

四磺化酞菁钴在微乳液、醇-水体系中的二聚现象研究

袁诗海 吴星* 吕琳 郭荣

(扬州大学师范学院化学系, 扬州 225002)

采用分光光度法研究了四磺化酞菁钴(CoTSPc), 在微乳液(TritonX-100-壬烷-正戊醇-水)、醇-水(甲醇、乙醇、丙醇)体系中的二聚现象, 计算了 CoTSPc 的二聚常数 K_D 。结果表明, CoTSPc 的二聚常数 K_D 值随着微乳液中表面活性剂的浓度及醇-水溶液的介电常数的增加而减小。

关键词: 酞菁 钴 二聚常数 微乳液

自 Abel^[1]发现酞菁钴配合物具有键合氧气的功能后, 人们开辟了酞菁配合物除作为颜料、光、电材料等以外的一个更广泛的应用领域—用作氧化还原的催化剂。然而, 和许多水溶性染料一样, 磺化酞菁金属配合物在水溶液中有较强的二聚倾向, 二聚体的形成对配合物的催化、敏化等性能有很大影响。因而, 探讨酞菁配合物聚合的影响因素, 寻找抑制酞菁配合物聚合措施的研究受到了人们的重视^[2,3]。本文首次研究了四磺化酞菁钴(CoTSPc) 在微乳液(Triton X-100-壬烷-正戊醇-水)及醇-水体系(甲醇、乙醇、丙醇)中的电子吸收光谱的变化, 计算了 CoTSPc 在这些体系中的二聚常数。结果表明, 微乳液、醇对 CoTSPc 有明显的增敏和解聚的作用。

实 验 方 法

1 仪器和试剂

紫外可见吸收光谱用日本岛津UV-240紫外可见分光光度计测定; 体系pH值以醋酸-醋酸钠体系维持, 用上海第二分析仪器厂pH S-3型酸度计测定; 温度用上海实验仪器厂501型超级恒温槽控制, 测定温度为 20 ± 0.5 。 CoTSPc 按文献[4]方法合成并经色谱分离提纯; Triton X-100由上海试剂厂进口分装; 微乳液原液重量比为Triton X-100 壬烷 戊醇 水 = 10 0.80 5.2 84(由相图测定该体系为 o/w 型); 其余试剂为分析纯。水为三次蒸馏水。

2 实验过程

取微乳液原液, 以水为溶剂, 准确配制不同浓度的微乳液(Triton X-100浓度范围为 $0.1 \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$)。在一组50ml容量瓶中加入一定量的 CoTSPc 水溶液(CoTSPc 的浓度为 $9.720 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$), 以不同浓度的微乳液稀释到刻度, 恒温4个小时后, 以微乳液为参比, 在1cm石英比色皿中测定特定波长下的吸光度。将上述一组溶液用不同浓度的微乳液逐

收稿日期: 1995-07-27。

江苏省教委自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 袁诗海, 男, 47岁, 讲师。研究方向: 大环配合物的研究。

步稀释,即可测定不同浓度CoTSPc在不同浓度微乳液中的吸光度。用不同体积比的醇水溶液代替微乳液,重复上述实验,可以测定不同浓度CoTSPc在不同醇水体系中的吸光度。

结果讨论

1 CoTSPc的电子吸收光谱

CoTSPc在水、微乳液、醇水体系中的电子吸收光谱见图1、2。从图中可以看出在水中CoTSPc在656 nm、624 nm、320 nm处出现吸收峰,一般认为^[5]656 nm为CoTSPc的Q带对应于分子轨道的 $\alpha_{1u}-e_g(\pi-\pi^*)$ 跃迁,624 nm为CoTSPc的二聚体Q带分裂峰,320 nm为Soret带对应于分子轨道的 $\alpha_{2u}-e_g(\pi-\pi^*)$ 跃迁。在微乳液、醇水体系中CoTSPc的624 nm处吸收显著下降,甚至吸收峰消失。CoTSPc的Q带在微乳液中的红移至672 nm,在醇中红移至664-666 nm,且吸收增强。CoTSPc的Soret带也红移近20 nm。从CoTSPc在上述体系中的电子吸收光谱可以看出,微乳液及醇对CoTSPc都有增敏、解聚作用,且解聚作用随着微乳液中Triton X-100的浓度的增加而增加,而相同体积醇的解聚作用顺序为丙醇>乙醇>甲醇。

