表面活性剂增敏型络合物显色反应机理的探讨

慈云祥　杨明敏

（北京大学化学系）

表面活性剂在分析化学中应用越来越广泛，其中以其对络合显色反应的增敏效应最引人注目．有关表面活性剂增敏机理的研究已有报道．如西田宏的胶束萃取理论[1]，小原人司的电场集合体模型理论[2]以及胶束催化理论[4]等，多着眼于表面活性剂单方面的作用，并倾向于把增敏原因归结为高配位络合物的形成．实际上有的增敏体系并未形成高配位络合物，如镓(III)与铬天青 S(CAS) 二元络合物和 Ga—CAS—CTAB（溴化十六烷基三甲铵)三元络合物组成中，Ga 与 CAS 摩尔比都是 1:2，但摩尔吸光系数前者为 4×10^4 升/摩尔·厘米，后者为 1.17×10^5 升/摩尔·厘米，表明增敏机理有待深究．我们认为表面活性剂增敏型络合物显色反应多为三种组分参与而发生的一类反应，探讨其反应机理应综合考虑各参与组分的作用．本文主要结合 M^{n+}—CAS—CSF（阳离子表面活性剂）体系的实验结果提出了表面活性剂增敏型络合物的协同微扰生色机理[3]．

§1. 协同微扰生色机理的主要内容

M^{n+}-CAS-CSF 体系三种反应物中只有 CAS 具有生色功能，M^{n+} 或 CSF 从结构上看均无生色功能，但它们对 CAS 的生色功能可以起微扰作用．就 Sc^{3+}-CAS-Zeph（氯化十四烷基二甲基苄基铵）体系来看(图 1)，Sc^{3+} 与 CAS 或 Zeph 与 CAS 相互作用所引起 CAS 吸收光谱的变化是它们分别对 CAS 单微扰的结果．而当 Sc^{3+}、CAS、Zeph 形成三元络合物所引起颜色的变化则是 Sc^{3+} 和 Zeph 同时对 CAS 起微扰作用的结果，而且有协同效应，因此我们称之为协同微扰生色效应，其主要机制如下：

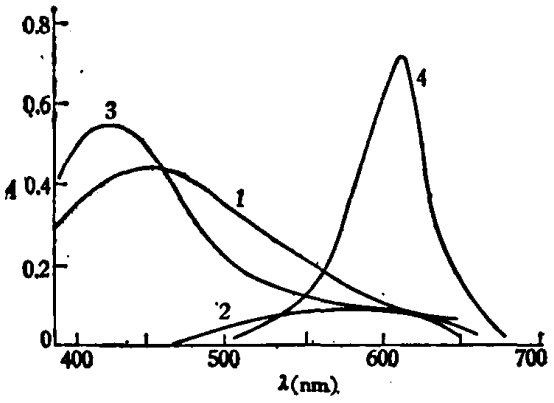


图 1　吸收光谱

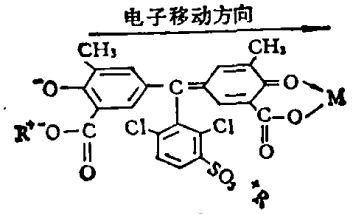
1. CAS 对水；2. Sc^{3+}-CAS 对试剂空白；
3. CAS-Zeph 对水；4. Sc^{3+}-CAS-Zeph 对试剂空白

1. 协同微扰去质子化作用　铬天青 S 在不同 pH 溶液以不同的形式存在，吸收峰和 ε 值均不同(参看图 2 I、II、III)．多数金属离子与 CAS 的显色反应发生于 pH6—11 范围，形成 M^{n+}-CAS 二元络合物的 λ_{max}（图 2V）多与 CAS 在强酸介质中的吸收峰（图 2II）相近，因此可以认为二元螯合反应发生于醌羧基一侧，羟基氢未被置换(图 2 V)．

CAS 与 CSF(R^+) 可以形成缔合物，$\lambda_{max}=420$nm（图 2 IV），因此，M^{n+} 或 CSF(R^+) 的单微扰作用不能使 H-CAS 的未离解的羟基解离．但当 M^{n+}、H-CAS、R^+ 形成三元络合物，如 Sc^{3+}-CAS-Zeph．三元络合物的 λ_{max} 红移至 614nm（图 1)，与 CAS 在强碱性介质中其

本文 1982 年 5 月 10 日收到．

羟基解离后的 λ_{max} 相近(图 2 III).表明 M^{n+} 和 CSF 作为两个电场从 CAS 两端 (M^{n+} 从醌羧基螯合端,R^+ 从另一苯环的羧基端)同时对 CAS 起微扰作用,导致 CAS 分子内羟基的去质子化. 这不仅可以说明增敏型络合物 λ_{max} 的红移;而且在强碱性介质全离解的 CAS 具有很高的摩尔吸光系数($\varepsilon \sim 8.10^4$),与增敏型络合物显示的高灵敏度(如 Sc^{3+}-CAS-Zeph. $\varepsilon = 1.64 \times 10^5$)是相适应的. 从协同微扰去质子化以后络合物可能有的结构看



