

## 方酸菁染料近红外吸收性能研究\*

张东玖, 楚增勇, 邢欣, 程海峰

(国防科学技术大学航天与材料工程学院, 长沙 410073)

**摘要** 方酸可与含供电子基团的物质,如芳胺、酚、含氮杂环化合物等发生缩合反应,生成一系列吸收波长在近红外区的新方酸菁染料。该类染料具有独特的光学性能,良好的光、热稳定性和近红外吸收性能。影响方酸菁染料近红外吸收性能的主要因素包括方酸菁染料的基本结构(对称型与非对称型)、取代基的种类(端基包括胺、富电芳环、活泼双键以及活泼甲基)及染料在不同溶剂中的聚集行为。

**关键词** 方酸菁染料 近红外吸收 基本构型 吸收波长 光学性能

## Study on Squaraine Dyes for Near Infrared Performance

ZHANG Dongjiu, CHU Zengyong, XING Xin, CHENG Haifeng

(College of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

**Abstract** Squaric acid can condense with electron-rich arylamine, hydroxybenzene, heterocyclic compounds containing nitrogen and so on to form squaraine dyes which have good absorption at near infrared region. It shows particular optical performance and good photostability or thermal stability. Factors affected to the near-infrared absorption of squarylum are reviewed in this paper, including structure (symmetric and unsymmetric form), type of substituents (including amines, electron-rich aromatic ring, active double-bond and methyl) and the aggregation behavior of dyes in different solvents.

**Key words** squaraine dyes, near infrared absorption, structure, absorption wavelength, optical performance

## 0 引言

方酸(Squaric)可与含供电子基团的物质,如碳唑、咪唑、哌啶、芳胺、酚及含氮杂环化合物等发生缩合反应,生成一系列吸收波长在近红外区的1,3-二取代的新型方酸菁染料。

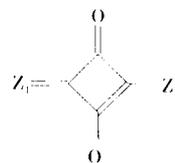
方酸菁染料以其独特的构型和优良的光化学稳定性在理论研究和实际应用方面受到广泛关注。方酸菁染料具有良好的光导电性、表面反射性、光学非线性和对气体敏感性等性能,广泛应用于液晶显示、光信息存储、有机太阳能光转换、非线性光学材料、电致发光、LB膜、气敏传感和生物荧光探针等方面。方酸菁染料在近红外区具有强烈的荧光发射,可用作高敏感近红外探针以分析生命活性物质,因此在近红外免疫分析、DNA序列测定等生命科学前沿领域备受关注<sup>[1-5]</sup>。目前方酸菁染料的吸收波长多集中在600~800nm,少量最大吸收波长集中于1000nm,因此探索其近红外吸收性能的影响因素有重要意义。

本文主要从方酸菁染料的分类和方酸菁染料吸收性能的影响因素等方面进行综述。

## 1 方酸菁的基本类型

### 1.1 根据结构对称性分类

方酸菁染料的结构为:



根据结构的对称性方酸菁可分为对称型方酸菁和非对称型方酸菁,即: $Z_1 = Z_2$ 时为对称型方酸菁, $Z_1 \neq Z_2$ 时为非对称型方酸菁<sup>[2]</sup>。

对称型方酸菁染料(部分结构式见表1)是方酸与单一的富电子基团发生1,3-二取代而形成的内盐。与方酸缩合的含富电子基团的物质包括芳胺、酚类、吡咯及含有活泼甲基或亚甲基的含氮杂环化合物等。对称型方酸菁的合成大多通过方酸与两当量亲核试剂在共沸脱水情况下进行。对称型方酸菁在可见光区到近红外区均有强而全色的吸收,但其暗衰值高,电荷接受能力较低,溶解性相对较差,采用传统的方法提纯困难。对称型方酸菁染料在400~500nm的吸收性能较差,限制了其在静电复印感光中的使用。

非对称型方酸菁是通过方酸与两种等量的不同富电子基团或含有不同取代基的相同类型富电子基团缩合而成(部分结构式见表2),其中,以含有不同取代基的间氨基酚和含活泼亚甲基的含氮杂环化合物为供电子基团的非对称型方酸菁染料为主要研究对象。主要合成途径有两种:一是选用

