

А.О. Шийчук

Спектральні перетворення барвників під час взаємодії з речовинами, що містять поліїони (огляд)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Дана стаття є оглядом літературних даних, які стосуються взаємодій барвників із поліаніонами. Барвники, які зазвичай є йонами, здатні взаємодіяти із речовинами, що несуть заряд протилежного знаку, ніж знак заряду барвника. З протийонами полімерної будови барвники зазвичай утворюють нековалентні сполуки – солі-аддукти полімерів і барвників, комплексні сполуки, колоїдні системи тощо. Внаслідок таких взаємодій відбувається зміна оптичних властивостей барвника – спектри поглинання та люмінесценції чистого барвника відрізняються від спектрів систем барвник-полііон. Оптично це сприймається як зміна кольору. Явище широко застосовується в біологічних дослідженнях та хемічній аналізі.

Ключові слова: катйонні барвники, поліаніони, родаміни, тіазини, акридиновий жовтий, кристалічний фіолетовий, метиленовий синій, карагінани.

А.О. Shyichuk

Spectral Changes Due to Dye Interactions with Polyion Compounds (Review)

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The overview concerns scientific data related to interactions of dyes and polyanions. Usually the dyes are ionic particles and are able to interact with particles of the opposite charge. The products of interaction of cationic dyes with polyanions are non-covalent compounds and form salt-like adducts, complex compounds, colloid systems etc. The photochemical properties of the above compounds are different of that of the initial dyes. For instance, both the absorption and luminescence spectra of pure dye and polymer-dye complex are different. Visual consequence is the colour change. This phenomenon is widely used in biological studies as well as in chemical analysis.

Key words: cationic dyes, polyaniones, rhodamines, thiazines, acridine yellow, crystal violet, methylene blue, carraginanines.

Стаття постуила до редакції 11.03.2010; прийнята до друку 22.04.2010.

I. Взаємодії аніонних полімерів з барвниками

1. Взаємодії барвників з полііонами вивчаються досить давно, особливо завдяки зацікавленості барвникової промисловості та біологічних дослідників. Важливість виникає з тієї причини, що біополімери, як наприклад, білки або ДНК є полііонами, а їх взаємодії з

барвниками та іншими молекулами малих розмірів є близькими до таких взаємодій синтетичних полііонів [1, 2].

Головною характеристикою взаємодій катйонних барвників з полііонами є зміни в спектрі поглинання (метахромізм), спричинені скупченням молекул барвника біля ланцюга полімеру, що призводить до вимушеного утворення агрегатів барвника внаслідок

підвищеної локальної концентрації останнього. Такий ефект спостерігається також в концентрованих водних розчинах барвника, при цьому інтенсивність його прояву залежить від структури барвника, температури, природи розчинника, присутності полііонів тощо. Існують також інші гіпотези щодо факторів, які спричиняють метахромізм, серед них називають сили ван дер Валса [3], міжмолекулярні водневі зв'язки [4], гідрофобні взаємодії (для випадків, коли розчинником виступає вода) [5], π -електронні взаємодії [6] тощо.

Такий ефект взаємодії є сильнішим, якщо в розчині присутні полііони: агрегація спостерігається уже при концентраціях, менших від 10^{-5} М, хоча в тих же умовах агрегація не спостерігається для чистого розчину барвника. Підвищена тенденція до агрегації в умовах наявності полііонів пояснюється як зменшенням електростатичного відштовхування між молекулами барвника внаслідок частинної нейтралізації з протійонами, носіями яких є полімер, так і впорядковувальною дією полімерного ланцюга, внаслідок чого молекули барвника опиняються в умовах, сприятливих для π -електронних взаємодій [7].

2. Для більшості катйонних барвників у присутності поліаніонів максимум в спектрі поглинання зсувається в бік коротших хвиль, в той час як поглинання мономера падає (рис. 1).

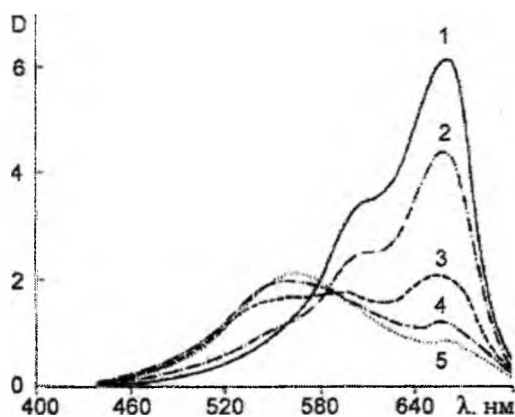


Рис. 1. Спектри системи полістиренсульфонат-метиленовий синій, співвідношення ПСС:МВ: 1 – 0,0; 2 – 0,17; 3 – 0,52; 4 – 0,69; 5 – 1,12.

Нові смуги відносять до димерів, тримерів і вищих агрегатів, які утворюються під час зростання локальної концентрації барвника. З іншого боку, при перевищенні певного вмісту полімеру максимум пересувається назад в довгохвильову ділянку, іноді такий комплекс може поглинати в ділянці хвиль, до 10 нм довших відносно максимуму в «чистому» водному розчині барвника. Такий ефект пояснюється розподіленням молекул барвника вздовж надлишкових ланцюгів полімеру, внаслідок чого ці молекули опиняються далекими одна від одної.

На основі цього ефекту був розроблений спектроскопічний метод визначення кількості аніонних місць у полістиренсульфонаті натрію шляхом титрування з катйонними барвниками (акридинової оранжевий (Acridine Orange) і Піронін G (Pyronine G)) [8, 9]. Схожий метод був застосований для оцінки кількості аніонних місць в ДНК [10, 11], поліакрилової [12] і поліметакрилової [13] кислотах.

3.3 огляду на стехіометрію асоціатів барвник-полімер і взаємодії в системах з різними полііонами запропоновані моделі конфігурації агрегатів (рис. 2).

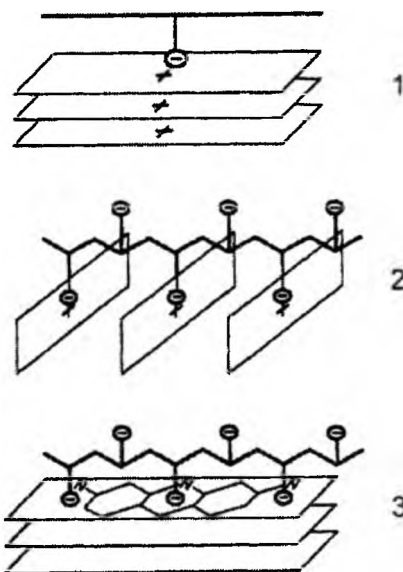


Рис. 2. Схематичне зображення агрегації плоских молекул барвника на аніонному місці поліаніона (1), утворення «солі» катйонами барвника з аніонними групами полімеру (2), агрегації біля синдіотактично розміщених аніонних груп (3).

Емісійні характеристики певних барвників також можуть бути використані для вивчення властивостей полімерів загалом і полііонів зокрема. Так, барвник аурамін О (Auramine O) флюоресцює дуже слабо у водному розчині, натомість, при розміщенні в середовищі, яке не сприяє вільному обертанню фенільної групи, наприклад, у присутності полімеру, флюоресценція помітно зростає. Таким чином, конформаційні [14] та інші внутрішні параметри полімерних молекул [15] можна вивчати з допомогою цього барвника.

4. Використання барвників у біологічній практиці почалося в кінці XIX ст., коли для ідентифікації різних ділянок у тканинах тваринних організмів були застосовані катйонні та аніонні барвники: метиленовий синій (Methylene Blue), метиловий зелений (Methyl Green) та еозин (Eosine). [16]. Тест Грама, впроваджений в 1884 році, ґрунтується на тому, що барвник кристалічний фіолетовий (Crystal Violet)

незворотно фарбує деякі бактерії, залишаючи незабарвленими інших. Саме так бактерії класифікуються на грампозитивні і грамнегативні [17].

5. Катйонні барвники і під сучасну пору застосовуються у різних галузях біології. Забарвлення мікроорганізмів, у поєднанні з флюоресцентною мікроскопією, утворює потужний метод для дослідження будови клітин і тканин, а також для діагностики таких хвороб, як туберкульоз, дифтерія, малярія та ін. [18].

Нуклеїнові кислоти мають сильний кислотний характер завдяки фосфатним складовим (рК ~ 2), в той час як білки є менш кислотними (рК ~ 5) завдяки карбоксильним групам. Таким чином, в межах рН 2-5 тільки нуклеїнові кислоти будуть йонізуватись і поводитись як полііони, тому катйонні барвники, наприклад, профлавін (Proflavine), акридиновий оранжевий (Acridine Orange), і метиленовий синій (Methylene Blue), часто застосовують для забарвлення нуклеїнових кислот в таких умовах з метою відрізнення їх від білків.

