既可在某些还原剂的滴定中用作可逆的氧化还原指示剂,也可用作分光光度测定的试剂。在 KBrO_3 及 H_2O_2 存在下,碘、亚硝酸、钒以及铁离子对酚噻嗪氧化反应的影响则被用于动力学光谱测定的开发。

15.6 有色及荧光离子载体

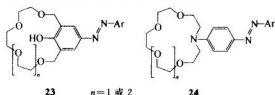
冠醚,由于它的金属络合特性所以又叫离子载体。它是由Pedersen在1967年发现的^[58]。这些大环聚醚,也包括大二环、大三环同系物(称为穴状配体,球状配体)的合成和性质已曾进行过专门的探讨^[59]●。Badertscher等发表了有关计算这类络合物相互作用能量的综述^[60]。

在本节中,我们主要讨论有色及荧光离子载体在金属离子检测和定量中的应

① Hünig及其合作者把中间得到的游离基产物称为Violenes,请注意不要与Viologen相混淆,后者是4,4'-联吡啶^[55]。

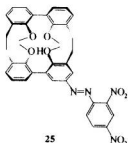
● 参见11.2节引用的文献。

用。这些化合物是由 Takagi 研究组^[61]和 Vogtle 研究组^[62]独立开发的。作为有色离子载体的实例有：冠醚改性的偶氮染料 23 及 24，也已合成了带萘、indoaniline（萘苯胺）和硝基-氨基发色体的冠醚同系物。



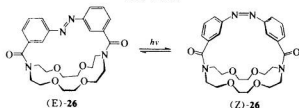
当上述有色离子载体与大小合适，能嵌入冠醚环空穴的一价或二价金属离子接触时，就会引起变色。此外，这种化合物也可用于胺类的进行选择性络合^[63]。

基于偶氮结构的环芳烃类有色离子 25 令人很感兴趣^[64]。在 CHCl_3 中，这一黄色染料 ($\lambda_{\text{max}}=430\text{nm}$) 仅存在 Li^+ 盐^①时变为紫色。而加入另外 23 种离子时都没有变色现象！



Shinkai 等^[65]用 *N*-改性的冠醚环的一侧连接着具有光功能的偶氮苯桥基的化合物 26 的研究结果 [图式 (15-6)]，精确地指出：冠醚对不同半径金属离子的专一性，是空穴尺寸及其构象特性的函数。(E)-式 26 能选择键合 Na^+ ，而由光化学产生的 (Z)-式异构体由于分子络合部分构象改变，对 K^+ 有更强的束缚力。X 射线分析已证实了这一现象^[66]。在文献[59a]中也能发现很多类似的例证。

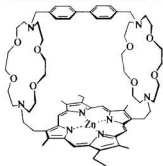
图式 (15-6)



连接一个或几个冠醚（或其他通过桥基连接的配体）的卟啉金属离子络合物是一类数量多又令人感兴趣的有色离子载体化合物。典型例子是由 Lehn 及其合作者^[59,67]制备的 Zn 络合物 27。该络合物可束缚两个大小合适的金属离子，如 Ag^+ ，或者 1 当量的壬二胺双阳离子。其 Ag^+ 络合物能产生光致电子转移。可

① LiNO_3 （硝酸盐）、 LiF （氟化锂）或 Li_2SO_4 （硫酸锂）除外。

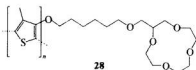
见光照射可敏化 27 的卟啉部分，导致亲电的银离子由于电子转移淬灭了卟啉的激发单线态。其结果就使卟啉阳离子有相对较长的寿命 ($t_{1/2}=5\mu\text{s}$)。



27

聚噻吩 28 是许多含冠醚高分子中值得注意的代表。在丙酮溶液中，当加入 Na^+ 时，其 VIS 吸收从 440nm 移到 545nm^[68]。这种光谱变化可认为是由于生成络合物，冠醚的一部分变为刚性而引起的。

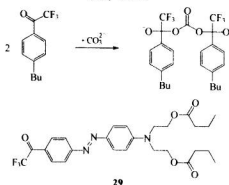
荧光离子载体与合适的金属离子络合也能引起荧光光谱变化。已将许多荧光发色体通过共价键方式接到冠醚上^[62]。



28

也可用冠醚以外的其他化合物来构筑有色和荧光离子载体。Simon 及其合作者^[69]开发了令人感兴趣的检测碳酸根阴离子的有色离子载体。基于三氟苯乙酮能逆向与碳酸根二价阴离子生成混合酐的发现 [图式 (15-7)]，他们合成了 4,4'-二取代偶氮染料 29。在 CO_3^{2-} 以双 [(三-十二烷基)(甲基)铵]-碳酸盐形式的存在下，染料 29 在丙酮、乙醚或己烷中都会发生很强的浅色位移[●]。

图式 (15-7)



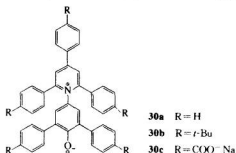
29

● 29 本身 $\lambda_{\text{max}}=445\text{nm}$, ($\epsilon=34\,400\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)；有碳酸根存在时 $\lambda_{\text{max}}=397\text{nm}$, ($\epsilon=31\,500\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)，乙醚溶剂。

15.7 鉴别溶剂特性的溶剂变色染料

溶剂变色效应最好的监控方法是 UV/VIS 光谱检测 (参见 2.5 节)。溶剂极性增高时, 由于激发态的极性比基态更大, 就会发生吸收光谱红移。反之, 溶剂极性减小[●]时, 由于激发态的极性比基态更低, 就会发生吸收光谱蓝移。

1958 年, Kosower 首先建议以 1-乙基-4-甲氧基羰基碘化吡啶鎓为指示剂, 利用溶剂变色效应来检测溶剂极性^[70]。几年后, Dimroth 和 Reichardt 及其合作者^[71,72]发现了作为指示剂更理想的溶剂变色染料: 2,6-二苯基-4-(2,4,6-三苯基-1-吡啶鎓)苯酚内盐 (30a)。目前已有商品供应 (Aldrich)。事实上, 它的五叔丁基取代物 (30b) 在溶解性能 (能溶于 243 种不同溶剂中) 和溶剂变色灵敏度 ($\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收最大红移值 $\Delta\lambda_{\max}$ 可达约 400nm[●]) 两方面都要较前者更好。



通过最早使用的参比染料 (30a), 引入了经验的溶剂极性分级的概念。其中关键参数叫做 E_T 或 $E_T(30)$ 值, 它们是通过 30a 在溶剂中的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能来定义的。Reichardt 及其合作者测定了约 300 个溶剂或溶剂混合物的 E_T 值 (以 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 表示) ($1 \text{ kcal} = 4.18 \text{ kJ}$)^[72~74], 其范围由 63.1 (H_2O 中) $\sim$ 30.9 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (己烷中)。以后又对包括腈胺和磺酰胺在内的 44 个补充溶剂进行测定, 其结果已在 1990 年发表^[75]。

应该强调指出, 起初用 30a 得出的 E_T 值单位为 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。而新文献主要用 30b 为参比测得的 E_T^N 则以 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 表示 (SI 单位)^[73]。两种不同的 E_T 值单位很容易通过公式 (15-1) 进行换算。遗憾的是, 很多作者还用老的 E_T 定义, 这就容易引起混淆。

$$E_T^N(\text{溶剂}) = [E_T(\text{溶剂}) - 30.7] / 32.4 \quad (15-1)$$

上述溶剂极性指示剂的最高吸收的高度敏感性可通过热致溶剂变色和压致溶剂变色反映出来。例如, 30a 在 +78℃ 乙醇中时为红色, -78℃ 时则为蓝紫色 ($\Delta\lambda_{\max} = 55 \text{ nm}$); 而且在不同溶剂中当压力由 0.1 MPa 增高到 196 MPa 时, 能产生 10 nm 蓝移^[76]。

● 原文为 more polar, 拟为 less polar (极性减小) 之误。(译注)

● 例如, 化合物 30b 在四甲基硅烷中 $\lambda_{\max}$ 为 911 nm, 而在二甲基甲酰胺中仅为 519 nm。

Zaslafsky 等^[77]指出, 带有羧酸基的吡啶鎓苯酚盐(30c)是一种有用的指示剂, 它可用于测定溶解了的高分子(如糊精及聚乙二醇)对水极性的影响程度^[77]。

必须强调, 采用单一参数 (E_T , E_T^N) 来对溶剂极性定量是高度简化的方法。溶剂效应是一种复杂现象, 它是溶质/溶剂间相互作用, 诸如偶极矩/偶极矩、偶极矩/诱导偶极矩和分散力、氢键、电子供体/电子受体相互作用、憎水相互作用等综合叠加的结果。这种相互作用与已讨论过的染料对织物的吸附(参见 11.2 节)有十分类似之处。因此, Koppel 和 Pal'm 提出了一组多参数公式, 将各种溶质/溶剂间相互作用对溶剂效应的贡献分开处理, 同时也考虑了溶剂变色效应 (E_T 项) [公式 (15-2)]^[78]。

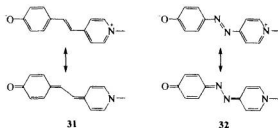
$$A = A_0 + yY + pP + eE + bB \quad (15-2)$$

公式 (15-2) 中 A 项是在一系列溶剂中测得的物理化学量 (UV/VIS 或其他类型的吸收能、速率或平衡常数等); A_0 是气相或作为参比状态的非极性溶剂的相应的量; $Y = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ 是溶剂的极化度, 它是介电常数 ϵ 的函数; $P = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ 是溶剂极化率, 它是折射率 n 的函数; E 是路易士酸度, 它是 E_T 的函数; B 是路易士碱度, 它由与 CH_3OD 关联的 IR 光谱导出^[79]; y 、 p 、 e 、 b 最终表现出这些参数的贡献 (加权法)。

另一种溶剂极性的表示法是 Taft-Kamlet 三参数公式 [公式 (15-3)], 其中 XYZ 以及 XYZ_0 相应于与上式中 A 与 A_0 。 π^* 项代表溶剂极性或可极化性, 而 α 、 β 则分别与式 (15-2) 中 E 、 B 相对应^[80]。然而, 此处 β 值则并非由 IR 得到, 而是从 4-硝基苯胺对 N,N -二乙氨基-4-硝基苯胺的相对溶剂依赖型 UV/VIS 光谱导出。后者代表溶剂对 4-硝基苯胺 NH_2 质子起 H-键受体作用能力的一种量度^[81]。对溶剂 H-键给体的酸度 α 也选用类似方法, 称之为各种染料 (包括 30a) 对 4-硝基苯甲醚的相对溶剂变色效应^[82]。

$$XYZ = XYZ_0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta \quad (15-3)$$

Frankcova 和 Bekarek^[83]对 Dimroth-Reichardt (E_T) 及改进过的 Taft-Kamlet 参数 (XYZ) 在评估溶剂诱发化学反应性, 以及光谱性能变化中的可信程度进行考核。他们发现, 在被考核实例中 XYZ 优于 E_T 的情况占 75%。Jacques^[84]进一步用份菁染料 31 在 26 个溶剂溶液中溶剂极性参数 π^* 及 α 与基于溶剂的 CNDO/S 计算结果相对比, 来对公式 (15-3) 进行评估^[85]。化合物 31 是一大类公认有明显溶剂变色效应份菁染料的典型代表^[84]。理论结果与 Kamlet 应用这些参数的解释相符^[80]。



Frankcova 和 Bekarek^[83] 的对比评估, 以及 Taftt 等^[86] 与 Swain^[87,88] 间关于多参数溶剂效应的讨论说明了这个问题的复杂性。很明显, 目前还不可能明确地把观察到的总体效应分解为若干参数, 特别是还不清楚它们互相间是否完全没有依赖性。出于上述原因, Buncl 和 Rajagopal 提出一种新单一参数分级, 称为 π_{AZO} ^[89]。它通过将二氮杂吩菁染料 32 及五个结构很相似染料在 28 个溶剂中的吸收光谱进行优化然后加以规范地表达。与 31 类似, 也可相应地写出 32 的醌构及吡啶体结构。

