

DOI: 10.13475/j.fzxb.20170801109

# 新型萘酰亚胺类荧光染料的合成及其染色应用

秦传香<sup>1,2</sup>, 鲍志敏<sup>1</sup>, 戴礼兴<sup>1</sup>, 梅 锋<sup>2</sup>

(1. 苏州大学 材料与化学化工学部, 江苏 苏州 215123; 2. 盛虹集团有限公司, 江苏 苏州 215228)

**摘要** 为研究荧光染料结构与性能之间的关系,以4-溴-1,8-萘二甲酸酐和含不同取代基的邻苯二胺为原料,合成了3种1,8-萘酰亚胺类荧光染料,并对其结构进行表征,同时测定其紫外-可见光漫反射光谱、紫外-可见光吸收光谱及单光子荧光光谱。在基态优化构型基础上,采用时间依赖密度泛函理论计算该类分散染料在二氯甲烷溶剂中的紫外-可见光吸收光谱的吸收波长和单光子荧光光谱的发射波长。实验测试和理论计算结果均表明,随着邻苯二胺上取代基(-H, -CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub>)供电子能力的增强,染料吸收光谱发生红移的同时荧光强度会减弱。将3种染料应用于涤纶织物染色,对染色织物的荧光性能和色牢度进行比较测试,结果表明染料b的染色性能最佳。

**关键词** 萘酰亚胺染料; 荧光染料; 含时密度泛函理论; 染色; 涤纶织物

中图分类号: TQ 617.3; O 641 文献标志码: A

## Synthesis and dyeing properties of novel fluorescent dyes based on naphthalimide

QIN Chuanxiang<sup>1,2</sup>, BAO Zhimin<sup>1</sup>, DAI Lixing<sup>1</sup>, MEI Feng<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215123, China; 2. Shenghong Group, Suzhou, Jiangsu 215228, China)

**Abstract** In order to study the relationship between dye chemical structure and its properties, three naphthalimide-based fluorescent dyes were synthesized from 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride and different substituted o-phenylenediamine. The structures were characterized, and the UV-Vis diffusion reflectance spectra, UV-Vis absorption spectra and single-photon fluorescent spectra were investigated. The UV-Vis absorption spectra and single-photon fluorescent emission spectra wavelengths based on the optimized structures were obtained by the time-dependent density function theory. The calculated results well agree with the experimental data, where bathochromic shifts of absorption spectra happens and fluorescent intensity decreases with the electron-donating capability (-H, -CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub>) of the substituents. The fluorescence and fastness properties of dyed polyester fabrics using these three dyes are also determined, and dye b has the best dyeing property.

**Keywords** naphthalimide dyes; fluorescent dyes; time-dependent density function; dyeing; polyester fabric

织物采用荧光染料染色(印花),颜色饱和度和鲜艳度较高,既具有安全警示的作用,又能满足着装者崇尚个性的需求。1,8-萘酰亚胺衍生物<sup>[1-3]</sup>、半菁偶氮类衍生物、蒽醌衍生物、香豆素衍生物、茈萘类衍生物等荧光化合物是研究较多的纺织用荧光染料。市场上的分散型荧光染料多数应用于聚酯纤维

染色<sup>[4-6]</sup>,少量用于其他纤维染色<sup>[7-8]</sup>。在这些荧光染料中,1,8-萘酰亚胺衍生物具备较高的荧光强度及良好的耐光性能,因此得到广泛应用。结构公开的商品染料分散黄II就是一种工业化的1,8-萘酰亚胺类荧光染料,可作为多种合成纤维的黄绿色荧光染料或者荧光增白剂。

收稿日期: 2017-08-02 修回日期: 2018-03-24

基金项目: 江苏省博士后科研资助计划资助项目(1501087C); 江苏省自然科学基金面上研究项目(BK20161214)

第一作者简介: 秦传香(1975—),女,副教授,博士。研究方向为荧光材料和功能纤维材料的制备。E-mail: qinchuanxiang@suda.edu.cn。

1- $\beta$ -萘酰亚胺的分子共平面性好, 具有较大的共轭体系, 可通过化学修饰法得到多种化学结构的萘酰亚胺衍生物, 一般化学结构两端分别带有给电子基团和吸电子基团的萘酰亚胺衍生物会有很明显的荧光特性。目前, 对萘酰亚胺类染料的研究多侧重于萘环4位和5位取代基基团对其荧光性能的影响<sup>[1, 9-10]</sup>, 如BAO Zhimin等<sup>[1]</sup>通过在萘环4位引入吡咯基团, 得到了具有强绿色荧光的1- $\beta$ -萘酰亚胺类分散染料, 通过共聚反应将其接入到聚丙烯腈分子骨架中, 并且成功地制备了自着色的荧光聚丙烯腈纳米纤维。

本文侧重于研究酰胺结构对萘酰亚胺类染料荧光性能及染色性能的影响, 设计合成了3种萘酰亚胺类分散染料, 对其结构进行表征, 并测定了其紫外-可见光漫反射光谱、紫外-可见光吸收光谱和单光子荧光光谱, 同时采用密度泛函理论(DFT)方法<sup>[11-13]</sup>计算了其在二氯甲烷溶剂中的吸收和发射光谱。与此同时, 将3种萘酰亚胺荧光染料应用于涤纶标准织物的染色, 以期挖掘这类萘酰亚胺类荧光染料在聚酯纤维织物上的染色应用潜力。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

