

ФИЗИКО-ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.353.3:547.97

РАЗНОРОДНАЯ АССОЦИАЦИЯ С УЧАСТИЕМ ОДНО- И ДВУХЗАРЯДНЫХ АНИОНОВ АЛИЗАРИНОВОГО КРАСНОГО С И ВЛИЯНИЕ НА НЕЕ ИОННЫХ ПАВ

© 2010 С. А. Шаповалов, Я. А. Свищёва

Рассмотрена разнородная ассоциация между одно- (или двухзарядным) анионом ализаринового красного С и катионом пинацианола в водном растворе. Определены спектральные, равновесные и энергетические характеристики ассоциатов. Выявлены закономерности разрушения ассоциатов в присутствии ионных ПАВ.

Ключевые слова: ализариновый красный С, пинацианол, краситель, ассоциация, раствор, поверхностно-активные вещества, спектрофотометрия.

Процессы межмолекулярной ассоциации различных протолитических форм красителей могут существенным образом влиять на светопоглощение раствора [1]. Это используется в решении ряда прикладных задач, в частности, для количественного определения ионных ПАВ [2–6]. В последнее время установлена способность к ассоциации ализарина и его производных, прежде всего, ализаринового красного С (АК) (9,10-дигидро-3,4-дигидрокси-9,10-диоксо-2-антраценсульфонокислота) как наиболее водорастворимого реагента (в виде натриевой соли). Следует заметить, что АК давно известен в качестве кислотно-основного, металлохромного индикатора и реагента для фотометрических определений неорганических ионов: алюминия, германия, скандия, иттрия, фторидов [7–11], в том числе — с использованием экстракции [8, 10]. Этот краситель нашел применение в разработке оптических химических сенсоров [12], рецепторов [13, 14], в сорбционном концентрировании микрокомпонентов [15–17], как реагент-модификатор поверхности дисперсных фаз [18]. Наиболее перспективен АК как реагент для количественного определения многих лекарственных форм и препаратов в виде ионных ассоциатов (ионных пар); например, витаминов [19], аминокислот [20], белков [21, 22], полифосфатов [23], антидепрессантов [24]. В этом плане использование красителя трудно представить без знания спектральных, равновесных, термодинамических характеристик процессов его ассоциации.

В данном сообщении более детально рассмотрено взаимодействие одно- и двухзарядных анионов АК с однозарядным катионом пинацианола (1-этил-2-[3-(1-этил-1Н-хинолин-2-илиден)-пропил]-хинолина), ПНЦ. Благодаря своим спектральным, структурным и протолитическим свойствам, этот цианин оказался приемлемым для изучения свойств ионных ассоциатов красителей различных классов: сульфоталеинов, оксиксантенов и других [25–29].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

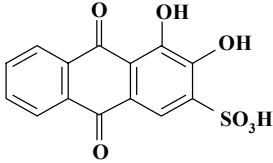
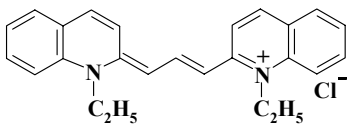
Исходные растворы красителей готовили растворением точных навесок в воде. Использовали хлорид ПНЦ торговой марки «Sigma» с содержанием основного вещества не менее 95%, и препарат АК по ТУ 6-09-2105 квалификации «чда» Поверхностно-активные вещества (ПАВ) — цетилпиридиний бромид (ЦПБ) $[C_{16}H_{33}NC_5H_5]Br$ и додецилсульфат натрия (ДСН) $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ — содержали не менее 90% основного вещества. В опытах использовали разбавленные водные растворы красителей. Ионная сила (I) не превышала 0.001–0.008 моль/л, за исключением систем, содержащих мицеллярные концентрации ПАВ. Спектры поглощения измеряли при комнатной температуре на спектрофотометрах «Hitachi-U3210» и «СФ-46» непосредственно после приготовления растворов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Растворы, содержащие однозарядный катион (St^+) цианина, в сильноокислых и сильнощелочных средах заметно обесцвечиваются вследствие образования соответственно частиц HSt^{2+} и $StOH$. Равновесие АК в растворе как трёхосновной кислоты может быть представлено в виде схемы: $H_3An \rightleftharpoons H_2An^- \rightleftharpoons HAn^{2-} \rightleftharpoons An^{3-}$. Наличие сульфогруппы в молекуле АК обуславливает заметный выход электронеutralной частицы лишь в сильноокислой среде. При меньшей

кислотности водного раствора АК ступенчато диссоциирует с образованием одно- (желтая окраска), двух- (розовая) и трехзарядных (фиолетовая) анионов. Их полосы поглощения достаточно хорошо различимы (см. данные табл. 1; погрешность значений λ_{\max} составляет ± 1 нм, $\epsilon_{\max} \pm 500$ л/(моль·см); значение pK_{a1} для ПНЦ относится к процессу диссоциации двухзарядного катиона).