6. Механізм взаємодії барвника і ДНК вважають проникнення плоских молекул барвника внаслідок електростатичних взаємодій з фосфатними групами між парами азотистих основ ДНК [19, 20]. Схема взаємодії барвника Acridine Orange з ДНК показана на рис. 3. Таке проникнення призводить до забарвлення ДНК, після чого її простіше характеризувати, локалізувати, а також кількісно оцінити, та пояснити мутагенну і фармакологічну активність барвників [21]. З іншого боку, така модель пояснює захисний ефект барвників щодо ДНК в умовах наявності в системі збуджених карбонільних компонентів.

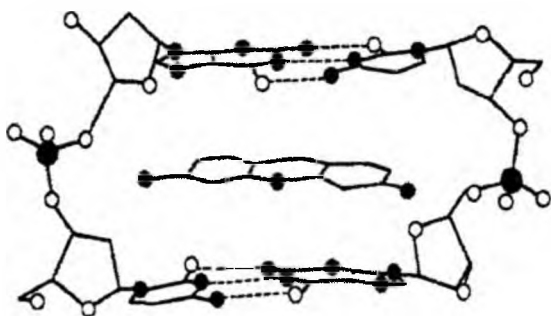


Рис. 3. Схема взаємодії барвника Acridine Orange з ДНК.

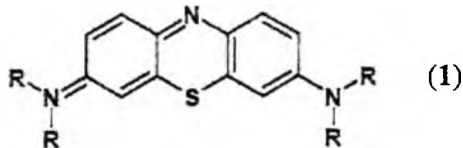
Акридиновий оранжевий (Acridine Orange) також може бути використаний для дослідження змін конфігурації ДНК під час гелевого електрофорезу (рис. 3) [22]. Піронін (Pyronine) і метиловий зелений (Methyl Green) використовуються для розрізнення ДНК і РНК. Перший селективно фарбує РНК, а другий – ДНК [23]. Етидіум бромід (Ethidium Bromide) і пропідіум йодид (Propidium Iodide) – ще два

барвники, які можуть бути використані для ідентифікації різних видів ДНК [24], а також для виявлення її в гелях [25]. Акридиновий оранжевий (Acridine Orange) [26] і барвники групи «родаміни» (Rhodamines) [27] використовуються для дослідження органел клітин.

7. Ще один клас аніонних полімерів – карагінани (англ. carrageenan) – полісахариди, що містять сульфатні групи, служать внутрішньоклітинним конструкційним матеріалом червоних водоростей, широко використовуються як загущувачі, желатинізатори і стабілізатори в продуктах харчування (добавка Е 407 [28, 29]), а також у фармацевтичній та косметичній промисловостях. Серед інших методів визначення карагінанів та полісахаридів загалом є газова та рідинна хроматографія [30, 31], які потребують гідролізу зразків. Інші методи передбачають осадження аніонних полісахаридів з Барій хлоридом [32], Барій хлоранілатом [33], цетилпіридин хлоридом [34], алкілдиметилбензил-амоній хлоридом [35, 36] і з катйонними барвниками [37-39]. У цих методах поліаніони визначають з осаду гравіметричним або спектрофотометричним, після солюбілізації у відповідному реагенті, методами, або за залишком непрореагованих речовин. Нажаль, техніка осадження не є достатньо зручною для багаторазових поточних кількісних аналізів, так як вона включає центрифугування, витримку (12-60 год.), великі наважки карагінанів (40 мг – 100 г).

Комплексоутвірні агенти, які утворюють розчинні комплекси з аніонними полісахаридами, використовують для спрощення методів визначення поліаніонів. Наприклад, реакція барвника карбоціаніну (Carbocyanine) з карагінанами призводить до зсуву максимуму поглинання барвника в напрямку довгохвильової ділянки [39]. Цей метод дозволяє швидко визначати кислі полісахариди в малих наважках, але потребує приготування свіжих реагентів перед кожним визначенням. Метод з використанням 2-тіобарбітурової кислоти ґрунтується на її реакції з карагінанами з утворенням комплексу жовтого кольору [40]. Цей метод, незважаючи на його чутливість, не є зручним, так як потребує тривалого нагрівання в барбітуровій кислоті з концентрованою НСІ (цикл нагрівання-охолодження складає до 1 год.). о-Толідин (диметилбензидин) реагує з карагінанами з утворенням фіолетово забарвленого комплексу [41]. Метод складний, так як потребує додавання в систему кожного з трьох необхідних реагентів в певний час і при певному рН. Крім того, проявлення забарвлення займає біля 30 хв. Барвник акридиновий оранжевий приєднується до поліаніонів з одночасним зменшенням інтенсивності флюоресценції [42]. Метод чутливий, але потребує спектрофлюориметра.

8. Є також дуже чутливий ($2 \cdot 10^{-4}\%$ гідроколоїдів), швидкий і відтворюваний метод визначення карагінанів та інших аніонних полісахаридів з використанням барвника метиленового синього ($R = CH_3$):



Метод ґрунтується на зсуві максимуму поглинання барвника з 610 і 664 нм до 559 нм внаслідок формування розчинного комплексу. Інтенсивність поглинання на 559 нм пропорційна вмісту гідроколоїду. Реакція між карагінанами і метиленовим синім, яка призводила до утворення «синіх нерозчинних грудочок», була вперше виявлена в 1930-х роках [43] і застосована в 1960-х [37] роках для визначення карагінанів шляхом вимірювання кількості непрореагованого барвника. Принципова різниця цього методу з запропонованим пізніше [29] полягає в розчинності барвник-поліаніонного комплексу, що досягається за рахунок низьких концентрацій реагентів і невеликого надлишку барвника. Завдяки цьому непотрібно застосовувати центрифугування і витримку.

Розчин метиленового синього змінює свій колір з синього на фіолетовий негайно, після додавання карагінану завдяки формуванню розчинного комплексу з відмінним від барвника характером поглинання [29]. Утворення такого комплексу виявляється в зростанні поглинання на 559 нм і в зменшенні поглинання чистого барвника на 610 і 664 нм (рис. 4).

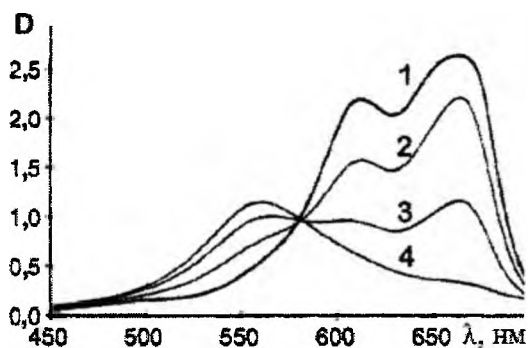


Рис. 4. Спектри барвника метиленовий синій (1) і його комплексу з карагінаном (2), (3), (4): вміст карагінану $(0,6-2,0) \cdot 10^{-3}\%$.

Поглинання на 559 нм (D_{559}) зростає лінійно в міру додавання λ -карагінану (Lactarin MV406) до концентрації $1,6 \cdot 10^{-3}\%$ [29]. При збільшенні вмісту полімеру крива залежності виходить на насичення, можливо, в зв'язку з повним вступанням барвника в реакцію [29]. Лінійність залежності D_{559} від вмісту карагінану (коефіцієнт кореляції 0,997) полегшує визначення полімеру. Невідомі концентрації полімеру можна

встановлювати за побудованою один раз калібрувальною кривою. Результати відтворюються. Колір комплексу є досить стабільним, оптична густина при 559 нм D_{559} зменшується лише на 1,5% через 7 год.

9. З огляду на те, що карагінани застосовуються в широкому розмаїтті продуктів, включно з такими, які містять високі концентрації кислоти, можна припустити, що ці полімери присутні в частково гідролізованій формі. Результати досліджень свідчать, що гідролізований карагінан Lactarin MV406 має майже таку ж кольорову реакцію з метиленовим синім, як і негідролізований.

