

CTAB 对四磺酸基酞菁钴与 Na<sub>2</sub>S 反应的影响\*

刘巍 叶涛 郭荣

(扬州大学化学化工学院, 扬州 225002)

**摘要** 研究了十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对四磺酸基酞菁钴(CoTsPc)与 Na<sub>2</sub>S 反应的影响,发现在 CTAB 存在下 CoTsPc 与 Na<sub>2</sub>S 更易发生氧化还原反应生成轴向配合物 HSCo (I)TsPc. 讨论了 CTAB 对该反应的作用机理. 采用多波长、双系数法解析反应平衡混合物的紫外吸收光谱,计算了该反应生成物的组成和反应的平衡常数. 从温度对反应平衡常数影响,得到了该反应的热力学数据. 在 CTAB 浓度为  $8.36 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  及 303 K 时,反应的  $\Delta G^\ominus$ 、 $\Delta H^\ominus$ 和  $\Delta S^\ominus$ 分别为  $-17.28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $84.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $335 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

**关键词:** CTAB, 四磺酸基酞菁, 钴配合物, 硫化物, 配位反应, 热力学

**中图分类号:** O642.4

近年来对酞菁金属的催化性能的研究受到了极大的关注<sup>[1-10]</sup>. 酞菁钴对硫醇<sup>[5]</sup>、碱金属硫化物<sup>[6]</sup>等含硫化合物具有催化氧化作用,被广泛应用于原油的除臭、石油裂解产品的脱硫等领域. 这种催化作用的中间过程为氧气和含硫化合物与酞菁钴形成轴向配位化合物的配位反应<sup>[10]</sup>. 由于酞菁配合物较易聚合而影响了该配位反应,从而降低了酞菁钴的催化效率<sup>[7,9,11]</sup>;强碱介质虽利于水溶性酞菁钴的解聚<sup>[12]</sup>,但大量存在的 OH<sup>-</sup>占据了酞菁钴的轴向位置,使该配位反应需要较高的硫化物浓度<sup>[13]</sup>,从而影响了酞菁钴的实际应用. 酞菁配合物在表面活性剂存在下聚合倾向可显著减小,特别是在阳离子表面活性剂形成的胶束中,酞菁配合物能完全解聚为单体<sup>[14]</sup>. 因此在反应中引入表面活性剂,可能提供一种更为有效的催化反应介质体系. 本文研究了阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对四磺酸基酞菁钴(CoTsPc)和 Na<sub>2</sub>S 反应的影响,并讨论了在 CTAB 体系中两者发生轴向配位反应的热力学.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

CoTsPc 按文献[15]方法合成、提纯,并经红外、紫外光谱鉴定. Na<sub>2</sub>S 为分析纯试剂,使用前按下法处理:将 20 g Na<sub>2</sub>S 加入到 100 mL 95%乙醇和 5 mL 蒸馏水的混合溶剂中,水浴回流 40 min,趁热过滤,

滤液冷却后析出晶体用 95%乙醇洗涤,晾干. CTAB、芘均为分析纯. 实验用水为二次蒸馏水.

Shimadzu UV-2501 PC 紫外可见分光光度计, Shimadzu RF-5310PC 型荧光光度计,石英比色皿(厚度 1 cm); 501 型超级恒温槽,精度  $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 雷磁 25 型酸度计(上海分析仪器厂), DDS-11A 型电导率仪.