Таблица 1. Спектральные и протолитические характеристики красителей

Характеристика	Ион			
	H_2An^-	HAn^{2-}	An^{3-}	St^+ [30–32]
λ_{\max} , нм	421	518–519	560	600 (α -полоса), 550 (β -полоса), 510 (γ -полоса)
ϵ_{\max} , л/(моль·см)	$4.9 \cdot 10^3$	$7.7 \cdot 10^3$	$14.4 \cdot 10^3$	$1.3 \cdot 10^5$ (α -полоса)
	Молекула			
	Ализариновый красный С 		Пинацианолхлорид 	
pK_{a1}				3.5 [33]
pK_{a2}	5.53; $I \rightarrow 0$ [34]			
pK_{a3}	10.71 [35]; 11.20; $I \rightarrow 0$ [34]			

При исследовании взаимодействия H_2An^- и HAn^{2-} с St^+ необходимо соблюдать такую кислотность среды, которая обеспечивает сосуществование взаимодействующих ионных форм. С целью выяснения оптимальных условий ассоциации нами рассчитаны долевые содержания рассматриваемых ионов с учетом перечисленных выше протолитических процессов, происходящих в водных растворах (рис. 1). Установлено, что взаимодействие H_2An^- с St^+ целесообразно исследовать при pH 4.1, а St^+ с HAn^{2-} — при pH 7.6 — 9.3. Создать условия одновременного присутствия в растворе An^{3-} и St^+ не удастся, т.к. при кислотности, обеспечивающей доминирование трехзарядных анионов АК, катион цианина практически полностью гидролизован.

Интерпретация спектральных изменений в рамках равновесного подхода подразумевает соблюдение основного закона светопоглощения протолитическими формами взаимодействующих красителей. Нами установлено, что в исследуемых областях концентраций АК ($5.0 \cdot 10^{-6}$ — $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) линейные уравнения регрессий закона (по две серии независимых определений, 8 — 9 концентраций в каждой серии) имеют вид:

$$A_{421} = -0.022_{(0.02)} + 4.85 \cdot 10^3_{(6)} \times C, \text{ коэффициент корреляции } 0.9995_{(0.0001)},$$

$$A_{518} = -0.014_{(0.02)} + 7.74 \cdot 10^3_{(2)} \times C, \text{ коэффициент корреляции } 0.9999_{(0.0001)},$$

где A — оптическая плотность при указанной (нижний индекс) длине волны, в скобках — стандартное отклонение соответствующего параметра; C — молярная концентрация красителя. Свободный член регрессий фактически является статистически неотличимым от нуля. Полученные данные также дают основание полагать, что в указанных концентрационных диапазонах АК одно- и двухзарядные анионы не димеризуются. Для ПНЦ, в отличие от АК, основной закон светопоглощения соблюдается при очень низких концентрациях ($\leq 4 \cdot 10^{-6}$ моль/л), так как ПНЦ склонен к самоассоциации (более детально свойства ПНЦ в водном растворе рассмотрены в работах [31, 32]).

Анализ изменений в электронных спектрах выявляет неаддитивность спектральных полос. Она заключается в том, что интенсивность поглощения смеси противоионов систематически меньше, чем суммарное светопоглощение индивидуальных ионов красителей. По мере добавления возрастающих количеств АК к неизменному содержанию цианина отчетливо наблюдается существенное снижение интенсивности поглощения в основном длинноволновой полосе ПНЦ (рис. 2; стрелками здесь и на других рисунках показаны направления спектральных сдвигов). Такая картина свойственна разным начальным концентрациям ПНЦ и имеет сходство со случаями разнородной ассоциации различных красителей в т.ч. сульфоталеинов [28, 36–39], оксиксантенов [4, 6, 40], родаминов [41, 42] и других [26, 29, 30, 43]. Нами установлено, что

