

УДК 544.353.3

ПРОЦЕССЫ ГОМО- И ГЕТЕРОАССОЦИИ ИОНОВ КРАСИТЕЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ¹

© 2010 С. А. Шаповалов², В. И. Ларин, Е. А. Самойлов, Я. А. Свищёва, Я. С. Киселёва,
Т. А. Чёрная, Т. В. Сахно, М. А. Добрян

С использованием экспериментальных и теоретических методов систематически исследована ионная ассоциация красителей (цианины, ксантены, сульфопфталеины и др.) в водных растворах. Выявлены основные закономерности процессов гомо- и гетероассоциации, а также разрушения ассоциатов в присутствии ионных ПАВ. Получены представления о наиболее вероятном строении ассоциатов.

Ключевые слова: краситель, ассоциация, водный раствор, поверхностно-активные вещества, спектрофотометрия.

Известно, что процессы ассоциации различных протолитических форм органических красителей могут существенным образом изменять оптические свойства раствора, прежде всего — светопоглощение и (или) люминесценцию [1–5]. В разбавленных водных растворах спектральные методы регистрируют образование димеров и более агрегированных структур даже для одноимённо заряженных ионов красителей. Исследователями давно изучается однородная ассоциация (или гомоассоциация — объединение ряда одинаковых частиц) красителей и родственных соединений, результатом которой является образование в растворах агрегатов, мономерно-мультимолекулярных слоёв и ансамблей различной архитектуры (обзоры [6–10]). Разнородная ассоциация красителей (т.е. ассоциация между красителями разного строения, или гетероассоциация) в водных растворах ранее систематически не изучалась. Лишь отдельные разрозненные наблюдения (например, работы [11, 12]) фиксировали образование устойчивых стехиометрических ассоциатов между противоположно заряженными ионами красителей при малых ($1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) концентрациях. Между тем ассоциация, как результат проявления межмолекулярных взаимодействий, сопровождается целым набором спектральных эффектов. Расширение представлений об ассоциации многоатомных частиц в воде необходимо для развития как физической химии растворов, так и ряда сопредельных областей. В практическом отношении исследование ассоциации связано с использованием спектральных и равновесных свойств ассоциатов (регулирование полноты ассоциации как эффективный фактор изменения спектрально-люминесцентных характеристик растворов).

К сожалению, остаётся невыясненной взаимосвязь между строением красителя и его способностью к ассоциации с органическими ионами, отсутствуют теоретические положения, на основе которых можно было бы прогнозировать спектральные свойства ионных ассоциатов (ИА), исходя только из структуры взаимодействующих ионов. Нет необходимости доказывать, что выявление движущих сил ассоциации подразумевает систематическое накопление и корректную интерпретацию экспериментальных данных.

В последние годы изучение ассоциации с физико-химической точки зрения сосредоточено не только на «традиционных» вопросах агрегации красителей в водных и неводных растворах [13–19] (например, установлена возможность формирования волокноподобной архитектуры агрегатов [15], смешанных агрегатов и супрамолекулярных ансамблей [16–19]). В связи с развитием экспериментальных методов приобрели актуальность такие направления исследований, как: поиск индукторов процесса агрегации (растворитель [20], соль [21], электролит [22], по-

¹ По материалам пленарного доклада на Международной конференции «Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов», Харьков — 2009 г.

² Докладчик; все авторы — Научно-исследовательский институт химии при Харьковском национальном университете имени В.Н. Каразина.

³ Терминология детально проанализирована в обзоре [5].

верхностно-активные добавки⁴ [24]); методы формирования тонких и слоистых плёнок [25–27] (в том числе и водорастворимых [25]); адсорбция красителей с образованием агрегатов на гетерофазных поверхностях [28]; интеркаляция агрегатов красителей в структуру плёнок и конденсированных фаз [29–36]. Характерно, что изучается обширный круг красителей, среди которых цианины (мероцианины) [13, 16, 18, 19, 21, 24, 28], тиацианины (тиакарбоцианины) [14, 17, 22], скваранины [15, 20], диимиды [25, 26], родамин 6Ж [29–31, 33, 34], родамин Б [35], родамин 3Б [36], метиленовый голубой [27] и многие другие.

Следует отметить, что к изучению сложных по составу систем привлекаются различные инструментальные методы, включая компьютерное моделирование [37–39]. Из ассортимента инструментальных методов исследования систем, содержащих красители, наиболее «чувствительным» остаётся электронная спектроскопия (флуориметрия). Однако для случаев, когда изучение ассоциации возможно при концентрациях более $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, используются другие методы. Не так давно предложен новый электрохимический метод [40]. Он основан на том, что зависимость диффузного тока от концентрации реагента в момент начала агрегирования отклоняется от линейного закона. Это отклонение зависит от степени агрегации (зависимость коэффициент диффузии агрегата — молекулярная масса). Электрохимическое изучение закономерностей взаимодействий многоатомных органических молекул важно для поиска амперометрических сенсоров, в фармакинетических, экстракционных, термоэлектрических исследованиях [41]. Подобные исследования связаны с более детальным рассмотрением процессов ассоциации на межфазной границе. Экспериментально установлено, что эти процессы даже могут приводить к безэлектродному формированию конденсированной фазы (например, металлов — палладия [42], серебра [43] и их комплексных соединений [44]). С помощью электрохимических методов становится возможным оценить гидрофобность некоторых ионов [45], липофильность биологически активных веществ [46].

Изучение ассоциации в растворах невозможно без знания *спектральных, равновесных, термодинамических характеристик* протолитических форм *самых красителей*, а в ряде случаев — их способности к окислительно-восстановительным превращениям, отношению их к добавкам, изменяющим структуру растворителя. Полезную в этом плане информацию дают исследования свойств красителей в водных и неводных растворах [47–49], а также редокс-системах [50].

Этапы изучения ассоциации красителей в растворах рассмотрены в обзоре [5]. К особенностям современных исследований гомо- и гетероассоциации красителей следует отнести:

изучение спектральных и равновесных свойств ассоциатов в физической химии растворов, аналитической химии и ряде перспективных сопредельных областей;

выявление особенностей влияния ряда факторов (структура и заряд ионов, характер их гидратации, наличие в растворах ПАВ, добавок органического растворителя) на устойчивость ИА красителей;

определение термодинамических свойств и наиболее вероятного строения ИА в растворах; стыковку экспериментальных данных и данных компьютерного моделирования.

В связи с этим наиболее важно установить основные закономерности ассоциации органических красителей в водных растворах; выявить особенности влияния ряда факторов (структура и заряд ионов, характер их гидратации, наличие в растворах ПАВ) на устойчивость ИА красителей с тем, чтобы расширить представления об ионной ассоциации в растворах и спектрально-протолитических, термодинамических и структурных свойствах ассоциатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

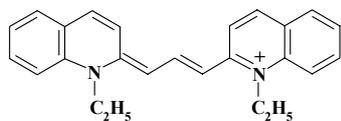
Исходные растворы красителей готовили растворением точных навесок в воде. При необходимости проводили нагревание растворов до 313...330 К. Надлежащую чистоту каждого из красителей проверяли спектрофотометрически — по известным значениям молярного коэффициента поглощения в максимуме полосы поглощения наиболее интенсивно окрашенной протолитической формы. Изучение разнородной ассоциации проводили при кислотности раствора, обеспечивающей максимальный выход необходимых протолитических форм противоионов.

⁴ В этом направлении исследования проводились в НИИ химии при Харьковском университете, и одной из первых опубликована статья [23], посвященная разным типам индуцированной агрегации цианиново-го красителя псевдоизоцианина.

