

苏丹红系列染料在有机溶液中的紫外-可见光谱研究

张金平, 杨胜科*, 段磊, 王文科

长安大学环境科学与工程学院, 陕西 西安 710054

摘要 研究了苏丹红 I、苏丹红 III 和苏丹红 IV 在非极性溶剂石油醚和极性溶剂乙腈及乙腈-水混合溶液中的紫外-可见光谱特征。在极性溶剂中苏丹红系列的可见区特征吸收峰比在非极性溶液中略有红移; 在乙腈-水混合溶液中, 苏丹红 I 的特征吸收峰比在乙腈溶剂中红移, 最大红移达 13 nm, 吸收强度最大增幅为 34.5%; 苏丹红 III 的特征吸收峰红移 8 nm, 吸收强度增幅为 11%; 苏丹红 IV 的特征吸收峰先红移后蓝移, 吸收强度增幅数仅为 2.5%。造成这一变化的原因是在乙腈-水混合溶液中, 苏丹红 I、III、IV 分子内氢键被破坏, 扩大了 π 键离域范围所致。

关键词 苏丹红; 石油醚; 乙腈; 乙腈-水; 紫外-可见光谱

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2007)05-0982-04

引言

物质由于内部结构的差异, 产生不同的特征吸收光谱。通过对物质特征吸收光谱的研究, 可以为物质的组成和结构提供重要信息。然而不同溶剂或有机溶液即通常所说的非水体系中加入一定量的水, 也对溶质的光谱行为造成一定的影响, 因此研究有机溶液对物质光谱行为的影响显得更为重要。然而该领域的研究程度相对较低。现有文献中对于甲醇-水混合溶液的研究报道较多^[1-5], 而对于乙腈-水混合溶液的研究报道较少^[6]; 通过紫外-可见光谱法研究加水混合体系对染料光谱特征影响的报道更少^[7]。苏丹红系列(Sudan I, Sudan III, Sudan IV)染料可溶于有机溶剂环己烷、石油醚、甲醇、乙腈等中, 在这几种溶剂中, 石油醚、乙腈是苏丹红系列的良好溶剂。虽然苏丹红系列染料不溶于水, 但可部分溶于极性有机溶剂-水混合溶液中。本文基于此, 研究了苏丹红 I、III、IV 在石油醚和乙腈以及乙腈-水体系中的紫外-可见光谱特征, 重点探讨了乙腈溶液中加水对紫外-可见光谱的影响。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

UV-2450 紫外-可见光光度计(日本, 岛津仪器制作所); 苏丹红 I、苏丹红 III、苏丹红 IV, 石油醚、乙腈均为分析纯;

实验用水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

在一系列具塞比色管内, 配制浓度为 $0.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苏丹红 I、苏丹红 III、苏丹红 IV 溶液, 其介质分别为石油醚、乙腈及含水量为 0~80% 的乙腈溶液, 以对应溶剂为参比, 10 mm 比色皿, 在 190~800 nm 波长范围内扫描吸收光谱, 并读取一定波长的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 苏丹红 I、III、IV 在石油醚和乙腈中的紫外-可见光谱

在实验条件下, 所得苏丹红 I、III、IV 在石油醚和乙腈中的紫外-可见光谱如图 1 和图 2 所示。由实验所得数据计算摩尔吸光系数(ϵ), 列于表 1 中。

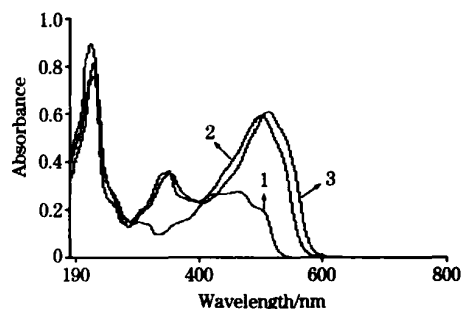


Fig 1 Absorption spectra of Sudan I, III and IV in ligarine
1: Sudan I; 2: Sudan III; 3: Sudan IV

收稿日期: 2006-02-18, 修订日期: 2006-06-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(40472131)资助

作者简介: 张金平, 1982 年生, 长安大学环境科学与工程学院硕士研究生

*通讯联系人

e-mail: ysk110@126.com

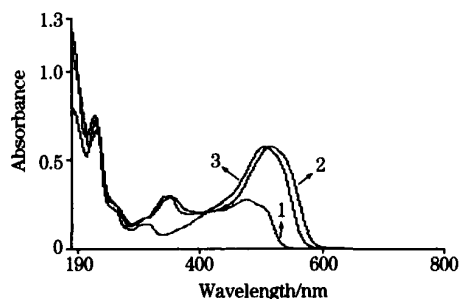


Fig 2 Absorption spectra of Sudan I, III and IV in acetonitrile

1: Sudan I; 2: Sudan III; 3: Sudan IV

由图1和图2可以看出,苏丹红 III, IV在可见区特征的吸收峰较苏丹红 I明显红移,且吸收强度增大。这是由于随着共轭体系增加, $\pi-\pi^*$ 跃迁所需能量减少,吸收波长向长波方向移动^[8];苏丹红 III, IV的分子结构相似,其特征吸收峰位置及强度亦相差很小,苏丹红 IV的特征吸收峰较苏丹红 III略有红移。