化学试剂: 4-溴-1- $\beta$ -萘酐(纯度 $\geq 98\%$ , 上海泰坦科技股份有限公司); 邻苯二胺(纯度 $\geq 99.5\%$ , 上海百灵威化学技术有限公司); 4-甲基-邻苯二胺(化学纯, 上海百灵威化学技术有限公司); 4-甲氧基-邻苯二胺(纯度 $\geq 98\%$ , 上海泰坦科技股份有限公司); 扩散剂NNO(市售工业品), 醋酸钠、醋酸、保险粉、纯碱(均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

织物: 聚酯(涤)贴衬(上海市纺织技术工业监督所)。

### 1.2 实验仪器

400 MHz核磁共振波谱仪(安捷伦公司); Q200 DSC型差式扫描量热仪(美国TA仪器有限公司); TU-1910型紫外-可见光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); Hitachi F-2500型荧光分光光度计(日立高新技术公司); UV-3600型紫外-可见-近红外漫反射光谱计(日本岛津有限公司); UltraScan PRO型测色仪(美国HunterLab公司)。

### 1.3 染料合成实验

将4-溴-1- $\beta$ -萘二甲酸酐(10 mmol)和相应的二胺(40 mmol)加入到100 mL冰醋酸中, 加热, 回流反应10 h后, 冷却至室温。将反应液缓慢地加入到

去离子水中, 充分搅拌后过滤。滤饼用去离子水和乙醇洗涤至中性(pH=7), 所得固体为萘酰亚胺同分异构体产物, 分别是染料a, 染料b和染料c。典型的化学合成路线如图1所示。

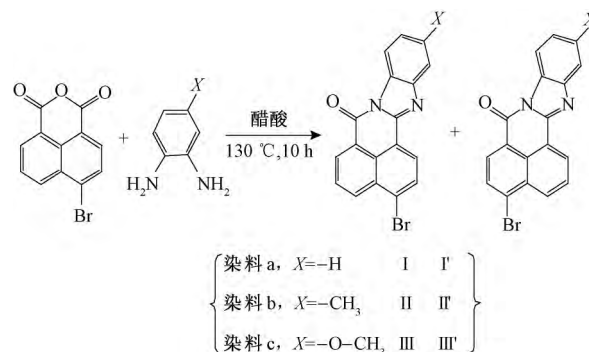


图1 3种萘酰亚胺染料的合成反应路线示意图

Fig. 1 Typical synthesis route of three kinds of 1- $\beta$ -naphthalimide dyes

3种萘酰亚胺染料的部分表征结果如下。

I和I'(黄绿色固体, 2.23 g, 产率为63.86%), 熔点为223.06 °C, 微溶于醋酸, 可在二氯甲烷( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中溶解。核磁共振氢谱(化学位移 $\delta$ ): 8.66~9.02(多重峰, 2H) 8.51~8.64(多重峰, 2H) 8.12(双二重峰, 1H) 7.85~7.97(多重峰, 2H) 7.46~7.55(多重峰, 2H)。

II和II'(黄色固体, 2.16 g, 产率为59.47%), 熔点为214.08 °C, 可在醋酸、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、DMF中溶解。核磁共振氢谱(化学位移 $\delta$ ): 8.76~8.92(多重峰, 1H) 8.43~8.69(多重峰, 2H) 8.28~8.39(多重峰, 1H) 8.07(三重峰, 1H) 7.87(双二重峰, 1H) 7.69(双三重峰, 1H) 7.29(双峰, 1H) 2.55(双峰, 3H)。

III和III'(橙黄色固体, 1.93 g, 产率为50.92%), 熔点为215.49 °C, 可在醋酸、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、DMF中溶解。核磁共振氢谱(化学位移 $\delta$ ): 8.83(双三重峰, 1H) 8.63(三重峰, 1H) 8.47~8.57(多重峰, 1H) 8.32~8.47(多重峰, 1H) 8.00~8.12(多重峰, 1H) 7.70~7.93(多重峰, 2H) 7.08(双峰, 1H) 3.94(双峰, 3H)。

### 1.4 涤纶织物染色实验

#### 1.4.1 染色处方及染色工艺

染料用量为 $x\%$ (o. w. f); 扩散剂NNO质量浓度为5 g/L; 用NaAc-HAc调节pH值为5; 浴比为1:25。

在红外线染色机(X-5 DYEING)中进行染色实验。30 °C入染, 以2 °C/min升温至130 °C, 保温60 min, 再以4 °C/min降温至50 °C, 水洗3遍。待

还原清洗。

### 1.4.2 还原清洗

纯碱质量浓度为 2 g/L; 保险粉质量浓度为 1 g/L; 温度为 85 °C; 时间为 10 min。

### 1.5 测试方法

采用核磁共振波谱仪鉴定产物结构,以氘代氯仿( $CDCl_3$ )为溶剂,四甲基硅烷(TMS)在室温下为内标。利用差式扫描量热仪测定产物熔点,测试使用气体为  $N_2$ ,升温速率为 10 °C/min。通过紫外-可见光光度计测试染料溶液的吸收光谱曲线。采用荧光分光光度计测试样品的荧光激发和发射光谱;采用漫反射光谱计测试固态样品的漫反射光谱(DRS)。染色织物的测色采用测色仪进行测试,过程中采用 D65 光源,10°视角,试样折叠成 4 层;每块布取 4 点进行测试,结果取平均值;测定波长范围为 350~900 nm,间隔 5 nm 记录数据。

依据 GB/T 3921—2008《纺织品色牢度试验 耐洗色牢度》测定耐洗色牢度;依据 GB/T 5718—1997《纺织品色牢度试验 耐干热色牢度》测定耐热压色牢度(180 °C),变色评级标准为 GB/T 250—2008《纺织品色牢度试验 评定变色用灰色样卡》;沾色评级标准为 GB/T 251—2008《纺织品色牢度试验 评定沾色用灰色样卡》;依据 GB/T 8426—1998《纺织品色牢度试验 耐光色牢度:日光》评定染色涤纶日晒牢度。