Ионная сила (I) фотометрируемых растворов составляла $0,004 — 0,010$ моль/л за исключением систем, содержащих мицеллярные концентрации ПАВ. При проведении расчётов спектрофотометрических и равновесных характеристик разнородных ассоциатов учитывали собственное поглощение индивидуальных форм красителей. Численные значения оптической плотности, положенные в основу расчётов равновесных констант ассоциации, K_{as} , проверяли соответствию основному закону светопоглощения. Для анализа экспериментально полученных данных использовали программные пакеты «HyperChem», «MOPAC», «Origin», «Gaussian 03W» (evaluation or license versions) и ряд других. Сведения о спектральных и протолитических характеристиках ионов красителей, методика расчета K_{as} даны в цитируемых работах авторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процессы гомоассоциации многих классов красителей в водных растворах изучаются давно. Однако в ряде случаев описание этих процессов выходит за рамки стандартных процедур. Для примера нами рассмотрена гомоассоциация катионного красителя пинацианола



, ПНЦ, — одного из наиболее применяемых в исследованиях цианинов [5, 7, 9, 51–54]. Агрегативные превращения можно представить схемой: «мономер → димер → ... → H -агрегат» или, учитывая полную диссоциацию хлорида и других солей пинацианола в водном растворе при обсуждаемых содержаниях красителя (по данным кондуктометрии), согласно схеме: $St^+ \rightarrow St_2^{2+} \dots \rightarrow St_n^{n+}$. Этим процессам способствует не только высокое значение диэлектрической постоянной воды, но и весьма выраженные гидрофобные взаимодействия, в наибольшей мере проявляющиеся для планарных структур [55], в том числе цианинов [56, 57]. Ход спектральных изменений, сопровождающих гомоассоциацию, показан на рис. 1. При увеличении концентрации ПНЦ светопоглощение раствора возрастает на всем спектральном диапазоне (кривые 1–7).

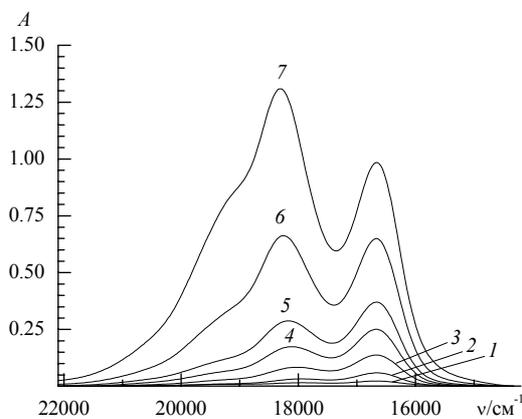


Рис. 1. Спектры поглощения ПНЦ, моль/л: $4,6 \cdot 10^{-7}$ (1), $9,9 \cdot 10^{-7}$ (2), $1,2 \cdot 10^{-6}$ (3), $4,0 \cdot 10^{-6}$ (4), $6,0 \cdot 10^{-6}$ (5), $9,9 \cdot 10^{-6}$ (6), $1,2 \cdot 10^{-5}$ (7). Длина поглощающего слоя 1,00 см. рН 9,2. Раствор сравнения — вода.

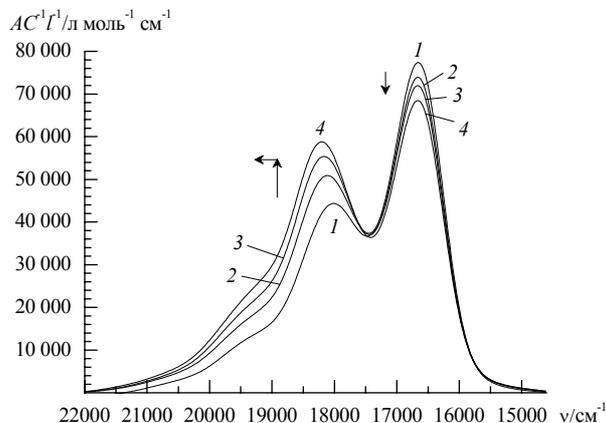


Рис. 2. Спектры поглощения ПНЦ, моль/л: $2,10 \cdot 10^{-6}$ (1), $4,02 \cdot 10^{-6}$ (2), $6,35 \cdot 10^{-6}$ (3), $8,05 \cdot 10^{-6}$ (4). Стрелками здесь и далее показаны направления спектральных сдвигов.

Однако более детальное рассмотрение изменений (рис. 2) приводит к выводу о перераспределении интенсивностей полос поглощения: наиболее длинноволновая полоса снижает свою интенсивность, а соседняя — увеличивает.

Такой ход кривых согласуется со спектральными проявлениями превращения мономера ПНЦ в димер, когда интенсивность α -полосы (600 нм) понижается, а β -полосы (550 нм) возрастает. Экспериментальное изучение перехода $St_2^{2+} \dots \rightarrow St_n^{n+}$ осложнено ограниченной растворимостью ПНЦ в воде, а также необходимостью достижения высоких концентраций красителя. Последнее обстоятельство влечет за собой нежелательное усиление процессов адсорбции на

внутренних стенках измерительных кювет и неизбежное внесение систематической погрешности в рассчитываемые величины констант гомоассоциации. Наибольший интерес многоступенчатого процесса имеет димеризация катиона St^+ , представляемая с позиций равновесного подхода как: $2\text{St}^+ \rightleftharpoons \text{St}_2^{2+}$ с термодинамической константой $\beta_{20} = a_{\text{St}}^{-2} \cdot a_{\text{St}_2}$, где a_{St} и a_{St_2} — активности мономера и димера соответственно (здесь и далее заряды частиц не указаны). При малой ионной силе раствора ($I \rightarrow 0$), $\beta_{20} = [\text{St}_2] \cdot [\text{St}]^{-2}$, где квадратными скобками обозначены равновесные концентрации частиц, моль/л. Из спектрофотометрических данных нами [58] определено значение $\lg \beta_{20} = 4,79 \pm 0,06$.

Следует заметить, что численные значения констант димеризации, полученные разными способами расчёта (аналитическими, графическими, итерационными [59–61]), могут не совпадать. Например, статистическое различие значений β_{20} установлено для родамина Б. Так, приём, основанный на последовательных приближениях отношений оптической плотности мономера и димера, даёт $\lg \beta_{20} = 3,24 \pm 0,02$ [62, 63]. Введение в рассмотрение допущения $\epsilon_{\text{St}} \geq \frac{1}{2}\epsilon_{\text{St}_2}$ [64, 65] приводит к результату $\lg \beta_{20} = 2,98 \pm 0,03$, а способ, рассматривающий долевое содержание компонентов (мономера и димера) в системе, значение $\lg \beta_{20} = 3,31 \pm 0,03$ и $\lg \beta_{20} = 3,2 \pm 0,1$ для разных длин волн. Тем не менее, наши расчёты и данные других исследователей дают основание полагать, что димеризация ПНЦ в воде происходит сильнее, чем у родамина Б и многих других катионных красителей (родамина 6Ж ($\lg \beta_{20} = 3,35 \pm 0,01$), метилового фиолетового ($2,66 \pm 0,01$), сафранина Т ($2,41 \pm 0,01$), метиленового голубого ($3,70 \pm 0,01$) [66]). В ряду структурных аналогов по склонности к димеризации ПНЦ уступает лишь некоторым тиакарбоцианиновым красителям (например, константа димеризации у 3,3'-диэтилтиакарбоцианина *n*-толуолсульфоната по данным [67] достигает $2,4 \cdot 10^5$).

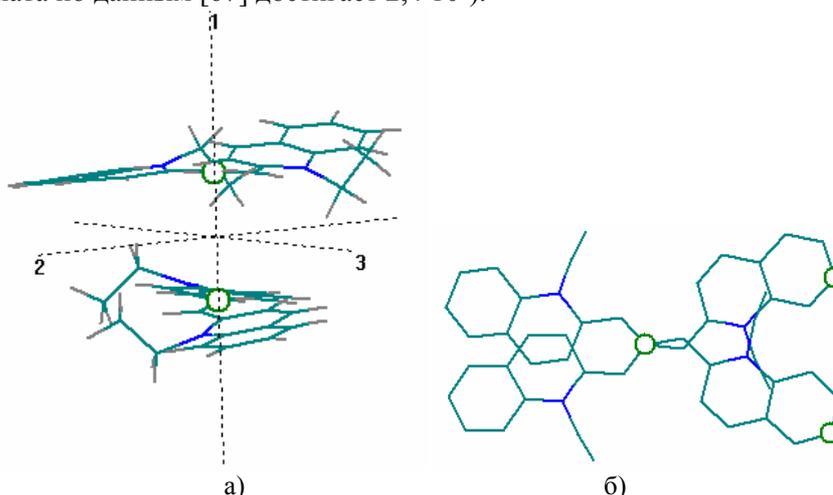


Рис. 3. Строение *транс*-димера St_2^{2+} : а) расстояние между выделенными атомами 3,9 Å; б) вид перпендикулярно оси 1; центральный угол между отмеченными атомами с вершиной в центре полиметиновой цепи составляет $46,8^\circ$; атомы водорода не изображены.