### 1.2 实验方法

**表 1 CoTsPc 对 CTAB 胶束体系微极性( $I_1/I_3$ )的影响**  
Table 1 The effects of CoTsPc on the micropolarity( $I_1/I_3$ ) of CTAB micelles system

$10^3 c_{\text{CTAB}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$10^5 c_{\text{CoTsPc}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$I_1 / I_3$
7.5	0	1.345
	1.6	1.295
	3.3	1.285
	6.5	1.221
30	0	1.314
	1.6	1.264
	3.3	1.279
	6.5	1.217
50	0	1.297
	1.6	1.263
	3.3	1.246
	6.5	1.190

$I_1, I_3$ : intensities for the first and third main fluorescence peaks of probe pyrene in micelle at the excitation wavelength 338 nm

CTAB 在 CoTsPc 溶液中的临界胶束浓度 (cmc) 用电导法测定。

CTAB 胶束微环境极性测定: 25 °C 下, 配制 芘、CTAB、CoTsPc 混合溶液, 其中芘浓度为  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , CTAB、CoTsPc 浓度见表 1. 混合液超声震荡 15 min, 放置 30 min, 以 338 nm 为激发波长测定其在 338~450 nm 范围内的荧光发射光谱, 根据第一、第三峰的强度  $I_1, I_3$  的值<sup>[16]</sup>判断 CTAB 胶束的微环境极性。

CoTsPc 与碱金属硫化物的反应在  $\text{N}_2$  保护下进行. 在一定温度下将 CoTsPc、CTAB 按适当比例混合并用缓冲溶液控制 pH, 最后加入  $\text{Na}_2\text{S}$ , 记录 300~750 nm 波长范围的吸收光谱. 吸收光谱的解析使用改进的计算方法<sup>[13,17]</sup>, 并用 GB 语言编程计算相关反应的平衡常数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CTAB 对 CoTsPc 在水中缔合的影响

酞菁类化合物在溶液中存在的缔合现象可从配合物的紫外可见光谱判断<sup>[18-19]</sup>: 其  $Q$  吸收带中位于 670 nm 附近的能量较低的吸收峰强而较窄, 主要对应于单体的吸收; 620 nm 附近的强度较低、形状较宽的吸收峰, 来源于缔合体中相邻酞菁环的  $\pi$  电子间存在的相互耦合. 从 670 和 620 nm 附近吸收峰的相对强度, 可判断缔合的程度. 在 CoTsPc 浓度为  $10^{-7} \sim 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内的水溶液中, 酞菁主要

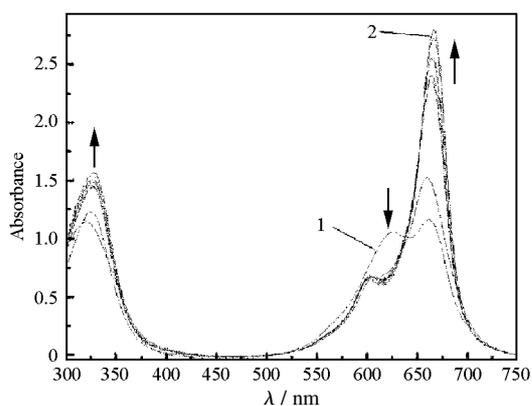


图 1 CTAB 浓度对酞菁聚合体光谱的影响

Fig.1 The effect of CTAB on the spectra of CoTsPc aggregation

The concentration of CTAB increases in the order as the arrow indicated: ( $\times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ): 0; 1.003; 1.672; 2.508; 3.344; 6.688; 10.032; 16.72; CTAB: *n*-hexadecyltrimethylammoniumbromide, CoTsPc: cobalt tetrasulphonated phthalocyanine;  $c_{\text{CoTsPc}} = 3.26 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

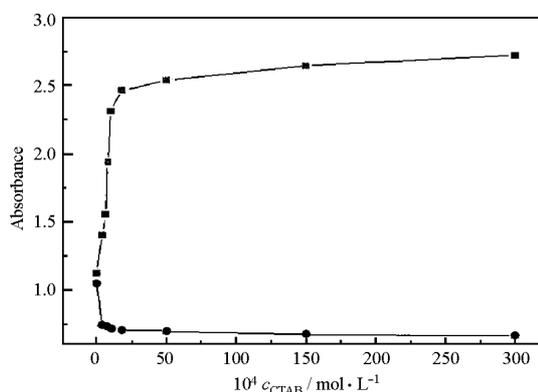


图 2 CTAB 对 CoTsPc  $Q$  区吸收的影响

Fig.2 The effect of CTAB on the  $Q$ -band absorption of CoTsPc

■: 666 nm; ●: 624 nm;  $c_{\text{CoTsPc}} = 3.26 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

以二聚体  $(\text{CoTsPc})_2$  形式存在<sup>[18]</sup>.