### 1.6 量子化学计算

利用 Gaussview 05 画出染料的立体图形,再以 PM3 方法对其进行构型优化为初值。采用闭壳层的量子密度泛函理论计算方法(DFT-B3LYP),电荷和自旋多重度设定为(0,1),取 6-311G(d,p)基组,优化几何构型下进行含时密度泛函理论(TD-DFT)计算,获得染料的紫外/可见光吸收光谱;以基态结构为初始构型,采用含时(TD)优化激发态结构,并做频率计算,获得染料的单光子荧光发射光谱<sup>[14-16]</sup>。采用密度的溶剂化模型(SMD)计算获得,溶剂为二氯甲烷,所有计算均由 Gaussian 09 程序包完成<sup>[17-18]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 染料的光物理性能

#### 2.1.1 染料固体及溶液的光谱分析

萘酰亚胺染料多数为黄色系染料,因它们主要吸收 400 nm 左右的可见光而得此颜色;与此同时,它们吸收合适波长的光能后可能会以辐射形式散发出去,表现为荧光效应。

图 2 示出 3 种染料粉末的漫反射光谱(DRS)。

测试光谱数据表明:随着邻苯二胺 4 位上的 H—被  $CH_3$ —和  $CH_3O$ —取代,染料的吸收波长往长波长方向红移,染料的颜色变化趋势为黄绿色(染料 a)→黄色(染料 b)→橙黄色(染料 c)。

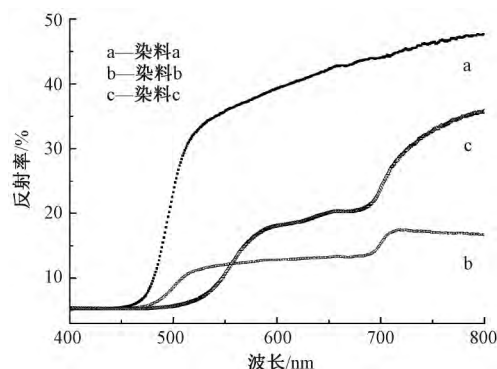


图 2 3 种 1,8-萘酰亚胺染料样品粉末的紫外-可见光漫反射曲线

Fig. 2 UV-Vis diffusion reflectance spectra (DRS) of three kinds of 1,8-naphthalimide dye powder

图 3 示出 3 种萘酰亚胺染料粉末的荧光激发光谱和单光子荧光发射光谱。随着邻苯二胺 4 位上的 H—被  $CH_3$ —和  $CH_3O$ —取代,染料粉末的荧光发射光谱波峰位置有明显的红移趋势:染料 a(517 nm)→染料 b(533 nm)→染料 c(568 nm)。与此同时,染料 a 和染料 b 样品的荧光激发光谱强度和荧光发射光谱强度区别不大,但是染料 c 样品的荧光激发光谱强度和荧光发射光谱强度比其他 2 种染料弱很多(下降 85%左右)。

图 4、5 分别示出 3 种萘酰亚胺染料粉末溶解于二氯甲烷溶剂(浓度为  $5 \times 10^{-5}$  mol/L)后的紫外-可见光吸收光谱和荧光光谱图。由图 4 可见:染料 a 的主要吸收范围为 350~463 nm,染料 b 的主要吸收范围为 352~478 nm,染料 c 的主要吸收范围为 353~512 nm,有红移的趋势。染料溶液的荧光发射光谱波峰位置也有明显的红移趋势,染料 a(504 nm)→染料 b(515 nm)→染料 c(551 nm);同时染料 c 样品的荧光激发光谱强度和荧光发射光谱强度明显下降(90%左右)。这样的荧光变弱的趋势变化与染色涤纶织物的荧光效果变化趋势是一致的。

荧光发射波谱发生红移现象主要与亚胺杂环上的取代基团的供电子能力加强有关,供电能力越强,红移越明显;固态样品的波谱相比于溶液样品的波谱有明显的红移,归因于染料分子的团聚效应和再吸收效应<sup>[19-21]</sup>。当萘酰亚胺染料亚胺杂环上的取代基为甲氧基时,良好的染料分子平面性结构可能被破坏了,不利于分子内电荷转移、电子共轭程度下降明显,所以染料 c 的荧光强度明显变弱<sup>[21]</sup>。