В силу особенностей строения для St^+ можно ожидать пространственной изомерии (по типу *цис*- и *транс*-положений). Факты свидетельствуют о том, что более устойчивой является *цис*-конформация St^+ (традиционное формульное представление структуры красителя), хотя при определённых условиях (иные диэлектрическая проницаемость среды и сольватное окружение) можно ожидать более активного проявления *транс*-изомеризации (поворот одного из гетероциклов относительно полиметиновой цепи вплоть до 180°). Для димера St_2^{2+} ситуация с изомерией аналогична. Как показали проведенные расчёты [58], димер, в котором этильные радикалы взаимодействующих катионов расположены «противоположно» (так называемый *транс*-димер St_2^{2+}), оказывается более энергетически выгодным по сравнению с *цис*-димером (этильные радикалы двух катионов направлены в одну и ту же сторону). В *транс*-димере плоскости катионов практически копланарны (рис. 3), в то время как для *цис*-димера не удаётся расчётным образом установить какое-либо одно доминирующее строение. В последнем случае для нескольких геометрически различных взаимных расположений двух катионов характерны примерно одинаковые значения общей энергии (существенно превышающие таковую для *транс*-

димера). Иными словами, энергия оказывается «безразличной» к геометрии *цис*-димера. Установленный факт свидетельствует в пользу того, что процессы *Н*-агрегации ПНЦ в водном растворе осуществляются за счёт последовательной *транс*-димеризации St^+ .

Гетероассоциация красителей. Характерной особенностью гетероассоциации является существенное снижение интенсивности поглощения, отчётливо наблюдаемое по мере добавления возрастающих количеств одного иона к неизменному содержанию другого. Наиболее типичные случаи представлены на рис. 4 (снижение интенсивности поглощения) и рис. 5 (сдвиги полос).

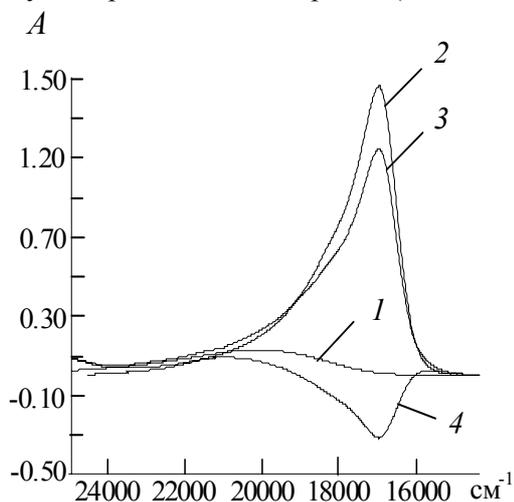


Рис. 4. Светопоглощение водных растворов (А), содержащих ХК ($2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и БФС, моль/л: 1 — 0, 2, 3 — $4,0 \cdot 10^{-5}$ и кривая неаддитивности (4). Раствор сравнения — вода, толщина поглощающего слоя 0,20 см. pH 7,0.

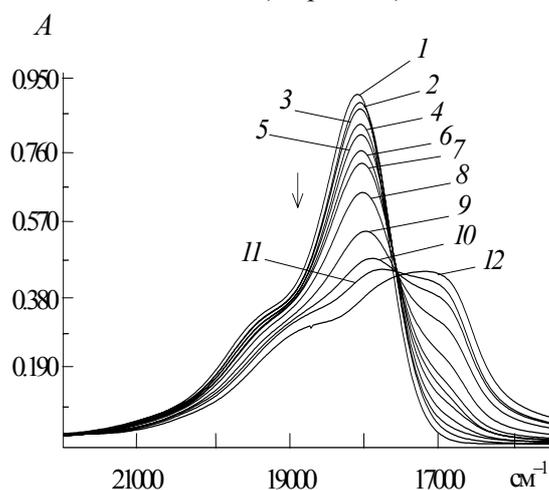


Рис. 5. Спектры поглощения в системе «родамин 3Б (РЗБ) + тетрафенилборат натрия (ТФБ)». Содержания, моль/л: РЗБ: 1–12 — $1,1 \cdot 10^{-5}$; ТФБ: 1 — 0, 2 — $2,5 \cdot 10^{-7}$...12 — $1,4 \cdot 10^{-5}$. Толщина поглощающего слоя — 1,00 см. Раствор сравнения — вода.

Анализ электронных спектров поглощения выявляет неаддитивность спектральных полос. Она заключается в том, что интенсивность поглощения смеси противоионов систематически меньше, чем суммарное светопоглощение индивидуальных ионов. На рис. 4 (БФС²⁻ — двухзарядный анион сульфоталеинового красителя бромфенолового синего) представлены кривые светопоглощения иона хинальдинового красного (2-[2-(4-диметиламино)фенил]этинил-1-этилхинолиний), ХК⁺, (1), смеси ХК⁺ с БФС²⁻ (2, алгебраическая сумма поглощений индивидуальных ионов), экспериментально фиксируемого светопоглощения смеси ионов при тех же концентрациях (3) и кривой неаддитивности (4), представляющую собой алгебраическую разность кривых 2 и 3. Участки с отрицательной величиной светопоглощения А свидетельствуют об ощутимом взаимодействии противоионов и образовании ионных ассоциатов. Подобная картина наблюдается при ассоциации различных красителей [5, 68], в т.ч. сульфоталеинов [53, 69–73], оксиксантенов [51, 53, 74–78], родаминов [79, 80], карбоцианинов [81–87].

Примечательно, что ассоциация красителей также сопровождается перераспределением электронной плотности противоионов⁵. Например, при взаимодействии ПНЦ⁺ с анионом бенгальского розового Б (БРБ) наиболее существенное изменение заряда претерпевают гетероциклические атомы азота, включённые в хромофорную цепь сопряжения. Так, заряд на каждом из двух атомов ПНЦ⁺ меняется от -0,13 до -0,88 (неэмпирические и полуэмпирические методы). У ксантенового аниона в большей мере меняется заряд на атоме кислорода пиринового мостика: от -0,12 до -0,61. Такое довольно сильное взаимодействие противоионов проявляется и в ИК-спектрах (рассчитаны с помощью программы «Gaussian 03W»). Спектр ассоциата ПНЦ⁺·БРБ⁻ не является аддитивным по отношению к составляющим его катиону и аниону. Об этом свидетельствует сравнение данных табл. 1 (интенсивность поглощения нормирована к единице) и

⁵ Детально проблема трактовки электронной плотности на атомах применительно к ПНЦ и подобным гетероциклическим структурам рассмотрена в статье [88].

рис. 6: в спектре проявляется интенсивная полоса поглощения 1326 нм, а некоторые другие полосы претерпевают частотные сдвиги.

Таблица 1. Некоторые частоты ИК-спектров ПНЦ⁺ и БРБ⁻ и их относительная интенсивность

ПНЦ ⁺		БРБ ⁻	
Частота, см ⁻¹	Интенсивность поглощения	Частота, см ⁻¹	Интенсивность поглощения
912	0,087	820	0,025
1347	0,907	1130	0,053
1359	0,620	1497	0,129
1473	1,000	1537	0,120
1524	0,406	1650	0,090
1562	0,319	1660	0,290
1688	0,089	1668	1,000
		1680	0,173
		1995	0,102
		2090	0,031
		3420	0,016

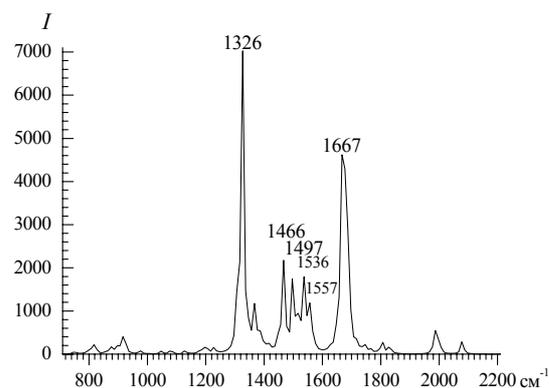


Рис. 6. ИК-спектр ассоциата ПНЦ⁺·БРБ⁻. *I* – интенсивность поглощения (отн. ед.).