анионы АК могут образовывать с St^+ стехиометрические соединения состава $\text{St}^+\cdot\text{H}_2\text{An}^-$ и $(\text{St}^+)_2\cdot\text{HAn}^{2-}$. Величина равновесной константы ассоциации K_{as} (фактически термодинамическое значение, поскольку ионная сила растворов низкая), является мерой устойчивости этих соединений. Для равновесия $\text{St}^+ + \text{H}_2\text{An}^- \rightleftharpoons \text{St}^+\cdot\text{H}_2\text{An}^-$ константа выражается как $K_{\text{as}} = [\text{St}^+\cdot\text{H}_2\text{An}^-] \cdot (C_{\text{H}_2\text{An}^-} - [\text{St}^+\cdot\text{H}_2\text{An}^-])^{-1} \cdot (C_{\text{St}^+} - [\text{St}^+\cdot\text{H}_2\text{An}^-])^{-1}$, а для $2\text{St}^+ + \text{HAn}^{2-} \rightleftharpoons (\text{St}^+)_2\cdot\text{HAn}^{2-}$ как $K_{\text{as}} = [(\text{St}^+)_2\cdot\text{HAn}^{2-}] \cdot (C_{\text{HAn}^{2-}} - [(\text{St}^+)_2\cdot\text{HAn}^{2-}])^{-1} \cdot (C_{\text{St}^+} - 2[(\text{St}^+)_2\cdot\text{HAn}^{2-}])^{-2}$, где в квадратных скобках — равновесные концентрации ассоциатов $[\text{St}^+\cdot\text{H}_2\text{An}^-] = (\varepsilon_{\text{St}^+} \cdot C_{\text{St}^+} \cdot l - A) \cdot (\varepsilon_{\text{St}^+} - \varepsilon_{\text{as}})^{-1} \cdot I^{-1}$ и $[(\text{St}^+)_2\cdot\text{HAn}^{2-}] = (\varepsilon_{\text{St}^+} \cdot C_{\text{St}^+} \cdot l - A) \cdot (2\varepsilon_{\text{St}^+} - \varepsilon_{\text{as}})^{-1} \cdot I^{-1}$; C — начальные молярные концентрации катиона или аниона; l — толщина поглощающего слоя, см; A — оптическая плотность раствора при фиксированной длине волны; $\varepsilon_{\text{St}^+}$, ε_{as} — коэффициенты молярного поглощения St^+ и ассоциата. Нами найдено, что для ассоциата однозарядного аниона АК $\lg K_{\text{as}} = 6.12 \pm 0.10$ и $\lg K_{\text{as}} = 10.92 \pm 0.10$ для ассоциата $(\text{St}^+)_2\cdot\text{HAn}^{2-}$. Обращает на себя внимание, что ассоциаты АК оказываются устойчивее ассоциатов аналогичного состава незамещенного сульфоталеина — фенолового красного (величины $\lg K_{\text{as}}$ равны соответственно 5.83 ± 0.10 и 11.81 ± 0.10 [28]), но уступают по устойчивости пинацианольным ассоциатам ряда бромпроизводных фенолового красного [44]: бромкрезолового зеленого (6.74 ± 0.04 и 12.09 ± 0.09), бромфенолового синего (6.88 ± 0.05 и 13.73 ± 0.10). По-видимому, это связано с тем, что анионы АК имеют плоскую хромофорную систему, в отличие от пропеллероподобной структуры фенолового красного, и вследствие этого более эффективно взаимодействуют с уплощенной структурой ПНЦ. С другой стороны, АК не содержит, как перечисленные производные фенолсульфоталеина, атомов брома, повышающих гидрофобность аниона и тем самым благоприятствующих усилению катион-анионных взаимодействий.

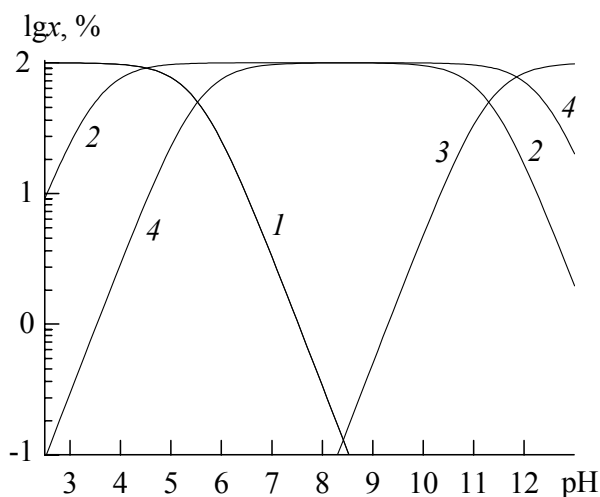


Рис. 1. Содержание (x) анионных протолитических форм АК (1 — H_2An^- , 2 — H_2An^- , 3 — An^{3-}) и катиона ПНЦ⁺ (4) в зависимости от pH водного раствора, $l \rightarrow 0$.

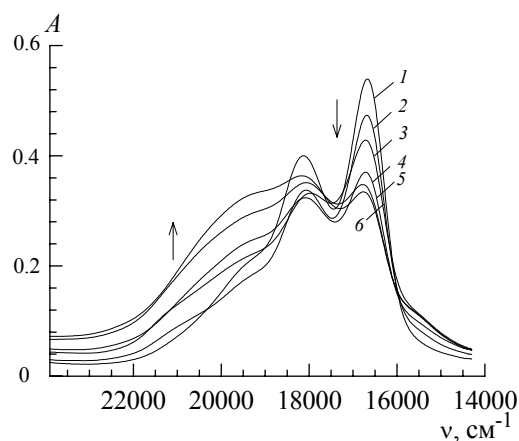


Рис. 2. Спектры поглощения в системе «ПНЦ + АК». Содержание, моль/л: ПНЦ: 1–7 — $4.2 \cdot 10^{-6}$; АК: 1 — 0; 2 — $1.0 \cdot 10^{-6}$; 3 — $2.0 \cdot 10^{-6}$; 4 — $3.0 \cdot 10^{-6}$; 5 — $8.0 \cdot 10^{-6}$; 6 — $1.2 \cdot 10^{-5}$. pH 6,8. Длина поглощающего слоя — 1.00 см. Раствор сравнения — вода.

На рис. 3 изображено вероятное строение ассоциата $\text{St}^+\cdot\text{H}_2\text{An}^-$ (условия расчета: полуэмпирический метод AM1, градиент сходимости двух последовательных итераций по алгоритму Polak-Ribiere — не более 2 кДж/моль; расстояние между выделенными атомами — 4.4 Å, протяженность ПНЦ⁺ в направлении полиметиновой цепи 18.8 Å, протяженность H_2An^- вдоль оси 3 — 7.5 Å). Обращает внимание копланарное расположение ионов, обуславливающее усиление дисперсионных и π -электронных взаимодействий как движущих сил разнородной ассоциации красителей [1, 37]. О сильном взаимодействии противоионов свидетельствуют не только спектральные измерения, но и проведенные расчеты энтальпий образования (ΔH_f^0) взаимодействующих частиц и ассоциатов.

