

⑫ 49-52

一种菁染料在溶液中的聚集状态研究

宫永宽¹⁾ 魏永锋¹⁾ 党高潮¹⁾ 吕亚鹏²⁾

TQ614.4

(1)西北大学化学系,710069,西安;2)陕西省环境保护研究所,710061,西安;第一作者 35岁,男,讲师)

A 摘要 用分光光度法记录了一种菁染料在不同溶剂中的吸收光谱,研究了染料浓度,溶剂性质,外加盐离子和温度对染料聚集状态的影响。在适当条件下可以获得所需要的染料聚集状态。

关键词 菁染料;聚集态;吸收光谱;分光光度法

分类号 O657.32

溶剂

菁染料的聚集状态在卤化银乳剂光谱增感中具有极其重要的作用^[1]。近几年来,对某些菁染料的聚集状态的研究使得染料二聚热和J-聚集热的测量得以实现^[2,3],从而为光谱增感研究提供了新的实验数据和手段^[4]。为了进一步发挥菁染料的光谱增感作用,研究增感机理,解释乳剂生产过程,我们对4,5,4',5'-二苯并-9-乙基-3,3'-二(3-磺酸丙基)噻碳菁三乙胺盐(以下简称染料I)在溶液中的聚集行为进行了较为系统的研究。通过浓度,溶剂,外加盐离子及温度对染料聚集状态影响的实验测量,可望对聚集作用的规律性有所了解,并对实际生产过程有一定的指导意义。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

7520分光光度计及751G分光光度计,染料I的处理及性质见文献2,其他试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

分别测定染料浓度,溶剂组成,外加盐离子及温度等对染料I溶液吸收光谱的影响,用自制的超薄比色池测定较高浓度的染料溶液的吸收光谱,在751G型分光光度计上增加恒温装置,测定温度对吸收光谱的影响。

2 结果与讨论

2.1 染料浓度对其聚集状态的影响

染料I在DMF-H₂O(35%DMF,V/V)中的吸收光谱(图1)及用摩尔消光系数表示的吸收图谱(图2)表明,染料I具有M(580 nm),H(540 nm)和J(660 nm)吸收谱带,分别对应于染料单分子,H聚集体和J聚集体^[5]。染料I在35%的DMF水溶液中,当浓度小于10⁻⁵mol/L时,染料I基本上以单分子形式存在,随着浓度的增加,在540 nm逐渐出现H吸收带,H聚集体比例升高。H聚集体与单分子染料以平衡形式存在,其平衡常数与溶剂组成密切相关。当染料浓度达到4.0×10⁻³mol/L(35%DMF),有J聚集体形成,浓度再增大时,J吸收峰显著升高。H聚集体,特别是J聚集体的形成需要较高的染料浓度。由此可见,H聚集体和J聚集体是多个染料分子之间相互作用的结果,实验证明该体系中的H聚集

体为二聚体⁽²⁾, J 聚集体为 6 个以上染料 I 分子组成的聚集结构⁽³⁾。在不同的溶剂中, 聚集体出现时染料 I 的最小浓度相差很大。

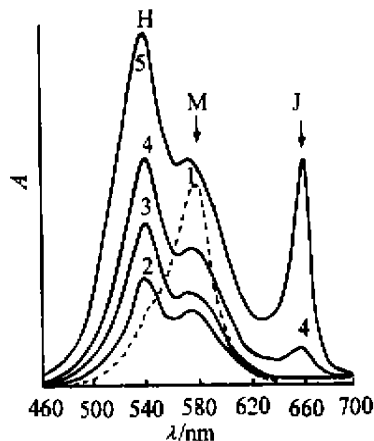


图 1 染料 I 在 DMF-水(35%DMF)中的吸收光谱(25℃)

Fig. 1 Absorption Spectra of Dye I in DMF(35%)-H₂O

染料 I 浓度($\times 10^5$ mol/L):