Подобного рода информация подтверждает факт гетероассоциации и оказывается весьма полезной. Особенно в тех случаях, когда экспериментальное изучение ассоциации затруднено в силу разных причин. Сказанное в полной мере относится и к системе ПНЦ⁺·БРБ⁻: за счёт плохой растворимости БРБ в воде имеется неоднозначность в оценке значений pK_{a1} [79]. К тому же спектральные свойства БРБ⁻ и БРБ²⁻ весьма схожи.

Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о статистически значимом различии величин K_{as} ассоциатов одинакового стехиометрического состава. Анализ значений K_{as} позволяет заключить, что в структурах сульфоталеинов и оксиксантенов алкильные заместители способствуют снижению, а атомы галогенов — увеличению K_{as} . Для объяснения закономерностей изменения K_{as} привлечён ряд расчётных характеристик: эффективная площадь молекулы, её объём, показатель гидрофобности $\log P$, энтальпия гидратации $\Delta H_{гидр}$ [89]. В большей мере состояние иона в растворе отражает величина $\Delta H_{гидр}$. Так, у анионов сульфоталеинов значения $\Delta H_{гидр}$ (в скобках, кДж/моль) располагаются в ряды:

Ap^- : крезоловый красный, КК, (-45,4) < тимоловый синий, ТС, (-29,8) < бромтимоловый синий, БТС, (-27,4) < бромкрезоловый пурпуровый, БКП, (-26,0) < бромкрезоловый зелёный, БКЗ, (-24,8) < бромфеноловый синий, БФС, (-22,2),

Ap^{2-} : БТС (-25,6) \approx КК (-24,4) < ТС (-20,4) < БКП (-9,7) < БКЗ (-2,5) < БФС (-1,3).

Аналогично изменение $\Delta H_{гидр}$ анионов оксиксантенов:

Ap^- : флуоресцеин, ФЛ, (-60,9) < эозин, ЭО, (-4,1) < этилэозин, ЭЭ, (-2,3) < тетрабромфенилфлуорон, ТБФФ, (-0,8) < эритрозин, ЭР, (+5,2) < бенгальский розовый Б, БРБ, (+8,9),

Ap^{2-} : ФЛ (-45,3) < ЭО (+1,0) < ЭР (+7,4) < БРБ (+26,6).

Выявлено, что для анионов сульфоталеинов увеличение устойчивости пинацианольных ИА (в скобках — значения $\lg K_{as}$) соответствует возрастанию $\Delta H_{гидр}$ анионов:

$KK^- (4,59) < TC^- (5,29) < BTC^- (5,95) < BKП^- (6,67) < BKЗ^- (6,74) < BFS^- (6,88)$,

$BTC^{2-} (10,89) < KK^{2-} (10,96) \approx TC^{2-} (11,0) \approx BKП^{2-} (11,07) < BKЗ^{2-} (12,09) < BFS^{2-} (13,73)$.

Ассоциаты оксиксантеновых анионов располагаются по устойчивости в следующей последовательности:

$FL (4,58) < EO^- (5,15) < EE^- (5,45) < TBFF^- (6,38) < ER^- (6,60) < BRB^- (6,91)$

$FL^{2-} (9,75) < EO^{2-} (11,25) < ER^{2-} (+11,84) < BRB^{2-} (+13,46)$,

которая соответствует возрастанию $\Delta H_{гидр}$. Аналогичная картина установлена для ряда гетероассоциатов катионных родаминов [80].

Гетероассоциация в растворах свойственна красителям, обладающим плоской формой молекулы, гидрофобностью, наличием π -сопряжённых электронных фрагментов, существенно усиливающих дисперсионный вклад во взаимодействия. В число таких красителей входят скваранины [90], спиропираны [91], некоторые диазины — пиридазин, пиазин [92], меро- и тиацианины [93], находящие применение в формировании J- и H-агрегатов и плёнок Ленгмюра-

Блоджетт. В отличие от перечисленных структур, ряд исследуемых красителей (например, анионы сульфоптаleineов) к плоским π -электронным системам отнести нельзя. Тем не менее, как следует из представленных данных, между St^+ и анионами сульфоптаleineов возникает заметное взаимодействие. На основании данных о составе можно предположить, что планарный полиметиновый катион координируется у однозарядного аниона (либо два катиона — у двухзарядного аниона). Нами установлено наиболее вероятное строение стехиометрических гетероассоциатов и сопоставлена их энергетика (значения $\Delta H^\circ_{\text{обр.}}$).

При определении структуры и получении корректных значений $\Delta H^\circ_{\text{обр.}}$ гетероассоциата важно отыскание глобального энергетического минимума. Для этого испытывались 6—7 разных стартовых взаимных положений противоионов в ИА (каждый из противоионов предварительно геометрически оптимизировался). Из полученного расчётного набора энергетических (т.н. локальных) минимумов выбирался наименьший; энергия этой структуры принималась соответствующей глобальному энергетическому минимуму. На рис. 7 в качестве примеров приведены изменения $\Delta H^\circ_{\text{обр.}}$ в зависимости от значений RMS-градиента (RMS-градиент — скорость изменения энергии при изменении расположения каждого атома в трёх взаимно перпендикулярных направлениях) для гетероассоциатов ХК с БКЗ, а на рис. 8 — оптимизированное расположение ионов в ассоциате $(\text{ХК}^+)_2 \cdot \text{БТС}^{2-}$ (для наглядности дано стереоизображение; водородные атомы не показаны).

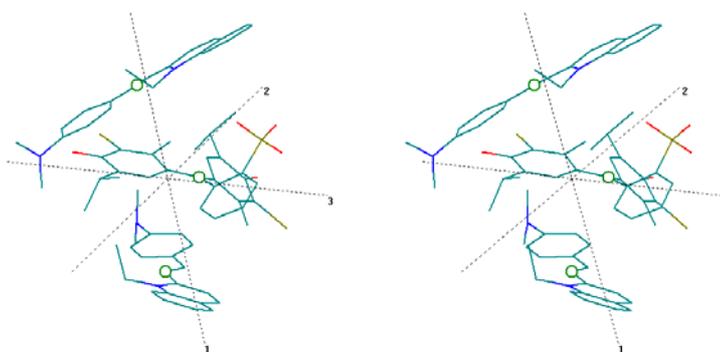
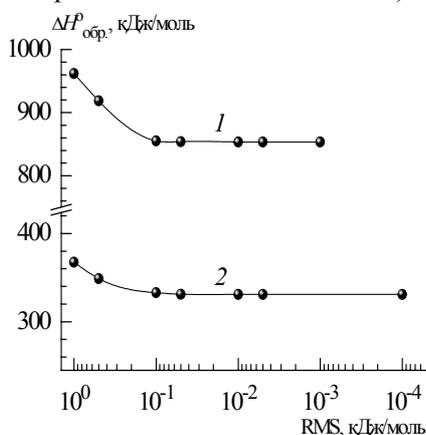


Рис. 7. Изменение величины $\Delta H^\circ_{\text{обр.}}$ в зависимости от задаваемых значений RMS-градиента; 1 — ассоциат ХК^+ с анионом БКЗ^{2-} ; 2 — ассоциат ХК^+ с анионом БКЗ^- .