Комплекси з метиленовим синім формують лише ті з водорозчинних полімерів, які несуть негативні заряди, наприклад, сульфоновмісні ι -, λ -, κ -карагінани, карбоксилівмісні алгірати, карбоксиметилцелюлоза, ксантан, гуаран. Такий висновок не є випадковим, так як для мукполісахаридів, білків, нуклеїнових кислот і поліметафосфатів саме аніонні групи є відповідальними за зв'язування барвника [44-47]. Поліаніони виявляють різну реакційну здатність щодо метиленового синього, але лінійність залежності оптичної густини D_{559} від вмісту полімеру так чи так присутня. За методом найменших квадратів отримується емпіричний коефіцієнт кореляції $R \geq 0,993$. Метод придатний для полімерів, для яких є можливість побудувати калібрувальну лінію за зразками, які мають аналогічну до досліджуваного зразка структуру. Реакційна здатність карагінанів щодо метиленового синього зростає в ряду κ -, ι -, λ -карагінан, що узгоджується зі зростанням вмісту в них сульфогруп. Карагінан структурно близький до таких сульфополісахаридів як фуцеларан, фукоїдан, іридофісан, фуноран, гіпнеан, екстракт еухеуми, а також смоли менш відомих червоних алгає [38, 48-51]. Тобто всі ці полімери можливо теж утворюють комплекси з метиленовим синім. Попередні дослідження підтверджують можливість виявлення таким методом мікрокількостей сульфовмісного полісахариду гепарину.

10. Малосульфований агар виявляв слабку активність, в той час як злегка карбоксильований пектин давав кольорові реакції з барвником. Нейтральні полісахариди на зразок смоли кошиних бобів (англ. locust bean), гелану, гуарану, пропіленглікольалгірату і гідроксипропілцелюлози не утворюють метахромічних комплексів з метиленовим синім. Цікавим є порівняння реакційної здатності алгірату і пропіленглікольалгірату щодо метиленового синього. Алгірати виявляють високу спорідненість щодо катйонних барвників, а естери їх карбоксильних груп з пропіленгліколем уже не мають аніонних місць і, як наслідок, інертні до катйонних барвників. Таке саме заміщення

карбоксильних груп в карбоксиметилцелюлозі (КМЦ) гідроксипропільними групами, які не несуть заряду за рН досліду, теж призводить до втрати спорідненості до метиленового синього. Це вказує на те, що аніонні групи полісахариду беруть участь в комплексоутворенні з метиленовим синім.

Наявність зв'язку негативного заряду у полімера з утворенням комплексу з катйонним барвником спонукає до висновку, що таке комплексоутворення спричинене взаємодією двох заряджених частинок. У випадку карагінанів можливо в комплексоутворенні беруть участь сульфогрупи. Тобто можна очікувати, що приєднання барвника до карагінану обмежене кількістю сульфогруп. Кількісне співвідношення між полімером і барвником у комплексі можна визначити шляхом титрування, а саме з кривих титрування (D_{559} від вмісту карагінану). Вміст карагінану в точці насичення відображає стан, коли барвник займає всі можливі місця приєднання до полімеру. Кількість молей приєднаного барвника приблизно пропорційна вмісту сульфогруп у полімері.

11. Метиленовий синій з карагінаном формують комплекс фіолетового кольору. Додавання NaCl призводить до зменшення поглинання комплексу (D_{559}) і збільшення поглинання вільного барвника (610 і 664 нм). У присутності 120 мМ NaCl фіолетовий колір розчину знову змінюється на синій, спектр виглядає як спектр чистого барвника. Руйнування комплексу електролітами вказує на йонний характер взаємодії між метиленовим синім і карагінаном. Такий результат свідчить про участь сульфогруп в утворенні комплексу [29].

Фосфатні буфери при $\text{pH} = 1,75-12,0$ пригнічують утворення комплексів метиленового синього з алгінатом і КМЦ. Інгібування утворення комплексу фосфатами може бути пояснено конкуренцією між фосфатними і карбоксильними групами, які приєднуються до барвника. На протипагу цьому, здатність зв'язувати барвники карагінанів λ -Lactarin MV406 і κ -Gelcarin GP911 не зазнає впливу фосфатів за кількістю останніх 40 мМ і $\text{pH} = 1,75-12,0$. Величини поглинання на довжині хвилі 559 нм приблизно ідентичне значенню, отриманому у водних розчинах. Це можна пояснити тим, що фосфати не є конкурентноздатними щодо сильноокислих сульфонових груп. Незалежність цього процесу від pH є очікуваним, так як йонізація сульфогрупи не пригнічується, і полісахарид несе певний негативний заряд навіть при низьких значеннях pH [29].

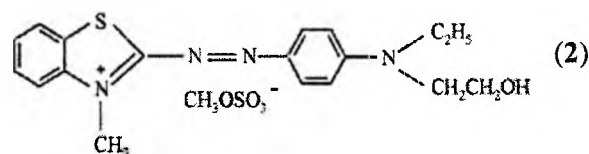
12. Висновків з різного впливу фосфатів на обидва полісахариди є два. По-перше, такий вплив може бути використаний для визначення типу аніонної групи в невідомому полімері. Наприклад, сульфовмісні полісахариди дадуть

однакові результати в буфері і воді, тоді як карбоксилвмісні полімери не реагуватимуть у буфері. По-друге, таке явище дає можливість кількісно визначити суміші карбоксилвмісних і сульфовмісних полісахаридів в одному зразку з використанням цієї ж суміші для приготування калібрувальної кривої. Вміст сульфовмісної складової можна визначити за D_{559} у фосфатному буфері, в той час як карбоксилвмісну складову можна визначити з різниці D_{559} у воді і в буфері. Метод був перевірений на сульфовмісному карагінані Lactarin MV406 і карбоксилвмісних аргінаті і КМЦ, змішаних в різних співвідношеннях, результати показали, що концентрації кожної з речовин можна визначити з точністю до $\pm 85\%$ [29].

Було також перевірено, як в умовах досліду впливають на комплексоутворення різні домішки (кислоти, солі, цукри, емульгатори, барвники і білки). Білки можуть взаємодіяти з метиленовим синім, але їх вплив помітний лише при високих концентраціях. Присутність 25% лимонної або адипінової кислот в 0,4%-му розчині карагінану призводить до утворення осаду, але такий вплив може бути скомпенсований додаванням NaOH .

13. Визначення карагінанів у молоці звичайними методами вимагає певної підготовки зразка до аналізу, наприклад, ферментативний гідроліз білків [34, 41, 52, 53]. Складність визначення карагінанів у молоці пов'язана із взаємодіями між ними і білками молока. Чутливість методу визначення з метиленовим синім було перевірено на λ -карагінані Lactarin MV406 в 15-50%-вих розчинах молока. Чутливість методу до карагінану зменшується в міру збільшення концентрації розчину молока, що можна пояснити наявністю в молоці складових, наприклад, тих же білків, які конкурентно взаємодіють з барвником або карагінаном. Хоча калібрувальні криві і залежать від концентрації молока, їх лінійність зберігається. Метод застосовний для випадків побудови калібраційних кривих за зразками з однаковими концентраціями молока.

14. Барвник катйонний синій 41 (C.I. Basic Blue 41, BB41):



є катйонний азобарвник, тобто відноситься до іншого класу барвників, ніж згадані вище, має яскравий блакитний відтінок, використовується для фарбування акрилових матеріалів, деяких поліамідних, поліестерових матеріалів, віскози, вати і вовни. Використовується також у біології для забарвлення і подальшої ідентифікації

пташиних лейкоцитів [54], а також крові і клітин кісткового мозку [55].

Катйонний синій 41 виявляє метахромічні властивості при взаємодії з глинами, а також при різній його концентрації в розчині [56], подібно до згаданого вище метиленового синього.

Загалом, катйонний синій 41 доволі нечасто зустрічається в наукових публікаціях порівняно з популярними барвниками на зразок метиленового синього чи акридинового оранжевого. Це стосується як досліджень аніонних полімерів, так і досліджень алумосилікатів. Цілком ймовірно, що з аналітичною метою барвник застосовано вперше.

II. Взаємодія алюмосилікатів з барвниками

1. Бергман і О'Конскі вперше здійснили вивчення метахроматичної поведінки катйонного барвника метиленовий синій, сорбованого на глині (вайомінгський монтморилоніт). З того часу взаємодії між органічними молекулами і глинистими частинками у водних зав'язях інтенсивно вивчаються [57-63]. Ці дослідження з'явилися через зацікавленість до використання глинистих мінералів як адсорбентів, наприклад, для очищення води [64, 65] і фіксації зображень [66, 67], а також як дисперсійного середовища для пестицидів і гербіцидів [68-70]. У деяких дослідженнях також вивчались взаємодії між глинами і ПАР [71-73], а також з іншими органічними сполуками [74-77]. Окрім того, ці матеріали виявляють цікаву каталітичну активність щодо широкого ряду органічних субстратів [78].

