



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 111117287 B

(45) 授权公告日 2022. 12. 06

(21) 申请号 201811278065.7

D06P 3/68 (2006.01)

(22) 申请日 2018.10.30

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 103992252 A, 2014.08.20

申请公布号 CN 111117287 A

Yue Hong等. Metal-Organic Gels of Catechol-Based Ligands with Ni(II) Acetate for Dye Adsorption.《Langmuir》.2018, 第34卷9435-9441.

(43) 申请公布日 2020.05.08

(73) 专利权人 香港理工大学深圳研究院

Yue Hong等. Metal-Organic Gels of Catechol-Based Ligands with Ni(II) Acetate for Dye Adsorption.《Langmuir》.2018, 第34卷9435-9441.

地址 518057 广东省深圳市南山区高新园

南区粤兴一道18号香港理工大学产学研大楼205室

(72) 发明人 忻浩忠 何亮 范素菊

Vicky Lai Lai So. Bio-inspired colouration on various textile materials using a novel catechol colorant.《RSC Adv.》.2014, 第4卷41081-41086.

(74) 专利代理机构 深圳中一专利商标事务所

44237

专利代理师 高星

审查员 潘成玉

(51) Int. Cl.

C09B 43/32 (2006.01)

权利要求书2页 说明书12页

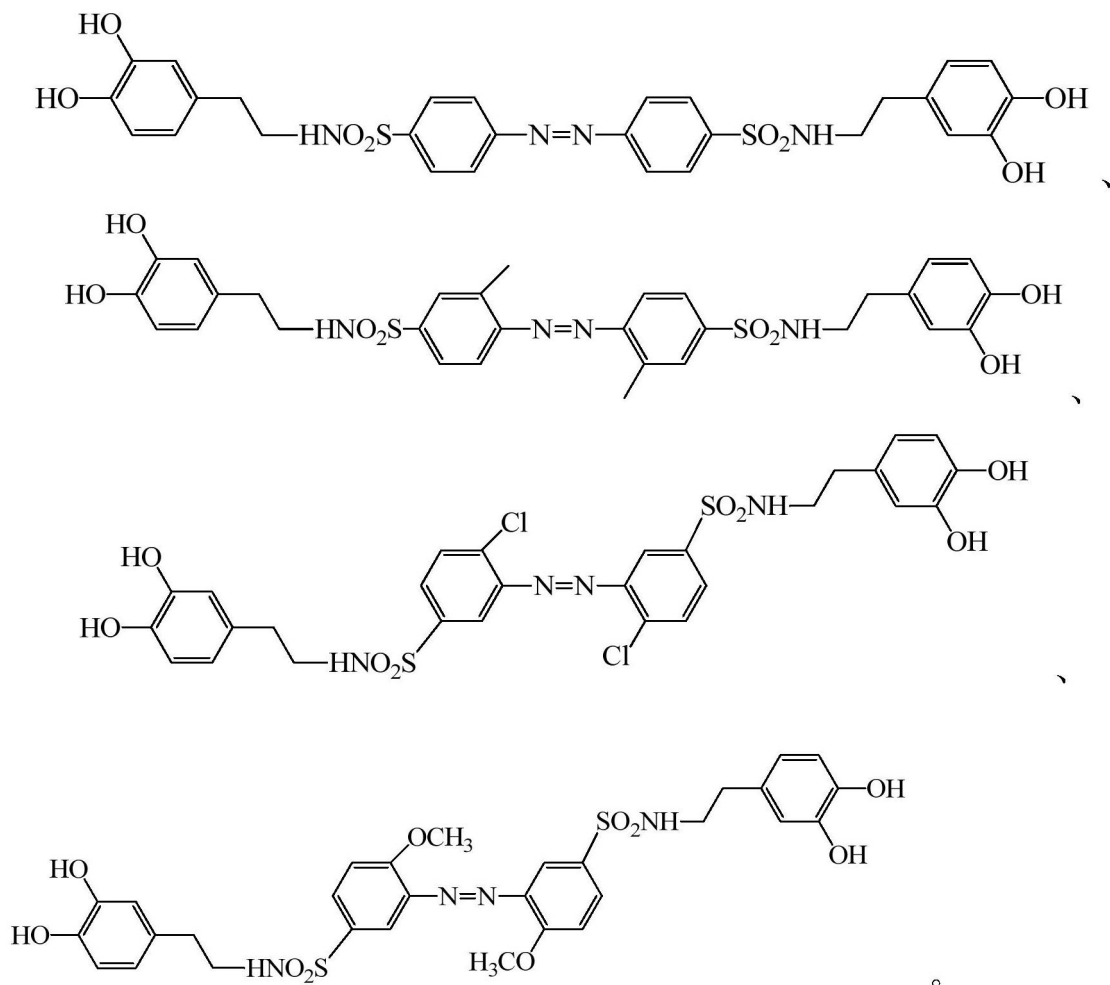
(54) 发明名称

具有双儿茶酚结构的着色剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及有机着色剂技术领域,具体提供一种具有双儿茶酚结构的着色剂及其制备方法和应用。所述具有双儿茶酚结构的着色剂具有如说明书中式(I)所述的结构通式。本发明的具有双儿茶酚结构的着色剂具有贻贝粘性蛋白中儿茶酚结构片段的典型重复结构,因而具有仿生着色性能,对底物的依赖性低,且耐水性好,因此能够在不同类型的材料表面发生粘附,并且粘附能力强,从而提高着色剂的着色性能和着色通用性,可作为各种纤维的着色剂。

1. 一种具有双儿茶酚结构的着色剂,其特征在于,所述着色剂为如下所示的至少一种:

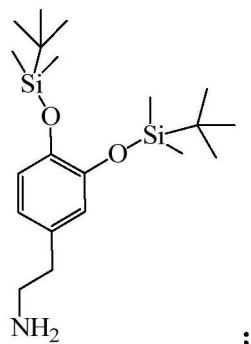


2. 一种具有双儿茶酚结构的着色剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤S01. 将儿茶酚衍生物A溶于第一有机溶剂中,并加入发色体氯化物B及碱,常温搅拌反应,得到缩合物粉末;

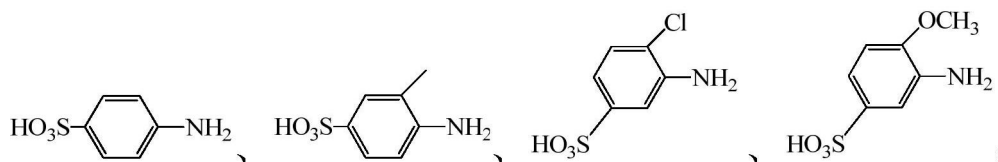
步骤S02. 将所述缩合物粉末溶于第二有机溶剂中,并加入硅烷保护基脱除剂,常温搅拌反应,即可获得具有双儿茶酚结构的着色剂;

其中,所述儿茶酚衍生物A的结构式为:



所述发色体氯化物B采用如下的方法制备:

将苯胺衍生物M、无机碱和第一溶剂进行混合,冰浴条件下加入氧化剂并反应得到发色体;其中,所述苯胺衍生物M选自如下所示化合物中的至少一种:



对所述发色体进行过滤干燥,得到发色体酸性衍生物;