\* 武器装备预研基金

张东玖:女,1984年生,硕士生,主要从事伪装隐身材料研究工作 E-mail: xinlingjihoufeng@126.com

等当量不同杂环鎓盐或芳烃与方酸缩合;二是由方酸与等当量的亲核试剂反应得到一取代产物,再与另一等当量的亲核试剂反应得到1,3-二取代的不对称产物。

不对称型方酸菁染料在可见光区同样存在强而尖锐的

吸收,最大吸收波长与分子共轭程度、芳环上的取代基和杂环上的取代基有关。由于分子结构的不对称性,其摩尔吸收系数较大( $\epsilon > 10^4$ ),但比对称型方酸菁染料的小。总结文献可知,不对称型方酸菁的共轭程度越大, $\lambda_{max}$ 越红移, $\epsilon$ 越小。

表1 部分对称型方酸菁的结构式

Table 1 Structures of some symmetrical squaryliums

染料	Z	染料	Z	染料	Z	染料	Z
1		2		3		4	
5		6		7		8	
9		10		11		12	
13		14		15		16	
17		18		19		20	

表2 部分不对称型方酸菁的结构式

Table 2 Structures of some unsymmetrical squaryliums

染料	Z1	Z2	染料	Z1	Z2
1			2		
3			4		
5			6		
7			8		
9					

### 1.2 按两端芳环或杂环分类

方酸菁染料的端基主要有胺、富电芳环、活泼双键以及活泼甲基。

方酸与芳伯胺或芳仲胺反应,生成黄色的高熔点方酸-1,3-二酰胺,称之为方酸胺内鎓盐。其中,方酸与芳伯胺的反应

一般在正丁醇中进行,与芳仲胺的反应条件比较苛刻。脂肪胺与方酸难于反应,即使在高沸点溶剂中回流也难以生成纯的1,3-二取代产物。脂环胺与方酸反应,易得到方酸-1,3-脂环基酰胺。

方酸与一些活泼芳烃反应也生成1,3-二取代产物,其反

应一般被称为芳酰化反应。如间苯二酚、间苯三酚、吡啶、苯并噻吩、均三吩嗪以及其他一些氮杂芳烃都能与方酸发生反应,生成方酸内鎗盐<sup>[6]</sup>。

N-取代-2,3-二甲基吡啶的2位双键和氮共轭,可以形成类似于烯胺的结构。其中亚甲基具有很强的亲核性,可与方酸生成1,3-二取代衍生物<sup>[6,8]</sup>。

在碱存在的条件下,一些碱性含氮杂环的季铵盐与方酸在正丁醇等溶剂中缩合,生成一类新的以方酸结构为桥环的方酸菁染料。此外,将有识别能力的冠醚和有光导行为的方酸菁结合在同一个分子内,得到方酸冠醚染料,该类化合物具有光致变色和热致荧光等性能。

一般,具有近红外吸收性能的方酸菁染料都具有较多的分子内双键,以保证分子内电子跃迁时需要的能量较低,从而具有优异的近红外吸收性能。

## 2 方酸菁染料近红外吸收性能的影响因素

较之其他有机染料,方酸菁染料具有优异的吸收性能。其光学性能优异、吸收强度大、光热稳定性和化学稳定性好,吸收带可通过改变侧链取代基的结构在500~1400nm甚至更高的波段得到调节。此外,这类染料中的部分染料在固态时荧光减弱甚至消失,其最大吸收强而尖锐,摩尔消光系数一般在 $10^4$ 以上<sup>[9]</sup>。

方酸菁染料的近红外吸收性能主要受结构、取代基、在不同溶剂中的聚集行为等因素的影响。

### 2.1 结构对最大吸收波长的影响

方酸类碳氧化合物的二价负离子可以用通式 $C_nO_n^{2-}$ 表示,根据Huckel理论,其共轭电子数符合 $4n+2$ 规则,具有芳香性。合成桥环是公认较好的改进稳定性的方式,在含不饱和键的环体——方酸中引入共轭链,可使染料结构部分刚性化,同时增大其空间位阻,增加稳定性。

对于方酸菁染料的构型,Sprenger提出的共振结构被<sup>13</sup>C-NMR和<sup>1</sup>H-NMR所证实,并得到了较为普遍的认可。NMR光谱表明,在固态的方酸菁染料中,中心四元环与两个供电基团分别保持平面状态,整个分子也基本处于平面状态,并主要采用反式异构构型(一般反式异构具有更小的空间位阻)。