Рис. 8. Расположение ионов в ассоциате $(\text{ХК}^+)_2 \cdot \text{БТС}^{2-}$ (сульфоптаleine в центре, расстояние между выделенными средним атомом и верхним $6,7 \text{ \AA}$, средним и нижним — $4,6 \text{ \AA}$, центральный угол 97°).

Ход структурной оптимизации существенно зависит от значений RMS, но практически фиксируется уже при $0,01 \text{ кДж/моль}$ и сопровождается уменьшением расстояния между противоионами. На рис. 9 в качестве примера изображены энергетические диаграммы красителей и гетероассоциата ХК с БФС (метод расчёта *AMI*; на рисунке числа у стрелок обозначают размах варьирования значений $\Delta H^\circ_{\text{обр.}}$, кДж/моль, соответствующей частицы).

Из рисунка следует, что превышение значений алгебраической суммы величин $\Delta H^\circ_{\text{обр.}}$ противоионов (1494 кДж/моль , уровень 1) над $\Delta H^\circ_{\text{обр.}}$ гетероассоциата (839 кДж/моль , уровень 2) составляет 655 кДж/моль . Поскольку погрешность величины $\Delta H^\circ_{\text{обр.}}$ не выше средней погрешности метода, то можно утверждать, что образование гетероассоциатов энергетически выгодно; особенно в случае гетероассоциации сульфоптаleineов со структурами, содержащими развитые π -электронные системы (ПНЦ^+).

Нами установлено, что в водных растворах ассоциация с участием красителей свойственна объёмистым металлокомплексным ионам. Так, определены условия, при которых возможно взаимодействие катионов цианиновых красителей с анионами $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ с образованием в водном растворе новых соединений [94]. По мере добавления возрастающих количеств металлокомплексного аниона к неизменному содержанию пинацианола, α - и β -полосы катиона (соответственно с λ_{max} 600 и 550 нм) уменьшают светопоглощение (рис. 10), и возника-

ет менее интенсивная коротковолновая полоса с $\lambda_{\max} = 475$ нм. Примечательно, что спектральные изменения начинают проявляться уже при сравнительно небольших концентрациях, а наиболее рельефны при 10–кратных и более (спектры 5, 6) избытках металлокомплексного аниона.

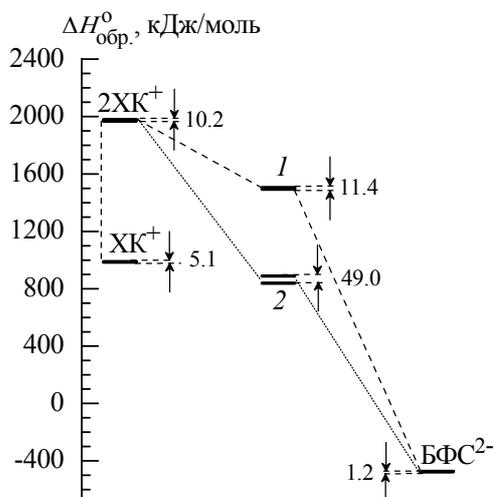


Рис. 9. Значения величины $\Delta H^\circ_{\text{обр.}}$ ионов XK^+ , БФС^{2-} ; алгебраической суммы $\Delta H^\circ_{\text{обр.}}$ ионов, составляющих гетероассоциат (1); $\Delta H^\circ_{\text{обр.}}$ ассоциата $(\text{XK}^+)_2 \cdot \text{БФС}^{2-}$ (2).

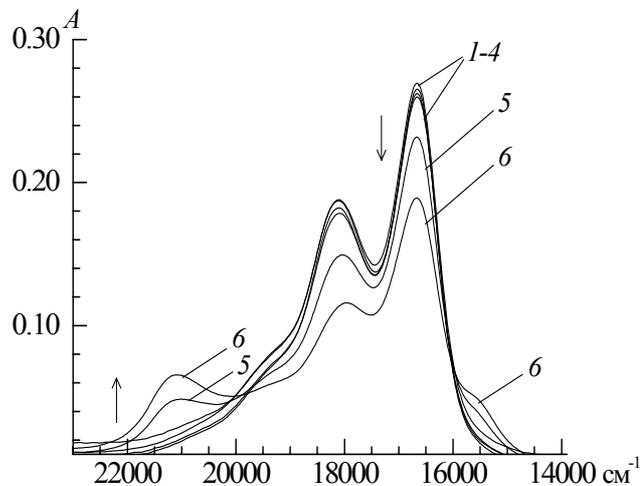
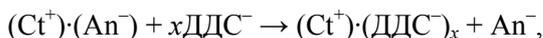


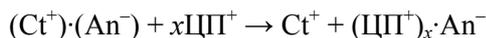
Рис. 10. Спектры поглощения в системе «ПНЦ + $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ». Содержание, моль/л: ПНЦ 1–6 – $3,80 \cdot 10^{-6}$; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: 1 – $1,0 \cdot 10^{-6}$; 2 – $2,0 \cdot 10^{-6}$; 3 – $4,0 \cdot 10^{-6}$; 4 – $2,0 \cdot 10^{-5}$; 5 – $8,0 \cdot 10^{-5}$; 6 – $1,6 \cdot 10^{-4}$. рН 6,9. Раствор сравнения – вода. Длина поглощающего слоя – 1 см.

Установлено, что ассоциация ПНЦ с металлокомплексными анионами в целом более энергетически выгоднее, чем его аналога — астрафлосина, 2-(3-(1,3-дигидро-1,3,3-триметил-2Н-индол-2-илиден)проп-1-енил)-1,3,3-триметил-3Н-индолий хлорида, (АФ). Большая предрасположенность ПНЦ⁺ к взаимодействию с противоионами следует и из данных расчёта энергетических характеристик ассоциатов состава $(\text{St}^+ \cdot \text{Cl}^-) \cdot (\text{St}^+ \cdot \text{Cl}^-)$ различной конформации (хлоридный анион как поляризующая частица и в то же время противоион, стабилизирующий структуры; расчёт в вакууме). Полученные данные косвенно подтверждают экспериментально установленную различную склонность АФ^+ и ПНЦ⁺ к димеризации и гетероассоциации с противоионами. Если для пинацианола в водных растворах уже при небольших концентрациях характерна упоминавшаяся выше димеризация, то основной закон светопоглощения для АФ соблюдается, по крайней мере, вплоть до концентраций $5,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Попутно отметим, что в водных растворах эти катионы по-разному ассоциируют и со сферическим тетрафенилборат-анионом (ТФБ^-), о чем свидетельствуют и рассчитанные по спектральным данным значения $K_{\text{ас}}$. Для ассоциата $\text{АФ}^+ \cdot \text{ТФБ}^-$ значение $\lg K_{\text{ас}}$ составляет $5,4 \pm 0,2$ [95], а для ПНЦ⁺ даже выявлен ступенчатый характер ассоциации (образование в разных концентрационных диапазонах ассоциатов ПНЦ⁺·ТФБ⁻ и $(\text{ПНЦ}^+)_2 \cdot \text{ТФБ}^-$), и для $(\text{ПНЦ}^+)_2 \cdot \text{ТФБ}^-$ определено значение $\lg K_{\text{ас}} = 13,4 \pm 0,1$ [51].

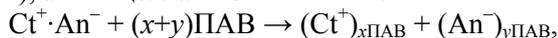
Системы «гетероассоциат + ПАВ». Вследствие электростатического отталкивания между поверхностно-активным ионом и одноимённо заряженным ионом красителя ассоциаты типа «краситель+ПАВ» не образуются: предмицеллярные и мицеллярные содержания ионных ПАВ практически не изменяют форму полос поглощения красителей. Иначе воздействует ион ПАВ на противоположно заряженный ион красителя. В таких случаях наблюдаются спектральные изменения, указывающие на образование ионных пар типа $\text{St}^+ \cdot \text{ПАВ}^-$ и $\text{ПАВ}^+ \cdot \text{An}^-$ (в соответствии с ранее обнаруженными эффектами).