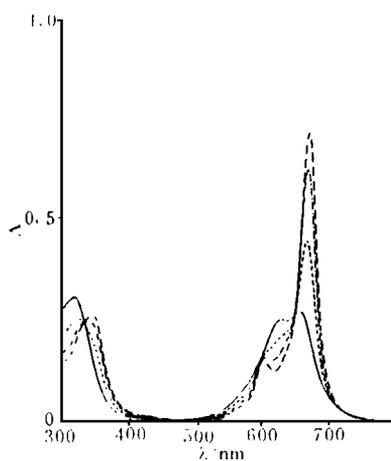


图1 1.0×10^{-5} mol/L CoTSPc在微乳液中的电子吸收光谱

Fig 1 Absorption spectra of CoTSPc in microemulsion

Triton X-100
 ——0% ---0.1%
 - - - - 0.2% - - - - 0.3%

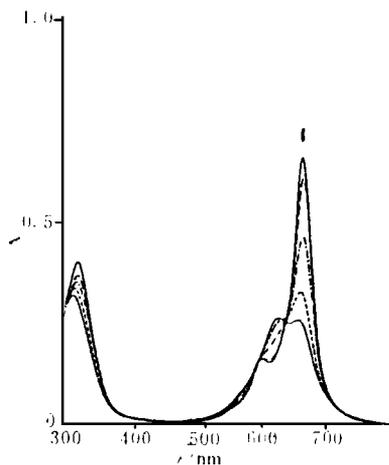


图2 1.0×10^{-5} mol/L CoTSPc在醇水=5:20体系中的吸收光谱

Fig 2 Absorption spectra of CoTSPc in aqueous alcoholic system (alcohol:water=5:20)

——H₂O ---MeOH
 - - - - EtOH - - - - PrOH
 ---EtOH-PrOH

2 CoTSPc的二聚常数

CoTSPc的单体M与二聚体D在水溶液中存在下列平衡:



平衡时各物质浓度关系为:

$$C_T = C_M + 2C_D \tag{2}$$

$$K_D = C_D / C_M^2 \tag{3}$$

式中 C_T 为 CoTSPc 的总浓度, C_M 、 C_D 分别为 CoTSPc 的单体、二聚体的表现浓度, K_D 为二聚常数。设 CoTSPc 单体、二聚体在某特定波长处单摩尔吸光系数分别为 ϵ_M 、 ϵ_D , 溶液吸光度为 A , 则:

$$A = \epsilon_M C_M + 2\epsilon_D C_D \tag{4}$$

测定不同浓度 C_T 的吸光度 A , 采用文献[6]方法求解, 即可求出 ϵ_M 、 ϵ_D 、 K_D 。

CoTSPc 在水、微乳液、醇-水体系中的 K_D 值列于表 1—3。

表 1 CoTSPc 在水、 $1.524 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 微乳液中的 K_D 值

Table 1 K_D of CoTSPc in Water and in $1.524 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ M microemulsion

$C_T \times 10^5 \text{ mol/L}$	A (H ₂ O)				A (mic) [*]			
	666 nm	656 nm	628 nm	316 nm	666 nm	656 nm	628 nm	316 nm
0.324	0.173	0.193	0.168	0.205	0.209	0.206	0.162	0.210
0.648	0.321	0.355	0.338	0.409	0.372	0.375	0.323	0.413
0.972	0.463	0.507	0.508	0.614	0.518	0.531	0.493	0.613
1.296	0.600	0.653	0.678	0.818	0.653	0.678	0.660	0.811
1.620	0.734	0.795	1.849	1.023	0.781	0.820	0.827	1.010
1.994	0.866	0.935	1.019	1.227	0.905	0.953	0.994	1.205
$\epsilon_M \times 10^{-5}$	0.669	0.757	0.515	0.635	0.835	0.788	0.492	0.68
$\epsilon_D \times 10^{-5}$	0.348	0.350	0.529	0.630	0.189	0.305	0.525	0.580
$K_D \times 10^{-5}$	1.93	1.67	1.80	1.84	0.965	1.02	0.95	0.96
$K_D \times 10^{-5}$		1.81				0.97		