溶剂变色指示剂已成功用于生物科学, 例如用以表征或研究关键细胞及组织区周围环境的位势。若要更深入讨论这类应用技术, 这方面内容, 建议参考 Suppan 和 Gkoniem 有关溶剂变色的书^[90]。

关于溶剂变色的荧光发色体, 可参阅 Williams 的专著^[91]。Mishra 等发表了介绍(溶剂变色)菁染料的综合评述, 其中有一节较详细地讨论了溶剂变色效应^[92]。读者如果对溶质/溶剂相互作用理论以及溶剂效应一般知识感兴趣, 推荐 Reichardt 在 1992 年的综述^[93]和他的经典专著^[72]。

上述 Buncl 和 Rajagopal^[89] 的论文, 涉及用理想体系来表征溶剂特性的要求, 是一种种令人感兴趣(甚至是哲学)的构思。然而, 必须牢记, 化学家们经常只是为取得半定量信息而使用溶剂参数。为此目的, 所用量度必须包含尽可能多的溶剂。而很少要求详细、定量、“可靠”。从这种观点出发, E_T 及 E_T^N 可能是首选对象。

我们将用 1982 年 Popper 在自己自传中一段合适的论述^[94], 作为本节结束语: “为了事物自身原因去致力于提高精确度是没有必要的……, 因为其结果常常反而导致清晰度的丧失……。如非情况需要, 千万不要试图更精确……。每一次提高对事物清晰程度的理解, 有自身知识价值, 而提高精确度或正确性对某种特定结局来说只有武断的价值……”●。

15.8 用于治疗目的色素颜色的特殊应用●

本节将介绍吸收近 UV 及 VIS 光的色素的治疗应用技术, 它们主要用于疾病处理。治疗方法有两种: 即直接光疗法 (direct phototherapy) 及光化疗法 (photochemotherapy)。前者在处理过程中不再用体外化学品, 而是依靠有机体内分子吸收光产生疗效。光化疗法则在正式治疗前, 通常要用添加剂, 这种添加剂通常是一种感光剂。

早在 2400 年前 Hippocrates 就已认识到日光有助于治愈多种疾病。丹麦医学博士 Niels Ryberg Finsen(1860~1904 年; 1903 年诺贝尔医学奖获得者) 在

● 在第一版《色素化学》引用这段论述后, Reichardt^[78] 以及 Buncl 和 Rajagopal^[89] 也都引用了这段话。(其意为“物极必反”的意思——译注)

● 本节由 A. Iqbal 协作编写。

科学基础上将光疗法引入到现代医学中，并用于治疗皮肤癌和天花。

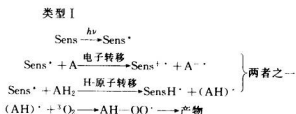
另一个有历史意义的例子是新生儿高胆红素症。早产婴儿由于酶分解血红蛋白，其主要降解产物胆红素[●]，如果处理得不好可能会导致患新生儿黄疸病。1956年，在伦敦 Rochford 总医院工作的医院护士 J. Ward，偶然幸运地发现在日光曝晒下，黄疸病婴儿皮肤黄色会减退。但是，十多年后，才对这一简单而又杰出的光疗法有所认识。正如下文所述，光裂解和光异构化能将胆红素降解^[95]。

光疗法也能治佝偻病和骨质疏松病，它们都是因吸收钙及磷能力以及骨骼内代谢有缺陷引起的。前者见诸于儿童，后者则成年人居多。复合维生素 D 配合近 UV 光照可进行光化学治疗。我们将不再讨论这些光化疗法，因为它们并不涉及到本书范围内的任何“色素”。

1924年，Policard^[96]观察到在恶性肿瘤内卟啉浓度要高于正常组织。这种卟啉本身并无毒性，但它在光曝晒下，卟啉可以富集在细胞内，并对细胞有强毒性效应。因而，如果肿瘤内含相对较高浓度的卟啉，在光照射下就有可能杀死肿瘤，而周围的正常组织就能幸存下来。观察到这种现象，导致新型肿瘤医疗手段的出现，即光动力疗法 (photodynamic therapy, PDT)[●]。其基本原理是通过静脉注射光疗色素，接着用红光照射，对肿瘤进行选择性的杀灭。早在1903年就用过 PDT 原理，当时 Tappeiner 和 Jesionik 专门用曙红（参见第13章，结构式1）进行局部处理，再用白光照射，治疗皮肤癌。Figge 等^[97]则在1948年，建议用卟啉及含金属卟啉治疗癌症。

在讨论光动力疗法 (PDT) 用色素治疗癌症前，我们首先要总结一下它们作用方式的现有知识。这是它们与采取光化疗法医治新生儿黄疸病和佝偻病间的根本区别：光化疗法中光以光化学方式分别攻击原地胆红素和维生素 D。然而，增感 (Sens) 化合物（例如被肿瘤吸附的卟啉染料）却是与 O₂ 发生光化学反应。实验证据能充分证明光动力疗法的光化学反应采取两种反应历程。Vidoszy^[98]称之为类型 I 和类型 II：“类型 I 光敏化的特征是电子转移到激发态或从激发态转移电子，是游离基历程。类型 II 的特征是从敏化剂激发态转移能量。”

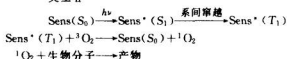
图式 (15-8) 光动力疗法的光化学反应^[99] [也参见图式 (15-9)]



● 例如，黄胆红素 IX a，参见 5.1 节的结构式 30。

● 也可称为光辐射疗法 (Photoradiation Therapy, PRT) 或光化学疗法 (Photochemotherapy, PCT)。

类型 II

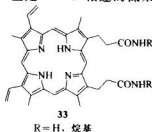


图式 (15-8) 是从反应机理角度来描述光化学反应类型 I 和类型 II^①。在类型 I 的关键步骤, 活化物质 ($A^{\cdot-}$ 或 $AH^{\cdot-}$) 与三线态氧 (${}^3\text{O}_2$) 发生反应。类型 II 中, 活化增感剂 $\text{Sens}^*(S_1)$ 发生了系间窜越 (ISC) 成相应的三线态 (T_1) 它将三线态氧 ${}^3\text{O}_2$ 转化成活性的单线态氧。

现在已有上述两种机理的确切证明。尽管还不能排除其他历程, 在本文中, 除 Haylett 等^[100]研究的机理外, 我们将不介绍其他^②。Haylett 的研究是对上述两种机理进行不同处理的杰出例子。作者们利用化合物在 1270nm 处的荧光测定了一系列五个原卟啉二酰胺 (33) 及血卟啉 (34) 生成单线态氧的量子产率 (Φ_A)。Haylett 等^[100]还利用它们与 3,4-二氢-5,5-二甲基-2H-吡咯-1-氧化物的加成物 ESR 信号测定了它们的过氧化物生成率 (Φ_{sup})。将这些物理化学测定结果与它们的辛醇/水分配系数, 生化杀灭细胞和细胞吸取二酰胺的结果相关联。发现: 光敏增感剂高吸收和 ${}^1\text{O}_2$ 生成率高, 能导致高杀灭细胞率, 但过氧化物生成率在这方面就没有关系。

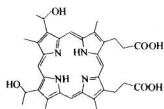
Malgrom 和 MacRobert 在一篇短评中提出了把两个过程 (类型 I 用 33, 类型 II 用 34) 都包括在内的循环机理, 如图式 (15-9) 所示。由于 ${}^1\text{O}_2$ 氧化后紧接着就生成过氧化物, 它可能是这一图式中的稳态中间产物。

在 20 世纪 50 年代初利用屠宰场血下脚料提取血卟啉作为光动力疗法的原料。血先用酸处理, 然后水解除铁及氨基酸。在 Schwartz 和 Lipson 实验室^[101]研究出溶解度更高的血卟啉衍生物 (HpD, 34), 它是对肿瘤细胞有更高亲和力的高效增感剂。同时由于该化合物用 UV 光照时有荧光, 在消化功能方面治疗也有实用意义。上述水解时, 采用 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AcOH}$ 进行水解, 随后用 AcONa 水溶液沉淀 (HpD, 步骤 1), 然后再中和 (HpD, 步骤 2)。后者是约有 10 个化合物组成的混合物, 其中主要含单-或二羧酸盐 34。例如, 通过酯或醚基相连的 HpD 低聚体 35, 36, 也有一些是 C—C 相连的低聚体^[102]。



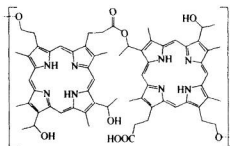
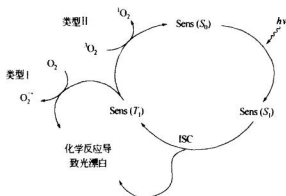
① 引自文献 [95] 70~75 页。

② 与本书第二版不同, 当时只有一些模棱两可的素材可用, “时代在变, 我们亦随之变化” (此句原文为拉丁文常用句——译注)。

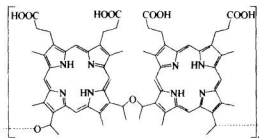


34

图式 (15-9)



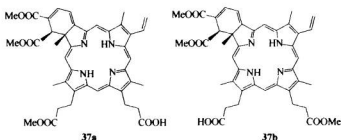
35



36

HpD 是第一个商品化的 PDT 增感剂 (photofrin, QLT 光疗学公司, Vancouver)。尽管 1976 年和 1977 年就已首先采用 HpD 进行了光动力疗法临床试验, 但直到 1993 年 HpD 才在加拿大首次获准生产。与此同时, 在美国、德国、瑞士、俄罗斯、保加利亚和中国也批准和生产了类似产品。例如, 下列两个区域

异构体 37a 和 37b, 常称为 Verteporfin。



HpD 及其相关化合物属于第一代光增感剂, 20 世纪 80 年代就开始研究第二代产品。它们通常都是经过改进活性及选择性的单体化合物。这些改进部分地依靠已发现 HpD 型卟啉缺点的早期知识。例如, 在组织中光透射很好的波谱部分, 它们消光系数却相对较低。Bonnett^[95]对取代的卟啉、二氢卟吩、酞菁、菌绿素和酞菁的吸收波长($\lambda_{\max}$)及消光系数(ϵ)进行了比较。在该系列中 $\lambda_{\max}$ 由 650nm 增至 770nm 时, ϵ 增高 7.5 倍。但更重要的是, 人体阴囊液组织的透明度在 650~770nm 间几乎提高 100 倍。由此可见, $\lambda_{\max} < 650\text{nm}$ 的色素就不能用于 PDT。

有趣的是, 据我们所知, 简单的酞菁还没有用于光动力疗法, 其原因可能是这些化合物在水溶液中能聚集。因此, 对溶解度大的酞菁就十分感兴趣。Ng 及其合作者合成了带树枝状取代基的酞菁^[103]。在这方面, 里兹大学的色化学和染色系以及同属里兹大学的医学和生物医学研究中心的联合研究结果值得一提^[104]。在两篇文章中对阳离子和阴离子水溶性酞菁的膜穿越摄取速率以及光动力效率进行了比较。结果表明, 从原理上说, 酞菁是有用的 PDT 敏化剂。

Dhami 等^[105]将水溶性顺式-酞菁二磺酸/铝络合物混入脂质体(单薄板囊)后研究其光物理性能。相对白血病细胞而言, 混入物在脂质体中具有恒定三线态寿命($\lambda_{\max}=670\text{nm}$), 有力地支持了络合物的混入作用。与预期一样, 在系统内并没有观察到有染料/染料聚集体存在。由此可见, 这种易于被肿瘤吸附的性质, 使脂质体酞菁络合物有可成为 PDT 应用的潜在候选对象。

本节关于光动力疗法的介绍可作为不同类型研究工作者的简明指南: 色素化学家可研究新型光增感色素; 物理化学家可能对适用于生成单线态氧的增感剂感兴趣; 生物化学家和生物学家则主要会去寻求新型专性肿瘤着色试剂, 以便将它们用于组织学。所有学科知识的综合, 看来无疑有助于在未来会得到满意的结果。很遗憾, 这种做法并不能保证成功。如果仔细研究 Bonnett 的光动力疗法专著^[95](这是一部由有丰富经验有机化学家撰写的优秀著作, 书中列举了大量用于 PDT 的“潜在”色素), 就会得出上述结论。