2. Молекули катйонних барвників також мають високу спорідненість до поверхні глин і адсорбуються майже одразу після додавання до глинистої суспензії. Завдяки їх високому коефіцієнту екстинції молекули барвників і їх агрегати легко виявляються за допомогою спектрофотометрії та інших фотофізичних методів, навіть у відносно низьких концентраціях, наприклад до 10^{-7} - 10^{-6} моль/л. Тому ці барвники використовують для досліджень деяких властивостей глинистих частинок, а саме внутрішньочастинкового оточення, морфології частинок, дисперсності, розміщення і величини поверхневого заряду та іншого [79-84].

3. Багато агрегаційних і адсорбційних властивостей глин може бути пов'язано з густиною поверхневого заряду [85]. Густина поверхневого заряду – одна з найістотніших параметрів глинистих мінералів, який впливає на їх колоїдні властивості і здатність до набрякання. Наприклад, розмір і розташування густини поверхневого заряду в тетраедричних і октаедричних шарах є одним з головних чинників, які впливають на набрякання глин, що

відбивається на здатності матеріалу абсорбувати воду та різні органічні молекули [86].

Одна з найголовніших груп глинистих мінералів є мінерали, що набрякають, наприклад, смектити. Мікроскопічні пластинки смектитів, з яких побудовані частинки глини, складаються з одного октаедричного шару, до якого з двох боків прилягають по одному тетраедричному шару, причому ці шари мають спільні атоми Оксигену. Центральними атомами в тетраедричних комірках зазвичай є Si або Al, а в октаедричних комірках спостерігається більше різноманіття, наприклад, Al, Mg, Fe, та інші. Негативний заряд є результатом ізоморфічних заміщень центральних атомів як в октаедричних, так і в тетраедричних структурах атомами з нижчим ступенем окиснення, наприклад, заміщення Si^{+4} на Al^{+3} , Al^{+3} на Mg^{+2} . Цей заряд компенсується за рахунок гідратованих обмінних катйонів, таких як Ca^{2+} , Na^{+} , K^{+} , Mg^{2+} , які розміщені разом з молекулами води в міжпластинчастому просторі [63-65].

4. Буйдак і Комадель [85] вивчали взаємодію між модифікованими глинами з різною густиною поверхневого заряду і барвником метиленовим синім у водних розчинах. Згадані автори встановили, що помітна агрегація і перерозподіл молекул у глинах з вищою густиною поверхневого заряду є наслідком близькості центрів негативних зарядів на поверхні глин і нерівномірності вкривання поверхні частинок глини молекулами барвника, що приводить до припущень про те, що барвник адсорбується спочатку лише на дрібних фракціях глинистих частинок, а з плином часу відбувається перерозподіл. Вплив розміру частинок і густини поверхневого заряду на взаємодію барвників з різними шаруватими силікатами був досліджений також іншими авторами [60-63].

5. Метахромізм може бути пояснений різними гіпотезами, наприклад, Ярві і Лур'є [87] пов'язали спектральні зміни в ділянці коротких хвиль з π -електронними взаємодіями молекул барвника з вільними електронними парами атомів Оксигену, які формують внутрішню поверхню частинок глини.

Більш поширеною в літературі є гіпотеза про те, що причиною метахромізму є агрегація молекул барвника з утворенням ди- і тримерів, а також вищих агрегатів, які і поглинають в більш короткохвильовій ділянці. Положення і форма смуг поглинання агрегатів барвника помітно залежать від різних структурних параметрів, таких, як, наприклад, кількість пар хромофорів і відстань між сусідніми молекулами, які взаємодіють [88]. Адсорбція барвника на глинистій поверхні – швидкий процес, за яким часто слідує повільні переходи між агрегованими і неагрегованими формами барвника, адсорбованого на поверхні частинок глини [89]. Тобто оптична поведінка барвника в суспензіях

глин пов'язана з типом і кількістю форм (мономери і вищі агрегати) барвника в реакційному середовищі.

6. Відомо, що після адсорбції згадуваного вище барвника метиленового синього (МВ) на суцільній поверхні глини, орієнтація молекул барвника може змінюватися в зв'язку з неоднаковістю їх контакту з поверхнею [90]. На це впливають не лише взаємодії «гість-господар» (МВ-монтморилоніт), але і доступність міжпластинчастого простору. Ймовірно, Генг і Бріндлі [91] були першими авторами, які вивчали орієнтацію молекул МВ в комплексах МВ-монтморилоніт. Використовуючи дані Х-променевої дифрактометрії і геометричні розміри молекули МВ, приблизно 1,70 x 0,76 x 0,325 нм, вони запропонували чотири можливі орієнтації молекул МВ в міжпластинчастому просторі Na- і (або) Са-монтморилонітів для різних умов, а саме:

а) для невеликих кількостей адсорбованого МВ під вакуумом, визначені розміри міжпластинчастого простору (1,26 нм), що порівнювано з товщиною молекул МВ (0,32 нм), які площинно «лежать» в міжпластинчастому просторі (мпп) Са-монтморилоніту (присутність йонів Са²⁺ в мпп враховано);

б) для більших кількостей адсорбованого МВ під вакуумом ширина міжпластинчастого простору знаходиться в межах 1,48 нм, відповідають стану, коли молекули барвника дещо накладаються одна на одну, а їх площа дещо повернута відносно поверхні мпп Са-монтморилоніту (присутність йонів Са²⁺ в міжпластинчастому просторі враховано);

в) при більшій адсорбції МВ у вологих умовах ширину 1,58 нм можна пояснити присутністю подвійного шару молекул МВ (2 x 0,325 нм), які площинно розміщені в мпп, разом з молекулами води, октаедрично координованими навколо йонів Са²⁺. Присутність йонів Са²⁺ в мпп зменшується в міру зменшення відстані між шаром молекул МВ;

г) для випадку повного насичення Na-монтморилоніту МВ, який характеризується шириною міжпластинчастого простору 1,71 нм, автори припускають один шар молекул МВ (1 x 0,76 нм), які повернуті «боком» до поверхні пластинок, при чому катіони Na⁺ відсутні.

За допомогою поляризованої УФ і видимої спектроскопії вивчалась [88] нахилена орієнтація катіонів МВ⁺ до поверхні шаруватих силікатів з різною густиною поверхневого заряду. Результати дослідження [88] показали, що молекули МВ, які адсорбовані на глині, не були паралельно орієнтованими до поверхні частинок [див. вище, пп. а), б) і г)], а розміщалися похило. Кут такого нахилу помітно залежить від густини поверхневого заряду. Канеко [92] вивчав Н-агломерати оксазину-4 (Oxazine 4, Ox4) і дійшов подібного висновку з приводу орієнтації

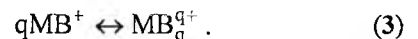
катіонів барвника, адсорбованого в міжпластинчастому просторі частинок глини. Більше того, Канеко [88] виявив, що ширина міжпластинчастого простору термічно оброблених зразків комплексів Ох4-монтморилоніт спадає в міру зменшення густини поверхневого заряду їх частинок. Утворення Н-агломератів барвника спостерігалось лише на поверхнях з дуже високою густиною поверхневого заряду, і ці агрегати виявляли в основному нахилену орієнтацію до поверхні частинок.

Для отримання додаткової інформації щодо упорядкування частинок у міжпластинчастому просторі добрим дослідним інструментом є метод молекулярного моделювання [93-95]. Результати, які отримані цим методом ілюструють, що молекули-«гості», розміщені в міжпластинчастому просторі, наприклад, смектитів («господар»), зв'язані з основними тетраедричними структурами ([SiO4]_x) глини слабкими взаємодіями (сили ван дер Валса, Коуломба, водневі зв'язки).

Подібно до родаміну В (Rhodamine В), який утворює агрегати у водних розчинах, а саме димери (при цьому така димеризація характеризується ізобестичною точкою [95, 96]), катіони МВ також формують ди-, три-, тетрамери, ймовірно навіть вищі агрегати. Для більш високої агрегації барвника відсутність ізобестичної точки у видимій частині спектру є типовим явищем, окрім того, в міру збільшення концентрації МВ у водному розчині, довжина хвилі максимуму поглинання вищих агрегатів (близько 600 нм) стабільно переміщується.

Перший максимум поглинання МВ (бл. 660 нм) відноситься до мономера МВ, другий максимум змінюється від близько 605 нм (відносять до димера) до близько 585 нм (який може бути віднесеним до переважаючого тетрамера, або навіть агрегатів барвника вищого порядку) [94]. Із збільшенням концентрації барвника помітно зменшується кількість мономерів (660 нм) на користь вищих агрегатів (~605-585 нм), а також поступове зменшення довжини хвилі максимуму від 605 до 585 нм.

