

**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ім. В.Н. КАРАЗІНА**

СВИЩОВА ЯНА ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 544.353.3:544.174

**РІЗНОРІДНА АСОЦІАЦІЯ ІОНІВ ЦІАНІНОВИХ БАРВНИКІВ
У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ**

02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків - 2003

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в **Харківському національному університеті ім. В.Н. Каразіна** Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник

Шаповалов Сергій Андрійович

Науково - дослідний інститут хімії при Харківському національному університеті ім. В.Н. Каразіна,
заступник директора з наукової роботи

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор

Холін Юрій Валентинович

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна,
м. Харків,
завідувач кафедри технічної хімії

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник

Іщенко Олександр Олександрович

Інститут органічної хімії НАН України, м. Київ,
провідний науковий співробітник

Провідна установа

Інститут монокристалів НАН України, відділ молекулярних матеріалів для детекторів випромінювання, м. Харків

Захист відбудеться “ 10 ” жовтня 2003 р. о 14⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна (Україна, 61077, м. Харків, пл. Свободи, 4, ауд. 7-80).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна (Україна, 61077, м. Харків, пл. Свободи, 4)

Автореферат розісланий “ 19 ” серпня 2003 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Чепелева Л.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Відомо, що процеси асоціації карбоціанінових хромофорів з іонами протилежного заряду призводять до суттєвих змін властивостей розчину, зокрема поглинальних та (або) люмінесцентних. Асоціатоутворення супроводжується появою (зникненням) смуг поглинання, їх зсувом, посиленням або послабленням світлопоглинання. З практичної точки зору такі явища широко досліджуються з метою знаходження шляхів регулювання сенсibiliзаційною здібністю і фоторезистивністю середовищ (емульсій, полімерних матриць та ін.), а також для формування полішарів типу Ленгмюра - Блоджетт при створенні приладів логічної пам'яті. У фундаментальному аспекті вивчення різномірної асоціації є актуальним у зв'язку з можливістю оцінки вкладів взаємодій (специфічні, неспецифічні) при асоціатоутворенні, що надасть можливість подальшого розвитку теорії взаємодії великих органічних іонів в розчинах. Крім того, результати наукових досліджень, які були проведені за останні роки в НДІ хімії при Харківському національному університеті ім. В.Н. Каразіна разом з кафедрою фізичної хімії університету та з Інститутом органічної хімії НАН України (м. Київ), свідчать про те, що різномірні асоціати карбоціанінів можуть бути використані також для кількісного фізико-хімічного аналізу деяких систем. Тому актуальність цього дослідження обумовлюється необхідністю встановлення основних закономірностей різномірної асоціації іонів ціанінових барвників з органічними іонами для раціонального використання властивостей асоціатів, зокрема в кількісному аналізі.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана в НДІ хімії при Харківському національному університеті ім. В.Н. Каразіна і є частиною науково-дослідних робіт: "Дослідження процесів асоціації за участю ціанінових та деяких інших барвників у водних розчинах та середовищах, які містять поверхнево-активні речовини" (номер держреєстрації 0199U004426); "Фізико-хімічне дослідження різномірної асоціації хромофорів ціанінових та деяких інших барвників з органічними іонами у водних середовищах" (номер держреєстрації 0101U002780). Зазначені НДР відповідають пріоритетному напрямку розвитку науки і техніки "Фундаментальні дослідження наукових закладів" (код 040101), розділ "1. Охорона навколишнього природного середовища" зведеного тематичного плану НДР Міністерства освіти і науки України. Тематика дисертаційної роботи відповідає пріоритетним дослідженням, що проводяться в НДІ хімії при Харківському національному університеті ім. В.Н. Каразіна і присвячені встановленню закономірностей цілеспрямованого регулювання процесами різномірної асоціації ціанінових і деяких інших класів хромофорів з органічними іонами у водних розчинах.

Метою роботи є: встановити фактори (величина заряду, структурні характеристики протиіонів, наявність в розчині поверхнево-активних речовин (ПАР)), які найбільшим чином впливають на взаємодію іонів ціанінових барвників з протиіонами при утворенні у водному розчині різномір-

дних асоціатів, а також, використовуючи фізико-хімічні властивості асоціатів, дослідити можливість їх раціонального використання у кількісному аналізі ПАР.

В плані досягнення мети було доцільним вирішення таких **завдань**:

1. Встановити взаємозв'язок між стійкістю (рівноважними термодинамічними константами асоціації) різнорідних асоціатів різної стехіометрії і структурою протиіонів, які входять до їх складу (на прикладі взаємодії катіона пінаціанола (ПНЦ) з рядом одно- і двозарядних аніонів оксиксантенових і сульфогфталейнових хромофорів).

2. На підставі експериментально визначених термодинамічних характеристик асоціатоутворення (ΔG , ΔH , ΔS) і розрахованих структурних параметрів протиіонів (ентальпії гідратації ($\Delta H_{\text{гдр}}$), показника гідрофобності ($\log P$)) проаналізувати відносний вклад деяких типів взаємодій (дисперсійних, гідрофобних) при утворенні різнорідних асоціатів.

3. Використовуючи одержані дані (термодинамічні, кінетичні) про взаємодію протиіонів, виконані квантово-механічні розрахунки, а також дані по вивченню впливу іоногенних ПАР (ППАР) на асоціати, встановити можливий механізм асоціатоутворення.

4. Зробити висновки відносно можливості узагальнення встановлених закономірностей для асоціатів типу “катіон (аніон) ціанінового барвника - органічний протиіон”.

5. Дослідити можливість практичного використання спектральних і рівноважних властивостей різнорідних асоціатів на прикладі кількісного аналізу вмісту катіонних ПАР (КПАР) у водному розчині.

Об'єкти дослідження: різнорідні асоціати у водних розчинах, які створені крупними органічними іонами карбоціанінів: катіоном 1,1'-діетил-2,2'-хінокарбоціаніну (тобто ПНЦ), катіоном хінальдинового червоного (катіон 2-(4-діметиламіностріл)-1-етилхінолінія, тобто ХЧ), аніоном 2-(7-діціанометил-3,4,4а,5,6,7-гексагідронафтаден-2-іл)-малононітрилу (тобто ЦАН).

Предмет і методи дослідження: асоціати, до складу яких входять катіонні форми ПНЦ і аніони сульфогфталейнів, оксиксантенів (аніони перелічені далі), аніон тетрафенілборату (ТФБ); крім того - асоціати, які містять катіон ХЧ (або ЦАН) та деякі зазначені протиіони (або катіон тетрабутиламонію (ТБА) у випадку ЦАН). Крім того, предметом дослідження були системи (водні розчини), які містять деякі асоціати та ПАР (катіонні і аніонні). Оскільки різнорідна асоціація карбоціанінів у водних розчинах виявляється вже на доволі низькому рівні концентрацій (від $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л та вище), тому для вивчення асоціатоутворення використовували високочутливий експериментальний метод спектрофотометрії (видимий спектральний діапазон). Використання цього метода доцільно ще в зв'язку з тим фактом, що він дозволяє проводити вивчення асоціатоутворення в доволі широкому діапазоні власних концентрацій барвників ($5 \cdot 10^{-7}$ моль/л - $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Для інтерпретації експериментальних даних були також використані

квантово-механічні (полумпіричні) методи розрахунку деяких характеристик протиіонів (розподіл електронного заряду, геометричні параметри, $\Delta H_{\text{гдр.}}$, $\log P$ та ін.).