酞菁类化合物在水溶液中的缔合体在表面活性剂溶液中会明显解聚<sup>[14,20]</sup>. 这可从图 1 看出, 在 CoTsPc 二聚体(图 1 曲线 1)溶液中加入 CTAB, 随 CTAB 浓度升高二聚体逐渐解聚为单体(图 1 曲线 2). 室温下阳离子表面活性剂 CTAB 在溶液中的 cmc 为  $9.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[21]</sup>, 在  $4 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内的 CoTsPc 对 CTAB 的 cmc 基本无影响. 由图 2 可见, 当 CTAB 浓度超过  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  后, CoTsPc 在  $Q$  区的两吸收峰强度不再随表面活性剂浓度增加而明显改变, 说明此时酞菁主要以单体的形式存在<sup>[22]</sup>:

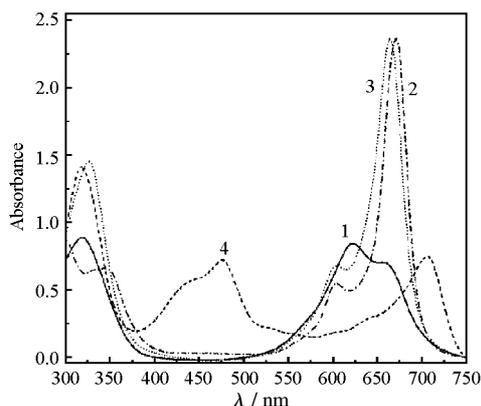


图 3 pH = 7.00 时,  $c_{\text{CTAB}}$  和  $c_{\text{HS}^-}$  对 CoTsPc 吸收光谱的影响

Fig.3 The effect of  $c_{\text{CTAB}}$  and  $c_{\text{HS}^-}$  on the spectra of CoTsPc at pH 7.0

$c_{\text{CoTsPc}} = 4.37 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $T = 303 \text{ K}$

$c_{\text{HS}^-} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ : 1) 0.0; 2) 0.0; 3)  $2.44 \times 10^{-3}$ ; 4)  $2.44 \times 10^{-3}$

$c_{\text{CTAB}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ : 1) 0.0; 2)  $8.36 \times 10^{-3}$ ; 3) 0.0; 4)  $8.36 \times 10^{-3}$



CoTsPc 单体在 CTAB 胶束中的定位方式, 可由探针芘在胶束中微环境极性  $I_1/I_3$  的测定来判断<sup>[16]</sup>. 由表 1 可见,  $I_1/I_3$  值随着 CoTsPc 的加入而降低, 在 CTAB 胶束中, 芘应该存在于胶束栅栏层中 CTAB 分子极性基团与碳氢链的连接处, CoTsPc 的加入使  $I_1/I_3$  的降低表明芘在胶束中的定位显著地向胶束栅栏层内侧移动<sup>[23]</sup>, 而 CoTsPc 取代了芘定位于胶束栅栏层的外侧.