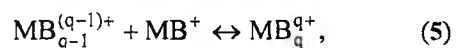
Агрегація катіонів МВ⁺ у водному розчині може бути описана наступним рівнянням:



Припускається, що число катіонів МВ⁺ q змінюється від 2 до 4, тобто враховують утворення лише димерів, тримерів, і тетрамерів. З рівняння (3), процес утворення «полімеру» МВ_q^{q+} може характеризуватися константою β_q:

$$\beta_q = \frac{[\text{MB}_q^{q+}]}{[\text{MB}^+]^q}, \quad (4)$$

і (або) кількостадійною константою K_q реакції



яка визначиться як

$$K_q = \frac{[MB_q^{q+}]}{[MB_{q-1}^{(q-1)+}][MB^+]^q}, \quad (6)$$

де $\beta_2 = K_2$; $\beta_3 = K_2 \cdot K_3$; $\beta_4 = K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$.

Аналітична концентрація МВ (C_{MB}) дорівнює сумі неагрегованого і всіх форм агрегованого барвника:

$$C_{MB} = \sum_{q=1}^4 q[MB_q^{q+}]. \quad (7)$$

Константи агрегації для МВ у водному розчині розраховувались багатьма авторами. Наприклад, Гхош і Мукерджі [97], а також Кліка [98], спираючись на дані з видимої спектроскопії, використовували для обчислення двох-параметрову модель IV, запропоновану Россотті і Россотті [99]. Обчислені константи агрегації дорівнювали:

$$K_2 = 2,1 \cdot 10^3; K_3 = 4,0 \cdot 10^3; K_4 = 3,0 \cdot 10^3$$

(Гхош і Мукерджі); (8)

$$K_2 = 2,54 \cdot 10^3, K_3 = 1,35 \cdot 10^3, \text{ і } K_4 = 2,06 \cdot 10^2$$

(Кліка). (9)

За цими константами та наведеними вище рівняннями, були обчислені відсоткові вмісти різних агрегатів МВ відносно його аналітичної концентрації у водних розчинах C_{MB} . Результати показують, що в розбавлених розчинах МВ (до $C_{MB} \leq 2 \cdot 10^{-5}$ М), переважають мономери МВ в суміші лише з димерами барвника. Димери барвника з'являються при $C_{MB} = 3 \cdot 10^{-6}$ М і їх вміст зростає зі збільшенням концентрації аж до $C_{MB} = 3 \cdot 10^{-4}$. У більш концентрованих розчинах вміст димерів знову зменшується. Тримери з'являються при $C_{MB} = 3 \cdot 10^{-5}$ М і тетрамери – близько $C_{MB} = 7 \cdot 10^{-5}$ М, які переважають у розчинах з концентраціями $C_{MB} \geq 10^{-3}$ М. При $C_{MB} = 10^{-2}$ М, вміст мономерів менший від 10%; тетра-, три- і димери МВ абсолютно переважають.

Інший барвник, взаємодію якого з глинами (синтетичні насичені катйонами Na^+ монтморилоніт Kupіria F (Kup) і бентоніт Laponit RDS (Lap), а також насичений катйонами Li^+ флюорогексотит (FH)) було досліджено [86], є близький за структурою до МВ тіонін (Thionine, Thn). У формулі (1) $R = CH_3$ відповідає метиленовому синьому, $R = H$ – тіону.

Спектри свіжоприготованих дисперсій Lap (1), Kup (2) і FH (3) з барвником зображено на рис. 5 (1-3).

На рис. 5. спектри розміщені зверху донизу в порядку зростання вмісту Thn в системі, 0,01; 0,02; 0,05; 0,2; 0,5 ммоль на 1 г глини. За виключенням випадку найбільшої кількості барвника в системі Thn-Lap, в спектрах якого домінує смуга біля 610 нм, яка віднесена до поглинання вільного барвника (рис. 5 (1)). Лише слабкі «плечі» були виявлені в ділянці більш коротких хвиль (565 і 525 нм), порівняно з 610 нм,

які відносяться до Н-агрегатів і вищих агрегатів відповідно. У випадку найбільшої кількості барвника (0,5 ммоль/г), агрегати катйонів барвника утворювались у відносно великих кількостях.

Незначні відмінності в спектрах системи Thn-Lap від спектру чистого барвника пояснюються розпорошеністю поверхневого заряду глини Lap, і, як наслідок, адсорбовані катйони барвника опинялися далеко один від одного і мали можливість агрегуватись лише за порівняно великої кількості барвника відносно глини.

Як Н-агрегати, так і мономери присутні в дисперсіях Thn-Kup: спостерігалися максимуми абсорбції за 525 і 608 нм відповідно (рис. 5 (2)). Інтенсивності поглинання цих двох форм за найнижчих кількостей барвника (0,01-0,02 ммоль/г) були порівнювані. Для найвишого вмісту барвника (0,5 ммоль/г) кількість мономерів Thn була незначна (рис. 5 (2)).

Спектри для свіжоприготовленої дисперсії Thn-FH уявляли з себе одну смугу поглинання 525 нм, яка відповідала Н-агрегатам (рис. 5 (3)). Для найнижчого вмісту барвника дуже слабка та широка смуга в ділянці довших хвиль, ніж 610 нм, відповідає мономерам тіоніну.

Виміри спектрів тіоніну були повторені також через 18 год. після старіння дисперсій Thn-глина для відповідних концентрацій (рис. 5 (4-6)). Витримані дисперсії Thn-Lap майже не змінились з часом (рис. 5 (4)). Катйони Thn, які поглинають на довжині хвилі близько 615 нм, переважають в дисперсії з Lap, за винятком вищої кількості Н-агрегатів (510 нм) в дисперсії з найвищим вмістом барвника (0,5 ммоль/г). Смуга біля 528 нм відповідає Н-агрегатам і домінує в усіх витриманих Thn-Kup дисперсіях і її інтенсивність зростає із збільшенням вмісту барвника (рис. 5 (5)). Абсорбція в ділянці більших довжин хвиль (біля 700 нм) відповідає J-агрегатам [100], хоча інші автори вважають, що смуга відповідає протонованим катйонам барвника $[ThnH]^{2+}$ [101]. З іншого боку, наявність «плеча» в ділянці дуже малих довжин хвиль ($\lambda < 500$ нм), за літературними даними, ніколи не пов'язувалася з різновидами цього барвника.

Як довго-, так і короткохвильові смуги поглинання з'явилися переважно для дисперсій з вмістом барвника 0,01-0,02 ммоль/г. При вмісті 0,5 ммоль/г виявлялись лише Н-агрегати, інтенсивність поглинання яких була незначною. «Вибілювання спектру» може бути пояснене утворенням безладних Н-агрегатів з надзвичайно низькою абсорбуючою здатністю, або розкладанням барвника, що буде обговорено нижче.

Спектри тіоніну у присутності FH істотно змінились з часом (рис. 5 (3)). Смуга поглинання біля 525 нм, яка стосується Н-агрегатів, зникає, а замість неї з'являється нова смуга в ділянці менших довжин хвиль (475 нм). Окрім того,

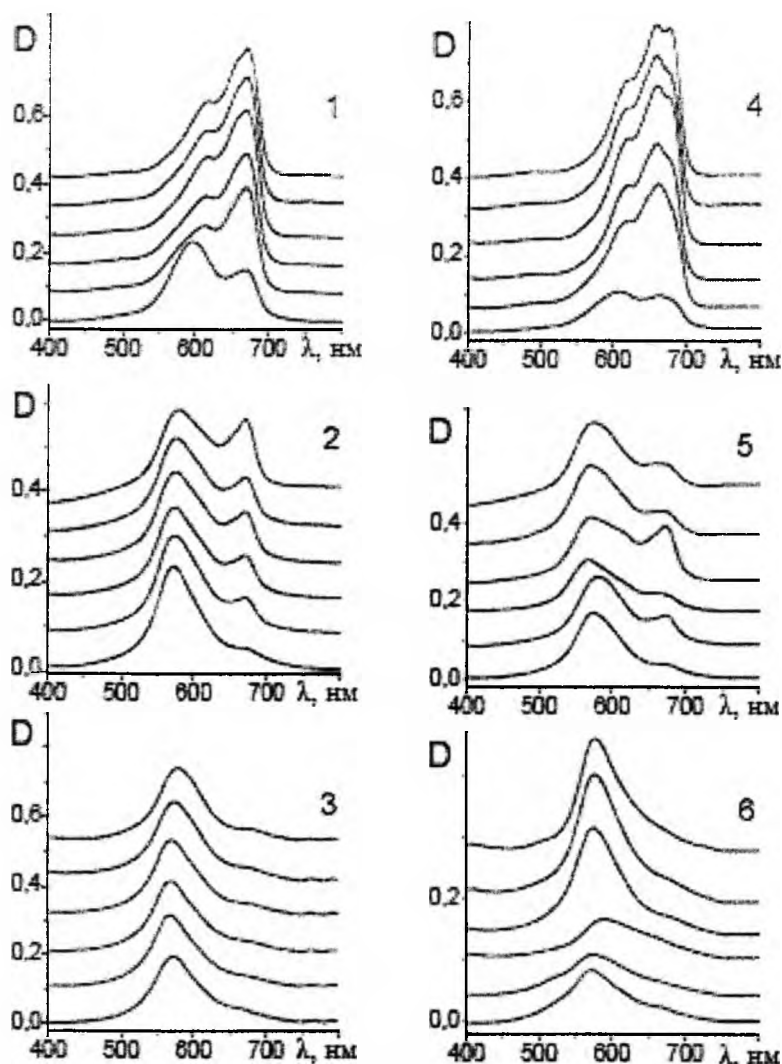


Рис. 5. Спектри свіжоприготовлених дисперсій (1, 2, 3) та дисперсій після 18 год. старіння (4, 5, 6) Lap (1, 4), Kun (2, 5) та FH (3, 6) з барвником метиленовим синім.