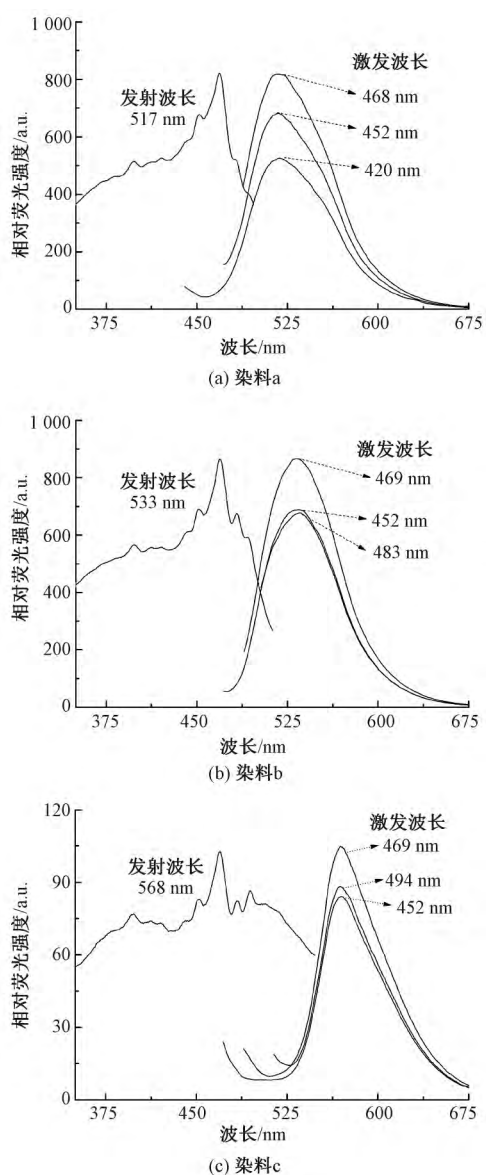


图3 3种1,8-萘酰亚胺染料粉末的荧光激发光谱和荧光发射光谱

Fig. 3 Fluorescence excitation spectra and fluorescence emission spectra of three kinds of 1,8-naphthalimide dye powder. (a) Dye a; (b) Dye b; (c) Dye c

### 2.1.2 密度泛函理论方法的应用

利用高斯软件在 RB3LYP/6-311 + G(D,P) 的水平上对3种染料的结构进行全优化<sup>[17-18,22]</sup>,并用TD-DFT计算其在二氯甲烷为溶剂的溶液中的紫外-可见光吸收光谱和荧光发射光谱。表1示出3种萘酰亚胺染料在二氯甲烷溶剂中的2种光谱理论计算值与实验值。虽然计算结果与实验值相差较大,紫外-可见光吸收光谱数据和单光子荧光光谱数据都比计算值小约40 nm,但是变化趋势一致,即:随着染料合成原料邻苯二胺4位上的H—被CH<sub>3</sub>—或CH<sub>3</sub>O—取代,染料的光谱数据发生红移。说明这3种染料荧光发射波谱发生红移现象主要与亚胺

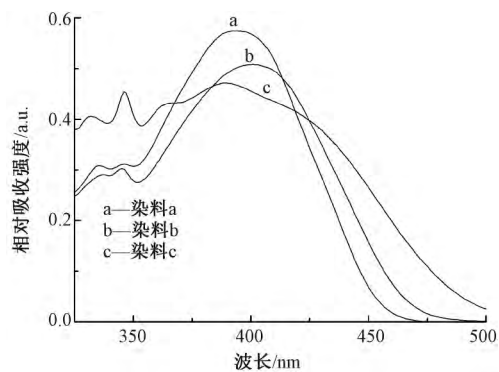
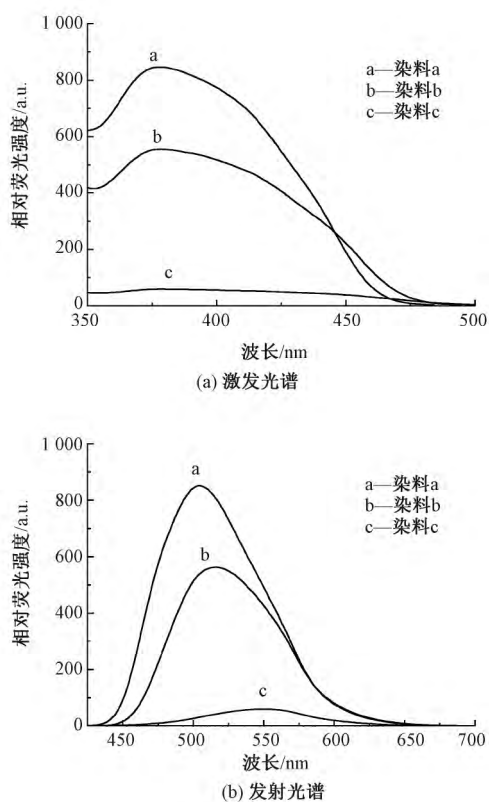


图4 3种1,8-萘酰亚胺染料在二氯甲烷溶剂中的紫外-可见光吸收光谱

Fig. 4 UV-Vis spectra of three kinds of 1,8-naphthalimide dyes in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solvent



注: a, b, c 的发射波长分别为 504、515、551 nm; 激发波长为 378 nm。

图5 3种1,8-萘酰亚胺染料在二氯甲烷溶剂中的单光子荧光激发光谱和荧光发射光谱

Fig. 5 Single-photon fluorescence excitation spectra and fluorescence emission spectra of 1,8-naphthalimide dyes in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solvent

杂环上的取代基团的供电子能力加强有关,供电子能力越强,染料红移越明显。比较同一染料的不同结构的计算值发现,其振子强度不同,3种染料(I, II, III)结构的振子强度计算值比3种染料(I', II', III')的计算值高,之后的计算结果均以3种染料(I, II, III)结构的数值为准。

表 1 3 种染料在二氯甲烷溶剂中的吸收光谱和单光子荧光发射光谱理论计算值(基态  $S_0$  和激发态  $S_1$  之间)与实验测试值

Tab.1 Calculated absorption data & emission data in solvent  $CH_2Cl_2$  obtained by TD-DFT methods for three dyes at B3LYP/6-311G(d,p) optimized geometries and measured data

光谱	样品	$E_{HOMO}^{②}/eV$	$E_{LUMO}^{③}/eV$	振子强度 $f$	$\lambda_{max}/nm$	
					计算值	测试值
紫外-可见光吸收光谱	染料 a (I)	-6.18	-2.88	0.40	433	394
	染料 a (I')	-6.22	-2.90	0.36	432	
	染料 b (II)	-6.12	-2.88	0.34	445	401
	染料 b (II')	-6.16	-2.88	0.28	442	
	染料 c (III)	-6.04	-2.88	0.07	467	421
	染料 c (III')	-6.05	-2.88	0.04	467	
荧光发射光谱 <sup>①</sup>	染料 a (I)	-5.86	-3.18	0.34	542	504
	染料 a (I')	-5.89	-3.20	0.29	543	
	染料 b (II)	-5.80	-3.16	0.29	557	515
	染料 b (II')	-5.82	-3.17	0.24	559	
	染料 c (III)	-5.69	-3.11	0.05	599	551
	染料 c (III')	-5.69	-3.12	0.03	603	