20 世纪 80 年代起, 就定期举行 PDT 研讨会和发表论文集。其中有一些论文(如在加利福尼亚 San Jose 举行的研讨会)定期在 Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (1990 起)上发表, 但这些论文只对专家有用。有关 PDT 简明化学导论, 值得

推荐 Milgrom 和 MacRobert 的综述^[99], 至于更详细的专著与综述, 可参阅文献[95, 106, 107]。

参 考 文 献

- 1 H. Hörmann, W. Grassmann, G. Fries, *Liebigs Ann. Chem.* **1958**, 616, 125.
- 2 T. Hiraoka, *Histochemie* **1973**, 35, 283.
- 3 M. K. Dutt, *Indian Rev. Life Sci.* **1987**, 7, 51.
- 4 R. W. Horobin, *Histochemistry: An Explanatory Outline of Histochemistry and Biophysical Staining*, Gustav Fischer, Stuttgart, and Butterworths, London, 1982.
- 5 J. R. Baker, *Principles of Biological Microtechnique. A Study of Fixation and Dyeing*, Methuen, London 1958.
- 6 A. G. E. Pearse, *Histochemistry, Theoretical and Applied*, 3rd edn., Churchill, London, 1972.
- 7 R. W. Horobin, *Understanding Histochemistry. Selection, Evaluation and Design of Biological Stains*, Ellis Horwood, Chichester, 1988.
- 8 T. Vickerstaff, *The Physical Chemistry of Dyeing*, 1st and 2nd edn., Oliver and Boyd, London, 1950 and 1954, resp.
- 9 C. Hansch, A. Leo, S. H. Unger, K. H. Kim, E. J. Lien, *J. Med. Chem.* **1973**, 16, 1207.
- 10 D. J. Goldstein, *J. R. Micro. Soc.* **1965**, 84, 43.
- 11 T. N. Salthouse, B. G. MacDonald, D. Agnello, *Stain Technol.* **1971**, 46, 246.
- 12 A. Datyner, E. D. Finnimore, *Anal. Biochem.* **1973**, 55, 479.
- 13 G. Michal, H. Möllering, J. Siedel, in H. U. Bergmeyer, *Methods of Enzymatic Analysis*, VCH, Weinheim, 1983, Vol. I, p. 197.
- 14 M. J. Eadie, J. H. Tyrer, J. R. Kutzums, W. D. Hooper, *Histochemie* **1970**, 21, 170.
- 15 T. T. Ngo, H. M. Lenhoff, *Anal. Biochem.* **1980**, 103, 389.
- 16 R. W. Horrobin, *Histochem. J.* **1969**, 1, 231.
- 17 H. Lyon, P. Jakobsen, P. Hoyer, A. P. Andersen, *Histochem. J.* **1987**, 19, 391.
- 18 E. Eggins, *Biosensors. An Introduction*, John Wiley & Sons, Chichester, 1996; D. Diamond (Ed.), *Principles of Chemical and Biological Sensors*, John Wiley & Sons, New York, 1998; W. Rettig, B. Strehmal, S. Schrader, H. Seifert (Eds.), *Applied Fluorescence in Chemistry, Biology and Medicine*, Springer, Berlin, 1999; J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2nd edn., Plenum Press, New York, 1999; A. Sharma, S. G. Schulman, *Introduction to Fluorescence Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester, 1999.
- 19 R. A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 2000.
- 20 Z. Liu, W. R. Bushnell, R. Bramble, *Plant Physiol.* **1987**, 84, 1385.
- 21 A. S. Waggoner, *Methods Enzymol.* **1979**, 55, 689.
- 22 S. B. Kater, C. N. Nicholson (Eds.), *Intramolecular Staining in Neurobiology*, Springer, Berlin, 1973.
- 23 W. Stewart, *Nature (London)* **1981**, 292, 17.
- 24 B. May, X. Poteau, D. Yuan, R. G. Brown, *Dyes and Pigments* **1999**, 42, 79.
- 25 A. Grinvald, L. B. Cohen, S. Leshner, M. B. Boyle, *J. Neurophysiol.* **1981**, 45, 829; A. Grinvald, *Ann. Rev. Neurosci.* **1985**, 8, 263; R. V. Gupta, B. M. Salzberg, A. Grinvald, L. B. Cohen, K. Kamino, S. Leshner, M. B. Boyle, A. S. Waggoner, C. H. Wang, *J. Membr. Biol.* **1981**, 58, 123.
- 26 A. Grinvald, R. Hildesheim, J. C. Farber, L. Anglister, *Biophys. J.* **1982**, 39, 301.
- 27 A. S. Waggoner, A. Grinvald, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1977**, 303, 217.
- 28 J. R. Durrant, *Chem. Ind.* **1998**, 838.
- 29 S. Kokot, K. Komatsu, U. Meyer, H. Zollinger, *Textile Res. J.* **1975**, 45, 673; S. Kokot, U. Meyer, J. Zürcher, *Textile Res. J.* **1976**, 46, 233; U. Meyer, J. Zürcher, *Textilveredlung* **1976**, 11, 325.
- 30 U. Meyer, *Textilveredlung* **1982**, 17, 440.
- 31 H. Zollinger, *Melliand Textilber.* **1988**, 69, 644.
- 32 D. H. Watson, J. M. Harvey, D. G. P. Dean, *Biochem. J.* **1978**, 173, 591.
- 33 J.-F. Biellmann, J.-P. Samama, C. I. Bränden, H. Eklund, *Eur. J. Biochem.* **1979**, 102, 107.

- 34 W. R. Fish, R. T. Nelson, H. Hirumi, *J. Protozool.* **1987**, 34, 457.
- 35 C. R. Lowe, S. J. Burton, J. C. Pearson, Y. D. Clonis, *J. Chromatogr.* **1986**, 376, 121.
- 36 R. A. Edwards, R. W. Woody, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 1329.
- 37 M. M. Federici, P. D. Chock, E. R. Stadtman, *Biochemistry* **1985**, 24, 647 and 661.
- 38 T. Zimmermann, H. G. Kulla, T. Leisinger, *Eur. J. Biochem.* **1982**, 129, 197.
- 39 C. R. Lowe, P. D. G. Dean, *Affinity Chromatography*, John Wiley & Sons, Chichester, 1984.
- 40 I. M. Chaiken, M. Wilchek, I. Parikh (Eds.), *Affinity Chromatography and Biological Recognition*, Academic Press, Orlando FL, 1983.
- 41 Y. D. Clonis, A. Atkinson, R. C. Bruton, C. R. Lowe (Eds.), *Reactive Dyes in Protein and Enzyme Technology*, Stockton, New York, 1987.
- 42 C. V. Stead, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1987**, 37, 55.
- 43 W. H. Scouten (Ed.), *11th International Symposium on Affinity Chromatography and Biological Recognition*, John Wiley & Sons, Chichester, 1996.
- 44 P. Bailon, G. K. Ehrlich, W.-J. Fung, W. Berthold (Eds.), *Affinity Chromatography: Methods and Protocols*, Humana, Totowa NJ, 2000.
- 45 E. Heftmann (Ed.), *Affinity Chromatography*, Elsevier Science, Shannon, 2001.
- 46 E. Rancke-Madsen, in E. Bishop (Ed.), *Indicators*, Pergamon Press, Oxford, 1972.
- 47 A. Vogel, in J. Bassett, R. C. Denney, G. H. Jeffery, J. Mendham (Eds.), *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 4th edn., Longman, London, 1978.
- 48 E. Bishop (Ed.), *Indicators*, Pergamon Press, Oxford, 1972.
- 49 G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **1952**, 35, 2344.
- 50 G. Schwarzenbach, H. Flaschka, *Complexometric Titrations*, 2nd edn., Methuen, London, 1969; T. S. West, *Complexometry*, 3rd edn., BDH Chemicals, Poole, 1969.
- 51 A. Hulanicki, S. Glab, G. Ackermann, *Pure Appl. Chem.* **1983**, 55, 1137.
- 52 W. M. Clark, *Oxidation-Reduction Potentials of Organic Systems*, Williams & Wilkins, Baltimore, 1960.
- 53 S. Hünig, *Chimia* **1978**, 32, 91; K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1978**, 17, 875; S. Hünig, H. Berneth, *Top. Curr. Chem.* **1980**, 92, 1.
- 54 S. Hünig, M. Kemmer, H. Wenner, I. F. Perepichka, P. Bäuerle, A. Emge, G. Gscheid, *Chem. - Eur. J.* **1999**, 5, 1969; S. Hünig, M. Kemmer, H. Wenner, I. F. Perepichka, P. Bäuerle, A. Emge, G. Gscheid, K. Peters, *Chem. - Eur. J.* **2000**, 6, 2618; S. Hünig, I. F. Perepichka, M. Kemmer, H. Wanner, P. Bäuerle, A. Emge, *Tetrahedron* **2000**, 56, 4203; S. Hünig, C. A. Briehn, P. Bäuerle, A. Emge, *Chem. - Eur. J.* **2001**, 7, 2745; S. Hünig, A. Langels, M. Schmittle, H. Wenner, I. F. Perepichka, K. Peters, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1393; S. Hünig, S. Aldenkort, P. Bäuerle, C. A. Biehn, M. Schäferling, I. F. Perepichka, D. Stalke, B. Walfort, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1603.
- 55 P. M. S. Monk, *The Viologens. Synthesis, Physicochemical Properties and Applications of the Salts of 4,4'-Dipyridine*, John Wiley & Sons, Chichester, 1998.
- 56 A. A. Schilt, *Analytical Applications of 1,10-Phenanthroline and Related Compounds*, Pergamon Press, Oxford, 1969.
- 57 H. Puztanowska-Tarasiewicz, M. Tarasiewicz, J. Karpinska, A. Kojio, E. Wolyniec, E. Kleszczewska, *Chemia Analityczna (Warsaw)*, **1998**, 43, 159 (written in English).
- 58 C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017.
- 59 a) E. Weber, J. L. Toner, I. Goldberg, F. Vögtle, D. A. Laidler, J. F. Stoddart, R. A. Bartsch, C. L. Liotta, in S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), *Crown Ethers and Analogs*, John Wiley & Sons, Chichester, 1989; b) M. Takagi, in Y. Inoue, G. W. Gokel (Eds.), *Cation Binding by Macrocycles*, Marcel Dekker, New York, 1990; c) C. Erk, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 3582; d) K. Kubo, T. Sakurai, *Heterocycles* **2000**, 52, 945; e) L. Rainer, *Calixarenes* **2001**, 598.
- 60 M. Badertscher, M. Welti, P. Portmann, E. Pretsch, *Top. Curr. Chem.* **1986**, 136, 17.
- 61 M. Takagi, K. Ueno, *Top. Curr. Chem.* **1984**, 121, 39.
- 62 H.-G. Löhr, F. Vögtle, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 65.
- 63 S. Misumi, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 493.
- 64 T. Kaneda, S. Umeda, H. Tanigawa, S. Misumi, Y. Kai, H. Morii, K. Miki, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4802.
- 65 S. Shinkai, *Top. Curr. Chem.* **1984**, 121, 67; S. Shinkai, T. Minami, Y. Araragi, O. Manabe, *J.*

- Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1985**, 503.
- 66 H. L. Ammon, S. K. Bhattacharjee, S. Shinkai, Y. Honda, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 262.
 - 67 A. D. Hamilton, J.-M. Lehn, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5158; M. Gubelman, J.-M. Lehn, J. L. Sessler, A. Harriman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 77.
 - 68 M. LeClerc, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1491.
 - 69 C. Behringer, B. Lehmann, W. Simon, *Chimia* **1987**, *41*, 397.
 - 70 E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3253.
 - 71 K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, 661, 1.
 - 72 C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd edn., VCH, Weinheim, 1988.
 - 73 C. Reichardt, E. C. Harbusch-Görnert, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 721.
 - 74 C. Reichardt, in H. Ratajczak, W. J. Orville-Thomas (Eds.), *Molecular Interactions*, John Wiley & Sons, Chichester, 1982, Vol. 3, p. 241.
 - 75 C. Reichardt, M. Eschner, G. Schäfer, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 57.
 - 76 K. Tamura, T. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 369.
 - 77 B. Y. Zaslavsky, L. M. Miheeva, E. A. Masimov, S. F. Djafarov, C. Reichardt, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1990**, *86*, 519.
 - 78 I. A. Koppel, V. A. Pal'm, in N. B. Chapman, J. Shorter (Eds.), *Advances in Linear Free Energy Relationships*, Plenum Press, New York, 1972, p. 203.
 - 79 I. A. Koppel, A. Paju, *Reakts. Sposobn. Org. Soedin* **1974**, *11*, 121 (*Chem. Abstr.* **1975**, 82, 42805q).
 - 80 M. J. Kamlet, J.-L. M. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2877.
 - 81 M. J. Kamlet, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 377.
 - 82 R. W. Taft, M. J. Kamlet, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2886.
 - 83 M. Frankova, V. Bekarek, *Acta Univ. Palacki Olomuc., Fac. Rerum Nat.* **1984**, *79*(Chem 23), 69 (*Chem. Abstr.* **1985**, 102, 220379v).
 - 84 P. Jacques, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5535.
 - 85 A. Botrel, A. Le Benze, P. Jacques, H. Strub, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1984**, *90*, 1235.
 - 86 R. W. Taft, J.-L. M. Abboud, M. J. Kamlet, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2001.
 - 87 C. G. Swain, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2005.
 - 88 C. G. Swain, M. S. Swain, A. L. Powell, S. Alunni, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 502.
 - 89 E. Buncel, S. Rajagopal, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 789; E. Buncel, S. Rajagopal, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 226.
 - 90 P. Suppan, N. Ghoneim, *Solvatochromism*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997.
 - 91 B. W. Williams, *Solvatochromatic Fluorophores*, Plenum Press, New York, 1998 (published in *J. Fluorescence* **1998**, *8*(4)).
 - 92 A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1973.
 - 93 C. Reichardt, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 147.
 - 94 K. Popper, *Unended Quest. An Intellectual Autobiography*, revised edn., Open Court, La Salle IL, and Fontana/Collins, London, 1982, p. 24.
 - 95 R. Bonnett, *Clinical Aspects of Photodynamic Therapy*, Gordon and Breach, Amsterdam, 2000.
 - 96 A. Policard, *C. R. Soc. Biol. Paris* **1924**, *91*, 1423.
 - 97 R. H. Figge, G. S. Weiland, L. O. J. Manganiello, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* **1948**, *68*, 640.
 - 98 T. Vidöczy, quoted by Bonnett in [95], p. 57.
 - 99 L. Milgrom, S. MacRobert, *Chem. Br.* **1998**, 34(5), 45.
 - 100 A. K. Haylett, F. I. McNair, D. MacGarvey, N. J. F. Dodd, E. Forbes, T. G. Truscott, J. V. Moore, *Cancer Lett.* **1997**, *112*, 233.
 - 101 S. Schwartz, K. Absolon, H. Vermund, *Univ. Minnesota Med. Bull.* **1955**, *27*, 7; R. L. Lipson, E. J. Baldes, A. M. Olsen, *J. Natl. Cancer Inst.* **1961**, *26*, 1.
 - 102 T. J. Dougherty, *Photochem. Photobiol.* **1987**, *46*, 569; C. J. Byrne, I. V. Marshallsay, A. D. Ward, *J. Photochem. Photobiol., B* **1990**, *6*, 13.
 - 103 A. C. H. Ng, X.-Y. Li, D. K. P. Ng, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5292; Z. Sheng, X. Ye, Z. Zheng, S. Yu, D. K. P. Ng, T. Ngai, C. Wu, *Macromolecules* **2002**, *35*, 3681.
 - 104 D. J. Ball, S. Mayhew, S. R. Wood, J. Griffiths, D. I. Vernon, S. B. Brown, *Photochem.*

- Photobiol.* **1999**, 69, 390; A. Minnock, D. I. Vernon, J. Schofield, J. Griffiths, J. H. Parish, S. B. Brown, *Antimicrob. Agents Chemother.* **2000**, 44, 522.
- 105 S. Dhami, G. Rumbles, A. J. MacRobert, D. Phillips, *Photochem. Photobiol.* **1997**, 65, 85.
- 106 J. Moser (Ed.), *Photodynamic Therapy. 2nd and 3rd Generation of Photosensitizers*, Harwood, Sydney, 1998.
- 107 R. Bonnett, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 19; R. Bonnett, *Rev. Contemp. Pharmacother.* **1999**, 10, 1.

第 16 章 色素的分析、生态学和毒理学

16.1 色素的提纯与分析

令人惊奇的是在科学文献中,有关提纯与分析染料和颜料的著作并不很多。20 世纪中,主要出版过四部著作。第一部出现在 1920 年:Green 著:《染料分析》^[1],该书很明显已经过时。Brunner^[2]关于偶氮染料分析的书(1927 年出版),其情况也相似。然而,1977 年出版《合成染料分析化学》^[3]至今也还有用。它共分 20 章,都由专家们参加编写。其内容实际上包括了定性及定量分析色素所有方面,也包含当时相当“现代”的主题:高效液相色谱(HPLC)、生态和毒性监控用检测技术以及有机颜料在纺织纤维以外的基质上的鉴定。半数以上编写者都是在工业部门(主要是在美国 Wilmington, E. L. Du Pont de Nemours 公司)工作的科学家,有三章内容涉及商品染料和颜料结构鉴定(是色素工业部门很不愿意交流的主题)也由别的作者撰写。上述四本书中最新的是 Peters 和 Freeman 编著的:《合成色素分析化学》^[4],1995 年简名单行本。Shaples 和 Westwell 为 Ullmann 工业化学百科全书写的一章^[5]中也能找到关于色素化学分析最新信息。作为涵盖色素光谱测定和荧光的近代书,Burges 和 Jones 的著作^[6]值得推荐。

我们不再去总结那些经典色素提纯与分析方法及技术,它们已在 Venkatar-aman 编的书^[3]中广泛地论及。本书中,将补充一些提纯与分析合成色素的系统工作。目前,纺织品、纸张、塑料着色用商品染料和颜料都已采取大规模批量生产。除极少数例外,生产工艺必须优化,其目的不仅在于产率,而且也关系到纯度。因为在合成后再进行提纯,在多数情况下费用很昂贵。但也有少数例外,如 7.3 节中已讨论过以 3-羟基萘-1-磺酸衍生物制备单和多偶氮染料时,偶合会发生在化合物的 2-及 4-位上。多数情况下,因 OH 基与偶氮基间缺少 H—键(参见 7.5 节),而导致 4-位异构体耐碱性差,没有应用价值。4-位异构体可在合成后立即用次氯酸钠(NaClO)破坏,它对 1-羟基萘-4-偶氮染料的氧化远较 1,2-异构体快。经处理后,不要的异构体就可被分解掉,同时又不影响 1,2-异构体产率。

很多商品染料都与其他色素进行复配[●]以满足色光要求和改善其物理化学性能。近年来,Freeman 及其合作者^[7~9]发表了实验室规模提纯色素的系统工作。

● 例如,绝大多数黑色色素都是混合物。

由于区域性生态和毒性表征要求越来越高,商品染料杂质已成为必须考虑的对象。

长时间来,干柱色谱法已用于提纯染料^[10]。Freeman 等^[7]指出:用硅胶柱色谱能将一系列偶氮和蒽醌型分散染料以及两个阳离子染料(含3~6个组分)中的主要组分以纯化合物形态从混合物中分离出来。对分散染料用甲苯/AcOH为淋洗剂,而对于阳离子染料,淋洗剂则用丁醇/乙醇/吡啶/氨水。

装置费用相对较贵的反向色谱,较柱色谱有若干优越性^[11]。它拖尾现象小,样品损耗低,可用较少量溶剂操作,更适用于分离极性和离子型化合物。这种方法不用固体吸附剂,而用对被分离物分配系数在0.1~10范围内的两种不相互混溶剂来进行分离。Freeman 等^[7]指出:单偶氮和蒽醌分散染料以及双偶氮直接染料可用H₂O与BuOH或CH₃Cl混合物(含少量EtOH或HCl)提纯。对分散染料也可用HCONH₂或乙二醇与AcOEt的混合物。

实验室合成蒽醌染料1,4-双[(2,6-二异丙基苯基)氨基]-9,10-蒽醌,是至少有四个化合物(紫、蓝、蓝光绿、绿)的混合物。它可用HPLC分离^[9]。其单组分的结构已由质谱(MS)解析出。事实上,在1979年^[12]和1987年^[13]已提出用HPLC提纯阴离子偶氮染料和中间体。

闪蒸色谱是在低、中压下操作的色谱技术,必须用特殊规格硅胶(SiO₂)才能进行分离工作^[14]。Freeman 等^[15]发现:它能用于提纯不带电离基团的分散染料及中间体。但并不能或只能在局限范围内分离高极性和离子化染料。

核磁共振谱(NMR)从20世纪60年代前期开始就是研究染料结构非常有效的工具,在当时,它首先用于鉴定偶氮染料^[16]。现在,得益于这一技术(也包括其他技术),阴离子和分散染料商品结构鉴定已不再成问题。关于这方面,Fedorov^[17]已发表了一篇很有用的综合评述。

16.2 色素的环保评估

统计表明,在生产及加工过程中,色素损失量约为总产量的15%^[18]。这就相当于在全球范围内每天要向周围环境排放128t物料!其主要损失源于没有吸取完全的废液(约损失10%~20%),而对颜料来说,损失量却只有1%~2%。

除用分析技术来检测工业污水外,也能从理论角度用“复杂”计算机计算技术通过模拟阴离子型和水溶性染料与微生物间亲和力的方法进行环保评估^[19]。然而,这种方法既无广泛性,也不成功。不过,我们坚信宁可用仔细的化学分析以及通过艰巨的实验工作改进实验技术,来解决这些生态问题。这比依靠称为“中枢网络(Neural Network)”^[19]的理论方法更为可靠。或者就像300多年前莎士比亚说的那样:“Horatio,天堂里和地球上的东西比你哲学梦中见到的多得多(哈姆莱特,1701年,第一幕)”。

如上所述,色素的环保问题主要在于如何从废水中除去它们。从染料生产厂和印染厂排出的废水的色度,可能会很高,因此在放入开放水系前必须经过特殊

处理。即使染料浓度可能已低到 1mg/kg ，远低于其他在污水中能发现化学品的浓度，但肉眼还能见到有色。因此，近年来脱色方法就变得重要起来。原则上可采用下列一种或几种方法进行脱色：吸附、厌氧或耗氧生化处理、化学氧化、聚集沉降、电化学氧化、絮凝或膜渗透。完全分解成 CO_2 、 H_2O 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 当然是最理想。从原理上都是可行的，但实际上只有将上述方法综合延伸处理才有可能^[20]。

已经用于吸附脱色的吸附剂有：活性炭、硅胶、铝土矿粉、泥煤、木屑、纤维素衍生物和离子交换树脂。但这类方法成本往往较高，在经济上不易接受。

在化学脱色法中，用氯 (Cl_2) 或臭氧 (O_3) 降解具有重要现实意义。氯处理对阴离子型单偶氮及蒽醌染料很有效，但对分散染料和直接染料就不理想。臭氧效果更好，其优点是不生成无机离子。但臭氧处理的成本很高。模拟试验^[21]表明，臭氧对 2-羟基萘-1-偶氮苯的腈体中 C—N 键上的 C 发生亲电攻击，降解产物有： N_2 、1,2-萘醌、苯、苯酚，此外在氯代溶剂中还有氯苯。因为检测到这些芳香族化合物，假定 1-过氧基-2-苯基二氮烯 ($\text{Ph}-\text{N}=\text{N}-\text{OOH}$ ，过氧化苯偶氮化合物) 为其寿命短促的最初分解产物。某些直接染料的臭氧化反应也已研究过^[22,23]。