## 2.2 CTAB 对 CoTsPc 和 Na<sub>2</sub>S 反应的影响

在 N<sub>2</sub> 气氛、pH=7.0 的缓冲溶液中, HS<sup>-</sup> 与 Co(II)TsPc 不能发生氧化还原反应; 加入 CTAB (8.36×10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup>) 后发生的变化如图 3 所示, 最终反应产物呈黄色. 从图 3 中曲线 4 可见, Co(II)TsPc 在 600~680 nm 之间的特征吸收峰几乎完全消失, 同时在 480、707 nm 处分别出现两个中等强度的新的吸收. 此变化与 Co(II)TsPc 在水溶液中用光谱电化学方法进行单电子还原<sup>[24]</sup>的结果吻合, 与 Shirai<sup>[25]</sup>、冯海霞等<sup>[26]</sup>分别用巯基乙醇与钴酞菁在碱性溶液中反应的结果一致, 对酞菁钴吸收光谱的理论研究也表明<sup>[27]</sup>, 图 3 中曲线 4 对应的配合物中心离子已从 Co(II)还原为 Co(I). 此黄色产物 Co(I)TsPc 很不稳定, 向溶液中通入 O<sub>2</sub> 后, 重新恢复为 Co(II)TsPc<sup>[26,28]</sup>.

研究发现<sup>[13]</sup>, 只有在强碱性条件下 (pH > 13.0), 且当 Na<sub>2</sub>S 浓度大大过量于 Co(II)TsPc (4000 倍以上), 两者才能部分生成一价钴酞菁配合物; 但加入 CTAB 后, 即使 pH=7.00, 较低的 Na<sub>2</sub>S 浓度就可使反应明显进行.

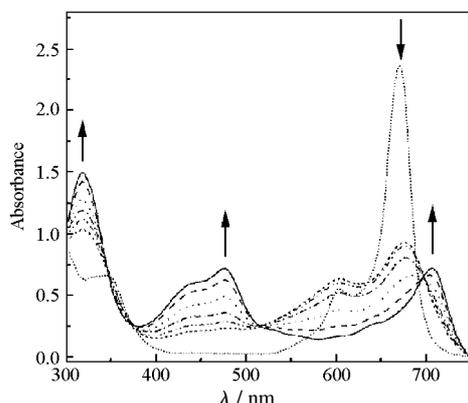


图 4 CTAB 浓度对反应平衡混合物光谱的影响

Fig.4 Effect of concentrations of CTAB on spectra of equilibrium mixture

$c_{\text{CoTsPc}}=4.37 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $c_{\text{HS}^-}=2.44 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  
 $10^3 c_{\text{CTAB}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ : 0; 2.6; 5.2; 10.4; 20.9; 41.8, 83.6  
 (increases in the order as the arrow indicated)

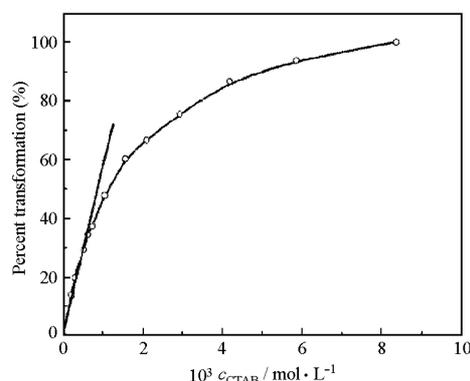


图 5 CTAB 浓度对反应转化率的影响

Fig.5 Effect of  $c_{\text{CTAB}}$  on the percent transformation of Co(II)TsPc to Co(I)TsPc

pH 7.0;  $c_{\text{CoTsPc}}=4.37 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $c_{\text{HS}^-}=2.44 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

CTAB 浓度对 CoTsPc 和 Na<sub>2</sub>S 的反应的影响, 可从图 4 看出. 从图中 476 nm 处的消光值的变化, 可以计算出体系中 Co(I)TsPc 的浓度. 运用多波长、双系数法<sup>[13-14]</sup>解析图 4, 可得 CTAB 浓度的变化与 CoTsPc 还原产物的转化率的关系 (图 5).

