第 23 卷,第 1 期　　光 谱 实 验 室　　Vol. 23, No. 1
2006 年 1 月　　Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory　　January, 2006

偶氮染料酸性黄的合成及光致发光性能①

董金龙　张安娜　王自为　武钏　任建国②
(山西大学化学化工学院　太原市坞城路 580 号　030006)

摘　要　酸性黄是经过重氮化和偶合反应合成的一种偶氮染料,对它进行了 IR、^{1}H-NMR 和元素分析的表征。进一步研究它的光致发光性质,结果表明:它的荧光发射为黄绿色光,其发射光谱有明显的溶剂效应,并且随着溶剂极性(乙酰乙酸乙酯、乙醇、吡啶和 *N*,*N*-二甲基甲酰胺)的增大荧光光谱向长波方向移动(即发生红移);温度和过渡金属离子对它的荧光光谱有较大的影响。

关键词　酸性黄,光致发光性能,荧光光谱,猝灭。
中图分类号:O657.32　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1004-8138(2006)01-0005-04

1　前言

酸性黄是一种酸性单偶氮染料,该染料色泽鲜艳,着色性好。广泛应用于羊毛、蚕丝、聚酰胺纤维以及皮革的染色[1,2]。酸性黄的结构中有较大的共轭 π 键,是一种荧光物质,在紫外灯照射下能够发射黄绿光,因而使得用该染料印染的织物更鲜艳、耀眼。该染料中有 2 个羟基和 1 个偶氮基,可与过渡金属离子配位而形成金属配合物染料。配合物染料可提高染料的耐光、耐湿牢度。可能是由于在染料分子中络合金属的存在,使偶氮基不容易发生光氧化反应而褪色。此外,在金属络合染料中参加络合的偶氮基比未参加络合的偶氮基更为稳定,而使耐光牢度得到一定的改善[3]。

目前,对酸性黄染料的光致发光性能研究报道较少,本文合成了酸性黄并研究了它的发光特性[4,5],同时还研究了溶剂、温度、过渡金属离子等对其发光特性的影响。

2　实验部分

2.1　仪器与试剂

Perkin-Elmer240C 元素分析仪(美国 Perkin-Elmer 公司);珀金-默埃尔 LS-50B 型荧光分光仪(美国 Perkin-Elmer 公司);Shimadzu UV-265 紫外可见分光光度计(日本岛津公司);Bruker DPX300 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司)(TMS 为内标,CH_3OD 为溶剂);FTIR-8300 傅里叶变换红外光谱仪(日本岛津公司)(KBr 压片,400—2000cm^{-1})。

2-氨基-4-硝基苯酚-6 磺酸(C. P,靖江市长江化工厂)乙酰乙酰苯胺(C. P,国药集团化学试剂有限公司);其他试剂均为分析纯。

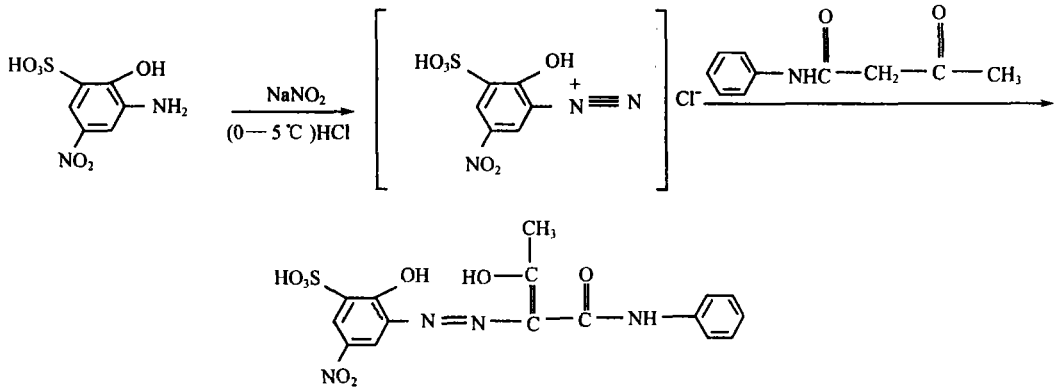
① 基金项目:山西科技厅科技攻关项目(20021109 和 20031104)
② 联系人,电话:(0351)7010114;传真:(0351)7010688;E-mail:renjg@sxu.edu.cn
作者简介:董金龙(1978—),男,山西省山阴县人,现在山西大学攻读硕士学位。主要研究方向染料与特种涂料化学。
收稿日期:2005-08-22;接受日期:2005-09-19

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2.2 实验方法

2.2.1 合成[6,7]