інтенсивність смуги, яка відповідає мономерам (поглинання з низькою інтенсивністю на 608 нм), зростає, а також переміщається до дещо довших хвиль (625 нм).

Спостерігається розширення цієї смуги аж до 700 нм. Смугу можна вважати сумарним поглинанням кількох різновидів барвника, у тому числі мономерів, оточених оболонкою з мінливою полярністю, а також розпорощених J-агрегатів. Нова смуга 476 нм може бути спричинена новими формами H-агрегатів, або продуктами розкладання барвника.

Здатність Thn перетворюватись на радикальні різновиди підтверджено в роботах [102-104]. Радикальні перетворення ароматичних амінів, що каталізуються глинами, були одними з найбільш досліджуваних реакцій, пов'язаних з глинами [105, 106]. Слід зазначити, що поглинання з низькою інтенсивністю в ділянці малих довжин хвиль з'явилося в дисперсіях смектитів з найвищою густиною поверхневого заряду (FH). Деякі схожі сліди були виявлені також у спектрах системи Thn-Kun при низькому вмісті

барвника (Рис. 5 (5)). Можливо, поверхня з високою густиною поверхневого заряду не забезпечує достатню адсорбційну активність для великих катіонів барвника навіть за умов, що всі неорганічні катіони замінені катіонами барвника. Тому адсорбція катіонів тіоніну на поверхні з високою густиною поверхневого заряду може призводити до напружень між катіонами в адсорбованих агрегатах, що призводить до їх дестабілізації. Дестабілізація катіонів може призводити до вищої реакційної здатності тіоніну, включно з руйнуванням хромофорної системи. Наприклад, це може призводити до утворення катіон-радикалів, як це часто спостерігається для ароматичних амінів на глинах [106, 107]. Збільшена реакційна здатність і дестабілізація катіонних барвників на глинистій поверхні вже спостерігалась для більш реакційноздатних ціанінових барвників [108, 109]. Крім того, катіони ціанінових барвників розкладалися особливо добре на поверхнях силікатів з високою густиною поверхневого заряду, будучи при тому інертними і навіть

стійкими на поверхнях з низькою густиною поверхневого заряду [109].

Обмін йонами і агрегація катйонних барвників у дисперсіях з глинами – процеси майже миттєві і завершуються раніше, ніж завершується змішування барвника і суспензії глини. Тому катйони барвників не можуть бути адсорбовані гомогенно на всій поверхні частинки, вони займають лише її частину. Катйони барвника формують «острівці» з агрегатів, що частково вкривають частинки, поверхня яких має незадіяні ділянки [100]. Неоднорідне формування агрегатів барвника на слюді вже було доведено безпосередньо за допомогою атомносилової мікроскопії [110]. Може бути і так, що значення локальної концентрації катйонів барвника на поверхнях глин є якоюсь певною величиною, яка не завжди залежить від кількісного співвідношення глина-барвник. Тому, в деяких випадках, розміри і типи агрегатів не надто залежали від вмісту барвника в системі, бо агрегація мала місце при надзвичайно малих кількостях барвника, наприклад 0,01 ммоль/г.

Цікаво, що в системах Thn-Lap, Thn-FH вплив виду глини не спостерігалися взагалі. Шаруваті силікати подібної структури впливали на оптичні властивості барвника цілком по-різному. Тоді як низькозарядна Lap пригнічувала агрегацію барвника, високозарядна FH спричиняла утворення великих агрегатів, і, можливо, руйнування барвника.

На рис. 6 та 7 приведені видимі спектри систем, які містять BV41, сорбований, відповідно, на монтморилоніті і бентоніті [56].

Водні суспензії монтморилонітів стійкі, коли вміст BV41 є відносно невеликим, менше ніж 25% катйонно-обмінної ємності (КОЄ). У міру зростання кількості барвника суспензії прагнуть осісти і повністю седиментуються, коли вміст барвника перевищує 150% КОЄ. Частинки бентоніту, натомість, флокулюють уже через декілька хвилин після контакту з розчином барвника, незалежно від концентрації останнього. Тому всі спектри були записані негайно після змішування барвника з глиною, тобто до утворення «грудочок».

Криві на рис. 6 та 7 розташовані таким чином, щоби відповідати гіпотезі про те, що барвник спочатку адсорбується на поверхні силікатів – дві глини ілюструють подібну адсорбційну поведінку щодо утримування молекул BV41. Адсорбція барвника супроводжується утворенням H-агрегатів (тримерів і димерів), про що свідчать піки в ділянці 528 нм для монтморилоніту і 535 нм для бентоніту, обидва знаходяться в ділянці значно менших довжин хвиль (так званий «блакитний зсув»), порівнянно з піком барвника (608,5 нм) Присутність цього піку при більшому вмісті барвника вказує на наявність неадсорбованого барвника [56].

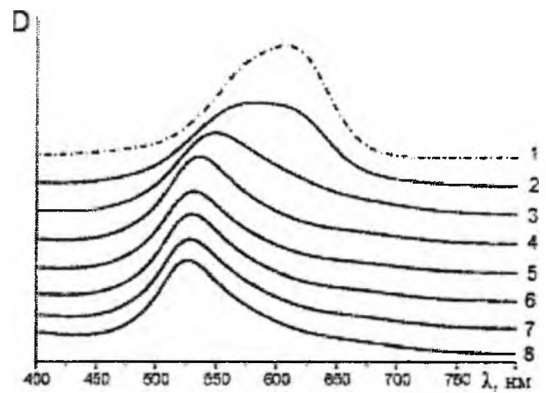


Рис. 6. Спектри поглинання BV41, сорбованого на монтморилоніті за кількістю барвника в системі (ммоль на 100 г глини): 1 – 0; 2 – 333,3; 3 – 166; 4 – 125; 5 – 100; 6 – 90; 7 – 40; 8 – 16,6.

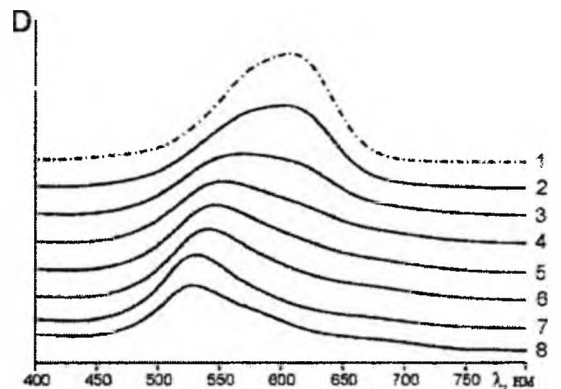


Рис. 7. Спектри поглинання BV41, сорбованого на бентоніті за кількістю барвника в системі (ммоль на 100 г глини): 1 – 0; 2 – 333,3; 3 – 166; 4 – 125; 5 – 100; 6 – 90; 7 – 40; 8 – 16,6.

π -Електронні взаємодії молекул барвника між собою (внаслідок високої локальної концентрації барвника на поверхні частинок глини), так само як і взаємодії між катйонним барвником і електронною парою атома Оксигену глини з утворенням агрегатів барвника [62, 111], можуть призводити до реорганізації великої π -орбіталі барвника, що може бути причиною зміни характеру поглинання.

Висновки

1. Катйонні барвники здатні взаємодіяти із аніонами та поліаніонами, перш за все, завдяки електростатичному притяганню. Таке притягання сприяє збільшенню локальної концентрації барвника в околі аніонних груп і подальшої агрегації молекул барвника. Також можуть утворюватись солі-аддукти полімерів і барвників, комплексні сполуки, колоїдні системи тощо.