将所述发色体酸性衍生物与氯化剂、催化剂、第二溶剂进行混料处理,于20~80℃下进行反应处理,随后加入冰水混合物,过滤,得到发色体氯化物B。

3. 根据权利要求2所述的具有双儿茶酚结构的着色剂的制备方法,其特征在于,

所述无机碱为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾中的任一种;

和/或所述氯化剂为二氯亚砷、三氯氧磷、五氯化磷、草酰氯、氯磺酸中的至少一种;

和/或所述氧化剂为次氯酸钠、氧气、双氧水中的至少一种;

和/或所述催化剂为N,N-二甲基甲酰胺。

4. 根据权利要求2所述的具有双儿茶酚结构的着色剂的制备方法,其特征在于,所述第一溶剂为去离子水;

和/或所述第二溶剂为苯、甲苯、氯仿、二氯甲烷中的至少一种。

5. 根据权利要求2所述的具有双儿茶酚结构的着色剂的制备方法,其特征在于,所述的第一有机溶剂为非质子极性溶剂;

和/或所述第二有机溶剂为乙酸乙酯、四氢呋喃中的至少一种;

和/或所述碱为有机碱或无机碱;和/或所述硅烷保护基脱除剂为四丁基氟化铵、盐酸、醋酸中的任一种。

6. 一种纤维材料,所述纤维材料经过着色剂着色处理,其特征在于,所述着色剂为权利要求1所述的具有双儿茶酚结构的着色剂或者为权利要求2-5任一所述的制备方法制备的具有双儿茶酚结构的着色剂。

具有双儿茶酚结构的着色剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机着色剂技术领域,具体的说是涉及一种具有双儿茶酚结构的着色剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 在自然界中,海洋贻贝通过自身分泌的粘液可瞬间固化并牢固的粘附在海岸的岩石上,使得其能够长时间耐受海水的冲刷。除此之外,贻贝还能够快速牢固地粘附在金属、玻璃、甚至是抗粘性的聚四氟乙烯等各种材料上,显现出广谱性的粘附性能。通过研究发现,贻贝分泌的粘液主要成分为粘性蛋白,其结构中含有大量的3,4-二羟基-L-苯基丙氨酸这种儿茶酚结构的重复片段。进一步研究证实这种类型的儿茶酚结构重复片段对于海洋贻贝在不同材料表面上超强的粘附力起决定性作用。这种结构类型的儿茶酚片段能够通过分子间的各种物理化学作用包括配位键、 π - π 电子作用、氢键、离子键、共价键等作用实现不同材料表面的牢固粘附,从而具有良好的耐水性和无底物依赖性。这种粘附机理的揭示,为对其进行仿生应用提供了强有力的支持。

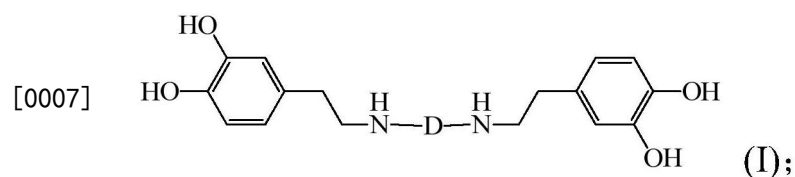
[0003] 在传统的着色过程中,着色剂的选择对底物具有依赖性,不同类型的纤维织物需要使用相对应类型的着色剂进行着色,不同类型的着色剂的应用受到织物结构的限制。例如,蛋白纤维主要使用酸性染料进行着色;纤维素纤维通常需要使用活性染料着色;涤纶等合成纤维需要使用分散染料着色。而且在着色过程中需要通过提高染色温度以及在着色浴中加入各种盐和助剂等方法来提升着色效果。在这个过程中不仅能耗较高,而且高浓度的含盐及着色剂的废水难以处理,排放后会给环境带来严重的污染。海洋贻贝的粘性行为是在自然界中经过亿万年的进化而来,与自然界具有优异的生态友好性。如果能将海洋贻贝的粘性机制仿生应用到纺织织物的着色过程,不仅能够大大降低着色过程的能耗,还能够大大减少着色过程中各种盐和着色助剂的使用,减少污染的产生和排放,实现着色过程的环境友好,实现可持续发展。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术的上述不足,提供一种具有双儿茶酚结构的着色剂及其制备方法,以解决现有着色剂对底物依赖性强以致不同类型底物需要特定的着色剂进行着色等技术问题。

[0005] 进一步地,本发明还提供一种纤维材料。

[0006] 为了实现上述发明目的,作为本发明的一方面,提供一种具有双儿茶酚结构的着色剂,所述着色剂的结构通式为下述(I)所示:



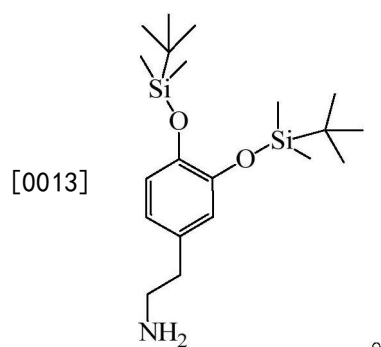
[0008] 式中,D为发色体。

[0009] 作为本发明的另一方面,提供上述具有双儿茶酚结构的着色剂的制备方法,包括如下步骤:

[0010] 步骤S01.将儿茶酚衍生物A溶于第一有机溶剂中,并加入发色体氯化物B及碱,常温搅拌反应,得到缩合物粉末;

[0011] 步骤S02.将所述缩合物粉末溶于第二有机溶剂中,并加入硅烷保护基脱除剂,常温搅拌反应,即可获得具有双儿茶酚结构的着色剂;

[0012] 其中,所述儿茶酚衍生物A的结构式为:



[0014] 作为本发明的又一方面,本发明提供一种纤维材料,所述纤维材料经过着色剂着色处理,所述着色剂为如上所述的具有双儿茶酚结构的着色剂或者为如上所述的制备方法制备的具有双儿茶酚结构的着色剂。

[0015] 本发明的有益效果如下:

[0016] 与现有技术相比,本发明具有双儿茶酚结构的着色剂具有贻贝粘性蛋白中儿茶酚结构片段的典型重复结构,因而具有仿生着色性能,对底物的依赖性低且耐水性好,因此能够在不同类型的材料表面发生粘附,并且粘附能力强,从而提高着色剂的着色性能和着色通用性。

[0017] 本发明具有双儿茶酚结构的着色剂的制备方法具有工艺简单、对反应条件要求低、反应速率高、产品产率高的特点,制备成本低,适合大规模生产。

[0018] 本发明提供的纤维材料,其表面粘附的着色剂为本发明所提供的着色剂,因此纤维材料与着色剂的粘附能力强,耐水性好,不容易发生脱落。

具体实施方式

[0019] 为了使本发明要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0020] 本发明中所涉及的化合物及其衍生物均是按照IUPAC(国际纯粹与应用化学联合会)或CAS(化学文摘服务社,位于俄亥俄州哥伦布市)命名系统命名的。因此,本发明实施例中具体涉及到的化合物基团做如下阐述与说明:

[0021] 关于“碳氢基团”,碳氢基团中碳原子含量的最小值和最大值通过前缀表示,例如,前缀(C_a-C_b)烷基表示任何含“a”至“b”个碳原子的烷基。因此,例如,(C₁-C₆)烷基是指包含一至六个碳原子的烷基。

[0022] “烷氧基”是指与一氧原子键合的直链或带有支链的、单价的、饱和脂肪链,包括但不限于如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基以及其它类似基团。 (C_a-C_b) 烷氧基指任何含“a”至“b”个碳原子的烷基与一氧原子键合的直链或带有支链的、单价的、饱和脂肪链。