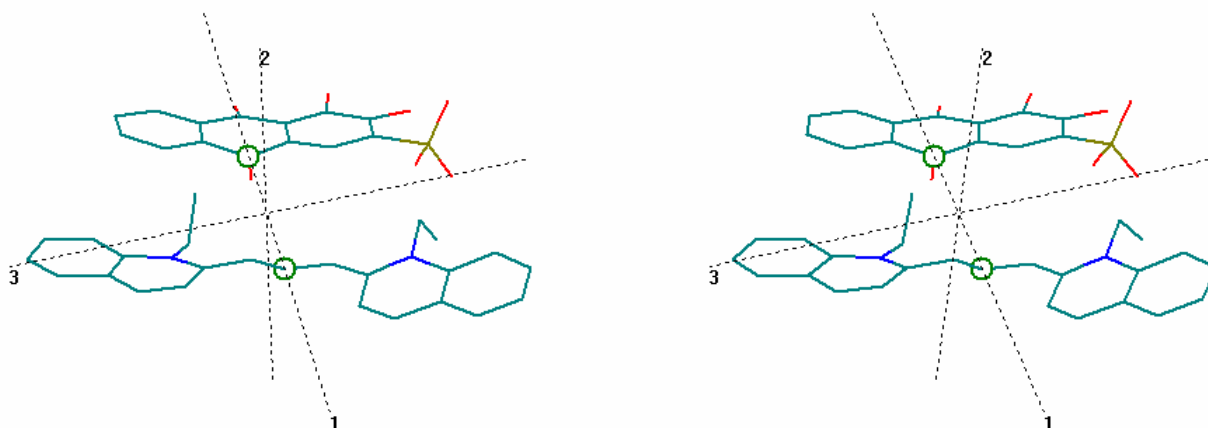


Рис. 3. Структура ассоциата $\text{Ct}^+\cdot\text{H}_2\text{An}^-$ (стереоизображение).

На рис. 4 в качестве примера представлены энергетические характеристики ионов Ct^+ , H_2An^{2-} и ассоциата $(\text{Ct}^+)_2\cdot\text{HAn}^{2-}$ (метод AM1 [45]; на рисунке числа у стрелок обозначают размах варьирования значений ΔH_f^0 , кДж/моль, соответствующей частицы). Ионы Ct^+ и H_2An^- характеризуются значениями ΔH_f^0 соответственно 1076...1073 и -1052...-1060 кДж/моль. Алгебраическая сумма ΔH_f^0 катиона и аниона 24...13 кДж/моль (энергетический уровень 1) превышает значение ΔH_f^0 ассоциата $\text{Ct}^+\cdot\text{H}_2\text{An}^-$, равное -193...-235 кДж/моль (уровень 2), на 259...206 кДж/моль. Подобным образом рассчитаны значения ΔH_f^0 для ассоциата $(\text{Ct}^+)_2\cdot\text{HAn}^{2-}$, табл. 2. В табл. 2 также даны: Σ — алгебраическая сумма величин ΔH_f^0 соответствующих ионов в ассоциате $\text{Ct}^+\cdot\text{H}_2\text{An}^-$ или $(\text{Ct}^+)_2\cdot\text{HAn}^{2-}$, определяемая как $\Sigma = i\cdot\Delta H_f^0(\text{ПНЦ}) + \Delta H_f^0(\text{АК})$, где i — число катионов в составе ассоциата; разность $\Sigma - \Delta H_f^0$; для каждой характеристики приведены пределы изменения (размах варьирования). Значения ΔH_f^0 для Ct^+ практически совпадают с ранее полученными [44] при изучении катион-анионной ассоциации с участием сульффталеиновых анионов.

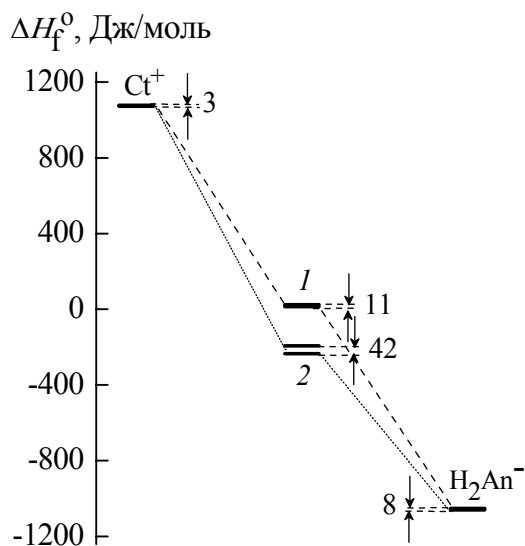


Рис. 4. Значения ΔH_f^0 ионов Ct^+ , H_2An^- ; алгебраической суммы ΔH_f^0 ионов, составляющих ассоциат (1); ΔH_f^0 ассоциата $\text{Ct}^+\cdot\text{H}_2\text{An}^-$ (2).

