

**ЕРЕВАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**АРУТЮНЯН ЛУСИНЕ РОМИКОВНА**

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ  
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО-  
АМИНОКИСЛОТА/ВИТАМИН-ВОДА И ИХ РОЛЬ В  
РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ**

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук  
по специальности 02.00.04-“физическая химия”

Научный консультант:

доктор хим. наук, профессор Р.С. Арутюнян

ЕРЕВАН-2018

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ОСНОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ	12
ГЛАВА 1. МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ И МИЦЕЛЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА ПАВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ АМИНОКИСЛОТ/ВИТАМИНОВ	
1.1 Закономерности мицеллообразования поверхностно-активных веществ: модель, основанная на расчете свободной энергии мицеллообразования	13
1.2.1 Взаимодействие между поверхностно-активными веществами и аминокислотами в водных растворах: обзор данных	22
1.2.2 Взаимодействие между поверхностно-активными веществами и витаминами в водных растворах: обзор данных	31
1.3.1 Изучение влияния аминокислот и витаминов на критическую концентрацию мицеллообразования поверхностно-активного вещества и на термодинамику мицеллообразования	32
1.3.2 Адсорбция поверхностно-активных веществ на границе раздела фаз воздух/раствор в присутствии аминокислот	64
1.3.3 Теплота взаимодействия поверхностно-активное вещество- аминокислота в водных растворах	72
1.3.4 Влияние витамина Е на межмолекулярные взаимодействия в этанольных растворах пентадецилсульфоната натрия	74
1.3.5 Некоторые физико-химические и коллоидные свойства системы лецитин-этиловый спирт-вода	77
1.3.6 Влияние аминокислот и витаминов на мицеллярные параметры поверхностно-активных веществ в водных растворах	83
1.3.7 Закономерности полученные вискозиметрическим изучением систем поверхностно-активное вещество-аминокислота-вода и поверхностно-активное вещество-витамин-вода	90

1.3.8	Объемные свойства систем поверхностно-активное вещество-аминокислота/витами- вода	118
ГЛАВА 2. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ АМИНОКИСЛОТ/ВИТАМИНОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА		
2.1.1.	О влиянии мицелл на скорость и равновесие химических реакций	144
2.1.2.	Литературные данные о кинетике окисления витаминов в мицеллярных растворах	145
2.2.1.	Влияние поверхностно-активных веществ на атмосферное окисление аскорбиновой и никотиновой кислот	146
2.2.2.	Влияние витамина Е на кинетику эмульсионной полимеризации акриламида и термоокисление полиакриламида	154
2.2.3.	Влияние поверхностно-активных веществ на кинетику реакции метионин+гидропероксид кумола в водной среде	159
ГЛАВА 3. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ-ИОН -ВИТАМИН-ВОДА В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА		
3.1.	Литературные данные по комплексообразованию металл-иона с витаминами в водной среде	170
3.2.	Комплексообразование в системе металл-ион ( $Me^{2+}$ )-никотиновая кислота/витамин В <sub>6</sub> - вода в присутствии поверхностно-активного вещества пентадецилсульфоната натрия	171
3.3.	Квантово-химическое моделирование комплексообразования в системе $Co^{2+}$ - никотиновая кислота в присутствии поверхностно-активного вещества с использованием полуэмпирических методов расчета	179
ГЛАВА 4. ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ		
4.1	Материалы	186
4.2	Методы	192
ВЫВОДЫ		203
ЛИТЕРАТУРА		205

## АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

Изучение взаимодействия между поверхностно-активными веществами (ПАВ) и биологически активными веществами- аминокислотами (АК) и витаминами (Вит), имеет научно-практическое значение, так как системы, содержащие и ПАВ, и АК/Вит могут рассматриваться в качестве моделей для выявления взаимодействий и механизма действия в мультикомпонентных биологических системах.

Широкое применение поверхностно-активных веществ (ПАВ) в области биохимии является основой для фундаментальных исследований природы взаимодействий между протеинами и ПАВ при разных биохимических явлениях, при изучении особенностей биологических мембран [1] и солюбилизации протеинов [2], влияния ПАВ на сворачивание и разворачивание белка, которые зависят от концентрации ПАВ и белков, а также от природы белка [3-10]. Однако понимание сути этих взаимодействий сложно, так как протеины- комплексные макромолекулы с характерной первичной структурой, сформированной из последовательностей аминокислот (АК) и их поведение, обусловленное сложностью их строения, является следствием комбинации разных специфических взаимодействий [1-21]. С целью упрощения изучения взаимодействия между ПАВ и протеинами в водных растворах, изучается взаимодействие между ПАВ и более простыми биомолекулами- АК и пептидами, которые не требуют сложных комплексных исследований. Изучение разных свойств систем ПАВ-АК в водных растворах весьма важно для выявления характера взаимодействий, происходящих между компонентами системы. Эти исследования дают ценную информацию о взаимодействии растворенное вещество-растворитель и растворенное вещество-растворенное вещество. Надо отметить, что это взаимодействие зависит как от наличия функциональных групп АК, так и от природы ПАВ (ионное или неионное) [16,22-39].

Аминокислоты (АК), цвитер-ионные биологически активные молекулы, являются строительными блоками пептидов и протеинов. АК имеют широкий спектр применения: применяются в качестве добавок в пищевой промышленности, в качестве буферов или кислотных корректоров, в качестве регуляторов роста растений, входят в состав медицинских препаратов [40], применяются в качестве сырья для приготовления L-Дора или в качестве фармацевтического средства для лечения болезни Паркинсона [40,41]. Глицин,

простейшая из аминокислот, является важным компонентом биологических молекул, ключевым веществом во многих метаболических реакциях, основным тормозным нейротрансмиттером в спинном мозге и в стволе мозга и противовоспалительным, цитопротективным и иммуномодулирующим веществом [42]. Метионин (Мет) является неполярной, серосодержащей незаменимой аминокислотой. Серосодержащие соединения содержатся во всех живых организмах и выполняют многочисленные функции, работают в качестве болеутоляющих, а также обладают противовоспалительными свойствами. Мет играет важную роль в процессе растворения жиров и снижает отложение жира в печени [43]. Благодаря своей способности образовывать сернистые цепи, Мет способствует укреплению структуры волос и ногтей [44]. Лизин используется в качестве пищевой добавки, способствующей всасыванию и сохранению кальция в организме, а также регенерации и метаболизму нейронов и аноксии клеток головного мозга. Аспарагиновая кислота обычно применяется в диетических добавках, в качестве добавки в безалкогольных напитках, а также применяется в качестве аммиачного детоксификационного агента [45,46].

Изучение взаимодействий АК с амфифилами имеет не только фундаментальное значение, но и огромное значение для технического применения [22,51-53] и *in vivo* [50,54]. Большинство промышленных, биологических, фармацевтических и косметических систем содержат в качестве основных ингредиентов ПАВ, и АК. ПАВ и АК совместно широко применяются в химической инженерии, в препаратах медицинского назначения, в косметике и в пищевых продуктах [47-50]. Этим и обусловлено большое внимание к изучению взаимодействия между АК и ПАВ.

ПАВ обладают уникальными свойствами, благодаря тому, что образуют организованные агрегаты (мицеллы, микроэмульсии, везикулы, жидкие кристаллы), которые применяются для моделирования биологических систем. Например, мицеллы могут рассматриваться как модели биологических мембран для изучения функций биоактивных веществ в живых организмах [55-57]. Благодаря неионному характеру, неионные ПАВ могут рассматриваться в качестве ферментных моделей для исследования процессов *in vivo* [58]. Особенностью ПАВ является также то, что они сами проявляют определенную биологическую активность. Пиридиновые катионные ПАВ проявляют бактерицидную

активность по отношению ко многим грамм-положительным и к некоторым грамм-отрицательным организмам [59]. Известно, что анионные ПАВ также обладают бактерицидной активностью по отношению к грамм-положительным бактериям [60], а наиболее широко используемое анионное ПАВ додецилсульфат натрия (ДСН) действует как мощный денатурирующий агент белка, мощнее, чем мочевины и гидрохлорид гуанидина [61]. ДСН также широко используется для стабилизации биологических мембран и для выделения и очистки мембранных белков и мембранных липидов

Энзимы катализируют множество реакций в биофлюидах и принимают участие в реакциях метаболизма клеток. Для катализа окислительно-восстановительных реакций и процессов переноса разных типов групп, энзимы нуждаются в дополнительных сопровождающих веществах- коэнзимах, роль которых могут играть ионы металлов или органические молекулы. Витамины, основные микроэлементы питания, являются коэнзимами [62,63] и принимают непосредственное участие практически во всех процессах метаболизма [64]. Витамины регулируют важные функции в организме, такие как поддержание и регулирование метаболической системы.

Важнейшая роль аскорбиновой кислоты (витамина С) заключается в ее иммуностимулирующем эффекте, т.е. аскорбиновая кислота (Ас) важна для защиты организма от инфекций. Ас также действует как ингибитор гистамина- соединения, которое высвобождается при аллергических реакциях. В качестве мощного антиоксиданта она может нейтрализовать загрязняющие вещества и токсины. Важно, что Ас являясь мощным антиоксидантом, также способна регенерировать другие антиоксиданты, такие как витамин Е. Ас играет важную роль в синтезе нескольких важных пептидных гормонов, нейротрансмиттеров и креатинина. Ас также улучшает зрение и задерживает прогрессирование мускульной дегенерации в пожилом возрасте [65,66]. Никотиновая кислота (НК, ниацин, витамин РР) уменьшает выделение свободных жирных кислот из жировой ткани, вероятно, посредством связывания с рецептором, который в свою очередь связывает гидроксикарбоновые кислоты. НК также снижает уровень холестерина в плазме.

Витамины В<sub>1</sub> (тиамин), витамин В<sub>6</sub> (пиридоксин) и витамин В<sub>12</sub> (цианокобаламин) являются предшественниками различных коэнзимов [62,63], и их дефицит может привести к

нарушению функционирования живых организмов на эпидемических уровнях. Витамин В<sub>1</sub> является коэнзимом для декарбоксилазы. Дефицит этого витамина нарушает углеводный обмен и функцию сердечнососудистой системы [67]. Основное значение витамина В<sub>6</sub> в организме заключается в том, что он играет роль биокатализатора в химических процессах, особенно в метаболизме триптофана [68]. Витамин В<sub>12</sub> играет ключевую роль в нормальном функционировании мозга и нервной системы, а также в формировании крови. Дефицит этого витамина приводит к мегалобластной анемии и когнитивной дисфункции при нейродегенеративных расстройствах, включая болезнь Паркинсона и болезнь Альцгеймера [67].

При изучении влияния биомолекул, таких как витамины, на свойства живых организмов, мицеллярные растворы часто рассматриваются как модели для исследований взаимодействий в биологических мембранах и в ферментативных каталитических процессах [66].

Изучение взаимодействий в сложных мультикомпонентных системах биологически активных веществ имеет еще один важный аспект. Антибиотические, терапевтические и противовирусные эффекты некоторых препаратов, которые получают на основе растительных материалов, связаны с присутствием в них соединений, обладающих антиоксидантными свойствами [69-79]. Основными активными компонентами таких материалов являются различные витамины, токоферолы, флавоноиды, каротины, которые обладают антиоксидантными свойствами [80-85].

Еще одной биологической особенностью витаминов является то, что они могут применяться в медицине в качестве терапевтических биолигандов. Исходя из этого, возрастает интерес к химическому моделированию переноса и хранения ионов металлов в живых системах. В последние годы значительное внимание уделяется изучению равновесия комплексообразования биолигандов с различными ионами металлов. Широкомасштабные исследования комплексообразования между биологически важными трехвалентными и двухвалентными ионами металлов и биологическими лигандами-донорами кислорода / азота, такими как витамины в водных растворах, в основном направлены на выявление роли равновесия ион металла-лиганд в процессе метаболических реакций [86-93].

Комплексы биометалл-ионов с витаминами обладают биологическими и медицинскими свойствами [94-96], могут применяться в качестве терапевтических препаратов для лечения заболеваний, таких как карциномы, лимфомы, диабет, неврологические расстройства, для борьбы с инфекцией и в качестве противовоспалительных соединений [97]. Константы устойчивости комплексов металл-ионов с витаминами определяются для оценки потенциальности их применения в качестве антидотов для отравления металла в биологической системе [98].

В этом контексте особую важность приобретает изучение комплексообразования между ионами биометаллов и биолигандами в водных растворах в присутствии ПАВ. Тройные системы являются лучшими моделями сложных биологических систем, так как важность тройных комплексов в биохимических системах не подлежит сомнению.

Таким образом, изучение взаимодействия между молекулами ПАВ и АК/Вит в растворах и свойств системы ПАВ-АК/Вит-вода имеет важное научное и прикладное значение. Важнейшим из этих аспектов является рассмотрение систем, содержащих молекулы ПАВ и АК/Вит, в качестве модельных для выявления основ ферментативных, биохимических и мембранных процессов в биологических системах.

## **ЦЕЛЬ РАБОТЫ**

Целью работы является всестороннее и систематическое изучение взаимодействий в многокомпонентных системах ПАВ-АК/Вит-вода и выявление их роли в химических реакциях, с участием АК и Вит в присутствии ПАВ, выявление закономерностей мицеллообразования и ряд мицеллярных свойств анионных, катионных и неионных ПАВ в водных растворах АК/Вит, особенностей влияния водонерастворимых Вит на мицеллообразование ПАВ в этанольных растворах и на физико-химические свойства систем ПАВ-этанол, определение характера межмолекулярных взаимодействий, выявление роли ПАВ в реакциях окисления Вит и при комплексообразовании Вит с металлами биологического значения, влияния ПАВ на кинетику реакций с участием АК и Вит.



## **ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ**

- Изучение межмолекулярных взаимодействий в системе ПАВ-АК/Вит-вода
- Изучение влияния АК/Вит на мицеллообразование и термодинамику мицеллообразования ПАВ разных характеров в водных растворах АК/Вит
- Изучение влияния АК/Вит на мицеллярные свойства (объемные, агрегационные, вискозиметрические, калориметрические) ПАВ в водных растворах
- Изучение влияния водонерастворимых витаминов Е и А на закономерности мицеллообразования и на физико-химические свойства анионного ПАВ в этанольных растворах
- Изучение закономерностей реакций, протекающих с участием АК/Вит, в присутствии ПАВ
- Изучение роли ПАВ при взаимодействии метионина с гидропероксидом кумола
- Изучение влияния ПАВ на атмосферное окисление аскорбиновой и никотиновой кислот
- Изучение роли ПАВ при комплексообразовании Вит с жизненно важными металлами

## **НАУЧНАЯ НОВИЗНА**

Всесторонне и систематически изучены физико-химические, коллоидные и мицеллярные свойства водных растворов ПАВ в присутствии АК и Вит. Выявлены закономерности влияния структуры, заряда, концентрации изученных АК, Вит, ПАВ и температуры на физико-химические и коллоидные свойства водных растворов ПАВ. Показано, что физико-химические свойства и характеристики изученных систем обусловлены особенностями межмолекулярных взаимодействий в системе ПАВ-АК/Вит-вода.

Установлено, что кинетика реакции метионин + ГПК существенно зависит от природы ПАВ и его состояния в реакционной среде (молекулярного или мицеллярного).

Показано, что закономерности атмосферного окисления Ас и НК зависят от состояния ПАВ в реакционной среде (молекулярного или мицеллярного), а также от структуры изученных витаминов.

Показано, что ПАВ влияют на стабильность комплексов металл-ион -Вит-вода и способствуют вовлечению большего числа молекул витаминов во внутреннюю сферу комплекса.

### **ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ**

Показано, что посредством выбора ПАВ и АК/Вит можно целенаправленно регулировать физико-химические и мицеллярные свойства водных растворов ПАВ. Изучение закономерностей окисления витаминов в присутствии ПАВ позволяет выявить основы механизмов и влияния межмолекулярных взаимодействий в сложных многокомпонентных системах. Изучение влияния ПАВ на кинетику реакции Мет+ГПК дает возможность понять механизм мицеллярного катализа. Результаты изучения комплексообразования в модельной системе биометалл-ион- Вит-вода в присутствии ПАВ важны для выявления возможности применения этих комплексов в качестве переносных агентов для медико-биологических объектов.

Полученные результаты имеют определенное значение для медицины и биологии, так как компоненты изученных систем имеют биологическую значимость, следовательно, изученные системы могут рассматриваться в качестве модельных для биологических систем, а полученные данные могут быть включены в соответствующие справочники.

### **АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ**

Основные результаты исследований докладывались на научных конференциях “X International conference on the problems of solvation and complex formation in solutions” (Суздаль, Россия, 2007); Первая научная конференция армянского химического общества “Актуальные проблемы химической науки Армении” (Ереван, Армения, 2008); “Современные проблемы химической физики” (Ереван, Армения, 2008); “XVII International

conference on chemical thermodynamics in Russia” (Казань, Россия, 2009); “XVIII International conference on chemical thermodynamics in Russia” (Самара, Россия, 2011); II научная конференция Горисского государственного университета (Горис, Армения, 2011); XI международная конференция “Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах” (Иваново, Россия, 2011); “XIX International conference on chemical thermodynamics in Russia” (Москва, Россия, 2013); “IV International conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics” (Москва, Россия, 2013); Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, Россия, 2014); 4<sup>th</sup> International conference of young scientists “Chemistry Today” (Ереван, Армения, 2014); IV научная конференция Армянского химического общества (с международным участием) “Достижения и проблемы” (Ереван-Ванадзор, Армения, 2014); “Application of modern scientific methods and technologies in expertise sphere” (Yerevan-Tsaghkadzor, Armenia, 2015).

## **ПУБЛИКАЦИИ**

По материалам диссертации опубликовано 39 работ, в том числе 26 статей и 13 тезисов докладов.

## **ОБЪЕМ И СТРУКТУРА РАБОТЫ**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, включающих литературные данные, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводов и списка использованной литературы, включающего 392 наименований. Работа изложена на 242 страницах, содержит 55 рисунков и 92 таблиц.

## ОСНОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

- ПАВ- поверхностно-активное вещество
- ККМ- критическая концентрация мицеллообразования
- АК- аминокислота
- Ас- аскорбиновая кислота
- НК- никотиновая кислота
- ДСН- додецилсульфат натрия
- ГТАБ- бромид гексадецилтриметиламмония
- ДБСН- додецилбензилсульфат натрия
- ДТАБ- бромид додецилтриметиламмония
- ДТАХ- хлорид додецилтриметиламмония
- ДБСфН- додецилбензен сульфонат натрия
- ЦТАБ- бромид цетилтриметиламмония
- ЦТАХ- хлорид цетилтриметиламмония
- ЦПБ- бромид цетилпиридиния
- ЦПХ- хлорид цетилпиридиния
- ТТАБ- бромид тетрадецилтриметиламмония
- ТБАБ- бромид тетрабутиламмония
- ЧАС- четвертичная аммониевая соль
- ПДСН- пентадецилсульфонат натрия
- ОС-20- спирт гексадецил[полиоксиэтилен(20)]
- ОС-25- спирт гексадецил[полиоксиэтилен(25)]
- Вит- витамины
- Ле-лецитин
- ЭП- эмульсионная полимеризация
- АА- акриламид
- ПАА- полиакриламид
- СММ- средневязкостная молекулярная масса
- АИБН- азобисизобутиронитрил
- ГПК- гидропероксид кумола

# ГЛАВА 1. МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ И МИЦЕЛЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА ПАВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ АМИНОКИСЛОТ/ВИТАМИНОВ

## 1.1 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ МИЦЕЛЛ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ: МОДЕЛЬ, ОСНОВАННАЯ НА РАСЧЕТЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ

Самоассоциирование в растворе амфифильных молекул в мезоскопические агрегаты-мицеллы широко изученное явление [99]. Динамические аспекты этого процесса успешно и всесторонне изучены с применением различных методов исследования, и полученные результаты применены для интерпретации кинетики мицеллообразования [100], в рамках которого каждый агрегат рассматривается как самостоятельный химический субъект, и изменения размеров и количества трактуется как следствие реакции [100, глава 3]. В процессе мицеллообразования экспериментально идентифицируются две стадии [101]. Более быстрая из этих двух стадий, обозначаемая  $\tau_1$  (обычно  $\sim 10^{-5}$ - $10^{-4}$  сек.), соответствует обмену отдельной молекулы между мицеллой и мономером ПАВ в растворе: на протяжении этого времени число мицелл остается по существу неизменным. Вторая стадия -  $\tau_2$ , длительность которой широко варьируется и может достигать  $\sim 10^2$  сек., ассоциируется с преодолением энергетического барьера для формирования мицелл. Суммарное время для активации этого процесса  $N_{agr}\tau_2$ , где  $N_{agr}$  -число молекул в мицелле. В течение этого процесса число мицелл меняется.

Первая и общепринятая теория кинетики мицеллообразования Аниансона и Вола [102,103] базируется на вышепредставленных наблюдениях. Хотя в последующие годы в эту теорию были внесены разные дополнения [104-115], были предложены лишь считанные альтернативные подходы. В [116] представлен интересный подход, который рассматривает мицеллообразование как бистабильную автокаталитическую реакцию, а в [117] рассматривается идеальная модель линейной агрегации. Важным альтернативным подходом для изучения кинетики мицеллообразования является применение компьютерного моделирования [118-125]. В данном подходе кинетика мицеллообразования ПАВ базируется

на концепции свободной энергии [126]. Аналогичный подход ранее был применен для описания кинетики адсорбции ПАВ на межфазной поверхности [127,128]. Такой подход имеет два основных преимущества. Во-первых, он обеспечивает всестороннее описание кинетики. Вместо того, чтобы рассматривать различные стадии как отдельные процессы («реакции»), все они могут быть слиты воедино. Рассматривая различные процессы на одной и той же основе, данный подход позволяет легче идентифицировать стадии, лимитирующие скорость, например такие, как диффузионно-ограниченные или кинетически ограниченные. Вторым преимуществом подхода, который базируется на концепции свободной энергии, является то, что легче описать сложные комплексные системы, такие как растворы ПАВ [129]. С другой стороны, модель позволяет характеризовать термодинамические переменные для одной молекулы и агрегата. Надо отметить, что модель не совсем подходит для описания больших полимерных мицелл, где степень связывания цепей играет важную роль и требуется более детальное описание молекул и агрегатов [130-132]. Однако модель весьма успешно применяется для описания кинетики мицеллообразования ПАВ с короткими цепями. Еще одним доводом в пользу данной модели является то, что закономерности кинетики мицеллообразования, выявленные на основе данной модели, совпадают с закономерностями кинетики, выявленными на основе модели фазового перехода первого порядка [117,131].

Основы модели. Модель основана на расчете функции свободной энергии для разных стадий мицеллообразования [133]. Свободная энергия мицеллообразования зависит от температуры  $T$  и от трех термодинамических степеней свободы - от общего фракционного объема ПАВ в растворе  $\Phi$ , от фракционного объема мономеров ПАВ  $\Phi_1$ , от числа молекул в мицелле (от числа агрегации)  $N_{agr}$ . Несмотря на упрощенность описания с двумя состояниями (мономер-мицелла), полидисперсность может быть рассмотрена как флуктуация с переменным  $N_{agr}$  [134] (это, однако, ограничивает применимость модели для компактных мицелл, размер которых распределяется в узком интервале [99]). Все энергии в модели представлены в единице измерения тепловой энергии  $k_B T$ .

Вклад в свободную энергию вносят энтропия перемешивания и взаимодействия между молекулами ПАВ. Первый формируется на основе модели Флори-Хаггинса, согласно

которой молекулы воды занимают одну ячейку в решетке с объемом  $a^3$ , а более крупные молекулы ПАВ занимают  $n$  таких ячеек. Взаимодействие в растворе представляется функцией  $u(m)$ , которая учитывает все молекулярные вклады в свободную энергию перехода молекул ПАВ из раствора в агрегат размером  $m$ . Плотность свободной энергии Гельмгольца представляется следующим уравнением (для каждой ячейки) [133]:

$$F(\Phi, \Phi_1, N_{agr}) = \frac{\Phi_1}{m} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_m}{nm} [\ln \Phi_m - N_{agr} u(m)] + (1 - \Phi) \ln(1 - \Phi), \quad (1)$$

где  $\Phi_m = \Phi - \Phi_1$  объемная доля мицелл, а  $1 - \Phi$  объемная доля воды. В состоянии равновесия раствор пространственно однородный и характеризуется теми одиночными средними значениями переменных, которые сводят к минимуму свободную энергию при соответствующих условиях. Для замкнутой системы,  $F$  минимизируется в соответствии с  $\Phi_1$  и  $N_{agr}$  при данной  $\Phi$ . Для открытой системы можно минимизировать  $F - \mu\Phi$  в соответствии с  $\Phi$ ,  $\Phi_1$  и  $N_{agr}$  для данного химического потенциала  $\mu$ . В условиях неравновесия, значения переменных  $\Phi$ ,  $\Phi_1$  и  $N_{agr}$  могут быть зависимы от расположения частиц (мицелл, молекул), и суммарная свободная энергия представляется интегральной функцией плотности локальной свободной энергии. Для расчета функции  $u(m)$ , основываясь на работах [133,135], применяются три функциональных параметра:

$$u(m) = u_0 - \gamma m^{-1/3} - \kappa m^{2/3} \quad (2)$$

Первый член в ур. (2) представляет свободную энергию, которая не зависит от размера мицеллы, вторая- поверхностную энергию, третья представляет функцию стабилизации мицелл с конечным размером  $m$  [135].

Для решения ур. (1) применяется ряд ключевых базовых основ, предствленных ниже:  $F$  имеет один минимум при  $\Phi_1 = \Phi_1^*(m, \Phi)$  для данного значения  $\Phi$  при постоянных значениях  $m$ . Значения объемной доли мономера как функции от числа агрегации и общей объемной доли рассчитывается решением следующих соотношений [133]:

$$\Phi_1 = \Phi_1^m(m, \Phi): \quad (\Phi_1)^m e^{mu(m)+m-1} = \Phi - \Phi_1 \quad (3)$$

При переменных значениях  $m$ , когда  $\Phi$  превышает объемную долю  $\varphi_1$ ,  $F$  проявляет два минимума при  $m=1$  и  $m^*(\Phi_1, \Phi)$  и максимум при  $m = m_{\text{мицеллообр}}(\Phi_1, \Phi)$ . Экстремумы соответствуют следующим соотношениям:

$$m = m^*, m_{\text{мицеллообр}}, \quad m^2 = -\ln(\Phi - \Phi_1)/u'(m), \quad (4)$$

где  $u' = du/dm$ . Соединив ур. (3) и (4), можно найти  $m$  и  $\Phi_1$  для данного  $\Phi$  согласно

$$m = m^*, m_{\text{мицеллообр}}: \quad m^2 = -\ln\left[\Phi - e^{-u(m)-mu'(m)-1+1/m}\right]u'(m). \quad (5)$$

Когда объемная доля выше  $\varphi_1$  ( $\varphi_2 > \varphi_1$ ), мицеллярное состояние с параметрами  $\Phi > \varphi_2$ ,  $m = m^*$  и  $\Phi_1 = \Phi_1^*(m^*, \Phi)$  хотя еще метастабильное, однако возможен рост домицеллярных агрегатов [133]. При этих условиях  $\Phi_1^*$  рассчитывается согласно уравнению (6):

$$\Phi_1^* = e^{-u(m)-mu'(m)-1+1/m} \quad (6)$$

При объемной доле  $\varphi_3 > \varphi_2$ , мицеллярное состояние для  $\Phi > \varphi_3$  характеризуется широким минимумом. Эта область, аналогично бинадальной линии в модели разделения фаз, соответствует ККМ [133]:  $KKM = \varphi_3/(na^3)$ . Область мицеллообразования, где мицеллы стабильны при равновесии, соответствует  $\Phi > \varphi_3 = \varphi_{KKM}$ . Однако надо помнить, что в этой области мономерные и мицеллярные состояния разделены барьером свободной энергии в точке перевала  $F$ :  $F_{\text{мицеллообр}}(\Phi) = F[\Phi, \Phi_1^*(m_{\text{мицеллообр}}, \Phi), m_{\text{мицеллообр}}]$ . Если барьер характеризуется высоким значением энергии, то наблюдается мицеллообразование и точка ККМ соответствует  $\varphi_3 = \varphi_{KKM}$  [105]. На последней стадии процесса, при самых высоких значениях объемной доли  $\varphi_4 > \varphi_3$ , барьер исчезает и мицеллярное состояние для условия  $\Phi > \varphi_4$  характеризуется единственным минимумом  $F$ . Точка  $\Phi = \varphi_4$  аналогична спинодальной линии в макроскопическом разделении фаз.