注: ①荧光发射光谱测试所用激发波长  $\lambda_{ex}$  为 378 nm; ② $E_{HOMO}$  指最高占据分子轨道能级; ③ $E_{LUMO}$  指最低未占分子轨道能级。

图 6 ~ 8 示出 3 种染料(I, II, III) 基态的优化结构图及跃迁中涉及的前线轨道图。

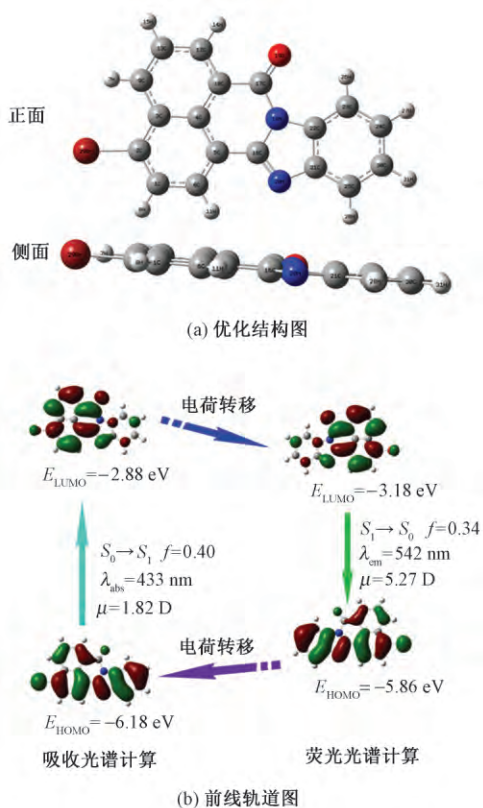


图 6 染料 a 的优化结构图和垂直吸收 & 激发下的前线轨道图

Fig.6 Optimized geometries (a) and frontier molecular orbitals (FMOs) plots (b) in vertical absorption (excitation) of dye a

从正面和侧面 2 个角度观察化合物的基态优化结构后发现: 化合物主体结构都是平面型结构, 邻苯二氨分子上的部分取代基变化对化合物的平面结构影响不明显。3 种染料分子都能组成较长的共轭

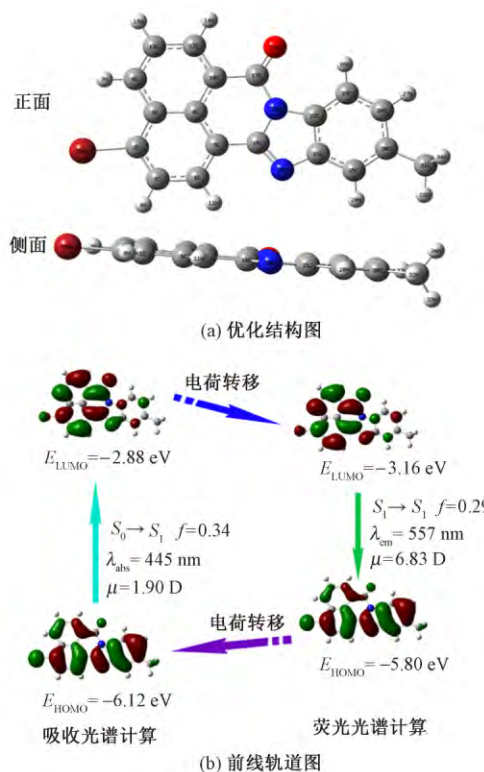


图 7 染料 b 的优化结构图和垂直吸收 & 激发下的前线轨道图

Fig.7 Optimized geometries (a) and frontier molecular orbitals (FMOs) plots (b) in vertical absorption (excitation) of dye b

链, 蒽醌与邻苯二氨以及与它们相连的 29Br(甲基的 31C 或甲氧基的 31O、32C) 原子基本在同一平面上, 表明染料结构具备荧光染料的结构特点。所有的蒽醌亚胺染料都能形成电荷转移络合物, 但是随着邻苯二氨分子上 4 位的氢逐渐被甲基(甲氧基)取代, 对应的染料 a 转变成染料 b(染料 c), 跃迁偶极矩( $\mu$ ) 数据逐渐变大, 化学键极性增大, 使光



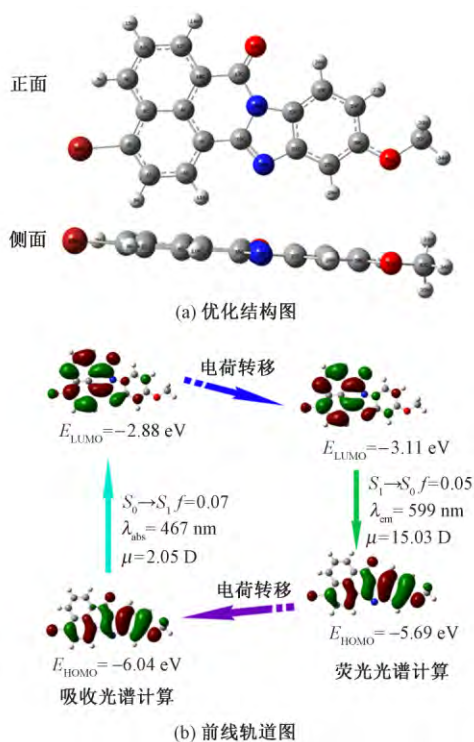


图8 染料c的优化结构图和垂直吸收 & 激发下的前线轨道图

Fig. 8 Optimized geometries (a) and frontier molecular orbitals (FMOs) plots (b) in vertical absorption (excitation) of dye c