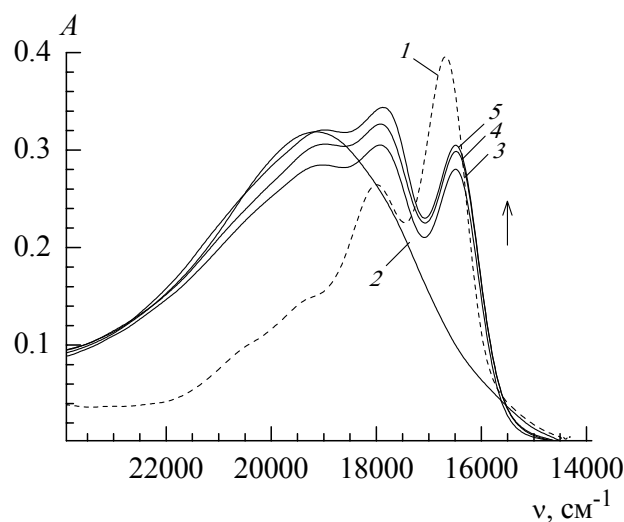


Рис. 5. Спектры поглощения в системе « $\text{Ct}^+ + \text{HAn}^{2-}$ » с добавками ДДСН. Содержание, моль/л: ПНЦ: $4.2\cdot 10^{-6}$ (1–5); АК: 0 (1); $1.9\cdot 10^{-5}$ (2–5); ДДСН: 0 (1, 2), $1.8\cdot 10^{-3}$ (3), $3.6\cdot 10^{-3}$ (4), $9.0\cdot 10^{-3}$ (5). pH 6.8. Длина поглощающего слоя — 1.00 см. Раствор сравнения — вода.

Анализ данных табл. 2 приводит к выводу, что образование ассоциатов анионов ализаринового красного С энергетически выгодно, что согласуется с довольно высокими значениями $K_{\text{ас}}$, полученным по результатам спектрофотометрических измерений. Энергетический выигрыш,

характеризующийся разностью $\Sigma - \Delta H_f^0$, существенно превышает среднюю погрешность метода АМ1 при вычислении ΔH_f^0 , которая по данным [45] составляет 25 кДж/моль, а также размах варьирования полученных значений ΔH_f^0 .

Таблица 2. Энергетические характеристики ионов и ассоциатов

Частица	ΔH_f^0 , кДж/моль
Ct^+	1076...1073
H_2An^-	-1052...-1060
HAn^{2-}	-976...-985
$\text{Ct}^+\cdot\text{H}_2\text{An}^-$	-193...-235
Σ	24...13
$\Sigma - \Delta H_f^0$	259...206
$(\text{Ct}^+)_2\cdot\text{HAn}^{2-}$	448...432
Σ	1176...1161
$\Sigma - \Delta H_f^0$	744...713

Добавки ДДСН или ЦПБ к ассоциатам $\text{Ct}^+\cdot\text{H}_2\text{An}^-$ и $(\text{Ct}^+)_2\cdot\text{HAn}^{2-}$ вызывают спектральные изменения, которые свидетельствуют о разрушении последних. В спектрах поглощения смесей красителей в присутствии ПАВ наблюдается восстановление контуров полос каждого из красителей и увеличение интенсивности светопоглощения по мере увеличения содержания ионного ПАВ в растворе. Подобные эффекты обнаруживались ранее для гетероассоциатов сульфоталеинов, оксиксантонов, родаминов и других красителей [2, 4, 6, 29, 38, 43]. Наиболее полное разрушение ассоциата происходит в мицеллах ПАВ. На рис. 5 приведено поглощение раствора, содержащего пинацианол и АК (ассоциат $(\text{Ct}^+)_2\cdot\text{HAn}^{2-}$), кривая 2. Контур спектров поглощения смеси красителей при добавках ДДСН существенно изменяется, кривые 3–5; в нем отчетливо различимы α - и β -полосы (их характеристики см. в табл. 1), присущие ПНЦ, кривая 1.

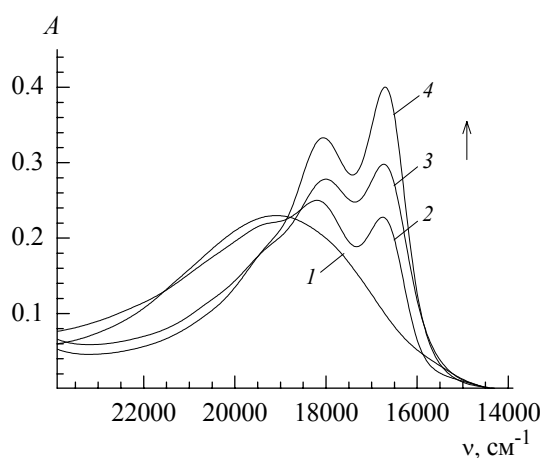


Рис. 6. Спектры поглощения в системе « $\text{Ct}^+ + \text{HAn}^{2-}$ » с добавками ЦПБ. Содержание, моль/л: ПНЦ: $4.2 \cdot 10^{-6}$ (1–4); АК: $1.9 \cdot 10^{-5}$ (1–4); ЦПБ: 0 (1), $2.2 \cdot 10^{-4}$ (2), $4.4 \cdot 10^{-4}$ (3), $8.8 \cdot 10^{-4}$ (4). pH 6,8. Длина поглощающего слоя – 1.00 см. Раствор сравнения — вода.