从图 5 看出, 当 CTAB 浓度小于  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 其浓度与生成 Co(I)TsPc 的转化率近似呈直线关系, 但最大转化率小于 40%, CTAB 浓度进一步增加时, 两者的关系完全偏离直线. 这是因为 Co(II)TsPc 和 Na<sub>2</sub>S 均以阴离子存在于溶液中, 当 CTAB 浓度小于 cmc 时, CTAB 阳离子与 Co(II)TsPc 结合, 降低了其所带负电荷, 从而减小反应物之间的静电排斥作用, 由于溶液中的 CTAB 阳离子单体浓度变化与 CTAB 总浓度变化一致, 所以 CoTsPc 的转化率与 CTAB 浓度呈线性关系; 当 CTAB 浓度大于 cmc

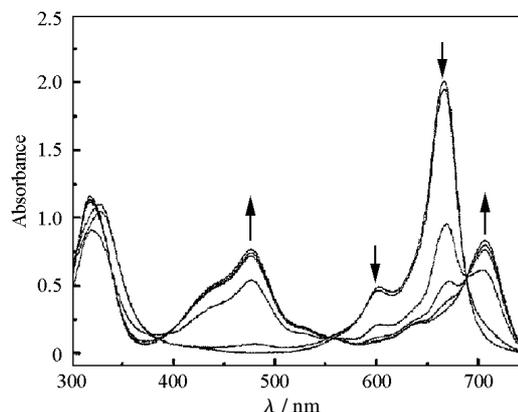


图 6 CTAB 胶束中 Na<sub>2</sub>S 浓度对酞菁光谱的影响

Fig.6 Effects of  $c_{\text{Na}_2\text{S}}$  on spectra of CoTsPc in micelle

$c_{\text{CTAB}}=8.36 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c_{\text{CoTsPc}}=4.90 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  
 $10^4 c_{\text{Na}_2\text{S}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ : 0.0; 0.492; 0.976; 1.72; 1.82; 2.21  
 (increases in the order as the arrow indicated)

表 2 303 K 反应体系的平衡浓度和标准平衡常数

$10^5 c_{\text{HS}^-}$ mol·L <sup>-1</sup>	$10^6 [\text{Co(II)TsPc}]$ mol·L <sup>-1</sup>	$10^6 [\text{HSCo(I)TsPc}]$ mol·L <sup>-1</sup>	$\frac{[\text{HSCo(I)TsPc}]}{[\text{Co(II)TsPc}]}$	$10^5 [\text{HS}^-]$ mol·L <sup>-1</sup>	$K^\ominus$	$K^\ominus_{\text{average}}$
4.92	47.0	2.00	0.0426	4.72	904	
17.2	42.2	6.78	0.161	16.5	971	
18.2	41.9	7.12	0.170	17.5	972	951
19.7	41.5	7.49	0.180	18.9	954	
22.1	40.7	8.27	0.203	21.3	953	

时, 由于胶束的形成溶液中带正电荷的粒子浓度增加远远小于 CTAB 总浓度的增加速度, 其结果使 Co(I)TsPc 的转化率与 CTAB 总浓度的关系完全偏离直线. 当 CTAB 浓度大于  $8.36 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, Co(II)TsPc 的转化率可达 95% 以上.

CTAB 促进 CoTsPc 与 Na<sub>2</sub>S 发生氧化还原反应的原因在于:

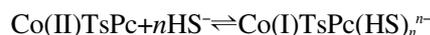
① 促进酞菁解聚. 酞菁为平面型大环配体, 钴原子通过与酞菁环上的 4 个 N 原子配位而处于环的中心, 硫化物与钴离子的轴向配位是两者发生氧化还原反应的前提. 缔合酞菁的轴向位置已被占据, 所以这种轴向配位反应更易发生在酞菁单体与硫离子之间.

② CTAB 阳离子或胶束粒子可减小反应物之间的静电排斥作用. 在 CTAB 胶束体系中, 酞菁可能以单体轴向面对胶束的形式定位于栅栏层的外侧或部分插于栅栏层间, 而使酞菁钴轴向位置基本“暴露”, 同时胶束粒子所带的正电荷可大大降低酞菁钴上的负电荷密度, 使 HS<sup>-</sup> 更容易向二价钴离子的  $d_{z^2}$  传递电子, 从而较易形成 +1 价钴的五配位配合物. 这可从下列实验得到证实: 用适量乙醇代替 CTAB 加入 Co(II)TsPc 与 Na<sub>2</sub>S 体系, Co(II)TsPc 会因乙醇的作用而完全解聚, 但 Co(I)TsPc 却不能生成.