1-1.0, 2-100, 3-300, 4-400, 5-1 000

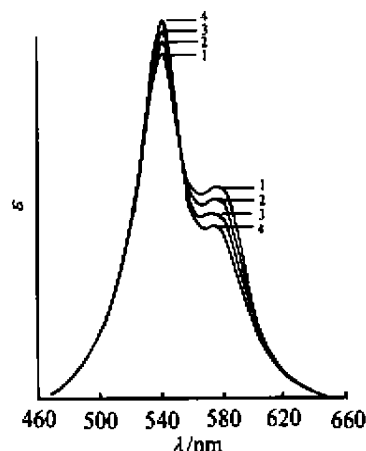


图 2 染料 I 在 DMF-水(15%DMF)中的吸收光谱(25℃)

Fig. 2 Absorption Spectra of Dye I in DMF(15%)-H₂O

染料 I 浓度($\times 10^3$ mol/L):

1-2.0, 2-4.0, 3-8.0, 4-14.0

2.2 溶剂对聚集状态的影响

染料 I 在不同溶剂中的吸收光谱(图 3)表明溶剂对其聚集状态有显著影响, 在一系列溶剂中测定染料 I 出现 J 吸收带时的最小浓度, 结果列于表 I。可以看出染料 I 在不同溶剂中形成 J 聚集体的最小浓度相差很大。在水中很小(约为 2.0×10^{-6} mol/L), 而在 45%DMF 中则很高(约为 1.1×10^{-2} mol/L)。这是因为 J 聚集体是平面型分子之间的一种紧密排列结构⁽⁵⁾, 在大部分有机溶剂中, 特别是非极性有机溶剂中, 由于对较大分子量有机染料的溶解性能较好, 加之离子性的染料 I 相互接近时的静电斥力较大, 所以在染料浓度小时很难产生紧密排列的 J 聚集体。水的介电常数很高, 使染料离子间的静电斥力降低, 水分子间的氢键缔合结构使染料分子之间容易接近, 因而易形成 J 聚集体, 即形成 J 聚集体时所需染料浓度很小。随着溶液中 DMF 含量增加, 水分子间的氢键缔合度减少, 染料分子间的聚集作用, 特别是 J 聚集作用减弱, 产生 J 聚集体所需的染料浓度升高。当溶液中加入无机盐离子时, 一方面使染料离子间静电斥力减小, 另一方面使水分子的定向排列作用增强, 使染料分子易于聚集。如果将 J 聚集体看成高度分散的“固体溶质”, 则形成 J 聚集体的最低染料浓度就是该条件下 J 聚集体的溶解度。在高浓度时, 特别是含有外加盐离子时, J 聚集体的溶解度表现为饱和溶解度, 即单分子和 H 聚集体的总浓度基本不变(图 4)。

2.3 外加盐离子的影响

由表 1 结果对比发现, 外加盐离子使染料 I 形成 J 聚集体的浓度大幅度降低。图 5 表明, 对于相同浓度的染料 I 溶液, 当外加盐离子浓度增大时, J 聚集体含量随之增加, 对应条件下 J 聚集体的溶解度降低。研究表明, 对染料聚集起作用的主要是与染料离子电性相反的外加盐离子⁽⁶⁾, 这些离子的电价越高对 J 聚集体形成的作用越大。在含 15%DMF 的水溶液中, 要使 4.0×10^{-5} mol/L 的染料 I 形成 J 聚集体需加入一价金属离子的最小浓度为 5.0×10^{-3} mol/L; 而需二价金属离子的最小浓度为 5.0×10^{-4} mol/L。实验测得约有一半染料 I 的二价金属离子处于束缚状态⁽⁷⁾。随着外加盐离子浓度增加, J 聚集体可从溶液中絮凝出来。所以, 外加盐离子对染料聚集的影响除电化学作用外, 还可能直接与染料分子形成“难溶盐”。

附表 染料 I 形成 J 聚集体的最小浓度

Tab. The Minimal Concentrations of Dye I for Forming J-aggregates

溶 剂	染料浓度/(10^{-4} mol/L)	
	不含盐	含 0.100 mol/L KBr
H ₂ O	2.0	0.3
DMF-H ₂ O(15%DMF)	480	8.0
DMF-H ₂ O(35%DMF)	400	35
DMF-H ₂ O(45%DMF)	11 000	1 000