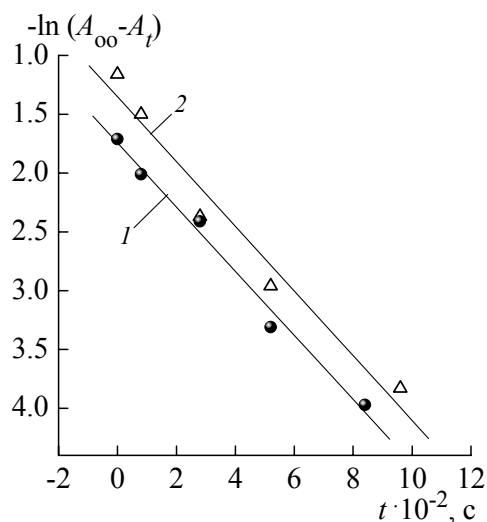


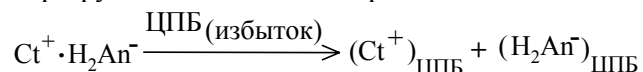
Рис. 7. Изменение величины $\ln(A_\infty - A_t)$ во времени для системы « $\text{Ct}^+\cdot\text{H}_2\text{An}^- + \text{ЦПБ}$ » при $C_{\text{ПНЦ}} = 1.4 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $C_{\text{АК}} = 2.7 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $C_{\text{ЦПБ}} = 4.4 \cdot 10^{-4}$ (1), $8.8 \cdot 10^{-4}$ (2) моль/л. Длина волны поглощения 602 нм.

Аналогична ситуация с изменениями контура полос поглощения наблюдается при добавках ЦПБ (рис. 6). Однако в этих случаях спектральные сдвиги заметны при меньших содержаниях ПАВ (при прочих равных условиях), кривые 2–4, в сравнении с системой «ПНЦ + АК», содержащей ДДСН. Неравноценность такого воздействия ПАВ на гетероассоциаты, по-видимому, связана с тем обстоятельством, что значение ККМ для ЦПБ $((6.6 - 9.0) \cdot 10^{-4}$ моль/л) существен-

но меньше, чем для ДДСН ($8.1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) [46]. Заметим, что в мицеллах ДДСН или ЦПБ красители обладают большей интенсивностью окраски, а их полосы поглощения претерпевают сдвиги. Это более характерно для цианинового катиона (например, батохромный сдвиг α - и β -полос в мицеллах ДДСН примерно 7 нм, ср. кривые 3-5 и 1 на рис. 5). При мицеллярных концентрациях ионных ПАВ разрушение ассоциатов можно представить схемами: $\text{Ct}^+ \cdot \text{H}_2\text{An}^- + (x+y)\text{ПАВ} \rightarrow (\text{Ct}^+)_{x\text{ПАВ}} + (\text{H}_2\text{An}^-)_{y\text{ПАВ}}$ и $(\text{Ct}^+)_2 \cdot \text{HAn}^{2-} + (x+y)\text{ПАВ} \rightarrow 2(\text{Ct}^+)_{x\text{ПАВ}} + (\text{HAn}^{2-})_{y\text{ПАВ}}$, где ионы красителей уже не образуют разнородного ассоциата, а сольбилизируются мицеллами ионного ПАВ и практически изолированы друг от друга.

Во взаимодействии гетероассоциатов с ионными ПАВ обнаруживается неочевидная особенность. При концентрациях ПАВ, близких к значениям ККМ, разрушение ассоциатов происходит не сразу, а в течение некоторого времени. На примере ассоциата $\text{Ct}^+ \cdot \text{H}_2\text{An}^-$ нами более детально исследовано это явление.

