

三磺化酞菁在微乳液、胶束、醇-水体系中的二聚现象研究

吴 星* 袁诗海 姚 荣 郭 荣

(扬州大学师范学院化学化工系 扬州 225002)

摘要 本文采用分光光度法研究了三磺化酞菁(S_3Pc)在微乳液(TritonX-100-壬烷-正戊醇-水)、胶束(TritonX-100)、醇(甲、乙、丙醇)-水体系中的二聚现象. 计算了 S_3Pc 的二聚常数 K_D . 结果表明 S_3Pc 的 K_D 随着微乳液、胶束中表面活性剂的浓度的增加而减小;随着醇-水溶液的羟基摩尔浓度(M_{O-H})的增加而增加.

关键词 酞菁, 微乳液, 胶束, 二聚常数

磺化酞菁及主族金属酞菁配合物具有良好的光催化、光敏化性能, 其在光化反应、光合作用模拟、生物抗癌等领域的应用引起了人们的高度重视^[1]. 和大多数有机染料类似, 磺化酞菁在水溶液中有较大的二聚倾向, 二聚体的形成影响了磺化酞菁的光催化、光敏化性能^[2]. 为寻求抑制二聚体产生的措施, 本文研究了三磺化酞菁(S_3Pc)在微乳液(TritonX-100-壬烷-正戊醇-水)、胶束、(TritonX-100)、醇(甲、乙、丙醇)-水体系中的电子吸收光谱, 计算了 S_3Pc 在这些体系中的二聚常数 K_D 及分配系数 k_1, k_d . 并对胶束、微乳液、醇体系促使 S_3Pc 解聚的机理进行了探讨.

1 实验

紫外吸收光谱用日本岛津 UV-240 紫外可见分光光度计测定, 石英比色皿(厚度 1cm); 测定温度为 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 用上海实验仪器厂超级恒温槽控制; pH 值以醋酸-醋酸钠体系维持, 用上海第二分析仪器厂 pH-3 型酸度计测定. 三磺化酞菁按文献[3]方法合成并经色谱分离提纯; TritonX-100 由上海试剂厂进口分装; 微乳液原液重量比为 TritonX-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. 溶液以逐步稀释法配制. 为确保数据的准确性, 所有测定重复两次以上.

2 结果讨论

2.1 S_3Pc 的电子吸收光谱

S_3Pc 在微乳液、丙醇中的电子吸收光谱见图 1 和 2. 随着微乳液、丙醇的浓度增加, S_3Pc 在

690 和 650nm 吸收峰显著增加,而 626 和 600nm 处吸收峰下降,在丙醇中 S_3Pc 的 328nm 处吸收峰红移 10~15nm,所有谱图在 714,644nm 处出现等吸收点,表现为 S_3Pc 二聚体解聚的特征电子吸收光谱的变化^[4](S_3Pc 在胶束中的电子吸收光谱与图 1 相类似).

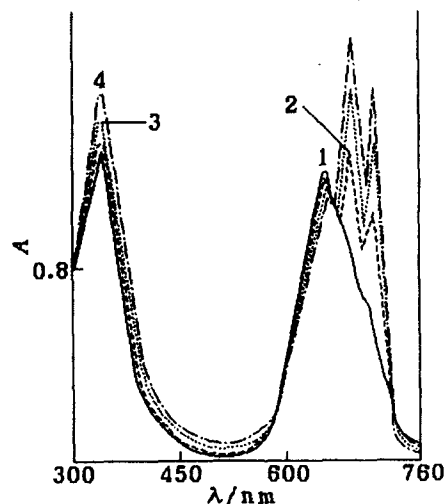


图 1 S_3Pc 在微乳液中的

吸收光谱

微乳液:

1—0.0%; 2—0.1%;