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Вперше встановлено факт інтенсивної взаємодії катіонів карбоціанів (при концентраціях $1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) з іонами сульфоталеїнових та оксиксантенових барвників, з незабарвленими органічними іонами, яка супроводжується суттєвими змінами світлопоглинання водного розчину. Показано взаємозв'язок стійкості асоціата зі структурою протиіонів, які входять до складу асоціата.

2. Вперше показано, що аналіз відносного вкладу взаємодій в асоціатоутворення можливо здійснювати, використовуючи експериментально отримані термодинамічні характеристики процесу разом з розрахованими структурними параметрами протиіонів ($\Delta H_{\text{гдр.}}$, $\log P$).

3. Вперше встановлено руйнуючу дію ПАР на асоціати, яка спостерігається при концентраціях, набагато менших значень критичної концентрації міцелоутворювання (ККМ). Показана різниця між впливом катіонних і аніонних ПАР, що обумовлюється не тільки природою ПАР, але й характером взаємодії між кожним з протиіонів та іоном ПАР. Вперше проаналізовано механізм взаємодії різнорідних асоціатів з ПАР в широкому діапазоні власних концентрацій ПАР.

4. Розгляд асоціатоутворення в системах типу "ціаніновий хромофор - органічний протиіон" з використанням рівноважного підходу дістало подальшого розвитку в плані охарактеризування властивостей різнорідних асоціатів за участю ціанінових іонів, а також в прогнозуванні стійкості асоціатів в ряду споріднених протиіонів з використанням структурних параметрів протиіонів ($\Delta H_{\text{гдр.}}$, $\log P$).

5. Вперше показана можливість використання властивостей різнорідних асоціатів ПНЦ (на прикладі асоціата з аніоном ТФБ) у спектрофотометричному визначенні вмісту КПАР у водних розчинах.

Практичне значення одержаних результатів:

1. Отримані дані стосовно стійкості і спектральних характеристик ціанінових асоціатів можуть бути використані для цілеспрямованого пошуку систем, що здатні змінювати світлопоглинання водного розчину в заданому напрямку, що може бути використано, наприклад, в кількісному фізико-хімічному аналізі.

2. В роботі показана можливість використання властивостей асоціатів для розробки нових способів кількісного визначення вмісту КПАР, які характеризуються, у порівнянні з відомими, більш низькою межею визначення, широким інтервалом концентрацій, що надійно визначаються, і широким діапазоном рН, при якому здійснюють визначення.

3. Застосування різнорідних асоціатів в предміцелярних і міцелярних середовищах буде більш раціональним з використанням встановлених спектральних та рівноважних властивостей (дані про утворення асоціатів та їх руйнування під впливом різних типів ПАР).

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних даних за темою дисертації; в експериментальному дослідженні асоціатоутворення між іонами ціанінів і органічними протиіонами; у вивченні поведінки асоціатів в присутності ПАР; в обробці результатів дослідження. Постановка завдань дослідження, планування експериментальної і теоретичної частини роботи, обговорення результатів, формулювання наукових положень і висновків проведено разом з науковим керівником - к.х.н., с.н.с. С.А. Шаповаловим. У публікаціях з іншими співавторами особистий внесок здобувача полягає у дослідженні асоціатоутворення катіонних форм ПНЦ з аніонами сульфоталеїнових та оксиксантенових барвників і аніоном ТФБ, у встановленні стехіометричного співвідношення компонентів в асоціатах, у розрахунку констант асоціації, в обговоренні можливих схем асоціатоутворення, у визначенні впливу зарядних і структурних характеристик протиіонів на стехіометрію і стійкість різнорідних асоціатів, в обговоренні спектральних змін при асоціатоутворенні (співавтори В.І. Ларін, М.І. Львовська, О.П. Дуднік); в дослідженні взаємодії ПАР (катіонних і аніонних) з ПНЦ, у вивченні взаємодії асоціатів з ПАР, у встановленні основних закономірностей (неідентичність впливу ПАР на асоціати) і обговоренні можливих механізмів взаємодії (співавтор В.І. Ларін); у вивченні асоціатоутворення ХЧ з аніонами сульфоталеїнових барвників і аніоном ТФБ (встановлення стехіометричного співвідношення компонентів, розрахунок констант асоціації), у формулюванні висновків відносно впливу структури протиіонів, їх гідрофобності на стійкісні властивості асоціатів ціанінових катіонів ПНЦ і ХЧ (співавтор В.І. Ларін); у вивченні впливу ПАР на асоціати ПНЦ з аніонами сульфоталеїнових барвників (співавтор М.І. Львовська); у вивченні асоціатоутворення ЦАН з органічним катіоном, в дослідженні впливу ПАР на такі асоціати; в дослідженні температурного впливу на процес асоціації і розрахунок термодинамічних характеристик асоціатоутворення (співавтор О.М. Гірко). В деклараційному патенті України на винахід особистий внесок полягає в експериментальному визначенні оптимальних умов реалізації винаходу, в теоретичній обробці отриманих результатів, в укладанні регламенту виконання винаходу.

Автор вельми вдячний А.О. Дорошенку за надання можливості використання низки спеціальних комп'ютерних програм для опрацювання результатів спектральних вимірювань, а також Є.О. Самойлову - за допомогу в комп'ютерних розрахунках констант асоціації та в пошуку баз літературних даних з використанням комп'ютерної мережі INTERNET.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідались на: XIX Українській конференції з органічної хімії (м. Львів, 10 - 14 вересня 2001 р.); III Всеросійській конференції молодих вчених "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" (м. Саратов, Росія, 3 - 5 вересня 2001 р.); VIII Міжнародній конференції "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" (м. Иваново, Росія, 8 - 11 жовтня 2001 р.); XIV Міжнародній конференції з хімічної термодинаміки (м. Санкт-Петербург, Росія, 1 - 5 липня 2002 р.); II і III Всеукраїнських конференціях студентів і аспірантів "Сучасні проблеми хімії" (м. Київ, 17 -

18 травня 2001 р. і 16 - 17 травня 2002 р., відповідно); IV и V Науково-практичних конференціях “Актуальні проблеми сучасної науки в дослідженнях молодих вчених Харківщини” (м. Харків; 18 січня 2001 р. і 21 травня 2002 р., відповідно); на I Обласній конференції молодих науковців “Тобі, Харківщино, - пошук молодих” (м. Харків, 19 – 20 березня 2002 р.); на I Міжнародному симпозиумі “Сучасні проблеми фізичної хімії” (м. Донецьк, 31 серпня - 2 вересня 2002 р.).

Публікації. Матеріали дисертації висвітлені в 6 статтях (4 з них - в наукових фахових виданнях, що входять до переліку затвердженого ВАК України), 7 тезах доповідей на наукових конференціях, та 1 Деклараційному патенті України на винахід.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаної літератури із 200 джерел. Загальний обсяг дисертації становить 144 стор.; робота містить 20 табл., 39 рис. (1 стор.).

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Розділ 1. Утворення іонних асоціатів забарвленими органічними іонами. Спектральне проявлення однорідної і різнорідної асоціації в розчинах (огляд літератури)

Розглянута можливість утворення однорідних і різнорідних асоціатів між крупними органічними іонами у водних розчинах. Проаналізована наявна інформація відносно впливу структурних характеристик іонів на стійкість асоціатів. Показана перспективність вивчення впливу ПАР на асоціати у зв'язку з можливістю використання даних систем в кількісному аналізі ПАР. Обґрунтована доцільність спектрофотометричного дослідження різнорідної асоціації за участю катіонних і аніонних ціанінових барвників.