谱发生红移效应(尤其是甲氧基所在的染料c),与前面叙述的染料颜色从黄绿色红移至橙黄色的变化

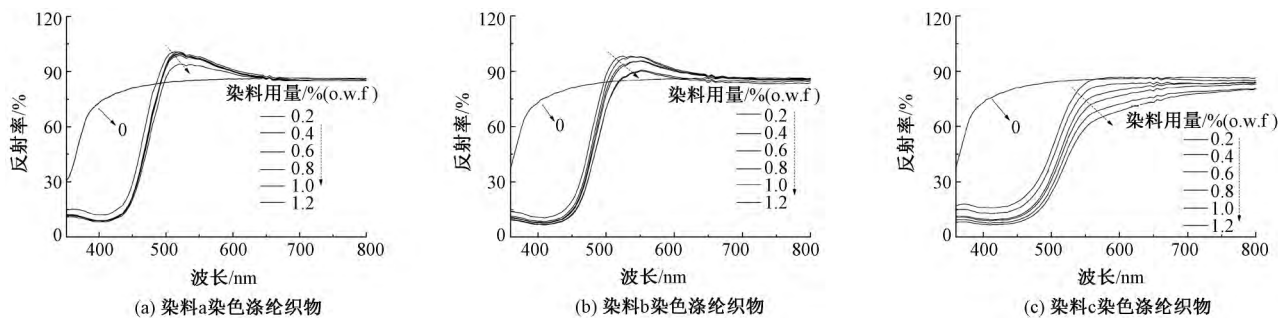


图9 不同染料用量条件下3种1,8-萘酰亚胺染料染色涤纶织物的反射率曲线

Fig. 9 Reflectance values of dyed polyester fabric using three kinds of 1,8-naphthalimide dyes vs. wavelength at different dye concentrations. (a) Fabric dyed by dye a; (b) Fabric dyed by dye b; (c) Fabric dyed by dye c

在荧光发射区域(染色织物反射率大于空白样反射率区域)随着染料用量增加,光谱曲线有红移趋势,这与染料在纤维内部的聚集状态有关;当染料用量超过某个临界浓度后,荧光猝灭将因染料的过度聚集而发生,织物的反射率(荧光强度)会随着染料用量的提升而明显地减小<sup>[26]</sup>。

### 2.2.2 染色涤纶织物的色牢度

表2示出3种染料染色涤纶织物的颜色特征

趋势相一致;在HOMO上电子云分布在整个分子骨架中,在LUMO上电子云主要分布在萘环及酰亚胺上,随着取代基的改变,染料的HOMO能量相应升高,但是HOMO( $\pi$ 轨道)与LUMO( $\pi^*$ 轨道)之间的能隙差降低,相应的垂直激发跃迁能减小,电子被激发的概率增大,单态和三态之间跃迁的概率随之下降<sup>[20-22]</sup>;但是电子云离域覆盖的范围变小(尤其是甲氧基所在的染料c),共轭程度下降,所以吸收光谱强度、激发与发射光谱强度逐渐下降,验证了实验测试结果。

## 2.2 染色涤纶

### 2.2.1 染色涤纶织物的反射率曲线

荧光染料染色的织物可在阳光或月光下特别醒目,所以可广泛地应用于警示或醒目的视觉效果。这种视觉效果归功于荧光织物具有较高的反射率,一般情况下,荧光织物的反射率越高说明其荧光效果越明显<sup>[25]</sup>。3种萘酰亚胺染料染色时染浴中染料的质量分数对染色涤纶织物最大反射率的影响如图9所示。随着邻苯二胺4位上的H—被 $\text{CH}_3$ —和 $\text{CH}_3\text{O}$ —取代,染料a和染料b染色涤纶样品的反射率随着浓度的变化趋势相近,且反射率大于空白涤纶织物的反射率,如图9(a)、(b)所示;虽然染料c染色涤纶织物颜色最深,反射率数值表明其几乎没有荧光效果,如图9(c)所示。

值(染料用量为0.2% (o.w.f))。图10示出3种染料染色涤纶织物的色度图。结合表2和图10中的数据可知,3种染料染色涤纶织物的颜色位于黄绿区域,随着邻苯二胺4位上的H—被 $\text{CH}_3$ —和 $\text{CH}_3\text{O}$ —取代,染料染色的涤纶织物颜色逐渐红移。

表3示出染色后涤纶织物的色牢度。染色涤纶织物耐洗牢度和耐摩擦牢度良好,达到4级,说明染

表 2 3 种萘酰亚胺染料染色涤纶织物颜色特征值  
Tab.2 Characteristic values of dyed polyester fabric using three kinds of 1- $\beta$ -naphthalimide dyes

染色织物编号	明度 $L^*$	红绿 $a^*$	黄蓝 $b^*$	色相角 $h$	横坐标 $x$	纵坐标 $y$
A	98.46	-26.18	67.82	111.11	0.38	0.47
B	94.66	-18.30	88.55	101.76	0.42	0.50
C	89.68	-2.69	59.87	92.62	0.41	0.44