Кинетика начального и конечного состояний мицеллообразования определяется следующим образом [124]. При  $t = 0$ , система находится в мономерном состоянии ( $\Phi_1 = \Phi$ ,  $m = 1$ ), а при равновесии- в мицеллярном состоянии. В закрытых системах для достижения мицеллярного состояния объемная доля ПАВ превышает ККМ-  $\Phi > \varphi_3$ . В открытой системе



начальные условия предполагают свободные диффузионные контакты при мольной доле ПАВ  $\Phi_b$  выше ККМ-  $\Phi_b > \varphi_3$ . При  $t \rightarrow \infty$ , свободная энергия системы достигает минимума при  $[\Phi, \Phi_1^*(m^*, \Phi), m^*(\Phi)]$  для закрытой системы и при  $[\Phi_b, \Phi_1^*(m^*, \Phi_b), m^*(\Phi_b)]$  для открытой системы.

#### *Образование мицелл*

Закрытая система. Как уже было отмечено выше, при  $t = 0$  общая объемная доля ПАВ в системе выражается  $\Phi > \varphi_3 = \varphi_{ККМ}$  и предполагается, что значение объема остается неизменным и равномерным в течение всего процесса мицеллообразования (кроме короткого начального периода гомогенизации, который игнорируется). Первая стадия предполагает рост свободной энергии при переходе от начальной метастабильной стадии  $(\Phi, \Phi_1 = \Phi, m = 1)$  к точке экстремума  $[\Phi, \Phi_1 = \Phi_1^*(m_{мицеллообр}), m = m_{мицеллообр}]$ , т.е. к критической точке образования мицелл. Этот процесс активации предположительно протекает более медленно, чем диффузия. Следовательно,  $\Phi_1$  в течении этой стадии может быть принят пространственно однородным и равным значению, которое минимизирует свободную энергию для данного  $\Phi$  и  $m(t)$ . Таким образом,  $m(t)$  растет с единицы до критического размера мицелл  $m_{мицеллообр}$ , ход процесса протекает согласно ограничениям  $\Phi = const$  и  $\Phi_1 = \Phi_1^*[m(t), \Phi]$ .

В применяемой модели изучения кинетики мицеллообразования барьер свободной энергии соответствует формированию одной отдельной мицеллы. Однако в растворе содержатся много мицелл и мономеров, и чтобы эти два аспекта соприкоснулись, внедряется новый параметр- подсистемный объем  $V_1$ , который соответствует объему отдельной мицеллы. Мольная доля критического количества мицелл, их концентрация и объем каждой мицеллы для закрытой системы представляются следующими уравнениями [126]:

$$\begin{aligned} \Phi_{мицеллообр}(\Phi) &= \Phi - \Phi_1^*[m_{мицеллообр}(\Phi), \Phi] \\ c_{мицеллообр}(\Phi) &= \Phi_{мицеллообр}(\Phi) / [na^3 m_{мицеллообр}(\Phi)] \end{aligned} \quad (7)$$

$$V_1(\Phi) = c_{\text{мицеллообр}}^{-1} = \frac{na^3 m_{\text{мицеллообр}}(\Phi)}{\Phi - \Phi_1^* [m_{\text{мицеллообр}}(\Phi), \Phi]},$$

где  $m_{\text{мицеллообр}}(\Phi)$  и  $\Phi_1^*(\Phi)$  рассчитываются согласно ур. (5) и (6). Так как  $\Phi_{\text{мицеллообр}}$  имеет очень маленькое значение, а  $V_1$  больше, чем молекулярный объем, то данная модель, основанная на расчете свободной энергии, может успешно применяться. Энергетический барьер мицеллообразования и период (время) мицеллообразования для закрытой системы представляются следующими соотношениями [134]:

$$\Delta F_{\text{мицеллообр}}(\Phi) = \frac{V_1(\Phi)}{a^3} \{F[\Phi, \Phi_1^*(m_{\text{мицеллообр}}(\Phi), \Phi), m_{\text{мицеллообр}}(\Phi)] - F_1(\Phi)\}$$

$$\tau_{\text{мицеллообр}}(\Phi) \cong \tau_0 e^{\Delta F_{\text{мицеллообр}}(\Phi)}, \quad (8)$$

где  $\tau_0$  - время нахождения молекул ПАВ в мономерном состоянии, а  $F_1$  - свободная энергия мономерного состояния. Следует отметить, что при данном подходе ставятся различия между мономерами и агрегатами с размерами  $m = 1$ . Это условие имеет значимое влияние на результаты [126,133-135] и при условии  $m = 1$  свободная энергия рассчитывается как  $F_1(\Phi) = F[\Phi, \Phi_1^*(1, \Phi), 1]$ .

Ур. (1)-(8) позволяют рассчитать все параметры для разных стадий мицеллообразования. Концентрация мицелл резко растет с ростом объемной доли ПАВ  $\Phi > \varphi_3 = \varphi_{\text{мицеллообр}}$ . Размер мицелл уменьшается с ростом  $\Phi$ , пока практически не превращается в ноль, когда  $\Phi$  приближается к  $\varphi_4$ . Рост барьера мицеллообразования уменьшается с ростом  $\Phi$ , приводя к резкому укорачиванию времени мицеллообразования. Для оценки актуального времени мицеллообразования принимается  $\tau_0 \approx 10^{-8}$  сек.; это время, которое нужно молекуле с коэффициентом диффузии  $\sim 10^{-6}$  см<sup>2</sup>сек<sup>-1</sup> для перемещения  $\sim 1$  нм.

Открытая система. В открытой системе доляная фракция ПАВ-  $\Phi_b$  ( $\Phi_b > \varphi_3 = \varphi_{\text{ККМ}}$ ), мономеры на начальной стадии процесса диффузируют из локального местонахождения ПАВ, пока не достигнет равновесие мономер $\leftrightarrow$ мицелла. На этой стадии мицеллообразование затруднено и именно в этом отличие от закономерностей в закрытых системах: в начальной стадии молекулы ПАВ все еще находятся в мономерном состоянии, однако с более меньшей

мольной долей-  $\Phi = \Phi_1$ , где  $\Phi_1 = \Phi_1^b < \Phi_b$ . Предполагается, что образование мицелл происходит медленнее, чем диффузия мономера. Таким образом, объемная доля мономера принимается постоянной при  $\Phi_1 = \Phi_1^b$ . Одновременно это должно привести к минимизации  $F$  для данного  $m(t)$ . С ростом мицеллообразования общая объемная доля растет, система идет по пути, который удовлетворяет ограничениям  $\Phi_1 = \Phi_1^b$  и  $\Phi_1^*[m(t), \Phi] = \Phi_1^b$ .

Параметры образования мицелл в открытых системах при равновесии рассчитываются следующими уравнениями [125]:

$$\Phi_1^b(\Phi_b) = \Phi_1^*[m^*(\Phi_b), \Phi_b] \quad (9)$$

$$\Phi_{\text{мицеллообр}}(\Phi_b) = \Phi - \Phi_1^b$$

$$c_{\text{мицеллообр}}(\Phi_b) = \Phi_{\text{мицеллообр}} / (na^3 m_{\text{мицеллообр}}) \quad (10)$$

$$V_1(\Phi_b) = c_{\text{мицеллообр}}^{-1} = \frac{na^3 m_{\text{мицеллообр}}}{\Phi - \Phi_1^b}$$

Энергетический барьер процесса мицеллообразования и продолжительность процесса мицеллообразования для открытой системы рассчитываются следующими уравнениями:

$$\Delta F_{\text{мицеллообр}}(\Phi_b) = \frac{V_1}{a^3} [F(\Phi, \Phi_1^b, m_{\text{мицеллообр}}) - F_1(\Phi_1^b)]$$

$$\tau_{\text{мицеллообр}}(\Phi_b) \cong \tau_0 e^{\Delta F_{\text{мицеллообр}}(\Phi_b)} \quad (11)$$

### Рост мицелл

В конце процесса образования мицелл система достигает экстремальной точки  $F$ . После происходит быстрый рост мицелл. Свободная энергия системы уменьшается, тогда как мицеллярное ядро поглощает дополнительное количество мономеров из окружающего раствора и  $m$  растет.

Предполагается, что рост агрегации числа мицелл происходит быстрее, чем формирование новых мицелл. Таким образом, концентрация мицелл  $c_m = (\Phi - \Phi_1) / (na^3 m)$  остается неизменной при  $c_m = c_{\text{мицеллообр}}$ . Следовательно, доступный объем каждого агрегата  $V_1$  в совокупности остается неизменным: рост  $m$  происходит исключительно за счет уменьшения концентрации мономеров, которые находятся в окружении ядра мицеллы, в то

время как общая объемная доля ПАВ остается неизменной. Исходя из выше сказанного, кинетика процесса роста мицелл ограничивается  $[\Phi_1(t), m(t)]$ , при условиях  $c_m = c_{\text{мицеллообр}} = \text{const}$  и  $\Phi = \text{const}$ .

Рост мицелл может быть ограничен либо кинетически, либо процессом диффузии: оба варианта будут рассмотрены в отдельности. Важно отметить, что ограничения и уравнения, описывающие стадию роста мицелл, одинаково подходят как для закрытых, так и для открытых систем, хотя  $\Phi$  и  $c_{\text{мицеллообр}}$  для закрытых и открытых систем по сути своей существенно различаются. Если в закрытых системах  $\Phi$  экспериментально контролируемая объемная доля ПАВ, то в открытой системе  $\Phi$  представляет собой медленно меняющийся параметр, который получается из параметра  $\Phi_b$  (ур. (9),(10)). Концентрация мицелл в открытой системе намного меньше, чем в закрытой системе. Следовательно, хотя как уже отмечалось, стадия роста мицелл для открытой и закрытой систем описывается одними и теми уравнениями и ограничениями, однако из вышесказанного однозначно следует, что количественные предсказания для двух случаев весьма различаются.

Вышеупомянутые ограничения подразумевают, что средняя доля объема мономера уменьшается линейно с ростом числа агрегации  $N_{\text{агр}}(t)$ :

$$\Phi_1(t) = \Phi - na^3 c_{\text{мицеллообр}} N_{\text{агр}}(t) \quad (12)$$

В этом уравнении есть только одна независимая переменная-  $N_{\text{агр}}(t)$ , изменение которой в течении времени контролируется либо кинетическими аспектами, либо процессом диффузии.

Ограничение роста мицелл кинетическими аспектами. В случае ограничения роста мицелл кинетическими аспектами, предполагается, что диффузионный переход молекул в агрегаты происходит очень быстро, так как процесс роста практически не ограничивается. Объемная доля мономеров  $\Phi_1$ , которая удовлетворяет ур. (12), распределяется равномерно по объему подсистемы  $V_1$ . Рост  $N_{\text{агр}}$  с ростом времени меняется пропорционально термодинамической движущей силы процесса [125]:

$$\frac{dN_{a2p}}{dt} = -\frac{\alpha}{\tau_0} \frac{V_1}{a^3} \frac{\delta F}{\delta N_{a2p}} \Bigg|_{\substack{c_m = c_{\text{мицеллообр}} \\ \Phi = \text{const}}} = \frac{\alpha}{\tau_0} \{ \ln[\Phi_1(t)] + u(m) + mu'(m) + 1 - 1/m \}, \quad (13)$$

где  $\alpha$  - неизвестный безразмерный префактор порядка единицы, а  $\Phi_1(t)$  рассчитывается ур. (12). Ур. (13), дополненное начальным условием  $m(t=0)$ , образует простую исходную задачу для выявления закономерностей роста размера мицелл на протяжении процесса и решается численно. Длительность процесса роста мицелл, ограниченного кинетическими аспектами,  $\tau_k$ , для открытых систем приблизительно в два раза длиннее в магнитуде (приблизительно в порядке  $10^{-6}$  сек.), чем  $\tau_0$ , а для закрытых систем она уменьшается от  $\sim 10^2 \tau_0$  до  $\sim 10^{-3} \tau_0$  [125]:

$$\tau_k^{-1} = \frac{\alpha}{\tau_0} \left[ \frac{\Phi - \Phi_1}{N_{a2p} \Phi_1} - 2u'(m) - mu''(m) - 1/m^2 \right] \quad (14)$$

Ограничение роста мицелл процессом диффузии. В том случае, когда рост мицелл ограничивается процессом диффузии, концентрация мономера равна  $c_1 = \Phi/(na^3)$ , а число мономеров, которые перешли в агрегаты равно  $\Delta N = (4\pi/3)l_d^3 c_1$ , где  $l_d$  - толщина диффузионного слоя вокруг мицелл. Протяженность процесса роста мицелл, ограниченной диффузией, равна  $\tau_d \approx l_d^2/D$ , где  $D$  - коэффициент диффузии мономеров. Принимая во внимание, что для этого процесса  $\tau_0 \approx (na^2)/D$ , получается:

$$\tau_d/\tau_0 \cong [3\Delta N/(4\pi n^2)]^{2/3} \Phi_1^{-2/3} \approx (0.1 - 1)\Phi_1^{-2/3} \quad (15)$$

Для того, чтобы детально изучить рост числа агрегации мицелл, ограниченный процессом диффузии, применялись следующие приближения [127]. Первое, рост радиуса мицелл  $R$  в ходе процесса не учитывается и принимается постоянной величиной. Хотя данный подход не совсем соответствует реальности, однако поскольку рост мицелл не начинается с одной единицы мономера, предполагается, что приближение, касающееся постоянства параметра  $R$ , качественно не влияет на результаты. Второе, предполагается, что диффузионный слой меньше объема подсистемы  $l_d \ll V_1^{1/3}$ , что позволяет рассматривать последний как

бесконечную величину. В третьих, десорбция мономеров от мицелл в раствор в ходе процесса роста мицелл не учитывается [126].

Предполагается, что радиальная объемная доля мономеров  $\Phi_I(r > R, t)$  рассчитывается следующим уравнением [135]:

$$\frac{\partial \Phi_I}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Phi_I}{\partial r} \right) \quad (16)$$

Рост мицелл определяется диффузионным потоком мономеров из раствора:

$$\frac{dN_{ap}}{dt} = D \frac{4\pi R^2}{na^3} \frac{\partial \Phi_I}{\partial r} \Big|_{r=R}$$

При граничных условиях ур. (13) представляется:

$$\Phi_I(r \rightarrow \infty, t) = \Phi - na^3 c_{\text{мицеллообр}} m(t) \quad (17)$$

Надо отметить, что значения параметров, которые были рассчитаны по уравнениям, выведенным на основе представленной модели, соответствуют значениям, полученным экспериментально разными методами [136,137].

### 1.2.1 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ И АМИНОКИСЛОТАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ: ОБЗОР ДАННЫХ

Взаимодействия ПАВ-АК в водных растворах широко изучены. АК в водных растворах находятся в основном в цвитер-ионной форме (Рис. 1).

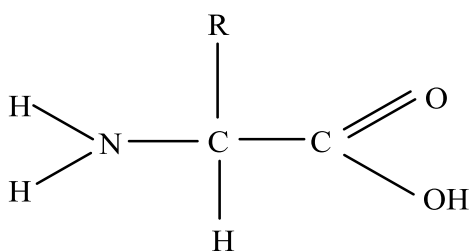


Рис. 1. Структура АК, где R- гидрофобная или гидрофильная группа.

Рост гидрофобности АК приводит к увеличению размеров клатратов воды вокруг гидрофобных групп и тем самым к росту молекулярной ассоциации между АК и ионными ПАВ. При изучении влияния глицина, аланина, валина и лейцина на мицеллообразование додецилсульфата натрия (ДСН) в водных растворах было выявлено, что рост гидрофобности АК в ряду глицин-аланин-валин-лейцин приводит к уменьшению критической концентрации мицеллообразования (ККМ) ДСН в водных растворах [138]. Аналогичные закономерности были выявлены также для катионного ПАВ бромид гексадецилтриметиламмония (ГТАБ) в водных растворах глицина, глицил-глицина и глицил-глицил-глицина. С ростом числа атомов углерода в ряду глицин, глицил-глицин и глицил-глицил-глицин гидрофобные взаимодействия между неполярными группами АК и ПАВ растут. Низкие значения ККМ ГТАБ в воде по сравнению с водными растворами глицина, глицил-глицина и глицил-глицил-глицина определенно указывают, что такие факторы, как природа растворителя, его способность сольватировать ионы ПАВ, которые способствуют образованию мицелл, играют более важную роль, чем значение диэлектрической константы растворителя [139]. Али и др. изучили свойства ГТАБ в водных растворах глицина и глицил-глицина методами электропроводности, денситометрии и ультразвуковой скорости [140]. Было обнаружено, что значения ККМ в присутствии глицина выше, чем в присутствии глицил-глицина. Глицин, благодаря своей цвитер-ионной природе, образует две водородные связи, в результате чего происходит потеря молекул воды вокруг гидрофильных групп ГТАБ, что способствует мицеллообразованию [140]. Было также изучено влияние разных концентраций валина и лейцина на мицеллярные параметры ДСН в водных растворах при разных температурах. Показано, что значения ККМ ДСН при 0.01; 0.02; 0.03 моль·кг<sup>-1</sup> валина и 0.01 моль·кг<sup>-1</sup> лейцина ниже значений ККМ в воде в отсутствие АК. Присутствие валина и лейцина во внешнем слое мицелл при низких концентрациях приводит к уменьшению ККМ вследствие образования водородных связей между молекулами АК и воды. В присутствии валина мицеллообразование ДСН в водных растворах происходит легче, чем в присутствии лейцина. Структура воды вокруг полярных групп ( $DS^-$  группы ДСН сильнее взаимодействуют с  $-NH_3^+$  группами АК) в присутствии изученных АК разрушается, препятствуя

мицеллообразованию ДСН с ростом концентрации валина и лейцина [141]. Изучение мицеллообразования ДСН в присутствии серина и треонина выявило, что ККМ ДСН уменьшается в большей мере в присутствии треонина, чем в присутствии серина. Отрицательные значения свободной энергии мицеллообразования растут в ряду вода>серин>треонин, указывая, что мицеллообразование легче протекает в присутствии АК [13]. Также было изучено мицеллообразование додецилбензилсульфата натрия (ДБСН) и бромида додецилтриметиламмония (ДТАБ) в присутствии гистидина, глутамина и метионина в водной среде [142]. Было показано, что образование ионной пары между противоположно заряженными группами способствует солюбилизации АК в мицеллах. В случае ДБСН ККМ уменьшается в ряду гистидин>глутамин>метионин, а в случае ДТАБ в ряду глутамин> метионин>гистидин. В случае ДБСН мицеллообразование происходит легче вследствие взаимодействия положительно заряженного гистидина с отрицательно заряженными группами ДБСН, тогда как мицеллообразование ДТАБ затрудняется вследствие взаимодействия положительно заряженного гистидина с положительно заряженными группами ДТАБ. В [144] показано, что ККМ ДТАБ проявляет U-образную закономерность, предположительно указывая, что и гидрофильная и гидрофобная гидратации становятся значимыми в случае ДТАБ, тогда как в случае анионного ПАВ додецилбензенсульфоната натрия (ДБСФН) определяющую роль в процессе мицеллообразования играет гидрофильная гидратация. Агрегация и свойства растворов ДБСН в водных растворах гистидина изучены также в [136]. Показано, что при низких концентрациях ПАВ связь ДБСН с гистидином некооперативное/специфическое (доминируют электростатические взаимодействия), однако при высоких концентрациях ПАВ эта связь становится кооперативным/неспецифическим (доминируют гидрофобные взаимодействия). УФ- и флуоресцентно-спектроскопические изучения показали, что гистидин при концентрациях  $0.9 \div 2.1$  моль·дм<sup>-1</sup> солюбиализуется в мицеллах ДБСН. Изучение свойств мицеллообразования и агрегации линейных алкилбензенсульфонатов в водных растворах в присутствии АК методом электропроводности также выявило, что при низких концентрациях ПАВ АК взаимодействуют с гидрофильными группами (головками) молекул ПАВ и образуют молекулярные агрегаты типа структуры мицелл [145]. В [146]



показано, что лейцин имеет существенное влияние на закономерности мицеллообразования катионного бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) в водных растворах. При низких концентрациях лейцина превалируют электростатические взаимодействия, а при высоких концентрациях лейцина доминирующими становятся гидрофобные взаимодействия. Изучение свойств ДТАБ в водных растворах глицина и аланина выявило следующие закономерности: 1) в водных растворах в отсутствие АК в домицеллярной области ДТАБ разрушает структуру растворителя (воды); 2) глицин и аланин в водных растворах в отсутствие ПАВ действуют как структуроразрушающие вещества при изученных температурах (15-47 °С); 3) ДТАБ в водных растворах глицина в домицеллярной области действует как структурообразующий агент при изученных температурах (15-47 °С) [147].

Влияние температуры и органических добавок – АК (глутаминовой кислоты и L-аргинина), D-(-)-фруктоза и аспарагина на мицеллярные свойства катионного хлорида цетилтриметиламмония (ЦТАХ) в водных растворах изучено в [148]. Значения ККМ сначала растут с ростом температуры и концентрации добавок (до 298.15 К), после чего проявляют обратную тенденцию. Изучение влияния глицина на мицеллообразование и мицеллярные свойства неионных ПАВ полиоксиэтилированных нонил фенолов методами поверхностного натяжения, флуоресценции, УФ-спектроскопии и методом динамического светорассеяния выявило, что ККМ изученных ПАВ уменьшается с ростом концентрации глицина [58]. Глицин стабилизирует мицеллы полиоксиэтилированных нонилфенолов, препятствуя полярным-полярным взаимодействиям между оксиэтилированными цепями ПАВ. Глицин адсорбируется на межфазной поверхности мицелла-вода, приводит к росту размеров мицелл, частично сольбилизируясь в мицеллах. В работе [149] изучено влияние глицина и лейцина на мицеллярные свойства неионных ПАВ этоксилированных алкилфенолов в интервале температур 25-40 °С. Установлено, что в присутствии обеих АК ККМ неионного ПАВ уменьшается, в большей степени в присутствии лейцина по сравнению с глицином, что обусловлено большей гидрофобностью лейцина по сравнению с глицином. Обе АК действуют как структуроразрушающие агенты в результате роста сольвофобного эффекта. Исследования также выявили, что в изученных системах в домицеллярной области

доминируют гидрофильно-гидрофильные и ион-гидрофильные взаимодействия, а в мицеллярной области доминирующими являются гидрофобно-гидрофобные взаимодействия.

Влияние ряда биомолекул- АК, аминокислот, дипептидов, сахаров, гидроксикислот и дикарбоксикислот на взаимодействия ПАВ-биомолекула изучено Нандни и др. [150]. Методом изучения точки помутнения ПАВ ими было выявлено влияние перечисленных биомолекул на свойства неионных ПАВ из ряда тритонов (ТХ-100, ТХ-114) и на свойства неионных ПАВ с структурой триблокполимеров (L64, P84). Точка помутнения изученных неионных ПАВ снижается при высоких концентрациях молекул добавок, важную роль играют как гидрофобные взаимодействия, так и геометрия молекул добавок. Этим же методом было изучено мицеллообразование другого неионного ПАВ Brij-58 (Bj-58) в водных растворах аланина и фенилаланина [151]. Точка помутнения изученного ПАВ в воде понижается с ростом его концентрации. Та же тенденция наблюдается с ростом концентрации аланина и фенилаланина. Было показано, что движущей силой мицеллообразования является энтропия как в отсутствие, так и в присутствии изученных АК. Фаргакс [10] исследовал взаимодействия между неионным ПАВ нонилфенилгексаэтоксилатом и цистеином, глутамином, глутаминовой кислотой, глицином, фенилаланином и тирозином методом тонкослойной хроматографии. Было показано, что сила взаимодействия между ПАВ и изученными АК зависит от гидрофобности АК. Эти исследования подтвердили, что наблюдаемые закономерности в системе неионный ПАВ-АК обусловлены доминированием гидрофобных сил. Паз-Андрате и др. [152] определили энтальпии взаимодействий  $n - C_n H_{2n+1} SO_4 Na$  ( $n = 4; 6; 8; 10; 12$ ) с поли(L -лизин) гидробромидом, поли(L -аргинин) гидрохлоридом и поли(L -гистидин) гидрохлоридом при 298.15 К. При  $n > 8$  наблюдалась линейная зависимость между энтальпией взаимодействия и длиной алкильной цепи ПАВ. Показано, что энтальпия взаимодействия растет вследствие взаимодействий ПАВ с катионными группами АК, однако некоторый вклад имеет также взаимодействие ПАВ-неполярная часть АК. Киу и др. [153] определили энтальпии переноса (enthalpy of transfer) АК из воды в водный раствор катионных ПАВ четвертичных аммониевых солей  $[C_n H_{2n+1} (CH_3)_2 NCH_2 CH_2 OH] Br$  ( $n = 12; 14; 16$ ) методом

микрокалориметрии при 298.15 К. При сравнительно низких концентрациях ПАВ АК в большинстве находятся в водной фазе и в основном взаимодействуют с гидрофильными головками молекул ПАВ. С ростом концентрации ПАВ в растворе меняется микроокружение АК и их молекулы внедряются в мицеллы, в результате чего взаимодействуют с гидрофобными (алкильными) цепями молекул ПАВ. Полученные результаты указывают, что важную роль играет структура АК, и существует равновесие между гидрофильно-гидрофобными взаимодействиями. В другой работе были определены энтальпии переноса глицина, L-аланина, L-валина, L-серина и L-треонина из воды в водный раствор ДСН и ДТАБ при 298.15 К методом изотермальной калориметрии [154]. Было выявлено, что при низких концентрациях изученных ПАВ важную роль играют дегидратация и ион-ионные взаимодействия, а гидрофобно-гидрофобные взаимодействия становятся доминантными, когда АК внедряются в мицеллы и располагаются среди гидрофобных цепей в мицеллах.

Бертолотти и др. [155] изучили влияние ДСН, ЦТАБ и ЦТАХ на тушение флуоресценции индольных соединений алифатическими АК. Было показано, что мицеллы ДСН способствуют росту эффективности тушения глицина, аланина, валина и лейцина почти вдвойне. С другой стороны, мицеллы ЦТАБ и ЦТАХ препятствуют тушению, причем мицеллы ЦТАХ проявляют более выраженный ингибирующий эффект. Основываясь на линейных зависимостях Штерн-Фольмера и данных по длительности жизни мицелл ДСН, было сделано заключение, что тушение имеет динамический характер. Солюбилизация АК в присутствии обратных катионных мицелл была изучена Кардосом и др. [156]. Исследования проводились в различных экспериментальных условиях с применением трех АК с разными структурами- аспарагиновой кислоты, фенилаланина и триптофана. Взаимодействия растворенное вещество-поверхность мицеллы и место нахождения растворенного вещества в системе катионный ПАВ хлорид триоктиламмония/гексанол/*n*-гептан изучались при разных рН системы, при разных начальных концентрациях АК в водной фазе, при разных концентрациях ПАВ и т.д. В результате этих исследований выявлены условия, при которых можно селективно отделить разные АК, имеющие одинаковые изоэлектрические точки. Мирса и др. изучили мольную адиабатическую сжимаемость, кажущийся мольный объем и теплоту абсорбции глицина, L-аланина, L-валина, L-лейцина,

DL- $\alpha$ -амино-*n*-бутироокислоты, диглицина и триглицина в водных растворах ПАВ [157]. Полярные взаимодействия являются доминантными, цвистер-ионные центры АК играют важную роль в этих взаимодействиях. Методы денситометрии и калориметрического титрования были применены для изучения взаимодействий катионных ПАВ ДТАБ и бромидом тетрадецилтриметиламмония (ТТАБ) с АК (глицин, L-аланин, L-валин, L-лейцин, DL- $\alpha$ -амино-*n*-бутироокислота) и пептидами (глицил-глицин, глицил-глицил-глицин, глицил-лейцин) [158]. В изученных системах закономерности термодинамических параметров переноса обусловлены ион-ионными (между  $Br^-$  ионом ДТАБ/ТТАБ и  $NH_3^+$  группой АК или между  $N^+CH_3$  группой ДТАБ/ТТАБ и  $COO^-$  группой АК), ион-гидрофобными (между неполярными частями АК и полярными группами (головками) ДТАБ/ТТАБ) и гидрофобно-гидрофобными (между алкильной цепью ПАВ и неполярными частями АК) взаимодействиями (Рис. 2).