Розділ 2. Експериментальна частина і методика дослідження

В розділі наведені принципи підбору об'єктів дослідження. З числа відомих і доволі добре вивчених ціанінових барвників обраний ПНЦ, який існує в формі катіона на широкому інтервалі рН водного розчину: від 4,5 до 9,5. В залежності від власної концентрації, ПНЦ у водному розчині може існувати у вигляді: мономера - при вмісті $\leq 7 \cdot 10^{-7}$ моль/л ($\lambda_{\max} = 600$ нм); переважно димера - від $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л ($\lambda_{\max} = 550$ нм); Н-агрегатів - $\approx 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л ($\lambda_{\max} = 510$ нм). Такі специфічні властивості ПНЦ дозволяють співвідносити зміни в спектрі поглинання з переважаючим типом частинок, які утворюються при асоціації. Як протиіони використовувались однозарядний аніон ТФБ, а також одно- та двозарядні аніони сульфоталеїнових барвників: феноловий червоний (ФЧ), крезоловий червоний (КЧ), тимоловий синій (ТС), бромтимоловий синій (БТС), бромкрезоловий пурпуровий (БКП), бромфеноловий синій (БФС), бромкрезоловий зелений (БКЗ) та оксиксанте-нових барвників: флуоресцеїн (ФЛ), еозин (ЕО), еритрозин (ЕР), бенгальський рожевий Б (БРБ), етилеозин (ЕЕ), тетрабромфенілфлуорон (ТБФФ). Спектральні і фізико-хімічні властивості цих

протионів доволі докладно вивчено як у водному, так і в мицелярному середовищах. Крім того, для дослідження асоціатоутворення використовували тетрабутиламоній бромід та ціаніни: катіон ХЧ і аніон ЦАН (реактиви у вигляді, відповідно, йодидних та триметиламонійних солей). Як КПАР використовували: цетилпіридиній бромід (ЦПБ), цетилпіридиній хлорид (ЦПХ), цетилтриметиламоній бромід (ЦТАБ); аніонні ПАР (АПАР) - додецилсульфат натрію (ДДСН). Вимірювання світлопоглинання розчинів проводили на спектрофотометрах U-3210, СФ-46, обладнаних термостагуючими камерами.

Розділ 3. Роль структури протионів в асоціатоутворенні у водному розчині

Інтенсивна взаємодія між мономерною (Ct^+) та димерною (Ct_2^{2+}) формою катіона ПНЦ і одно-, двозарядними аніонами сульфоталеїнів і оксиксантенів або аніоном ТФБ супроводжується суттєвим зниженням інтенсивності смуги поглинання, в першу чергу ПНЦ (наприклад, рис. 1). Це свідчить про створення різнорідних асоціатів між протионами. Наявність ізобестичних точок в спектральних серіях за участю Ct^+ свідчить про рівноважний характер асоціатоутворення. Співвідношення стехіометричних коефіцієнтів в асоціатах ($Ct^+ : An^j$) визначено методом Л.П. Адамовича. Воно залежить від заряду протионів і для асоціатів з однозарядними аніонами становить 1:1, а з двозарядними - 2:1. З урахуванням встановленої стехіометрії розраховано константи асоціації:

$$K_{as} = \frac{[(Ct^+)_j \cdot An^j] \cdot C_{An} - [(Ct^+)_j \cdot An^j]^{-1} \cdot C_{Ct} - j \cdot C_{Ct} \cdot C_{An} \cdot [(Ct^+)_j \cdot An^j]^{-j}}{[(Ct^+)_j \cdot An^j] = (\epsilon_{Ct} \cdot C_{Ct} \cdot l - A) \cdot C_{An} \cdot (j \cdot \epsilon_{Ct} - \epsilon_{as})^{-1} \cdot l^{-1}}$$

де $[(Ct^+)_j \cdot An^j]$ - рівноважна концентрація асоціата; C_{An} - вихідна концентрація аніона; C_{Ct} - вихідна концентрація ПНЦ (незмінна в межах однієї спектральної серії); l - товщина шару поглинання; A - оптична густина розчину, якій містить катіон та протион у відповідній концентрації, при певній довжині хвилі смуги поглинання; ϵ_{Ct} , ϵ_{as} - коефіцієнти молярного поглинання Ct^+ і $(Ct^+)_j \cdot An^j$, відповідно.

Для розрахунку термодинамічних констант асоціації (K_{as}^T) використовували рівняння Дебая-Хюккеля у другому наближенні (див. табл. 1). Інтерпретація спектральних даних та опис асоціатоутворення за участю Ct_2^{2+} експериментально ускладнені внаслідок можливості взаємодії протионів не тільки з димерною формою ПНЦ, а також з утвореними асоціатами (кооперативний тип взаємодії).

Склад асоціатів залежить не тільки від величини заряду протиона, але й від властивостей його структури. До цього висновку приводять порівняння стехіометрії пінаціанольних асоціатів аніону ТФБ і аніонів хромофорів. Так, в тих же умовах однозарядні аніони хромофорів утворюють асоціати 1:1, а однозарядний сферичний аніон ТФБ - асоціат 2:1 ($(ПНЦ^+)_2 \cdot ТФБ^-$ з $\lg K_{as}^T = 13,4 \pm 0,1$.

Із залученням результатів квантово-механічних розрахунків (полуміричні методи АМІ,

Таблиця 1
Значення $\lg K_{as}^T$ асоціатів ПНЦ с аніонами сульфопфталейнових і оксиксантенових барвників

Барвник	$\lg K_{as}^T$	
	$St^+ \cdot An^-$	$(St^+)_2 \cdot An^{2-}$
Сульфопфталейни		
ФЧ	5,83±0,10	11,81±0,10
КЧ	4,59±0,03	10,96±0,10
ТС	5,29±0,05	-
БТС	5,95±0,11	10,89±0,09
БКП	6,67±0,04	11,07±0,10
БКЗ	-	12,09±0,09
БФС	-	13,73±0,10
Оксиксантени		
ФЛ	4,58±0,11	9,75±0,10
ЕЕ	5,45±0,09	-
ТБФФ	6,38±0,11	-
ЕО	-	11,25±0,10
ЕР	-	11,84±0,10
БРБ	-	13,46±0,11

(в дужках представлені розраховані за допомогою методу *PM3* значення $\Delta H_{гидр.}$, кДж/моль),- і не корелює з величиною $\log P$. Тобто для пояснення залежності стійкості асоціатів від структури протионів більш придатним параметром є $\Delta H_{гидр.}$. Звертає увагу випадіння ФЧ з встановлених рядів: відсутність розгалужених алкільних замісників в молекулі ФЧ сприяє найбільшому зближенню протионів при асоціації, тим самим підвищується K_{as}^T . З іншого боку відсутність галогенних замісників знижує гідрофобність хромофору, що веде до зниження K_{as}^T . Використовуючи розраховані значення $\Delta H_{гидр.}$ і $\log P$, в роботі проведено аналіз прогнозованих значень K_{as}^T для асоціатів ПНЦ з однозарядними аніонами БКЗ, БФС, ЕО, ЕР, БРБ і двозарядним аніоном ТС, для яких безпосереднє експериментальне визначення стійкості асоціатів не є можливим з причини відсутності умов 100%-го виходу відповідної протолітичної форми у водних розчинах.