多数合成染料在设计时就要求具有高耐光牢度（参见 13.1 节），因此它们的水溶液光化学降解得很慢（与发生在河流和湖泊中的情况相似）。工业上，对于二苯乙烯型荧光增白剂来说，光化学反应可作为进行降解的第一阶段，因此很重要。(E)-二苯乙烯非常耐生化降解。但当用 UV 或 VIS 光照射时，它能缓慢又稳步地重排成 (Z)-二苯乙烯，后者对氧化光解和生化降解很敏感。Gülielmetti^[24] 和 Märky^[25] 从 4,4'-双 (2-磺酸基苯乙烯基) 1,1'-联苯●衍生物中心 C=C 键裂解产物中，测得生成的芳醛及羧酸（参见 10.2 节）。

工业污水脱色的理想方案是生物降解使之完全无机化。遗憾的是，除少数例外，合成染料都有异生化性。河流和湖泊中的微生物在耗氧条件下，不含能降解这类化合物的酶。但在厌氧条件下（如通过活性污泥消化），染料降解得也很慢。废弃染料被鱼类及其他水生生物的生化累积而‘消失’的程度，至今尚是值得研究的课题。事实上，这是一种在包括人类在内的哺乳动物肝脏及肠道组织内发生类似代谢的（也是危险的）过程，尤其对偶氮染料（参见 16.3 节）。

采用在化学稳定器中扩展适应性的方法，从假单胞菌属 (*Pseudomonas*) 中可培养出有选择地将 Naphthalene 橙-G 这类单偶氮染料（参见 11.3 节的结构式 3）无机化的微生物。第一步先将偶氮基还原裂解^[26]。已提纯出相应的 OrangeII 偶氮还原酶 ($M_w = 30\,000$)。很遗憾，它非常专用，只能降解极少数几个其他偶氮化合物^[27]。Ogawa 等^[28] 培养出某些着色剂的酶 *Pseudomonas cepacia*，至少能使四个商品阴离子染料降解。微生物细胞外萃取液也能降解偶氮染

① 该化合物系统命名为：2-(2-{4'-[2-(2-磺酸基苯基)乙烯基] [1,1'-联苯]-4-基}乙烯基)苯磺酸。
(原注) 工业习惯命名为：4,4'-二苯乙烯-2,2'-双磺酸 (DSD 酸)。(译注)

料^[29]。有趣的是,将微生物固定在活性炭上后,能提高作为‘降解剂’的通用性^[30]。

水溶性染料当固定在已有基质上时(如城市污水),看来较容易生物降解。将印染厂和染料生产厂排出的废水在进入普通污水处理场前,先与城市污水混合,就比单独处理时更容易降解。不过,应该证实是否真正发生了生化降解,而不仅仅是被固体吸附。20世纪80年代开始,ETAD[●]^[31]的美国分委员会 and 环境保护机构(EPA)水工程实验室的研究成员在这方面已开展了研究^[32]。

Shaul等^[32]对18个含1~3个磺酸基的商品染料在中试规模下进行工作。11个染料在通过该系统后基本上没有变化。四个能被吸附但不能降解。而Naphthalen橙G(及其同系物)和Roccelline(参见11.3节,结构式3及4)则可生化降解。

在ETAD进行的研究^[31]中,均采用商品染料。它们是:4个单偶氮、6个双偶氮和两个多偶氮染料,1个阳离子蒽醌染料,3个磺化蒽醌染料以及6个从其他类别染料中选出的代表。在厌氧条件下,单及双偶氮染料能完全生化降解,但多偶氮染料却不完全。对4个蒽醌染料以及其他染料,生化降解程度从很少到很多不等。因为对偶氮染料来说,第一阶段涉及到偶氮基的还原裂解,从14个代表性染料中都能检测到相应的氨基代谢产物。在耗氧条件下,结果就不太理想。87个采用了‘活性’污泥研究的染料中,按Shaul等^[32]的研究结果每个染料平均只有13%发生了潜在性生化降解^[33]。

对有些情况,采用吸附和降解联合处理会有助于提高效能。Zhou等^[34]发现,在装入活性炭、云母、硅胶,比例为8:1:2的电池中进行电解,可使某些染料溶液脱色。

在曼彻斯特,以A. J. Greaves的博士论文^[35]为基础发表了一系列卓越的文章:一共研究了52个酸性染料,25个直接染料和26个活性染料的生物降解。所有染料均经实验室提纯和用规定量的生物质以及电解质处理。3h后,用光密度测量溶液中消除的染料量^[36]。采用总数达72个分子表达因子对每个染料进行统计评估。这些分子表达因子有:大小、形状、成键特征以及其他结构特性(很遗憾,只有在论文原文中才有这些表达因子的精确定义)。它们以生物降解百分率的函数对结构与性能关系进行定量评价。在酸性染料组中,对生物降解来说,分子大小/电荷比(质荷比,分子量被磺酸基个数除)是最起决定作用的单一表达因子。这个因子的数值越大,降解程度越高。酸性染料中85%品种的性能可单独用该因子来解释。剩余15%中,凡是带磺酰氨基,形状长而平,有亲水性和部分离子化的分子,生物降解程度较高。25个直接染料的结果显示,其结构特征很大程度上与酸性染料相似。约68%染料的降解度与分子质荷比有关。对其余部分,只有采用多次线性回归才能得出较高的相关性。26个活性染料则以

● 染料制造工业生态学和毒理学协会(Ecological and Toxicological Association of Dyestuff Manufacturing Industry)的字首缩写词(也参见16.3节)。

水解染料形态来进行研究。它们的降解度要明显低于其他两组大多数染料。在水解的活性基中,三嗪型要比乙基砷硫酸酯型(参见第7章的结构式96/97与102对比)对生物降解更敏感。

葡萄牙大学和美国Clemson大学的科学家^[37]研究了偶氮及蒽醌型染料在葡萄糖存在下厌氧生物降解。他们发现,有3个偶氮染料很容易降解,但1,5-二氨基-4,8-二羟基-氯代9,10-蒽醌^①(C.I.分散蓝56)只有在进料浓度相对较低时才显示出有代谢过程。由于偶氮染料降解后产生芳胺,它们多数都有毒性,需要进一步处理;蒽醌染料颗粒也要用聚合沉降/浮选法去除;故使得整个过程变得很复杂。然而,某些情况下,聚合沉降/絮凝已成功地用于去除偶氮型和蒽醌型活性染料^[38]。

金属离子是一个重要的污染源。它们来自金属络合染料以及合成中间体时使用的金属催化剂,例如,蒽醌磺化时的汞离子(参见8.4节)。前文7.10节中讨论过羊毛织物染色,已有一些技术能显著降低络合化后废水中 Cr^{III} 和 Cr^{VI} 离子浓度。

1982年Klein曾指出^[39],硫化染料传统染色法需要改进。90年代,科莱恩(Clariant)公司开发了低含硫量的硫化染料,在很大程度上达到了这个目标^[40]。例如,Diresul RDT染料可以用碱加葡萄糖代替连二亚硫酸盐(如保险粉)进行还原。此外,氧化硫化染料的分散稳定滤液可以不加还原剂进行染色。Diresul-EV染料是其中实例之一。

还原染料电化学还原法(参见8.11节)也可用于降解硫化染料。

通常,可以说从经济角度考虑比生态角度考虑更多,导致对降解技术更大的关注。从1974~1984年,平均污水处理费用增加了5~10倍。因此小浴比染色就变得重要起来。

Shore和Bankmann等^[41]从经济以及分析方面对色素进行了评估和总结。关于印染厂废水分析有关问题的概述,推荐由Cooper主编,Peters和Freeman撰写的专著^[42]。

16.3 色素的毒理学概况

合成色素在我们日常生活到处可见,是相当大的一类有机化学品。这类具有潜在危险性的化学品不仅可能对环境,而且对人也可能产生不良影响。为尽量缩小这种可能由生产及应用引起的破坏性,1974年建立了国际协会ETAD(染料制造业生态学和毒理学协会),协调有机色素生产商在生态和毒性方面的工作。目前,ETAD已拥有包括西欧、北美、日本和印度在内29个成员单位^[43]。协会宗旨是鉴定和评估由色素及其中间体引起的潜在的急性和慢性中毒的风险。20世纪80年代后期起,随着成员公司数量增加,EATD由实验工作转向立法以及

① 氯的位置不定。

制定规范^[44]。最重要的是成员单位必须批准一份四页的题为‘规范编码’文件，以完全保证生产及使用的合成有机色素符合规范[●]。ETAD 成员单位受雇于各工作委员会，它们是：欧洲、美国、日本、巴西、印度、颜料工作委员会和规范事务委员会。后来，EDAT 在选题以及与工业部门客户和推销商品的主要零售商建立紧密联系方面，变得更具商业化定向。

下列例子是部分基于早些时候 ETAD 组的研究成果。急性口服毒性（以 LD₅₀ 值[●]计量）统计表明：4 461 个色素中，只有 44 个色素（约 1%）的 LD₅₀ < 250mg/kg，而 3 649 个实际上并没有毒性（LD₅₀ > 5g/kg）。对这些色素的化学及色素的分类进行评估，毒性最高的化合物属于双偶氮及阳离子染料^[44]。颜料和还原染料通常急性毒性都很低，这可能与它们在亲水和亲油介质中溶解度都很小有关。现在，由于 LD₅₀ 实验要杀死很多哺乳动物，就较少进行这类试验^[45]。欧洲委员会提出一项声明，表示他们倾向于用所谓固定剂量法来代替这种试验^[46]。这项建议绝对值得推荐，其先决条件是权威管理部门不要求对 4 461 个色素已有的 LD₅₀ 值重新测试。当然对新染料和颜料进行初始测试时，就可采用上述建议。

Tachon 等^[47]用分离细胞对 19 个毛发染料进行非活体增殖-抑制试验，以代替活体 LD₅₀ 测试。一般来说，这种方法对活体和非活体毒性大小排序试验有较好的相关性。这就为上述建议提供了可信证据。

ETAD 几乎定期发表关于色素毒性及其使用和过程中风险的文章；1988 年 Anliker 等发表过这类清单^[48]。另一篇文章则介绍了对指定产品具有的爆炸和危害性作风险评估^[49]。

对色素引起的慢性中毒风险的评估，如致癌诱变性，难度最大，其他如对色素敏感性或致敏性则难度稍低。这些评估用动物进行长期试验很难实现，而且从道德上也难以接受。癌诱变性可通过分析细菌和哺乳动物微粒体进行短期试验^[50]，以及对从事染料生产工作的人群进行长期观察来实现风险评估。

好几十年以前就已认识到偶氮染料有潜在毒性^[51]。奶油黄（参见 2.5 节结构式 8）在五十多年前就由于发现有癌诱变性，从而不再如其名称那样用于奶油着色。也已知联苯胺（1,1'-联苯-4,4'-二胺）系的双偶氮染料有癌诱变性，如刚果红（参见 7.12 节结构式 85）。1950 年代流行病学研究发现接触联苯胺的工作人群膀胱癌病例增多^[52]。有大量研究偶氮染料结构/癌诱变性关系的论文发表，例如，Gregory^[53]和近期 Freeman 及其合作者关于非诱变性的联苯胺同系物和其他芳胺化合物^[54]的论文。这些学科交叉研究推动了与大日本油墨（Dainippon Ink）公司以及日本化学（Chemical in Japan）公司间的合作。研究表明，具有诱变性的偶氮染料可以用毒性较小或无毒染料代替。但代用染料还有某些缺陷，例如坚牢度低，生产成本高。

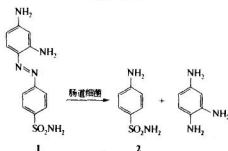
事实上，联苯胺本身有癌诱变性并不意味着所有由联苯胺双重氯化制得染料

● ETAD 在每份年度报告上都颁布规范编码。

● 为致死量 50 (Lethal Dose Fifty) 字首缩写词。亦即，动物或有机体服该量 50% 致死。

在 7.12 节中提到, 大染料制造商已不再生产联苯胺系染料。这一策略也适用于有机颜料。联苯胺系颜料并不真正有毒, 因为很难设想这种不溶性物质能在肠道中分解。但问题在于它们的生产过程中还是要接触到联苯胺!