Нами [52, 54, 71, 77, 78, 84–87] установлено, что добавки анионных (додецилсульфат натрия, ДДСН) или катионных (цетилпиридиний хлорид, ЦПХ; цетилпиридиний бромид, ЦПБ) ПАВ разрушают разнородные ассоциаты. Анализ спектральных изменений приводит к выводу, что разрушение ИА при домицеллярных концентрациях ПАВ можно представить в общем виде как:





(в простейшем случае $x = 1$), а в мицеллах ионных ПАВ:



где фактически ионы красителей уже не являются ассоциированными.

Для некоторых гетероассоциатов величина A_λ пропорциональна концентрации добавляемого катионного ПАВ (ассоциат пинацианола с тетрафенилборатом натрия) или анионного ПАВ (ассоциат тетрабутиламмония с тетрабромфенилфлуороном). На этом принципе разработаны новые способы определения катионных ПАВ [97] и алкилсульфатов ($n-C_nH_{2n+1}OSO_3Na$, $n \geq 8$) [98] в водных растворах.

Таблица 2. Основные характеристики разработанных способов определения катионных ПАВ и алкилсульфатов

Характеристики	Определяемые ПАВ	
	катионные ПАВ (ЦПХ-стандарт)	алкилсульфаты (ДДСН-стандарт)
Минимально обнаруживаемое содержание, моль/л:		
по 3σ-критерию	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
практическое	$7,5 \cdot 10^{-7}$ (по [99] не менее $1,0 \cdot 10^{-6}$)	$6,5 \cdot 10^{-6}$ (по [100] не менее $5,5 \cdot 10^{-5}$)
Интервал кислотности водного раствора, ед. рН		
	3,5—9,5	4,5—9,5

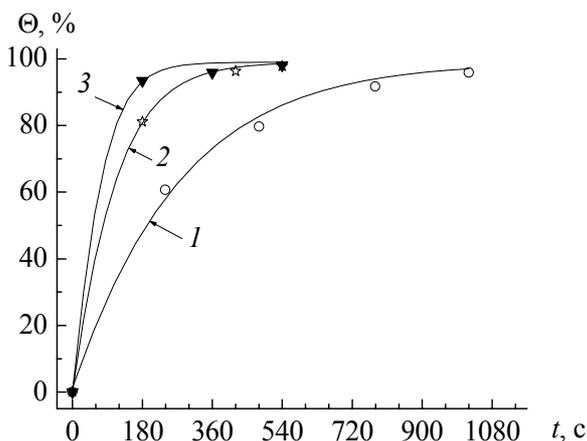


Рис. 11. Степень разрушения Θ ассоциата $(ПНЦ^+)_2 \cdot БТС^{2-}$ во времени t при разных концентрациях ЦПБ, моль/л: 1 – $4,8 \cdot 10^{-5}$, 2 – $1,0 \cdot 10^{-4}$, 3 – $4,0 \cdot 10^{-4}$. Длина волны поглощения 608 нм.

В ряде случаев разрушение ассоциатов имеет кинетический характер: с течением времени A_λ при неизменных содержаниях красителей и ПАВ (ЦПБ $4 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-4}$ или ДДСН $3 \cdot 10^{-3} - 9 \cdot 10^{-3}$ моль/л) возрастает постепенно. Чем больше содержание ПАВ, тем быстрее происходит восстановление формы полос поглощения $ПНЦ^+$; следовательно, ассоциат разрушается быстрее (рис. 11). Со временем в спектрах возникают полосы поглощения, свойственные каждому из взаимодействующих ионов [101].

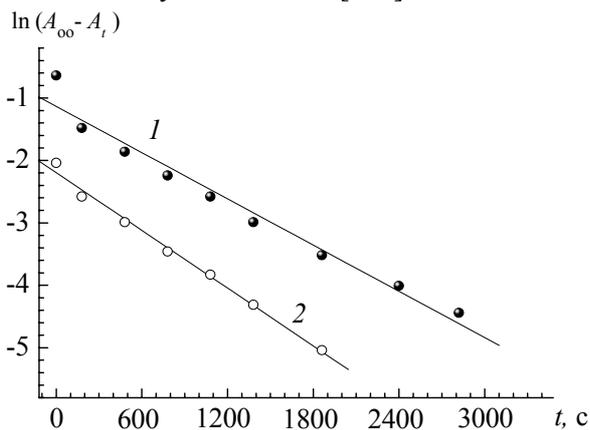


Рис. 12. Изменение величины $\ln(A_\infty - A_t)$ во времени t для системы « $ПНЦ^+ \cdot ФК + ДДСН$ ». Содержание, моль/л: ПНЦ: $5,0 \cdot 10^{-6}$; ФК: $1,0 \cdot 10^{-4}$; ДДСН: $9,0 \cdot 10^{-3}$. Длина волны поглощения: 1 – 563 нм; 2 – 608 нм. рН 4,6.

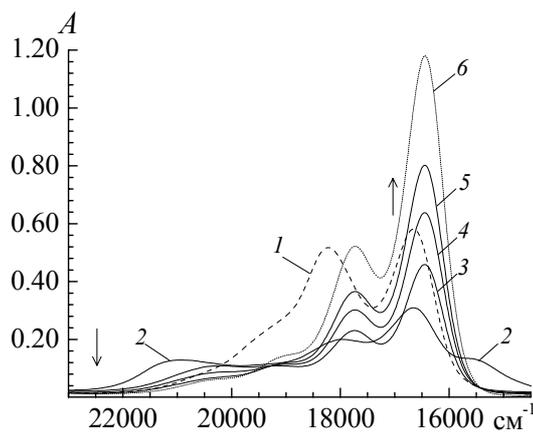


Рис. 13. Спектры поглощения в системе «Пинацианол + $K_4[Fe(CN)_6]$ + ДДСН». Содержание, моль/л: ПНЦ: 1...6 – $5,8 \cdot 10^{-6}$; $K_4[Fe(CN)_6]$: 1, 6 – 0; 2...5 – $1,2 \cdot 10^{-5}$; ДДСН: 1, 2 – 0; 3 – $2,4 \cdot 10^{-4}$; 4 – $5,9 \cdot 10^{-4}$; 5 – $3,0 \cdot 10^{-3}$. рН 6,9. Раствор сравнения – вода. Длина поглощающего слоя – 1 см.

При значительных избытках ПАВ (мицеллярные концентрации) по отношению к красителям степень разрушения ассоциата, Θ , не зависит от концентрации ПАВ. Взаимодействие ассоциата ПНЦ⁺·БТС⁻ с ДДСН вызывает линейное изменение величины $\ln(A_\infty - A_t)$, где A_∞ и A_t — соответственно оптическая плотность раствора после разрушения ассоциата и в текущий момент времени, со временем при разных концентрациях ПАВ и λ (рис. 12). Реакция разрушения может рассматриваться как практически необратимая. Постоянство значений константы скорости реакции для нескольких концентраций ДДСН свидетельствуют о том, что разрушение ассоциата ПНЦ⁺·БТС⁻ описывается кинетическим уравнением первого порядка.

На первый порядок реакции и одностадийность разрушения ИА указывают как спектральные признаки (появление в растворе солубилизированных форм красителей), так и экспериментально установленное время, в течение которого ассоциат разрушается наполовину (не зависит от начальной концентрации красителя).

Ионное ПАВ также разрушает разнородные ассоциаты анионных металлокомплексов (рис. 13). Разрушение сопровождается спектральными сдвигами, в целом аналогичными приведенным ранее: чем выше концентрация ПАВ, тем, очевидно, в большей мере ассоциат разрушен. Об этом свидетельствует тот факт, что увеличение содержания ДДСН в системе влечёт повышение оптической плотности максимума длинноволновой полосы (спектры 3, 4, 5). Отдельными опытами установлено, что ассоциаты металлокомплексных анионов разрушаются также при добавках катионного ПАВ — ЦПХ или ЦПБ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность результатов экспериментальных и теоретических исследований относится к образованию ионных ассоциатов разными протолитическими формами красителей и является новым направлением физической химии растворов.