2-氨基-4-硝基苯酚-6 磺酸重氮化后再和乙酰乙酰苯胺偶合然后纯化就得到酸性黄，合成路线如下列流程图。通过元素分析、IR 和^{1}H-NMR 对其结构进行表征。元素分析[%，实验值(计算值)]：C，41.49(41.59)，N，11.80(11.42)，H，3.67(3.87)。红外光谱(cm^{-1})：3550.0(vs，γ_{O-H})，3473.6(s，γ_{N-H})，3101.3(m，γ_{ph-H})，1666.4(s，$\gamma_{C=O}$)，1598.9(m，$\gamma_{N=N}$)，1560.3(m，γ_{NO_2})，1342.4(s，δ_{O-H})，1288.4(s，γ_{ph-O})，1141.8(m，γ_{C-N})，1049.2(s，γ_{C-O})，763.8，742.8(m，δ_{C-H}(ph))。^{1}H-NMR(ppm)：2.64(—CH_3 上的 H)，7.04—8.49(苯环上的 H)，11.40(—NH 的 H)。



2.2.2 紫外-可见、荧光光谱测定

(1) 用 1cm 石英比色皿，以空白作参比，在 220—500nm 波长范围内测定紫外-可见光谱。

(2) 在激发波长为 480nm，激发狭缝宽度为 10nm，发射狭缝宽度为 20nm 的条件下测定荧光光谱。

3 结果与讨论

3.1 紫外吸收与荧光发射光谱

在乙醇中酸性黄的紫外吸收和荧光发射光谱如图 1 所示。从图可知道：酸性黄的最大紫外吸收峰为 394nm，荧光发射峰为 560nm。

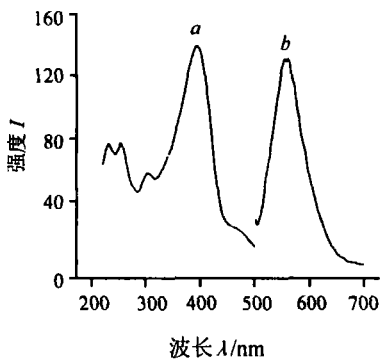


图 1 7.0×10^{-5}mol/L 酸性黄在乙醇中的吸收光谱和发射光谱

a——紫外吸收峰；*b*——荧光发射峰。

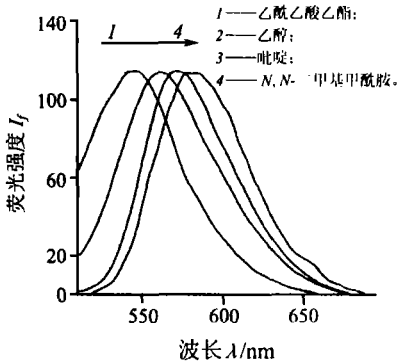


图 2 酸性黄在不同溶剂中的荧光光谱

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3.2 溶剂效应

酸性黄在常见溶剂中有较好的溶解性，例如水、甲醇、乙醇、吡啶、乙酰乙酸乙酯和 N,N-二甲基甲酰胺等等，所以溶液中的环境因素对分子荧光可能产生强烈的影响。同一荧光体在不同的溶剂中，其荧光光谱可能会有显著的差别。

从图 2 中可知道：随着溶剂极性的增加(乙酰乙酸乙酯＜乙醇＜吡啶＜N,N-二甲基甲酰胺)，荧光发射峰向长波向移动。其原因是：激发时发生了 π-π^* 跃迁，其荧光光谱受溶剂极性的影响较大。由于这些分子受激发时，其电子激发态比基态具有更大的极性，随着溶剂极性的增大，对激发态比对基态产生更大的稳定作用。所以荧光光谱随溶剂的极性增大而向长波方向移动(红移)。

3.3 温度的影响

温度对于溶液的荧光强度有着显著的影响。通常，随着温度的降低，荧光物质溶液的荧光量子产率和荧光强度将增大。酸性黄受温度的影响如图 3 所示，随着温度的降低，介质的粘度增大，从而使荧光分子与溶剂分子的碰撞猝灭机会减小，其荧光强度相对增大。

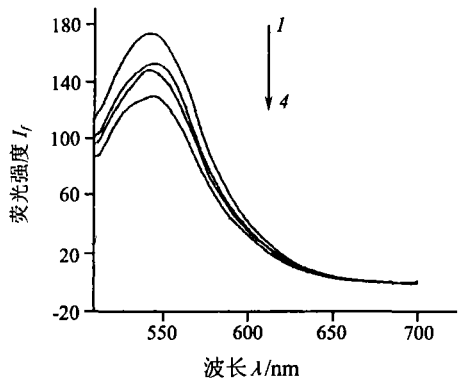


图 3　不同温度下的荧光光谱

1——－30℃；*2*——－10℃；*3*——0℃；*4*——20℃。

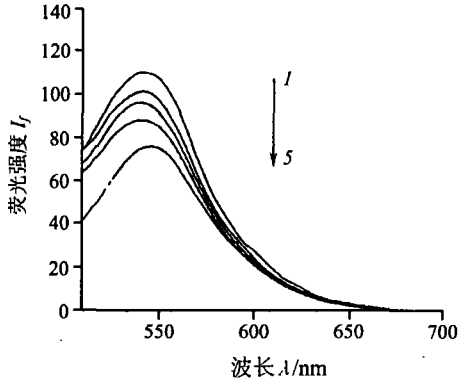


图 4　在不同 Cr^{3+} 浓度下的酸性黄的荧光光谱

Cr^{3+} 浓度(mol/L)：*1*——1.66×10^{-7}；*2*——8.26×10^{-7}；*3*——2.12×10^{-6}；*4*——4.43×10^{-6}；5——7.55×10^{-6}。