* concentration of Triton X-100: $1.524 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

表 2 CoTSPc 在不同浓度微乳液中的 K_D 值

Table 2 K_D of CoTSPc in M microemulsion of D ifferent Concentration

$C_T \times 10^5 \text{ mol/L}$	A ₆₅₆				A ₆₆₆			
	1.524 [*]	3.084	4.626	6.168	1.524	3.084	4.626	6.168
0.324	0.206	0.218	0.228	0.235	0.209	0.243	0.270	0.288
0.648	0.375	0.400	0.417	0.430	0.372	0.428	0.475	0.506
0.972	0.531	0.566	0.589	0.606	0.514	0.592	0.650	0.689
1.296	0.678	0.722	0.749	0.770	0.643	0.741	0.807	0.850
1.620	0.820	0.871	0.901	0.926	0.768	0.877	0.952	0.996
1.944	0.953	1.016	1.048	1.076	0.886	1.017	1.087	1.132
$\epsilon_M \times 10^{-5}$	0.788	0.811	0.830	0.850	0.835	0.955	1.050	1.110
$\epsilon_D \times 10^{-5}$	0.305	0.286	0.277	0.260	0.189	0.143	0.113	0.090
$K_D \times 10^{-5}$	1.02	0.70	0.60	0.523	0.97	0.70	0.60	0.467

* concentration of Triton X-100: $\times 10^{-3} \text{ mol/L}$

从表中数据可以看出: (1) $\lambda > 640 \text{ nm}$ 时, $\epsilon_M > \epsilon_D$, $C_T - A$ 关系负向偏移朗伯-比耳定律; $\lambda = 320 \sim 640 \text{ nm}$ 时, CoTSPc 的 $\epsilon_D > \epsilon_M$, $C_T - A$ 关系正向偏移朗伯-比耳定律(图 3 所示的 CoTSPc 的 $A / C_T - \lambda$ 曲线反映的规律与计算结果相吻合); (2) 随着微乳液中 Triton X-100 浓度及醇-水溶液中醇的体积分数的增加, ϵ_M 逐渐增大, 而 ϵ_D 、 K_D 逐渐减小; (3) 相同醇体积分数的醇-水体系使 K_D 值减小的程度为 $\text{PrOH} > \text{EtOH} > \text{MeOH}$ 。

表3 CoTSPc 在醇-水中 K_D 值

Table 3 K_D of CoTSPc in Aqueous Alcoholic Solution

$C_T \times 10^5 \text{ mol/L}$	A 666								
	MeOH*			EtOH			PrOH		
	0.08	0.16	0.24	0.08	0.16	0.24	0.08	0.16	0.24
0.324	0.197	0.222	0.272	0.207	0.248	0.294	0.214	0.286	0.349
0.648	0.361	0.414	0.515	0.378	0.466	0.565	0.396	0.546	0.686
0.972	0.511	0.590	0.740	0.532	0.663	0.819	0.561	0.789	1.012
1.296	0.635	0.756	0.951	0.676	0.847	1.058	0.718	1.017	1.328
1.620	0.790	0.915	1.153	0.813	1.020	1.286	0.867	1.235	1.635
1.944	0.923	1.068	1.347	0.946	1.186	1.503	1.012	1.445	1.934
$6t \times 10^{-5}$	0.734	0.770	0.904	0.760	0.840	0.950	0.765	0.940	1.100
$d \times 10^{-5}$	0.283	0.279	0.275	0.240	0.185	0.100	0.278	0.265	0.230
$K_D \times 10^{-5}$	0.817	0.380	0.195	0.600	0.214	0.035	0.520	0.149	0.014