2. Внаслідок таких взаємодій відбувається зміна фодоадсорбційних та фотоemisійних характеристик барвника. Це проявляється у змінах спектрів поглинання та люмінесценції – появою нових смуг або зникненням уже присутніх,

змінами інтенсивності тих чи інших максимумів тощо. Візуально це сприймається як зміна кольору.

3. Описане явище має широке застосування у біологічних дослідженнях для забарвлення та ідентифікації тканин, клітин, мікроорганізмів тощо.

4. У хемічних дослідженнях дане явище застосовується, в основному, із аналітичною метою.

5. У випадку взаємодій барвників із глинами мікропластинки останніх координують

молекули барвника на своїй поверхні, внаслідок чого молекули агрегуються. Це підтверджено дослідженнями структури утворених комплексів за допомогою X-променевої дифрактометрії.

6. Стосовно взаємодій барвників із полімерними аніонами важко узагальнити хемізм процесу, так як кожна інша пара поліаніон-барвник будуть мати свої особливості. Можна стверджувати, що утворення комплексів відбувається за рахунок відносно слабких, нековалентних взаємодій, часто важливими є стеричні фактори.

Література

1. Miguel G. Neumann, Marcio J. Tiera, The Use of Basic Dyes as Photochemical Probes // *Química Nova*, 16 (4), 1993, 280-287.
2. Lerman L.S. // *J. Mol. Biol.*, 1961, 3, 18.
3. Robinson B.H., Löffler A., Schwarz G. // *J. Chem. Soc. Faraday I*, 1973, 69, 56.
4. Rohatgi K.K., Singhal G.S. // *J. Phys. Chem.*, 1965, 70, 1695.
5. Mukerjee P., Ghosh K. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 6419.
6. Vitagliano V., Ortona O., Parrili M. // *J. Phys. Chem.*, 1978, 82, 2819.
7. Lerman L. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1963, 49, 94.
8. Vitagliano V., Constantino L. // *J. Phys. Chem.*, 1970, 74, 197.
9. Vitagliano V., Constantino L., Zagar A. // *J. Phys. Chem.*, 1973, 77, 204.
10. Bradley D.F., Falsenfeld G. // *Nature*, 1959, 184, 1920.
11. Constantino L., Liquori A.M., Vitagliano V. // *Biopolymers*, 1964, 2, 1.
12. Vitagliano V. // *Chemical and Biological Applications of Relaxation Spectrometry*, E. Wyn Jones (Ed.), D. Riedel, Dordrecht, 1975, 437-466.
13. Barone G., Crescenzi V., Quadrifoglio F., Vitagliano V. // *Ric. Sci.*, 1966, 36, 503.
14. Chu D.-Y., Thomas J.K. // *ACS Symp. Ser. 358 (Photophys. Polym.)*, 434, 1987.
15. Prieto N.E., Martin C.R. // *J. Electrochem. Soc.*, 1984, 131, 751.
16. Gurr E., Anaud N., Unni M.K., Aynagar N.R., *Applications of Synthetic Dyes to Biological Problems // The Chemistry of Synthetic Dyes*, K. Venkataraman (Ed.), Vol. VII, Academic Press, New York, 1974, 277-351.
17. Hugo W.B., Russel A.D. // *Pharmaceutical Microbiology*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1977, 5.
18. Kawamoto F. // *Lancet*, 1991, 337, 200.
19. Armstrong R.W., Kurucsev T., Strauss V.P. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 3174.
20. Neidle S., Berman H. // *Progr. Biophys. Mol. Biol.*, 1983, 41, 43.
21. Lambert B., Le Pecq J.-B., *Pharmacology of DNA Binding Drugs // DNA-Ligand Interactions From Drugs to Proteins*, W. Guschelbauer and W. Saenger, Eds., NATO ASI Series, A: Life Sciences Vol. 137, Plenum Press, 1987, 141-157.
22. Bustamante C. // *Ann. Rev. Biophys., Biophys. Chem.*, 1991, 20, 415.
23. Rosenkrans H.S., Bendich A. // *Biophys. Biochim. Cytol.*, 1958, 4, 663.
24. Paoletti C., Le Pecq J.-B. // *Methods Enzymol.*, 1971, 21-D, 255.
25. Guttman A., Cooke N., *Anal. Chem.*, 1991, 63, 2028.
26. Lynch R.M., Fogarty K.E., Fay F.S. // *J. Cell. Biol.*, 1991, 112, 385.
27. Ratinaud M.H., Leprat P., Julien R. // *Cytometry*, 1988, 9, 206.
28. wikipedia.org.
29. Helena S. Soedjak, Colorimetric Determination of Carrageenans and Other Anionic Hydrocolloids with Methylene Blue // *Analitical Chemistry* 1994, 66, 4514-4518.
30. Glück U., Thier H.-P. // *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1980, 170, 272-279.
31. Voragen A.G.J., Schols H.A., Pilnik W. // *Prog. Food Nutr. Sci.* 1982, 6, 379-385.
32. Hansen P.M.T., Whitney E.M. // *J. Dairy Sci.* 1960, 43, 175-186.
33. Graham H.D. // *J. Dairy Sci.* 1966, 49, 1102-1108.
34. Graham H.D. // *J. Food Sci.* 1968, 33, 390-394. Publishing Corp.: New York, 1959.
35. Smith F., Montgomery R. // *Chemisty of plant gums and mucilages*; Rheinhold Publishing Corp.: New York, 1959.
36. Graham H.D., Thomas L.B. // *J. Food Sci.* 1962, 27, 98-105.