3—0.2%; 4—0.4%

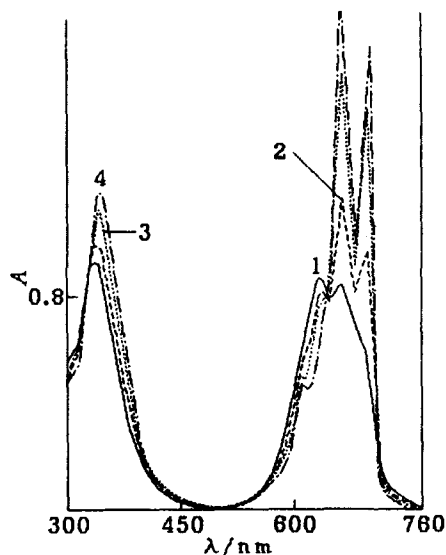


图 2 S_3Pc 在丙醇-水体系中的

吸收光谱

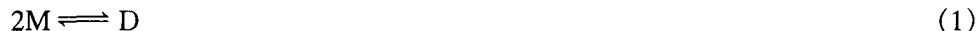
丙醇浓度(体积百分数):

1—0%; 2—8%;

3—16%; 4—24%

2.2 S_3Pc 二聚常数 K_D 的计算

S_3Pc 单体(M)和二聚体(D)在溶液中有下列平衡:



若体系中 S_3Pc 总浓度为 c_T , S_3Pc 的单、双体的浓度分别为 c_M, c_D , 二聚平衡常数为 K_D , 在某一特定波长下溶液的吸光度为 A , S_3Pc 的单、双体以单体计摩尔吸光系数为 ϵ_M, ϵ_D , 有下列关系:

$$c_T = c_M + 2c_D \quad (2)$$

$$A = \epsilon_M c_M + 2\epsilon_D c_D \quad (3)$$

$$K_D = c_D / c_M^2 \quad (4)$$

将式(2), (4)代入式(3)得:

$$\epsilon_M c_T + 0.25 c_T^2 [8K_D \epsilon_D^2 / (\epsilon_D - \epsilon_M)] + A^2 [2K_D / (\epsilon_D - \epsilon_M)] + A c_T [-4K_D \epsilon_D / (\epsilon_D - \epsilon_M)] = A \quad (5)$$

将实验测得的 n 组 c_{T_i}, A_i 值代入(5), 采用文献[5]方法求解, 即得 $\epsilon_M, \epsilon_D, K_D$ 值. S_3Pc 在水、胶束、微乳液、醇-水体系中的 $\epsilon_M, \epsilon_D, K_D$ 值列于表 1~4.

表 1 S_3Pc 在水中的吸光度及 $\epsilon_M, \epsilon_D, K_D$ 计算值

$c_T \times 10^5 \text{ mol/L}$	A				
	625nm	630nm	650nm	658nm	690nm
0.4788	0.180	0.170	0.164	0.146	0.099
0.9576	0.366	0.358	0.307	0.271	0.178
1.436	0.555	0.545	0.443	0.390	0.252
1.915	0.745	0.737	0.574	0.505	0.322
2.394	0.836	0.936	0.703	0.617	0.390
2.873	1.127	1.126	0.830	0.728	0.456
$\epsilon_M \times 10^{-5}$	0.33	0.300	0.416	0.387	0.23
$\epsilon_D \times 10^{-5}$	0.45	0.430	0.224	0.196	0.105
$K_D \times 10^{-5}$	1.45	1.36	1.00	1.34	1.27
$\bar{K}_D \times 10^{-5}$			1.29		