③ CTAB 胶束中, Na<sub>2</sub>S 还原能力有增强的倾向. 有文献报道<sup>[29]</sup>, 随溶液中表面活性剂浓度的增加, Na<sub>2</sub>S 被还原的电极电势向负方向移动, 因而更易被氧化.

### 2.3 CTAB 对 CoTsPc 与 Na<sub>2</sub>S 反应热力学的影响

30 °C, pH=9.0 时, 控制 CTAB ( $8.36 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和 CoTsPc ( $4.90 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 浓度不变, 加入不同浓度的 Na<sub>2</sub>S, 记录体系达平衡时的吸收光谱 (图 6). H<sub>2</sub>S 的  $\text{p}K_1=7$ ,  $\text{p}K_2=13\sim 14$ , 则图 6 中的硫化物应主要以 HS<sup>-</sup> 形式存在, 图 6 中存在多处等吸收点, 说明该体系中存在一个简单的平衡关系:



运用多波长、双系数法<sup>[13-14]</sup>对光谱图进行解析, 可得体系中各种相关离子的平衡浓度, 结果列于表 2.

为了求得配位数  $n$  和平衡常数  $K$ , 将  $n$  以简单的自然数代入平衡常数表达式, 并求出不同浓度体系中所得的  $K$  值的标准方差. 发现当  $n=1$  时, 求得的  $K$  值的标准方差最小.  $n=1$  也可从下列处理过程得到进一步验证:

平衡时,  $K = \frac{[\text{CoTsPc}(\text{HS})_n]}{[\text{CoTsPc}][\text{HS}^-]^n}$ , 以  $\lg \frac{[\text{CoTsPc}(\text{HS})_n]}{[\text{CoTsPc}]}$  对  $\lg[\text{HS}^-]$  作图 (图略), 可得一直线, 直线的斜率为  $n \approx 1$  (相关系数  $r=0.999$ ), 说明产物是五配位一价钴酞菁配合物 Co(I)TsPc(HS)<sup>-</sup>.

在 CTAB 胶束中, 上述反应的标准平衡常数随温度明显变化, 可以计算出不同温度下反应的标准吉布斯自由能变  $\Delta G^\ominus$ . 因为温度变化范围较小, 可将标准焓变和标准熵变 ( $\Delta H^\ominus$ 、 $\Delta S^\ominus$ ) 近似看成是不随温度变化的数值, 以  $\Delta G^\ominus$  对  $T$  作图 (图 7) 可求得反应的  $\Delta H^\ominus$ 、 $\Delta S^\ominus$ , 所得结果见表 3.

从焓变以及熵变的符号可以看出, 该反应的推动力来自于熵效应: 随着轴向配位反应的进行, CoTsPc 与 HS<sup>-</sup> 互相结合, 导致 CoTsPc 在 CTAB 胶束的栅栏层定位被破坏, 轴向配位后 CoTsPc 逐渐

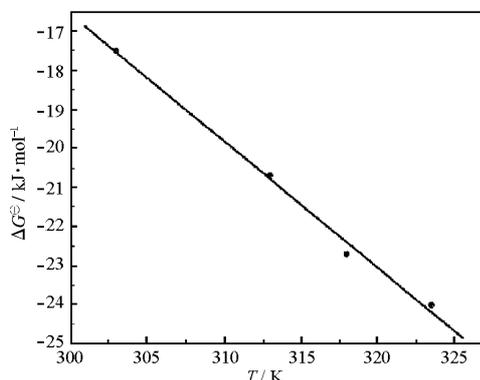
图 7 温度对反应自由能变  $\Delta G^\ominus$  的影响Fig.7 The Effect of  $T$  of the standard free energy change ( $\Delta G^\ominus$ )