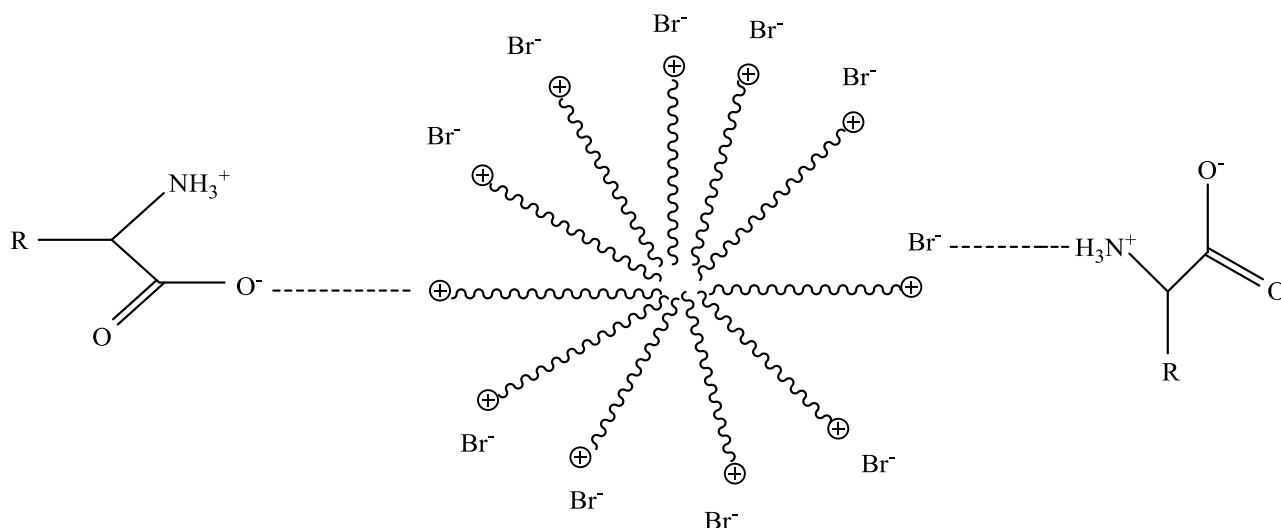


Рис. 2. Схематическое представление взаимодействия мицеллы катионного ПАВ типа алкиламмония с АК (молекулы воды не представлены).

Синх и соавторы [22] представили закономерности объемных свойств некоторых АК и двух пептидов в водных растворах ДСН и ЦТАБ при 298.15 К. Кажущиеся молярные объемы использовались в качестве базовых данных для расчета парциального молярного

объема и парциального мольного объема переноса (partial molar volume of transfer). Установлена линейная корреляция между значениями парциальных мольных объемов и числом атомов углерода в алкильной цепи АК. Результаты изучения парциального мольного объема переноса были рассмотрены в рамках взаимодействий между ионами-ионами, ионами-полярными группами и гидрофобными-гидрофобными группами. Закономерности изменения парциальных мольных объемов предполагают, что ион-ионные или ион-гидрофильные взаимодействия происходят сильнее между АК/пептидами и ДСН, по сравнению с АК/пептидами и ЦТАБ. Этими авторами также представлены результаты исследования парциальных мольных объемов переноса АК и лизоцима в водных растворах неионного TX-100 при 298.15 К [9]. Обнаруженная линейная корреляция между парциальным мольным объемом и числом атомов углерода в алкильной цепи АК применялась для определения вклада заряженных групп и алкильных групп АК в парциальный мольный объем. Также определено число молекул воды, связанных с АК. Показано, что АК сольбилизируются во внешнем слое мицелл TX-100 вследствие равновесия между гидрофобными и гидрофильными взаимодействиями. В работе [159] изучены молярные объемы глицина, валина и лейцина в концентрированной области АК  $0.03 \div 0.07$  моль·кг<sup>-1</sup> в водных растворах ЦТАХ и ЦТАБ при разных температурах. Анализ данных выявил сильное взаимодействие растворенное вещество-растворитель. Было показано, что АК с самой короткой алкильной цепью, которой является глицин, слабее взаимодействует с катионными ПАВ, по сравнению с АК с более длинной алкильной цепью, каким является лейцин. Из двух катионных ПАВ сильнее с АК взаимодействует ЦТАБ. Взаимодействия между неионным ПАВ и АК, которые были изучены разными методами [160], выявили, что гидрофобность АК играет главную роль в кооперативных процессах ниже ККМ. Ряд термодинамических параметров глицина- кажущийся мольный объем, парциальный мольный объем, объем переноса, коэффициенты Фалкенагена и Джонса-Доля, свободные энергии, приходящиеся на каждый моль растворенного вещества и растворителя, молярная рефракция, молярная электропроводность были изучены методами денситометрии, вискозиметрии, удельной электропроводности в интервале концентраций глицина  $0.02-0.10$  моль·л<sup>-1</sup> в  $0.01$  моль·л<sup>-1</sup> водных растворах ДСН, ЦТАБ и TX-100 при температурах

298.15 К, 303.15 К, 308.15 К и 313.15 К [28]. Было выявлено, что наблюдаемые закономерности изученных параметров обусловлены гидрофобными, ион-гидрофобными и электростатическими взаимодействиями, одно из которых превалирует при определенных условиях. Взаимодействия растворенное вещество-растворенное вещество и растворенное вещество-растворитель были также изучены в водных растворах ТХ-100 и глицина, аланина, фенилаланина, глицил-глицина методами вискозиметрии и денситометрии [158]. Было выявлено, что изученные добавки действуют как структуроразрушающие агенты в водных растворах ТХ-100 и в системе между молекулами компонентов происходят сильные взаимодействия растворенное вещество-растворитель и слабые взаимодействия растворенное вещество-растворенное вещество. В [60] представлены данные по изучению плотности и вязкости ДБСФН и ДТАБ в воде и в водных растворах 0.01 моль·кг<sup>-1</sup>, 0.05 моль·кг<sup>-1</sup> и 0.10 моль·кг<sup>-1</sup> L-глутамина, L-гистидина и L-метионина при 293.15 К, 298.15 К, 303.15 К, 308.15 К и 313.15 К. Установлено, что в присутствии АК происходит гидрофобная гидратация молекул ПАВ. Рост времени релаксации вязкости с ростом концентрации ПАВ и со снижением температуры скорее всего происходит в результате релаксационных процессов структуры растворителя вследствие перегруппировки молекул компонентов системы. Авторы предположили, что рост вязкости с ростом концентрации АК связан с ростом гидрофильно-гидрофильных и гидрофильно-ионных взаимодействий. Али и соавторы изучили объемные свойства водных растворов ЦТАБ в присутствии глицина, L-аланина и L-валина [161,162]. Рассчитанные значения параметра объема переноса позволили выявить характер взаимодействий растворенное вещество-растворитель. Ион-ионные взаимодействия между  $Br^- / N^+ - CH_3$  ЦТАБ и  $NH_3^+ / COO^-$  АК способствуют тому, что объем переноса принимает положительные значения вследствие ослабления электростатических взаимодействий. Гидрофильно-гидрофобные и гидрофобно-гидрофобные взаимодействия между АК и ЦТАБ приводят к отрицательным значениям объема переноса вследствие уменьшения гидратации. Для изученных АК полученные отрицательные значения объема переноса указывают на то, что гидрофобно-гидрофильные и гидрофобно-гидрофобные взаимодействия доминируют над ион-ионными взаимодействиями.

Таким образом, взаимодействия ПАВ-АК в водных растворах имеют сложный характер и являются результатом совместного действия многочисленных факторов.

Анализ литературных данных влияния АК на свойства ПАВ в водных растворах указывает, что, несмотря на многочисленность исследований, в них отсутствует систематичность и последовательность, а также изучалось влияние лишь некоторых представителей АК (в основном глицина, аланина и лейцина). В данной работе представлены результаты всесторонних изучений влияния широкого ряда АК на мицеллообразование и мицеллярные свойства разных ПАВ разными методами, что позволило выявить влияние структуры и гидрофобности АК, природы ПАВ, концентрации АК и ПАВ, температуры, свойств среды и т.д.

## 1.2.2 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ И ВИТАМИНАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ: ОБЗОР ДАННЫХ

В противоположность широкому изучению влияния АК на мицеллообразование и мицеллярные свойства ПАВ, свойства водных растворов ПАВ в присутствии витаминов и взаимодействия в водных растворах между молекулами ПАВ и витаминов изучены мало. Лишь в отдельных работах представлены результаты изучения влияния аскорбиновой кислоты (Ас) на мицеллообразование и мицеллярные свойства ПАВ в водных растворах, а также некоторые свойства витаминов, в частности антиоксидантные свойства витаминов, в растворах ПАВ.

Влияние Ас на мицеллообразование катионного гемини-ПАВ (Gemini surfactant) гексадецил-1,6-бис(бромида диметилцетиламмония) изучено в [163] и показано, что ККМ изученного ПАВ растет с ростом концентрации Ас и температуры, а степень связывания противоионов, наоборот, уменьшается. Также показано, что мицеллообразование изученного ПАВ в присутствии Ас экзотермический процесс.

Результаты изучения объемных и визкозиметрических свойств бромида тетрабутиламмония (ТБАБ) в водных растворах Ас указывают на наличие сильного взаимодействия растворенное вещество-растворитель, которое становится сильнее при

высоких температурах и при высоких концентрациях Ас. Эти исследования также выявили, что ТБАБ действует как структуроразрушающее вещество вследствие гидрофобной гидратации в присутствии Ас [65].

Таким образом, представленные ниже данные изучения влияния витаминов на мицеллярные, коллоидные и физико-химические свойства ПАВ являются пионерскими и могут стать базовыми для дальнейших многосторонних исследований.

### 1.3.1 ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ АМИНОКИСЛОТ И ВИТАМИНОВ НА КРИТИЧЕСКУЮ КОНЦЕНТРАЦИЮ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ ПАВ И НА ТЕРМОДИНАМИКУ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ)- важнейший параметр мицеллярных растворов. ККМ определяется как концентрация ПАВ, при которой в его растворе возникает большое число мицелл, находящихся в термодинамическом равновесии с молекулами (ионами), и резко изменяется ряд свойств растворов. ККМ существенно зависит от природы растворителя, от наличия добавок, от их концентрации и температуры. В присутствии добавок в растворах ПАВ важную роль играют межмолекулярные взаимодействия, которые могут сместить равновесие между мономерными молекулами и мицеллами ПАВ.

Экспериментально определенные значения ККМ изученных ПАВ в водных растворах в отсутствие и в присутствии АК и Вит при разных температурах приведены в Табл. 1-7 [164-170]. Экспериментально определенные значения ККМ ПАВ в отсутствие добавок при 303.15 К совпадают с литературными данными [59,171,172]. Значения ККМ ионных ПАВ в отсутствие и в присутствии добавок определялись методами электропроводности и поверхностного натяжения (см. Табл. 1). Значения ККМ, определенные двумя методами совпадают, исходя из этого в таблицах приведены средние значения ККМ.



Таблица 1. Значения ККМ ЦПБ в водных растворах в отсутствие и в присутствии АК при разных температурах [164].

	298.15 К		303.15 К		308.15 К		313.15 К	
[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	ККМ · 10 <sup>4</sup> , моль·кг <sup>-1</sup>							
Глицин	Электр.	Поверх. натяж.	Электр.	Поверх. натяж.	Электр.	Поверх. натяж.	Электр.	Поверх. натяж.
0.0000	7.5	7.4	7.8	7.8	8.1	8.3	8.4	8.3
0.0095	7.9	7.7	8.3	8.4	8.5	8.6	8.9	8.8
0.0282	8.5	8.6	8.7	8.8	9.0	9.1	9.3	9.4
0.0462	9.1	8.9	9.4	9.3	9.7	9.6	10.0	10.2
0.0774	9.7	9.8	10.1	10.0	10.3	10.4	10.6	10.7
0.0968	10.4	10.3	10.6	10.4	10.8	11.0	11.0	11.1
Аланин								
0.0095	7.6	7.5	8.0	8.0	8.5	8.3	8.8	8.9
0.0282	8.0	8.0	8.5	8.7	8.7	8.6	9.2	9.4
0.0462	8.7	8.6	9.0	9.2	9.1	9.0	9.5	9.6
0.0774	9.3	9.4	9.6	9.7	9.9	9.7	10.0	10.1
0.0968	9.9	9.8	10.0	10.2	10.3	10.4	10.5	10.4
Лейцин								
0.0095	7.5	7.7	7.9	8.0	8.2	8.3	8.8	8.9
0.0282	7.6	7.7	8.0	8.1	8.3	8.5	8.9	9.1
0.0462	7.7	7.9	8.1	8.2	8.4	8.6	9.0	9.2
0.0774	7.8	8.0	8.2	8.3	8.5	8.7	9.1	9.4
0.0968	7.9	8.1	8.3	8.4	8.6	8.8	9.2	9.5
Фенилаланин								
0.0095	7.5	7.6	7.8	7.7	8.1	8.3	8.4	8.5
0.0282	7.6	7.8	7.9	7.8	8.2	8.4	8.5	8.7
0.0462	7.7	7.9	8.0	8.0	8.3	8.6	8.6	8.8
0.0774	7.8	8.0	8.1	8.2	8.6	8.7	8.7	8.9
0.0968	7.9	8.1	8.2	8.4	8.7	8.9	8.9	9.1
Серин								
0.0095	7.7	7.6	8.0	8.1	8.2	8.3	8.5	8.7
0.0282	8.0	7.7	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8
0.0462	8.2	7.9	8.5	8.7	8.7	8.8	9.0	9.2
0.0774	8.6	8.5	8.8	8.9	9.0	9.2	9.2	9.3
0.0968	8.8	8.8	9.0	9.2	9.2	9.3	9.4	9.5
Метионин								
0.0095	7.6	7.8	7.9	8.0	8.2	8.4	8.5	8.6
0.0282	7.9	8.1	8.2	8.3	8.6	8.7	8.9	9.2
0.0462	8.2	8.3	8.5	8.6	8.9	9.1	9.1	9.4
0.0774	8.6	8.8	8.8	8.9	9.2	9.4	9.4	9.6
0.0968	8.8	8.9	9.1	9.3	9.4	9.6	9.6	9.8

Максимальная погрешность значений ККМ не более, чем  $\pm 2\%$ .

Таблица 1. (продолжение)

		298.15 К		303.15 К		308.15 К		313.15 К	
[АК], моль·кг <sup>-1</sup>		ККМ · 10 <sup>4</sup> , моль·кг <sup>-1</sup>							
	Электр.	Поверх. натяж.	Электр.	Поверх. натяж.	Электр.	Поверх. натяж.	Электр.	Поверх. натяж.	
Аспарагиновая кислота									
0.0095	7.8	7.7	8.1	8.0	8.4	8.3	8.7	8.6	
0.0282	8.4	8.3	8.6	8.5	8.9	9.0	9.2	9.3	
0.0462	8.9	8.7	9.1	9.2	9.3	9.4	9.7	9.6	
0.0774	9.6	9.5	9.8	9.7	10.1	10.1	10.4	10.3	
0.0968	10.0	9.8	10.3	10.2	10.5	10.4	10.9	10.8	
Лизин									
0.0095	7.9	7.9	8.0	8.0	8.6	8.5	8.8	8.9	
0.0282	8.4	8.6	8.6	8.7	9.0	9.1	9.3	9.2	
0.0462	8.8	9.0	9.3	9.4	9.6	9.6	9.9	9.7	
0.0774	9.7	9.6	9.8	9.7	10.3	10.4	10.6	10.5	
0.0968	10.0	10.1	10.4	10.3	10.8	10.9	11.3	11.4	

Максимальная погрешность значений ККМ не более, чем  $\pm 2\%$ .

Из данных, приведенных в Табл. 1-7 следует, что значения ККМ изученных ПАВ как в отсутствие, так и в присутствии добавок растут с ростом температуры. Влияние температуры на ККМ ПАВ в водных растворах в отсутствие и в присутствии добавок рассматривается в контексте совместного действия нескольких факторов [173-175]. Степень гидратации гидрофильных групп уменьшается с ростом температуры, и это способствует мицеллообразованию. Однако, одновременно, рост температуры приводит к разрыхлению структуры воды вокруг гидрофобных групп, что в свою очередь, препятствует мицеллообразованию. С другой стороны, установлено, что с ростом температуры тепловое движение молекул растворенного вещества и ПАВ усиливается, тем самым создавая препятствие для образования упорядоченных мицеллярных структур. С ростом температуры увеличивается кинетическая энергия, в результате разрушаются упорядоченные мицеллярные структуры, приводя к уменьшению числа агрегации мицелл и одновременно к росту ККМ [142].

Таблица 2. Значения ККМ ОС-25 в водных растворах в отсутствие и в присутствии АК при разных температурах [165,166].

	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	ККМ · 10 <sup>4</sup> , моль·кг <sup>-1</sup>			
<b>Глицин</b>				
0.0000	2.20	2.40	2.68	2.89
0.0095	2.13	2.25	2.49	2.64
0.0282	2.02	2.15	2.29	2.47
0.0462	1.87	2.00	2.11	2.32
0.0774	1.63	1.90	2.00	2.20
0.0968	1.51	1.80	1.91	2.07
<b>Аланин</b>				
0.0095	2.03	2.20	2.57	2.71
0.0282	1.83	1.98	2.33	2.54
0.0462	1.69	1.82	2.07	2.39
0.0774	1.44	1.70	1.90	2.11
0.0968	1.28	1.52	1.73	1.96
<b>Фенилаланин</b>				
0.0095	1.51	1.60	1.69	1.81
0.0282	0.88	0.95	1.07	1.25
0.0462	0.25	0.30	0.37	0.44
0.0774	0.05	0.06	0.07	0.08
0.0968	0.05	0.06	0.07	0.08
<b>Серин</b>				
0.0095	2.00	2.20	2.43	2.66
0.0282	1.87	2.06	2.29	2.42
0.0462	1.61	1.89	2.04	2.27
0.0774	1.43	1.71	1.89	2.08
0.0968	1.32	1.58	1.74	1.91

Максимальная погрешность значений ККМ не более, чем  $\pm 2\%$ .

Таблица 2. (продолжение)

	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	ККМ · 10 <sup>4</sup> , моль·кг <sup>-1</sup>			
Лейцин				
0.0095	2.00	2.10	2.18	2.30
0.0282	1.68	1.80	2.05	2.21
0.0462	1.32	1.48	1.65	1.93
0.0774	1.03	1.21	1.43	1.74
0.0968	0.78	0.93	1.19	1.30
Метионин				
0.0095	2.20	2.40	2.68	2.89
0.0282	2.14	2.32	2.60	2.82
0.0462	2.00	2.20	2.48	2.70
0.0774	1.88	2.06	2.32	2.55
0.0968	1.62	1.78	2.08	2.32
Аспарагиновая кислота				
0.0095	1.93	2.20	2.44	2.67
0.0282	1.70	2.00	2.31	2.48
0.0462	1.55	1.80	2.07	2.23
0.0774	1.36	1.60	1.84	2.06
0.0968	1.17	1.40	1.66	1.84
Лизин				
0.0095	1.95	2.15	2.29	2.41
0.0282	1.58	1.90	2.20	2.53
0.0462	1.31	1.55	1.84	2.15
0.0774	0.87	1.10	1.27	1.47
0.0968	0.87	1.10	1.27	1.47

Максимальная погрешность значений ККМ не более, чем  $\pm 2\%$ .

Таблица 3. Значения ККМ и степени связывания противоионов ( $\beta$ ) ПДСН в водных растворах в отсутствие и в присутствии АК при разных температурах.

[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	298.15 К		303.15 К		308.15 К		313.15 К	
	ККМ·10 <sup>3</sup> , моль·л <sup>-1</sup>	$\beta$	ККМ·10 <sup>3</sup> , моль·л <sup>-1</sup>	$\beta$	ККМ·10 <sup>3</sup> , моль·л <sup>-1</sup>	$\beta$	ККМ·10 <sup>3</sup> , моль·л <sup>-1</sup>	$\beta$
Глицин								
0.0000	1.42	0.23	1.58	0.27	1.73	0.30	1.98	0.32
0.0095	2.31	0.29	2.43	0.33	2.61	0.35	2.80	0.38
0.0282	2.74	0.32	2.88	0.35	3.16	0.37	3.34	0.41
0.0462	3.02	0.35	3.39	0.38	3.67	0.40	3.88	0.44
0.0774	3.58	0.38	3.81	0.41	4.10	0.44	4.39	0.47
0.0968	4.15	0.42	4.30	0.45	4.67	0.47	4.91	0.50
Аланин								
0.0095	2.18	0.27	2.30	0.31	2.46	0.33	2.62	0.36
0.0282	2.61	0.31	2.84	0.33	3.00	0.35	3.11	0.40
0.0462	2.98	0.34	3.21	0.36	3.41	0.38	3.58	0.42
0.0774	3.40	0.36	3.69	0.39	3.91	0.42	4.07	0.45
0.0968	4.03	0.40	4.19	0.43	4.33	0.46	4.56	0.48
Лейцин								
0.0095	1.98	0.26	2.11	0.30	2.34	0.32	2.51	0.35
0.0282	2.36	0.29	2.65	0.32	2.88	0.34	2.93	0.38
0.0462	2.83	0.32	3.00	0.35	3.18	0.37	3.31	0.41
0.0774	3.29	0.35	3.44	0.38	3.60	0.40	3.88	0.43
0.0968	3.71	0.38	3.98	0.40	4.10	0.43	4.29	0.45

Максимальная погрешность значений ККМ и  $\beta$  не более, чем  $\pm 2\%$ .

Из данных, приведенных в Табл. 1,3,4-7 следует, что значения ККМ ионных ПАВ растут с ростом концентрации АК и Вит. Известно, что АК являются структуроразрушающими веществами [141,153] и в мицеллярных растворах способствуют уменьшению гидрофобности, которая является движущей силой мицеллообразования [65,139,173,176-179]. Аналогичные закономерности были выявлены также при изучении влияния АК на мицеллообразование катионного ПАВ четвертичной аммониевой соли

(Рис. 3) [180]. Предполагается, что этот механизм влияния действует также и в присутствии Вит, как и в присутствии многих добавок-неэлектролитов [65,173,177,179]. Однако для системы ЧАС-Ас-вода изменение ККМ с ростом концентрации Ас выделяется из общих закономерностей: в присутствии Ас ККМ ЧАС не изменяется.

Таблица 4. Значения ККМ ДСН, ЦПБ и ОС-20 в водных растворах в отсутствие и в присутствии Ас при разных температурах [168].

[Ас]·10 <sup>2</sup> , моль·л <sup>-1</sup>	ККМ·10 <sup>3</sup> , моль·л <sup>-1</sup>											
	ДСН				ЦПБ				ОС-20			
	298.15	303.15	308.15	313.15	298.15	303.15	308.15	313.15	298.15	303.15	308.15	313.15
0	7.9	8.2	8.5	8.7	0.75	0.78	0.81	0.84	0.188	0.200	0.225	0.254
1	8.3	8.5	9.0	9.3	0.79	0.83	0.86	0.90	0.166	0.184	0.210	0.239
2	8.7	8.9	9.4	9.8	0.84	0.87	0.91	0.97	0.123	0.167	0.189	0.222
3	9.0	9.2	9.9	10.4	0.89	0.95	0.98	1.10	0.118	0.161	0.177	0.215
4	9.4	9.7	10.3	10.9	0.93	1.00	1.07	1.14	0.106	0.153	0.161	0.197
5	9.8	10.0	10.6	11.3	1.00	1.06	1.11	1.17	0.091	0.122	0.152	0.181
7	10.3	10.5	10.9	11.6	1.07	1.12	1.16	1.21	0.072	0.093	0.137	0.169
8	10.7	11.1	11.4	12.1	1.14	1.19	1.23	1.27	0.036	0.053	0.111	0.144

Максимальная погрешность значений ККМ не более, чем  $\pm 2\%$ .

Таблица 5. Значения ККМ ПДСН и ЧАС в водных растворах в отсутствие и в присутствии Ас при 303.15 К [169].

[Ас]·10 <sup>2</sup> , моль·л <sup>-1</sup>	ККМ ·10 <sup>3</sup> , моль·л <sup>-1</sup>	
	ПДСН	ЧАС
0.0	1.59	1.47
1.0	1.66	1.47
2.0	1.81	1.47
3.0	1.89	1.47
4.0	1.95	1.47
5.0	2.17	1.47
7.0	2.30	1.47
8.0	2.51	1.47

Максимальная погрешность значений ККМ не более, чем  $\pm 2\%$ .

Таблица 6. Значения ККМ ДСН, ЦПБ и ОС-20 в водных растворах в отсутствие и в присутствии НК при разных температурах [167].

[НК]10 <sup>2</sup> , моль·л <sup>-1</sup>	ККМ10 <sup>3</sup> , моль·л <sup>-1</sup>											
	ДСН				ЦПБ				ОС-20			
	298.15	303.15	308.15	313.15	298.15	303.15	308.15	313.15	298.15	303.15	308.15	313.15
0	7.9	8.2	8.5	8.7	0.75	0.78	0.81	0.84	0.188	0.200	0.225	0.254
1	8.2	8.3	8.8	9.0	0.77	0.81	0.83	0.86	0.174	0.191	0.218	0.241
2	8.5	8.6	9.0	9.4	0.80	0.84	0.87	0.90	0.156	0.179	0.200	0.228
3	8.8	9.2	9.4	9.9	0.85	0.88	0.93	0.96	0.141	0.158	0.187	0.210
4	9.2	9.5	9.9	10.4	0.89	0.93	0.97	1.02	0.122	0.131	0.154	0.192
5	9.7	10.1	10.4	10.8	0.94	0.98	1.07	1.07	0.108	0.114	0.141	0.179
7	10.2	10.7	11.0	11.5	1.03	1.05	1.09	1.13	0.087	0.099	0.133	0.160
8	10.6	11.2	11.2	12.2	1.08	1.08	1.15	1.15	0.070	0.082	0.121	0.148

Максимальная погрешность значений ККМ не более, чем  $\pm 2\%$ .

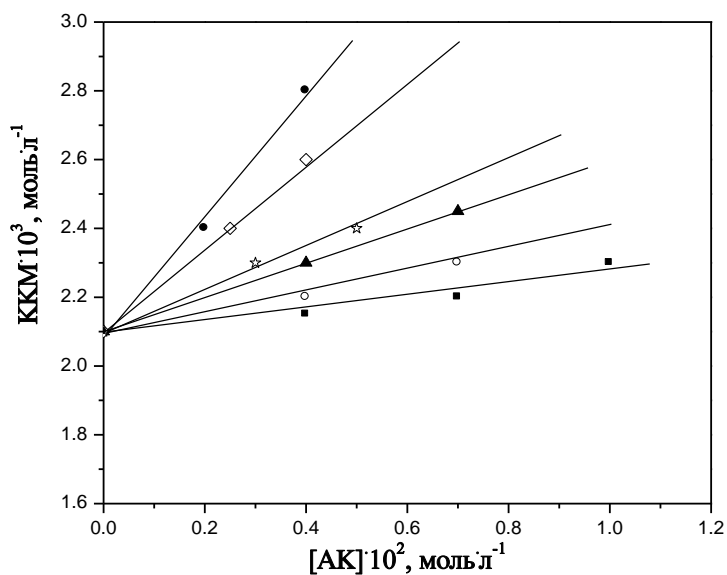


Рис. 3. Зависимость ККМ четвертичной аммониевой соли в водных растворах АК от концентрации АК при 303.15 К. ■ Глицин; ○ Серин; ▲ Лейцин; ☆ Аланин; ◇ Фенилаланин; ● Лизин [180].

Таблица 7. Значения ККМ ДСН, ЦПБ и ОС-20 в водных растворах в отсутствие и в присутствии Вит В<sub>1</sub>/В<sub>6</sub>/В<sub>12</sub> при разных температурах [170].