图式 (16-1)



用 2-氨基萘-1-磺酸的优点是磺酸基有降低芳胺毒性作用，因此 *N,N*-二甲氨基-(4-苯基偶氮)苯胺(奶油黄)磺酸衍生物的毒性要较其母体化合物低得多。

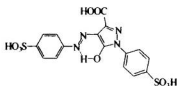
作为染料毒性专题论文, Freeman, Hinks 和 Esancy 在 1996 年的综合评述值得推荐^[55]。Fishbein 为环境化学手册 (Handbook of Environmental Chemistry) 所撰写的内容也值得参考^[56]。

16.4 食用色素

食用色素并没有营养价值，但是要求完全无毒。在经典的配方中，着色食品

中含色素量都很低，大多数情况下约为 0.05%~0.3% (质量分数)。现在，由于合成染料的消光系数高而且稳定，使用合成食用色素已占主导地位。不过，尽管天然染料（也包括合成法生产的天然染料）价格昂贵，但其市场份额正在逐步增长。

在美国，80% 的市场份额被三个染料所占有，它们是：tartrazine (3; 酒石黄; C.I. 食品黄 23)、Sunset 黄 (夕阳黄; C.I. 食品黄 3) 和食用色素红 40 (FD&C Red 40; C.I. 食品红 17●)。应该指出，上述三个染料在重氮和偶合组分上都带至少一个磺酸基，其原因不仅是溶解度，也在于降低苯胺部分固有的毒性。



3

饮料中含有高浓度 ($>100 \times 10^{-6}$) 维生素 C (抗坏血酸)，它能使偶氮基还原。因此长期存放后，这些饮料的颜色强度会下降。

多数国家只允许用某些染料作为食用色素，同时必须严格遵守有关化合物纯度标准规定。在美国，由 FDA● 负责编制这类规定^[58]。在欧盟，相应文件称为着色剂指南 (Directive on Color Matters)。

天然染料既可从天然资源材料萃取得到，也能以化学合成法制备。用第一种方法制得的染料多数都是混合物，其组成也经常变化。因此就较难用纯度和杂质含量来表征。花青苷和类黄酮就属于这一类 (参见 3.3 节)。虽然这些化合物代表了许多水果和蔬菜的蓝色及红色，但它们用作食品添加剂却很有限，主要有三方面原因：①从自然资源分离得到大量纯品的成本太高；②很难合成；③它们会发生一些不希望有的脱质子化、互变异构化和水合平衡 (见下文)^[59]。花的蓝色不仅要有花青苷存在，还需要有金属离子及辅颜料。增加空泡 (vacuolar) 的 pH 值能使蓝色增强^[60]，在酸性条件下则变为橙色到红色。Fukada-Tanaka 最近指出^[61]：Ipomoea Tricolor 的突变株体，红紫色花朵-Japanese Morning Glory (Ipomoea Nil)，增加空泡 pH 值不能使花瓣变成正常的蓝色。而当传统的 Morning Glory (Ipomoea tricolor) 花外壳空泡 pH 值由 6.6 增高到 7.7 时，红-紫色花蕾会开出蓝色花朵。

Brouillard 及其合作者研究表明^[59]，阳离子花青苷 4 [如图式 (16-2) 所示] 是大多数植物中的主要色原体。随取代基不同，其颜色可由黄到红。脱质子

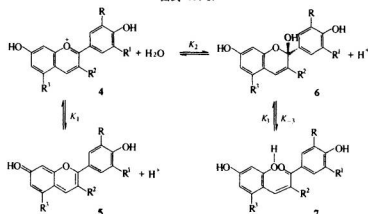
● C.I. 食品黄 3 和 C.I. 食品红 17 相应的系统命名为：5-[(4-磺酸基苯基)偶氮]苯-2-磺酸和 6-羟基-5-[(2-甲氧基-5-甲基-4-磺酸基苯基)偶氮]苯-2-磺酸。

● 食品与药物局 (Food and Drug Administration)。

化合物 5 的颜色范围则由黄到蓝。因此,对蓝色花朵来说,平衡 (K_1) 就移向化合物 5 一侧。化合物 4 也能以路易斯酸的形式与 H_2O 反应 (K_2),得到称为假碱或甲醇碱(这两个专用词都不真正合适)的无色化合物 6。6 中的吡喃部分发生质子转移重排 (K_3) 而导致开环,得到另一个无色化合物, α,β -不饱和酮 7,即取代查尔酮。由图式 (16-2) 可见, pH 值低时主要为阳离子色原体。然而预测平衡常数 $K_1 \sim K_3$ 却有难度。用锦葵色素 3-葡萄糖苷 (malvidine 3-glucoside, 4, $R=R^1=MeO$, $R^2=$ 葡萄糖苷, $R^3=OH$) 通过实验曾测出这些平衡常数^[62]。 K_1 及 K_2 值相应为 2.6 及 4.3。这意味着 $pH > 5.5$ 时, 4 只有痕迹量。在此 pH 值下仅有的有色体是蓝色化合物 5 (约 2%), 其余则是无色体假碱 6 及 α,β -不饱和酮 7, 相应含量为 84% 及 14%, 并处于 6 和 7 的互变异构平衡之中, 平衡只有停留在化合物 6 一侧 ($K_3 \approx 6$)。但当温度升高时, 平衡就更偏向查尔酮 7, 导致在 $pH > 5.5$ 的浓度下, 化合物 4 及 5 的浓度进一步降低。上述结果可以解释为什么当温度和/或 pH 值改变时, 用例如花青苷作添加剂的果汁会变色。

图式 (16-2) 天然花青苷的酸/碱和互变异构平衡 (R 及 $R^1 = H, OH$ 或 MeO ; R^2 及 $R^3 = H$ 或糖基)。

图式 (16-2)



天然染料现在也可通过合成生产,例如类胡萝卜素,特别是 β -胡萝卜素 (参见 3.1 节的结构式 2)。 β -胡萝卜素作为人造奶油添加剂也有一定营养价值,因为它在人体内能代谢成视黄醇 (维生素 A)。但其缺点是 β -胡萝卜素对氧化退色敏感。

温带气候下,特别在新英格兰,秋天森林里色彩艳丽得像个壮观的调色板,这种现象基本上来自花青苷、类胡萝卜素和叶绿素间联合的自然变化。相对于夏季森林全是绿色,色调变化主要由于众多天然色素具有的化学光退色,色素的脱水程度和次序不同,再加上 pH 值变化合并而引起的。关于这一专题,近年来 Ashton 发表了一篇令人鼓舞的文章^[63] (也可参阅第 5 章^[27])。

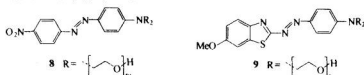
下列三篇近期综合评述表明,对天然法生产花青苷以及其他天然色素的兴趣

正在增长：①Carrubba 和 Calabrese^[64]撰写的作为潜在（将来）再生性资源的天然染料（包括部分已产业化品种）几种草本植物物种培植的论文；②Zhang 和 Furusaki^[65]评述了用于生产花青苷的植物细胞培育的现状以及未来的工业展望[●]；③Bridle 和 Tunberlake 发表了从四类主要植物来源，葡萄、接骨木果、甘蓝和玫瑰生产色素有关方面的综合评述^[66]。

Trautman 发表了涵盖食品工业中，特别是食用色素领域中综合风险分析论文^[67]。食用色素已在 Wolford 编辑的两卷书中^[68]以及 Bertram 的专著中^[69]进行了介绍，后者重点则放在毒性方面。德国染料委员会（German Dyestuff Commission）出版了用英文/德文发表的活页式食用色素汇编，内容有：C. I. 普通分类命名及其他分类、俗名、毒性试验及评估操作指南、分析方法等^[70]。Gorpade 等^[71]发表了关于天然及合成食用色素较短的评述。Francis 编写了一本非常值得推荐的书，其中介绍了合成染料、有机及无机颜料、应用技术以及按颜色品质来进行管理和保管的方法^[72]。

Otterstaeter^[73]、Ames 和 Hofmann^{●[74]}近期出版的书，包括 Downham 和 Collins^[75]的综合评述以及 Branen 等^[76]编辑的专著，已补充了食用色素的普通化学和生理学。

1960 年，Milliken Corporation（后来还有 Deering Milliken）开发了一系列名为 Versatints 的易洗脱染料（fugitive dye）。这类产品在加工过程中临时用于纺织品鉴别；或作为洗涤剂色素以及用于农业等。Versatints 是含聚氧乙烯醚基取代的偶氮染料如分子量为 4~10kD 的化合物 8，因为染料含极性链，所以能溶于水，但不能透入纤维内部^[77]。



大约 20 年后，Milliken Corporatio 又发现了第二类高分子染料，称为 Reac-tint。由于，化合物 8 带有反应性 OH 基，能与二异氰酸酯共聚生成有色聚氨酯。与颜料不同，这种染料事实上是聚氨酯的一部分。因此染料分子量必须相对较低（ $M_w = 600 \sim 1000$ ），以保证能溶于水（聚醚，聚酯多元醇）。在某些情况下，聚氧乙烯链必须用聚氧丙烯链代替。最后，发色体应不含 NO_2 基，因为硝基能与聚氨酯发泡催化剂（如辛酸亚锡）反应。

参 考 文 献

- 1 A. G. Green, *The Analysis of Dystuffs*, 3rd edn., Griffin, London, 1920 (reprint in 1941).
- 2 A. Brunner, *Analyse der Azofarbstoffe*, Springer, Berlin, 1929.
- 3 K. Venkataraman (Ed.), *The Analytical Chemistry of Synthetic Dyes*, John Wiley & Sons,