注: 3 种萘酰亚胺染料 a、b、c 染色涤纶织物分别编号为 A、B、C。下同。

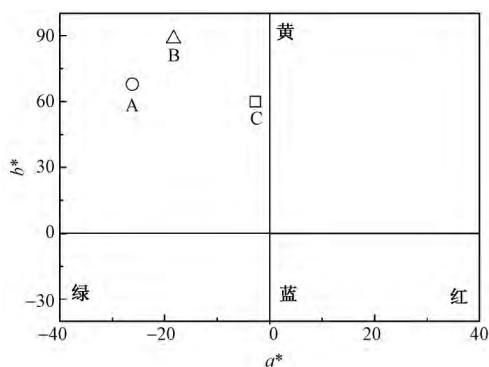


图 10 3 种萘酰亚胺染料染色涤纶织物色度图

Fig.10 Chromaticity diagram of dyed polyester fabrics using three kinds of 1- $\beta$ -naphthalimide dyes

表 3 3 种萘酰亚胺染料染色涤纶织物色牢度测试值  
Tab.3 Fastness properties of dyed polyester fabrics using three kinds of 1- $\beta$ -naphthalimide dyes

染色织物编号	水洗牢度			耐热压牢度			日晒牢度
	变色	锦沾色	毛沾色	变色	棉沾色	涤沾色	
A	4	4	4~5	4~5	3~4	4	3
B	4~5	4	4~5	4~5	3~4	4	3~4
C	4~5	4	4~5	4~5	3~4	4	4~5

色涤纶织物的耐洗性能和耐热压性与染料的氮杂环结构关系不大;但它们的日晒牢度有明显差异,这与染料结构有关<sup>[27-29]</sup>。随着邻苯二胺 4 位上的 H—被 CH<sub>3</sub>—和 CH<sub>3</sub>O—取代,萘酰亚胺发色团上电子云密度逐渐降低,光氧化反应不易发生,其日晒牢度逐渐提高。

### 3 结 论

1) 合成了 3 种不同化学结构的萘酰亚胺类荧光染料(染料 a、染料 b、染料 c) 随着邻苯二胺 4 位上的 H—被 CH<sub>3</sub>—和 CH<sub>3</sub>O—取代,染料颜色从黄绿色逐渐红移至橙黄色。

2) 应用含时密度泛函理论(密度的溶剂化模型)方法计算了 3 种染料在二氯甲烷溶剂中的光谱值,化合物结构对光谱性能的影响趋势与实验结果相似。染料的 HOMO 能量升高,但是 HOMO( $\pi$  轨

道)与 LUMO( $\pi^*$  轨道)之间的能隙差降低,紫外-可见光吸收光谱和单光子荧光发射光谱发生红移;同时共轭部分上的电子密度下降,光谱强度逐渐下降。

3) 染色应用实验表明,以 4-溴-1,8-萘二甲酸酐和 4-甲基-邻苯二胺为原料得到的染料 b 染色涤纶织物的色泽、荧光效果、色牢度综合性能最佳。

FZXB

### 参考文献:

[1] BAO Zhimin, LU Chuchu, QIN Chuanxiang, et al. Preparation of fluorescent polyacrylonitrile nanofiber membrane based on polymerizable 1, 8-naphthalimide fluorescent disperse dye [J]. *Fibers and Polymers*, 2017, 18(6): 1017-1024.

[2] GHARANJIG Kamaladin, ARAMI Mokhtar, BAHRAMI Hajir, et al. Synthesis, spectral properties and application of novel monoazo disperse dyes derived from N-ester-1, 8-naphthalimide to polyester [J]. *Dyes and Pigments*, 2008, 76(3): 684-689.

[3] 尹辰,樊君,刘恩周,等. 油溶性 1,8-萘酰亚胺类荧光染料的合成研究 [J]. *精细化工*, 2011, 28(3): 289-292.

YIN Chen, FAN Jun, LIU Enzhou, et al. Study on the synthesis of fluorescent dyes of oil soluble 1, 8-naphthalimides [J]. *Fine Chemicals*, 2011, 28(3): 289-292.

[4] KHOSRAVI A, MORADIAN S, GHARANJIG K, et al. Synthesis and spectroscopic studies of some naphthalimide based disperse azo dyestuffs for the dyeing of polyester fibres [J]. *Dyes and Pigments*, 2006, 69(1): 79-92.

[5] STOLARSKI D. Fluorescent naphthalimide dyes for polyester fibres [J]. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 2009, 73(2): 91-95.

[6] 张大省,周静宜,王建明. 节能降耗新型分散染料常压可染聚酯及其纤维 [J]. *纺织学报*, 2016, 37(2): 13-20.

ZHANG Dasheng, ZHOU Jingyi, WANG Jianming. Polyester fibers dyed with disperse dyes under atmospheric pressure [J]. *Journal of Textile Research*, 2016, 37(2): 13-20.

[7] STANEVA D, GRABCHEV I, BETCHOVA R. Sensor potential of 1,8-naphthalimide and its dyeing ability of cotton fabric [J]. *Dyes and Pigments*, 2013, 98(1): 64-70.

[8] 王晓春,闫金龙,张丽平,等. 超高分子量聚乙烯纤维分散染料染色性能 [J]. *纺织学报*, 2017, 38(11): 84-90.

WANG Xiaochun, YAN Jinlong, ZHANG Liping, et al. Dyeing properties of ultrahigh molecular weight polyethylene fibers with disperse dye [J]. *Journal of Textile Research*, 2017, 38(11): 84-90.