В дисертації наведені структури різнорідних асоціатів ПНЦ у припущенні контактного типу іонних пар. Вони можуть бути представлені таким чином: два планарних катіона ПНЦ розташовані по різні боки двозарядного хромофора чи сферичного аніону ТФБ у компланарних площинах (в разі асоціатів складу 2:1) або катіон ПНЦ компланарно розташований з однозарядним хромофором сульфопфталейна або оксиксантена (в разі асоціатів складу 1:1). Відстань найближчого зближення

PM3, *Extended Hückel*) в розділі проаналізовано взаємозв'язок між стійкістю асоціатів і властивостями протионів, які входять до складу асоціату. З числа структурних характеристик в цьому плані найбільшу увагу привертають $\log P$ та $\Delta H_{гидр.}$. Результати розрахунків $\log P$ ($\Delta H_{гидр.}$), що отримані різними методами, задовільно збігаються.

Встановлено, що підвищення стійкості (K_{as}^T) різнорідних асоціатів ПНЦ в разі одно- або двозарядних аніонів оксиксантенів відповідає збільшенню $\Delta H_{гидр.}$ та $\log P$:

$$\Phi L(3,6) < EO(6,8) < EE(7,4) < TBFF(7,9) < EP(9,3) < BRB(11,4)$$

(в дужках представлені розраховані за допомогою методу *PM3* значення $\log P$). А в разі аніонів сульфопфталейнів – тільки збільшенню величини $\Delta H_{гидр.}$:

$$KC^{-1}(-46,2) < TC^{-1}(-30,2) < BTC^{-1}(-27,7) < BKP^{-1}(-26,1) < BTC^{-2}(-25,6) \approx KC^{-2}(-25,6) < BKP^{-2}(-9,7) < BKZ^{-2}(-2,1) < BFC^{-2}(-1,3)$$

протионів ПНЦ та ТФБ становить приблизно 11 ангстрем.

Розділ 4. Опис різнорідної асоціації на основі термодинамічних характеристик процесу

В даному розділі викладено результати дослідження впливу температури (в інтервалі 292 – 329 К) на стійкість та стехіометричний склад деяких асоціатів ПНЦ. Крім того, наведені розрахунки та аналіз термодинамічних характеристик процесу асоціатоутворення, обговорено відносний вклад взаємодій при утворенні асоціатів ПНЦ. Вплив температури досліджено на асоціати ПНЦ⁺·ЕЕ⁻, ПНЦ⁺·БТС⁻, (ПНЦ⁺)₂·БРБ²⁻, (ПНЦ⁺)₂·ТФБ²⁻, вибір яких з числа вищезазначених асоціатів обумовлений найбільш сприятливими спектральними та протолітичними характеристиками.

Підвищення температури викликає закономірне зниження стійкості всіх досліджених асоціатів: як складу ПНЦ:протион=1:1, так і 2:1. Для асоціатів (ПНЦ⁺)₂·БРБ²⁻ та (ПНЦ⁺)₂·ТФБ²⁻ підвищення температури, крім того, викликає появу асоціатів складу 1:1, тобто співіснування суміші асоціатів різної стехіометрії. Про це свідчить не тільки відсутність чіткої ізобестичної точки в спектральних серіях при підвищених температурах, а також неможливість розрахунку констант асоціації з використанням тільки однієї стехіометричної моделі. Залежність $\lg K_{as}^T$ від температури (Т) практично незмінна на даному температурному інтервалі (рис. 2). Використовуючи статистично оброблені лінійні температурні залежності, розраховано термодинамічні характеристики асоціатоутворення, які наведені в табл. 2. Стабілізація різнорідних асоціатів за участю ПНЦ, що має π-електронні системи, які легко поляризуються, відбувається як за рахунок електростатичних взаємодій (які послаблені у водних розчинах), так і за рахунок ван-дер-ваальсових (переважно дисперсійних) і гідрофобних взаємодій.

На підставі термодинамічних характеристик асоціатоутворення, а також структурних характеристик протионів (стеричний фактор, гідрофобність) зроблена спроба встановити домінуючий тип взаємодій. Термодинамічну характеристику асоціатоутворення (ΔY) проаналізовано як суму

вкладів взаємодій: $\Delta Y = \sum \Delta Y_i$, де ΔY_i - вклад кожного з видів взаємодій (специфічні, гідрофобні, електростатичні та ін.), а також зміна сольватації молекул внаслідок асоціації. Виходячи з існуючих уявлень відносно знаків термодинамічних характеристик взаємодій (переважно гідрофобні взаємодії характеризуються $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$, ван-дер-ваальсові - $\Delta H < 0$,

Таблиця 2
Термодинамічні характеристики різнорідних асоціатів ПНЦ

Асоціат	Характеристика		
	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)
ПНЦ ⁺ ·ЕЕ ⁻	-47	-30	-56
ПНЦ ⁺ ·БТС ⁻	-42	-34	-27
(ПНЦ ⁺) ₂ ·БРБ ²⁻	-71	-77	20
(ПНЦ ⁺) ₂ ·ТФБ ⁻	-109	-73	-118

$\Delta S < 0$, $\Delta G < 0$, а електростатичні - $\Delta H \sim 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$) в дисертації проаналізовано відносний вклад взаємодій для кожного асоціату.

Результатом аналізу є висновок, що різнорідна асоціація за участю ціанінів в значній мірі обумовлена дисперсійними взаємодіями. Цьому сприяє планарність катіону ПНЦ (рис. 3) і можливість утворення асоціатів "сендвічевої" структури.

Так, дисперсійні взаємодії переважають при утворенні асоціатів ПНЦ з EE^- або $ТФБ^-$. Про це свідчить найбільш від'ємне значення ентальпії і ентропії серед вивчених систем (див. табл. 2) і зумовлюється відносною планарністю ксантенового фрагменту EE^- , а у випадку $ТФБ^-$ - наявністю симетричної π -електронної системи, що сприяє координації двох катіонів ціаніну і утворенню асоціата $(ПНЦ^+)_2 \cdot ТФБ^-$. Крім того, поява асоціатів складу 1:1 ($ПНЦ^+ \cdot ТФБ^-$) спостерігається при більш високій температурі (319 К) ніж у випадку з електронейтральним асоціатом $(ПНЦ^+)_2 \cdot БРБ^{2-}$ (306 К). Більш позитивне значення ентропії для асоціату $ПНЦ^+ \cdot БТС^-$ свідчить про збільшення частки гідрофобних взаємодій. Це спричинено присутністю алкільних і галогенних замісників в молекулі $БТС^-$, що знижує планарність і підвищує гідрофобність протиіону ($\log P_{БТС} > \log P_{EE}$). При взаємодії ПНЦ з найбільш гідрофобним з протиіонів - $БРБ^{2-}$ ($\log P_{БРБ} = 11,4$) з утворенням асоціату $(ПНЦ^+)_2 \cdot БРБ^{2-}$ головну роль відіграють гідрофобні взаємодії, а вклад дисперсійних взаємодій мінімальний. Про це свідчить позитивне значення ентропії (див. табл. 2) на відміну від інших асоціатів.

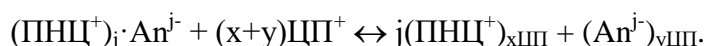
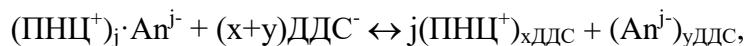
Розділ 5. Вплив іоногенних поверхнево-активних речовин на різнорідні асоціати пінаціанолу з органічними протиіонами

В розділі викладено результати дослідження впливу доміцелярних і міцелярних концентрацій КПАР (ЦПБ, ЦПХ, ЦТАБ) та АПАР (ДДСН) на асоціати ПНЦ с однозарядним аніоном $ТФБ^-$, одно- та двозарядними аніонами $ФЧ$, $БТС$, $ФЛ$, двозарядним аніоном EP . Вибір цих аніонів обумовлений тим, що, з одного боку, науковий інтерес дослідження зв'язаний з більш детальним вивченням впливу ПАР на асоціати різної стехіометрії, зокрема їх стійкість, а з іншого боку – аналіз цього впливу потребує даних відносно впливу безпосередньо ПАР на обрані хромофори. По відношенню до перелічених аніонів такий вплив вельми детально досліджено і викладено в літературних джерелах.