● 作者们还是建议通过培育技术来显著提高产率，即使已知植物能代谢花青素作。

● 该书包含类胡萝卜素、花青素苷、酶褐变产物以及无酶褐变生成物。

- New York, 1977 (Russian edn. published by *Izd. Khimiya*, Moscow, 1979).
- 4 A. T. Peters, H. S. Freeman (Eds.), *Analytical Chemistry of Synthetic Colorants*, Blackie, Glasgow, 1995.
- 5 W. G. Sharples, A. Westwell, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edn., VCH, Weinheim, 1987, Vol. A9, p. 120.
- 6 C. Burgess, D. G. Jones, *Spectrophotometry, Luminescence and Color – Science and Compliance*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- 7 H. S. Freeman, C. S. Williard, W. N. Hsu, *Dyes and Pigments* **1986**, 7, 397.
- 8 H. S. Freeman, C. S. Williard, *Dyes and Pigments* **1986**, 7, 407.
- 9 K. P. Mills, H. S. Freeman, W. M. Whaley, F. I. Carroll, *Dyes and Pigments* **1987**, 8, 389.
- 10 R. M. Hansen, C. W. Gould, *Anal. Chem.* **1951**, 23, 670; O. A. Stamm, H. Zollinger, in E. Lederer (Ed.), *Techniques Chromatographiques et Applications de la Chromatographie en Chimie Organique*, Masson, Paris, 1959, p. 537.
- 11 Y. Ito, *Anal. Biochem.* **1979**, 100, 271; Y. Ito, *J. Chromatogr.* **1980**, 188, 33.
- 12 U. Sträule, A. von Wattenwyl, *Chromatographia* **1979**, 12, 25.
- 13 A. P. Bruins, L. O. G. Weidolf, J. D. Henion, *Anal. Chem.* **1987**, 59, 2647.
- 14 W. C. Still, M. Kahn, A. Mitro, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2923.
- 15 H. S. Freeman, Z. Hao, S. A. McIntosh, J. C. Posey, W. N. Hsu, *Dyes and Pigments* **1990**, 12, 233.
- 16 L. W. Reeves, *Can. J. Chem.* **1960**, 38, 748; I. Gränacher, H. Suhr, A. Zenhäusern, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1961**, 44, 313.
- 17 L. A. Fedorov, *Uspekhi Khimii* **1988**, 57, 1643 (*Russ. Chem. Rev.* **1988**, 57, 941).
- 18 R. Anliker, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **1977**, 1, 211 (*Chem. Abstr.* **1978**, 88, 84102n).
- 19 A. J. Greaves, *Dyes and Pigments* **2000**, 46, 101.
- 20 E. A. Clarke, R. Anliker, in O. Hutzinger (Ed.), *Handbook of Environmental Chemistry*, Springer, Berlin, 1980, Vol. 3A, p. 181.
- 21 M. Matsui, K. Shibata, Y. Takase, *Dyes and Pigments* **1984**, 5, 321.
- 22 J. L. Sotelo, F. J. Beltrán, J. Beltrán de Heredia, *Rev. Real Acad. Ciencias Exactas, Fisicasy Naturales (España)* **1986**, 80, 501 (*Chem. Abstr.* **1987**, 106, 38127s).
- 23 P. P. Gould, K. A. Groff, *Ozone Sci. Eng.* **1987**, 9, 153.
- 24 L. Gugliemetti, in R. Anliker, G. Müller (Eds.), *Fluorescent Whitening Agents*, Thieme, Stuttgart, 1975, p. 180.
- 25 M. Märky, *Helv. Chim. Acta* **1981**, 64, 957.
- 26 U. Meyer, G. Overney, A. von Wattenwyl, *Textilveredlung* **1979**, 14, 15.
- 27 T. Zimmermann, H. G. Kulla, T. Leisinger, *Eur. J. Biochem.* **1982**, 129, 197.
- 28 T. Ogawa, C. Yatome, E. Idaka, H. Kamiya, *J. Soc. Dyers Colour.* **1986**, 102, 12.
- 29 C. Yatome, T. Ogawa, K. Itoh, A. Sugiyama, E. Idaka, *J. Soc. Dyers Colour.* **1987**, 103, 395.
- 30 B. Croissant, K. Efferenn, D. Frahne, *Melliand Textilber.* **1983**, 64, 686.
- 31 D. Brown, *Chemosphere* **1983**, 12, 397; U. Pagga, D. Brown, *Chemosphere* **1986**, 15, 479; D. Brown, B. Hamburger, *Chemosphere* **1987**, 16, 1539.
- 32 G. M. Shaul, C. R. Dempsey, K. A. Dostal, *EPA Project Summary* **1988**, 600/S2-88/030.
- 33 N. F. Gray, *Activated Sludge. Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- 34 D. Zhou, W. M. Cai, O. H. Wang, *Water Sci. Technol.* **1987**, 19, 391.
- 35 A. J. Greaves, D. A. S. Phillips, J. A. Taylor, *J. Soc. Dyers Colour.* **1999**, 115, 363; J. H. Churchley, A. J. Greaves, M. G. Hutchings, D. A. S. Phillips, J. A. Taylor, *J. Soc. Dyers Colour.* **2000**, 116, 222, 279, and 323.
- 36 J. H. Churchley, A. J. Greaves, A. E. James, M. G. Hutchings, D. A. S. Phillips, J. A. Taylor, *Water Res.* **2000**, 34, 1673.
- 37 I. M. C. Gonçalves, A. Gomes, R. Brás, M. T. P. Amorim, R. S. Porter, *J. Soc. Dyers Colour.* **2000**, 116, 393.
- 38 S. Papč, N. Koprivamac, A. Lončarić Božić, *J. Soc. Dyers Colour.* **2000**, 116, 352.
- 39 R. Klein, *J. Soc. Dyers Colour.* **1982**, 98, 106.
- 40 O. Annen, *Melliand Textilber.* **1998**, 79, 752 (E 199).
- 41 J. Shore, *Rev. Prog. Coloration* **1981**, 11, 58; E. Bankmann, R. Hotz, C. Prandi, W. G. Sharples, H. Stuerle, M. Störi, H. Weis, *J. Soc. Dyers Colour.* **1984**, 100, 118.
- 42 A. T. Peters, H. S. Freeman (Eds.), *Analytical Chemistry of Synthetic Colorants*, Blackie,

- Glasgow, 1995; P. Cooper (Ed.), *Colour in Dyehouse Effluents*, Society of Dyers and Colourists, Bradford, 1995.
- 43 R. Anliker, Annual Report of ETAD, Basel, 1986.
 - 44 H. Motschi, E. A. Clarke, *Rev. Prog. Coloration* **1998**, 28, 71.
 - 45 G. Zbinden, *Arch. Toxicol.* **1981**, 47, 77.
 - 46 *Chem. Br.* **1990**, 26, 313.
 - 47 P. Tachon, J. Cotovio, K. G. Dossou, M. Prunieras, *Int. J. Cosmetic Sci.* **1986**, 8, 265.
 - 48 R. Anliker, G. Dürig, D. Steinle, E. J. Moriconi, *J. Soc. Dyers Colour.* **1988**, 104, 223.
 - 49 R. Anliker, D. Steinle, *J. Soc. Dyers Colour.* **1988**, 104, 377.
 - 50 B. Ames, H. Kammen, E. Yamasaki, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1975**, 74, 2423.
 - 51 E. Longstaff, *Dyes and Pigments* **1983**, 4, 243.
 - 52 T. J. Haley, *Clin. Toxicol.* **1975**, 8, 13.
 - 53 P. Gregory, *Dyes and Pigments* **1986**, 7, 45.
 - 54 D. Hinks, H. S. Freeman, M. Nakpathom, J. Sokolowska, *Dyes and Pigments* **2000**, 44, 199; K. L. Bhat, H. S. Freeman, J. Velga, L. Sztandera, M. Trachtman, C. W. Bock, *Dyes and Pigments* **2000**, 46, 109; J. Lye, H. S. Freeman, R. D. Cox, *Dyes and Pigments* **2000**, 47, 53; D. Hinks, H. S. Freeman, Y. Arai, H. Ando, *Dyes and Pigments* **2001**, 48, 7; J. Sokolowska, D. Hinks, H. S. Freeman, *Dyes and Pigments* **2001**, 48, 15; N. Nakpathom, D. Hinks, H. S. Freeman, *Dyes and Pigments* **2001**, 48, 93.
 - 55 H. S. Freeman, D. Hinks, J. Esancy, *Adv. Color Chem. Ser.* **1996**, 4, 254.
 - 56 L. Fishbein, in O. Hutzinger (Ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer, Berlin, 1984, p. 1.
 - 57 J. Walford, *Development in Food Colours*, Applied Science Publishers, London, 1980, Vol. 1, Chapt. 1.
 - 58 D. M. Marmion, *Handbook of U.S. Colorants for Foods, Drugs and Cosmetics*, 2nd edn., John Wiley & Sons, New York, 1984.
 - 59 G. Mazza, R. Brouillard, *Food Chemistry* **1987**, 25, 207.
 - 60 K. Yoshida, T. Kondo, T. Okazaki, K. Katou, *Nature (London)* **1995**, 373, 25; J. Mol, E. Grotewohl, R. Koes, *Trends Plant Sci.* **1998**, 3, 212.
 - 61 S. Fukada-Tanaka, Y. Ingaki, T. Yamaguchi, N. Saito, S. Iida, *Nature (London)* **2000**, 407, 581.
 - 62 R. Brouillard, in P. Markakis (Ed.), *Anthocyanins as Food Colors*, Academic Press, New York, 1982.
 - 63 V. Ashton, *Chem. Br.* **2001**, 37(9), 29.
 - 64 A. Carrubba, I. Calabrese, *Acta Horticulturae* **1998**, 457, 95.
 - 65 W. Zhang, S. Furusaki, *Biotechnol. Bioprocess Eng.* **1999**, 4, 231.
 - 66 P. Bridle, C. F. Timberlake, *Food Chem.* **1997**, 58, 103.
 - 67 T. D. Trautman, *Food Additives and Contaminants* **2001**, 18, 1130.
 - 68 J. Walford (Ed.), *Developments in Food Colours*, Applied Science Publishers, London, 1980 and 1984 (2 Vols.).
 - 69 B. Bertram, *Farbstoffe in Lebensmitteln und Arzneimitteln*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1989.
 - 70 DFG Dyestuff Commission, *Farbstoffe für Lebensmittel – Colorants for Foods*, 2nd. edn., VCH, Weinheim, 1988.
 - 71 V. M. Ghorpade, S. S. Deshpande, D. K. Salunkhe, *Food Colors*, Marcel Dekker, New York, 1995.
 - 72 F. J. Francis, *Colorants*, American Association of Cereal Chemistry, St. Paul MN, 1999.
 - 73 G. Otterstaetter, *Coloring of Food, Drugs and Cosmetics*, Marcel Dekker, New York; 1999.
 - 74 J. M. Ames, R. F. Hofmann (Eds.), *Chemistry and Physiology of Selected Food Colorants*, ACS Symposium Series 775, Washington, 2001.
 - 75 A. Downham, P. Collins, *Int. J. Food Sci. Technol.* **2000**, 35, 5.
 - 76 A. L. Branen, P. M. Davidson, S. Salminen, J. H. Thorngate (Eds.), *Food Additives*, 2nd edn., Marcel Dekker, New York, 2001.
 - 77 H. H. Kuhn, *Am. Dyestuff Rep.* **1966**, 55(21), 100.

染料、颜料名称索引

- C. I. 酸性黑 58 见 Irgalan 灰 BL 155
- C. I. 酸性黑 194 9
- C. I. 酸性蓝 25 见 Acilan 直接蓝 A 207
- C. I. 酸性蓝 45 见 Alizarin 宝蓝 B 208
- C. I. 酸性蓝 138 见 Carbolan 蓝 B 207
- C. I. 酸性蓝 158 见 Neolan 蓝 2G 155
- C. I. 酸性蓝 193 见 Acidol 暗蓝 M-TR 156
- C. I. 酸性蓝 251' 见 Nylosan 蓝 N-GL 207
- C. I. 酸性绿 16 见 Naphthalene 绿 V 75
- C. I. 酸性绿 25 见 Alizarin 蓝光绿 G 206
- C. I. 酸性橙 3 见 Amido 黄 E 323
- C. I. 酸性橙 7 见 Naphthalene 橙 G 144, 282, 290
- C. I. 酸性橙 20 见 Naphthalene 282
- C. I. 酸性橙 52 见甲基橙 283
- C. I. 酸性红 1 见 Azo 大红 2G 124
- C. I. 酸性红 88 见桃色灵 290
- C. I. 酸性红 94 见 Bengal 玫瑰红 82
- C. I. 酸性红 138 见 Carbolan 红 B 145
- C. I. 酸性黄 1 见 Naphthol 黄 S 122
- C. I. 酸性黄 73 见荧光黄 82
- C. I. 酸性黄 199 见 Nylomine 黄 A-4R 122
- C. I. 碱性蓝 1 见 Astrarhoduline 蓝 6G 77
- C. I. 碱性蓝 3 见 Maxilon 蓝 5G 86
- C. I. 碱性蓝 9 见亚甲基蓝 87
- C. I. 碱性蓝 18 见 Astra 青 B 325
- C. I. 碱性蓝 22 见 Astrazon 蓝 FGL 208
- C. I. 碱性蓝 54 见 Astrazon 蓝 GL 64
- C. I. 碱性绿 4 见孔雀绿 75
- C. I. 碱性橙 14 见吡啶橙 82
- C. I. 碱性红 1 见 Rhodamine (玫瑰精) 6G 82
- C. I. 碱性红 2 见藏红 T 超浓 85
- C. I. 碱性红 12 见 Astraphloxine FF 55
- C. I. 碱性红 18 见 Maxilon 红 2GL 150
- C. I. 碱性红 22 见 Maxilon 红 BL 151
- C. I. 碱性红 29 见 Basacryl 红 GL 151
- C. I. 碱性紫 3 见结晶紫 75
- C. I. 碱性黄 1 见 Thioflavine (噻黄素) T 56
- C. I. 碱性黄 2 见 Auramine (碱性黄) O 76
- C. I. 碱性黄 11 见 Maxilon 黄 5G 55
- C. I. 碱性黄 19 见 Maxilon 黄 2RI 152
- C. I. 碱性黄 28 见 Astrazon 金黄 GL 56, 151
- C. I. 碱性黄 40 见 Maxilon 艳黄素 10GFF 60
- C. I. 碱性黄 49 见 Basacryl 黄 X-RI 152
- C. I. 直接黑 38 见直接深黑 E 165
- C. I. 直接黑 78 见 Zambesi 黑 V 166
- C. I. 直接蓝 71 见 Sirius 亮蓝 BRR 164
- C. I. 直接蓝 86 见 Sirius 亮翠蓝 G 105
- C. I. 直接蓝 108 见 Sirius 亮蓝 FFR1 88
- C. I. 直接绿 26 见 Chlorantine 亮绿 BL1 165
- C. I. 直接红 1 见 Diamine 坚牢红 F 164
- C. I. 直接红 80 见 Chlorantine 坚牢红 5BRI 165
- C. I. 直接黄 11 见 Sun 黄 137
- C. I. 直接黄 12 见 Chrysophenine G 164
- C. I. 直接黄 28 见 Chloramine 黄 FF 137
- C. I. 分散蓝 3 321
- C. I. 分散蓝 26 见 Dispersol 蓝 B-G 208
- C. I. 分散蓝 56 427
- C. I. 分散蓝 60 见 Latyl 艳蓝 TP 208
- C. I. 分散蓝 79 9
- C. I. 分散蓝 87 见 Foron 翠蓝 S-BL 208
- C. I. 分散蓝 102 见 Easton 蓝 GFD 147
- C. I. 分散蓝 125 见 Terasil 海军蓝 SGL 146
- C. I. 分散蓝 148 见 Palanil 暗蓝 3RLS 147
- C. I. 分散蓝 165 见 Resolin 蓝 BBLs 146
- C. I. 分散蓝 339 见 HTP 紫 147
- C. I. 分散蓝 354 见 Foron 艳蓝 S-R 58
- C. I. 分散红 1 见 Dispersol 坚牢大红 B 141, 287
- C. I. 分散红 15 见 Dispersol 红 A-2B 208, 288
- C. I. 分散红 167 见 Foron 红玉 S-2GFL 147
- C. I. 分散红 278 见 Dispersol 红 4G PC 142
- C. I. 分散红 356 见 Dispersol 红 BN PC 60
- C. I. 分散紫 1 见 9,10-蒽醌, 1,4-二氨基- 295
- C. I. 分散黄 13 见 Duranol 艳黄 6G 209
- C. I. 分散黄 42 见 Foron 黄 SE-FL 122
- C. I. 分散黄 54 见噻吡酮 60