* volume percent of alcohol in aqueous alcoholic solution

3 CoTSPc 的 K_D 与醇水溶液介电常数之间的关系

醇对 CoTSPc 的解聚早已被人们所发现^[7], 不少作者根据 $\lg K_D$ 与 $\lg [H_2O]$ 具有良好线性关系而得出结论, 认为 CoTSPc 的二聚可表示成



也有作者认为^[3] $\lg K_D$ 与醇的摩尔分数具有线性关系。

分析本文测定的 CoTSPc 在不同醇-水体系中的 K_D 值(见表 4), 发现在同种醇组成的不同体积比的醇水体系中 $\lg K_D$ 、 $\lg [H_2O]$ 具有线性关系, 相同体积比的不同种醇对 K_D 影响程度为: $PrOH > EtOH > MeOH$ (见图 4)。

综合上述实验事实, 可以肯定水的量对 CoTSPc 的二聚程度有很大关系, 若将其影响归结为是由于聚合反应按(5)式进行, 应该有 CoTSPc 在不同醇-水体系中的 $\lg [H_2O] \sim \lg K_D$ 具有相同的斜率, 而实验结果表明在不同醇-水体系中 $\lg [H_2O] \sim \lg K_D$ 的斜率是不同的, 因而水的量对 CoTSPc 的二聚影响并非完全是由于水参与二聚反应所造成。

众多事实表明, 磺化酞菁在强极性溶剂中都会发生二聚, 而二聚程度与溶剂的本性有很大关系。我们测定 CoTSPc 在 DMF、DM SO、乙腈及甲醇、乙醇、丙醇与水混合溶剂中的电子吸收光谱发现, CoTSPc 的解聚程度与溶液的介电常数有关。分析水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇的介电常数 D 与 1 升溶剂中溶剂的摩尔数 M_{mol} 的关系, 发现二者满足下式

$$D = 1.328M_{mol} + 1.866 \quad (6)$$

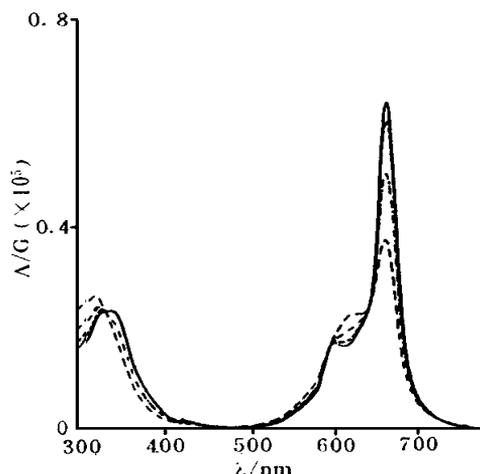


图3 CoTSPc 的 $A/C_T - \lambda$ 曲线

Fig 3 Curves of A/C_T and λ of CoTSPc

C_T : ——— $0.324 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
 - - - $0.648 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
 - · - · $0.972 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
 · · · · $1.296 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

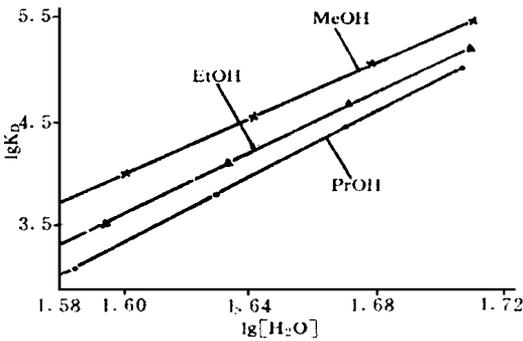


图 4 CoTSPc $\lg K_D$ - $\lg [H_2O]$ 曲线

Fig 4 Relationship between $\lg K_D$ and $\lg [H_2O]$

应用 (6) 式计算了醇水混合溶液的介电常数, 并与 CoTSPc 在这些体系中的 $\lg K_D$ 值进行了曲线拟合(数据见表 4), 结果表明 CoTSPc 的 K_D 与溶液介电常数 D 之间满足下列关系