Bigelow等通过半经验分子轨道近似计算,对1,3-二(4-N,N-二甲胺基苯基)方酸菁的基态和激发态电结构进行了研究,表明该化合物激发过程中的电荷迁移主要局限在中心 $C_1O_2$ 单元上。一般方酸菁染料的红外光谱显示,在 $1570\sim 1620\text{cm}^{-1}$ 范围内出现一强峰,为 $C_1O_2$ 中心四元环的特征吸收峰,而在 $1800\text{cm}^{-1}$ 处未出现方酸不饱和羟基的特征峰,表明染料的分子结构中存在电子离域,由此证明了中心氧取代四元环的极性特征<sup>[10]</sup>。

方酸菁染料分子含链共轭结构,对近红外光的吸收源于电子跃迁,因此凡是能降低跃迁能级差的结构都有利于分子最大吸收波的红移。方酸菁染料的最大吸收波长与发射波长较为接近,Stokes位移一般小于45nm。此外,增加链长能够显著增大方酸菁染料的最大吸收波长。文献[11]给出了

一个粗略计算跃迁能的公式<sup>[11]</sup>:

$$\Delta E_{\text{max}} = h^2(N+1)/8mL^2$$

式中: $h$ 为普朗克常量; $m$ 为电子质量; $L$ 为链长; $N$ 为双键个数。

### 2.2 不同取代基对最大吸收波长的影响

分析不对称型方酸菁染料的最大吸收波长发现,羟基、烷氧基和烷基等给电子基团随着基团供电子能力的增强,取代基的诱导效应增强,产生红移越多(如表3所示)。染料中卤素原子(F)的强吸电子效应虽然与P- $\pi$ 共轭结构相冲突,但最终形成共轭大 $\pi$ 键,降低了激发态的能级,使其最大吸收波长红移最大(见图1)。观察各方酸菁染料的最大吸收波长的位置发现,袁德其研究的近红外吸收染料的最大吸收波长均集中在550~650nm之间,且吸收峰比较尖锐<sup>[12]</sup>。

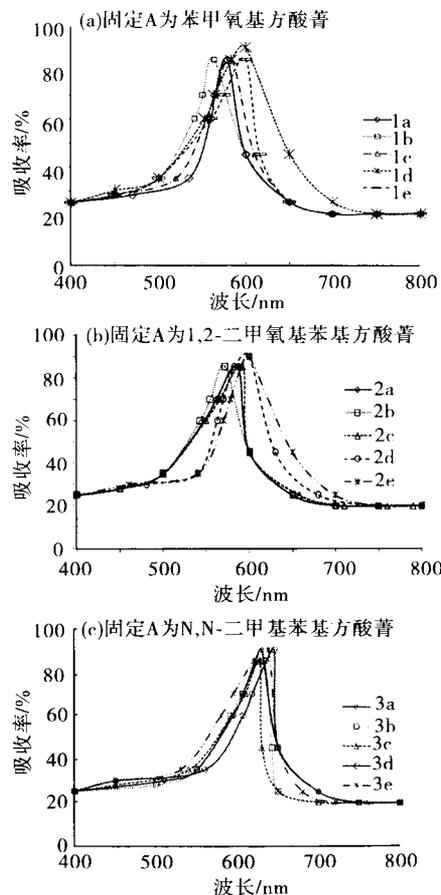


图1 部分不对称型方酸菁的吸收曲线

Fig. 1 Absorption curves of some unsymmetrical squaryliums

此外,杂环中杂原子的电负性对功能菁染料的最大吸收波长同样存在一定影响。由于噻吩的碱性比吡啶的大,故吸收波长红移,这是强吸电作用使共轭电子能量降低的结果。另有文献称,杂原子的大小影响功能染料的稳定性,因此不同基团对方酸菁染料稳定性的影响程度为:吡啶>噻吩>噻唑>噻吩>噻唑(例如,含有吡啶环的方酸菁染料(图2)C<sub>5</sub>引入不同的取代基后,大部分都会引起染料最大吸收峰 $\lambda_{\text{max}}$ 红移<sup>[13]</sup>)。