表 2 S_3Pc 在不同 TritonX-100 的浓度下的吸光度及 $\epsilon_M, \epsilon_D, K_D$ 计算值

$c_T \times 10^5 \text{ mol/L}$	A_{690}				A_{658}			
	1.234*	2.468	4.936	7.404	1.234	2.468	4.936	7.404
0.348	0.172	0.209	0.241	0.251	0.214	0.245	0.270	7.404
0.768	0.311	0.387	0.461	0.483	0.385	0.451	0.512	0.529
1.152	0.432	0.546	0.664	0.700	0.536	0.634	0.732	0.761
1.536	0.543	0.692	0.855	0.904	0.674	0.807	0.937	0.978
1.920	0.646	0.828	1.035	1.097	0.802	0.957	1.129	1.136
2.304	0.744	0.957	1.207	1.233	0.924	1.103	1.311	1.375
$\epsilon_M \times 10^{-5}$	0.535	0.609	0.664	0.687	0.667	0.720	0.755	0.768
$\epsilon_D \times 10^{-5}$	0.0917	0.083	0.073	0.067	0.122	0.093	0.067	0.055
$K_D \times 10^{-5}$	0.38	0.20	0.088	0.073	0.403	0.22	0.11	0.07

* 该行数据为 TritonX-100 的浓度, 取 $W_{\text{mol}} = 648.46 \text{ g/mol}$, 浓度单位 $\times 10^{-3} \text{ mol/L}$.表 3 S_3Pc 在微乳液中的吸光度及 $\epsilon_M, \epsilon_D, K_D$ 计算值

$c_T \times 10^5 \text{ mol/L}$	A_{690}				A_{658}			
	1.542*	3.084	4.626	6.168	1.542	3.084	4.626	6.168
0.4788	0.145	0.187	0.227	0.247	0.182	0.227	0.258	0.272
0.9576	0.251	0.321	0.391	0.430	0.322	0.402	0.467	0.486
1.436	0.342	0.435	0.529	0.585	0.447	0.555	0.639	0.671
1.915	0.426	0.538	0.651	0.723	0.563	0.696	0.800	0.837
2.394	0.505	0.633	0.763	0.851	0.673	0.827	0.950	0.990
2.873	0.650	0.712	0.867	0.967	0.779	0.952	1.091	1.138
$\epsilon_M \times 10^{-5}$	0.430	0.540	0.620	0.66	0.530	0.605	0.650	0.677
$\epsilon_D \times 10^{-5}$	0.081	0.068	0.058	0.051	0.149	0.115	0.110	0.090
$K_D \times 10^{-5}$	0.930	0.70	0.51	0.42	0.90	0.52	0.33	0.27

* 该行数据为 TritonX-100 的浓度, 取 $W_{\text{mol}} = 648.46 \text{ g/mol}$, 浓度单位 $\times 10^{-3} \text{ mol/L}$.表 4 S_3Pc 在醇水溶液中的吸光度及 $\epsilon_M, \epsilon_D, K_D$ 计算值

$c_T \times 10^5 \text{ mol/L}$	MeOH				A_{658}			PrOH		
	0.08*	0.16	0.24	0.08	EtOH		0.08	0.16	0.24	
0.374	0.119	0.140	0.160	0.130	0.145	0.184	0.146	0.162	0.253	
0.748	0.217	0.252	0.288	0.243	0.273	0.348	0.271	0.300	0.483	
1.122	0.307	0.351	0.400	0.348	0.392	0.500	0.387	0.425	0.695	
1.496	0.393	0.442	0.501	0.449	0.506	0.648	0.497	0.542	0.893	
1.870	0.475	0.527	0.594	0.547	0.615	0.779	0.602	0.652	1.081	
2.244	0.555	0.609	0.681	0.643	0.722	0.910	0.705	0.757	1.261	
$\epsilon_M \times 10^{-5}$	0.390	0.455	0.50	0.405	0.430	0.536	0.450	0.485	0.721	
$\epsilon_D \times 10^{-5}$	0.15	0.102	0.045	0.195	0.193	0.178	0.190	0.124	0.117	
$K_D \times 10^{-5}$	0.800	0.500	0.300	0.656	0.438	0.191	0.506	0.26	0.108	

* 溶液中醇的体积分数.