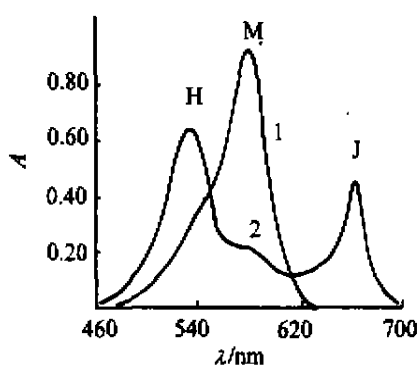


图 3 染料 I 溶液的吸收光谱(25℃)

Fig. 3 Absorption Spectra of Dye I

1— 1.0×10^{-5} mol/L 甲醇溶液
2— 8.0×10^{-6} mol/L 水溶液

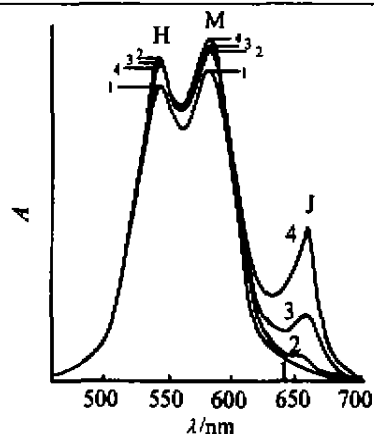


图 4 染料 I 在含 0.10 mol/L KBr 的 35% DMF 水溶液中的吸收光谱(25℃)

Fig. 4 Absorption Spectra of Dye I in DMF(35%)-H₂O
染料浓度($\times 10^{-5}$ mol/L): 1—9.0, 2—9.5, 3—10.4, 4—12

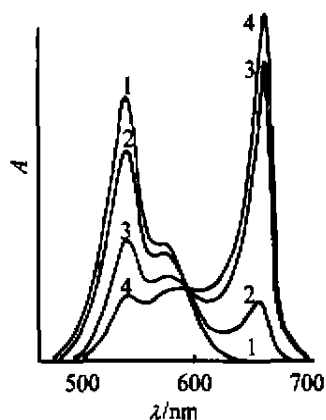


图 5 1.0×10^{-4} mol/L 染料 I 在含不同浓度 KBr 的 15% DMF 溶液中的吸收光谱

Fig. 5 Absorption Spectra of 1.0×10^{-4} mol/L Dye I in DMF (15%)-H₂O Solutions Containing KBr

KBr 浓度(10^{-3} mol/L): 1—0, 2—5.0, 3—10.0, 4—20.0 染料浓度(10^{-5} mol/L): 1—4.0, 2—5.0, 3—6.0, 4—8.0

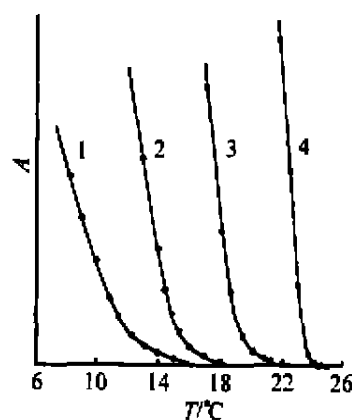


图 6 含 0.100 mol/L KBr 的 35% DMF 中染料 I 的 J 谱带随温度的变化

Fig. 6 The Effect of Temperature on J-absorbance of dye I in DMF (35%)-H₂O Containing 0.100 mol/L KBr.

2.4 温度对聚集的影响

对相同浓度的染料 I 溶液,当只有单分子和二聚集体存在时,在 15~60℃ 范围内吸收光谱基本不随温度变化。但对于含有或将有 J 聚集体生成的染料 I 溶液,降低温度时吸收光谱的变化与增加外加盐离子时的吸收光谱变化(图 5)类似。不同浓度的染料 I 溶液在 J 聚集体最大吸收处的吸光度随温度的变化关系绘于图 6。由图 6 可知 J 聚集体随温度的降低(或升高)而可逆地生成(或解聚)。这一结果说明 J 聚集体具有普通难溶盐的溶解度变化规律,说明 Daltrozzo 等人把 J 聚集体看成难溶盐来处理是合理的。