[0023] “烷基”是指直链或带有支链的、单价的、饱和脂肪链,包括但不限于如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、戊基、异戊基、己基以及其它类似基团。

[0024] “杂烷基”是指直链或带有支链的、单价的、与至少一个杂原子连接的饱和脂肪链,例如但不限于甲基氨基乙基或其它类似基团。

[0025] “烯基”是指带有一个或多个双键的直链或支链烃,包括但不限于如乙烯基、丙烯基以及其它类似基团。

[0026] “杂烯基”是指带有一个或多个双键的与至少一个杂原子连接的直链或支链烃,包括但不限于如乙烯基氨基乙基或其它类似基团。

[0027] “炔基”是指带有一个或多个三键的直链或支链烃,包括但不限于如乙炔基、丙炔基以及其它类似基团。

[0028] “杂炔基”是指带有一个或多个三键的与至少一个杂原子连接的直链或支链烃,包括但不限于如乙炔基、丙炔基以及其它类似基团。

[0029] “芳基”是指一种环状的芳香烃,包括但不限于如苯基、萘基、蒽基、菲基以及其它类似基团。

[0030] “杂芳基”是指单环或多环或稠环芳香烃,其中的一个或多个碳原子已被如氮、氧或硫等杂原子取代。如果杂芳基含有不止一个杂原子,则这些杂原子可能是相同,也可能是不同的。杂芳基包括但不限于如苯并呋喃基、苯并噻吩基、苯并咪唑基、苯并恶唑基、苯并噻唑基、苯并吡喃基、呋喃基、咪唑基、吡唑基、吡啶基、吡嗪基、吡咯基、异苯并呋喃基、异吡啶基、异噻啶基、异噻唑基、异恶唑基、萘啶基、噁二唑基、噁嗪基、噁唑基、酞嗪基、蝶啶基、嘌呤基、吡喃基、吡嗪基、吡唑基、吡啶基、嘧啶基、吡咯基、喹啉基、喹啶基、喹唑基、喹啉基、喹啶基、噻二唑基、噻三唑基、噻唑基、噻吩基、三嗪基、三唑基、咕吨基以及其它类似基团。

[0031] “环烷基”是指饱和的单环或多环烷基,可能与芳烃基团稠合。环烷基包括但不限于如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、茚满基、四氢化萘基以及其它类似基团。

[0032] “杂环烷基”是指饱和的单环或多环烷基,可能与一芳烃基团稠合,其中至少有一个碳原子已被如氮、氧或硫等杂原子取替。如果杂环烷基含有不止一个杂原子,则这些杂原子可能是相同,也可能是不同的。杂环烷基包括但不限于如氮杂二环庚烷基、氮杂环丁烷基、二氢吡啶基、吗啉基、哌嗪基、哌啶基、吡咯烷基、四氢呋喃基、四氢喹啉基、四氢吡唑基、四氢吡啶基、四氢异喹啉基、四氢吡喃基、四氢喹啉基、四氢噻喃基、噻唑烷基、硫代吗啉基、噻吨基、噻恶烷基以及其它类似基团。

[0033] “环烯基”指不饱和的,带有一个或多个双键的单环或多环烯基,可能与芳烃基团稠合,包括但不限于环乙烯基、环丙烯基或其它类似基团。

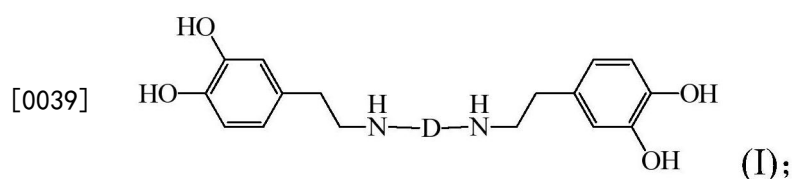
[0034] “杂环烯基”指不饱和的,带有一个或多个双键的单环或多环烯基,可能与芳烃基团稠合,其中至少有一个碳原子被如氮、氧或硫等杂原子取替。如果杂环烷基含有不止一个杂原子,则这些杂原子可能是相同,也可能是不同的。

[0035] “环炔基”指不饱和的,带有一个或多个三键的单环或多环炔基,可能与芳烃基团耦合,包括但不限于环乙炔基、环丙炔基或其它类似基团。

[0036] “杂环炔基”指不饱和的,带有一个或多个三键的单环或多环炔基,可能与芳烃基团耦合,其中至少有一个碳原子被如氮、氧或硫等杂原子取替。如果杂环烷基含有不止一个杂原子,则这些杂原子可能是相同,也可能是不同的。

[0037] “ C_2-C_{20} 炔基(C_1-C_{20})烷基”和“ C_2-C_{20} 炔基 C_1-C_{20} 烷基”表示的同一个意思,均表示指包含二至二十个碳原子的炔基和一至二十个碳原子的烷基的混合基,后一种表述方式主要是为了避免在形成权利要求时出现括号可能出现的不清楚问题。

[0038] 一方面,本发明提供一种具有双儿茶酚结构的着色剂,所述着色剂的结构通式为下述(I)所示:

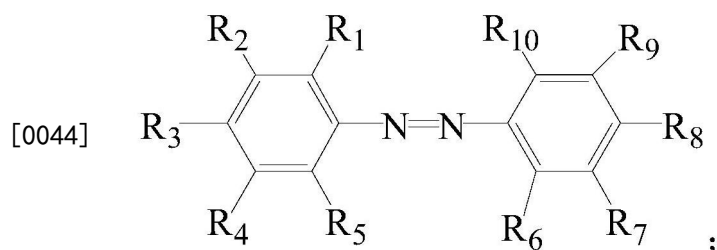


[0040] 式中,D为发色体。

[0041] 本发明的发色体可以是偶氮类发色体、蒽醌类发色体、黄酮类发色体等。

[0042] 优选地,所述发色体为偶氮类发色体,偶氮类发色体具有对称性结构,其仿生效果更佳。

[0043] 进一步优选地,所述发色体的结构如下所示:



[0045] 其中, R_1 选自H、X、 $C_1\sim C_6$ 的烷基、 $C_1\sim C_6$ 的烷氧基、 SO_3H 、 $COOH$ 中的任一种,X代表卤素;

[0046] R_2 选自H、X、 $C_1\sim C_6$ 的烷基、 $C_1\sim C_6$ 的烷氧基、 SO_3H 、 $COOH$ 中的任一种,X代表卤素;

[0047] R_3 选自H、X、 $C_1\sim C_6$ 的烷基、 $C_1\sim C_6$ 的烷氧基、 SO_3H 、 $COOH$ 中的任一种,X代表卤素;

[0048] R_4 选自H、X、 $C_1\sim C_6$ 的烷基、 $C_1\sim C_6$ 的烷氧基、 SO_3H 、 $COOH$ 中的任一种,X代表卤素;

[0049] R_5 选自H、X、 $C_1\sim C_6$ 的烷基、 $C_1\sim C_6$ 的烷氧基、 SO_3H 、 $COOH$ 中的任一种,X代表卤素;

[0050] R_6 选自H、X、 $C_1\sim C_6$ 的烷基、 $C_1\sim C_6$ 的烷氧基、 SO_3H 、 $COOH$ 中的任一种,X代表卤素;