Нами встановлено, що додавання ПАР спричиняє руйнування асоціатів, що супроводжується відновленням відповідних смуг поглинання хромофорів (рис. 4. та рис. 5).

В області *міцелярних* концентрацій ПАР, незалежно від типу ПАР, спостерігається руйнування асоціатів, результатом чого, згідно існуючим уявленням, є сольобілізація хромофорів на поверхні міцел в шарі Штерна. Про це свідчать експериментально встановлені спектральні зміни, які узгоджуються з літературними даними. Смуга поглинання сольобілізованого міцелами АПАР ка-

тіону ПНЦ розташовується батохромно відносно смуги поглинання його водного розчину або практично не зсувається (як для форми St^+ , так і для St_2^{2+}) в міцелах КПАР, а спектри поглинання сольобілізованих оксиксантенів і сульфофталеїнів змінюються в залежності від заряду барвника. Наприклад, у випадку ЦПБ для однозарядних хромофорів спостерігається гіпсохромний (7 - 9 нм), а для двозарядних – батохромний (до 12 нм) зсуви смуг поглинання. Спектр поглинання в присутності міцел ПАР фактично є адитивною сумою спектрів поглинання відповідних хромофорів в міцелах ШПАР. Таким чином, дія ШПАР на асоціати при міцелярних концентраціях зумовлюється їх властивостями як мікросередовища:



Руйнуючу дію ШПАР при *доміцелярних* концентраціях можна пояснити їх конкурентним характером по відношенню до іонів такого ж зарядового типу, наприклад: $(ПНЦ^+)_2 \cdot ТФБ^- + ЦП^+ \leftrightarrow ЦП^+ \cdot ТФБ^- + 2ПНЦ^+$; $ПНЦ^+ \cdot ФЧ + ДДС^- \leftrightarrow ПНЦ^+ \cdot ДДС^- + ФЧ$. Таким чином, дії КПАР і АПАР не ідентичні: в разі КПАР з асоціату вивільнюється катіон ПНЦ, а в разі АПАР – протиіон. Крім того, дія КПАР більш виражена. В розділі зроблено висновок, що її можна зв'язати з різним характером взаємодії між індивідуальними формами барвників та ШПАР. КПАР спроможні руйнувати асоціати вже при концентраціях, приблизно таких (на рівні $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л), при яких утворюються асоціати з хромофорами або з ТФБ⁻. Руйнування спостерігається у присутності всіх КПАР, що досліджувались (ЦПБ, ЦПХ, ЦТАБ) незалежно від виду його аніонної складової. На відміну від КПАР, вивільнення ПНЦ зі складу асоціату під впливом АПАР виявляється при значно більших концентраціях (наближених до міцелярних), бо має місце утворення сполуки типу "ціанін+АПАР", яка руйнується внаслідок сольобілізації: $ПНЦ^+ \cdot ДДС^- + xДДС^- \leftrightarrow (ПНЦ^+)_{(x+1)ДДС}$.

Нами встановлено, що при концентрації КПАР $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л і АПАР $3 \cdot 10^{-3}$ - $9 \cdot 10^{-3}$ моль/л руйнування асоціатів ПНЦ з аніонами оксиксантенів і сульфофталеїнів спостерігається тільки через деякий час після додавання ПАР до розчину, тобто має кінетичний характер. Розрахований порядок реакції руйнування асоціатів по ПНЦ становить 1. Механізм руйнуючої дії КПАР можливо представити схемою: $ПНЦ^+ \cdot An^- + КПАР^+ \leftrightarrow КПАР^+ \cdot An^- + ПНЦ^+$ або $(ПНЦ^+)_2 \cdot An^{2-} + КПАР^+ \leftrightarrow ПНЦ^+ \cdot An^{2-} \cdot КПАР^+ + ПНЦ^+$. Проте в спектральних серіях відсутні характерні зміни, які б свідчили про утворення нових частинок, зокрема асоціату $ПНЦ^+ \cdot An^{2-} \cdot КПАР^+$. Тому висунуто припущення, що асоціат $ПНЦ^+ \cdot An^{2-} \cdot КПАР^+$ є нестабільним, і в умовах надлишків КПАР розкладається з утворенням стійкого асоціату $(КПАР^+)_2 \cdot An^{2-}$: $ПНЦ^+ \cdot An^{2-} \cdot КПАР^+ + КПАР^+ \leftrightarrow (КПАР^+)_2 \cdot An^{2-} + ПНЦ^+$. Можливість такої схеми підтверджується тим фактом, що руйнування асоціатів ПНЦ з однозарядними аніонами відбувається швидше, ніж з двозарядними.

Особливості взаємодії між різнорідним асоціатом $(ПНЦ^+)_2 \cdot ТФБ^-$ та КПАР покладені в розробку нового способу кількісного визначення КПАР. Сутність його полягає в тому, що оптична

густина розчину, який містить асоціат, при певній довжині хвилі поглинання знаходиться в прямо пропорційній залежності від кількості КПАР, що міститься в розчині, внаслідок руйнування асоціату з обговорених причин. Залежність світлопоглинання від вмісту КПАР в розчині (при концентрації ПНЦ $4,9 \cdot 10^{-6}$ моль/л, а ТФБ $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) має вигляд: $A_{600} = (0,098 \pm 0,009) + (2,22 \pm 0,18) \cdot 10^5 \cdot C_{\text{ЦПБ}}$, де A_{600} - оптична густина при довжині хвилі поглинання 600 нм; $C_{\text{ЦПБ}}$ - концент-

Таблиця 3
Значення $\lg K_{\text{as}}^T$ асоціатів ХЧ

Асоціат	$\lg K_{\text{as}}^T$
$(\text{ХЧ}^+)_2 \cdot \text{БТС}^{2-}$	$7,58 \pm 0,09$
$(\text{ХЧ}^+)_2 \cdot \text{БКП}^{2-}$	$8,23 \pm 0,04$
$(\text{ХЧ}^+)_2 \cdot \text{БКЗ}^{2-}$	$8,64 \pm 0,07$
$(\text{ХЧ}^+)_2 \cdot \text{БФС}^{2-}$	$8,86 \pm 0,08$
$(\text{ХЧ}^+)_2 \cdot \text{ФЛ}^{2-}$	$7,94 \pm 0,07$
$(\text{ХЧ}^+)_2 \cdot \text{ЕО}^{2-}$	$9,60 \pm 0,09$
$(\text{ХЧ}^+)_2 \cdot \text{ЕР}^{2-}$	$10,05 \pm 0,05$
$(\text{ХЧ}^+)_2 \cdot \text{БРБ}^{2-}$	$11,07 \pm 0,04$
$(\text{ХЧ}^+)_2 \cdot \text{ТФБ}^-$	$9,54 \pm 0,05$
$\text{ХЧ}^+ \cdot \text{ТФБ}^-$	$4,33 \pm 0,04$

рація ЦПБ у водному розчині (моль/л). Використання цього способу дає змогу: знизити межу визначення КПАР (до $7,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л); розширити діапазон концентрацій ($1 \cdot 10^{-6}$ - $3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), що надійно визначаються; проводити визначення КПАР у широкому діапазоні рН розчину (4,5 - 9,5). В розділі наведені дані про характеристики нового способу, та його переваги у порівнянні з найкращим (за технічною сутністю) з відомих способів.