由表1可以看出,苏丹红 I, III, IV的特征吸收峰在极性溶剂乙腈中较在非极性溶剂石油醚中有所红移。这是由于在极性溶剂作用下 $\pi-\pi^*$ 跃迁基态与激发态之间的能量差变小,吸收光谱的 $\lambda_{\max}$ 产生红移。

2.2 苏丹红 I, III, IV在乙腈-水溶液中的紫外-可见光谱

在实验条件下所得的光谱如图3~5图所示,基础数据列于表2中。

Table 1 Molar absorptivities of Sudan I, III, IV in ligarine and acetonitrile

Solvent Component	Ligarine			Acetonitrile		
	Sudan I	Sudan III	Sudan IV	Sudan I	Sudan III	Sudan IV
$\lambda_{\max}/\text{nm}$	464	499	510	474	502	514
$\varepsilon (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	1.38×10^4	2.98×10^4	3.06×10^4	1.39×10^4	2.88×10^4	2.98×10^4

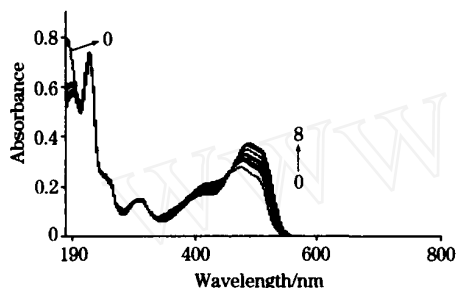


Fig 3 Absorption spectra of Sudan I in acetonitrile-water mixed solvent

Moisture content (%): 0: 0; 1: 10; 2: 20; 3: 30; 4: 40; 5: 50; 6: 60; 7: 70; 8: 80

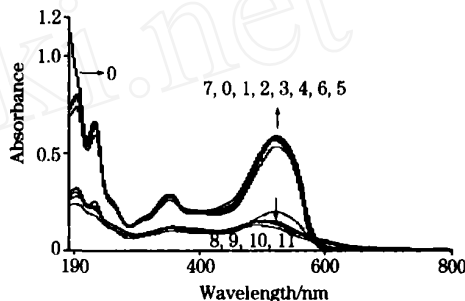


Fig 5 Absorption spectra of Sudan III in acetonitrile-water mixed solvent

Moisture content (%): 0: 0; 1: 10; 2: 20; 3: 30; 4: 40; 5: 45; 6: 50; 7: 55; 8: 60; 9: 65; 10: 70; 11: 75

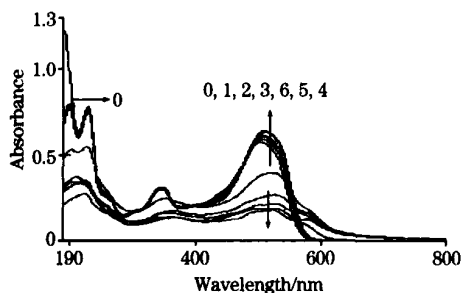


Fig 4 Absorption spectra of Sudan III in acetonitrile-water mixed solvent

Moisture content (%): 0: 0; 1: 10; 2: 20; 3: 30; 4: 40; 5: 50; 6: 55; 7: 60; 8: 65; 9: 70; 10: 75; 11: 80

由图3~图5可以看出,在乙腈介质中,苏丹红 I, III, IV在200 nm左右均出现 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的特征吸收峰;而在乙腈-水混合介质中,该特征吸收峰强度明显降低。由图及实验

所得数据可知,在苏丹红的乙腈溶剂中加水后,主要影响其可见区的特征吸收峰。

由表2可以看出,当含水量由10%增大到80%时,苏丹红 I的特征吸收峰逐渐红移,最大红移值可达13 nm;吸收强度逐渐增大,最大增幅为34.5%。苏丹红 III的特征吸收峰也逐渐红移,最大红移值达28 nm;当含水量在0~40%时,吸收强度随含水量的增大而增大;含水量在40%~50%时,吸收强度达到最大值0.639,最大增幅为11%;含水量大于50%时,吸收强度明显降低。苏丹红 IV的特征吸收峰先红移后蓝移;但当含水量0~50%时,吸收强度随含水量的增大略有增加;含水量在50%时,吸收强度达到最大值0.591,增幅仅为2.5%,含水量大于50%时,吸收强度明显降低。当含水量超过60%时,溶液中明显有苏丹红 III, IV固体析出。

苏丹红 I, III, IV属萘系邻羟基偶氮染料,其存在偶氮-醌腭异构体互变,在极性溶剂乙腈中,平衡向有利于醌式异

构体的方向移动, 酞腈体分子内氢键较强^[9]。在乙腈-水混合溶剂中, 乙腈与水形成分子间氢键。在实现 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁时, 苏丹红 I, III, IV 的分子内氢键被破坏, 扩大了 π 键的离域范围, 从而使 $\lambda_{\max}$ 红移、吸收增强^[10]; 物质吸收的光能一部分用以 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 另一部分用于破坏氢键。氢键被破坏,