37. **Graham H.D.** // *J. Food Sci.* 1960,25, 720-730.
38. **Graham H.D., Thomas L.B.** // *J. Food Sci.* 1961, 26, 365-372. 379-385.
39. **Yabe Y., Ninomiya T., Tatsuno T., Okada T.** // *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1991, 74, 1019-1022.
40. **Anderson W., Bowtle W.** // *Analyst* 1974, 99, 178-183.
41. **Graham H.D.** // *J. Dairy Sci.* 1972, 55, 1675-1682.
42. **Cundall R.B., Phillips G.O., Rowlands D.P.**, *Analyst* 1973, 98, 857-862.
43. **Ewe G.E.** // *J. Am. Pharm. Assoc.* 1930, 19, 568-570.
44. **Balasz E.A., Szirmai J.A.** // *J. Histochem. Cytochem.* 1958, 6, 278-289.
45. **Klotz I.M.** // *The Proteins. Chemistry, Biological Activity, and Methods*; Neurath H., Bailey K., Eds.; Academic Press Inc.: New York, 1953; Vol. I, part B, 727-806.
46. **Swift H.** // *The Nucleic Acids, Chemistry and Bioloa*, Chargaff E., Davidson, J. N., Eds.; Academic Press Inc.: New York, 1955, Vol. 11, 51-92.
47. **Wiame J.M.** // *J. Am. Chem. SOC.* 1947, 69, 3146-3147.
48. **Clingman A.L., Nunn J.R., Stephen A.M.**, // *J. Chem. SOC.* 1957.197-203.
49. **Jones J.K.M., Smith F.** // *Adv. Carbohydr. Chem.* 1949, 4, 243-291.
50. **Nunn J.R., von Holdt M.M.** // *J. Chem. SOC.* 1957, 1094-1097.
51. **Painter T.J.** // *Can. J. Chem.* 1960, 38, 112-118.
52. **Graham H.D.** // *J. Dairy Sci.* 1969,52, 443-448.
53. **Kleckner J., Rearick N., Thomson W.A.B.** // *J. Food Sci.* 1977, 42, 252- 254.
54. **L. Kass, G.L. Harrison, C. Lindheimer** // *Biotech. Histochem.* 77 (2002) 201.
55. **L. Kass, J.** // *Histotechnology* 11 (1988) 10.
56. **Maria Roulia, Alexandros A. Vassiliadis**, Interactions between C.I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents // *Journal of Colloid and Interface Science* 291 (2005) 37-44.
57. **Grauer Z., Grauer G. L., Yariv S., J.** // *Chem. Soc. Faraday Trans 1* 83,1685 (1987).
58. **Cenens J., Schoonheydt R. A.** // *Clays Clay Miner.* 36, 214 (1988).
59. **Gessner F., Schmitt, C. C., Neumann M. G.**, // *Langmuir* 10, 3749 (1994).
60. **Miyamoto N., Kawai R., Kuroda K., Ogawa M.** // *Appl. Clay Sci.* 16, 161 (2000).
61. **Rytwo G., Nir S., Crespín M., Margulies L.** // *J. Colloid Interface Sci.* 222, 12 (2000).
62. **Arbeloa F. L., Chaudhuri R., López T. A., Arbeloa I. L.** // *J. Colloid Interface Sci.* 246, 281 (2002).
63. **Bujdák J., Iyi N., Hrobáriková J., Fujita T.** // *J. Colloid Interface Sci.* 247, 494 (2002).
64. **Juang R. S., Wu F. C., Tseng R. L.** // *Environ. Sci. Technol.* 18, 525 (1997).
65. **Ramakrishna K. R., Viraraghavan T.** // *Water Sci. Technol.* 36, 18 (1977).
66. **Ito K., Kuwabara M., Fukunishi K., Fujiwara Y.** // *J. Imaging Sci. Technol.* 40, 275 (1996).
67. **Ito K., Kuwabara M., Fukunishi K., Fujiwara Y.** // *Dyes Pigm.* 34, 297 (1997).
68. **Nir S., Undabeytia T., Yaron-Marcovitch D., El-Nahhal Y., Polubesova T., Serban C., Rytwo G., Lagaly G., Rubín B.** // *Environ. Sci. Technol.* 34, 1269 (2000).
69. **Sawhney B. L., Singh S. S.** // *Clays Clay Miner.* 45, 333 (1997).
70. **Margulies L., Rozen H., Stern T., Rytwo G., Rubín B., Ruzo L. O., Nir S., Cohen E.** // *Arch. Insect Biochem.* 22, 467 (1993).
71. **Yamaguchi Y., and Hoffmann H.** // *Colloids Surf., A* 121, 67 (1997).
72. **Lagaly G.** // *Clays Clay Miner.* 30, 215 (1982).
73. **Boyd S. A., Mortland M. M., Chiou C. T.** // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, 652 (1988).
74. **Cancela G. D., Taboada E. R., Huertas F. J., Laguna A. H., Rasero F. S.** // *Clays Clay Miner.* 44, 170 (1996).
75. **Dekany I., Farkas A., Regdon I., Klumpp E., Narres H. D., Schwuger M. J.** // *Colloid Polym. Sci.* 274, 981 (1996).
76. **Lee J. F., Mortland M. M., Chiou C. T., Kile D. E., Boyd S. A.** // *Clays Clay Miner.* 38, 113 (1990).
77. **Stul M. S., Uytterhoeven J. B.** // *J. Chem. Soc. Faraday I* 71, 1396 (1975).
78. **Mitchell I. V.**, Pillared Layered Structures: Current Trends and Applications. // Elsevier, Amsterdam, 1990, and references therein.
79. **Chattopadhyay S., Traina S. J.** // *Langmuir* 15, 1634 (1999).
80. **Jacobs K. Y., Schoonheydt R. A.** // *J. Colloid Interface Sci.* 220, 103 (1999).
81. **Chernia Z., Gill D.** // *Langmuir* 15, 1625 (1999).
82. **Cione A. P. P., Neumann M. G., Gessner F., J.** // *Colloid Interface Sci.* 198, 106 (1998).
83. **Neumann M. G., Gessner F.** // *Encyclopedia of Surface and Colloid Science* (A. Hubbard, Ed.), Dekker, New York, 2002.
84. **Mermut A. R.**, Layer Charge Characteristics of 2 : 1 Silicate Clay Minerals // CMS Workshop Lectures, Vol. 6, The Clay Minerals Society, Boulder, CO, 1994, and references therein.
85. **Bujdák J., Komadel P.** // *J. Phys. Chem. B* 101, 9065 (1997).

86. Czimerová, J. Bujdák, A. Gáplovský, The aggregation of thionine and methylene blue dye in smectite dispersion // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 243 (2004) 89–96.
87. S. Yariv, D. Lurie // *Isr. J. Chem.* 9 (1971) 537.
88. J. Bujdák, N. Iyi, Y. Kaneko, R. Sasai // *Clay Miner.* 38 (2003) 561.
89. J. Bujdák, M. Janek, J. Madejová, P. Komadel // *Clays Clay Miner.* 49(2001) 244.
90. G. Chen, J. Pan, B. Han, H. Yan // *J. Dispers. Sci. Technol.* 20 (1999) 1179.
91. P.T.Hang, G.W.Brindley // *ClaysClayMiner.*18(1970)203.
92. Y. Kaneko, N. Iyi, J. Bujdák, R. Sasai, T. Fujita // *J. Colloid Interface Sci.* 269 (2004) 22.
93. M. Pospíšil, P. Čápková, H. Weissmannová, Z. Klika, M. Trchová, M. Chmielová, Z. Weiss // *J. Mol. Model.* 9 (2003) 39.
94. P. Čápková, P. Malý, M. Pospíšil, Z. Klika, H. Weissmannová, Z. Weiss // *J. Colloid Interface Sci.* 277 (2004) 128.
95. Z. Klika, H. Weissmannová, P. Čápková, M. Pospíšil // *J. Colloid Interface Sci.* 275 (2004) 243.
96. M.J.T. Estévez, F.L. Arbeloa, T.L. Arbeloa, I.L. Arbeloa // *Langmuir* 9 (1993) 3629.
97. A.K. Ghosh, P. Mukerjee // *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 6408.
98. Z. Klika, *Sborník vědeckých prací // VŠB-TUOstrava* 2 (1979) 53.
99. F.J.C. Rossotti, H. Rossotti // *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 930.
100. J. Bujdák, N. Iyi, T. Fujita // *Clay Miner.* 37 (2002) 121.
101. M.G. Neumann, C.C. Schmitt, F. Gessner // *J. Colloid Interface Sci.* 177 (1996) 495.
102. M. Ferreira, A. Harriman // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 73 (1977) 1085.
103. U. Hempelmann, T. Dorfmueller // *J. Mol. Liq.* 48 (2–4) (1991) 261.
104. R. Yang, C.M. Ruan, W.L. Dai, J.Q. Deng, J.L. Kong // *Electrochim. Acta* 44 (1999) 1585.
105. A.H. Gemeay, A.S. EL-Sherbiny, A.B. Zaki // *J. Colloid Interface Sci.* 245 (2002) 116.
106. S. Yariv, H. Cross (Eds.), *Organo-Clay Complexes and Interactions // Marcel Dekker Inc., New York, 2002, p. 463 (Chapter 9).*
107. C.C. Ainsworth, B.D. McVeety, S.C. Smith, J.M. Zachara // *Clays Clay Miner.* 39 (1991) 416.
108. J. Bujdák, N. Iyi, J. Hrobáriková, T. Fujita // *J. Colloid Interface Sci.* 247 (2002) 494.
109. J. Bujdák, N. Iyi, T. Fujita // *Colloids Surf. A.* 207 (2002) 207.
110. S.S. Ono, H. Yao, O. Matsuoka, R. Kawabata, N. Kitamura, S. Yamamoto // *J. Phys. Chem. B* 103 (1999).
111. S. Yariv, A. Nasser // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 1593.
112. Шийчук А.О. Спектральні зміни під час адсорбції барвника Basic Blue 41 на поверхні частинок каоліну і бентоніту // *Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія «Хімія».* – 2008. – Випуск V. – С. 28 – 30.
113. Шийчук А.О., Сіренко Г.О. Спектральні зміни при адсорбції барвника basic blue 41 на поверхні алюмосилікатів // *Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія «Хімія».* – 2008. – Випуск VI. – С. 24 – 27.
114. Шийчук А.О., Сіренко Г.О. Вплив структури алюмосилікатів на спектральні характеристики адсорбованих молекул барвника катіонний синій 41 // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2008. – Т. 9. – № 4. – С. 865–868 (http://www.nbu.gov.ua/Portal/natural/PhKhTT/2008_1_4/0904-35.pdf).
115. Шийчук А.О., Сіренко Г.О. Спектральні зміни катіонного барвника метиленовий синій під час взаємодії із карбоксиметилцелюлозою // *Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Серія «Хімія».* – 2009. – Випуск VII. – С. 33–37.
116. Шийчук А.О., Сіренко Г.О. Спектральні зміни барвника катіонний синій 41 під час взаємодії із карбоксиметилцелюлозою // *Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія «Хімія».* – 2009. – Випуск VIII. – С. 4–12.
117. Шийчук А.О., Сіренко Г.О. Спектральні зміни барвників катіонний синій 41 та метиленовий синій під час їх взаємодії із карбоксиметилцелюлозою // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2009. – Т. 10. – № 4. – С. 185-194.

Шийчук А.О. – магістрант кафедри теоретичної та прикладної хемії.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.