Разрушение ассоциата может рассматриваться как практически необратимая реакция. Определение порядка кинетических реакций связано с поиском зависимостей, имеющих линейный характер в соответствующих координатах переменных [47]. Для подобных реакций первого порядка $\exp(-k \cdot t) = C_t \cdot C_0^{-1}$ зависимость свойства системы (в данном случае — это величина оптической плотности A при выбранной длине волны λ) со временем может быть представлена как $\exp(-k \cdot t) = (A_t - A_\infty) \cdot (A_0 - A_\infty)^{-1}$, или $\ln(A_\infty - A_t) = -k \cdot t + \ln(A_\infty - A_0)$ и в общем случае: $Y = B + k \cdot t$, где: k — константа скорости реакции, C_t , C_0 — соответственно молярные концентрации вещества в момент времени t и исходная ($t = 0$); A_0 , A_t , A_∞ — значения оптической плотности раствора при определенной длине волны в начальный момент времени $t = 0$ (это значение присуще самому ассоциату), в данный момент t и при $t = \infty$, соответственно [48]. Как видно из рис. 7, взаимодействие ПАВ с ассоциатом $\text{Ct}^+ \cdot \text{H}_2\text{An}^-$ вызывает практически линейное изменение величины Y со временем при разных концентрациях ПАВ. Так, $Y = -1.71_{(0.17)} \cdot t + 0.71_{(0.09)}$ для $C_{\text{ЦПБ}} = 8.8 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $Y = -1.57_{(0.10)} \cdot t + 1.24_{(0.11)}$ для $C_{\text{ЦПБ}} = 4.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л при $C_{\text{ПНЦ}} = 4.2 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $C_{\text{АК}} = 2.7 \cdot 10^{-5}$ моль/л; нижние индексы в скобках — стандартное отклонение соответствующей величины. Постоянство значений k и удовлетворительный коэффициент корреляции зависимостей для близких к ККМ концентраций ЦПБ свидетельствуют о том, что разрушение ассоциата $\text{Ct}^+ \cdot \text{H}_2\text{An}^-$ в мицеллярных водных растворах ЦПБ описывается кинетическим уравнением первого порядка: $V = k \cdot [\text{Ct}^+ \cdot \text{H}_2\text{An}^-]$, где V — скорость реакции взаимодействия ассоциата с мицеллами ЦПБ. В условиях значительных избытков ПАВ по отношению к красителям и ассоциату схема разрушения может быть представлена как:



где $(\text{Ct}^+)_{\text{ЦПБ}}$ и $(\text{H}_2\text{An}^-)_{\text{ЦПБ}}$ — сольбилизованные мицеллами ЦПБ ионы красителей.

Такая схема и первый порядок реакции по катиону Ct^+ подтверждаются не только по появлению в растворе сольбилизованных форм красителей. Нами проверена гипотеза соответствия k второму порядку реакции, для которого справедливо соотношение: $k = ([\text{Ct}^+ \cdot \text{H}_2\text{An}^-] - [\text{Ct}^+]) \cdot ([\text{Ct}^+ \cdot \text{H}_2\text{An}^-] \cdot t \cdot [\text{Ct}^+])^{-1}$, где в квадратных скобках — равновесные концентрации ассоциата и катиона цианина, определяемые из спектрофотометрических данных. Оказалось, что различия в значениях k , рассчитанные в пределах одной серии (содержание красителей и ПАВ неизменно) для ассоциата $\text{Ct}^+ \cdot \text{H}_2\text{An}^-$, составляют 7–10 раз. Следовательно, для такого предположения $k \neq \text{const}$, и схема разрушения ассоциатов формально не соответствует реакции второго порядка.

Систематическое изучение гетероассоциатов одно- или двухзарядных анионов АК с катионом пинацианола показало, что в ассоциации многоатомных частиц существенную роль, помимо кулоновских, играют π -электронные взаимодействия. Дальнейшее исследование процессов ассоциации предполагает анализ результатов спектральных измерений и данных квантовохимических расчетов.

Литература

1. А. А. Ищенко, С. А. Шаповалов, *Журн. прикл. спектроскопии*, 2004, **71**, 557.
2. С. А. Шаповалов, Я. А. Свищёва, *Журн. прикл. химии*, 2002, **75**, 463.
3. Декл. пат. 52114 А, Украина, С. А. Шаповалов, Я. А. Свищёва, 16.12.2002, бюл. № 12.
4. С. А. Шаповалов, *Изв. Вузов. Химия и хим. технология*, 2004, **47**, 100.