从表中数据可以看出:

1, 在水溶液中 $\lambda > 640\text{nm}$ 时, $\epsilon_M > \epsilon_D$; $\lambda < 640\text{nm}$ 时, $\epsilon_M < \epsilon_D$. 这与图 1 观察到的电子吸收光谱变化相一致.

2, 与在水溶液中比较, S_3Pc 在胶束、微乳液中都有随着表面活性剂浓度增加, ϵ_M 增大, ϵ_D, K_D 减小的相同变化规律, 表明以 TritonX-100 为表面活性剂组成的胶束、微乳液对 S_3Pc 具有增敏、解聚作用.

3, 在醇-水体系中, 随着醇的比例的增大, S_3Pc 的 K_D 减小, 且减小的程度为丙醇 > 乙醇 > 甲醇.

2.3 S_3Pc 在胶束、微乳液中的分配系数

析相模型^[6]认为, 染料在胶束、微乳液中的增敏是由于染料在水相、油相的分配系数不同所造成. 根据析相模型, S_3Pc 在水相、油相有下列平衡:



式中 M_O, D_O, M_W, D_W 分别表示 S_3Pc 在油相、水相的单、双体分子. 设 S_3Pc 单、双体在油相、水相的浓度分别为 $c_{M_O}, c_{D_O}, c_{M_W}, c_{D_W}$, 表面活性剂形成油相的摩尔体积为 V , 表面活性剂的浓度为 c_n , 1L 溶液中水、油相的体积分别为 V_W, V_O , 有:

$$V_O = c_n V \quad (8)$$

$$V_W = 1 - V \quad (9)$$

令 S_3Pc 单、双体在油相分配系数为 k_1, k_d , 并定义分配系数为物种在油相、水相的摩尔分数的比值 ($k_1 = X_{M_O}/X_{M_W}, k_d = X_{D_O}/X_{D_W}$), 若 V_O 很小时, $V_W = 1$, 则 k_1, k_d 可分别表示成:

$$k_1 = c_{M_O} \cdot c_n V / c_{M_W} \quad (10)$$

$$k_d = c_{D_O} \cdot c_n V / c_{D_W} \quad (11)$$

若胶束或微乳液中, 某一特定波长下吸光度为 A , S_3Pc 总浓度为 c_T , 则:

$$c_T = (1 + k_1)c_{M_W} + 2(1 + k_d)c_{D_W} \quad (12)$$

$$A = (\epsilon_{M_O}k_1c_n + \epsilon_{M_W})c_{M_W} + 2(\epsilon_{D_O}k_dc_n + \epsilon_{D_W})c_{D_W} \quad (13)$$

式中 $\epsilon_{M_W}, \epsilon_{D_W}$ 为水溶液中 S_3Pc 单、双体摩尔吸光系数 (由表 1 给出), $\epsilon_{M_O}, \epsilon_{D_O}$ 分别为 S_3Pc 在油相的摩尔吸光系数. 将式(2), (3)与式(12), (13)比较得:

$$(\epsilon_M - \epsilon_{M_W}) + k_1\epsilon_M - k_1c_n\epsilon_{M_O} = 0 \quad (14)$$

$$(\epsilon_D - \epsilon_{D_W}) + k_d\epsilon_D - k_dc_n\epsilon_{D_O} = 0 \quad (15)$$

式中 ϵ_M, ϵ_D 分别为将胶束或微乳液看成是均相时 S_3Pc 的单、双体的摩尔吸光系数 (数据由表 2, 3 给出). 将表 1 给的 c_{M_W}, c_{D_W} 及表 2, 3 给出的 $c_n, \epsilon_{D_i}, \epsilon_{M_i}$, 分别代入式(14), (15), 列解方程组并对所有结果进行平均, 即可求出 S_3Pc 在油相的 $\epsilon_{M_O}, \epsilon_{D_O}$ 及分配系数 k_1, k_d (数据见表 5).