Розділ 6. Про різномірну асоціацію деяких ціанінових хромофорів у водних розчинах

В попередніх розділах розглянуті спектральні та рівноважні властивості різномірних асоціатів катіону ПНЦ. Виникає закономірне питання: в якій мірі знайдені закономірності можуть бути характерні для інших ціанінових хромофорів. Дані такого роду можуть сприяти розвитку уявлень про асоціатоутворення в плані прогнозування можливості утворення та стійкості різномірних асоціатів, виходячи безпосередньо зі структурних характеристик протионів. В цьому плані досліджена можливість утворення асоціатів між катіонним ціаніном ХЧ (аналог ПНЦ по ланцюгу супряження) і двозарядними аніонами сульфоталеїнів, оксиксантенів та ТФБ⁻, а також взаємодія ЦАН⁻ з катіоном ТБА.

Процес асоціації ХЧ⁺ з аніонами, як і для ПНЦ⁺, супроводжується послабленням поглинання. Нами визначені константи асоціації (табл. 3). На підставі порівняльного аналізу величин K_{as}^T між спорідненими асоціатами ПНЦ⁺ і ХЧ⁺ в розділі показано, що величина K_{as}^T , як і для асоціатів ПНЦ, задовільно корелює з величиною $\Delta H_{\text{гидр}}$ протионів. Тобто асоціати ХЧ⁺ з відповідними аніонами по стійкості розташовуватимуться в тій же самій послідовності, як і асоціати ПНЦ.

Пінаціанольні асоціати більш стійкі, ніж відповідні асоціати ХЧ, що зв'язано зі зниженням ролі дисперсійних взаємодій в асоціатоутворенні внаслідок зменшення планарності ХЧ відносно ПНЦ і зменшенням гідрофобності ціаніна ($\log P_{\text{ПНЦ}} = 5,69$, $\log P_{\text{ХЧ}} = 5,15$). Зростання нерівномірності розподілу заряду, що сприяє збільшенню вкладу електростатичних взаємодій, і зменшення

планарності ціаніна (кут між площинами гетероароматичних циклів для ХЧ дорівнює $32,3^\circ$ (див. рис. 6), а для ПНЦ $\approx 0^\circ$, див. рис. 3) і приводить до зниження "селективності" взаємодій по відношенню до протиіонів.

Так $\Delta \lg K_{as}^T$ між $(\text{ПНЦ}^+)_2 \cdot \text{БСФ}^{2-}$ і $(\text{ПНЦ}^+)_2 \cdot \text{БТС}^{2-}$ становить 2,84, а для відповідних асоціатів ХЧ⁺ $\Delta \lg K_{as}^T = 1,01$. Для системи ХЧ⁺-ТФБ⁻ також спостерігається утворення асоціатів з різним формальним співвідношенням стехіометричних коефіцієнтів (2:1 і 1:1): $2\text{ХЧ}^+ + \text{ТФБ}^- \leftrightarrow (\text{ХЧ}^+)_2 \cdot \text{ТФБ}^-$ і $(\text{ХЧ}^+)_2 \cdot \text{ТФБ}^- + \text{ТФБ}^- \leftrightarrow (\text{ХЧ}^+)_2 \cdot (\text{ТФБ}^-)_2$. Свідомством таких взаємодій є наявність двох ізобестичних точок і двох локальних ділянок насичення в спектральних серіях (рис. 7). Приєднання другого аніону ТФБ⁻ до позитивно зарядженого асоціату також вказує на збільшення ролі електростатичних взаємодій при асоціатоутворенні з ХЧ ніж з ПНЦ.

Аніонний ціанін ЦАН також утворює різнорідні асоціати з катіоном ТБА⁺ з $\lg K_{as}^T = 2,97 \pm 0,08$. Зниження стійкості асоціату аніонного ціаніну відносно асоціатів з катіонними ціанінами, можна пояснити зниженням гідрофобних взаємодій ($\log P_{\text{ЦАН}} = 2,2$) і електростатичних взаємодій (заряд делокалізований). Додавання надлишку ТБА⁺ (200-кратні) призводить до практично повного відновлення форми смуги поглинання ЦАН з її батохромним зсувом на 5 нм.

Впливи ПАР на асоціат ЦАН⁻·ТБА⁺ також не тотожні. В розділі обговорено причини такого впливу. Проте як КПАР, так і АПАР спричинюють руйнування асоціатів (по аналогії з асоціатами ПНЦ). Ці взаємодії супроводжуються батохромним зсувом (приблизно на 14 нм) і відновленням форми смуги поглинання ЦАН⁻. Слід зауважити, що додатки ДДС⁻ спричинюють руйнування асоціата ТБА⁺·ЦАН⁻ вже при концентраціях приблизно $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, і, на відміну від асоціатів ПНЦ, більший вплив мають АПАР, а не КПАР.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі при систематичному вивченні різнорідної асоціації іонних форм ціанінових барвників з об'ємними органічними іонами в водних розчинах встановлено залежність стійкості асоціатів від структурних характеристик протиіонів. Показано перспективність застосування отриманих закономірностей для прогнозування можливості утворення та стійкості асоціатів ціанінових барвників.

1. До теперішнього часу обговорення взаємозв'язку стійкості, стехіометрії різнорідних асоціатів за участю ціанінових хромофорів, а також визначення відносного внеску взаємодій в асоціатоутворення на підставі аналізу спектральних і рівноважних характеристик процесу проводилось на якісному рівні. До інтерпретації асоціатоутворення достатнім чином не залучалися кількісні дані про структурні характеристики протиіонів, а вивчення рівноважної природи асоціатоутворення обмежувалося, як правило, міцелярною областю концентрацій ПАР. Відсутність подібної інформації не дає можливість більш детально проаналізувати механізм асоціатоутворення, заважає оцінці

(прогнозуванню) фізико-хімічних властивостей асоціатів, їх раціональному використанню, зокрема, у кількісному аналізі.

2. Нами показано, що ціаніновий катіон ПНЦ утворює у водному розчині найбільш стійкі (для асоціатів ПНЦ величина $\lg K_{as}^T$ набуває значення 4,6 і більше, для асоціатів ХЧ - 4,3 і більше, для асоціатів ЦАН – 3,0) різномірні асоціати з органічними протиіонами (у тому числі хромофорами, незабарвленими іонами), про що свідчить істотна зміна світлопоглинання (що досягає 40% - 65%) водного розчину. На прикладі вивчення асоціатів катіону ПНЦ встановлено, що статистично значимі розходження величин K_{as}^T серед однотипних асоціатів “ПНЦ+аніон сульфоталеїна (оксиксантина)” вказують на істотний внесок в асоціатоутворення ван-дер-ваальсових взаємодій.

3. Встановлено, що при однаковому формальному заряді аніона можуть утворюватися асоціати різної стехіометрії. Зіставлення властивостей сульфоталеїнових (оксиксантинових) асоціатів з тетрафенілборатними асоціатами (асоціати ПНЦ, ХЧ) свідчить про те, що співвідношення стехіометричних коефіцієнтів обумовлюється не тільки величиною заряду, але й особливостями структури протиіона (планарність, гідрофобність, делокалізованість заряду).