- C. I. 分散黄 64 见 Foron 黄 SE-3GL 60
- C. I. 分散黄 76 见 Sumikaron 黄 RS 122
- C. I. 分散黄 86 见 Eastman 黄 2R 123
- C. I. 分散黄 99 见 Terasil 艳黄 6G 58
- C. I. 分散黄 232 见 Intrasil 艳黄 10GFF 60
- C. I. 荧光增白剂 32 见 Blankophor B 270
- C. I. 荧光增白剂 40 见 Blankophor G 270
- C. I. 荧光增白剂 46 见 Tinopal RBS 270
- C. I. 荧光增白剂 121 见 Blankophor DCB 271
- C. I. 荧光增白剂 130 见 Tinopal SWN 271
- C. I. 荧光增白剂 133 见 Uvitex A 270
- C. I. 荧光增白剂 135 见 Uvitex ERN 270
- C. I. 荧光增白剂 162 见 Mikawhite AT 271
- C. I. 荧光增白剂 179 见 Fluolite XMF 271
- C. I. 荧光增白剂 181 见 Uvitex ALN 272
- C. I. 荧光增白剂 190 见 Tinopal SOF 272
- C. I. 荧光增白剂 199 见 Palanil 艳白 R 270
- C. I. 荧光增白剂 234 见 Leucophor PAF 328
- C. I. 荧光增白剂 236 见 Leucophor EGM 271
- C. I. 荧光增白剂 351 见 Tinopal CBS 274
- C. I. 荧光增白剂 352 见 Uvitex AT 272
- C. I. 食品红 17 见 FD&C 红 40 430
- C. I. 食品黄 3 见夕阳黄 FCF 430
- C. I. 食品黄 23 见 Tartrazine 黄 (酒石黄) 430
- C. I. 隐色体硫化染料 261
- C. I. 煤染黑 11 见 Eriochrome 黑 T 155
- C. I. 煤染蓝 1 见 Chromoxan 蓝 R 78
- C. I. 煤染橙 1 见 Alizarin 黄 R 157
- C. I. 煤染红 19 见 Solochrome 艳红 3GS 157
- C. I. 煤染紫 5 见 Solochrome 紫 RS 159
- C. I. 颜料蓝 15 见 Monastral 艳蓝 B 105
- C. I. 颜料蓝 15:1-C. I. 颜料蓝 15:4 307~308
- C. I. 颜料蓝 16 见 Monastral 艳蓝 G 105
- C. I. 颜料蓝 60 见阴丹酮 331
- C. I. 颜料绿 7 见 Monastral 艳绿 G 107
- C. I. 颜料绿 8 见颜料绿 B 123
- C. I. 颜料橙 3 323
- C. I. 颜料橙 31 见 Chromophthal 橙 4R 180
- C. I. 颜料橙 43 见 Indanthren 艳橙 GR 219
- C. I. 颜料橙 48 也见喹吡啶酮, 固态溶液 241
- C. I. 颜料橙 49 242
- C. I. 颜料橙 51 也见皮萘酮, 2,10-二氯- 233
- C. I. 颜料橙 61 234
- C. I. 颜料红 1 见对位红 5, 179
- C. I. 颜料红 31 306
- C. I. 颜料红 49:1 见 Lithol 红 R 179
- C. I. 颜料红 57:1 见 Lithol 红 R 179
- C. I. 颜料红 83:1 见茜素, 钙盐色淀 232
- C. I. 颜料红 112 见 Permanent 红 FGR 179
- C. I. 颜料红 122 见喹吡啶酮, 2,9-二甲基- 241
- C. I. 颜料红 168 见 Hilio 艳红 EB 233
- C. I. 颜料红 170 323
- C. I. 颜料红 175 见 Novoperm 红 HFT 180
- C. I. 颜料红 179 见 Indanthren 红 GG 219
- C. I. 颜料红 194 见 Indanthren 枣红 HRR 219
- C. I. 颜料红 202 见喹吡啶酮, 2,9-二氯- 241
- C. I. 颜料红 206 也见喹吡啶酮, 固态溶液 241
- C. I. 颜料红 207 也见喹吡啶酮, 固态溶液 242
- C. I. 颜料红 209 见喹吡啶酮, 3,10-二氯- 241
- C. I. 颜料红 216 233
- C. I. 颜料红 220 见 Chromphthal 红 G 180
- C. I. 颜料红 226 见皮萘酮, 二溴-4,6-二氯- 233
- C. I. 颜料红 251 232
- C. I. 颜料红 254 见 Irgazine DPP 红 BX 251
- C. I. 颜料红 257 见 Hostaperm 红紫 3RL 108
- C. I. 颜料红 279 见 Novoperm 红 4G70 198
- C. I. 颜料紫 19 见喹吡啶酮, 多晶型 239
- C. I. 颜料紫 23 见 Monolite 紫 R 88, 233
- C. I. 颜料紫 37 233, 331
- C. I. 颜料紫 42 参见喹吡啶酮, 固态溶液 242
- C. I. 颜料黄 3 见 Hansa 黄 10G 178, 310
- C. I. 颜料黄 12 见 Permanent 黄 DHG 309
- C. I. 颜料黄 13 见 Permanent 黄 GR 178, 307, 309
- C. I. 颜料黄 14 309, 310
- C. I. 颜料黄 16 见 Permanent 黄 NCG 179
- C. I. 颜料黄 24 见 flavanthrone 233
- C. I. 颜料黄 63 309, 310
- C. I. 颜料黄 93 见 Chromphthal 黄 3G 181
- C. I. 颜料黄 101 31
- C. I. 颜料黄 109 234
- C. I. 颜料黄 110 235
- C. I. 颜料黄 129 见 Irgazine 黄 5GLT 181
- C. I. 颜料黄 138 236, 331
- C. I. 颜料黄 147 见 Chromphthal 黄 AGR 231
- C. I. 活性黑 5 见 Remazol 黑 D 9, 174
- C. I. 活性蓝 2 见 Cibacron 艳蓝 F3G-A 207
- C. I. 活性蓝 2 见 Cibacron 艳蓝 FBR-P 405
- C. I. 活性蓝 6 见 Procion 蓝 RS 170, 209
- C. I. 活性蓝 7 见 Cibacron 艳蓝 GE 105
- C. I. 活性蓝 19 见 Remazol 蓝 R 207
- C. I. 活性蓝 94 见 Drimalan 蓝 F-2GL 207

- C. I. 活性蓝 163 见 Procion 蓝 MX-G 88
 C. I. 活性蓝 187 见 Procion 蓝 H-EG 89
 C. I. 活性橙 4 见 Procion 橙 MX-2R 173
 C. I. 活性红 4 见 Cibacron 红 3B 169
 C. I. 活性红 83 见 Lanazol 红 G 174
 C. I. 活性红 84 见 Lanazol 红 6G 174
 C. I. 活性红 120 见 Procion 红 H-E3B 406
 C. I. 活性红 194 见 Sumifix Super 艳红 2BE 172
 C. I. 活性红 198 见 Remazol 红 RB 172
 C. I. 活性红 227 见 Remazol 艳红 FG 172
 C. I. 活性黄 14 见 Procion 黄 MX4R 403
 C. I. 活性黄 17 见 Remazol 金黄 G 170
 C. I. 水溶性硫化染料
 C. I. 水溶性还原蓝 1 见 Indigosol O 229
 C. I. 溶剂黄 2 见奶油黄 29
 C. I. 硫化黑 1 见硫化黑 T 9, 246
 C. I. 硫化橙 1 见 Immedial 橙 C 263
 C. I. 硫化黄 4 见 Immedial 黄 GG 262
 C. I. 还原黑 27 见 Indanthren 橄榄绿 R 212
 C. I. 还原蓝 4 见 Indanthren 蓝 RS 3, 212
 C. I. 还原蓝 20 见紫萘酚 215
 C. I. 还原蓝 21 见 Indanthren 蓝 HCGK 218
 C. I. 还原蓝 30 见 Indanthren 蓝 CLB 218
 C. I. 还原蓝 43 见海昌蓝 R 264
 C. I. 还原棕 3 见 Indanthren 棕 FFR 212
 C. I. 还原棕 11 见 Cibanone 红棕 RRF 224
 C. I. 还原绿 1 见 Caledon 翡翠绿 XN 215
 C. I. 还原绿 8 见 Indanthren 卡其 GG 212
 C. I. 还原绿 9 见 Indanthren 黑 BB 215
 C. I. 还原橙 1 见 Indanthren 金橙 RK 217
 C. I. 还原橙 7 见 Indanthren 艳橙 GR 219
 C. I. 还原橙 9 见皮萘酚 214
 C. I. 还原橙 17 见 Indanthren 橙 GG 210, 330
 C. I. 还原红 13 见 Indanthren 红玉 R 218
 C. I. 还原红 15 见 Indanthren 枣红 HRR 219
 C. I. 还原红 23 见 Indanthren 红 GG 219
 C. I. 还原红 28 见 Cibanone 红 G 210
 C. I. 还原黄 1 见黄烷土酮 213
 C. I. 还原黄 2 331
 C. I. 还原黄 3 见 Mikethrene 黄 2GB 329
 C. I. 还原黄 10 见 Indanthren 黄 GGF 210
 C. I. 还原黄 13 见 Caledon 黄 4G 329
 C. I. 还原黄 20 见 Indanthren 黄 4G-FD 219
 C. I. 还原黄 26 见 Indanthren 黄 5GK 329
 C. I. 还原黄 28 见 Indanthren 黄 FFRK 212