[0051] R_7 选自H、X、 $C_1\sim C_6$ 的烷基、 $C_1\sim C_6$ 的烷氧基、 SO_3H 、 $COOH$ 中的任一种,X代表卤素;

[0052] R_8 选自H、X、 $C_1\sim C_6$ 的烷基、 $C_1\sim C_6$ 的烷氧基、 SO_3H 、 $COOH$ 中的任一种,X代表卤素;

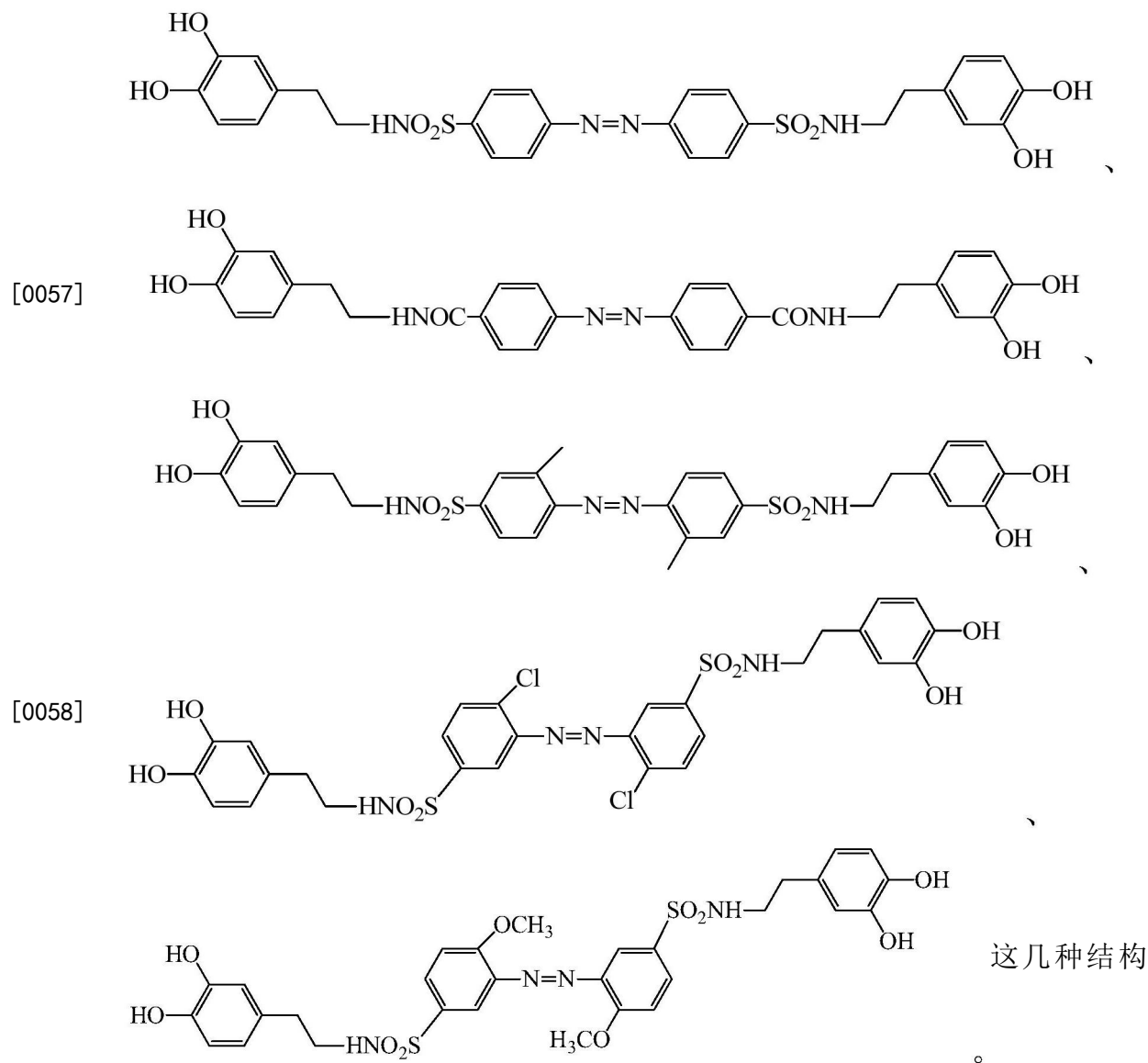
[0053] R_9 选自H、X、 $C_1\sim C_6$ 的烷基、 $C_1\sim C_6$ 的烷氧基、 SO_3H 、 $COOH$ 中的任一种,X代表卤素;

[0054] R_{10} 选自H、X、 $C_1\sim C_6$ 的烷基、 $C_1\sim C_6$ 的烷氧基、 SO_3H 、 $COOH$ 中的任一种,X代表卤素;

[0055] 并且, $R_1\sim R_5$ 中至少有一个为 SO_3H 或 $COOH$, $R_6\sim R_{10}$ 中至少有一个为 SO_3H 或 $COOH$ 。理论上,10个R取代基可以全部都为 SO_3H 或 $COOH$,也就是可以引入10个儿茶酚基团,这样的仿生着色性能会更好,对底物的依赖性也更低,但是引入的儿茶酚基团过多,会降低整个染料

分子的摩尔消光系数,使得在同样染料浓度下的颜色得色率降低。因此更为优选地, $R_1 \sim R_5$ 中至少有一个且不多于三个为 SO_3H 或 COOH , $R_6 \sim R_{10}$ 中至少有一个且不多于三个为 SO_3H 或 COOH ,这种结构可以避免染料分子摩尔消光系数的降低。

[0056] 在上述的结构式及发色体的前提下,本发明的具有双儿茶酚结构的着色剂可以是如下所示的至少一种:



的着色剂相对于传统的染料来说,因为结构中双儿茶酚基团的存在,其对着色底物的依赖性低,从而其可以在棉、蛋白质纤维及合成纤维等多种不同类型的纤维上着色。

[0059] 本发明的上述具有双儿茶酚结构的着色剂,由于其在着色体具有如贻贝粘性蛋白的儿茶酚结构重复片段,因而具有仿生着色性能,在粘附过程中表现出超强的粘附力,可以在不同材料表面发生牢固的粘附,并且具有良好的耐水性和无底物依赖性。

[0060] 另一方面,在上文所述的具有双儿茶酚结构的着色剂的基础上,本发明还提供上述具有双儿茶酚结构的着色剂的一种制备方法。

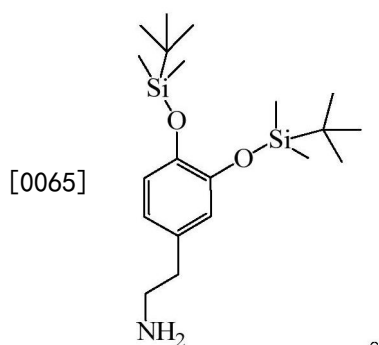
[0061] 在一实施例中,该制备方法包括如下步骤:

[0062] 步骤S01.将儿茶酚衍生物A溶于第一有机溶剂中,并加入发色体氯化物B及碱,常

温搅拌反应,得到缩合物粉末;

[0063] 步骤S02.将所述缩合物粉末溶于第二有机溶剂中,并加入硅烷保护基脱除剂,常温搅拌反应,即可获得具有双儿茶酚结构的着色剂;

[0064] 其中,所述儿茶酚衍生物A的结构式为:



[0066] 下面对该制备方法做详细的解释说明:

[0067] 步骤S01中,该儿茶酚衍生物A可以直接使用,也可以按照如下的方式合成:

[0068] 将多巴胺粉末溶于二氯甲烷中,并向其中加入叔丁基二甲基氯硅烷,在冰浴搅拌的条件下,加入有机碱,室温搅拌反应至少24h.反应结束后过滤,滤液用饱和食盐水洗涤,合并下层油相经浓缩后得到儿茶酚衍生物A。

[0069] 优选地,所述有机碱为吡啶、N,N-二甲基吡啶、三乙胺、二乙胺、二异丙基胺等。

[0070] 优选地,所述硅烷保护基脱除剂为四丁基氟化铵、盐酸、醋酸中的任一种。

[0071] 优选地,儿茶酚衍生物A的合成过程中,各组分按照1当量多巴胺粉末与20~60体积当量二氯甲烷、2~6当量叔丁基二甲基氯硅烷及2~6当量有机碱的投料物料比进行投料。

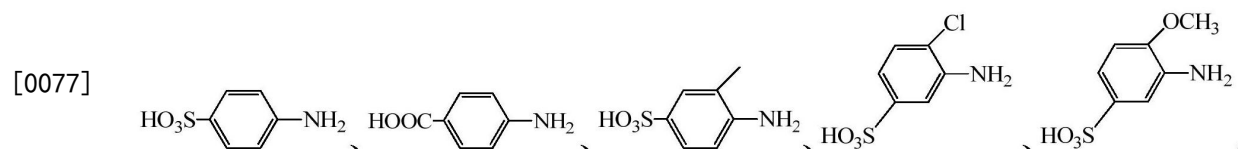
[0072] 步骤S01中,使用的发色体氯化物B采用如下的方法制备:

[0073] 将苯胺衍生物M、无机碱和第一溶剂进行混合,冰浴条件下加入氧化剂并反应得到发色体;

[0074] 对所述发色体进行过滤干燥,得到发色体酸性衍生物;

[0075] 将所述发色体酸性衍生物与氯化剂、催化剂、第二溶剂进行混料处理,于20~80℃下进行反应处理,随后加入冰水混合物,过滤,得到发色体氯化物B。

[0076] 其中,所述苯胺衍生物M选自如下所示化合物中的至少一种:



[0078] 第一溶剂为去离子水。

[0079] 合成发色体氯化物B的无机碱为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾中的任一种。

[0080] 所述氧化剂为次氯酸钠、氧气、双氧水中的任一种。

[0081] 所述氯化剂为二氯亚砷、三氯氧磷、五氯化磷、草酰氯、氯磺酸中的至少一种。

[0082] 所述催化剂为N,N-二甲基甲酰胺(DMF)。

[0083] 第二溶剂为油性溶剂,如苯、甲苯、氯仿、二氯甲烷中的至少一种。

[0084] 发色体氯化物B的制备过程中,以1当量所述苯胺衍生物M为基准,其他组分的投料如下:1~3当量碳酸钠、10~30体积当量第一溶剂、10~30当量氯化剂、DMF为催化量即可。

[0085] 具体来说,所述苯胺衍生物M与碳酸钠溶于第一溶剂后,在冰浴条件下,氧化剂分多次少量加入,冰浴搅拌3~5h,即可获得发色体溶液。随后将发色体溶液经盐析或0~10℃的低温中静置,然后过滤、干燥即可得到发色体酸性衍生物。

[0086] 将得到的所述发色体酸性衍生物溶于第二溶剂中,在搅拌下加入氯化剂和催化量的DMF,反应3~8h后,浓缩回收第二溶剂,并在搅动的条件下将残留物导入冰水混合物中,以1当量的所述苯胺衍生物M为基准,冰水混合物为30~50当量。

[0087] 步骤S01中,使用的第一有机溶剂为非质子极性溶剂,如四氢呋喃、乙腈、丙酮、二噁烷等;

[0088] 使用的碱为有机碱或无机碱。如有机碱可以是吡啶、N,N-二甲基吡啶、三乙胺、二乙胺、二异丙基胺等,无机碱如碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸铵等。

[0089] 以1当量儿茶酚衍生物A为基准,所述第一有机溶剂为10~30当量,所述发色体氯化物B为0.5当量,所述碱为2~5当量。

[0090] 步骤S01在反应过程中,采用TLC监测反应终点,反应结束后,经过过滤和浓缩,得到浓缩粉末。

[0091] 步骤S02中,第二有机溶剂为乙酸乙酯、四氢呋喃中的任一种。

[0092] 在步骤S02的反应中,以1当量的所述缩合物粉末为基准,加入的第二有机溶剂为10~30当量,四丁基氟化铵(TBAF)以溶液形式加入,其溶液为2~10体积当量。

[0093] 步骤S02的反应,反应时间为0.5~3h,反应结束后,经过浓缩、水洗、过滤、干燥,即可获得具有双儿茶酚结构的着色剂粉末。

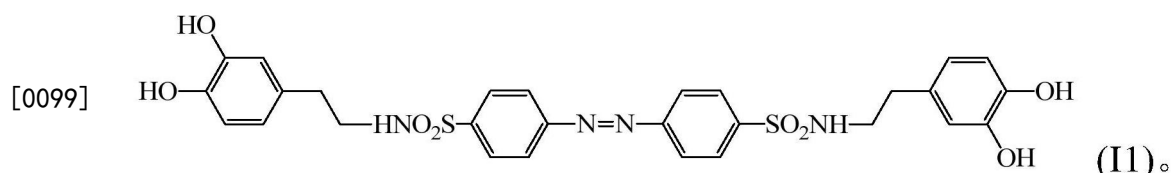
[0094] 由于本发明上述提供的具有双儿茶酚结构的着色剂或者上述具有双儿茶酚结构的着色剂的制备方法制备得到的具有双儿茶酚结构的着色剂具有良好的粘附力,并且对粘附底物无特异性要求,因此可以用作纤维材料的着色剂,着色后其具有良好的粘附能力,并且耐水性好,不易从纤维材料表面发生脱落。

[0095] 由此,本发明还提供一种纤维材料,该纤维材料经过着色剂着色处理,并且所使用的着色剂为本发明提供的具有双儿茶酚结构的着色剂。纤维材料可以是羊毛、丝绸等蛋白质纤维,也可以是涤纶、丙纶、聚乳酸、聚苯并咪唑等合成纤维。

[0096] 现结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。

[0097] 实施例1

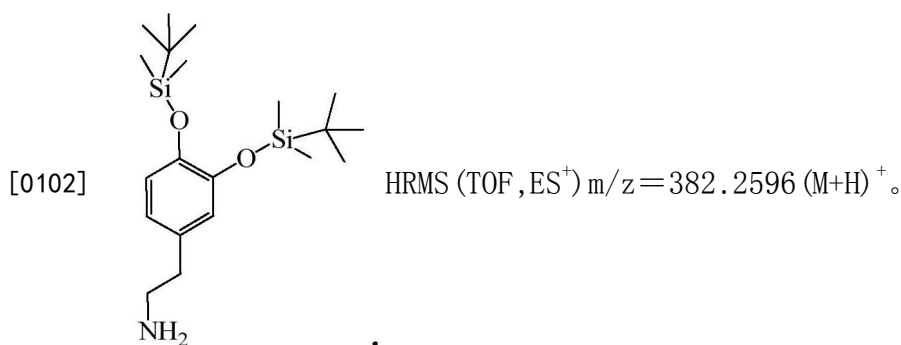
[0098] 本实施例提供一种具有双儿茶酚结构的着色剂及其制备方法。该具有双儿茶酚结构的着色剂的结构式如下分子结构式I1所示:



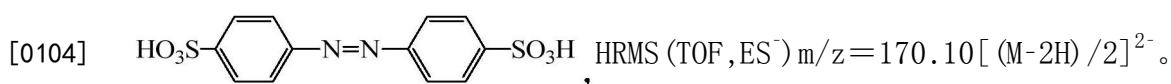
[0100] 其制备步骤如下:

[0101] (1).取3.79g多巴胺盐酸盐溶于100mL二氯甲烷,然后向上述溶液中加入9.00g叔丁基二甲基氯硅烷,在冰浴搅拌条件下,加入10.00g三乙胺溶液继续搅拌1h后室温搅拌过

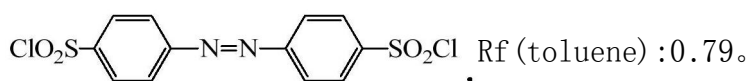
夜,反应结束后,滤液用饱和食盐水洗涤,合并下层有机相经浓缩后得到儿茶酚衍生物A,其结构式如下:



[0103] (2). 将8.65g对氨基苯磺酸和10.60g无水碳酸钠加入到500mL水中,搅拌溶解。在冰浴下缓慢加入70mL次氯酸钠溶液;滴加完后冰浴搅拌4h,得到发色体的溶液。发色体溶液静置后过滤,干燥得到发色体酸性衍生物粉末,其结构式如下:



[0105] (3). 将10.27g步骤(2)得到的发色体酸性衍生物粉末溶于45mL二氯甲烷,在搅拌下加入65mL草酰氯和5滴无水DMF,25℃下反应8h。反应结束后浓缩回收溶剂,在搅拌条件下将残留物慢慢倒入500mL冰水混合物中,过滤后得到发色体氯化物,其结构式如下:

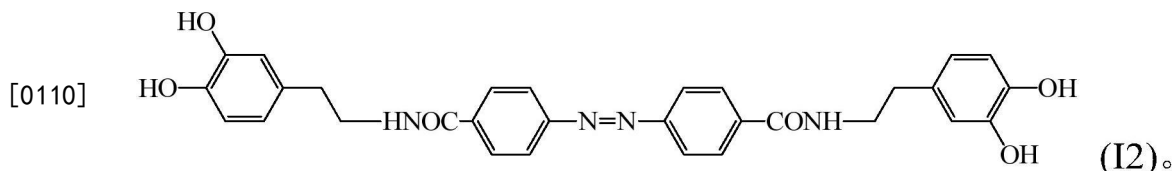


[0106] (4). 将3.82g步骤(1)得到的儿茶酚衍生物A溶于30mL无水丙酮中,在搅拌条件下加入1.89g步骤(3)得到的发色体氯化物,加入1.38g碳酸钾,室温搅拌反应5h,采用TLC监测反应终点,反应结束后,经过过滤、浓缩得到缩合物;

[0107] 将上述缩合物溶于30mL乙酸乙酯,然后加入6mL TBAF溶液,室温搅拌反应1h,反应结束后,经过浓缩和水洗,过滤、干燥后得到结构式如(I1)所示的双儿茶酚着色剂粉末, HRMS (TOF, ES⁻) m/z = 611.08 (M-H)⁻.

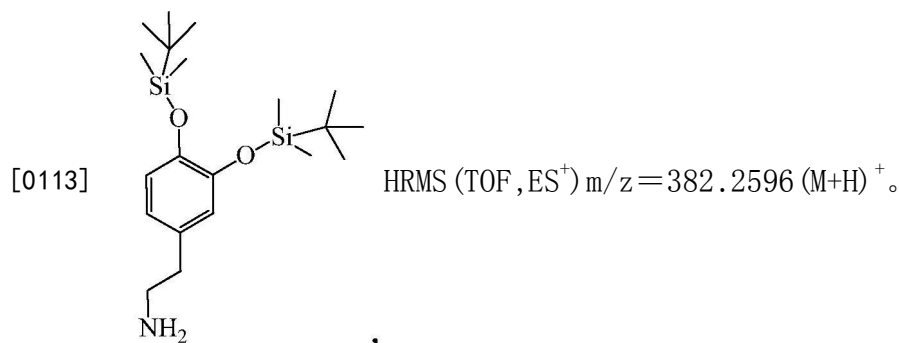
[0108] 实施例2

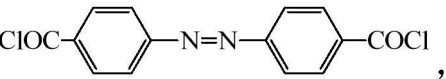
[0109] 本实施例提供一种具有双儿茶酚结构的着色剂及其制备方法。该具有双儿茶酚结构的着色剂的结构式如下分子结构式I2所示:



[0111] 其制备步骤如下:

[0112] (1). 取3.79g多巴胺盐酸盐溶于100mL二氯甲烷,然后向上述溶液中加入9.00g叔丁基二甲基氯硅烷,在冰浴搅拌条件下,加入10.00g三乙胺溶液,继续搅拌1h后室温搅拌过夜,反应结束后,滤液用饱和食盐水洗涤,合并下层有机相经浓缩后得到儿茶酚衍生物A,其结构式如下:



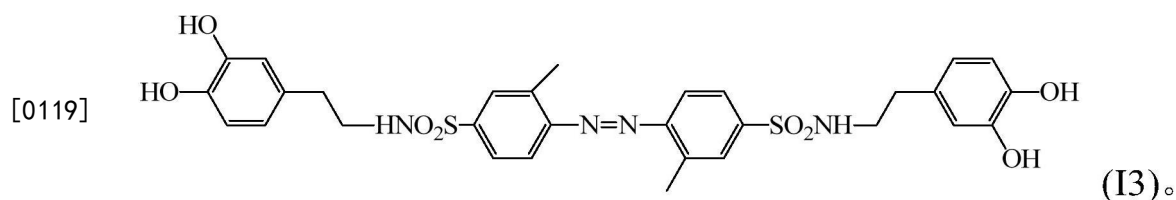
[0114] (2). 将6.75g偶氮苯-4,4'-二羧酸溶于50mL二氯甲烷中,在搅拌下加入60mL草酰氯和5滴DMF,25℃下反应8h,反应结束后浓缩回收溶剂,在搅拌条件下将残留物慢慢倒入300mL冰水混合物中,过滤后得到发色体氯化物,其结构式如下: , (toluene):0.76。

[0115] (3). 将3.82g步骤(1)得到的儿茶酚衍生物A溶于30mL无水丙酮中,在搅拌条件下加入1.53g步骤(2)得到的发色体氯化物,加入1.38g碳酸钾,室温搅拌反应5h,采用TLC监测反应终点,反应结束后,经过过滤、浓缩得到缩合物;

[0116] 将上述缩合物溶于30mL乙酸乙酯,然后加入6mL TBAF溶液,室温搅拌反应1h,反应结束后,经过浓缩和水洗,过滤、干燥后得到结构式如(I2)所示的双儿茶酚着色剂粉末, HRMS (TOF, ES⁻) m/z = 539.17 (M-H)⁻。