4. Проведено аналіз взаємозв'язку величини K_{as}^T з особливостями структури протиіона. Показано, що з числа найважливіших структурних характеристик, розрахованих полуемпіричними квантово-механічними методами (*AMI*, *PM3*, *Extended Hückel*), найбільший інтерес викликають $\log P$ і $\Delta H_{гидр.}$. Зміна K_{as}^T асоціатів ПНЦ задовільно корелює зі зміною величини $\log P$ тільки у випадку аніонів, подібних своєю планарністю (оксиксантини). Для просторово різних аніонів (сульфоталеїни) такої кореляції немає ($\log P$ враховує формально наявність тих або інших замісників у структурі, але не їх взаємне просторове розташування). На відміну від $\log P$, хід зміни величини $\Delta H_{гидр.}$ добре узгоджується зі зміною K_{as}^T як для оксиксантинів, так і для сульфоталеїнів.

5. Істотну роль при асоціатоутворенні, крім ослаблених у водних розчинах електростатичних взаємодій, відіграють дисперсійні і гідрофобні взаємодії, що встановлено на підставі порівняння експериментально встановлених термодинамічних характеристик асоціатоутворення ціанінів (ΔH , ΔG , ΔS) зі структурними властивостями протиіонів (проведено для чотирьох асоціатів з аніонами оксиксантинів, сульфоталеїнів, ТФБ). Найбільший внесок дисперсійних взаємодій спостерігається при асоціатоутворенні з однозарядним аніоном ТФБ, а гідрофобних - з двозарядним аніоном БРБ.

6. Для більш детального дослідження різних внесків взаємодій в асоціатоутворення вивчено вплив температури на стійкість різномірних асоціатів ПНЦ (в інтервалі 292 – 329 К). Встановлено, що з підвищенням температури (незалежно від стехіометрії асоціата) спостерігається закономірне зниження величини K_{as}^T , що має більш динамічний характер, ніж для відомих неорганічних асоціатів. На прикладі асоціатів $(ПНЦ^+)_2 \cdot БРБ^{2-}$ і $(ПНЦ^+)_2 \cdot ТФБ^-$ виявлено, що температурний фактор здатний змінювати стехіометрію асоціатів: при певній температурі у водному розчині виникає

можливість співіснування асоціатів 2:1 і 1:1.

7. Встановлено факт руйнування різнорідних асоціатів при додаванні як катіонних (ЦПБ, ЦПХ, ЦТАБ), так і аніонних (ДДСН) ПАР, що виявляється у відновленні форм поглинання компонентів асоціата. При цьому дія КПАР і АПАР не тотожна: руйнування асоціатів КПАР спостерігається вже при доміцелярних концентраціях (від $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л і більш), тоді як руйнуюча дія АПАР відзначена тільки в області міцелярних концентрацій. Такий факт пояснено характером взаємодії окремого протиіона з ПАР. Виявлено, що в залежності від власної концентрації руйнуюча дія ПАР визначається його властивостями як конкуруючого протиіона (у доміцелярних концентраціях), так і властивостями як мікросередовища (міцелярна область концентрацій).

8. Виявлена залежність інтенсивності руйнування асоціатів від кількості доданого ПАР, яка покладена в основу запатентованого у встановленому порядку безекстракційного способу визначення КПАР у водному розчині. З числа вивчених асоціатів найкращий результат досягається при використанні асоціата $(\text{ПНЦ}^+)_2 \cdot \text{ТФБ}^-$, що дозволяє в порівнянні з відомими спектрофотометричними способами знизити межу визначення КПАР до $7,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л, розширити діапазон концентрацій, що надійно визначаються ($1 \cdot 10^{-6}$ - $3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), і проводити визначення КПАР у більш широкому діапазоні рН розчину (4,5 - 9,5).

9. На прикладі вивчення асоціатів ціанінів різної структури (ПНЦ, ХЧ, ЦАН) показано, що використання величин $\log R$, $\Delta n_{\text{гидр}}$ взаємодіючих протиіонів доцільно в оцінці (прогнозуванні) можливості утворення та стійкості різнорідних асоціатів ціанінів у водному розчині.

ПЕРЕЛІК РОБІТ, ЩО ОПУБЛІКОВАНІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Шаповалов С.А., Свищѣва Я.А., Ларин В.И. Ассоциация пинацианола с анионами сульфогфталейновых и оксиксантеновых красителей в водных растворах // Укр. химич. журнал. – 2002. - Т. 68, № 4. - С. 107 - 110.
2. Шаповалов С.А., Свищѣва Я.А., Ларин В.И. Разнородная ассоциация пинацианола в водных растворах и влияние на неё ионогенных поверхностно-активных веществ // Изв. Вузов. Химия и химич. технология. – 2002. - Т. 45, № 4. - С. 37 - 42.
3. Шаповалов С.А., Свищѣва Я.А. Влияние катионных поверхностно-активных веществ на разнородную ассоциацию пинацианола с органическими противоионами // Журн. прикл. химии. – 2002. - Т. 75, № 3. - С. 463 - 467.
4. Шаповалов С.А., Свищѣва Я.А. Особенности ассоциации катионных форм пинацианола с противоионами в водном растворе // Вісник Харків. національн. ун-ту. Хімія. - 2000. - № 477, Вип. 5 (28). - С. 112 - 116.
5. Шаповалов С.А., Свищѣва Я.О. Перспективність використання асоціатів пинаціанолу з органічними протиіонами для кількісного визначення катіоногенних поверхнево-активних речовин

у водних розчинах // Вісник Харків. націонал. ун-ту. Серія: Актуальні проблеми сучасної науки в дослідженнях молодих вчених м. Харкова. - 2001. - № 506, ч. 2. - С. 178 - 180.

6. **Свищова Я.О.** Розробка новітніх способів кількісного визначення іоногенних поверхнево-активних речовин у водних середовищах з використанням властивостей іонно-асоційованих сполук // Вісник Харків. націонал. ун-ту. Серія: Актуальні проблеми сучасної науки в дослідженнях молодих вчених м. Харкова. - 2002. - № 551, ч. 1. - С. 105 - 108.
7. Декларац. патент 52114, Україна, МПК G 01 N 21/78. Спосіб спектрофотометричного визначення вмісту катіонних поверхнево-активних речовин у водних розчинах / *С.А. Шаповалов, Я.О. Свищова* (Україна); Шаповалов С.А. - № 2002021515; Заявл. 25.02.02; Рішення про видачу патенту 11.09.02; Опубл. 16.12.02; Бюл. № 12. - 9 с.
8. Об ассоциации пинацианола с органическими противоионами в водном растворе / *Я.А. Свищёва, М.И. Львовская, О.П. Дудник, С.А. Шаповалов* // Тези доп. II Всеукр. конф. студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії". - Київ. - 2001. - С. 111.
9. *Шаповалов С.А., Свищёва Я.А.* Влияние ионогенных поверхностно-активных веществ на разнородные ассоциаты катиона пинацианола // Тез. докл. III Всеросс. конф. молодых учёных "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии". - Саратов: Изд-во Саратовского ун-та. - 2001. - С. 68.
10. *Шаповалов С.А., Свищова Я.О.* Взаємодія катіонів 1,1'-діетил-2,2'-карбоціаніну з хромофорами деяких типів барвників // Тези доп. XIX Укр. конф. з органічної хімії. - Львів: Вид-во Національного ун-ту "Львівська політехніка". - 2001. - С. 138.
11. *Шаповалов С.А., Свищёва Я.А., Львовская М.И.* Взаимодействие катионных форм пинацианола с анионами сульфоталеинов в водных растворах // Тез. докл. VIII Междунар. конф. "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах". - Иваново: Изд. комплекс ИГХТУ. - 2001. - С. 258.
12. *Свищёва Я.А., Гирко О.М., Шаповалов С.А.* Разнородная ассоциация катионов (анионов) цианинов: термодинамика взаимодействия с противоионами // Тези доп. III Всеукр. конф. студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії". - Київ. - 2002. - С. 166 - 167.
13. *Шаповалов С.А., Свищёва Я.А.* О термодинамике взаимодействия катионных форм пинацианола с органическими анионами в водных растворах // Тез. докл. XIV Междунар. конф. по химич. термодинамике. - С.-Петербург. - 2002. - С. 447.
14. *Шаповалов С.А., Свищёва Я.А., Ларин В.И.* Взаимодействие ионных ассоциатов цианиновых хромофоров с ионогенными поверхностно-активными веществами // Матеріали Міжнар. симпозіуму "Сучасні проблеми фізичної хімії". - Донецьк: "Норд Компьютер". - 2002. - С. 87.