$$\lg K_D = 0.11805D - 3.930 \quad (7)$$

相关系数 $R = 0.9978$, 说明 CoTSPc 的二聚随着溶液的介电常数的增加而增加, 这是我们对 CoTSPc 二聚影响因素研究的新发现。

表 4 溶液介电常数对 CoTSPc 的 K_D 的影响

Table 4 Relationship between Dielectric Constants and K_D of CoTSPc

	V_1^*	M^{**}	D	$\lg K_D$
MeOH-H ₂ O	0.08	53.45	74.65	4.912
	0.16	51.51	72.00	4.550
	0.24	49.71	69.59	4.290
	0.32	46.68	65.43	3.793
EtOH-H ₂ O	0.08	52.67	73.59	4.778
	0.16	49.97	69.89	4.330
	0.24	47.40	66.41	3.950
	0.32	44.49	62.86	3.458
PrOH-H ₂ O	0.08	52.27	73.06	4.716
	0.16	49.02	68.60	4.173
	0.24	45.85	64.29	3.602
	0.32	42.66	59.99	3.152

* volume percent of alcohol in aqueous alcoholic solution

** the number of molar of alcohol and water

参 考 文 献

[1] Abel, E. W., Pratt, J. M., Whelan, R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **4**, 449 (1971).
 [2] 吴 星等, 感光科学与光化学, **12**(1), 49 (1994).
 [3] Yu-Chu, Y., Ward, J. R., *Inorg. Chem.*, **24**(12), 1765 (1985).
 [4] Weber, J. H., Busch, D. H., *Inorg. Chem.*, **4**, 469 (1965).
 [5] Elaine, S. D.; Lever, A. B. P. et al, *J. Phys. Chem.*, **89**(26), 5699 (1985).
 [6] 吴 星, 袁诗海等, 分析化学, **24**(2), 185 (1996).
 [7] Abel, E. W., Pratt, J. M., Whelan, R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **6**, 509 (1976).
 [8] 戚文彬, 朱中利, 化学学报, **45**, 707 (1987).

DIMERIZATION OF COBALT (II) TETRASULFOPHTHALOCYANINE IN MICROEMULSION AND AQUEOUS ALCOHOLIC SOLUTIONS

Yuan Shihai Wu Xing Lu Lin Guo Rong

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002)

The dimerization of cobalt (II) tetrasulfophthalocyanine (CoTSPc) was studied in microemulsion and aqueous alcoholic solution by spectrophotometry. The dimerization constant K_D of CoTSPc was calculated. It was shown that K_D of CoTSPc will be decreased with increasing of concentration of surfactant in microemulsion and alcohol in aqueous solution.

Keywords: phthalocyanine cobalt dimerization microemulsion

欢迎订阅 1997 年《大学化学》

1997 年的《大学化学》即将开始订阅, 请读者注意各地邮局的征订通知。邮发代号 82-314。

《大学化学》是国家教委和国家科委批准的化学教育研究的学术性刊物, 是国内外公开发行的双月刊。主要内容有: 化学教育中重要课题的研讨, 交流教学改革经验, 报导化学科学及其相关学科研究的新进展, 介绍与化学有关的新知识、新技术, 以促进教师知识更新, 扩大学生知识面, 为提高教学水平服务。

主要栏目有: 今日化学、教学研究与改革、知识介绍、计算机与化学、化学实验、师生笔谈、自学之友、国外化学教育、化学史、新书评介等。

读者可在全国各地邮局订阅, 也可向本刊编辑部订阅。杂志定价作了相应变动。1997 年每期定价 4.50 元(含平寄邮费), 全年出版 6 期, 共 27 元。

订费请邮汇至 100871 北京市 北京大学化学楼《大学化学》编辑部, 或由银行信汇至: 中国工商银行海淀区分理处 帐号 891546—15。