Ассоциация многоатомных частиц интерпретирована в рамках равновесной модели взаимодействий частиц. Обоснована целесообразность исследования ассоциации ионных форм красителей с помощью выбранных «модельных» ионов (из числа красителей разных классов: пинацианол, тетрабромфенилфлуорон, — и бесцветных ионов: тетрабутиламмоний, тетрафенилборат-анион и других). Систематическое изучение с использованием инструментальных и квантовохимических методов позволило установить общие закономерности ассоциации ионов красителей в водных растворах и разрушения ассоциатов в присутствии ионных ПАВ, дать представления о наиболее вероятном строении ассоциатов, разработать новые способы количественного определения ПАВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Л. Лёвшин, Л.В. Лёвшин, *Люминесценция и её применение*, М., Наука, 1972, 182 с.
2. С. Паркер, *Фотолюминесценция растворов*, М., Мир, 1972, 510 с.
3. А.И. Киприанов, *Цвет и строение цианиновых красителей*, К., Наукова думка, 1979, 666 с.
4. И.И. Левкоев, *Органические вещества в фотографических процессах. Избранные труды*, М., Наука, 1982, 368 с.
5. А.А. Ищенко, С.А. Шаповалов, *Журн. прикл. спектроскопии*, 2004, **71**, 557.
6. В.В. Арсланов, *Успехи химии*, 2000, **69**, 963.
7. A. Mishra, R.K. Behera, P.K. Behera, B.K. Mishra, and G.P. Behera, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1973.
8. F.J.M. Hoeben, P. Jonkheijm, E.W. Meijer, and A.P.H. Schenning, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1491.
9. Б.И. Шапиро, *Успехи химии*, 2006, **69**, 484.
10. В.В. Егоров, М.В. Алфимов, *Усп. физ. наук*, 2007, **177**, 1033.
11. E.D. Owen, Q. Sultana, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 1972, **22**, 1043.
12. B. Armitage, J. Retterer, and D. O'Brien, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 10786.
13. Y. Tanaka, H. Yoshikawa, and H. Masuhara, *J. Phys. Chem. B.*, 2006, **110**, 17906.
14. K. Takazawa, *J. Phys. Chem. C.*, 2007, **111**, 8671.

15. S. Alex, M.C. Basheer, K.T. Arun, D. Ramaiah, and S. Das, *J. Phys. Chem. A.*, 2007, **111**, 3226.
16. M. Kawasaki, S. Aoyama, and E. Kozawa, *J. Phys. Chem. B.*, 2006, **110**, 24480.
17. A. Yamaguchi, N. Kometani, and Y. Yonezawa, *J. Phys. Chem. B.*, 2005, **109**, 1408.
18. Y. Hirano, S. Tateno, and Y. Ozaki, *Langmuir*, 2007, **23**, 7003.
19. T. Miyagawa, M. Yamamoto, R. Muraki, H. Onouchi, and E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 3676.
20. O.P. Dimitriev, A.P. Dimitriyeva, A.I. Tolmachev, and V.V. Kurdyukov, *J. Phys. Chem. B.*, 2005, **109**, 4561.
21. T.D. Slavnova, A.K. Chibisov, and H. Görner, *J. Phys. Chem. A.*, 2005, **109**, 4758.
22. H. Yao, T. Isohashi, and K. Kimura, *J. Phys. Chem. B.*, 2007, **111**, 7176.
23. N.O. Mchedlov-Petrosyan, S.A. Shapovalov, V.L. Koval, T.A. Shakhverdov, and Y.A. Bochkaryov, *Dyes and Pigments*, 1992, **19**, 33.
24. H. Görner, A.K. Chibisov, and T.D. Slavnova, *J. Phys. Chem. B.*, 2006, **110**, 3917.
25. T. Tang, A. Herrmann, K. Peneva, K. Müllen, and S.E. Webber, *Langmuir*, 2007, **23**, 4623.
26. T. Tang, J. Qu, K. Mullen, and S.E. Webber, *Langmuir*, 2006, **22**, 7610.
27. H. Kobayashi, M. Sasaki, N. Ohsawa, K. Yasuda, and M. Kotani, *J. Phys. Chem. C.*, 2007, **111**, 268.
28. I-Im S.Lim, F. Goroleski, D. Mott, N. Kariuki, W. Ip, J. Luo, and C.-J. Zhong, *J. Phys. Chem. B.*, 2006, **110**, 6673.
29. V. Martinez Martinez, F. Lopez Arbeloa, J. Banuelos Prieto, T. Arbeloa López, and I. López Arbeloa, *J. Phys. Chem. B.*, 2004, **108**, 20030.
30. V. Martinez Martinez, F. Lopez Arbeloa, J. Banuelos Prieto, and I. Lopez Arbeloa, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 4164.
31. V. Martinez Martinez, F. Lopez Arbeloa, J. Banuelos Prieto, and I. Lopez Arbeloa, *J. Phys. Chem. B.*, 2005, **109**, 7443.
32. J. Bujdak, and N. Iyi, *Phys. Chem. B.*, 2005, **109**, 4608.
33. F. Lopez Arbeloa, and V. Martinez Martinez, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 1407.
34. J. Bujdak, and N. Iyi, *J. Phys. Chem. B.*, 2006, **110**, 2180.
35. M.C. Gutierrez, M.J. Hortiguera, M.L. Ferrer, and F. delMonte, *Langmuir*, 2007, **23**, 2175.
36. J. Bujdak, V. Martinez Martinez, F. Lopez Arbeloa, and N. Iyi, *Langmuir*, 2007, **23**, 1851.
37. A.V. Shestopalova, *J. Molecul. Liquids*, 2006, **127**, 113.
38. D.V. Ovchinnikov, S.F. Baranovsky, A.O. Rozvadovska, O.V. Rogova, K.A. Veselkov, D.V. Ermolaev, H. Parkes, D.B. Davies, and M.P. Evstigneev, *J. Biomol. Struct. Dyn.*, 2007, **24**, 443.
39. L. Kurunczi, S. Funar-Timofei, A. Bora, and E. Seclaman, *Internat. J. Quantum Chem.*, 2007, **107**, 2057.
40. S.S. Gooding, R.G. Compton, C.M. Brennan, and S.H. Atherton, *Electroanalysis*, 1997, **9**, 759.
41. F. Reymond, D. Fermín, H.J. Lee, and H.H. Girault, *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 2647.
42. R.M. Lahtinen, D.J. Fermín, H. Jensen, K. Kontturi, and H.H. Girault, *Electrochem. Commun.*, 2000, **2**, 230.
43. J. Guo, T. Tokimoto, R. Othman, and P.R. Unwin, *Electrochem. Commun.*, 2003, **5**, 1005.
44. M.H.M. Caçote, C.M. Pereira, L. Tomaszewski, H.H. Girault, and F. Silva, *Electrochim. Acta*, 2004, **49**, 263.
45. R. Gulaboski, V. Mirčeski, and F. Scholz, *Electrochem. Commun.*, 2002, **4**, 277.
46. L.M.A. Monzón, and L.M. Yudi, *J. Electroanalyt. Chem.*, 2001, **495**, 146.
47. В.А. Назаренко, В.П. Антонович, *Триоксифлуороны*, М., Наука, 1973, 182 с.
48. В.М. Иванов, *Гетероциклические азотсодержащие соединения*, М., Наука, 1982, 230 с.
49. Б.И. Степанов, *Введение в химию и технологию органических красителей*, М., Химия, 1984, 592 с.
50. *Оксредметрия*, под ред. Б.П. Никольского, В.В. Пальчевского, Л., Химия, 1975, 304 с.
51. С.А. Шаповалов, Я.А. Свищёва, *Вестник Харьков. нац. ун-та. Сер. Химия*, 2000, 477, 112.