表3 部分不对称型方酸菁结构与  $\lambda_{max}$  的关系

Table 3 Relationship between structure of some squarylium and  $\lambda_{max}$

化合物	A	B	$\lambda_{max}/nm$
1a			578.8
1b			563.6
1c			583.5
1d			583.6
1e			616.0
2a			587.0
2b			572.1
2c			592.4
2d			582.4
2e			590.6
3a			621.6
3b			632.5
3c			627.3
3d			635.0
3e			638.0

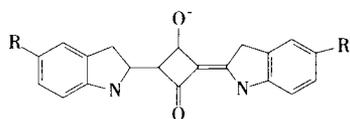


图2 含吲哚环的方酸菁染料的分子结构

Fig. 2 Structure of indole squarylium

对上述结构的方酸菁染料,取代基对最大吸收峰位置的影响顺序为  $H = F < CH_3 < Cl, Br < CO_2 < OCH_3 < NO_2$  [11]。由于方酸菁染料的结构为典型的电子给体-电子受体-电子给体(D-A-D)结构,在受到光激发时发生分子内电子转移,形成

电荷分离态CT,电子转移首先以方酸核  $C_4O_2^{2-}$  为中心。取代基造成的最大吸收峰红移来自取代基对于激发态CT电荷的稳定作用,取代基对激发态的稳定作用存在两种不同的机制。对于甲基和甲氧基等给电子基团来说,取代基的诱导效应对红移具有主要贡献。对于  $-NO_2$  和  $-CO_2H$  等吸电子基团而言,这两种基团对于最大吸收波长的贡献主要建立在参与大  $\pi$  键共轭的基础之上,从而降低了吸电子基团激发态的能级。对于卤素原子来说,由于本身的吸电子特性和易于发生P- $\pi$  共轭结构特性,使它们对最大吸收波长的贡献在两种机制中存在竞争 [6,11]。

### 2.3 溶剂效应和聚集行为对吸收性能的影响

方酸菁类化合物的近红外吸收性能除了与其结构有关外,很大程度上还取决于其纯度、聚集状态以及溶液中金属离子种类和含量。由于大多数方酸菁化合物极难溶解,尚无有效方法分离纯化,因此在不同介质中染料分子会形成不同的聚集态,其对光谱性能产生的影响成为主要可调节因素。不同的聚集态使染料的  $\lambda_{max}$  偏移较大,或形成一个较宽的吸收带而无明显的最大吸收峰。

Ralf Peterman 合成了一类新型具有高溶解性的近红外吸收方酸菁染料(SQ1 和 SQ2 的分子结构见图3)。经分析得出,方酸菁在固态中的最大吸收波长比在溶液中产生的红移大,在液体中表现出更大的吸收强度,不同聚集形态以及在不同溶液中的吸收曲线如图4所示,该实验充分证明了聚集态对  $\lambda_{max}$  以及吸收率的影响 [15]。

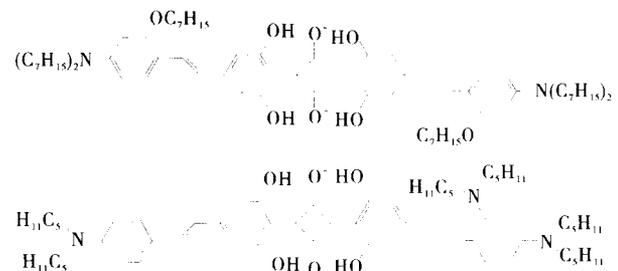


图3 方酸菁染料 SQ1 和 SQ2 的分子结构

Fig. 3 Structure of SQ1 and SQ2

研究者们曾对方酸菁聚集行为的影响因素提出过不同的观点。Hertz 研究得出,高介电常数的溶液可减少染料离子间的排斥作用,从而发生二聚反应。在一定介电常数的溶液中,由于染料分子间的相互作用,缔合分子受光激发后,其吸收光谱发生位移。他认为:(1)引起单体吸收波长向长波方向移动的结构上的变化往往也增强了染料的二聚作用;(2)二聚反应常数与菁染料所带的电荷无显著关系;(3)染料的吸收与二聚作用是离域  $\pi$  键以及相关分散力的体现。Brooker 则认为,“紧密”的染料比“疏松”和“拥挤”的染料更容易聚集。不同类型的菁染料的结构变化对松紧程度的影响亦不相同,从而对聚集形态的影响也不同 [16]。