(A)

CAS 共轭体系的一端为推电子基(荷负电的氧),另一端为吸电子基(螯合端 M^{n+}),推拉(方向相同)体系必然导致 CAS 共轭体系电子跃迁能级差 ΔE 的缩小. 这不仅可用以说明增敏型络合物的 λ_{max} 比在强碱性介质中 CAS 全离解时的 λ_{max} 波长更长,也可用以说明在同一个系列络合物(如 M^{n+}-CAS-Zeph 系列中 Be^{2+}、Cu^{2+}、Pd^{2+}、Al^{3+}、Sc^{3+} 三元络合物的 λ_{max} 和 ε 相应的为 605nm、1.09×10^5; 620nm、1.40×10^5; 635nm、1.17×10^5; 610nm、1.08×10^5; 614nm、1.64×10^5) 中不同金属离子的增敏型络合物的 λ_{max} 和 ε 不一样 (因为不同的 M^{n+} 对 CAS 协同微扰作用大小不一样). 对于同一金属离子的增敏型络合物,改变不同阳离子表面活性剂所引起 λ_{max} 和 ε 的变化也是同样道理(如 Th^{4+}-CAS-CSF 三元络合物, CSF 为十六烷基吡啶时 $\lambda_{max} = 615$nm; CSF 为十四烷基吡啶时 $\lambda_{max} = 625$nm; CSF 为十烷基吡啶时 $\lambda_{max} = 628$nm).

2. 协同微扰增稳作用　协同微扰有提高络合物稳定性的作用, 如 Sc^{3+}-ECB (漂兰 6B) 二元络合物的 $\log K_{稳} = 8.1$, 而 Sc^{3+}-ECB-CTAB 增敏型络合物的 $\log K_{稳} = 10.1$,后者比前者稳定性提高了两个数量级. 对 CAS 体系也是这样. 从上面指出的增敏型络合物结构 (A) 不难看出, 协同微扰作用使 CAS 的羟基去质子化以后, 荷负电的氧的推电子作用使电子云有可能移向具有拉电子功能的螯合端,有利于增强 M^{n+} 与 CAS 的螯合能力. 增敏型络合物稳定性的增加会促进其自身的形成平衡,这是增敏型络合物的表观 ε 值增大的另一原因.

§2. CSF 参与协同微扰的方式

CSF 可以单分子形式或胶束形式参与协同微扰作用. 我们的实验结果表明, 主碳链长的季铵盐单分子协同微扰作用明显. 如在 M^{n+}-CAS-CTAB 体系的一些络合物中, CTAB 可以单分子和胶束两种形式参与协同微扰作用, 这不仅通过对体系的表面张力测量得到证明 (CTAB 在 CMC 前后均有增敏作用), 且 CTAB 以单分子和胶束形式参与协同微扰所得增敏型络合物的 λ_{max} 值有明显不同也是一个有力的说明 (M^{n+}-CAS-CTAB 体系: Sc^{3+} 络合物 λ_{max} 在 CTAB 单分子区为 630nm, 在胶束区为 610nm; Al^{3+} 络合物的 λ_{max} 在 CTAB 单分子区为 648nm, 在胶束区为 620nm; In^{3+} 络合物的 λ_{max} 分别为 640nm 和 603nm). 主碳链短的季铵盐多倾向于以胶束形式参与协同微扰作用.

§3. 最佳协同效应

选用主碳链 8 碳到16碳的烷基三甲铵类 CSF 对 M^{n+}-CAS-CSF 体系进行对比实验, 从中可以看出金属离子和 CSF 对 CAS 的协同微扰增敏效应强弱与 M^{n+} 和 CSF 合适匹配有关, 初

步表明一种趋势： 高价金属离子 (M^{4+}) 与主碳链短的 CSF 配对增敏效应高 (如 Zr (IV)-CAS-DeTAB 体系)；低价金属离子 (M^{2+}) 与主碳链长的 CSF 配对增敏效果好 (如 Cd(II)-CAS-CTAB 体系)；M^{3+} 与主碳链长短适中的 CSF 配对最好(如 Lu(III)-CAS-DTAB 体系)。

§4. CSF 的退色作用

高浓度的 CSF 对络合物的退色作用显示了 CSF 的另一种分析化学性能，可以用来提高反应的选择性；同时也反映了产生协同微扰增敏作用的重要条件，即显色剂 (如 CAS) 必须能分别与 M^{n+}、CSF 发生作用. 而退色作用正由于胶束对 CAS-CSF 缔合物的萃取破坏了 M^{n+}-CAS 二元络合物的形成所引起的.