	ККМ·10 <sup>3</sup> , моль·кг <sup>-1</sup>											
	ДСН				ЦПБ				ОС-20			
	298.15	303.15	308.15	313.15	298.15	303.15	308.15	313.15	298.15	303.15	308.15	313.15
[Вит В <sub>1</sub> ]·10 <sup>2</sup> , моль·кг <sup>-1</sup>												
0.00	7.9	8.2	8.5	8.7	0.75	0.78	0.81	0.84	0.188	0.200	0.225	0.254
0.89	8.3	8.5	8.9	9.2	0.79	0.83	0.85	0.89	0.182	0.195	0.211	0.237
1.78	8.8	9.0	9.4	9.8	0.84	0.88	0.91	0.94	0.175	0.188	0.197	0.214
2.67	9.4	9.6	9.9	10.3	0.88	0.92	0.98	1.00	0.167	0.174	0.186	0.197
3.56	9.7	10.2	10.4	10.8	0.93	0.96	1.04	1.06	0.158	0.165	0.178	0.185
4.45	10.2	10.8	11.0	11.2	0.99	1.00	1.08	1.11	0.144	0.156	0.161	0.173
6.20	10.6	11.3	11.6	11.8	1.04	1.06	1.13	1.18	0.130	0.142	0.154	0.162
7.12	11.1	11.6	12.1	12.4	1.08	1.11	1.17	1.22	0.119	0.129	0.144	0.151
[Вит В <sub>6</sub> ]·10 <sup>2</sup> , моль·кг <sup>-1</sup>												
0.89	8.3	8.5	8.8	9.1	0.78	0.82	0.84	0.87	0.184	0.197	0.221	0.249
1.78	8.6	8.9	9.2	9.5	0.82	0.86	0.88	0.91	0.181	0.192	0.218	0.243
2.67	9.0	9.4	9.7	10.0	0.87	0.90	0.93	0.95	0.177	0.187	0.214	0.238
3.56	9.4	9.8	10.2	10.4	0.91	0.95	0.98	0.99	0.172	0.182	0.209	0.231
4.45	9.7	10.1	10.6	10.9	0.96	1.00	1.02	1.04	0.167	0.177	0.204	0.226
6.20	10.1	10.6	10.9	11.3	1.01	1.04	1.07	1.09	0.162	0.173	0.198	0.219
7.12	10.5	11.0	11.4	11.8	1.06	1.08	1.11	1.15	0.158	0.168	0.193	0.212
[Вит В <sub>12</sub> ]·10 <sup>2</sup> , моль·кг <sup>-1</sup>												
0.89	8.3	8.6	8.8	9.3	0.79	0.82	0.85	0.87	0.184	0.195	0.219	0.249
1.78	8.9	9.2	9.4	9.9	0.84	0.88	0.91	0.93	0.179	0.189	0.213	0.243
2.67	9.4	9.7	10.0	10.4	0.90	0.93	0.96	0.99	0.173	0.183	0.208	0.238
3.56	10.0	10.3	10.5	11.0	0.96	0.99	1.01	1.05	0.168	0.177	0.202	0.232
4.45	10.6	10.9	11.1	11.5	1.01	1.04	1.07	1.12	0.162	0.172	0.196	0.226
6.20	11.3	11.5	11.7	12.1	1.07	1.10	1.13	1.18	0.157	0.166	0.191	0.219
7.12	11.9	12.1	12.3	12.7	1.13	1.16	1.18	1.24	0.153	0.160	0.186	0.211

Максимальная погрешность значений ККМ не более, чем  $\pm 2\%$ .

В случае систем, содержащих ионные ПАВ, весомую роль играют также электростатические взаимодействия. Цвитер-ионные группы АК связываются с катионом цетилпиридиния и анионом пентадецилсульфоната, тем самым препятствуя мицеллообразованию и приводя к росту ККМ ЦПБ вследствие дегидратации гидрофильных



групп ПАВ [181]. Это объясняет тот факт, что значения ККМ, например для ЦПБ, меньше в присутствии аспарагиновой кислоты, в молекуле которой имеются две группы  $COO^-$ , и выше в присутствии лизина, в молекуле которого имеются две группы  $NH_3^+$ , в результате сильного отталкивания между  $NH_3^+$  группами и головками ЦПБ (Табл. 2).

Электростатические взаимодействия весомую роль играют также в процессе мицеллообразования в системе ионное ПАВ-Вит-вода. Вит В<sub>1</sub> и В<sub>6</sub> являются солями с положительно заряженными центрами, следовательно молекулы Вит В<sub>1</sub> и В<sub>6</sub> взаимодействуют с заряженными группами ПАВ  $ДС^-$  и  $ЦП^+$ .

Из данных Табл. 2,4,6,7 следует, что значения ККМ изученных неионных ПАВ уменьшаются в присутствии АК и Вит. Снижение ККМ неионных ПАВ в присутствии добавок может быть результатом солубилизации (внедрения) добавок в мицеллы [40,58,168,174,182-184], а также возможно образование смешанных мицелл. Определенное влияние на закономерности мицеллообразования в системе неионный ПАВ-АК/Вит-вода имеют взаимодействия АК/Вит-ПАВ. АК/Вит могут влиять на структурные изменения воды, тем самым приводя к снижению межфазных взаимодействий между мицеллой, гидрофобным ядром и водным растворителем. Все эти факторы способствуют снижению ККМ неионных ПАВ в водных растворах в присутствии добавок.

Таким образом, из вышеизложенного можно заключить, что закономерности изменения ККМ с ростом концентрации АК и Вит зависят от характера ПАВ.

Из данных Табл. 1-3 также следует, что значения ККМ изученных ПАВ уменьшаются в ряду нейтральных АК глицин-аланин-лейцин-фенилаланин (Рис. 4). Как известно, чем длиннее алкильная цепь в молекуле АК, тем выше гидрофобность АК. Длина алкильной цепи АК в ряду глицин-аланин-лейцин-фенилаланин растет; это означает, что в присутствии фенилаланина, по сравнению с глицином, меньше молекул ПАВ участвуют в гидрофобных взаимодействиях для мицеллообразования, что приводит к уменьшению значений ККМ в ряду глицин-аланин-лейцин-фенилаланин.

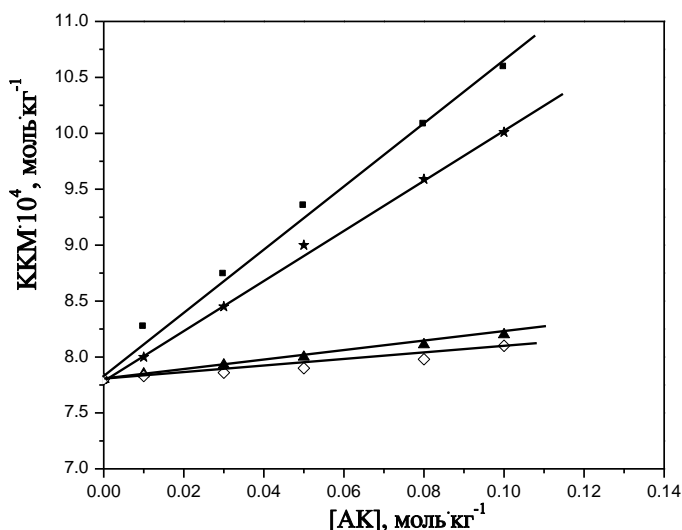


Рис. 4. Зависимость ККМ ЦПБ в водных растворах АК от концентрации АК при 303.15 К. ■ Глицин; ☆ Аланин; ▲ Лейцин; ◇ Фенилаланин [164].

Степень связывания противоионов ( $\beta$ ) изученных ионных ПАВ в отсутствие и в присутствии АК и Вит определялась как соотношение величин углов наклона на зависимостях электропроводность-концентрация выше и ниже ККМ [185,186]. Экспериментально определенные значения  $\beta$  изученных ионных ПАВ в отсутствие АК и Вит при 303.15 К совпадают с литературными данными [177,187]. Из данных, представленных в Табл. 8-12 следует, что с ростом температуры степень связывания противоионов уменьшается. Такое поведение параметра  $\beta$  согласуется с закономерностями изменения ККМ в зависимости от температуры в рамках обсужденных факторов (рост теплового движения при высоких температурах приводит к росту степени связывания противоионов ионных ПАВ) [188,189]. Значения  $\beta$  также растут с ростом концентрации АК и Вит. Стерические препятствия в присутствии АК/Вит могут вызвать рост электростатического отталкивания между ионами ПАВ, что приводит к уменьшению плотности поверхностного заряда ПАВ и тем самым к уменьшению степени связывания противоионов [143,190-192]. Как уже отмечалось, АК/Вит разрыхляют структуру воды, что в свою очередь способствует сольватации противоионов  $Na^+$  и  $Br^-$  изученных ионных ПАВ

и тем самым становится возможным взаимодействие этих противоионов с заряженными центрами АК/Вит. Росту степени ионизации противоионов ПАВ также может способствовать рост диэлектрической константы среды в присутствии АК/Вит. Аналогичные результаты были получены для додецилсульфата натрия в водных растворах в отсутствие и в присутствии добавок [175,188,193].

Таблица 8. Значения степени связывания противоионов ( $\beta$ ) ЦПБ в отсутствие и в присутствии АК при разных температурах [164].

	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	$\beta$			
<b>Глицин</b>				
0.0000	0.33	0.31	0.28	0.25
0.0095	0.35	0.33	0.30	0.27
0.0282	0.38	0.36	0.33	0.30
0.0462	0.43	0.41	0.37	0.34
0.0774	0.46	0.44	0.41	0.38
0.0968	0.49	0.47	0.44	0.42
<b>Аланин</b>				
0.0095	0.36	0.33	0.30	0.27
0.0282	0.39	0.37	0.34	0.30
0.0462	0.42	0.40	0.37	0.34
0.0774	0.46	0.44	0.42	0.39
0.0968	0.48	0.46	0.44	0.42
<b>Лейцин</b>				
0.0095	0.34	0.32	0.30	0.28
0.0282	0.37	0.34	0.32	0.30
0.0462	0.39	0.37	0.35	0.33
0.0774	0.43	0.40	0.38	0.36
0.0968	0.46	0.43	0.41	0.38

Максимальная погрешность значений  $\beta$  не более, чем  $\pm 2\%$ .

Таблица 8. (продолжение)

	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	$\beta$			
<b>Фенилаланин</b>				
0.0095	0.34	0.32	0.29	0.26
0.0282	0.36	0.34	0.31	0.28
0.0462	0.38	0.36	0.33	0.30
0.0774	0.41	0.38	0.35	0.33
0.0968	0.43	0.40	0.37	0.35
<b>Серин</b>				
0.0095	0.36	0.34	0.31	0.28
0.0282	0.39	0.37	0.35	0.32
0.0462	0.44	0.41	0.39	0.36
0.0774	0.49	0.46	0.43	0.40
0.0968	0.53	0.50	0.47	0.44
<b>Метионин</b>				
0.0095	0.37	0.35	0.32	0.30
0.0282	0.41	0.38	0.35	0.33
0.0462	0.46	0.42	0.39	0.36
0.0774	0.50	0.48	0.44	0.42
0.0968	0.55	0.53	0.48	0.46
<b>Аспарагиновая кислота</b>				
0.0095	0.44	0.41	0.38	0.35
0.0282	0.47	0.44	0.41	0.38
0.0462	0.52	0.49	0.45	0.42
0.0774	0.56	0.53	0.50	0.47
0.0968	0.60	0.57	0.53	0.52
<b>Лизин</b>				
0.0095	0.34	0.32	0.29	0.26
0.0282	0.36	0.33	0.31	0.28
0.0462	0.37	0.35	0.33	0.30
0.0774	0.40	0.38	0.36	0.33
0.0968	0.42	0.40	0.38	0.35

Максимальная погрешность значений  $\beta$  не более, чем  $\pm 2\%$ .

Таблица 9. Значения степени связывания противоионов ( $\beta$ ) ДСН и ЦПБ в водных растворах в отсутствие и в присутствии Ас при разных температурах [168].

[Ас] $10^2$ , моль $\cdot$ л $^{-1}$	$\beta$							
	ДСН				ЦПБ			
	298.15	303.15	308.15	313.15	298.15	303.15	308.15	313.15
0	0.27	0.30	0.32	0.35	0.33	0.32	0.28	0.25
1	0.36	0.41	0.46	0.51	0.36	0.33	0.30	0.27
2	0.40	0.49	0.55	0.61	0.38	0.35	0.33	0.30
3	0.45	0.51	0.59	0.66	0.42	0.39	0.36	0.33
4	0.49	0.54	0.63	0.69	0.48	0.42	0.40	0.38
5	0.53	0.59	0.68	0.73	0.50	0.46	0.44	0.42
7	0.57	0.62	0.70	0.77	0.54	0.49	0.47	0.45
8	0.60	0.68	0.72	0.80	0.58	0.52	0.49	0.48

Максимальная погрешность значений  $\beta$  не более, чем  $\pm 2\%$ .

Таблица 10. Значения степени связывания противоионов ( $\beta$ ) ПДСН и ЧАС в водных растворах в отсутствие и в присутствии Ас при 303.15 К [169].

[Ас] $10^2$ , моль $\cdot$ л $^{-1}$	$\beta$	
	ПДСН	ЧАС
0.0	0.29	0.33
1.0	0.36	0.36
2.0	0.40	0.38
3.0	0.45	0.42
4.0	0.49	0.48
5.0	0.53	0.50
7.0	0.57	0.54
8.0	0.60	0.58

Максимальная погрешность значений  $\beta$  не более, чем  $\pm 2\%$ .

Таблица 11. Значения степени связывания противоионов ( $\beta$ ) ДСН и ЦПБ в водных растворах в отсутствие и в присутствии НК при разных температурах [167].

[НК] $\cdot 10^2$ , моль $\cdot$ л $^{-1}$	$\beta$							
	ДСН				ЦПБ			
	298.15	303.15	308.15	313.15	298.15	303.15	308.15	313.15
0	0.27	0.30	0.32	0.35	0.33	0.32	0.28	0.25
1	0.32	0.34	0.35	0.36	0.34	0.33	0.29	0.26
2	0.37	0.39	0.40	0.41	0.36	0.34	0.32	0.28
3	0.42	0.43	0.44	0.45	0.39	0.37	0.35	0.31
4	0.47	0.45	0.46	0.47	0.43	0.40	0.38	0.35
5	0.53	0.49	0.50	0.51	0.57	0.43	0.41	0.39
7	0.58	0.55	0.56	0.57	0.51	0.46	0.44	0.43
8	0.63	0.59	0.60	0.61	0.55	0.49	0.47	0.45

Максимальная погрешность значений  $\beta$  не более, чем  $\pm 2\%$ .

Исходя из значений ККМ и степени связывания противоионов рассчитаны значения термодинамических параметров мицеллообразования. Свободная энергия мицеллообразования ( $\Delta G_m^0$ ) рассчитывалась следующими уравнениями [194,195]:

$$\Delta G_m^0 = (2 - \beta)RT \ln \chi_{ККМ}, \quad (\text{для ионных ПАВ}) \quad (18)$$

$$\Delta G_m^0 = RT \ln \chi_{ККМ}, \quad (\text{для неионных ПАВ}) \quad (19)$$

где  $R$  - газовая константа,  $T$  - абсолютная температура,  $\chi_{ККМ}$  - мольная доля ПАВ при ККМ, соответственно.

Энтальпия мицеллообразования ( $\Delta H_m^0$ ) рассчитывалась по следующим уравнениям [194,195]:

$$\Delta H_m^0 = -RT^2 \left( 2 - \beta \right) \left( \frac{\partial \ln \chi_{ККМ}}{\partial T} \right)_p \quad (\text{для ионных ПАВ}) \quad (20)$$

$$\Delta H_m^0 = -RT^2 \left( \frac{\partial \ln \chi_{ККМ}}{\partial T} \right)_p \quad (\text{для неионных ПАВ}) \quad (21)$$

Энтропия мицеллообразования ( $\Delta S_m^0$ ) рассчитывалась по уравнению [194,195]:

$$\Delta S_m^0 = \frac{\Delta H_m^0 - \Delta G_m^0}{T} \quad (22)$$

Рассчитанные значения термодинамических параметров приведены в Табл. 13-21.

Таблица 12. Значения степени связывания противоионов ( $\beta$ ) ДСН и ЦПБ в водных растворах в отсутствие и в присутствии Вит В<sub>1</sub>/В<sub>6</sub>/В<sub>12</sub> при разных температурах [170].

	$\beta$							
	ДСН				ЦПБ			
	298.15	303.15	308.15	313.15	298.15	303.15	308.15	313.15
[Вит В <sub>1</sub> ]·10 <sup>2</sup> , моль·л <sup>-1</sup>								
0	0.27	0.30	0.32	0.35	0.33	0.32	0.28	0.25
1	0.30	0.33	0.36	0.39	0.35	0.33	0.30	0.28
2	0.33	0.38	0.40	0.44	0.38	0.36	0.34	0.32
3	0.41	0.43	0.45	0.49	0.43	0.40	0.38	0.35
4	0.45	0.49	0.51	0.54	0.49	0.45	0.43	0.39
5	0.51	0.54	0.56	0.60	0.54	0.52	0.47	0.44
7	0.55	0.58	0.60	0.65	0.59	0.57	0.54	0.50
8	0.63	0.64	0.65	0.69	0.62	0.60	0.58	0.53
[Вит В <sub>6</sub> ]·10 <sup>2</sup> , моль·л <sup>-1</sup>								
1	0.29	0.33	0.35	0.38	0.35	0.34	0.32	0.28
2	0.32	0.37	0.39	0.42	0.39	0.37	0.35	0.32
3	0.36	0.42	0.44	0.47	0.43	0.40	0.38	0.36
4	0.40	0.47	0.49	0.52	0.49	0.45	0.43	0.40
5	0.44	0.51	0.54	0.58	0.54	0.50	0.48	0.45
7	0.49	0.56	0.58	0.64	0.58	0.55	0.53	0.50
8	0.54	0.59	0.63	0.69	0.63	0.61	0.58	0.56
[Вит В <sub>12</sub> ]·10 <sup>2</sup> , моль·л <sup>-1</sup>								
1	0.30	0.33	0.35	0.39	0.36	0.34	0.31	0.28
2	0.34	0.37	0.40	0.44	0.40	0.37	0.35	0.33
3	0.37	0.40	0.44	0.49	0.46	0.42	0.40	0.38
4	0.41	0.45	0.48	0.53	0.52	0.48	0.46	0.43
5	0.45	0.50	0.52	0.58	0.58	0.54	0.52	0.49
7	0.49	0.54	0.57	0.63	0.63	0.60	0.58	0.55
8	0.53	0.59	0.61	0.67	0.69	0.66	0.63	0.61

Максимальная погрешность значений  $\beta$  не более, чем  $\pm 2\%$ .

Таблица 13. Значения термодинамических параметров мицеллообразования ЦПБ в водных растворах АК при разных температурах [164].

[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	298.15 К		303.15 К		308.15 К		313.15 К		$\Delta S_m^0$ , Дж (моль·К) <sup>-1</sup>
	$\Delta G_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta G_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta G_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta G_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	
<b>Глицин</b>									
0.0000	-45.0	24.3	-47.8	24.8	-49.4	23.9	-50.5	24.0	237.8
0.0095	-45.7	36.7	-46.8	36.9	-48.3	36.8	-49.7	36.7	276.2
0.0282	-44.5	38.2	-45.8	38.4	-47.2	38.3	-48.6	38.2	277.4
0.0462	-42.8	44.9	-44.0	45.2	-45.7	45.0	-47.2	45.0	294.4
0.0774	-41.8	39.0	-42.9	39.2	-44.4	39.1	-45.9	38.9	271.0
0.0968	-40.7	35.9	-41.9	36.0	-43.4	35.8	-44.5	35.9	257.0
<b>Аланин</b>									
0.0095	-45.8	39.2	-47.0	39.3	-48.4	39.2	-49.8	39.2	284.4
0.0282	-44.5	40.5	-45.6	40.9	-47.1	40.7	-48.8	40.5	285.0
0.0462	-43.4	39.1	-44.5	39.3	-46.0	39.2	-47.6	39.2	276.6
0.0774	-42.0	32.8	-43.2	32.9	-44.3	33.0	-45.8	32.7	250.8
0.0968	-41.4	28.5	-42.4	28.5	-43.7	28.5	-44.8	28.5	234.0
<b>Лейцин</b>									
0.0095	-46.1	24.4	-47.3	24.4	-48.5	24.4	-49.8	24.4	236.6
0.0282	-45.3	29.7	-46.9	29.5	-47.8	29.6	-49.1	29.7	251.6
0.0462	-44.6	24.7	-45.8	24.8	-47.0	24.7	-48.1	24.7	232.2
0.0774	-43.5	29.7	-44.9	29.5	-46.1	29.6	-47.2	29.9	245.6
0.0968	-42.6	34.8	-44.0	-34.7	-45.2	34.9	-46.6	34.7	259.8
<b>Фенилаланин</b>									
0.0095	-46.5	41.0	-47.7	41.1	-49.3	41.0	-50.8	41.1	293.2
0.0282	-45.8	40.3	-46.9	40.6	-48.5	40.6	-50.1	40.4	288.8
0.0462	-45.1	41.3	-46.3	41.5	-47.9	41.4	-49.4	41.3	289.6
0.0774	-44.1	43.3	-45.6	43.6	-47.1	43.2	-48.4	43.3	293.0
0.0968	-43.4	43.3	-44.9	43.2	-46.5	43.3	-47.8	43.3	290.8
<b>Серин</b>									
0.0095	-45.8	32.4	-46.6	32.9	-48.2	32.7	-49.7	32.5	262.4
0.0282	-44.5	31.9	-45.8	32.0	-46.9	32.1	-48.4	31.8	256.2
0.0462	-43.0	37.3	-44.5	37.2	-45.6	37.4	-47.3	37.2	269.4
0.0774	-41.5	46.5	-42.9	46.4	-44.4	46.4	-45.9	46.4	294.6
0.0968	-40.3	46.5	-41.7	46.5	-43.2	46.5	-44.7	46.5	291.0
<b>Метионин</b>									
0.0095	-45.3	31.7	-46.4	31.8	-47.9	31.6	-49.1	31.7	258.0
0.0282	-44.0	36.9	-45.4	36.9	-46.9	36.7	-48.0	37.0	271.2
0.0462	-42.5	47.9	-44.2	47.8	-45.8	47.9	-47.1	48.0	303.4
0.0774	-41.2	40.7	-42.3	41.0	-44.0	40.7	-45.2	40.8	274.8
0.0968	-39.7	47.6	-40.9	48.0	-42.8	47.5	-44.0	48.0	293.0
<b>Аспарагиновая кислота</b>									
0.0095	-44.9	106.7	-45.2	108.7	-45.6	111.0	-45.7	113.3	508.0
0.0282	-42.1	44.3	-43.5	44.3	-45.0	44.3	-46.5	44.3	290.0
0.0462	-40.5	51.4	-42.0	51.4	-43.8	51.3	-45.1	51.4	308.2
0.0774	-39.2	44.9	-40.6	44.9	-41.9	44.8	-43.4	44.9	282.0
0.0968	-37.9	39.4	-39.3	39.3	-40.8	39.2	-41.8	39.4	259.4
<b>Лизин</b>									
0.0095	-46.0	36.8	-47.2	37.0	-48.6	37.0	-50.1	36.8	277.8
0.0282	-45.1	35.5	-46.6	35.3	-47.8	35.5	-49.3	35.4	270.4
0.0462	-44.7	27.5	-45.8	27.6	-46.8	28.0	-48.4	27.4	242.0
0.0774	-43.6	29.5	-44.8	29.6	-45.8	29.7	-47.3	29.5	245.0
0.0968	-42.8	28.2	-43.9	28.3	-45.0	28.5	-46.4	28.2	238.2

Максимальные погрешности  $\pm 0.5$  кДж·моль<sup>-1</sup> для  $\Delta G_m^0$ ,  $\pm 0.5$  кДж·моль<sup>-1</sup> для  $\Delta H_m^0$  и  $\pm 0.1$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> для  $\Delta S_m^0$ .



Таблица 14. Значения термодинамических параметров мицеллообразования ОС-25 в водных растворах АК при разных температурах [165,166].

[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	298.15 К		303.15 К		308.15 К		313.15 К		$\Delta S_m^0$ , Дж (моль·К) <sup>-1</sup>
	$\Delta G_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta G_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta G_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta G_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	
Глицин									
0.0000	-30.857	-47.359	-31.155	-47.853	-31.386	-48.359	-31.698	-48.946	55.08
0.0095	-30.937	-50.235	-31.317	-51.010	-31.574	-51.591	-31.934	-52.276	64.96
0.0282	-31.068	-51.855	-31.423	-52.568	-31.789	-53.273	-32.108	-53.941	69.72
0.0462	-31.260	-51.636	-31.615	-52.332	-31.999	-53.058	-32.271	-53.672	68.34
0.0774	-31.601	-48.393	-31.744	-48.817	-32.136	-49.491	-32.409	-50.046	56.32
0.0968	-31.790	-47.938	-31.880	-48.299	-32.254	-48.943	-32.568	-49.528	54.16
Аланин									
0.0095	-31.056	-46.256	-31.374	-46.829	-31.493	-47.202	-31.866	-47.830	50.98
0.0282	-31.313	-44.891	-31.640	-45.445	-31.744	-45.777	-32.035	-46.297	45.54
0.0462	-31.511	-44.731	-31.852	-45.294	-32.048	-45.711	-32.193	-46.078	44.34
0.0774	-31.908	-44.269	-32.024	-44.593	-32.267	-45.043	-32.518	-45.501	41.46
0.0968	-32.200	-42.522	-32.307	-42.802	-32.508	-43.176	-32.710	-43.551	34.62
Лейцин									
0.0095	-31.093	-55.088	-31.491	-55.885	-31.915	-56.715	-32.293	-56.693	80.48
0.0282	-31.526	-48.258	-31.880	-48.893	-32.073	-48.539	-32.397	-49.454	56.12
0.0462	-32.124	-44.843	-32.374	-45.306	-32.629	-45.056	-32.750	-46.733	42.66
0.0774	-32.739	-40.224	-32.882	-40.503	-32.996	-40.360	-33.120	-40.755	25.14
0.0968	-33.429	-40.430	-33.546	-40.664	-33.667	-40.547	-33.780	-40.899	23.48
Фенилаланин									
0.0095	-31.790	-54.282	-32.177	-47.359	-32.568	-39.386	-32.917	-49.652	75.44
0.0282	-33.130	-55.622	-33.492	-48.674	-33.740	-40.618	-33.882	-50.617	50.08
0.0462	-36.251	-58.743	-36.399	-51.581	-36.462	-43.340	-36.602	-53.337	22.32
0.0774	-40.244	-62.736	-40.459	-56.142	-40.731	-47.609	-41.044	-57.779	53.44
0.0968	-40.244	-62.736	-40.459	-56.142	-40.731	-47.609	-41.044	-57.779	53.44
Серин									
0.0095	-31.093	-47.348	-31.374	-47.902	-31.637	-48.437	-31.914	-48.987	54.52
0.0282	-31.260	-46.179	-31.540	-46.710	-31.789	-47.209	-32.161	-47.831	50.04
0.0462	-31.631	-46.038	-31.757	-46.395	-32.085	-46.975	-32.327	-47.458	48.32
0.0774	-31.925	-44.215	-32.110	-44.606	-32.281	-44.986	-32.555	-45.463	41.22
0.0968	-32.124	-44.187	-32.279	-44.544	-32.493	-44.961	-32.777	-45.447	40.46
Метионин									
0.0095	-30.857	-47.359	-31.155	-47.853	-31.386	-48.359	-31.698	-48.946	55.08
0.0282	-30.925	-47.228	-31.240	-47.816	-31.463	-48.313	-31.762	-48.885	54.68
0.0462	-31.093	-46.334	-31.374	-46.871	-31.584	-47.337	-31.875	-47.883	51.12
0.0774	-31.247	-46.429	-31.540	-46.976	-31.755	-47.446	-32.024	-47.970	50.92
0.0968	-31.616	-44.073	-31.908	-44.574	-32.035	-44.910	-32.270	-45.353	41.78
Аспарагиновая кислота									
0.0095	-31.182	-45.618	-31.374	-46.053	-31.626	-46.547	-31.905	-47.068	48.42
0.0282	-31.496	-44.644	-31.615	-44.984	-31.767	-45.356	-32.097	-45.907	44.10
0.0462	-31.725	-44.337	-31.880	-44.703	-32.048	-45.083	-32.374	-45.620	42.30
0.0774	-32.050	-42.563	-32.177	-42.866	-32.350	-43.215	-32.580	-43.622	45.26
0.0968	-32.423	-41.105	-32.514	-41.342	-32.614	-41.587	-32.875	-41.994	49.12
Лизин									
0.0095	-31.424	-35.222	-31.482	-35.344	-31.543	-35.469	-31.616	-35.606	12.74
0.0282	-31.678	-39.126	-31.744	-39.317	-31.892	-39.590	-32.045	-39.867	24.98
0.0462	-32.143	-40.318	-32.257	-40.569	-32.350	-40.799	-32.469	-41.056	27.42
0.0774	-33.158	-42.007	-33.122	-42.219	-33.300	-42.446	-33.460	-42.754	29.68
0.0968	-33.158	-42.007	-33.222	-42.219	-33.300	-42.446	-33.460	-42.754	29.68

Максимальные погрешности  $\pm 0.5$  кДж·моль<sup>-1</sup> для  $\Delta G_m^0$ ,  $\pm 0.5$  кДж·моль<sup>-1</sup> для  $\Delta H_m^0$  и  $\pm 0.1$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> для  $\Delta S_m^0$ .

Таблица 15. Значения термодинамических параметров мицеллообразования ПДСН в водных растворах АК при разных температурах.