方酸菁染料的聚集行为及其与有机基体材料的相容性受分子结构的影响较大,如在染料分子中引入长链烷基不仅可改善染料的溶解性,还可提高染料与有机基体的相容性。而且,这类染料的光谱性能和溶解性能等还可能会受到其它

因素的影响<sup>[17,18]</sup>。

Nicol 根据溶质与溶剂的性质,利用微扰理论导出处理电子光谱峰的波数  $\nu$  与溶剂折射率  $n$  及介电常数  $\epsilon$  的关系式,指出染料吸收峰的波数  $\nu = \lambda_{\text{max}}^{-1} (\text{cm}^{-1})$  与下列函数呈线性关系<sup>[19]</sup>:

$$f(n, \epsilon) = (A + C) \left( \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) + B \frac{(\epsilon - n^2)(2\epsilon + n^2)}{\epsilon(n + 2)^2} + D \left[ \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] + E_0$$

式中:  $A, B, C, D$  和  $E_0$  是不随溶剂变化的常数。第一项表示溶剂分子与溶质分子之间的色散力作用及溶剂分子固有偶极与溶剂分子诱导偶极间的相互作用;第二项表示溶质分子的诱导偶极与溶剂分子的固有偶极间的作用;最后一项表示溶质与溶剂分子固有偶极间的作用。系数  $(A + C)$  的绝对值最大(远大于  $B, D$  的绝对值)。该式说明与折射率  $n$  相关的 Bayliss 函数项  $(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$  决定了该物质吸收光谱的位移变化  $\Delta\nu$ , 即随着  $n$  的增加,吸收光谱呈现红移。此外,介电常数  $\epsilon$  也起到了重要作用。

溶质分子与溶剂分子之间的色散力以及溶剂分子固有偶极与溶剂分子诱导偶极间的相互作用导致溶液的电子光谱发生红移,而溶剂和溶质的固有偶极相互作用使光谱波长发生很小的蓝移,溶剂分子的固有偶极与溶质分子的诱导偶极的相互作用仅使光谱波长产生微弱的红移或蓝移。因此,溶剂对溶质作用使光谱波长发生红移,部分方酸菁染料可在溶剂中形成二聚体的染料,加大最大吸收峰红移长度<sup>[20,21]</sup>。

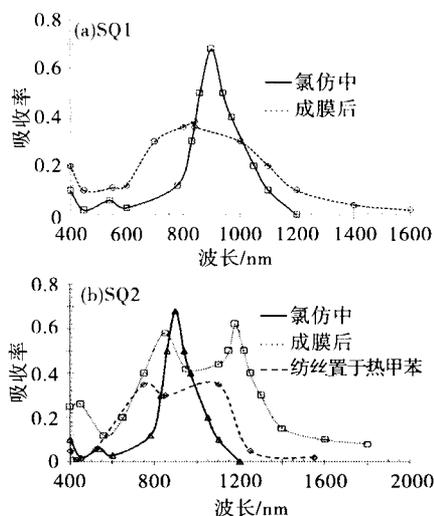


图4 SQ1和SQ2在不同聚集形态和不同溶液中的吸收曲线

Fig. 4 Absorption curves of SQ1 and SQ2 in different solutions with different aggregation morphology

### 3 结语

在光学信息存储领域,方酸菁染料比一般的无机染料具有更高的书写性能和性噪比,且在 GaAlAs 二极管激光器的输出范围内有强烈的吸收,可以用作激光吸收材料<sup>[22]</sup>;由于桥环结构的存,方酸菁染料比其他染料的耐热耐光性能好,且在有机溶剂中具有高溶解性,适合采用涂布法制膜;方

酸菁染料的消光系数比较大,在液晶显示领域具有广阔的应用前景<sup>[23]</sup>;方酸菁染料对光具有高敏感性,可应用于有机太阳能电池以及激光打印机中<sup>[24]</sup>。到目前为止,方酸菁染料的应用仍十分活跃,越来越多的新品种被开发并使用。作为一种优良的染料品种,该染料的发展具有重要意义。

本文对部分方酸菁的结构与吸收波长的关系进行了论述。影响方酸菁染料的近红外吸收性能的主要因素包括方酸菁染料的基本结构,取代基以及染料在不同溶剂中的聚集行为。当方酸菁染料含有共轭大  $\pi$  键时,分子内电子跃迁所需要的能量降低,从而使最大吸收波长产生 Stokes 位移。溶质分子与溶剂分子之间的色散力以及溶剂分子固有偶极与溶质分子的诱导偶极间的相互作用导致溶液的电子光谱发生红移。