表 3 CTAB 中, CoTsPc 与 Na<sub>2</sub>S 反应的热力学数据

Table 3 The thermodynamic data of the reaction in

CTAB in micelle					
T / K	K <sup>⊖</sup> <sub>average</sub>	$\Delta G^{\ominus}$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta H^{\ominus}$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^{\ominus}$ J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	r
303.0	951	-17.28			
313.0	2890	-20.74	84.1	335	0.997
318.0	5320	-22.68			
323.5	7110	-23.97			

\* $c_{CTAB}=8.36 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; r: correlation coefficient

远离胶束的栅栏层,从而使体系总的混乱度明显增加,反应标准熵变为正.而  $\Delta H^{\ominus}$  为正,可能是 Co(II) 被还原成 Co (I) 是能量升高的过程,不过随着 CoTsPc 轴向配合物的生成伴随着新配位键的产生,会使体系的能量稍有下降,但是两者总的结果仍然使体系的能量升高.

### 3 结论

在酞菁钴催化氧化硫化物的反应中,一价金属酞菁配合物是必要的中间产物.在水溶液中,Co(II)TsPc 和 Na<sub>2</sub>S 间的氧化还原反应只有在强碱性条件、硫化物浓度较高时才能发生.而在 CTAB 胶束中,该反应却较容易进行(弱碱性、低硫化物浓度).反应的标准焓变和熵变( $\Delta H^{\ominus}$ 、 $\Delta S^{\ominus}$ )分别为 84.1 kJ·mol<sup>-1</sup> 和 335 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>. CTAB 胶束对该反应的影响可能是通过促进金属酞菁配合物的解聚、改变金属酞菁配合物反应的微环境、改变反应物的电极电势实现的.在 CTAB 胶束中更易生成一价钴酞菁配合物,可能为探索、研究这一类催化反应,寻找合适的反应条件提供参考依据.