[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	298.15 К		303.15 К		308.15 К		313.15 К		$\Delta S_m^0$ , Дж (моль·К) <sup>-1</sup>
	$\Delta G_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta G_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta G_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta G_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	
Глицин									
0.0000	-46.372	-15.156	-45.620	-13.880	-45.173	-12.910	-44.776	-11.989	104.70
0.0095	-42.792	-23.740	-42.278	-22.907	-42.158	-22.467	-41.767	-21.757	63.90
0.0282	-41.331	-20.959	-41.066	-20.349	-40.850	-19.791	-40.264	-18.863	68.34
0.0462	-40.196	-15.950	-39.655	-15.003	-39.486	-14.427	-38.897	-13.432	81.32
0.0774	-38.784	-16.286	-38.454	-15.578	-38.056	-14.803	-37.659	-14.029	75.46
0.0968	-37.249	-22.383	-37.015	-21.900	-36.817	-21.453	-36.484	-20.870	49.86
Аланин									
0.0095	-43.488	-25.510	-42.967	-24.687	-42.871	-24.290	-42.515	-23.632	60.30
0.0282	-41.781	-24.190	-41.623	-23.737	-41.571	-23.390	-40.815	-22.339	59.00
0.0462	-40.495	-25.957	-40.370	-25.607	-40.236	-25.229	-39.727	-24.477	48.76
0.0774	-39.473	-19.330	-39.068	-18.587	-38.738	-17.919	-38.457	-17.301	67.56
0.0968	-37.836	-25.934	-37.596	-25.494	-37.316	-25.015	-37.264	-24.763	39.92
Лейцин									
0.0095	-44.132	-20.578	-43.569	-19.620	-43.322	-18.978	-42.887	-18.148	79.60
0.0282	-42.702	-21.569	-42.166	-20.678	-41.997	-20.155	-41.577	-19.381	70.88
0.0462	-41.168	-23.935	-40.849	-23.327	-40.698	-22.887	-40.255	-22.155	57.80
0.0774	-39.800	-25.990	-39.597	-25.555	-39.619	-25.245	-39.102	-24.597	46.32
0.0968	-38.636	-30.186	-38.522	-29.931	-38.296	-29.563	-38.200	-29.325	28.34

Максимальные погрешности  $\pm 0.5$  кДж·моль<sup>-1</sup> для  $\Delta G_m^0$ ,  $\pm 0.5$  кДж·моль<sup>-1</sup> для  $\Delta H_m^0$  и  $\pm 0.1$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> для  $\Delta S_m^0$ .

Из данных термодинамических параметров мицеллообразования следует, что для изученных систем значения  $\Delta G_m^0$  становятся отрицательнее с ростом температуры (Табл. 13-18), за исключением систем ДСН-Вит В<sub>1</sub>/В<sub>6</sub>/В<sub>12</sub>-вода (для систем ДСН-Вит В<sub>1</sub>/В<sub>6</sub>/В<sub>12</sub>-вода значения  $\Delta G_m^0$  с ростом температуры становятся менее отрицательными (Табл. 19-21)). Рост  $\Delta G_m^0$  с ростом температуры обусловлен ростом гидрофобного эффекта при высоких температурах [183,191]. В то же время, уменьшение  $\Delta G_m^0$  с ростом температуры для систем ДСН-Вит В<sub>1</sub>/В<sub>6</sub>/В<sub>12</sub>-вода позволяет заключить, что в этих системах фактор разрыхления структуры воды становится доминантным по сравнению с фактором гидрофобности. С

ростом концентрации АК/Вит значения  $\Delta G_m^0$  становятся менее отрицательными для систем ионные ПАВ-АК/Вит-вода (Табл. 13,15,17-21). Это означает, что в этих системах с ростом концентрации АК/Вит мицеллообразование становится менее благоприятным процессом. Обратная закономерность наблюдается для систем неионные ПАВ-АК/Вит-вода: с ростом концентрации АК/Вит значения  $\Delta G_m^0$  становятся более отрицательными, т.е. рост концентрации АК/Вит способствует мицеллообразованию в системе неионные ПАВ-АК/Вит-вода.

Таблица 16. Значения свободной энергии мицеллообразования ПДСН и ЧАС в водных растворах в отсутствие и в присутствии Ас при 303.15 К [169].

[Ас]·10 <sup>2</sup> , моль·л <sup>-1</sup>	$\Delta G_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	
	ПДСН	ЧАС
0.0	-30.726	-35.206
1.0	-30.591	-35.894
2.0	-31.362	-36.530
3.0	-31.824	-37.928
4.0	-32.353	-39.177
5.0	-32.642	-39.907
7.0	-33.119	-40.762
8.0	-33.703	-41.824

Максимальная погрешность  $\pm 0.5$  кДж·моль<sup>-1</sup> для  $\Delta G_m^0$ .

Отрицательные значения  $\Delta H_m^0$  изученных систем (за исключением системы ЦПБ-АК-вода) указывают на сильные взаимодействия между молекулами АК/Вит и мицеллярной системой. В системе ОС-25-АК-вода эти взаимодействия сильнее при низких концентрациях глицина, аланина, серина, лейцина, аспарагиновой кислоты и при высоких концентрациях фенилаланина и лизина. Из данных Табл. 17,18 следует, что сильные взаимодействия между молекулами Ас/НК и мицеллами более выражены при низких концентрациях Ас и высоких концентрациях НК. Это позволяет предположить, что НК, фенилаланин, лизин при высоких

концентрациях и глицин, аланин, серин, лейцин аспарагиновая кислота, Ас при низких концентрациях локализуются на внешней поверхности мицелл (outer palisade layer of micelle) (Рис. 5) [170]. Значения  $\Delta S_m^0$  положительны для всех изученных систем и уменьшаются с ростом концентрации АК и Вит. Положительные значения  $\Delta S_m^0$  указывают, что для изученных систем в процессе мицеллообразования доминирующей является энтропия. Это наблюдение объясняется как следствие реорганизации молекул воды при взаимодействии АК/Вит с мицеллами.

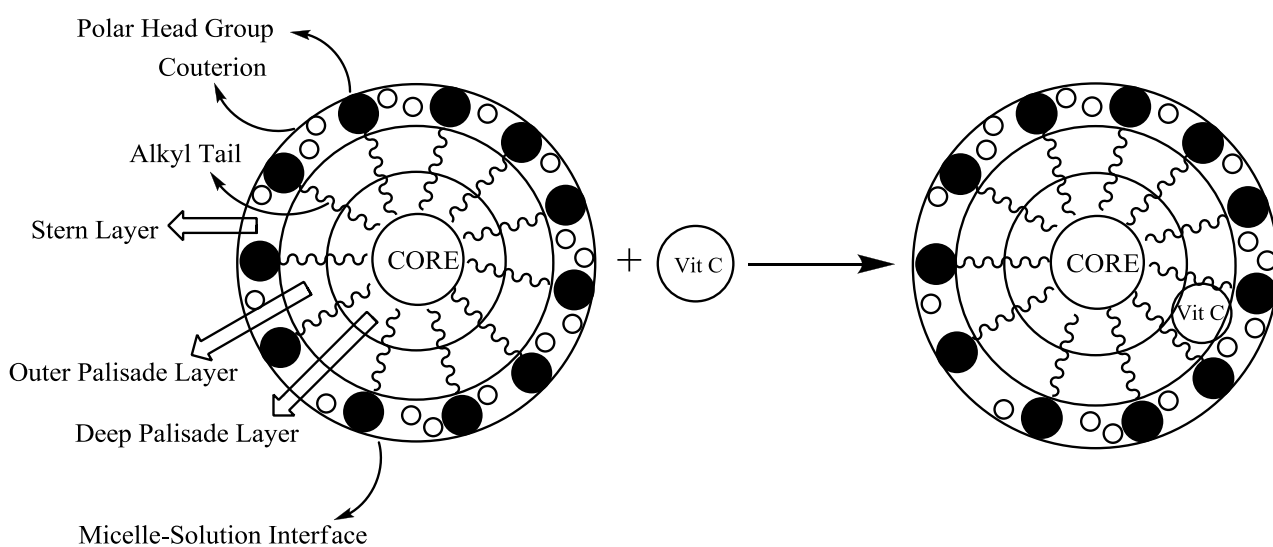


Рис. 5. Локализация Ас на внешней поверхности ионной мицеллы.

Согласно теории самоассоциации ПАВ, предложенной Нагараджан и др. [196], свободная энергия Гиббса мицеллообразования  $\Delta G_m^0$  определяется как: (а) свободная энергия Гиббса переноса алкильной цепи ПАВ (tail transfer Gibbs free energy of surfactants) ( $\Delta G_{II}^0$ ), которая учитывает изменение свободной энергии Гиббса вследствие переноса алкильной цепи ПАВ из объемной фазы в мицеллярное ядро; (б) межфазная свободная энергия Гиббса на границе раздела ядро агрегата/растворитель  $\Delta G_{\text{межфаз}}^0$ , предполагается, что образование мицелл создает новую фазу, и как следствие наблюдается контакт между гидрофобным ядром и объемной фазой; (в) свободная энергия Гиббса взаимодействия головок

(гидрофильных групп)  $\Delta G_{\text{электр}}^0$ , которая отражает электростатическое отталкивание между головками (гидрофильными группами) на поверхности мицелл; (г) свободная энергия Гиббса деформации  $\Delta G_{\delta}^0$ , предполагается, что алкильная цепь ПАВ внутри мицеллы имеет конформацию, которая отличается от таковой в растворе в отсутствие мицелл из-за требования максимальной упакованности молекул внутри мицеллы и (д) свободная энергия Гиббса стерических взаимодействий  $\Delta G_{\text{стерик}}^0$ , которая учитывает стерическое отталкивание между головками (гидрофильными группами) амфифила на поверхности мицелл. Среди этих компонентов свободной энергии Гиббса, зависимость ККМ от состава основной фазы контролируется свободной энергией Гиббса переноса алкильной цепи ПАВ ( $\Delta G_{\Pi}^0$ ), так как зависимость ККМ от других компонентов свободной энергии Гиббса мицеллообразования незначительна [197]. Свободная энергия Гиббса переноса алкильной цепи ПАВ рассчитывается по следующему уравнению [197]:

$$\Delta G_{\Pi}^0 = (\Delta G_{\text{м}}^0)_p - (\Delta G_{\text{м}}^0)_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (23)$$

где  $(\Delta G_{\text{м}}^0)_p$  и  $(\Delta G_{\text{м}}^0)_{\text{H}_2\text{O}}$  - свободные энергии Гиббса ПАВ в соразтворителе и в воде, соответственно. Положительные значения  $\Delta G_{\Pi}^0[\text{ЦПБ}]$  и  $\Delta G_{\Pi}^0[\text{ПДСН}]$  в водных растворах АК при 303.15 К (Табл. 22) могут быть связаны с уменьшением сольвофобных взаимодействий, вызванных увеличением сольватации углеводородного хвоста и преимуществом взаимодействия углеводородной части амфифила с гидрофобной частью соразтворителя (в данном случае АК), что приводит к увеличению ККМ [197-199]. Значения  $\Delta G_{\Pi}^0[\text{OC-25}]$  системы ОС-25-АК-вода становятся отрицательнее с ростом концентрации АК, указывая, что переход мономерного ПАВ в мицеллы протекает легче в присутствии АК (Табл. 22). Наблюдается некая корреляция между значениями  $\Delta G_{\Pi}^0[\text{OC-25}]$  и структурой нейтральных АК: значения  $\Delta G_{\Pi}^0[\text{OC-25}]$  становятся отрицательнее в ряду глицин-аланин-лейцин-фенилаланин. В этом ряду растет гидрофобность АК. Это означает, что чем длиннее алкильная цепь в молекуле АК и выше гидрофобность АК, чем легче происходит мицеллообразование, тем отрицательнее значения  $\Delta G_{\Pi}^0[\text{OC-25}]$ .

Таблица 17. Значения термодинамических параметров мицеллообразования изученных ПАВ в водных растворах в отсутствие и в присутствии Ас при разных температурах [168].

[Ас] 10 <sup>2</sup> , моль·л <sup>-1</sup>	$\Delta G_m^0$ ,	$\Delta H_m^0$ ,	$\Delta G_m^0$ ,	$\Delta H_m^0$ ,	$\Delta G_m^0$ ,	$\Delta H_m^0$ ,	$\Delta G_m^0$ ,	$\Delta H_m^0$ ,	$\Delta S_m^0$ , Дж
	кДж·моль <sup>-1</sup>	кДж·моль <sup>-1</sup>	кДж·моль <sup>-1</sup>	кДж·моль <sup>-1</sup>	кДж·моль <sup>-1</sup>	кДж·моль <sup>-1</sup>	кДж·моль <sup>-1</sup>	кДж·моль <sup>-1</sup>	(моль·К) <sup>-1</sup>
	298.15 К		303.15 К		308.15 К		313.15 К		
ДСН-Ас-вода									
0	-35.18	-6.30	-35.23	-6.71	-35.36	-5.80	-35.48	-6.03	102.50
1	-29.83	-6.07	-30.59	-6.36	-32.76	-5.49	-33.45	-5.77	98.36
2	-30.28	-5.76	-31.36	-5.99	-33.44	-5.13	-34.19	-5.41	90.72
3	-30.90	-5.32	-31.82	-5.57	-34.02	-4.98	-34.86	-4.97	82.55
4	-31.45	-4.93	-32.35	-5.11	-34.79	-4.72	-35.60	-4.66	74.13
5	-32.11	-4.70	-32.64	-4.78	-35.38	-4.49	-36.21	-4.23	66.96
7	-32.82	-4.57	-33.12	-4.46	-35.94	-4.17	-36.88	-3.81	60.41
8	-33.46	-4.32	-33.70	-4.18	-36.51	-3.93	-37.37	-3.40	54.87
ЦПБ-Ас-вода									
0	-44.97	24.31	-47.46	24.58	-49.38	23.91	-50.47	23.95	237.75
1	-45.73	-19.91	-47.89	-20.56	-50.79	-19.33	-52.33	-20.01	211.43
2	-41.29	-18.44	-46.53	-19.11	-47.31	-18.29	-50.29	-19.23	143.62
3	-37.31	-15.73	-45.93	-16.39	-46.92	-15.01	-48.91	-16.87	91.73
4	-35.84	-13.49	-40.18	-14.01	-44.10	-15.93	-46.82	-16.33	84.55
5	-31.34	-10.11	-37.91	-10.77	-41.92	-9.42	-42.44	-11.27	76.93
7	-27.77	-7.31	-34.76	-8.93	-38.99	-7.71	-40.07	-8.34	61.45
8	23.39	-3.94	-28.82	-4.77	-31.14	-3.21	-33.56	-4.83	57.36
ОС-20-Ас-вода									
0	-60.25	30.78	-63.12	29.55	-64.31	29.49	-65.71	28.62	349.12
1	-58.73	-40.32	-60.49	-38.29	-62.06	-37.45	-63.85	-36.32	270.79
2	-56.48	-37.21	-58.26	-36.74	-60.79	-35.61	-62.17	-34.71	245.67
3	-55.00	-32.48	-56.99	-31.94	-57.29	-31.22	-59.81	-30.46	191.22
4	-54.42	-29.61	-55.07	-29.01	-55.81	-28.61	-57.26	-27.10	185.63
5	-53.61	-27.82	-53.91	-26.46	-54.36	-25.84	-55.18	-24.50	169.44
7	-52.55	-26.55	-53.13	-26.12	-53.42	-25.77	-54.23	-23.97	162.71
8	-51.87	-25.62	-52.41	-24.91	-52.79	-24.18	-53.44	-23.04	158.29

Максимальные погрешности  $\pm 0.5$  кДж·моль<sup>-1</sup> для  $\Delta G_m^0$ ,  $\pm 0.5$  кДж·моль<sup>-1</sup> для  $\Delta H_m^0$  и  $\pm 0.1$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> для  $\Delta S_m^0$ .

Таблица 18. Значения термодинамических параметров мицеллообразования изученных ПАВ в водных растворах в отсутствие и в присутствии НК при разных температурах [167].

[НК] $\cdot 10^2$ , моль $\cdot$ л $^{-1}$	$\Delta G_m^0$ ,	$\Delta H_m^0$ ,	$\Delta G_m^0$ ,	$\Delta H_m^0$ ,	$\Delta G_m^0$ ,	$\Delta H_m^0$ ,	$\Delta G_m^0$ ,	$\Delta H_m^0$ ,	$\Delta S_m^0$ , Дж
	кДж $\cdot$ моль $^{-1}$	кДж $\cdot$ моль $^{-1}$	кДж $\cdot$ моль $^{-1}$	кДж $\cdot$ моль $^{-1}$	кДж $\cdot$ моль $^{-1}$	кДж $\cdot$ моль $^{-1}$	кДж $\cdot$ моль $^{-1}$	кДж $\cdot$ моль $^{-1}$	(моль $\cdot$ К) $^{-1}$
	298.15 К		303.15 К		308.15 К		313.15 К		
ДСН-НК-вода									
0	-35.18	-6.30	-35.23	-6.71	-35.36	-5.80	-35.48	-6.03	102.50
1	-36.74	-8.50	-36.86	-8.15	-37.00	-7.81	-37.27	-7.61	94.76
2	-35.50	-9.48	-35.61	-9.16	-35.78	-8.89	-35.84	-8.51	87.31
3	-34.28	-10.71	-34.46	-10.50	-34.72	-10.36	-34.84	-10.08	79.09
4	-33.02	-11.40	-33.89	-11.90	-34.07	-11.72	-34.27	-11.56	72.56
5	-31.54	-13.45	-32.78	-14.38	-32.99	-14.29	-33.07	-14.07	60.71
7	-30.29	-14.08	-31.27	-14.79	-31.47	-14.72	-31.59	-14.57	54.39
8	-29.09	-14.52	-30.25	-15.43	-30.40	-15.34	-30.49	-15.15	48.90
ЦПБ-НК-вода									
0	-44.97	24.31	-47.46	24.58	-49.38	23.91	-50.47	23.95	237.75
1	-46.04	3.42	-46.88	13.57	-48.69	12.76	-50.19	12.26	119.52
2	-45.33	-1.56	-46.45	-1.23	-47.63	-0.84	-49.41	-0.16	157.36
3	-44.26	-11.94	-45.41	-12.54	-46.50	-13.09	-48.26	-14.31	108.47
4	-42.98	-16.44	-44.36	-17.37	-45.48	-18.05	-46.86	-18.98	89.06
5	-41.68	-20.62	-43.49	-22.07	-44.35	-22.58	-45.52	-23.40	70.68
7	-40.25	-22.84	-42.30	-24.60	-43.33	-25.34	-44.17	-25.89	58.41
8	-39.00	-24.59	-41.29	-26.63	-42.29	-27.39	-43.40	-28.26	48.37
ОС-20-НК-вода									
0	-60.25	-6.30	-35.23	-6.71	-35.36	-5.80	-35.48	-6.03	102.50
1	-62.85	-8.50	-36.86	-8.15	-37.00	-7.81	-37.27	-7.61	94.76
2	-63.39	-9.48	-35.61	-9.16	-35.78	-8.89	-35.84	-8.51	87.31
3	-63.89	-10.71	-34.46	-10.50	-34.72	-10.36	-34.84	-10.08	79.09
4	-64.61	-11.40	-33.89	-11.90	-34.07	-11.72	-34.27	-11.56	72.56
5	-65.21	-13.45	-32.78	-14.38	-32.99	-14.29	-33.07	-14.07	60.71
7	-66.28	-14.08	-31.27	-14.79	-31.47	-14.72	-31.59	-14.57	54.39
8	-67.36	-14.52	-30.25	-15.43	-30.40	-15.34	-30.49	-15.15	48.90

Максимальная погрешность  $\pm 0.5$  кДж $\cdot$ моль $^{-1}$  для  $\Delta G_m^0$ ,  $\pm 0.5$  кДж $\cdot$ моль $^{-1}$  для  $\Delta H_m^0$  и  $\pm 0.1$  Дж $\cdot$ моль $^{-1}$ К $^{-1}$  для  $\Delta S_m^0$ .

Таблица 19. Значения термодинамических параметров мицеллообразования изученных ПАВ в водных растворах в отсутствие и в присутствии Вит В<sub>1</sub> при разных температурах [170].

	$\Delta G_m^0$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_m^0$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta G_m^0$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_m^0$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta G_m^0$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_m^0$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta G_m^0$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_m^0$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta S_m^0$ , Дж (моль К) <sup>-1</sup>
[ВитВ <sub>1</sub> ] 10 <sup>2</sup> , моль л <sup>-1</sup>	298.15 К		303.15 К		308.15 К		313.15 К		
ДСН -Вит В <sub>1</sub> -вода									
0	-35.18	-6.30	-35.23	-6.71	-35.36	-5.80	-35.48	-6.03	102.50
1	-37.13	-7.24	-36.99	-6.60	-36.73	-5.83	-36.50	-5.10	100.31
2	-36.23	-8.05	-35.64	-6.99	-35.61	-6.48	-35.11	-5.51	94.57
3	-35.10	-10.29	-34.29	-9.06	-33.99	-8.34	-33.79	-7.73	83.28
4	-34.11	-13.21	-32.74	-11.49	-32.57	-10.97	-32.29	-10.54	70.14
5	-33.06	-14.08	-31.56	-12.26	-31.47	-11.85	-31.02	-11.08	63.70
7	-31.64	-14.54	-30.43	-13.04	-30.40	-12.73	-29.73	-11.77	57.38
8	-30.62	-15.28	-29.48	-13.88	-29.17	-13.31	-28.68	-12.56	51.49
ЦПБ- Вит В <sub>1</sub> -вода									
0	-44.97	24.31	-47.46	24.58	-49.38	23.91	-50.47	23.95	237.75
1	-45.66	14.40	-46.78	14.27	-48.30	13.62	-49.46	13.62	201.53
2	-44.58	11.07	-45.70	10.88	-46.87	10.65	-48.07	10.38	186.74
3	-43.02	8.35	-44.40	7.83	-45.44	7.65	-46.94	7.01	172.38
4	-41.17	6.33	-42.85	5.45	-43.80	5.30	-45.56	4.33	159.41
5	-39.58	4.24	-40.76	3.80	-42.53	2.76	-43.96	2.07	147.06
7	-38.06	0.82	-39.17	0.36	-40.42	-0.24	-39.79	1.05	130.47
8	-37.12	-1.88	-38.19	-2.36	-39.18	-2.76	-38.27	-1.26	118.25
ОС-20- Вит В <sub>1</sub> -вода									
0	-60.25	30.78	-63.12	29.55	-64.31	29.49	-65.71	28.62	349.12
1	-62.62	31.14	-63.33	32.00	-63.97	32.94	-64.40	34.08	314.63
2	-62.82	22.32	-63.51	23.06	-64.32	23.68	-64.93	24.50	285.71
3	-63.05	14.20	-63.90	14.64	-64.61	15.23	-65.36	15.78	259.22
4	-63.32	1.51	-64.17	1.74	-64.84	2.16	-65.69	2.40	217.54
5	-63.78	-4.36	-64.45	-4.03	-65.35	-3.93	-66.04	-3.62	199.41
7	-64.29	-12.84	-64.92	-12.61	-65.58	-12.41	-66.38	-12.34	172.64
8	-64.73	-13.28	-65.41	-13.10	-65.92	-12.75	-66.75	-12.71	153.82

Максимальная погрешность  $\pm 0.5$  кДж моль<sup>-1</sup> для  $\Delta G_m^0$ ,  $\pm 0.5$  кДж моль<sup>-1</sup> для  $\Delta H_m^0$  и

$\pm 0.1$  Дж моль<sup>-1</sup>К<sup>-1</sup> для  $\Delta S_m^0$ .



Таблица 20. Значения термодинамических параметров мицеллообразования изученных ПАВ в водных растворах в отсутствие и в присутствии Вит В<sub>6</sub> при разных температурах [170].

	$\Delta G_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta G_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta G_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta G_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S_m^0$ , Дж· (моль·К) <sup>-1</sup>
[ВитВ <sub>6</sub> ] 10 <sup>2</sup> , моль·л <sup>-1</sup>	298.15 К		303.15 К		308.15 К		313.15 К		
ДСН -Вит В <sub>6</sub> -вода									
0	-35.18	-6.30	-35.23	-6.71	-35.36	-5.80	-35.48	-6.03	102.50
1	-37.35	-8.67	-36.98	-7.82	-36.89	-7.25	-36.77	-6.65	96.23
2	-36.54	-10.46	-35.91	-9.39	-35.82	-8.87	-35.69	-8.30	87.51
3	-35.49	-16.30	-34.59	-15.08	-34.49	-14.66	-34.36	-14.21	64.38
4	-34.45	-17.38	-33.34	-15.98	-33.29	-15.64	-33.08	-15.15	57.29
5	-33.47	-18.38	-32.35	-17.01	-32.04	-16.44	-31.57	-15.72	50.64
7	-32.24	-18.91	-31.09	-17.54	-31.06	-17.28	-30.10	-16.10	44.73
8	-31.04	-19.68	-30.31	-18.76	-29.81	-18.07	-28.85	-16.92	38.11
ЦПБ- Вит В <sub>6</sub> -вода									
0	-44.97	24.31	-47.46	24.58	-49.38	23.91	-50.47	23.95	237.75
1	-45.71	21.20	-46.55	21.47	-47.78	21.37	-49.56	20.71	224.52
2	-44.40	14.82	-45.51	14.71	-46.73	14.48	-48.21	14.00	198.74
3	-43.07	9.51	-44.49	8.97	-45.65	8.70	-46.88	8.35	176.45
4	-41.25	5.12	-42.89	4.26	-44.04	3.89	-45.56	3.15	155.61
5	-39.69	1.16	-41.31	0.23	-42.48	-0.26	-43.94	-1.03	137.08
7	-38.43	-4.23	-39.79	-5.02	-40.90	-5.56	-42.34	-6.42	114.75
8	-36.91	-9.01	-38.01	-9.64	-39.37	-10.53	-40.44	-11.13	93.63
ОС-20- Вит В <sub>6</sub> -вода									
0	-60.25	30.78	-63.12	29.55	-64.31	29.49	-65.71	28.62	349.12
1	-62.57	32.94	-63.27	33.84	-63.73	34.99	-64.14	36.18	320.51
2	-62.65	25.73	-63.40	26.46	-63.80	27.54	-64.27	28.56	296.57
3	-62.70	15.10	-63.54	15.57	-63.89	16.52	-64.38	17.34	261.08
4	-62.90	9.75	-63.67	10.20	-64.02	11.06	-64.53	11.77	243.78
5	-63.05	2.01	-63.81	2.34	-64.14	3.11	-64.65	3.69	218.33
7	-63.20	-5.51	-63.93	-5.27	-64.29	-4.66	-64.81	-4.22	193.59
8	-63.32	-10.64	-64.08	-10.51	-64.42	-9.97	-64.98	-9.64	176.79
Максимальная погрешность ± 0.5 кДж·моль <sup>-1</sup> для $\Delta G_m^0$ , ± 0.5 кДж·моль <sup>-1</sup> для $\Delta H_m^0$ и ± 0.1 Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> для $\Delta S_m^0$ .									

Таблица 21. Значения термодинамических параметров мицеллообразования изученных ПАВ в водных растворах в отсутствие и в присутствии Вит В<sub>12</sub> при разных температурах [170].