综上所述,染料 I 在溶液中的聚集状态受浓度,溶剂,外加盐离子及温度等多种因素的影响。H 聚集体和 J 聚集体的形成需要较高浓度,他们是多个染料分子之间相互作用的结果。J 聚集体在许多方面具有难溶盐的性质,可以当作难溶盐来进行处理。在适当条件下,可以得到所需要的染料聚集状态,从而使科学研究和生产实践获得更好的结果。

参 考 文 献

- 1 Carroll B H. Introduction to Photographic Theory. New York, Wisley & Sons, 1980. 171
- 2 宫永宽,申洁如,钟广学等.光谱增感菁染料自缔合作用的热力学研究.感光科学与光化学,1989(3):40~45
- 3 宫永宽,申洁如,钟广学等.J 聚集体和 J 聚集热.感光科学与光化学,1989(4):25~30

- 4 罗学红,刘秀芳,徐汉生.国内菁染料研究新进展.感光材料,1992(5):3~8
- 5 米斯 C H K,詹姆斯 T H 著.照相过程理论(上册)陶宏等译.北京:科学出版社,1979.310~318
- 6 Daltrozzo E, Scheibe G, Gschwind K, et al. On the Structure of the J-aggregates of pseud isocyanine. *Photogr. Sci. Eng.*,1974,18(4):441~450
- 7 周金涓,杨建武,申洁如.外加盐反离子对一种阴离子菁染料的 J 聚集效应.感光科学与光化学,1989(1):37~41

责任编辑 时亚丽

A Study on the Aggregation State of a Cyanine Dye in Solutions

Gong Yongkuan¹⁾ Wei Yongfeng¹⁾ Dang Gaochao¹⁾ Lu Yapeng²⁾

(1)Department of Chemistry, Northwest University, 710069, Xi'an; 2)The Institute of Shaanxi Environmental Protection Science, 710061, Xi'an)

Abstract The absorption spectra of a cyanine dye are recorded by spectrophotometry in different solvents. The effects of environmental variables on dye I aggregation states as concentration, solvent, additives and temperature are discussed. The needed aggregation state can be obtained in the suitable conditions.

Key words cyanine dye; aggregation state; absorption spectrum; spectrophotometry

· 补 白 ·

国际出版非政府间组织

国际出版商联合会(International Publishers Association,简称 IPA),1896年成立于法国巴黎,总部设于瑞士日内瓦。该会每4年召开一次全体成员大会,设有执委会、会长和秘书长,现有44个国家协会会员和4个国际性联络成员(美洲出版商集团、国际学术出版商协会、国际严肃音乐出版商联合会和国际科学、技术与医学出版商协会),出版有《国际出版商通报》和会议录、报告等。

国际连续出版物联合会(International Federation of the Periodical Presses,简称 IFPP),1910年7月26日成立于比利时布鲁塞尔,1925年1月在巴黎重建,总部设于英国伦敦。现有国家性分会29个,每两年召开一次全体成员大会,选举执委会和各工作委员会。

国际报纸出版商联合会(International Federation of Newspaper Publishers,简称 IFNP),1948年6月25日在法国巴黎成立并设总部,现约有24个国家性协会和若干个成员。

国际古旧书商联合会(International League of Antiquarian Booksellers,简称 IAB),1948年9月3日成立于荷兰阿姆斯特丹,总部设于德国柏林。现有国家性协会会员18个,每年举办国际古旧图书博览会,进行期刊、出版物、手稿、珍本的交易。

国际书商联合会(International Booksellers Federation,简称 IBF),1956年9月18日成立于德国法兰克福,总部设于奥地利维也纳。该会每4年举行一次大会,约有20个国家性协会会员和200余名联系会员及特别会员。出版有《国际书商通报》等刊物。

国际图书委员会(International Book Committee,简称 IBC),1973年成立,总部现设于荷兰海牙。现约有16个非政府间组织成员,主要有《国际版权学会(International Copyright Society)、国际书商联合会、国际青年读物局(International Board on Books for Young People)、国际古旧书商联合会、国际报纸出版商联合会、国际期刊出版社联合会和国际出版商协会等。

(姚 远 编译)