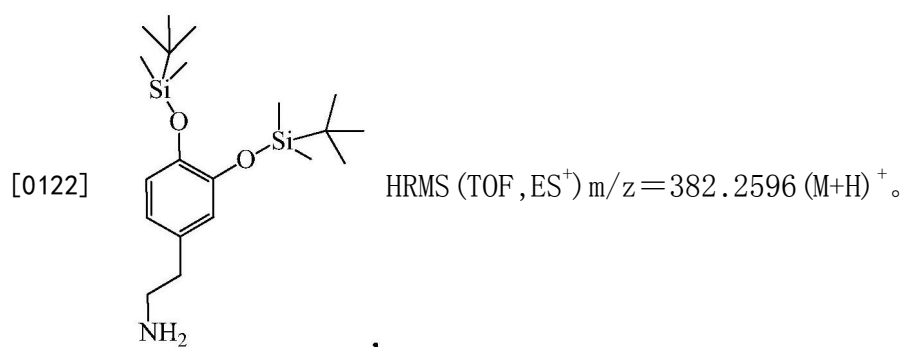
[0117] 实施例3

[0118] 本实施例提供一种具有双儿茶酚结构的着色剂及其制备方法。该具有双儿茶酚结构的着色剂的结构式如下分子结构式I3所示:

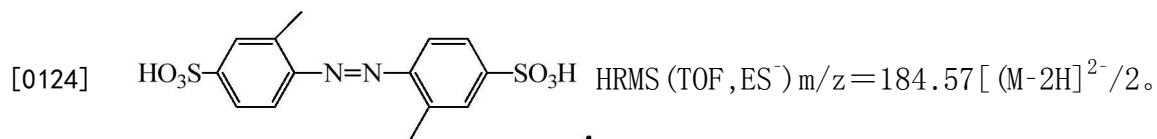


[0120] 其制备步骤如下:

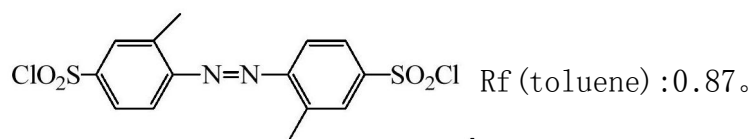
[0121] (1). 取3.79g多巴胺盐酸盐溶于100mL二氯甲烷,然后向上述溶液中加入9.00g叔丁基二甲基氯硅烷,在冰浴搅拌条件下,加入10.00g三乙胺溶液,继续搅拌1h后室温搅拌过夜,反应结束后,滤液用饱和食盐水洗涤,合并下层有机相经浓缩后得到儿茶酚衍生物A,其结构式如下:



[0123] (2). 将11.23g 2-氨基甲苯-5-磺酸和12.72g无水碳酸钠加入到120mL水中, 搅拌溶解。在冰浴下缓慢加入80mL次氯酸钠溶液; 滴加完后冰浴搅拌5h, 得到发色体的溶液。发色体溶液静置后过滤, 干燥得到发色体酸性衍生物粉末, 其结构式如下:



[0125] (3). 将11.11g步骤(2)得到的发色体酸性衍生物粉末溶于45mL二氯甲烷, 在搅拌下加入65mL草酰氯和5滴无水DMF, 25℃下反应8h。反应结束后浓缩回收溶剂, 在搅拌条件下将残留物慢慢倒入500mL冰水混合物中, 过滤后得到发色体氯化物, 其结构式如下:

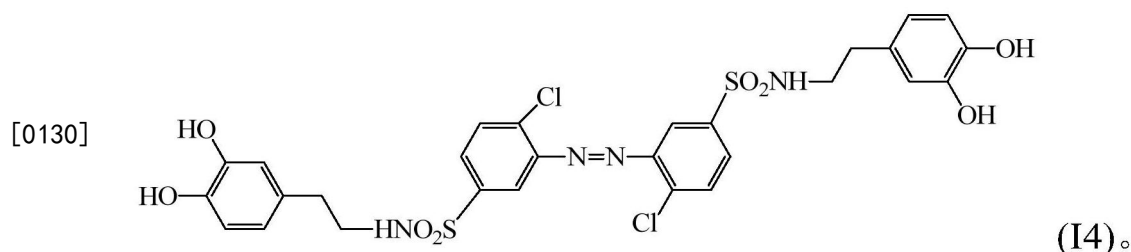


[0126] (4). 将3.82g步骤(1)得到的儿茶酚衍生物A溶于30mL无水丙酮中, 在搅拌条件下加入2.03g步骤(3)得到的发色体氯化物, 加入1.38g碳酸钾, 室温搅拌反应5h, 采用TLC监测反应终点, 反应结束后, 经过过滤和浓缩, 得到缩合物;

[0127] 将上述缩合物溶于30mL乙酸乙酯, 然后加入6mL TBAF溶液, 室温搅拌反应1h, 反应结束后, 经过浓缩和水洗, 过滤、干燥后得到结构式如(I3)所示的双儿茶酚着色剂粉末, HRMS (TOF, ES⁻) m/z = 639.04 [M-H]⁻.

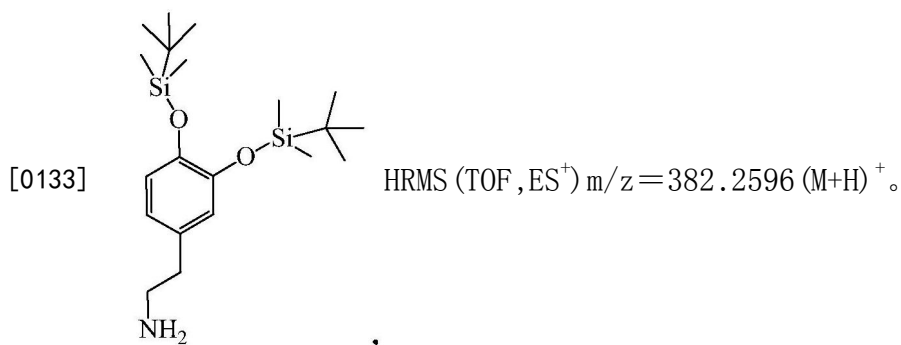
[0128] 实施例4

[0129] 本实施例提供一种具有双儿茶酚结构的着色剂及其制备方法。该具有双儿茶酚结构的着色剂的结构式如下分子结构式I4所示:

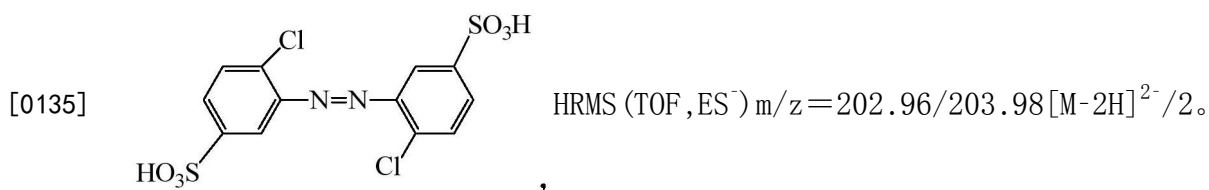


[0131] 其制备步骤如下:

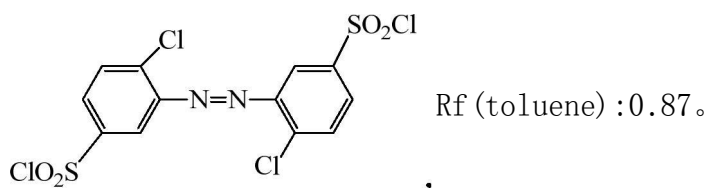
[0132] (1). 取3.79g多巴胺盐酸盐溶于100mL二氯甲烷, 然后向上述溶液中加入9.00g叔丁基二甲基氯硅烷, 在冰浴搅拌条件下, 加入10.00g三乙胺溶液, 继续搅拌1h后室温搅拌过夜, 反应结束后, 滤液用饱和食盐水洗涤, 合并下层有机相经浓缩后得到儿茶酚衍生物A, 其结构式如下:



[0134] (2). 将10.38g 2-氯苯胺-5-磺酸和13.25g无水碳酸钠加入到120mL水中, 搅拌溶解。在冰浴下缓慢加入65mL次氯酸钠溶液; 滴加完后冰浴搅拌5h, 得到发色体的溶液。发色体溶液静置后过滤, 干燥得到发色体酸性衍生物粉末, 其结构式如下:



[0136] (3). 将12.34g步骤(2)得到的发色体酸性衍生物粉末溶于45mL二氯甲烷, 在搅拌下加入65mL草酰氯和5滴无水DMF, 25℃下反应8h。反应结束后浓缩回收溶剂, 在搅拌条件下将残留物慢慢倒入500mL冰水混合物中, 过滤后得到发色体氯化物, 其结构式如下:

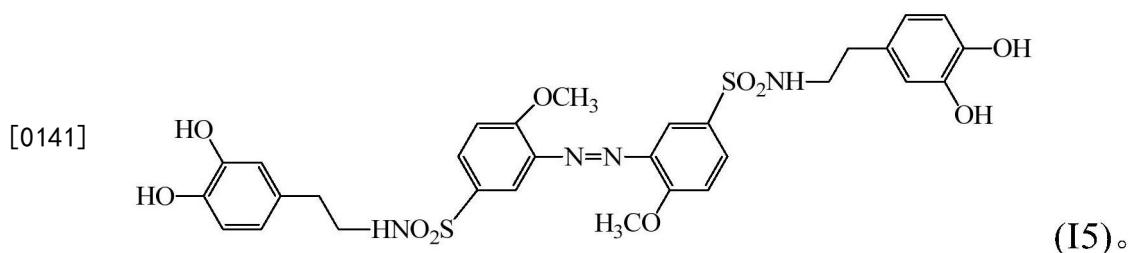


[0137] (4). 将3.82g步骤(1)得到的儿茶酚衍生物A溶于30mL无水丙酮中, 在搅拌条件下加入2.24g步骤(3)得到的发色体氯化物, 加入1.38g碳酸钾, 室温搅拌反应5h, 采用TLC监测反应终点, 反应结束后, 经过过滤和浓缩得到缩合物;

[0138] 将上述缩合物溶于30mL乙酸乙酯, 然后加入6mL TBAF溶液, 室温搅拌反应1h, 反应结束后, 经过浓缩和水洗, 过滤、干燥后得到结构式如(I4)所示的双儿茶酚着色剂粉末, HRMS (TOF, ES⁻) m/z = 339.23 [M-2H]²⁻/2。

[0139] 实施例5

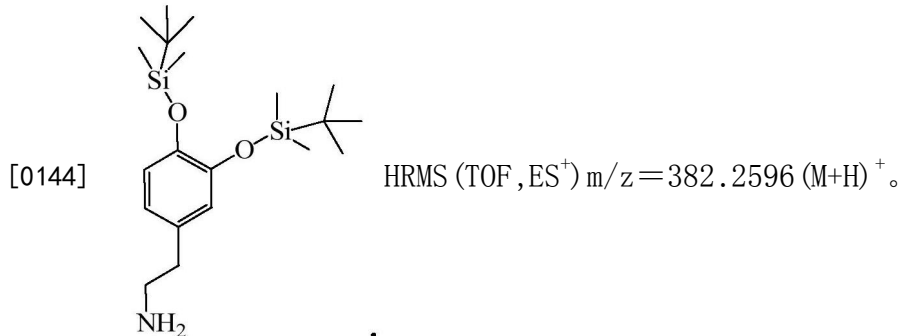
[0140] 本实施例提供一种具有双儿茶酚结构的着色剂及其制备方法。该具有双儿茶酚结构的着色剂的结构式如下分子结构式I5所示:



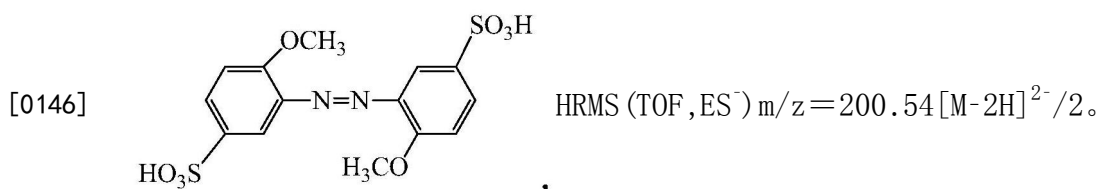
[0142] 其制备步骤如下:

[0143] (1). 取3.79g多巴胺盐酸盐溶于100mL二氯甲烷, 然后向上述溶液中加入9.00g叔

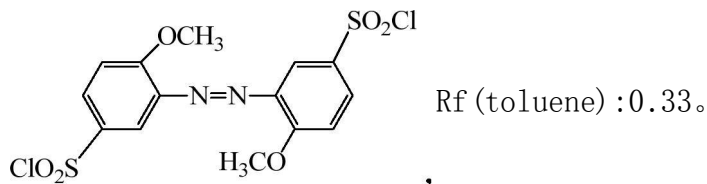
丁基二甲基氯硅烷,在冰浴搅拌条件下,加入10.00g三乙胺溶液,继续搅拌1h后室温搅拌过夜,反应结束后,滤液用饱和食盐水洗涤,合并下层有机相经浓缩后得到儿茶酚衍生物A,其结构式如下:



[0145] (2). 将12.19g邻氨基苯甲醚-4-磺酸和15.00g无水碳酸钠加入到130mL水中,搅拌溶解。在冰浴下缓慢加入85mL次氯酸钠溶液;滴加完后冰浴搅拌5h,得到发色体的溶液。发色体溶液静置后过滤,干燥得到发色体酸性衍生物粉末,其结构式如下:



[0147] (3). 将12.07g步骤(2)得到的发色体酸性衍生物粉末溶于45mL二氯甲烷,在搅拌下加入65mL草酰氯和5滴无水DMF,25℃下反应8h。反应结束后浓缩回收溶剂,在搅拌条件下将残留物慢慢倒入500mL冰水混合物中,过滤后得到发色体氯化物,其结构式如下:



[0148] (4). 将3.82g步骤(1)得到的儿茶酚衍生物A溶于30mL无水丙酮中,在搅拌条件下加入2.20g步骤(3)得到的发色体氯化物,加入1.38g碳酸钾,室温搅拌反应5h,采用TLC监测反应终点,反应结束后,经过过滤和浓缩得到缩合物;

[0149] 将上述缩合物溶于30mL乙酸乙酯,然后加入6mL TBAF溶液,室温搅拌反应1h,反应结束后,经过浓缩和水洗,过滤、干燥后得到结构式如(I5)所示的双儿茶酚着色剂粉末,HRMS (TOF, ES⁻) m/z = 671.08 [M-H]⁻.

[0150] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。