	$\Delta G_m^0$ , кДж/моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_m^0$ , кДж/моль <sup>-1</sup>	$\Delta G_m^0$ , кДж/моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_m^0$ , кДж/моль <sup>-1</sup>	$\Delta G_m^0$ , кДж/моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_m^0$ , кДж/моль <sup>-1</sup>	$\Delta G_m^0$ , кДж/моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_m^0$ , кДж/моль <sup>-1</sup>	$\Delta S_m^0$ , Дж (моль К) <sup>-1</sup>
[ВитВ <sub>12</sub> ] 10 <sup>2</sup> , моль л <sup>-1</sup>	298.15 К		303.15 К		308.15 К		313.15 К		
ДСН -Вит В <sub>12</sub> -вода									
0	-35.18	-6.30	-35.23	-6.71	-35.36	-5.80	-35.48	-6.03	102.50
1	-37.13	-8.65	-36.94	-7.98	-36.88	-7.44	-36.46	-6.55	95.57
2	-35.97	-9.64	-35.77	-9.00	-35.61	-8.40	-35.07	-7.42	88.34
3	-35.10	-11.05	-34.90	-10.44	-34.47	-9.61	-33.75	-8.48	80.72
4	-33.99	-12.10	-33.58	-11.30	-33.40	-10.78	-32.64	-9.65	73.44
5	-32.91	-13.60	-32.28	-12.64	-32.31	-12.35	-31.37	-11.08	64.81
7	-31.82	-14.83	-31.22	-13.95	-31.02	-13.46	-30.08	-12.24	57.00
8	-30.79	-16.04	-29.97	-14.98	-29.58	-14.34	-29.04	-13.55	49.48
ЦПБ- Вит В <sub>12</sub> -вода									
0	-44.97	24.31	-47.46	24.58	-49.38	23.91	-50.47	23.95	237.75
1	-45.38	19.65	-46.55	19.57	-48.02	19.19	-49.56	18.75	218.23
2	-44.03	11.01	-45.42	10.55	-46.59	10.30	-47.83	9.98	184.71
3	-42.12	7.75	-43.80	6.91	-44.96	6.58	-46.13	6.25	167.35
4	-40.24	2.34	-41.90	1.40	-43.07	1.02	-44.47	0.26	142.90
5	-38.43	0.20	-40.07	-1.20	-41.18	-1.67	-42.51	-2.36	128.29
7	-36.88	-1.40	-38.22	-2.14	-39.31	-2.64	-40.63	-1.50	119.06
8	-35.09	-0.40	-36.40	-1.12	-37.77	-1.91	-38.77	-2.33	116.42
ОС-20- Вит В <sub>12</sub> -вода									
0	-60.25	30.78	-63.12	29.55	-64.31	29.49	-65.71	28.62	349.12
1	-62.57	33.74	-63.33	34.59	-63.78	35.76	-64.14	37.02	323.18
2	-62.71	28.16	-63.48	28.91	-63.92	30.00	-64.27	31.17	304.93
3	-62.87	22.27	-63.65	22.92	-64.04	23.96	-64.38	25.05	285.72
4	-63.0.	14.84	-63.81	15.35	-64.19	16.28	-64.51	17.27	261.27
5	-63.20	8.18	-63.96	8.76	-64.34	9.58	-64.65	10.46	239.52
7	-63.36	-0.51	-64.14	-0.23	-64.48	0.48	-64.81	1.20	210.91
8	-63.48	-5.59	-64.32	-5.46	-64.61	-4.78	-65.00	-4.19	194.27
Максимальная погрешность ± 0.5 кДж/моль <sup>-1</sup> для $\Delta G_m^0$ , ± 0.5 кДж/моль <sup>-1</sup> для $\Delta H_m^0$ и ± 0.1 Дж/моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup> для $\Delta S_m^0$ .									

Таблица 22. Значения свободной энергии Гиббса переноса алкильной цепи ПАВ в водных растворах АК при 303.15 К [164,165].

[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	$\Delta G_{II}^0$ [ЦПБ], кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta G_{II}^0$ [ОС – 25], кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta G_{II}^0$ [ПДСН], кДж·моль <sup>-1</sup>
Глицин			
0.0000	-	-	-
0.0095	0.97	-0.16	3.342
0.0282	2.08	-0.28	4.554
0.0462	3.74	-0.46	5.965
0.0774	4.83	-0.59	7.166
0.0968	5.84	-0.73	8.605
Аланин			
0.0095	0.80	-0.40	2.652
0.0282	2.15	-0.49	3.997
0.0462	3.25	-0.70	5.250
0.0774	4.61	-0.87	6.552
0.0968	5.33	-1.15	8.024
Лейцин			
0.0095	0.46	-0.34	2.051
0.0282	1.07	-0.73	3.454
0.0462	1.95	-1.22	4.771
0.0774	2.85	-1.73	6.023
0.0968	3.73	-2.39	7.098
Фенилаланин			
0.0095	0.02	-1.02	-
0.0282	0.86	-2.34	-
0.0462	1.47	-5.25	-
0.0774	2.20	-9.30	-
0.0968	2.82	-9.30	-

Таблица 22. (продолжение)

[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	$\Delta G_{II}^o$ [ЦПБ], кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta G_{II}^o$ [ОС – 25], кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta G_{II}^o$ [ПДСН], кДж·моль <sup>-1</sup>
Серин			
0.0095	1.11	-0.22	-
0.0282	2.08	-0.39	-
0.0462	3.31	-0.61	-
0.0774	4.85	-0.86	-
0.0968	6.05	-1.06	-
Метионин			
0.0095	1.34	0.00	-
0.0282	2.34	-0.09	-
0.0462	3.61	-0.22	-
0.0774	5.42	-0.39	-
0.0968	6.91	-0.75	-
Аспарагиновая кислота			
0.0095	2.56	-0.22	-
0.0282	4.22	-0.46	-
0.0462	5.81	-0.73	-
0.0774	7.20	-1.02	-
0.0968	8.47	-1.36	-
Лизин			
0.0095	0.59	-0.28	-
0.0282	1.15	-0.59	-
0.0462	2.00	-0.83	-
0.0774	3.08	-1.97	-
0.0968	3.85	-1.97	-

Мицеллообразование анионного ПАВ ПДСН изучалось также в присутствии маслорастворимых витаминов Е и А в этанольных растворах. Выбор этанола в качестве среды для изучения мицеллообразования связано с совместным применением ПДСН и этанола во многих промышленных процессах и производственных продуктах. Общеизвестно,

что природа взаимодействий в растворах ПАВ зависит от свойств среды. В органических растворителях движущей силой мицеллообразования являются сольвофобные взаимодействия, аналогичные гидрофобным взаимодействиям в водной среде: в этом и состоит основное различие [200-202]. Изучение мицеллообразования ПАВ в неводных растворителях, в основном, фокусируется на двух аспектах: 1) структурные особенности растворителя и 2) структурные свойства образующихся мицеллярных систем. В этом направлении проведены многочисленные исследования, например, хорошо изучен процесс формирования мицелл в глицерине [202-204], в формамиде [205-212], в этиленгликоле [186,200,202,213-217]. Для мицеллообразования в органических растворах растворитель должен иметь высокие значения энергии когезии и диэлектрической проницаемости и быть способным к образованию водородных связей [217]. Надо отметить, что последнее условие является необходимым для мицеллообразования ПАВ в неводной среде и некоторыми авторами считается превалирующим [218].

Экспериментально определенные значения ККМ ПДСН в этанольных растворах в отсутствие и в присутствии витаминов Е и А при разных температурах приведены в Табл. 23 [219]. Из данных, приведенных в Табл. 23 следует, что значения ККМ ПДСН в этанольных растворах растут с ростом температуры, что является результатом разрыхления структуры органического растворителя [174,198]. Значения ККМ ПДСН в этанольных растворах растут также с ростом концентрации витаминов Е и А, т.е. мицеллообразование в присутствии витаминов Е и А затрудняется. В Табл. 24 приведены значения  $\beta$  ПДСН в этанольных растворах в отсутствие и в присутствии витаминов Е и А [219]. Рост значений  $\beta$  ПДСН с ростом концентрации витаминов Е и А может быть одной из причин затруднения мицеллообразования ПДСН в присутствии этих витаминов.

Таблица 23. Значения ККМ ПДСН в этанольных растворах в отсутствие и в присутствии витамина Е и витамина А при разных температурах [219].

	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
	ККМ $10^3$ , моль $л^{-1}$			
[Витамин Е] $10^5$ , моль $л^{-1}$				
0.0	2.63	3.25	3.35	3.45
1.0	2.90	3.35	3.42	3.46
2.5	3.10	3.42	3.50	3.56
5.0	3.43	3.50	3.60	3.63
7.5	3.48	3.56	3.68	4.77
[Витамин А] $10^5$ , моль $л^{-1}$				
1.0	2.81	3.10	3.40	3.60
2.5	3.00	3.27	3.47	370
5.0	3.42	3.57	3.80	3.90

Максимальная погрешность значений ККМ не более, чем  $\pm 2\%$ .

Таблица 24. Значения степени связывания противоионов  $\beta$  ПДСН в этанольных растворах в отсутствие и в присутствии витамина Е и витамина А при разных температурах [219].

	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
	$\beta$			
[Витамин Е] $10^5$ , моль $л^{-1}$				
0.0	0.707	0.649	0.566	0.525
1.0	0.792	0.654	0.616	0.582
2.5	0.855	0.840	0.793	0.697
5.0	0.910	0.901	0.835	0.716
7.5	0.989	0.922	0.877	0.732
[Витамин А] $10^5$ , моль $л^{-1}$				
1.0	0.701	0.650	0.552	0.521
2.5	0789	0.655	0.612	0.580
5.0	0.850	0.835	0.789	0.695
7.5	0.900	0.880	0.871	0.730

Максимальная погрешность значений  $\beta$  не менее, чем  $\pm 2\%$ .

Значения термодинамических параметров мицеллообразования для системы ПДСН-витамин Е/витамин А-этанол, рассчитанные согласно ур. (18,20,22), приведены в Табл. 25 [219], из которой следует, что с ростом концентрации витаминов Е и А значения  $\Delta G_m^0$  становятся менее отрицательными, подтверждая выявленные закономерности ККМ (с ростом концентрации витаминов Е и А в изученных системах мицеллообразование затрудняется). Об этом свидетельствуют также значения  $\Delta G_{II}^0$ , рассчитанные по ур. (23) и приведенные в Табл. 26 [219]. Значения  $\Delta G_m^0$  положительны и растут с ростом концентрации витаминов Е и А, подтверждая, что переход мономерных молекул (ионов) ПДСН в мицеллы затрудняется в присутствии маслорастворимых витаминов.

Таблица 25. Значения термодинамических параметров мицеллообразования ПДСН в этанольных растворах в отсутствие и в присутствии витамина Е и витамина А при разных температурах [219].

	298.15 К		303.15 К		308.15 К		313.15 К		
	$\Delta G_m^0$ ,	$\Delta H_m^0$ ,	$\Delta G_m^0$ ,	$\Delta H_m^0$ ,	$\Delta G_m^0$ ,	$\Delta H_m^0$ ,	$\Delta G_m^0$ ,	$\Delta H_m^0$ ,	$\Delta S_m^0$ , Дж
	кДж·моль <sup>-1</sup>	кДж·моль <sup>-1</sup>	кДж·моль <sup>-1</sup>	кДж·моль <sup>-1</sup>	кДж·моль <sup>-1</sup>	кДж·моль <sup>-1</sup>	кДж·моль <sup>-1</sup>	кДж·моль <sup>-1</sup>	(моль·К) <sup>-1</sup>
[Витамин Е]·10 <sup>5</sup> , моль·л <sup>-1</sup>									
0.0	-31.92	77.68	-33.19	78.25	-35.70	77.58	-37.21	77.90	367.6
1.0	-29.53	4.28	-29.97	4.41	-30.60	4.34	-31.21	4.30	113.4
2.5	-22.80	88.71	-24.75	90.50	-26.11	89.14	-28.58	88.54	374.0
5.0	-20.19	115.83	-23.39	114.91	-25.11	115.47	-27.22	115.64	456.2
7.5	-18.26	156.01	-20.24	156.95	-23.69	156.42	-26.85	156.19	584.5
[Витамин А]·10 <sup>5</sup> , моль·л <sup>-1</sup>									
1.0	-29.65	82.57	-33.16	80.95	-34.43	81.56	-35.59	82.28	376.4
2.5	-27.97	63.50	-28.55	64.46	-29.97	64.57	-32.61	63.46	306.8
5.0	-27.66	69.89	-28.00	71.19	-29.78	71.05	-32.52	69.94	327.2
7.5	-27.46	30.60	-27.20	30.87	-27.68	31.44	-31.56	30.19	194.0
Максимальные погрешности ± 0.5 кДж·моль <sup>-1</sup> для $\Delta G_m^0$ , ± 0.5 кДж·моль <sup>-1</sup> для $\Delta H_m^0$ и ± 0.1 Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> для $\Delta S_m^0$ .									

Таблица 26. Значения свободной энергии Гиббса переноса алкильной цепи ПДСН в этанольных растворах витамина Е и витамина А при разных температурах [219].

	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
	$\Delta G_{II}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>			
[Витамин Е]·10 <sup>5</sup> , моль·л <sup>-1</sup>				
1.0	2.39	3.22	5.10	6.00
2.5	9.12	8.44	9.59	8.63
5.0	11.73	9.80	10.59	9.99
7.5	13.66	12.95	12.01	10.36
[Витамин А]·10 <sup>5</sup> , моль·л <sup>-1</sup>				
1.0	2.45	0.47	1.81	1.67
2.5	4.13	5.05	6.27	4.61
5.0	4.26	5.19	5.92	4.69
7.5	4.64	5.25	7.36	6.65

Таким образом, мицеллообразование ПАВ в присутствии АК и Вит является результатом совместного действия ряда факторов, один из которых становится доминирующим при определенных условиях.

### 1.3.2 АДСОРБЦИЯ ПАВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОЗДУХ/РАСТВОР В ПРИСУТСТВИИ АМИНОКИСЛОТ

Одной из фундаментальных характеристик ПАВ является их тенденция адсорбироваться на поверхности раздела фаз. Адсорбция ПАВ изучается для определения 1) концентрации ПАВ на поверхности раздела фаз, чтобы определить насколько поверхность раздела фаз покрыта (и тем самым насколько заряжена) молекулами ПАВ: применяемость ПАВ во многих процессах (детергирование, эмульгирование, вспенивание и т.д.) зависит от их концентрации на поверхности раздела фаз; 2) ориентации и компактности молекул/мицелл ПАВ на поверхности раздела фаз, от которых зависит вследствие адсорбции поверхность раздела фаз станет более гидрофильной или более гидрофобной; 3) изменения энергетических термодинамических параметров системы вследствие адсорбции, поскольку



эти величины дают ценную информацию о природе и механизме взаимодействий, протекающих в системе.

Данные поверхностного натяжения применялись для расчета количества ПАВ адсорбированного на единице поверхности воздух/раствор в отсутствие и в присутствии АК.

Уравнение адсорбции Гиббса можно представить как [220]:

$$d\gamma = -\Gamma d\mu = -\Gamma RT d \ln c \quad (24)$$

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \left( \frac{d\gamma}{d \ln c} \right), \quad (25)$$

где  $d\gamma$ ,  $d\mu$ ,  $R$ ,  $T$  и  $c$  - изменение поверхностного натяжения в растворе, химический потенциал, газовая константа, абсолютная температура и концентрация ПАВ в растворе, соответственно.

Максимальная плотность адсорбции рассчитывалась согласно следующему уравнению [220]:

$$\Gamma_{\text{макс}} = -1/(2.303nRT) \lim_{c \rightarrow \text{ККМ}} (d\gamma/d \log c)_T, \quad (26)$$

где  $n$  равно 2 (для ионного ПАВ) [220,221].

Минимальная площадь, приходящая на каждую молекулу ПАВ ( $A_{\text{мин}}$ ), рассчитывалась по следующему уравнению [213]:

$$A_{\text{мин}} = 10^{18} / N\Gamma_{\text{макс}}, \quad (27)$$

где  $N$  - число Авогадро,  $10^{18}$  - коэффициент, обусловленный переходом от  $\text{м}^2$  к  $\text{нм}^2$ .

Стандартная свободная энергия адсорбции рассчитывалась по следующему уравнению:

$$\Delta G_{\text{адс}}^0 = \Delta G_{\text{т}}^0 - (\Pi_{\text{ККМ}} / \Gamma_{\text{макс}}), \quad (28)$$

где  $\Pi_{\text{ККМ}} = \gamma_0 - \gamma_{\text{ККМ}}$ ,  $\gamma_0$  и  $\gamma_{\text{ККМ}}$  - значения поверхностного натяжения растворителя и раствора ПАВ при ККМ, соответственно.

Значения  $\Gamma_{\text{макс}}$ ,  $A_{\text{мин}}$ ,  $\Pi_{\text{ККМ}}$  и  $\Delta G_{\text{адс}}^0$  при 303.15 К для изученных ПАВ в отсутствие и в присутствии АК приведены в Табл. 27-29 [164,165]. Рассчитанные значения  $\Gamma_{\text{макс}}$  и  $A_{\text{мин}}$  ЦПБ в водных растворах в отсутствие добавок при 303.15 К соответственно чуть меньше и

чуть выше литературных данных (литературное значение  $\Gamma_{\text{макс}}$  в водных растворах для ЦПБ равно  $1.84 \cdot 10^{-6}$  моль $\cdot$ м $^{-2}$ , а  $A_{\text{мин}}$  -  $0.90$  нм $^2$ ·молекула $^{-1}$  при  $303.15$  К, соответственно [222]), однако находятся в пределах стандартных погрешностей.

Из данных Табл. 27-29 следует, что значения  $\Gamma_{\text{макс}}$  выше в присутствии АК, чем в отсутствие: это означает, что АК способствуют адсорбции ПАВ. Значения  $\Gamma_{\text{макс}}$  и  $\Pi_{\text{ККМ}}$  уменьшаются с ростом концентрации АК, указывая, что адсорбция ПАВ менее эффективна при высоких концентрациях АК. Уменьшение  $\Gamma_{\text{макс}}$  и  $\Pi_{\text{ККМ}}$  в присутствии АК указывает также, что вследствие взаимодействия алкильной части ПАВ с АК происходит перемещение молекул ПАВ от поверхности раствора в объемную фазу [220]. Это подтверждается также поведением параметра  $pC_{20}$  ( $C_{20}$  требуемая молярная концентрация ПАВ для снижения поверхностного натяжения растворителя на  $20$  мН $\cdot$ м $^{-1}$  и указывает на приоритетное присутствие ПАВ на поверхности раздела фаз воздух/раствор по сравнению с присутствием ПАВ в объемной фазе). Высокие значения  $pC_{20}$  свидетельствуют об эффективной адсорбции ПАВ на поверхности раздела фаз. С ростом концентрации АК значения  $pC_{20}$  уменьшаются: это означает, что адсорбция на разделе фаз воздух/раствор уменьшается с ростом концентрации АК, приводя к росту числа молекул ПАВ в объемной фазе.

Согласно литературным данным [223], физико-химические свойства водных растворов ПАВ в присутствии добавок могут подвергаться изменению по двум механизмам:

- 1) вследствие специфических взаимодействий между молекулами ПАВ и добавки, или
- 2) вследствие структурных изменений растворителя. Известно [58,224,225], что гидрофильные головки изученных ПАВ (оксиэтиленные части полиоксиэтиленных групп неионного ПАВ и головки ионных ПАВ) могут в равной степени взаимодействовать как с отрицательно, так и с положительно заряженными группами АК. В результате этих гидрофильно-ионных взаимодействий между оксиэтиленными частями полиоксиэтиленных групп неионных ПАВ/головками ПАВ и заряженных центров АК ( $NH_3^+$ ,  $COO^-$ ) некоторые молекулы ПАВ могут переместиться с поверхности раздела фаз в объем раствора, тем самым приводя к уменьшению значений  $\Gamma_{\text{макс}}$  в присутствии АК. Также известно, что АК влияют на

структуру воды, приводя к определенным изменениям [226]. Следовательно, наблюдаемые закономерности  $\Gamma_{max}$  (и адсорбционных параметров, в общем) являются результатом совместного действия указанных двух факторов.

Таблица 27. Значения параметров адсорбции ЦПБ в отсутствие и в присутствии АК при 303.15 К [164].

[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	$\Delta G_{ads}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Gamma_{max} \cdot 10^6$ , моль·м <sup>-2</sup>	$A_{min}$ , (нм <sup>2</sup> ·молекула <sup>-1</sup> )	$\Pi_{KKM}$ , мН·м <sup>-1</sup>	$pC_{20}$
Глицин					
0.0000	-49.91	1.32	1.26	28.5	2.74
0.0095	-48.45	1.57	1.06	26.2	2.86
0.0282	-47.39	1.38	1.20	23.6	2.69
0.0462	-46.13	1.10	1.51	23.1	2.51
0.0774	-45.12	1.00	1.66	21.9	2.39
0.0968	-43.96	0.94	1.77	19.3	2.11
Аланин					
0.0095	-48.82	1.27	1.31	27.3	2.84
0.0282	-47.62	1.29	1.29	26.0	2.66
0.0462	-45.76	1.07	1.55	24.2	2.54
0.0774	-45.36	0.95	1.75	21.9	2.41
0.0968	-44.42	0.95	1.75	18.88	2.16
Лейцин					
0.0095	-49.00	1.63	1.02	27.7	2.80
0.0282	-48.72	1.48	1.12	26.9	2.68
0.0462	-48.22	1.34	1.24	25.8	2.60
0.0774	-47.61	1.22	1.36	25.0	2.48
0.0968	-47.20	1.07	1.55	24.2	2.22

Допустимые погрешности  $\pm 0.5 \cdot 10^{-6}$  моль·м<sup>-2</sup> для  $\Gamma_{max}$ ,  $\pm 0.4$  нм<sup>2</sup>·молекула<sup>-1</sup> для  $A_{min}$ ,  $\pm 0.2$  мН·м<sup>-1</sup> для  $\Pi_{KKM}$  и  $\pm 0.02$  для  $pC_{20}$ .

Таблица 27. (продолжение)

[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	$\Delta G_{адс}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Gamma_{макс} \cdot 10^6$ , моль·м <sup>-2</sup>	$A_{мин}$ , (нм <sup>2</sup> ·молекула <sup>-1</sup> )	$\Pi_{ККМ}$ , мН·м <sup>-1</sup>	$pC_{20}$
Фенилаланин					
0.0095	-49.32	1.77	0.94	28.0	2.75
0.0282	-48.66	1.56	1.06	27.6	2.69
0.0462	-48.11	1.49	1.11	27.1	2.62
0.0774	-47.56	1.33	1.25	26.5	2.55
0.0968	-46.94	1.33	1.25	26.5	2.55
Серин					
0.0095	-48.49	1.48	1.12	27.2	2.80
0.0282	-47.83	1.24	1.33	26.6	2.72
0.0462	-46.62	1.19	1.40	25.9	2.59
0.0774	-45.37	1.01	1.64	24.7	2.44
0.0968	-44.18	0.96	1.73	23.8	2.29
Метионин					
0.0095	-48.30	1.43	1.16	27.0	2.78
0.0282	-47.52	1.25	1.33	26.3	2.69
0.0462	-46.50	1.10	1.51	25.8	2.53
0.0774	-44.78	1.00	1.66	24.5	2.42
0.0968	-43.27	0.97	1.71	23.5	2.31
Аспарагиновая кислота					
0.0095	-47.14	1.39	1.20	27.0	2.75
0.0282	-45.86	1.12	1.48	26.0	2.68
0.0462	-44.40	1.01	1.64	24.8	2.60
0.0774	-42.92	0.98	1.70	23.2	2.53
0.0968	-41.59	0.94	1.77	21.6	2.47
Лизин					
0.0095	-49.06	1.44	1.15	27.3	2.73
0.0282	-48.68	1.28	1.30	26.4	2.65
0.0462	-47.98	1.12	1.48	24.9	2.57
0.0774	-47.02	1.02	1.63	23.8	2.50
0.0968	-46.18	0.97	1.71	22.1	2.44

Допустимые погрешности  $\pm 0.5 \cdot 10^{-6}$  моль·м<sup>-2</sup> для  $\Gamma_{макс}$ ,  $\pm 0.4$  нм<sup>2</sup>·молекула<sup>-1</sup> для  $A_{мин}$ ,  $\pm 0.2$  мН·м<sup>-1</sup> для  $\Pi_{ККМ}$  и  $\pm 0.02$  для  $pC_{20}$ .

Таблица 28. Значения параметров адсорбции ОС-25 в отсутствие и в присутствии АК при 303.15 К [165].

[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	$\Delta G_{адс}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Gamma_{макс.} \cdot 10^8$ , моль·см <sup>-2</sup>	$A_{мин}$ , (нм <sup>2</sup> ·молекула <sup>-1</sup> )	$\Pi_{ККМ}$ , мН·м <sup>-1</sup>
Глицин				
0.0000	-22.69	14.18	0.12	23.70
0.0095	-22.60	16.47	0.10	23.29
0.0282	-22.71	14.78	0.11	20.83
0.0462	-22.91	13.00	0.13	18.54
0.0774	-23.10	11.98	0.14	17.91
0.0968	-22.98	10.14	0.16	12.43
Аланин				
0.0095	-22.70	15.20	0.11	22.14
0.0282	-23.06	13.94	0.12	21.63
0.0462	-23.51	11.73	0.14	20.94
0.0774	-23.95	9.23	0.18	19.01
0.0968	-24.44	8.30	0.20	18.88
Фенилаланин				
0.0095	-23.14	20.74	0.08	22.59
0.0282	-24.59	17.64	0.09	21.74
0.0462	-27.46	16.85	0.10	20.12
0.0774	-31.65	15.07	0.11	19.82
0.0968	-31.65	15.07	0.11	19.98
Серин				
0.0095	-22.41	22.96	0.07	26.86
0.0282	-22.69	21.47	0.08	25.77
0.0462	-22.88	19.92	0.08	24.93
0.0774	-23.13	20.92	0.08	26.16
0.0968	-23.26	23.95	0.07	28.20

Допустимые погрешности  $\pm 0.5 \cdot 10^8$  моль·см<sup>-2</sup> для  $\Gamma_{макс}$ ,  $\pm 0.4$  нм<sup>2</sup>·молекула<sup>-1</sup> для  $A_{мин}$ ,  $\pm 0.2$  мН·м<sup>-1</sup> для  $\Pi_{ККМ}$  и  $\pm 0.02$  для  $pC_{20}$ .

Таблица 28. (продолжение)

[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	$\Delta G_{адс}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Gamma_{макс.} \cdot 10^8$ , моль·см <sup>-2</sup>	$A_{мин}$ , (нм <sup>2</sup> ·молекула <sup>-1</sup> )	$\Pi_{ККМ}$ , мН·м <sup>-1</sup>
Лейцин				
0.0095	-22.47	18.32	0.09	20.32
0.0282	-22.47	16.79	0.10	17.11
0.0462	-23.38	14.37	0.12	16.39
0.0774	-23.94	13.21	0.13	15.78
0.0968	-24.71	11.73	0.14	15.20
Метионин				
0.0095	-38.85	15.39	0.11	23.42
0.0282	-38.75	14.67	0.11	21.64
0.0462	-38.97	13.55	0.12	20.13
0.0774	-39.64	12.27	0.14	18.97
0.0968	-24.73	10.98	0.15	16.28
Аспарагиновая кислота				
0.0095	-22.52	20.45	0.08	26.20
0.0282	-22.81	18.71	0.09	24.94
0.0462	-23.10	16.94	0.10	22.94
0.0774	-23.35	15.44	0.11	20.05
0.0968	-23.62	14.20	0.12	17.67
Лизин				
0.0095	-22.35	18.72	0.09	19.71
0.0282	-22.69	16.77	0.10	18.06
0.0462	-23.25	14.46	0.11	16.25
0.0774	-24.35	11.52	0.14	15.72

Допустимые погрешности  $\pm 0.5 \cdot 10^{-8}$  моль·см<sup>-2</sup> для  $\Gamma_{макс.}$ ,  $\pm 0.4$  нм<sup>2</sup>·молекула<sup>-1</sup> для  $A_{мин}$ ,  $\pm 0.2$  мН·м<sup>-1</sup> для  $\Pi_{ККМ}$  и  $\pm 0.02$  для  $pC_{20}$ .

Таблица 29. Значения адсорбционных параметров ПДСН в водных растворах в отсутствие и в присутствии АК при 303.15 К.

[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	$\Delta G_{адс}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Gamma_{макс} \cdot 10^8$ , моль·см <sup>-2</sup>	$A_{мин}$ , (Å <sup>2</sup> ·молекула <sup>-1</sup> )	$\Pi_{ККМ}$ , мН·м <sup>-1</sup>
Глицин				
0.0000	-52.49	5.18	0.32	35.61
0.0095	-47.67	6.26	0.26	33.74
0.0282	-46.43	5.65	0.30	30.28
0.0462	-45.50	4.91	0.34	28.69
0.0774	-45.50	4.13	0.40	27.04
0.0968	-44.96	3.27	0.50	25.98
Аланин				
0.0095	-48.20	6.35	0.26	33.21
0.0282	-46.75	5.79	0.28	29.71
0.0462	-45.64	5.03	0.34	26.51
0.0774	-44.71	4.66	0.36	25.31
0.0968	-43.75	3.93	0.42	24.19
Лейцин				
0.0095	-48.80	6.64	0.26	34.71
0.0282	-47.53	6.15	0.28	32.96
0.0462	-46.40	5.70	0.30	31.65
0.0774	-45.53	5.09	0.32	30.20
0.0968	-44.77	4.63	0.36	28.92

Допустимые погрешности  $\pm 0.5 \cdot 10^{-8}$  моль·см<sup>-2</sup> для  $\Gamma_{макс}$ ,  $\pm 0.4$  нм<sup>2</sup>·молекула<sup>-1</sup> для  $A_{мин}$ ,  $\pm 0.2$  мН·м<sup>-1</sup> для  $\Pi_{ККМ}$  и  $\pm 0.02$  для  $pC_{20}$ .