### References

- Zagal, J.H. *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, **119**: 89
- Napier, A.; Hart, J.P. *Electroanalysis*, **1996**, **8**: 1006
- Kermann, E.; Schlettwein, D.; Jaeger, N.I. *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, **405**: 149
- Miguel, G. *Electrochimica Acta*, **2001**, **46**: 3397
- Salazar, J.R. *Handbook of petroleum processes*. New York: McGraw Hill Press, 1986: Part 9
- Hoffmann, R.M.; Lin, B.C. *Environ. Sci. Technol.*, **1979**, **13**: 1406
- Illive, V. *J. Mol. Catal.*, **1993**, **85**: L269
- Illive, V.; Andreev, A.; Wohrel, D.; Schule-Ekloff, G. *J. Mol. Catal.*, **1991**, **61**: L5
- Perex-Bernal, M.E.; Ruano-Casero, R.; Pinnavia, T. *J. Catal. Lett.*, **1991**, **11**: 55
- Wart, J.; Vanderweide, H.C.; Broker, N.; Rummens, N.; Schuit, G. C.A.; German, A.L. *J. Mol. Catal.*, **1977**, **78**, **3**: 151
- Skocobogaty, A.; Smith, T.D. *J. Mol. Catal.*, **1982**, **16**: 131
- Griveau, S.; Bedioui, F.; Adamo, C. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, **105**: 11304
- Liu, W.; Ye, T.; Guo, R. *Spectrosc. Spect. Anal.*, **2004**, **24**(6): 762 [刘巍, 叶涛, 郭荣. 光谱学与光谱分析(*Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi*), **2004**, **24**(6): 762]
- Li, X.Y.; He, X.; Ng, A.C.H.; Wu, C.; Ng, D.K.P. *Macromolecules*, **2000**, **33**: 2119
- Weber, J.H.; Busch, D.H. *Inorg. Chem*, **1965**, **4**: 469
- Kalynasundaram, K.; Thomas, J.K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, **99**: 2039
- Liu, S.S.; Guo, J.; Gong, S.Y. *Spectrosc. Spect. Anal.*, **1997**, **17**(6): 103 [刘树深, 郭君, 宫淑艳. 光谱学与光谱分析(*Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi*), **1997**, **17**(6): 103]
- Bernauer, K.; Fallab, S. *Helv. Chim. Acta*, **1961**, **44**(5): 1287
- Schelly, Z.A.; Farina, R.D.; Eyring, E.M. *J. Phys. Chem.*, **1970**, **74**: 617
- Lü, L.; Wu, X.; Yuan, S. H. *Spectrosc. Spect. Anal.*, **1999**, **19**(5): 751 [吕琳, 吴星, 袁诗海. 光谱学与光谱分析(*Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi*), **1999**, **19**(5): 751]
- Fendler, J.H.; Fendler, E.J. *Catalysis in micellar system*. New York: Academic Press, 1975: 20
- Spiller, W.; Wohrle, D.; Schulz-Ekloff, G.; Ford, W.T.; Schneider, G.; Stark, J. *J. Photoch. Photobio. A*, **1999**, **19**(5): 751
- Guo, R.; Yu, W.L.; Zhang, X.H. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2000**, **16**(4): 325 [郭荣, 于卫里, 张晓红. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2000**, **16**(4): 325]
- Nevin, W.A.; Liu, W.; Melnik, M.; Lever, A.B. *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, **213**: 217
- Shirai, H.; Tsuiki, H.; Masuda, E.; Koyama, T.; Hanabusa, K. *J. Phys. Chem.*, **1991**, **95**: 417
- Feng, H.X.; Zhu, Z. A.; Ruan, W.J.; Wang, C. Z.; Yan, S. K.; Liu, Q.X.; Chen, R.T. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **1995**, **15**(6): 732 [冯海霞, 朱志昂, 阮文娟, 王传忠, 严诗楷, 刘钦宣, 陈荣梯. 无机化学学报(*Wuji Huaxue Xuebao*), **1995**, **15**(6): 732]
- Minor, P.C.; Gouterman, M.; Lever, A.B.P. *Inorg. Chem.*, **1985**, **24**: 1894
- Andreev, A.; Ivanova, V.; Prahov, L.; Schopov, I.D. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1995**, **95**: 197
- Yi, Q.F.; Chen, Q.Y.; Zhang, P.M. *Electrochemistry*, **1993**, **3**(15): 337 [易清风, 陈启元, 张平民. 电化学(*Dianhuaxue*), **1993**, **3**(15): 337]

## Influence of CTAB on the Reaction between Cobalt Tetrasulphonated Phthalocyanine and Sodium Sulfide\*

LIU, Wei YE, Tao GUO, Rong

(Chemistry & Chemical Engineering College, Yangzhou University, Yangzhou 225002)

**Abstract** The influence of *n*-hexadecyltrimethylammoniumbromide (CTAB) on the reaction between cobalt tetrasulphonated phthalocyanine (CoTsPc) and sodium sulfide has been investigated. The result shows that in the presence of the micelles, cobalt tetrasulphonated phthalocyanine can be reduced by sodium sulfide at pH 8.5~9.5 to forms the corresponding Co (I) complex. The mechanism of the reaction is also discussed. Using the method of multi-wavelength and double-parameter, UV-Vis spectra of the system are analyzed and the thermodynamics of the reaction is reported. In the CTAB micelle ( $c_{\text{CTAB}}=8.36\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) and 303 K, the changes of standard free energy, enthalpy and entropy of the reaction ( $\Delta G^{\ominus}$ ,  $\Delta H^{\ominus}$  and  $\Delta S^{\ominus}$ ) are  $-17.28\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $84.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $335\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  respectively.

**Keywords:** CTAB, Tetrasulphated phthalocyanine, Cobalt coordination compound, Sulfide, Coordination reaction, Thermodynamics

---

Received; November 8, 2004; Revised; February 22, 2005. Correspondent; GUO, Rong(E-mail: guorong@yzu.edu.cn; Tel: 0514-7975219).

\* The Project Supported by NSFC(20233010)