АНОТАЦІЇ

Свіщова Я.О. Різномірність асоціації іонів ціанінових барвників у водних розчинах. –

Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, Харків, 2003.

Дисертацію присвячено спектрофотометричному вивченню різномірної асоціації іонних форм ціанінових барвників з органічними протиіонами. Визначені стехіометричні співвідношення взаємодіючих протиіонів і термодинамічні сталі асоціації. Встановлено, що міцність асоціатів може задовільно корелювати з деякими власними характеристиками органічних іонів: ентальпією гідратації, показником гідрофобності. Обговорена можливість раціонального застосування отриманого набору параметрів структур протиіонів для прогнозування можливості утворення асоціатів ціанінових хромофорів з великими органічними іонами у водному розчині. Розраховані термодинамічні характеристики процесу вказують на істотний внесок дисперсійних і гідрофобних взаємодій. Вивчено руйнуючу дію іоногенних поверхнево-активних речовин (ПАР) на асоціати катіонних і аніонних ціанінів. Встановлені властивості асоціатів покладені в основу способу кількісного визначення катіонних ПАР.

Ключові слова: іонний асоціат, константа асоціації, пінаціанол, ціаніновий барвник, дисперсійні взаємодії, гідрофобні взаємодії.

Свищёва Я.А. Разнородная ассоциация ионов цианиновых красителей в водных растворах. – Рукопись.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, 2003.

Диссертационная работа посвящена изучению разнородной ассоциации с участием ионов цианиновых красителей в водных растворах. Спектрофотометрически исследовано ассоциатообразование катионных форм пинацианола, или 1,1'-диэтил-2,2'-хинокарбоцианина (ПНЦ), и некоторых других цианинов с рядом одно- и двухзарядных анионов (тетрафенилборат, сульфоталеины, оксиксантены) при содержаниях противоионов от $6 \cdot 10^{-7}$ моль/л и более. Определены стехиометрические соотношения взаимодействующих частиц. Статистически значимое различие величин термодинамических констант ассоциации в ряду родственных ассоциатов катиона ПНЦ свидетельствует о том, что прочность ассоциатов определяется как зарядом аниона, так и его свойствами (стерический фактор, гидрофобность). На примере системы “ПНЦ-тетрафенилборат-ион” показано, что ассоциатообразование однозарядного катиона в зависимости от выбранного диапазона концентраций может осуществляться со стехиометрическим соотношением “ПНЦ:анион” не только 1:1,

но и 2:1, а ступенчатый механизм взаимодействия противоионов может дополняться кооперативным, в особенности для димеризованной формы ПНЦ.

Установлено, что прочность ассоциатов ПНЦ может удовлетворительно коррелировать с некоторыми структурными характеристиками крупного органического иона: энтальпией гидратации ($\Delta H_{\text{гидр.}}$), показателем гидрофобности ($\log P$). Проведенное политермическое исследование в интервале 292 - 329 К, установило, что рост температуры вызывает не только закономерное снижение устойчивости ассоциатов, но и для некоторых систем – появляется возможность сосуществования разнородных ассоциатов различной стехиометрии. Рассчитаны термодинамические характеристики (ΔG , ΔH , ΔS) процесса, которые указывают на экзотермичность ассоциатообразования и свидетельствуют о существенном вкладе некулоновских взаимодействий (дисперсионных, гидрофобных), определяющихся структурой противоиона. На основании проведенных квантово-механических расчётов сделаны выводы в отношении учёта вклада стерического фактора в ассоциатообразование. Проведено сопоставление прочности разнородных ассоциатов ПНЦ и хинальдинового красного (ХК), имеющих сходный зарядный и стехиометрический состав. Установлено, что различие в значениях констант ассоциации для ассоциатов ПНЦ больше, чем для ассоциатов ХК, что объяснено превалированием у ПНЦ вклада гидрофобных, дисперсионных взаимодействий в ассоциатообразование по сравнению с ХК.

Изучено разрушающее действие ионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) на тетрафенилборатный, сульфоталеиновый и оксиксантеновый ассоциаты катиона ПНЦ и тетрабутиламмонийный ассоциат анионного цианина 2-(7-дицианометил-3,4,4а,5,6,7-гексагидронафтален-2-ил)-малонитрила. Показана неидентичность воздействия катионных и анионных ПАВ. В домицеллярной области ионный ПАВ оказывает конкурирующее влияние по отношению к одноимённо заряженному иону, входящему в ассоциат; при этом разрушение имеет кинетический характер (рассчитанный порядок реакции разрушения по ПНЦ равен единице) и возможно лишь при определённом минимальном содержании ПАВ в растворе. В мицеллярной области концентраций ионогенный ПАВ воздействует как микросреда, что приводит к практически полному разрушению ассоциата и солюбилизации мицеллами каждого из противоионов. Установленные закономерности взаимодействия ассоциатов с ПАВ положены в основу разработанного способа количественного определения катионных ПАВ в водном растворе, характеризующегося низким пределом обнаружения (менее $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л), расширенным диапазоном определяемых концентраций и широким интервалом pH раствора (4,5 – 9,5 ед.).

Обсуждена возможность рационального применения полученного набора параметров структур противоионов ($\log P$, $\Delta H_{\text{гидр.}}$, квантово-химические характеристики) для прогнозирования возможности образования ассоциатов цианиновых хромофоров с крупными органическими ионами.

Ключевые слова: ионный ассоциат, константа ассоциации, пинацианол, цианиновый кра-

ситель, дисперсионные взаимодействия, гидрофобные взаимодействия.

Svishchova Y.A. Dissimilar ionic association of cyanine dyes in aqueous solutions. - Manuscript.

Thesis for Ph.D. degree in speciality 02.00.04 - physical chemistry. - Kharkiv National V.N. Karazin University, Kharkiv, 2003.

The thesis is devoted to the spectrophotometric investigation of the dissimilar association between ionic cyanines with organic counterions in aqueous solutions. The thermodynamic constants of association have been determined. The stability of associates can satisfactory correlated with some structural characteristics of organic ions: a enthalpy of hydration and a parameter of hydrophobicity. Application of the counterions' structural parameters for prediction of an association's capability of cyanine chromophore with large organic ions has been discussed. The calculated thermodynamic characteristics of process indicate to the essential contribution of dispersion and hydrophobic interactions. The destructing action of ionogeneous surfactants on cationic and anionic cyanines' associates is considered. The properties of associates are trusted to in the basis of a designed way of quantitative determination cationic surfactants in aqueous solution.

Keywords: ionic associate, constant of association, pinacyanol, cyanine dye, thermodynamics, dispersion interactions, hydrophobic interactions.