方酸菁染料是一类性能优异、应用广泛的近红外功能材料,其中具有近红外隐身功能的吸收型功能方酸菁染料备受关注。但鉴于保密原因,这方面的研究报道极少,且关于方酸菁结构与性能关系的基础理论研究还未见报道,因此需要更深入的研究。方酸菁种类不多,合成工艺复杂,由于其空间位阻较大,导致溶解性较低。如何改善方酸菁染料的溶解性,改进方酸菁染料的合成方法,将会成为今后研究该类染料的焦点。预计不久的将来,方酸菁染料在推动国民经济建设方面会越来越重要。

### 参考文献

- Meier H, Petermann R. Near infrared dyes by combination of squaraine and ferrocene chromophores[J]. Tetrahedron Lett, 2000, 41(29): 5475
- Takeda N, Parkinson B A. The relationship between squaraine dye surface morphology and sensitization behavior on SnS<sub>2</sub> electrodes[J]. Electrochim Acta, 2000, 45: 4559
- 杨小兵, 丁松涛, 等. 近红外激光防护染料[J]. 有机化学, 2002, 22(1): 33
- Pham W, Weissleder R, et al. A practical approach for the preparation of monofunctional azulenyl squaraine dye[J]. Tetrahedron Lett, 2003, 44: 3975
- 赵国生, 苏岚, 等. 近红外染料的进展[J]. 上海染料, 2008, 36(2): 22
- 宋波, 张茜, 等. 新型水溶性荧光标示剂吡啶方酸菁染料的合成及光谱性能[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(5): 932
- Chong K C W, Winnik M A, et al. The synthesis of a near infrared-sensitive tackifier[J]. Dyes Pigm, 2008, 79: 200
- Takeda N, Parkinson B A. Adsorption morphology, light absorption, and sensitization yields for squaraine dyes on SnS<sub>2</sub> surfaces[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125: 5559
- 杨小兵, 丁松涛, 等. 一种新型方酸菁近红外吸收染料的合成研究[J]. 染料工业, 2002, 39(6): 11
- 邓继勇, 龙有前, 等. 近红外吸收功能染料的合成[J]. 染料与染色, 2003, 40(4): 193

(下转第 96 页)