52. С.А. Шаповалов, Я.А. Свищёва, *Журн. прикл. химии*, 2002, **75**, 463.
53. С.А. Шаповалов, Я.А. Свищёва, В.И. Ларин, *Укр. хим. журн.*, 2002, **68**, 107.
54. С.А. Шаповалов, Я.А. Свищёва, В.И. Ларин, *Изв. Вузов. Химия и хим. технология*, 2002, **45**, 37.
55. Ю.М. Кесслер, А.Л. Зайцев, *Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика*, Л., Химия, 1989, 312 с.
56. В.И. Южаков, *Успехи химии*, 1992, **61**, 1114.
57. А.А. Ищенко, *Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей*, К., Наукова думка, 1994, 232 с.
58. С.А. Шаповалов, Е.А. Самойлов, *Изв. Академии наук. Сер. хим.*, 2008, 1379.
59. А.А. Абрамзон, Е.В. Иванов, В.А. Панкратов, А.А. Рохленко, *Журн. общей химии*, 1987, **57**, 1616.
60. М.Г. Иванов, Е.З. Журавлев, Ю.И. Дергунов, Б.М. Цигин, *Журн. общей химии*, 1990, **60**, 1206.
61. М.Г. Иванов, Е.З. Журавлев, Ю.И. Дергунов, Т.П. Елизарова, *Журн. общей химии*, 1990, **60**, 1209.
62. J. Lavorel, *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 1600.
63. К.К. Rohatgi, and G.S. Singhal, *J. Phys. Chem.*, 1966, **70**, 1695.
64. R.W. Ramette, and E.V. Sandell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 4872.
65. Л.П. Адамович, В.В. Мельник, Н.О. Мchedlov-Петросян, *Журн. физ. химии*, 1979, **53**, 356.
66. Н.С. Полуэктов, С.В. Бельтюкова, С.Б. Мешкова, *Журн. аналит. химии*, 1971, **26**, 1042.
67. W. West, and S. Pearce, *J. Phys. Chem.*, 1965, **69**, 1894.
68. В.И. Ларин, С.А. Шаповалов, *Укр. хим. журн.*, 2004, **70**, 10.
69. S.A. Sharovalov, V.L. Koval, T.A. Chernaya, A.Yu. Pereversev, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko, and N.O. Mchedlov-Petrossyan, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2005, **16**, 232.
70. В.И. Ларин, Е.А. Самойлов, М.А. Добриян, С.А. Шаповалов, *Изв. Вузов. Химия и хим. технология*, 2007, **50**, 52.
71. С.А. Шаповалов, *Журн. прикл. химии*, 2007, **80**, 1801.
72. С.А. Шаповалов, Я.С. Киселева, *Журн. физ. химии*, 2008, **82**, 1105.
73. С.А. Шаповалов, Я.С. Киселева, *Вестн. Харьков. нац. ун-та. Химия*, 2009, **870**, 194.
74. С.А. Шаповалов, Т.А. Чёрная, В.Л. Коваль, А.А. Ищенко, Н.О. Мchedlov-Петросян, *Вестн. Харьков. нац. ун-та. Химия*, 1999, 437, 138.
75. С.А. Шаповалов, Т.А. Чёрная, Е.А. Самойлов, *Вестн. Харьков. нац. ун-та. Химия*, 2000, 495, 110.
76. С.А. Шаповалов, Т.О. Чорна, Е.С. Гладков, *Вісник Харків. нац. ун-ту. Актуальні проблеми сучасної науки*, 2001, 506, 175.
77. С.А. Шаповалов, *Изв. Вузов. Химия и хим. технология*, 2004, **47**, 100.
78. С.А. Шаповалов, Е.С. Гладков, Т.А. Чёрная, *Журн. прикл. химии*, 2004, **77**, 981.
79. С.А. Шаповалов, Т.А. Чёрная, В.Г. Беляев, Н.О. Мchedlov-Петросян, *Вестн. Харьков. нац. ун-та. Химия*, 1998, 2, 256.
80. С.А. Шаповалов, В.И. Ларин, Е.С. Гладков, Т.А. Чёрная, *Укр. хим. журн.*, 2004, **70**, 84.
81. С.А. Шаповалов, В.Л. Коваль, Н.О. Мchedlov-Петросян, В.Н. Клещевникова, Н.А. Деревянко, А.А. Ищенко, *Докл. НАН Украины*, 1999, 156.
82. С.А. Шаповалов, М.И. Львовская, *Вестн. Харьков. нац. ун-та. Химия*, 2002, 573, 157.
83. С.А. Шаповалов, Я.А. Свищёва, *Вестн. Харьков. нац. ун-та. Химия*, 2003, 596, 142.
84. С.А. Шаповалов, Е.А. Самойлов, *Изв. Вузов. Химия и хим. технология*, 2007, 50, 92.
85. С.А. Шаповалов, М.А. Добриян, Т.В. Сахно, *Изв. Вузов. Химия и хим. технология*, 2008, **51**, 38.
86. С.А. Шаповалов, *Журн. прикл. химии*, 2008, **81**, 1082.
87. С.А. Шаповалов, М.А. Добриян, Т.В. Сахно, Я.С. Киселева, *Укр. хим. журн.*, 2008, **74**, 71.
88. С.А. Шаповалов, Е.А. Самойлов, В.В. Иванов, *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2006, **49**, 39.

89. С.А. Шаповалов, *Укр. хим. журн.*, 2004, **70**, 25.
90. M. Tian, M. Furuki, I. Iwasa, Y. Sato, L.S. Pu, and S. Tatsuura, *J. Phys. Chem. B.*, 2002, **106**, 4370.
91. P. Uznanski, *Synthetic Metals*, 2000, **109**, 281.
92. F. Peral, and E. Gallego, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectr.*, 2003, **59**, 1223.
93. K. Roy, H. Nakahara, A. Sakamoto, and M. Tasumi, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **342**, 58.
94. Е.А. Самойлов, *Вестн. Харьк. нац. ун-та. Химия*, 2009, 870, 208.
95. А.А. Ищенко, Н.А. Деревянко, С.В. Попов, Ю.Л. Сломинский, В.Л. Коваль, С.А. Шаповалов, Н.О. Мчедлов-Петросян, *Изв. Академии наук. Сер хим.* 1997, 950.
96. С.Б. Саввин, Р.К. Чернова, С.Н. Штыков, *Поверхностно-активные вещества*, М., Наука, 1991, 251 с.
97. Декл. пат. 52114 А, Україна, С.А. Шаповалов, Я.О. Свищова, 16.12.2002, бюл. №12.
98. Декл. пат. 55250 А, Україна, С.А. Шаповалов, Т.А. Чорна, 17.03.2003, бюл. №3.
99. H. Xirong, H. Shuhua, and Z. Wenjuan, *Indian J. Chem.*, 1997, 36A, 1097.
100. А.с. 1345118 СССР, А.В. Ткаченко, 15.10.1987, бюл. №38.
101. С.А. Шаповалов, *Журн. физ. химии*, 2005, **79**, 1786.

Поступила в редакцию 11 марта 2010 г.

С. А. Шаповалов, В. І. Ларін, Є. О. Самойлов, Я. О. Свищова, Я. С. Кисельова, Т. О. Чорна, Т. В. Сахно, М. О. Добрян. Процеси гомо- і гетероасоціації іонів барвників у водних розчинах.

З використанням експериментальних і теоретичних методів систематично досліджено іонна асоціація барвників (ціаніни, ксантени, сульфопфталеїни тощо) у розчинах. Виявлено основні закономірності процесів гомо-і гетероасоціації, а також руйнування асоціатів у присутності іонних ПАР. Отримано уявлення про найбільш ймовірну будову асоціатів.

Ключові слова: барвник, асоціація, водний розчин, поверхнево-активні речовини, спектрофотометрія.

S. A. Shapovalov, V. I. Larin, Y. A. Samoylov, Y. A. Svishchova, Y. S. Kiseliova, T. A. Chernaya, T. V. Sakhno, M. A. Dobriyan. The processes of homo- and heteroassociation of ions of dyes in aqueous solutions.

The ionic association of dyes (cyanines, xanthenes, sulfonephthaleins, etc.) has been regularly investigated in aqueous solutions with the use of experimental and theoretical methods. The basic regularities of homo- and heteroassociation, and also destruction of associates in the presence of ionic surfactants have been revealed. The most probable structure of associates have been suggested.

Key words: dye, association, aqueous solution, surfactants, spectrophotometry.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 895. Chemical Series. Issue 18(41).