表 5 S_3Pc 在微乳液、胶束中的分配分数

	$\epsilon_{M_O} \times 10^{-5}$	$\epsilon_{D_O} \times 10^{-5}$	k_1	k_2
微乳液 (658nm)	0.830	0.015	300	200
(690nm)	0.920	0.003	250	180
胶束 (658nm)	0.798	0.024	1730	600
(690nm)	0.736	0.044	1220	225

2.4 醇对 S_3Pc 二聚常数 K_D 的影响

醇对磺化酞菁的解聚早已被人们所发现^[7],不少作者根据 $\lg K_D$ 与 $\lg[H_2O]$ 具有良好的线性关系而得出结论认为磺化酞菁的二聚可表示成^[8]:



也有作者认为^[9] $\lg K_D$ 与醇的摩尔分数具有线性关系.

分析本文测定的 S_3Pc 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醇-水体系中 $\lg K_D$, $\lg[H_2O]$ 具有线性关系,相同浓度醇对 K_D 影响程度为: $PrOH > EtOH > MeOH$ (见图3).

根据实验结果,可以肯定:水的量对 S_3Pc 的二聚程度有很大影响.若将其影响归结为是由于聚合反应按式(16)进行,应该有 S_3Pc 在不同醇-水体系中的 $\lg[H_2O] - \lg K_D$ 具有同一线性关系,实验结果表明在不同醇中 $\lg[H_2O] - \lg K_D$ 具有不同线性关系(图3),说明水的量对 S_3Pc 的二聚影响并非完全是由于水的参与二聚所造成.

研究 S_3Pc 在含甲醇、乙醇、丙醇的溶液中的二聚常数 K_D 的变化规律,发现 K_D 与溶剂的羟基浓度 M_{O-H} (mol/L)满足下列关系:

$$\lg K_D = 0.1376M_{O-H} - 2.550 \quad (17)$$

相关系数超过 0.990(数据见表6).

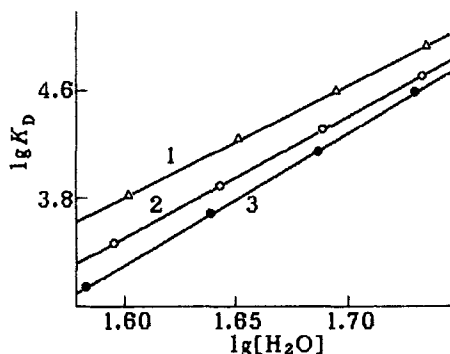


图3 S_3Pc 的 $\lg K_D - \lg[H_2O]$ 曲线

1—甲醇;2—乙醇;3—丙醇

表6 醇-水溶液的 M_{O-H} 及 S_3Pc 的 $\lg K_D$ 值

	V_i	$M_{O-H}(\text{mol/L})$	$\lg K_D$	
			(17式值)	实验值
MeOH	0.08	55.45	4.912	5.080
	0.16	51.51	4.550	4.538
	0.24	49.71	4.290	4.290
	0.32	46.68	3.793	3.874
EtOH	0.08	52.67	4.778	4.698
	0.16	49.97	4.330	4.326
	0.24	47.40	3.950	3.973
	0.32	44.49	3.458	3.572
PrOH	0.08	52.27	4.716	4.643
	0.16	49.02	4.173	4.196
	0.24	45.85	3.602	3.759
	0.32	42.66	3.152	3.320

根据上述实验事实,我们认为 S_3Pc 的单体形成二聚体的主要作用力之一是:溶剂分子以氢键作用于磺酸基而将两个 S_3Pc 单体结合在一起形成双体.溶液中醇及胶束、微乳液中表面活性剂的存在,均会导致这种氢键的削弱甚至破坏,表观上则表现为二聚体的解聚.磺化酞菁的磺酸基与溶剂分子的氢键作用导致其二聚的假设同样可以解释磺化酞菁的解聚随温度上升而减弱、随着离子强度增加而增强的实验事实^[9].