Среди полученных результатов интересным является то, что в системе ОС-25-АК-вода нейтральные АК глицин, аланин, фенилаланин и лейцин проявляют одинаковый эффект на адсорбционные параметры ОС-25, а серин- иной. Надо отметить, что подобное наблюдалось также при изучении иных мицеллярных свойств системы ОС-25-АК-вода ([227], см. разделы 1.3.3, 1.3.7, 1.3.8). Предполагается, что это связано с присутствием полярной –ОН группы в молекуле серина, что способствует проявлению дополнительных взаимодействий между

оксиэтиленными частями полиоксиэтиленных групп и  $-OH$  группой молекулы серина, а также проявлению специфических изменений структуры воды вследствие возможности формирования дополнительных водородных связей [165].

### 1.3.3. ТЕПЛОТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПАВ-АМИНОКИСЛОТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В последние годы проявляется немалый интерес к изучению термодинамических свойств водных растворов ПАВ и АК для выявления характера взаимодействий между их молекулами.

Методом калориметрии определялись значения теплоты взаимодействия  $\Delta Q$  АК с ПАВ в водных растворах для концентраций ПАВ ниже и выше ККМ для систем ДСН-АК-вода и ЦПБ-АК-вода при 298.15 К [228]. Из данных, приведенных в Табл. 30 следует, что значения  $\Delta Q$  отрицательны для изученных систем, т.е. процесс взаимодействия АК с ДСН/ЦПБ эндотермический. Основываясь на значениях  $\Delta Q$ , рассчитывались значения переноса теплоты по уравнению [229]:

$$\Delta_{\text{П}}Q = \Delta Q - \Delta Q_{\text{вода}}, \quad (29)$$

где  $\Delta Q_{\text{вода}}$  - теплота взаимодействия АК с водой. Рассчитанные значения  $\Delta_{\text{П}}Q$  приведены в Табл. 31.

Таблица 30. Значения теплоты взаимодействия АК с ДСН/ЦПБ в водных растворах при 298.15 К [228].

ПАВ	[ПАВ] $\cdot 10^3$ , моль $\cdot$ л $^{-1}$	$\Delta Q$ , кДж $\cdot$ моль $^{-1}$			
		Аланин	Фенилаланин	Серин	Аспарагиновая кислота
ДСН	2.14	-0.293	-3.347	-110.876	-2.929
	69.40	-0.251	-5.021	-104.600	-3.222
ЦПБ	0.16	-0.226	-7.113	-140.164	-2.929
	5.20	-0.105	-7.950	-73.320	-1.674



Таблица 31. Значения теплоты переноса АК для систем ДСН/ЦПБ-АК-вода 298.15 К [228].

ПАВ	[ПАВ]·10 <sup>3</sup> , моль·л <sup>-1</sup>	$\Delta_{II}Q$ , кДж·моль <sup>-1</sup>			
		Аланин	Фенилаланин	Серин	Аспарагиновая кислота
ДСН	2.14	-0.230	-0.281	-61.086	-0.753
	69.40	-0.188	-1.955	-54.810	-1.883
ЦПБ	0.16	-0.163	-4.047	-90.374	-1.590
	5.20	-0.042	-4.884	-23.430	-0.335

Из сопоставления данных, приведенных в Табл. 30,31, следует, что значения  $\Delta Q$  и  $\Delta_{II}Q$  эквивалентные величины для изученных нейтральных аланина и фенилаланина и сильно отличаются в присутствии серина, что предположительно обусловлено присутствием полярной –ОН группы в молекуле серина. Подобное отклонение от общих закономерностей наблюдается также при изучении других мицеллярных свойств (см. разделы 1.3.2, 1.3.7, 1.3.8).

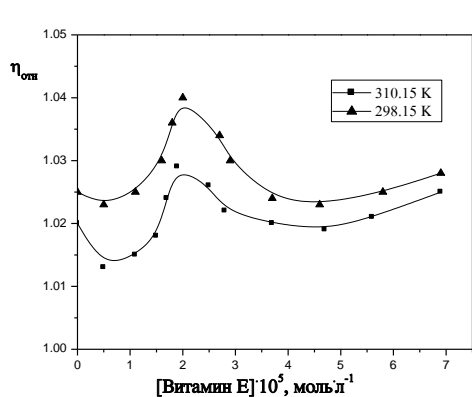
Отрицательные значения теплоты переноса АК для систем ДСН/ЦПБ-АК-вода обусловлены внедрением молекул АК в мицеллы или межмолекулярные пространства молекул ПАВ и взаимодействием с алкильными (гидрофобными) цепями ПАВ. Наблюдаемые закономерности  $\Delta_{II}Q$  являются следствием: а) ион-гидрофобных взаимодействий между цвитерионными группами АК и алкильными цепями ПАВ; б) гидрофобно-гидрофобных взаимодействий между алкильными цепями АК и ПАВ. Согласно [230], эндотермические значения теплоты взаимодействия и теплоты переноса обусловлены одновременным действием этих взаимодействий. Отрицательные значения  $\Delta_{II}Q$  также могут быть результатом перехода структурированных молекул воды от поверхности гидратированного слоя в объемную фазу, вследствие чего происходит парциальная дегидратация АК, которая также является эндотермическим процессом.

### 1.3.4. ВЛИЯНИЕ ВИТАМИНА Е НА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ПЕНТАДЕЦИЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ

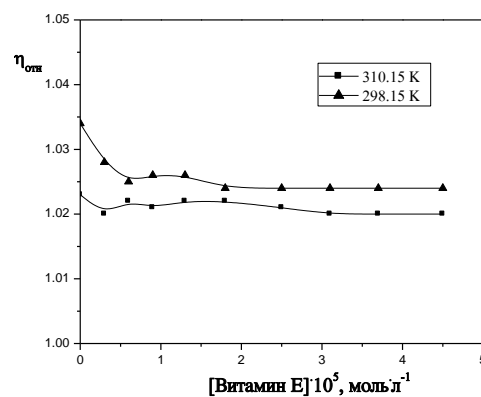
Изучение физико-химических свойств растворов, содержащих ПАВ и добавки, имеет большое значение для идентификации межмолекулярных взаимодействий. Важность данной проблемы связана также с изучением влияния добавок на структурные изменения растворителя.

Изучено влияние витамина Е на относительную вязкость и удельную электропроводность домицеллярных и мицеллярных растворов ПДСН при 298.15 К и 310.15 К методами измерения вязкости и удельной электропроводности [231]. Выбор методов изучения не случаен: эти макроскопические методы очень чувствительны к межмолекулярным взаимодействиям в мультикомпонентных системах.

Изотермы относительной вязкости и удельной электропроводности для систем ПДСН-витамин Е-этанол ниже (а) и выше (б) ККМ представлены на Рис. 6,7 соответственно. На изотермах относительной вязкости и удельной электропроводности домицеллярных растворов ПДСН в присутствии витамина Е наблюдаются максимумы при концентрациях витамина Е  $\sim(2\div3)\cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>. Максимумы на изотермах относительной вязкости означают, что в домицеллярных растворах ПДСН в присутствии витамина Е (Рис. 6а) между компонентами системы образуется комплекс [232].

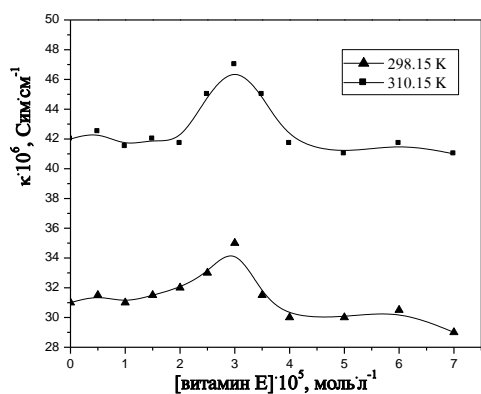


(а)

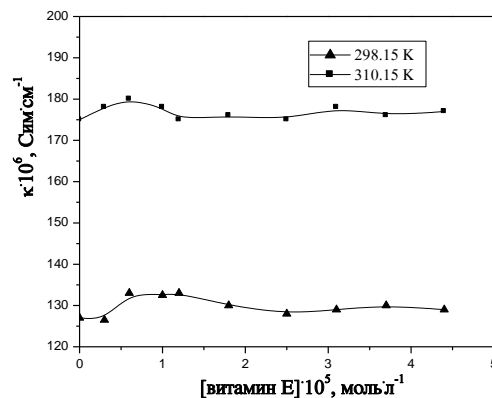


(б)

Рис. 6. Зависимость относительной вязкости системы ПДСН-витамин Е-этанол от концентрации витамина Е в домицеллярных (а) и в мицеллярных (б) растворах ПДСН при разных температурах. [ПДСН]=  $1\cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> (а); [ПДСН]=  $6\cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> (б) [231].



(а)



(б)

Рис. 7. Зависимость удельной электропроводности системы ПДСН-витамин Е-этанол от концентрации витамина Е в домицеллярных (а) и в мицеллярных (б) растворах ПДСН при разных температурах. [ПДСН] =  $1 \cdot 10^{-3}$  моль·л $^{-1}$  (а); [ПДСН] =  $6 \cdot 10^{-3}$  моль·л $^{-1}$  (б) [231].

Для того чтобы понять, принимают ли участие молекулы ПДСН в формировании комплекса, также были экспериментально получены изотермы относительной вязкости систем ПДСН-этанол для домицеллярных растворов (Рис. 8) и витамин Е-этанол (Рис. 9). Из изотерм, представленных на Рис. 8,9 следует, что зависимость относительной вязкости системы ПДСН-этанол от концентрации ПДСН для домицеллярных растворов линейна, а на изотермах относительной вязкости системы витамин Е-этанол наблюдаются максимумы практически при тех же концентрациях витамина Е ( $\sim(2 \pm 3) \cdot 10^{-5}$  моль·л $^{-1}$ ), что и на изотермах ПДСН-витамин Е-этанол для домицеллярных растворов ПДСН (Рис. 6а). Следовательно, можно уверенно сказать, что в изученной системе ПДСН-витамин Е-этанол комплекс формируется между молекулами витамина Е и этанола, молекулы ПДСН не принимают участия в формировании комплекса.

Экстремумы на изотермах удельной электропроводности для домицеллярных растворов ПДСН также являются результатом сильных межмолекулярных взаимодействий (Рис. 7а). Согласно [233], максимумы на изотермах удельной электропроводности указывают, что в данной системе электропроводность объясняется прототопным механизмом. Исходя из этого и полученных закономерностей (Рис. 7а), можно заключить, что в домицеллярных растворах ПДСН при концентрации витамина Е ниже  $\sim 3 \cdot 10^{-5}$  моль·л $^{-1}$

витамин Е стабилизирует структуру этанола, что является основной причиной роста удельной электропроводности [233]. Однако дальнейший рост концентрации витамина Е приводит к разрушению (разрыхлению) структуры этанола, в результате удельная электропроводность домицеллярных растворов системы ПДСН-витамин Е-этанол уменьшается.

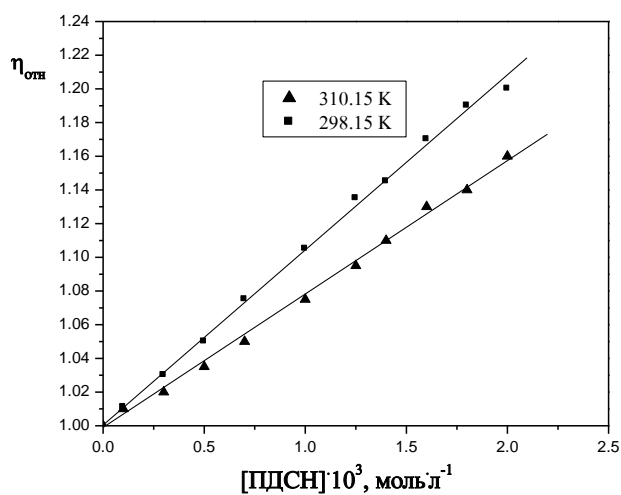


Рис. 8. Зависимость относительной вязкости системы ПДСН-этанол от концентрации ПДСН для домицеллярных растворов при разных температурах [231].

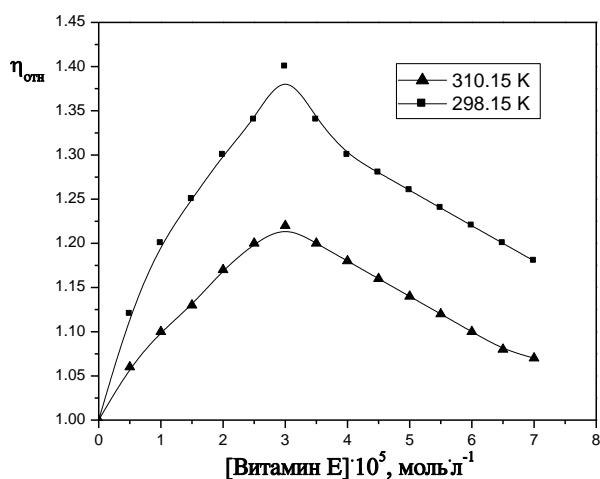


Рис. 9. Зависимость относительной вязкости системы витамин Е-этанол от концентрации витамина Е при разных температурах [231].

Иные закономерности наблюдаются на изотермах относительной вязкости (Рис. 6б) и удельной электропроводности (Рис 7б) в мицеллярных растворах системы ПДСН-витамин Е-этанол. В этих случаях на изотермах относительной вязкости и удельной электропроводности наблюдаются лишь отклонения от линейности, однако эти отклонения настолько незначительны, что их нельзя рассматривать как результат специфических межмолекулярных взаимодействий. Можно предположить, что эти отклонения наблюдаются вследствие внедрения (солубилизации) витамина Е в мицеллы и, как результат, дальнейшие взаимодействия между молекулами витамина Е и этанола отсутствуют.

### 1.3.5 НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КОЛЛОИДНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ЛЕЦИТИН-ЭТАНОЛ-ВОДА

Лецитин (Ле)- биологически активное водонерастворимое вещество [234], обладающее эмульгирующим, стабилизирующим, фармацевтическим и другими свойствами, широко применяется в пищевой промышленности и фармации [235]. Проявление этих свойств во многом зависит от природы среды, от присутствия других ПАВ и добавок. Ле применяется в качестве стабилизатора обратных эмульсий при полимеризации акриловых и других водорастворимых мономеров [235-237]. В эмульсионном синтезе полимеров, стабилизированных ПАВ разной природы, в том числе и Ле, в качестве добавок часто применяется этанол. Это позволяет регулировать кинетику процесса и получать полимер с заданными физико-механическими свойствами и молекулярными характеристиками [236,238-240], которые определяют области его применения.

Методом спектроскопии электронного поглощения и денситометрии изучены взаимодействия в водно-этанольном растворе Ле между молекулами компонентов системы в домицеллярной области, так как при высоких концентрациях Ле происходит помутнение водно-этанольных растворов Ле, что создает техническое препятствие для исследований [241].

Данные Рис. 10 указывают, что при концентрациях Ле выше 0.2 % наблюдается увеличение абсорбции с ростом массовой доли воды. Увеличение массовой доли воды

изменяет некоторые показатели среды (полярность, плотность, диэлектрическую проницаемость), вследствие этого увеличиваются ориентационные эффекты молекул Ле, приводящие к облегчению перехода электрона (это, в основном, относится к холиновой группе). Следствием этого является увеличение интенсивности электронного поглощения (Рис. 10).

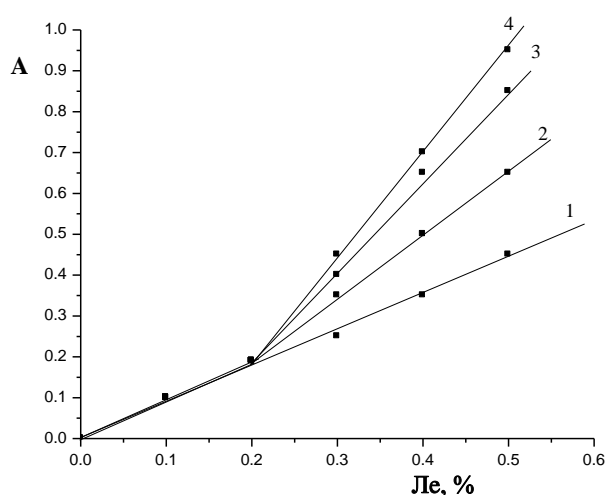


Рис. 10. Зависимости абсорбции системы Ле-этанол-вода от концентрации Ле при разных содержаниях воды (масс%). 1- 0; 2- 12; 3- 24; 4- 50; T=303.15 К,  $\lambda=283$  нм [241].

Изменение свойств системы Ле-этанол-вода проявляется и на зависимости плотности изученной системы от концентрации Ле в отсутствие и в присутствии воды (Рис. 11). Сравнивая кривые плотности для систем Ле-этанол-вода и Ле-этанол, приведенные на Рис. 11, можно выявить, что 1) в спиртовом растворе увеличение концентрации Ле приводит к монотонному росту плотности системы (Рис. 11, кр. 1); 2) присутствие воды в системе Ле-этанол приводит к сложному ходу кривой зависимости  $\rho = f([Le])$  (Рис. 11, кр. 2).

При низких концентрациях Ле плотность системы Ле-этанол-вода уменьшается, что является следствием изменения свойств среды. Эти изменения, по-видимому, приводят к формированию молекул Ле с вытянутой, линейной формой. Надо отметить, что концентрация Ле, соответствующая минимуму плотности, примерно совпадает с концентрацией Ле, до которой присутствие воды практически не влияет на оптическую плотность водно-спиртовых растворов Ле (Рис. 10). При дальнейшем увеличении

концентрации Ле усиливаются гидрофобные взаимодействия, приводящие к ассоциации молекул Ле, вследствие чего увеличивается плотность системы Ле-этанол-вода.

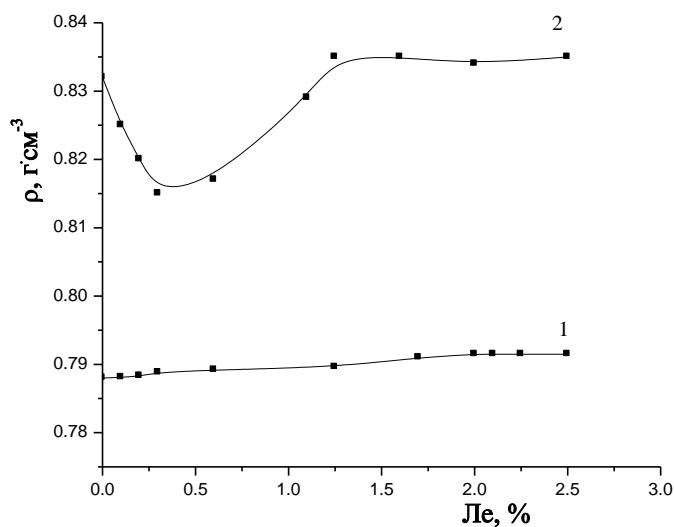


Рис. 11. Зависимости плотности систем Ле-этанол (1) и Ле-этанол-вода (2, содержание воды 12 масс %) от концентрации Ле,  $T=303.15$  К [241].

На практике нередко Ле применяется в сочетании с другими ПАВ, в частности, при стабилизации эмульсии. Ле имеет дифильное строение молекулы, и следовательно, должен проявлять поверхностную активность в спиртовом растворе. На Рис. 12-14 представлены изотермы поверхностного натяжения в зависимости от концентрации Ле в присутствии ПАВ различной природы.

Анализ полученных изотерм поверхностного натяжения показывает:

1. добавление в систему Ле-этанол второго ПАВ приводит к увеличению поверхностной активности системы;
2. с увеличением концентрации второго ПАВ поверхностное натяжение на границе воздух/спиртовый раствор уменьшается, что, по-видимому, связано с размещением молекул сравнительно низкомолекулярных ПДСН, ОС-25 и ЧАС на границе раздела фаз. Вследствие этого, ускоряется процесс перехода молекул из объема в поверхностный слой и обратно, что приводит к снижению поверхностного натяжения системы [242];

3. присутствие в системе второго ПАВ способствует мицеллообразованию и с ростом его концентрации ККМ Ле уменьшается (Табл. 32).

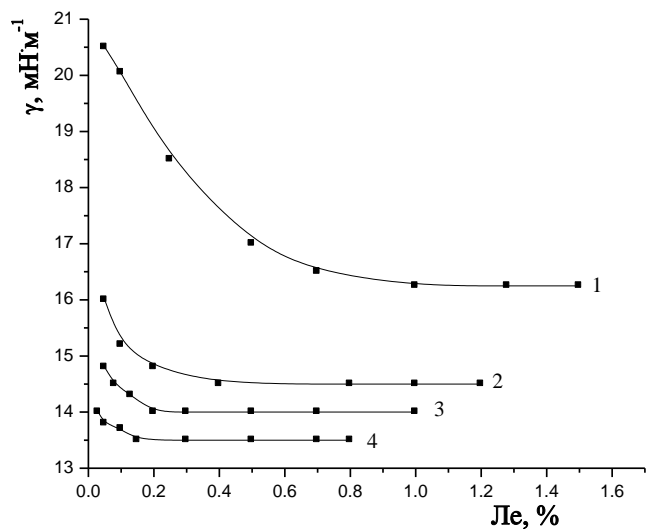


Рис. 12. Зависимости поверхностного натяжения системы Ле-ОС-25-этанол от концентрации Ле. 1-[ОС-25]=0%; 2-[ОС-25]=0.012%; 3-[ОС-25]=0.02%; 4-[ОС-25]=0.026%; Т=303.15 К [241].

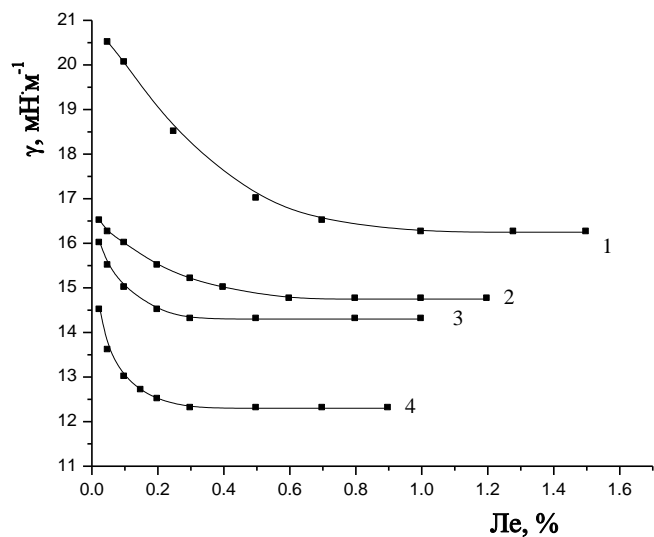


Рис. 13. Зависимости поверхностного натяжения системы Ле-ПДСН-этанол от концентрации Ле. 1-[ПДСН]=0%; 2-[ПДСН]=0.012%; 3-[ПДСН]=0.02%; 4-[ПДСН]=0.026%; Т=303.15 К [241].



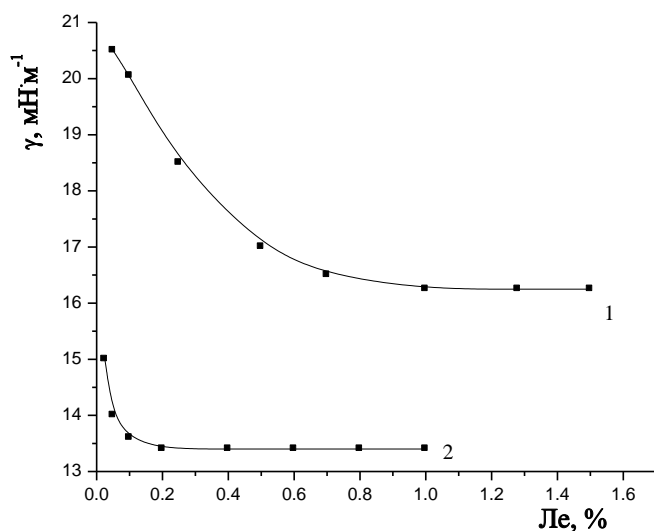


Рис. 14. Зависимости поверхностного натяжения системы Ле-ЧАС-этанол от концентрации Ле. 1-[ЧАС]=0%; 2-[ЧАС]=0.012%; T=303.15 К [241].

Таблица 32. Значения ККМ Ле в этанольных растворах в присутствии ПАВ, T=303.15 К [241].

[ПДСН]·10 <sup>3</sup> , ККМ,%		[ОС-25]·10 <sup>4</sup> , ККМ,%		ЧАС·10 <sup>3</sup> , ККМ,%	
моль·л <sup>-1</sup>		моль·л <sup>-1</sup>		моль·л <sup>-1</sup>	
0.00	1.84	0.00	1.84	0.00	1.84
0.38	0.42	0.90	0.45	0.27	0.07
0.64	0.07	1.51	0.06		
0.83	0.06	1.96	0.04		

С помощью оптико-микроскопических исследований был зафиксирован интересный факт. При низких концентрациях Ле и ПАВ система находится в гомогенном состоянии. Однако с увеличением концентрации ПАВ в системе образуются микрогетерогенные образования, то есть молекулы Ле ассоциируются в мицеллы, что приводит к уменьшению ККМ Ле (Табл. 32). Из этих данных можно заключить, что для практических целей совместное применение Ле и ПАВ уместнее при низких концентрациях Ле (ниже ККМ).

Известно, что этанол и Ле снижают межфазное натяжение на границе раздела фаз вода-толуол [236,238-240,243]. Обычно поверхностное натяжение ПАВ коррелируется с их

стабилизирующей способностью [240,242]. Следовательно, при применении спиртового раствора Ле можно ожидать высокую стабилизирующую способность. Для выявления этого изучалась стабильность эмульсии вода/толуол в присутствии спиртовых растворов Ле (объемное соотношение фаз  $V_{\text{вода}}:V_{\text{толуол}}=1:2$ ), следя за перемещением границы раздела фаз. Данные Табл. 33 указывают, что с ростом концентрации Ле время полураспада эмульсии вода/толуол увеличивается; этот факт согласуется с литературными данными [244]. Однако стабилизирующая способность Ле также увеличивается, если к воднотолуолному раствору Ле добавить этанол (Табл. 33).

Таблица 33. Значения времени полураспада ( $t$ ) эмульсии вода/толуол.  $t_1$ - при разных концентрациях Ле (в отсутствие этанола) и  $t_2$ - при разных концентрациях этанола (концентрация Ле равна 1%).  $V_{\text{вода}}:V_{\text{толуол}}=1:2$ ,  $T=303.15$  К [241].

[Ле], %	$t_1$ , мин	[этанол], моль·л <sup>-1</sup>	$t_2$ , мин
0.00	1	0.0	30
0.25	7	1.1	35
0.50	20	2.2	40
1.00	30	4.4	48
3.00	60	6.6	54

Стабильность эмульсии вода/толуол изучалась также при совместном применении Ле и анионного ПДСН. Установлено, что при совместном применении Ле и ПДСН стабильность эмульсии также увеличивается. Так, при концентрации ПДСН  $0.2 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> (ниже ККМ) и Ле 0.3 % время полураспада эмульсии вода/толуол (объемное соотношение фаз  $V_{\text{вода}}:V_{\text{толуол}}=1:2$ ) равно 40 мин. При отсутствие ПДСН время полураспада эмульсии вода/толуол в присутствии только Ле ([Ле]=0.3 %) равно 10 мин, а при [ПДСН]= $0.2 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> (в отсутствие Ле) время полураспада эмульсии вода/толуол равно 15 мин. Важно отметить, что смесь ПДСН с Ле хорошо стабилизирует также прямые эмульсии (объемное соотношение фаз  $V_{\text{вода}}:V_{\text{толуол}}=2:1$ ). В отсутствие ПДСН время полураспада эмульсии толуол/вода в присутствии только Ле ([Ле]=0.3 %) равно 5 с, при

$[ПДСН]=0.2 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> (в отсутствие Ле) время полураспада эмульсии вода/толуол равно 20 с, а при их совместном применении (при тех же концентрациях) – 10 мин.

Изучение физико-химических свойств водно-спиртовых растворов Ле указывает, что свойства среды сильно влияют на закономерности физико-химических параметров системы. На физико-химические и коллоидные свойства водно-спиртовых растворов Ле влияет также присутствие второго ПАВ. В частности, показано, что стабилизирующая способность Ле увеличивается в присутствии анионного ПДСН. Полученные результаты полезны при применении Ле в качестве стабилизатора в разных областях.

### 1.3.6 ВЛИЯНИЕ АМИНОКИСЛОТ И ВИТАМИНОВ НА МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПАВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Амфифилы (дифильные молекулы) в результате взаимодействия гидрофобных цепей в водной среде образуют агрегаты. Эти агрегаты представляют собой либо мицеллы с углеводородным ядром, окруженные поверхностью, состоящей из полярных групп, либо везикулы в форме бислоя амфифильных молекул, где углеводородные хвосты находятся внутри, а полярные группы – снаружи. Мицеллы могут иметь сферическую, эллипсоидальную или цилиндрическую форму, тогда как бислои могут быть плоскими или сферическими, причем во внутреннем пространстве этих сфер находится растворитель. Бислои, образуют сферические структуры, называемые везикулы. Амфифилы с одной углеводородной цепью образуют мицеллы [226], размер которых растет при увеличении длины углеводородного хвоста или при увеличении ионной силы раствора. Агрегация амфифильных молекул в мицеллы рассматривается или как постепенная ассоциация молекул, или как фазовый переход [245,246], которая во многом зависит от условий формирования агрегатов и наличия добавок.