§5. 协同微扰生色机理示意图

基于上述情况，对协同微扰生色机理提出示意图如下：

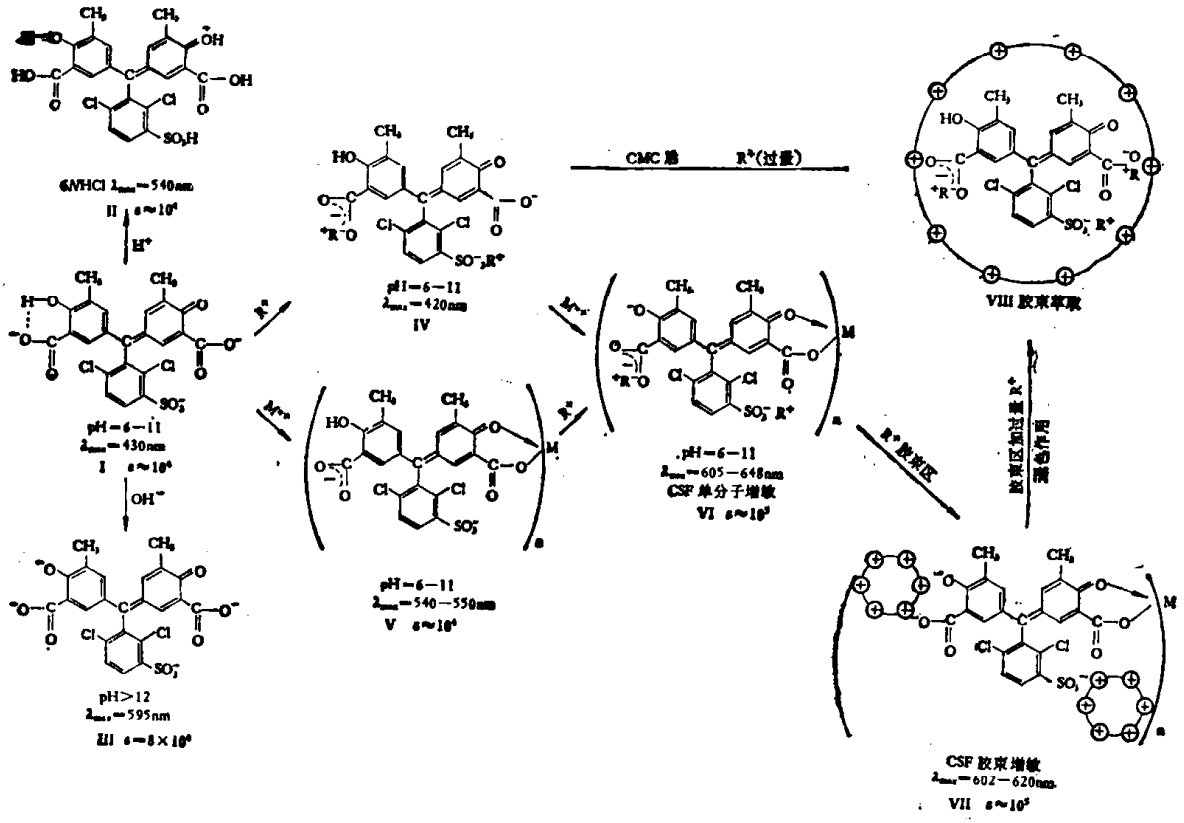


图 2 增敏型络合物协同微扰生色机理示意图
(R^+ 代表 CSF)

CSF 增敏型络合物协同微扰生色机理阐明了具有酸碱指示剂功能，且其共轭链含有羟基的多元酸可以作为增敏型络合物的螯合剂. 这与已知的许多实验事实是相符的，如邻苯二酚紫、邻苯三酚红类、二甲酚橙类、占吨类(荧光酮类)、双偶氮变色酸类、多羟基蒽醌类等都可以形成增敏型络合物. 这一机理对寻找和合成新的增敏型络合显色剂的研究是很有用的.

参 考 文 献

[1] 西田宏，ぶんせき，**26**(1977)，271.

[2] 小原人司，分析化学(日)，**19**(1970)，467；**23**(1974)，39.

[3] 慈云祥、杨明敏，中国稀土学会第一次学术会议论文摘要汇编 (1980)，188，
杨明敏，硕士学位论文，多元络合物显色反应的研究，北京大学化学系，1981.

[4] Саввин С. Б. Чернова Р. К. Кудряцева И. Л. М., *Жах*, 33 (1978), 2127.