2.5 胶束、微乳液对 S_3Pc 增敏,解聚机理的探讨

根据双电层模型[结构示意图如图4(a)], S_3Pc 在胶束、微乳液中可能存在的定位形式有

三种[见图 4(b)].

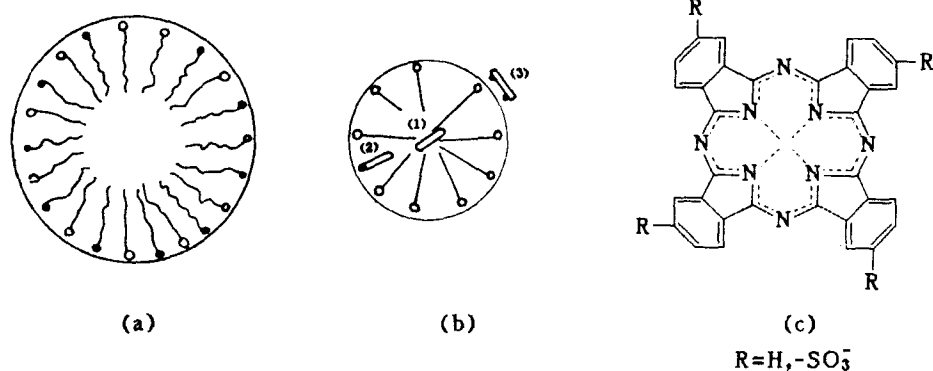


图 4 微乳液和 S_3Pc 的结构示意图

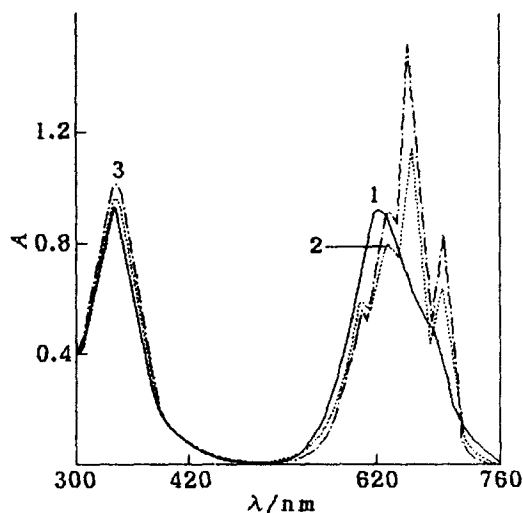


图 5 S_3Pc 在 CTMA 胶束中的
电子吸收光谱
CTMA: 1—0; 2—0.05%; 3—0.10%

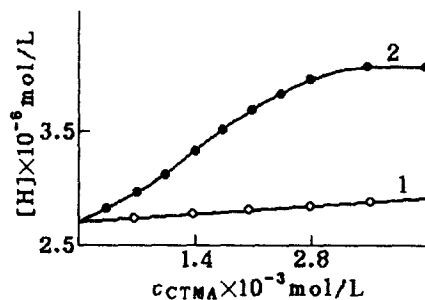


图 6 S_3Pc 在 CTMA 体系中
pH 值的变化
1— S_3Pc : 0;
2— S_3Pc : 1×10^{-4} mol/L

当染料分子极性很小时,常以(1)形式定位为主.由于 S_3Pc 具有大环共轭结构[见图 4(c)], S_3Pc 在水相、油相均有一定的溶解度,因而 S_3Pc 在微乳相、胶束中有(1)形式的定位.胶束、微乳液油相的疏水性使得 S_3Pc 的二聚体(形式电荷为 -6)在油相的溶解度小于单体(形式电荷 -3)在油相的溶解度.加之微乳液中壬烷的存在,使微乳液比胶束相具有更强的疏水性.这就决定了 S_3Pc 的单体的分配系数 k_1 大于双体的分配系数 k_d ;在胶束中的分配系数大于在微乳液中的分配系数.