3.4 过渡金属离子对荧光光谱的影响

在酸性黄溶液中分别加入 Cr^{3+}、Cu^{2+}、Zn^{2+} 等过渡金属离子后，对酸性黄的荧光有猝灭效应。从图 4 可以清楚看出：随着 Cr^{3+} 的增加，酸性黄的荧光强度逐渐减弱。金属 Cr^{3+} 对酸性黄的荧光光谱有猝灭作用，即当 Cr^{3+} 与酸性黄形成稳定的配合物时，荧光完全猝灭。同时经研究知道 Cu^{2+}、Zn^{2+} 对酸性黄的荧光光谱也有猝灭作用，说明 Cu^{2+}、Zn^{2+} 也可与酸性黄形成稳定的配合物。

参考文献

[1] 陈荣圻. 染料化学[M]. 北京：纺织工业出版社. 1989.

[2] 郑光洪，冯西宁. 染料化学[M]. 北京：中国纺织出版社. 2001.

[3] 钱过坻. 染料化学[M]. 上海：上海交通大学出版社. 1988.

[4] Feng L H, Chen Z B, Bai F L. Photophysical Processes of Fluorine Derivative Containing 1. 3. 4-Oxadiazole[J]. *Spectrochimica Acta*, 2004, **60A**: 3029—3032.

[5] 陈国珍，黄贤智，郑先梓等. 荧光分析法[M]. 北京：北科学出版社. 1988.

[6] 陈孔常，田禾，孟凡顺等. 有机染料合成工艺[M]. 北京：化学工业出版社. 2002.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[7] Czajkowski W, Szymezyk M. Iron Complexed Afterchrome Dyes[J]. *Dyes and Pigments*. ,1998,**37**(3):197—204.

Synthesis and Photoluminesent Properties of Azo Acid Yellow

DONG Jin-Long ZHANG An-Na WANG Zi-Wei WU Chuan REN Jian-Guo
(*School of Chemistry & Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan* 030006. *P. R. China*)

Abstract An acid yellow was synthesized by diazo and azo, and characterized by elementary analysis, IR and ^{1}H-NMR. The photoluminescent (PL) studies show that the compound emits green light with obvious solvent effect. With the increase of polarity of solvent (ethyl acetoacetate, ethyl alcohol, pyridine and *N*, *N*-dimethylformamide), the fluorescence spectrum changes obviously with red-shift at room temperature. Temperature and transition metal ions have greatly influences on fluorescence spectrum.

Key words Acid Yellow, Photoluminescent Properties, Fluorescence Spectra, Quenching.

本刊论文发表的正常周期：2—6 个月
——您的发明创造得到“优先权”荣誉的必要保障

缩短论文发表周期，是尽早实现学术论文的社会效益的前提，也是作者创造性劳动得到尊重、为其在世界上取得“优先权”荣誉的必要保障，因为发明创造的“优先权”通常是以出版时间为准的。因此，本刊在严格保证质量的条件下，把尽快发表作者的论文，视为自己的神圣职责。

来稿要符合“**《光谱实验室》投稿须知**”(见本刊 1994—2003 年每年第 1 期)、特别是其中第 4—7 项要求，做到“**齐、清、定**”(“**齐**”即全稿包括表、图和照片等齐全，符合本刊对稿件的各项要求；“**清**”即书写清楚，段落分明，便于排版和校对；“**定**”即做到稿件内容完整，在排校过程中无须增删修改)是保证论文质量不可缺少的条件。如果您希望论文早日发表(如 2—6 个月)，请务必按“**须知**”写稿。

如果来稿附有同行专家评语及单位推荐信，论文还可以更快发表(0.5—2 个月)。

来稿请用 Word 或北大方正排版，用电子邮件发到本部电子信箱[E-mail：1) gpsys@263.net；2) gpsys81@citiz.net；3) gpss@chinajournal.net.cn；4) gpsys@periodicals.net.cn]。为避免某一电子信箱的服务器发生故障而延误收稿，建议作者向本刊几个信箱同时发送电子邮件，并请作者发了邮件后，打电话通知编辑部，以便及时查询；在尚未开通电子邮件业务的情况下，作者也可向本刊投稿处直接邮寄纸质稿件两份。稿件邮寄地址：北京市 81 信箱 66 分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林，100095。

本刊收到作者来稿后，都会及时(1—3 日)回信，并发出“关于收到稿件的通知”。因此，作者发送稿件后 10 日以上都没有消息，一定要及时来电查询。

一篇论文出版，常常需要反复沟通“作者→编辑部→审者→编辑部→作者”之间的联系，其中与作者的联系是最重要的一环，一旦脱节，必然中断编辑过程。因此作者来稿时，务必将联系人的详细地址、办公室和家中的电话、手机号码、传真号码和电子信箱等(通讯方式要尽可能全)告诉编辑部，以便能与您及时联系。否则，由此而耽误出版由作者自己负责。

《光谱实验室》编辑部

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net