[9] HUANG Jie, WU Di, GE Haojie, et al. Fluorinated

- 1,8-naphthalimides: synthesis, solid structure and properties [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2014, 25(10): 1399–1402.
- [10] HUANG Xiaomei, FANG Yi, LI Xin, et al. Novel dyes based on naphthalimide moiety as electron acceptor for efficient dye-sensitized solar cells [J]. *Dyes and Pigments*, 2011, 90(3): 297–303
- [11] JIANG Wei, TANG Jinan, QI Qi, et al. An experimental and computational study of intramolecular charge transfer: diarylamino derivatives of 7H-benzimidazo(2,1-a)benz(d,e)isoquinolin-7-ones [J]. *Dyes and Pigments*, 2009, 80(3): 279–286.
- [12] GANIN E, MASUNOV A, SIMINEL A, et al. Preparation, characterization, and electronic structure of asymmetric isonaphthalimide: mechanism of dual fluorescence in solid state [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(35): 18154–18162.
- [13] LAURENT Adèle D, ADAMO Carlo, JACQUEMIN D acquemin. Dye chemistry with time-dependent density functional theory [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(28): 14334–14356.
- [14] 崔俐丽, 周丹红, 李苗苗, 红移型 Cu(II) 离子比率荧光探针的光物理性质 [J]. *物理化学学报*, 2013, 29(4): 745–753.  
CUI Lili, ZHOU Danhong, LI Miaomiao. Photophysical properties of a red-shift Cu(II) ratiometric fluorescent chemosensor [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2013, 29(4): 745–753.
- [15] 石文艳, 吕志敏, 雷武, 等. 两种荧光染料的合成及其量子化学研究 [J]. *南京理工大学学报*, 2011, 35(6): 867–872.  
SHI Wenyan, LÜ Zhimin, LEI Wu, et al. Synthesis and quantum chemistry study of two fluorescent dyes [J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology*, 2011, 35(6): 867–872.
- [16] 周丹红, 郑丽, 李蒙召, 等. 蓝移型萘酰亚胺类 Cu<sup>2+</sup> 比率荧光探针的发光机理 [J]. *辽宁师范大学学报(自然科学版)*, 2017, 40(2): 207–214.  
ZHOU Danhong, ZHENG Li, LI Mengzhao, et al. Luminescence mechanism of the naphthalimide-based Cu<sup>2+</sup> blue-shift fluorescent probe [J]. *Journal of Liaoning Normal University (Natural Science Edition)*, 2017, 40(2): 207–214.
- [17] 于鹏美, 庄亚丽, 毕力, 等. 半花菁荧光染料光稳定性的量子化学计算 [J]. *纺织学报*, 2016, 37(6): 83–90.  
YU Pengmei, ZHUANG Yali, BI Li, et al. Quantum chemistry study on photostability of two hemicyanine fluorescent dyes [J]. *Journal of Textile Research*, 2016, 37(6): 83–90.
- [18] 庄亚丽, 秦传香, 陈国强. 两种荧光染料的光稳定性研究 [J]. *印染*, 2013(22): 1–6.  
ZHUANG Yali, QIN Chuanxiang, CHEN Guoqiang. The photostability of two fluorescent dyes [J]. *China Dyeing & Finishing*, 2013(22): 1–6.
- [19] CLEMENTI, MILIANI C, VERRI G, et al. Application of the kubelka-munk correction for self-absorption of fluorescence emission in carmine lake paint layers [J]. *Applied Spectroscopy*, 2009, 63(12): 1323–1330.
- [20] NARANG Upvan, ZHAO Chan F, BHAWALKAR Jayant D, et al. Characterization of a new solvent-sensitive two-photon-induced fluorescent (aminostyryl) pyridinium salt dye [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(11): 4521–4525.
- [21] QIN Chuanxiang, ZHANG Weizhou, WANG Zhiming, et al. Optical properties of stilbene-type dyes containing various terminal donor and acceptor groups [J]. *Optical Materials*, 2008, 30(10): 1607–1615.
- [22] 齐齐, 孙岳明, 哈涌泉. 1,8-萘酰亚胺类衍生物的结构及紫外-可见吸收光谱 [J]. *物理化学学报*, 2009, 25(6): 1143–1148.  
QI Qi, SUN Yueming, HA Yongquan. Structures and UV-Vis absorption spectra of 1,8-naphthalimide derivatives [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2009, 25(6): 1143–1148.
- [23] 孟凡华, 郭祥峰, 贾丽华, 等. N-苯基-1,8-萘酰亚胺衍生物的电子结构和光谱性质的理论研究 [J]. *齐齐哈尔大学学报*, 2014, 30(3): 5–10.  
MENG Fanhua, GUO Xiangfeng, JIA Lihua, et al. Theoretical studies on electronic structure and spectroscopic properties of N-phenyl-1,8-naphthalimide derivatives [J]. *Journal of Qiqihar University*, 2014, 30(3): 5–10.
- [24] 张跃华, 张其平, 石文艳, 等. 1,8-萘酰亚胺荧光单体的合成及光谱的量子化学研究 [J]. *发光学报* 2011, 32(5): 505–513.  
ZHANG Yuehua, ZHANG Qiping, SHI Wenyan, et al. Synthesis and quantum chemistry study on fluorescence spectra of three 1,8-naphthalimide monomers [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2011, 32(5): 505–513.
- [25] 杨文芳, 杨吕军. 锦纶织物荧光染料染色的研究 [J]. *印染*, 2004, 30(15): 1–3.  
YANG Wenfang, YANG Lǚjun. Polyamide dyeing with fluorescent dyes [J]. *China Dyeing & Finishing*, 2004, 30(15): 1–3
- [26] QIN Chuanxiang, TANG Rencheng, CHEN Bo, et al. Study on the dyeing properties of hemicyanine dyes: I: acrylic fabrics [J]. *Fibers and Polymers*, 2010, 11(2): 193–198.
- [27] MOHAMMADKHODAEI Zinat, MOKHTARI Javad, NOURI Mahdi. Novel anti-bacterial acid dyes derived from naphthalimide: synthesis, characterisation and evaluation of their technical properties on nylon 6 [J]. *Coloration Technology*, 2010, 126(2): 81–85.

(下转第88页)