S_3Pc 的部分磺化使其成为一端亲水,另一端疏水的分子.这一特性有利于 S_3Pc 在胶束、微乳液中的(2)形式定位. S_3Pc 二聚体中分子平面间距一般大于 0.3nm ^[10]. 因而空间位阻效应使 S_3Pc 在(2)形式定位时发生解聚反应.

(3)形式的定位,是极性染料分子在胶束、微乳液中均具有的定位方式,酞菁环上 N, H 原

子与表面活性剂基团的相互作用使这种定位方式得以加强. 一般认为^[11]自由酞菁单体(D_{2h} 群)690~710nm和650~670nm两Q带吸收强度相近,而金属酞菁配合物单体(D_{4h} 群)690~710nm处吸收峰消失,仅存650~670nm处吸收峰.由图2可知, S_3Pc 在胶束、微乳液中656nm和690nm两峰吸收强度有较大的差值,说明 S_3Pc 在胶束、微乳液中存在(3)形式定位.

为了确证(3)形式定位的存在,本文测定了 S_3Pc 在十六烷基三甲基溴化铵(CTMA)胶束中的电子吸收光谱(见图5)及pH值的变化(见图6).

由图5可以看出,在CTMA形成的胶束体系中, S_3Pc 也有解聚反应发生,但与图1比较,发现在CTMA胶束中 S_3Pc 690,656nm处吸收峰强度的差值远远大于 S_3Pc 在微乳液中的差值.上述图谱变化说明 S_3Pc 在CTMA胶束中发生下列反应:

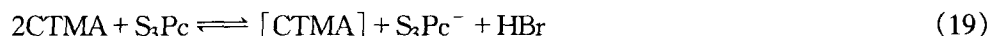


图6的pH变化也证明了上述反应的存在.

在上述三种定位形式中,定位(1)的油相介电常数等微环境的改变,定位(2)的空间位阻效应,定位(3)的表面活性剂端基与 S_3Pc 分子强烈的相互作用,均导致了 S_3Pc 的解聚和增敏.

参考文献

- 1 G. Ferraudi, "Phthalocyanine - Properties and Applications. VCH", New York, 1989, p. 295.
- 2 J. Rousseau, H. Ali, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **1985**, 36, 709.
- 3 N. Brasseur, H. Ali, L. Reiean, J. E. van Lier, *Photochem Photobiol.*, **1988**, 47, 713.
- 4 吴星,姚荣,张国林,许文琴,高等学校化学学报, **1993**, 12, 1674.
- 5 吴星,袁诗海,姚荣,吕琳,张国林,陈忠,分析化学, **1996**, 2, 184.
- 6 戚文彬,朱中利,化学学报, **1987**, 45, 707.
- 7 E. W. Abe, J. M. Pratt, R. Whelan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1976**, 509.
- 8 吴星,张爱光,姚荣,张国林,许志琴,潘兰,感光科学与光化学, **1994**, 1, 49.
- 9 T. Yu-Chu, J. R. Ward, *Inorg. Chem.*, **1985**, 1965.
- 10 张先付,许慧君,化学学报, **1994**, 52, 833.
- 11 S. D., Elaine, A. B. P., Lever, P. Seymour., C. C. Leznoff., *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 5699.

Study on the Dimerization of Trisulfophthalocyanine in the Microemulsion Micelles and Monobasic Alcohol System

WU Xing* YUAN Shi-Hai YAO Rong GUO Rong

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Teacher's College Yangzhou University, Yangzhou, 225002)

Abstract The dimerization of trisulfophthalocyanine(S_3Pc) was studied in the microemulsion (TritonX-100-pentanol-nonane-water), micelles (TritonX-100) and aqueous alcoholic solution(MeOH, EtOH, PrOH) by spectrophotometry. The dimerization constants(K_D) of S_3Pc were calculated. It was shown that K_D of S_3Pc was decreased in the above mentioned system as compared with that in aqueous solution.