5. Декл. пат. 55250 А, Украина, С. А. Шаповалов, Т. А. Черная, 17.03.2003, бюл. № 3.
6. С. А. Шаповалов, Е. С. Гладков, Т. А. Чёрная, *Журн. прикл. химии*, 2004, **77**, 981.
7. В. Н. Тихонов, *Аналитическая химия алюминия*, Москва: Наука, 1971, 266 с.
8. В. А. Назаренко, *Аналитическая химия германия*, Москва: Наука, 1973, 264 с.
9. К. Бургер, *Органические реагенты в неорганическом анализе*, Москва: Мир, 1975, 272 с.
10. И. М. Коренман, *Органические реагенты в неорганическом анализе*, Москва: Химия, 1980, 448 с.
11. З. Хольцбехер, Л. Дивиш, М. Крал, Л. Шука, Ф. Влачил, *Органические реагенты в неорганическом анализе*, Москва: Мир, 1979, 752 с.
12. С. Б. Саввин, В. В. Кузнецов, С. В. Шереметьев, А. В. Михайлова, *Рос. хим. журн.*, 2008, **52**, 7.
13. G. Springsteen, B. Wang, *Chem. Commun.*, 2001, 1608.
14. M. J. Bonné, E. Galbraith, T. D. James, et al, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 588.
15. A. Denizli, R. Say, *J. Biomater. Science*, 2001, **12**, 1059.
16. Ю. А. Золотов, Г. И. Цизин, Е. И. Моросанова, С. Г. Дмитренко, *Успехи химии*, 2005, **74**, 41.
17. M.-B. Luo, H. Wu, J. Zhang, et al, *Separat. Sci. Technol.*, 2008, **43**, 2225.
18. M. Yang, D. Li, T. Zhao, J. Ma, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 2010, **31**, 563.
19. M. Nejati-Yazdinejad, *Int. J. Food Sci. Technol.*, 2007, **42**, 1402.
20. F.-Y. Wu, W.-S. Liao, Y.-M. Wu, X.-F. Wan, *Spectrosc. Lett.*, 2008, **41**, 393.
21. Z. Wang, X. Liu, W. R. G. Baeyens, et al, *J. Proteome Res.*, 2008, **7**, 5075.
22. J.-M. Liu, H. Gao, F.-M. Li, et al, *Analyt. Lett.*, 2010, **43**, 300.
23. A. Nonaka, S. Horie, T. D. James, Y. Kubo, *Org. Biomol. Chem.*, 2008, **6**, 3621.
24. N. Rahman, N. Afaq, *Anal. Methods.*, 2010, **2**, 513.
25. С. А. Шаповалов, Я. О. Свищова, *Вісник Харків. нац. ун-ту. Актуальні проблеми сучасної науки в дослідженнях молодих вчених м. Харкова*, 2001, **506**, 178.
26. С. А. Шаповалов, М. И. Львовская, *Вестн. Харьков. нац. ун-та. Химия*, 2002, **573**, 157.
27. С. А. Шаповалов, *Укр. хим. журн.*, 2004, **70**, 25.
28. С. А. Шаповалов, Я. С. Киселева, *Журн. физ. химии*, 2008, **82**, 1105.
29. С. А. Шаповалов, М. А. Добриян, Т. В. Сахно, Я. С. Киселева, *Укр. хим. журн.*, 2008, **74**, 71.
30. S. E. Sheppard, *Rev. Modern Phys.*, 1942, **14**, 303.
31. С. А. Шаповалов, *Журн. прикл. химии*, 2008, **81**, 1082.
32. С. А. Шаповалов, Е. А. Самойлов, *Изв. Академии наук. Сер. хим.*, 2008, 1379.
33. H. Herz, *Photogr. Sci. Eng.*, 1974, **18**, 207.
34. Е. М. Адамова, *Тез. докл. XVI Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 14-17 апреля 2009 г.)*, Москва: МАКС Пресс, 2009, с. 1.
35. J. J. Cruywagen, J. V. B. Heyns, E. A. Rohwer, *South African J. Chem.*, 1999, **52**, 15.
36. С.А. Шаповалов, Я.А. Свищёва, В.И. Ларин, *Укр. хим. журн.*, 2002, **68**, 107.
37. S. A. Sharovalov, V. L. Koval, T. A. Chernaya, et al, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2005, **16**, 232.
38. С. А. Шаповалов, *Журн. прикл. химии*, 2007, **80**, 1801.
39. С. А. Шаповалов, Я. С. Киселева, *Вестн. Харьков. нац. ун-та. Химия*, 2009, **870**, 194.
40. С. А. Шаповалов, Т. А. Черная, В. Л. Коваль и др., *Вестн. Харьков. нац. ун-та. Химия*, 1999, **437**, 138.
41. С. А. Шаповалов, Т. А. Черная, В. Г. Беляев и др., *Вестн. Харьков. нац. ун-та. Химия*, 1998, **2**, 256.
42. С. А. Шаповалов, В. И. Ларин, Е. С. Гладков, Т. А. Черная, *Укр. хим. журн.*, 2004, **70**, 84.
43. С. А. Шаповалов, Е. А. Самойлов, *Изв. Вузов. Химия и хим. технология*, 2007, **50**, 92.
44. С. А. Шаповалов, *Журн. общ. химии*, 2010, **80**, 783.
45. M. J. S. Dewar, D. M. Storch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 3898.
46. *Поверхностно-активные вещества. Справочник*, под ред. А. А. Абрамзона, Г. М. Гаевого, Ленинград: Химия, 1979, 376 с.
47. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, *Курс химической кинетики*, Москва: Высшая школа, 1984, 463 с.
48. С. А. Шаповалов, *Журн. физ. химии*, 2005, **79**, 1786.

Поступила в редакцию 5 августа 2010 г.

С. А. Шаповалов, Я. О. Свищова. Різномірність асоціації за участю одно- і двозарядних аніонів алізаринового червоного С і вплив на неї іонних ПАР.

Розглянута різномірність асоціації між одно (або двохзарядним) аніоном алізаринового червоного С та катионом пінаціанолу у водному розчині. Визначені спектральні, рівноважні та енергетичні характеристики асоціатів. Виявлено закономірності руйнування асоціатів у присутності іонних ПАР.

Ключові слова: алізариновий червоний С, пінаціанол, барвник, асоціація, розчин, поверхнево-активні речовини, спектрофотометрія.

S. A. Shapovalov, Ya. A. Svishchova. Dissimilar association between single- and double-charged anions with Alizarin Red S and the influence of ionic surfactants.

Association has been considered between one or two-charge alizarin red S anion and pinacyanol cation in aqueous solutions. Spectral, equilibrium and energetic properties of associates were determined. The basic regularities of association, and also destruction of associates in the presence of ionic surfactants have been found.

Key words: alizarin red S, pinacyanol, dye, association, solution, surfactants, spectrophotometry.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 932. Chemical Series. Issue 19(42).