$n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所需能量减小, 因此在乙腈-水混合溶剂中, 该特征吸收峰强度明显降低。而当含水量逐渐增大到一定程度时, 由于苏丹红 III, IV 的疏水基较大而逐渐从溶液中析出, 吸收强度明显降低。

Table 2 $\lambda_{\max}$ of Sudan I, III and IV in acetonitrile-water mixed solvent

Moisture content/ %	0	10	20	30	40	50	55	60	65	70	75	80
Sudan I $\lambda_{\max}/\text{nm}$	474	477	480	481	481	482		485		486		487
A	0.278	0.302	0.311	0.325	0.327	0.330		0.347		0.364		0.374
Sudan III $\lambda_{\max}/\text{nm}$	502	506	507	509	509	510	510	524	527	530		
A	0.576	0.591	0.614	0.606	0.639	0.638	0.633	0.394	0.268	0.038		
Sudan IV $\lambda_{\max}/\text{nm}$	514	516	516	518	518	519	519	517	497	488	487	
A	0.578	0.574	0.571	0.581	0.581	0.591	0.583	0.536	0.202	0.155	0.131	

3 结 论

(1) 苏丹红 I, III, IV 的紫外-可见光谱特征吸收峰在极性溶剂中较在非极性溶剂中略有红移, 这与理论推测相符。

(2) 在乙腈-水混合介质中, 随含水量增大, 苏丹红 I 的特征吸收峰逐渐红移, 最大红移值可达 13 nm, 吸收强度亦

逐渐增大, 最大增幅为 34.5%; 苏丹红 III 的特征吸收峰也逐渐红移, 含水量在 40%~50% 时, 吸收强度最大增幅为 11%; 苏丹红 IV 的特征吸收峰先红移后蓝移, 含水量在 50% 时, 吸收强度增幅仅为 2.5%。

(3) 在乙腈-水混合体系中, 导致苏丹红 I, III, IV 特征吸收峰红移的原因是由于分子内氢键被破坏, 扩大了 π 键离域范围所致。

参 考 文 献

- [1] HUANG Jian-dong, LIU Er-sheng, DAI Zhi-fei, et al (黄剑东, 刘尔生, 戴志飞, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(5): 673.
- [2] LIU Xue-jing, LI Na, ZHAO Feng-lin, et al (刘雪静, 李娜, 赵凤林, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2002, 30(5): 583.
- [3] YUAN Bo, DOU Xiao-ming (袁波, 窦晓鸣). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1319.
- [4] GONG Zhen, LI Xiang-yuan, LI Ze-rong (龚珍, 李象远, 李泽荣). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2004, 25(3): 539.
- [5] BIAN Feng-ling, LIU Ming-zhu, SHENG Fen-ling (卞凤玲, 柳明珠, 盛芬玲). Acta Physico-Chemica Sinica(物理化学学报), 2004, 20(4): 337.
- [6] GU Ren-ao, SUN Yu-hua, CAO Pei-gen, et al (顾仁敖, 孙玉华, 曹佩根, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2002, 23(10): 1960.
- [7] WANG Luo-xin, LÜ Jun, DU Zong-liang, et al (王罗新, 吕军, 杜宗良, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(2): 183.
- [8] WU Feng, HUA He-lin, DENG Nan-sheng (吴峰, 华河林, 邓南圣). Environmental Chemistry(环境化学), 2000, 19(4): 348.
- [9] ZHAN Hao-qiang, TIAN He (詹豪强, 田禾). Colorant Industry(染料工业), 2004, 24(2): 183.
- [10] ZHOU Jing, JIN Wei-jun, DU Li-ming (周静, 晋卫军, 杜黎明). Journal of Analytical Science(分析科学学报), 2002, 18(6): 472.

UV-Vis Spectroscopic Characterization of Sudan Series in Organic Solution

ZHANG Jin-ping, YANG Sheng-ke*, DUAN Lei, WANG Wei-ke

School of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, China

Abstract The UV-Vis spectroscopic characterization of Sudan I, Sudan III and Sudan IV in nonpolar solvent ligarine, polar solvent acetonitrile, and acetonitrile-water mixture was studied. The characteristic absorption peaks of sudan series were a little red shifted in polar solvent compared to that in nonpolar solvent. In acetonitrile-water mixture the red shift of characteristic absorption peaks of sudan I and sudan III is respectively 13 and 8 nm, but the characteristic absorption peaks of sudan IV are red shifted before blue shifted. The increased adsorption strength of Sudan I, Sudan III and Sudan IV is 34.5%, 11% and 2.5% respectively. For these, the important reason is that the destroyed intramolecular hydrogen bond in Sudan series enlarges the scope of the π delocalized bond in polar solvent.

Keywords Sudan; Ligarine; Acetonitrile; Acetonitrile-water; UV-Vis spectra

(Received Feb. 18, 2006; accepted Jun. 3, 2006)

* Corresponding author