术水平快速提升,要从发展策略、组织管理和技术研究等方面开展工作,实现我国复合材料适航审定技术的跨越式发展。

### 参考文献

- 曹春晓. 一代材料技术,一代大型飞机[J]. 航空学报,2008,29(3):701
- Committee on new materials for advanced civil aircraft, commission on engineering and technical systems, national research council. New materials for next-generation commercial transports [M]. Washington, D. C. : National Academy Press,1996
- Vinson J R, Sierakowski R L. The behavior of structures composed of composite materials [M]. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher,2007
- Shokrich M M, Omid M J. Investigation of strain rate effects on in-plane shear properties of glass/epoxy composites [J]. Compos Struct,2009,91(1):95
- Smith B. The Boeing 777 [J]. Adv Mater Proc,2003,161(9):41
- Georgiadis S, Gunnion A J, et al. Bird-strike simulation for certification of the Boeing 787 composite moveable trailing edge [J]. Compos Struct,2008,86(1-3):258
- 赵稼祥. 民用航空和先进复合材料 [J]. 高科技纤维与应用,2007,32(2):6
- 杨乃宾. 新一代大型客机复合材料结构 [J]. 航空学报,2008,29(3):596
- 陈绍杰. 复合材料与 A380 客机 [J]. 航空制造技术,2002(9):27
- 王利军. 民用飞机上复合材料的应用与维修 [J]. 航空维修与工程,2007(2):28
- 益小苏, 范欣愉. 大飞机复合材料技术引领纤维产业发展的思考 [J]. 高科技纤维与应用,2009,34(4):1
- 刘雄亚. 复合材料新进展 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007
- Dickinson L P, Fletcher N H. Acoustic detection of invisible damage in aircraft composite panels [J]. Appl Acoustics, 2009,70(1):110
- Polimeno U, Meo M. Detecting barely visible impact damage detection on aircraft composites structures [J]. Compos Struct,2009,91(4):398
- Baker A, Rajic N, Davis C. Towards a practical structural health monitoring technology for patched cracks in aircraft structure [J]. Compos Part A,2009,40(9):1340
- 李宏远. 复合材料在民机应用中有关适航问题的探讨 [J]. 航空制造技术,2009(16):26
- 张兴金, 邓忠林. 浅谈纤维复合材料与中国大飞机 [J]. 纤维复合材料,2009,26(2):24
- 汪萍. 复合材料在大型民用飞机中的应用 [J]. 民用飞机设计与研究,2008(3):11
- Galea E. Proposed methodology for the use of computer simulation to enhance aircraft evacuation certification [J]. J Aircraft,2006,43(5):1405
- Malaek S M B. Progressive certification process based on living systems architecture using learning capable controllers [J]. J Aircraft,2006,46(1):207
- 谭骏云. 民用飞机适航管理 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1991
- 刘天舒, 孙占红, 李小兵. T700/BA9916 环氧复合材料体系适航取证研究 [J]. 材料工程,2007(21):49
- Feraboli P. Composite materials strength determination within the current certification methodology for aircraft structures [J]. J Aircraft,2009,46(4):1365
- An J, Acar E, et al. Being conservative with a limited number of test results [J]. J Aircraft,2008,45(6):1969
- Akira T, Masato S. Modified efficient global optimization for a hat-stiffened composite panel with buckling constraint [J]. AIAA J,2008,46(9):2257
- Fawcettl A, et al. 777 empennage certification approach [C]// 11th International Conference on Composite Materials. Cambridge: Woodhead Publishing Limited,1997:178
- 王京玲. 保障航空安全 促进行业发展-中国适航管理回顾 [J]. 中国民用航空,2009(10):22
- 焦连跃, 李华星. 从 FAA 看如何加强我国民航适航管理 [J]. 西北工业大学学报(社会科学版),2009,29(3):43

(责任编辑 王炎)

(上接第78页)

- Prabhakar Ch, Yesudas K, et al. Linear and nonlinear optical properties of mesoionic oxyallyl derivatives: Enhanced non-resonant third order optical nonlinearity in croconate dyes [J]. J Phys Chem C,2008,112:13272
- 海因利希·左林格. 色素化学-有机染料和颜料的合成、性能和应用 [M]. 吴祖望, 等译. 北京: 化学工业出版社, 2005: 386
- 孙成才, 霍冀川, 等. 近红外吸收功能菁染料的研究进展 [J]. 材料导报,2006,20(8):48
- Song Xiangzhi, Foley W J. A new water-soluble near-infrared croconium dye [J]. Dyes Pigm,2008,78:60
- 车庆林, 等. 方酸的合成进展 [J]. 合成化学,2000, 8(1):17
- Webster S, et al. Structure and linear spectroscopic properties of near IR polymethine dyes [J]. J Lumin,2008,128:1927
- Kim S H, et al. Absorption spectra, aggregation and photofading behaviour of near-infrared absorbing squarylium dyes containing perimidine moiety [J]. Dyes Pigm,2002,55:1
- Fabian J, et al. Near-infrared absorbing dyes [J]. Chem Rev,1992,92:1197
- 林童, 彭必先. 溶剂效应对方酸菁染料光物理性质的影响 [J]. 化学物理学报,1997,10(6):558
- Basheer M C, Alex S, et al. A squaraine-based chemosensor for Hg<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> [J]. Tetrahedron,2006,62:605
- Petermann R, Tian M, et al. Synthesis of new squaraine dyes for optical switches [J]. Dyes Pigm,2003,57:43
- Jisha V S, Anum K T, et al. Site-selective binding and dual mode recognition of serum albumin by a squaraine dye [J]. J Am Chem Soc,2006,128:6024
- 陈建国, 黎源, 等. 新型吡喃鎓方酸菁染料溶剂效应、聚集行为研究 [J]. 感光科学与光化学,2000,18(4):308
- Kuster S, Sauvage F, Nazeeruddin Md K, et al. Unsymmetrical squaraine dimer with an extended  $\pi$ -electron framework: An approach in harvesting near infra-red photons for energy conversion [J]. Dyes Pigm,2010,87:30

(责任编辑 王淑珍)