Экспериментально определенные числа агрегации мицелл ПАВ  $N_{agr}$  в водных растворах АК и Вит приведены в Табл. 34-38 [164,165,247,248]. Экспериментально определенные значения  $N_{agr}$  изученных ПАВ в водных растворах в отсутствие добавок

совпадают с литературными данными [249-252]. В Табл. 34-38 также приведены значения радиуса мицелл ( $r$ ), площади, приходящейся на каждую гидрофильную группу ( $a_0$ ) и параметра компактности ( $P$ ), которые рассчитывались следующими соотношениями [253]:

$$r = \sqrt[3]{3\nu N_{agg}/(4\pi)}, \quad a_0 = 3\nu/r, \quad P = \nu/(a_0 l), \quad (30)$$

где  $\nu$  и  $l$ - объем и длина алкильной цепи ПАВ, соответственно. Эти параметры рассчитывались согласно [245]:

$$\nu = 27.4 + 26.9n(\text{\AA}^3) \quad (31)$$

$$l = 1.5 + 1.265n(\text{\AA}), \quad (32)$$

где  $n$  - число атомов углерода в алкильной цепи ПАВ.

Таблица 34. Значения числа агрегации  $N_{agg}$ , мицеллярного радиуса  $r$ , площади, приходящейся на каждую головку в мицелле  $a_0$  и параметра компактности  $P$  ОС-25 в водных растворах в отсутствие и в присутствии АК [165].

[АК], моль кг <sup>-1</sup>	$N_{agg} \pm 2$	$r, \text{\AA}$	$a_0, \text{\AA}^2$	$P$
Глицин				
0.0000	65.0	19.2	71.4	0.295
0.0095	63.0	19.0	72.2	0.292
0.0282	60.0	18.7	73.4	0.287
0.0462	58.0	18.5	74.2	0.284
0.0774	54.0	18.1	76.1	0.277
0.0968	52.0	17.9	76.9	0.274
Аланин				
0.0095	63.0	19.0	72.2	0.292
0.0282	60.0	18.7	73.4	0.287
0.0462	57.0	18.4	74.6	0.282
0.0774	55.0	18.2	75.5	0.279
0.0968	52.0	17.9	76.9	0.274

Таблица 34. (продолжение)

[АК], моль кг <sup>-1</sup>	$N_{agg} \pm 2$	$r, \text{Å}$	$a_0, \text{Å}^2$	$P$
Серин				
0.0095	61.0	17.2	73.0	0.289
0.0282	57.0	18.4	74.6	0.282
0.0462	53.0	18.0	76.5	0.275
0.0774	56.0	18.3	75.1	0.280
0.0968	59.0	18.6	73.8	0.285
Лейцин				
0.0095	64.0	19.1	71.8	0.295
0.0282	59.0	18.6	73.8	0.285
0.0462	50.0	17.6	78.0	0.270
0.0774	47.0	17.3	79.6	0.265
Метионин				
0.0095	64.0	19.1	71.8	0.293
0.0282	62.0	18.9	72.6	0.290
0.0462	61.0	18.8	73.0	0.289
0.0774	58.0	18.5	74.2	0.284
0.0968	55.0	18.2	75.5	0.279
Аспарагиновая кислота				
0.0095	64.0	19.1	71.8	0.295
0.0282	63.0	19.0	72.2	0.292
0.0462	62.0	18.9	72.6	0.290
0.0774	59.0	18.6	73.8	0.285
0.0968	54.0	18.1	76.1	0.277
Лизин				
0.0095	64.0	19.1	71.8	0.295
0.0282	62.0	18.9	72.6	0.290
0.0462	60.0	18.7	73.4	0.287
0.0774	55.0	18.2	75.5	0.279
0.0968	54.0	18.1	76.1	0.277

Таблица 35. Значения числа агрегации  $N_{agg}$ , мицеллярного радиуса  $r$ , площади, приходящейся на каждую головку в мицелле  $a_0$  и параметра компактности  $P$  ПДСН в водных растворах в отсутствие и в присутствии АК.

[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	$N_{agg} \pm 2$	$r, \text{Å}$	$a_0, \text{Å}^2$	$P$
Глицин				
0.0000	128.0	23.6	54.8	0.385
0.0095	125.0	23.4	55.2	0.383
0.0282	119.0	23.1	56.0	0.377
0.0462	111.0	22.5	57.5	0.367
0.0774	94.0	21.3	60.7	0.348
0.0968	86.0	20.7	62.4	0.334
Аланин				
0.0095	124.0	23.4	55.2	0.383
0.0282	117.0	22.9	56.4	0.375
0.0462	106.0	22.2	58.2	0.363
0.0774	90.0	21.0	65.6	0.322
0.0968	77.0	19.9	68.0	0.311
Лейцин				
0.0095	120.0	23.1	56.0	0.377
0.0282	112.0	22.6	57.2	0.369
0.0462	99.0	21.7	59.6	0.354
0.0774	84.0	20.5	63.1	0.335
0.0968	76.0	19.9	68.0	0.311

Из данных, приведенных в Табл. 34,35,37,38 следует, что с ростом концентрации АК и Вит числа агрегации изученных ПАВ в водных растворах добавок уменьшаются. Полученные данные согласуются с выявленными закономерностями мицеллообразования изученных ПАВ в присутствии добавок в водных растворах. Уменьшение значений  $N_{agg}$  изученных ПАВ в присутствии добавок по сравнению со значениями в воде можно объяснить тем, что молекулы добавок замещают некоторые молекулы воды в сольватационном слое головок (гидрофильных групп) мицелл. Этот факт согласуется с ранее

выявленными закономерностями мицеллообразования ионных ПАВ в присутствии АК/Вит (степень диссоциации противоионов и ККМ изученных ионных ПАВ в водных растворах растут в присутствии АК/Вит (см. раздел 1.3.1). В системе неионное ПАВ-АК/Вит-вода предполагается, что уменьшение  $N_{agg}$  является результатом сольбилизации молекул АК/Вит в мицеллах, что затрудняет полярные взаимодействия между оксиэтиленными цепями молекул неионных ПАВ. В изменениях мицеллярных свойств ЧАС в присутствии АК отсутствуют определенные закономерности.

Таблица 36. Значения числа агрегации  $N_{agg}$ , мицеллярного радиуса  $r$ , площади, приходящейся на каждую головку в мицелле  $a_0$  и параметра компактности  $P$  ЧАС в водных растворах в отсутствие и в присутствии АК [247].

[АК], моль·л <sup>-1</sup>	$N_{agg} \pm 2$	$r, \text{Å}$	$a_0, \text{Å}^2$	$P$
Глицин				
0.000	13	9.348	86.483	0.241
0.002	13	9.473	85.335	0.244
0.004	105	18.893	42.794	0.487
0.005	90	17.972	44.990	0.464
0.007	14	8.563	84.539	0.247
0.010	12	9.095	88.899	0.235
Аланин				
0.004	12	9.064	89.195	0.234
0.005	8	8.026	100.730	0.207
0.006	12	9.078	89.066	0.234
0.007	16	10.088	80.140	0.260
Серин				
0.001	28	11.702	76.421	0.278
0.002	53	15.050	53.720	0.388
0.004	58	15.465	52.278	0.399
0.007	61	15.814	51.127	0.408

Таблица 37. Значения числа агрегации  $N_{agg}$ , мицеллярного радиуса  $r$ , площади, приходящейся на каждую головку в мицелле  $a_0$  и параметра компактности  $P$  ПАВ в водных растворах в отсутствие и в присутствии Ас [168].

	$N_{agg} + 2$	$r, (\text{Å})$	$a_0, (\text{Å}^2)$	$P$
		ДСН		
[Ас]·10 <sup>2</sup> , моль·л <sup>-1</sup>				
0	65	17.6	59.6	0.352
1	61	17.2	61.1	0.344
2	58	16.9	62.2	0.338
3	55	16.6	63.2	0.332
4	51	16.2	64.8	0.324
5	49	16.0	65.7	0.320
7	46	15.7	67.1	0.313
8	44	15.4	68.0	0.309
		ОС-20		
0	70	19.7	69.7	0.302
1	68	19.5	70.4	0.299
2	65	19.2	71.4	0.295
3	61	18.8	73.0	0.289
4	58	18.5	74.2	0.284
5	56	18.3	75.1	0.280
7	52	17.9	76.9	0.274
8	48	17.4	79.0	0.266

Согласно [254] параметр компактности дает возможность сделать предположения о геометрии мицелл. Если  $P < 1/3$ , мицеллы сферические; если  $1/3 < P < 1/2$ , мицеллы несферические; если  $1/2 < P < 1$ , формируются везикулы или двухслойные структуры; если  $P > 1$ , формируются перевернутые структуры. Из данных, приведенных в Табл. 34,35,37,38 следует, что форма агрегатов ПАВ как в воде, так и в водных растворах изученных добавок сферическая.



Изучение агрегационных свойств ОС-25 в водных растворах АК выявило, что из общих закономерностей выделяется закономерность изменения числа агрегации ОС-25 в присутствии серина по сравнению с закономерностями в присутствии других нейтральных АК (глицина, аланина, лейцина). Отметим, что подобные отклонения из общих закономерностей для систем ОС-25-серин-вода наблюдаются также для адсорбционных, вискозиметрических и объемных свойств (см. разделы 1.3.2, 1.3.3, 1.3.7, 1.3.8).

Таблица 38. Значения числа агрегации  $N_{агр}$ , мицеллярного радиуса  $r$ , площади, приходящейся на каждую головку в мицелле  $a_o$  и параметра компактности  $P$  ПАВ в водных растворах в отсутствие и в присутствии НК [248].

[НК], моль·кг <sup>-1</sup>	$(N_{агр} \pm 2)$	$r, \text{Å}$	$a_o, \text{Å}^2$	$P$
ДСН				
0.00000	65	17.6	59.6	0.352
0.00089	64	17.5	60.1	0.350
0.00178	63	17.4	60.4	0.348
0.00267	61	17.2	61.0	0.344
0.00356	58	16.9	62.1	0.338
0.00445	56	16.7	62.8	0.334
0.00623	53	16.4	64.0	0.328
0.00712	50	16.1	65.2	0.322
ОС-20				
0.00000	70	19.7	69.7	0.302
0.00089	69	20.7	78.0	0.317
0.00178	67	20.5	78.8	0.314
0.00267	65	20.3	79.6	0.312
0.00356	61	19.9	81.3	0.305
0.00445	58	19.5	82.7	0.300
0.00623	55	19.2	84.2	0.294
0.00712	51	18.7	86.3	0.287

### 1.3.7 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕННЫЕ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ ИЗУЧЕНИЕМ СИСТЕМ ПАВ-АМИНОКИСЛОТА-ВОДА И ПАВ-ВИТАМИН-ВОДА

Вискозиметрия является информативным методом изучения межмолекулярных взаимодействий в водных растворах ПАВ в присутствии добавок-неэлектролитов. Особо ценным является возможность делать предположения об изменениях структуры растворителя в многокомпонентных системах на основе вискозиметрических данных.

Данные вискозиметрии анализировались согласно уравнению Джонса-Дола [255]:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + Ac^{\frac{1}{2}} + Bc \quad (33)$$

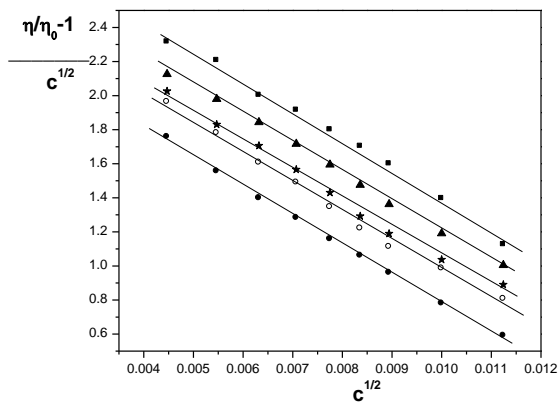
$$\frac{\left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1\right)}{c^{\frac{1}{2}}} = A + Bc^{\frac{1}{2}}, \quad (34)$$

где  $\eta_0$  - вязкость растворителя,  $A$  и  $B$  - коэффициенты Фалкенагена [256] и Джонса-Дола [233,255], соответственно. Коэффициент  $A$  отражает взаимодействие растворенное вещество-растворенное вещество, коэффициент  $B$  отражает структурные изменения в результате взаимодействия растворенное вещество-растворитель [233,257] и зависит от разных факторов. Значения коэффициента  $B$  могут быть положительными или отрицательными в зависимости от ориентации молекул растворителя и структурных изменений растворителя. Значения коэффициента  $B$  отрицательны, если вследствие доминирования эффекта структуроразрушения растворителя вязкость системы уменьшается.

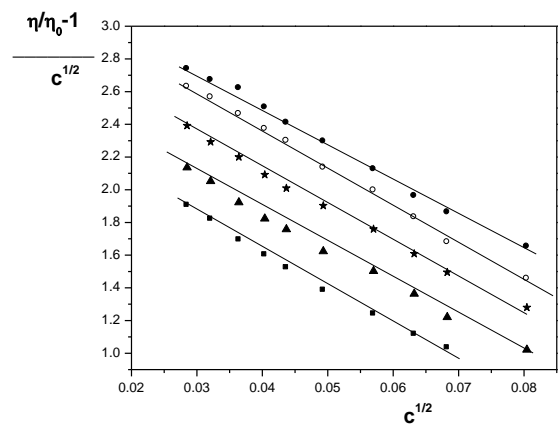
На Рис. 15,16 представлены линейные зависимости  $\frac{\left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1\right)}{c^{\frac{1}{2}}}$  от  $c^{1/2}$  для систем ЦПБ-глицин-вода и ОС-20-Ас-вода для домицеллярных и мицеллярных областей; для всех

изученных систем зависимости  $\frac{\left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1\right)}{c^{\frac{1}{2}}}$  от  $c^{1/2}$  аналогичны. Данные вязкости применялись

чтобы характеризовать влияние АК и Вит на коэффициент  $B$  в водных растворах ПАВ, которые приведены в Табл. 39-46 [164,165,167,168,170,258].

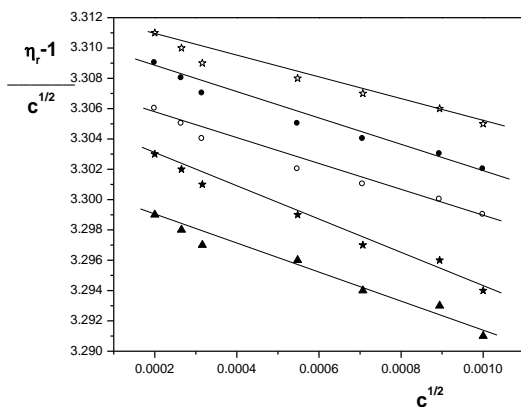


(a)

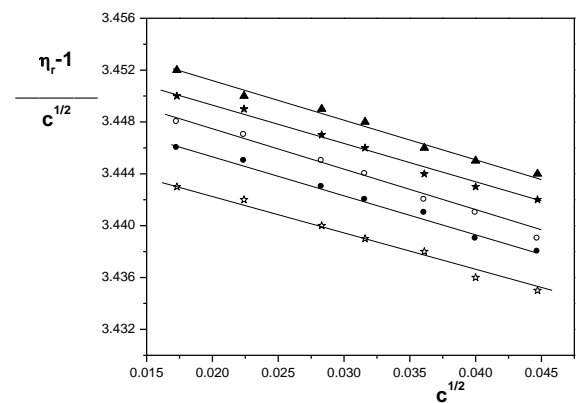


(б)

Рис. 15. Зависимости  $\frac{\eta/\eta_0 - 1}{c^{1/2}}$  от  $c^{1/2}$  для системы ЦПБ-глицин-вода для домицеллярных (а) и мицеллярных (б) областей ЦПБ при 303.15 К и при разных концентрациях глицина. ● 0.0095 моль·кг<sup>-1</sup>; ○ 0.0282 моль·кг<sup>-1</sup>; ★ 0.0462 моль·кг<sup>-1</sup>; ▲ 0.0774 моль·кг<sup>-1</sup>; ■ 0.0968 моль·кг<sup>-1</sup> [164]



(a)



(б)

Рис. 16. Зависимости  $\frac{\eta_r/\eta_0 - 1}{c^{1/2}}$  от  $c^{1/2}$  для системы ОС-20-Ас-вода для домицеллярных (а) и мицеллярных (б) областей ОС-20 при 303.15 К и при разных концентрациях Ас. ▲ 0.01 моль·л<sup>-1</sup>; ★ 0.03 моль·л<sup>-1</sup>; ○ 0.04 моль·л<sup>-1</sup>; ● 0.07 моль·л<sup>-1</sup>; ☆ 0.08 моль·л<sup>-1</sup>

Таблица 39. Значения коэффициента  $B$  в водных растворах АК в домицеллярных и в мицеллярных областях ЦПБ при разных температурах [164].

[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	$B$ , дм <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>							
	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
	Домицеллярная область				Мицеллярная область			
Глицин								
0.0000	1.08	0.92	0.73	0.48	3.84	2.01	0.33	-2.43
0.0095	-2.61	-2.48	-2.21	-2.04	-0.62	-0.42	-0.18	-0.05
0.0282	-2.25	-2.04	-1.87	-1.71	-1.01	-0.92	-0.64	-0.37
0.0462	-1.87	-1.66	-1.19	-1.36	-1.27	-1.12	-0.97	-0.64
0.0774	-1.36	-1.27	-1.46	-1.11	-1.68	-1.57	-1.39	-0.85
0.0968	-1.24	-1.14	-1.05	-0.83	-2.03	-1.91	-1.70	-1.34
Аланин								
0.0095	-2.34	-1.22	-0.74	-0.23	-0.29	-0.16	-0.08	-0.03
0.0282	-1.38	-1.17	-0.51	-0.10	-0.74	-0.57	-0.36	-0.09
0.0462	-1.22	-1.10	-0.30	-0.06	-0.98	-0.74	-0.55	-0.26
0.0774	-0.83	-0.69	-0.41	-0.29	-1.14	-0.92	-0.77	-0.52
0.0968	-0.41	-0.24	-0.16	-0.02	-1.30	-1.08	-0.92	-0.79
Лейцин								
0.0095	-4.73	-3.49	-1.58	-0.84	-1.13	-0.76	-0.52	-0.30
0.0282	-4.41	-3.10	-1.16	-0.52	-1.38	-1.06	-0.84	-0.63
0.0462	-3.76	-2.35	-0.72	-0.37	-2.47	-2.14	-1.82	-1.51
0.0774	-2.93	-1.57	-0.29	-0.11	-3.26	-2.98	-2.66	-2.29
0.0968	-2.07	-0.94	-0.14	-0.06	-3.48	-3.23	-3.02	-2.78
Фенилаланин								
0.0095	-1.48	-1.18	-0.71	-0.49	-0.32	-0.17	0.14	-0.39
0.0282	-1.27	-0.98	-0.65	-0.21	-1.06	-0.73	-0.42	-0.11
0.0462	-1.04	-0.80	-0.44	-0.13	-1.77	-1.44	-0.92	-0.47
0.0774	-0.73	-0.45	-0.10	-0.07	-1.92	-1.75	-1.33	-0.81
0.0968	-0.68	-0.43	-0.06	-0.01	-2.26	-1.93	-1.67	-1.29

Максимальная погрешность значений коэффициента  $B$  не более, чем  $\pm 0.01$  дм<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Таблица 39. (продолжение)

	[АК], моль·кг <sup>-1</sup>				<i>B</i> , дм <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>			
	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15К	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
	Домицеллярная область				Мицеллярная область			
Серин								
0.0095	-2.97	-2.53	-2.17	-1.55	-0.46	-0.20	-0.07	-0.01
0.0282	-2.51	-2.04	-1.66	-1.24	-0.61	-0.45	-0.29	-0.11
0.0462	-2.17	-1.80	-1.29	-1.04	-0.97	-0.77	-0.56	-0.32
0.0774	-1.58	-1.29	-0.86	-0.48	-1.19	-1.06	-0.84	-0.67
0.0968	-1.11	-0.89	-0.58	-0.15	-1.49	-1.28	-1.08	-0.88
Метионин								
0.0095	-4.73	-3.49	-1.58	-0.94	-1.13	-0.76	-0.52	-0.30
0.0282	-4.41	-3.10	-1.16	-0.75	-1.38	-1.06	-0.84	-0.63
0.0462	-3.76	-2.35	-0.72	-0.48	-2.47	-2.14	-1.82	-1.51
0.0774	-2.93	-1.57	-0.49	-0.24	-3.26	-2.98	-2.66	-2.29
0.0968	-2.07	-0.74	-0.14	-0.06	-3.48	-3.23	-3.02	-2.78
Аспарагиновая кислота								
0.0095	-2.65	-1.98	-1.31	-0.78	-1.28	-0.93	-0.70	-0.49
0.0282	-2.07	-1.53	-0.94	-0.52	-2.06	-1.88	-1.53	-1.14
0.0462	-1.66	-1.17	-0.57	-0.20	-2.40	-2.17	-1.86	-1.57
0.0774	-1.07	-0.75	-0.26	-0.09	-2.94	-2.52	-2.11	-1.86
0.0968	-0.74	-0.52	-0.18	-0.01	-3.11	-2.19	-2.79	-2.20
Лизин								
0.0095	-2.14	-1.89	-1.53	-1.26	-1.32	-1.07	-0.68	-0.25
0.0282	-1.86	-1.41	-1.16	-0.77	-1.64	-1.37	-1.03	-0.67
0.0462	-1.51	-1.31	-0.92	-0.45	-2.10	-1.78	-1.44	-1.13
0.0774	-1.19	-0.73	-0.58	-0.11	-2.58	-2.23	-1.86	-1.49
0.0968	-0.64	-0.33	-0.13	-0.03	-2.99	-6.61	-2.24	-1.77

Максимальная погрешность значений коэффициента *B* не более, чем  $\pm 0.01$  дм<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Таблица 40. Значения коэффициента  $B$  в водных растворах АК в домицеллярных и в мицеллярных областях ОС-25 при разных температурах [258].

[АК], моль кг <sup>-1</sup>	$B$ , дм <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>							
	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
	Домицеллярная область				Мицеллярная область			
Глицин								
0.0000	0.36	0.77	1.13	1.21	-0.13	0.02	0.23	0.51
0.0095	-1.54	-0.72	-0.31	-0.05	-1.20	-0.93	-0.58	-0.22
0.0282	-1.47	-0.70	-0.27	-0.01	-1.28	-1.07	-0.63	-0.34
0.0462	-1.42	-0.67	-0.22	0.04	-1.41	-1.25	-0.76	-0.48
0.0774	-1.36	-0.66	-0.18	0.07	-1.53	-1.47	-0.91	-0.63
0.0968	-1.31	-0.63	-0.14	0.10	-1.75	-1.93	-1.04	-0.79
Аланин								
0.0095	-1.54	-1.22	-0.74	-0.23	-0.29	-0.12	0.18	0.33
0.0282	-1.38	-1.17	-0.51	-0.10	-0.74	-0.57	-0.36	-0.09
0.0462	-1.22	-1.10	-0.30	-0.06	-0.98	-0.74	-0.55	-0.26
0.0774	-0.83	-0.09	0.11	0.29	-1.14	-0.92	-0.77	-0.52
0.0968	-0.41	-0.04	0.26	0.42	-1.30	-1.08	-0.92	-0.79
Фенилаланин								
0.0095	-1.48	-1.18	-0.71	-0.29	-0.32	-0.17	0.14	-0.39
0.0282	-1.27	-0.98	-0.65	-0.11	-1.06	-0.73	-0.42	-0.11
0.0462	-1.04	-0.80	-0.44	-0.03	-1.77	-1.44	-0.92	-0.47
0.0774	-0.73	-0.45	-0.10	0.07	-1.92	-1.75	-1.33	-0.81
0.0968	-0.68	-0.43	-0.06	0.11	-2.26	-1.93	-1.67	-1.29
Серин								
0.0095	-1.97	-1.53	-1.17	-0.55	-0.46	-0.20	-0.07	0.10
0.0282	-1.51	-1.04	-0.66	-0.24	-0.31	-0.15	0.19	0.31
0.0462	-1.17	-0.80	-0.29	0.04	-0.17	-0.07	0.26	0.42
0.0774	-0.58	0.10	0.26	0.48	0.19	0.36	0.44	0.67
0.0968	-0.11	0.29	0.58	0.75	0.29	0.48	0.58	0.88

Максимальная погрешность значений коэффициента  $B$  не более, чем  $\pm 0.01$  дм<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Таблица 40. (продолжение)

	[АК], моль кг <sup>-1</sup>				<i>B</i> , дм <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>			
	298.15 К	303.15К	308.15 К	313.15 К	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
	Домицеллярная область				Мицеллярная область			
Лейцин								
0.0095	-4.73	-3.49	-1.58	-0.24	-1.13	-0.76	-0.52	-0.30
0.0282	-4.41	-3.10	-1.16	-0.05	-1.38	-1.06	-0.84	-0.63
0.0462	-3.76	-2.35	-0.72	0.11	-2.47	-2.14	-1.82	-1.51
0.0774	-2.93	-1.57	-0.29	0.44	-3.26	-2.98	-2.66	-2.29
0.0968	-2.07	-0.94	0.04	0.86	-3.48	-3.23	-3.02	2.78
Аспарагиновая кислота								
0.0095	-2.65	-1.98	-1.31	-0.78	-1.28	-0.93	-0.70	-0.49
0.0282	-2.07	-1.53	-0.94	-0.32	-2.06	-1.88	-1.53	-1.14
0.0462	-1.66	-1.17	-0.57	-0.10	-2.40	-2.17	-1.86	-1.57
0.0774	-1.07	-0.75	-0.18	0.39	-2.94	-2.52	-2.11	-1.86
0.0968	-0.74	-0.52	0.26	0.61	-3.11	-2.19	-2.79	-2.20
Лизин								
0.0095	-2.14	-1.89	-1.53	-1.26	-1.32	-1.07	-0.68	-0.25
0.0282	-1.86	-1.41	-1.16	-0.77	-1.64	-1.37	-1.03	-0.67
0.0462	-1.51	-1.31	-0.92	-0.45	-2.10	-1.78	-1.44	-1.13
0.0774	-1.19	-0.73	-0.58	-0.11	-2.58	-2.23	-1.86	-1.49
0.0968	-0.64	-0.13	-0.13	0.28	-2.99	-6.61	-2.24	-1.77

Максимальная погрешность значений коэффициента *B* не более, чем  $\pm 0.01$  дм<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Из данных Табл. 39-41 следует, что значения коэффициента *B* положительны в отсутствие АК и практически отрицательны в присутствии АК (за исключением системы ОС-25-серин-вода). Это означает, что в присутствии АК доминирующим становится структуроразрушающий компонент вязкости [233]. Однако для системы ОС-25-АК-вода при высоких температурах и при высоких концентрациях АК значения коэффициента *B* становятся положительными, что означает, что при высоких температурах и при высоких концентрациях АК для систем ОС-25-АК-вода доминирующим становится эффект ориентации молекул растворителя. Отклонение от общих закономерностей в присутствии

изученных нейтральных АК для систем ОС-25-АК-вода наблюдается в случае системы ОС-25-серин-вода, как и в случае адсорбционных, агрегационных и объемных свойств системы ОС-25-серин-вода (см. разделы 1.3.2, 1.3.6, 1.3.7). Значения коэффициента  $B$  ОС-25 в водных растворах серина отрицательны при низких концентрациях серина, однако с ростом концентрации серина значения коэффициента  $B$  становятся положительными.

Таблица 41. Значения коэффициента  $B$  в водных растворах АК в домицеллярных и в мицеллярных областях ПДСН при разных температурах.

[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	$B$ , дм <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>			
	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
[ПДСН]=0.2·10 <sup>-3</sup> моль·л <sup>-1</sup> (домицеллярная область)				
Глицин				
0.0000	18.37	19.71	21.49	23.64
0.0095	-7.39	-8.21	-9.42	-10.77
0.0282	-8.34	-8.92	-10.13	-11.52
0.0462	-9.07	-9.81	-11.20	-12.33
0.0774	-9.85	-10.43	-12.06	-12.97
0.0968	-10.64	-11.24	-12.54	-13.48
Аланин				
0.0095	-7.71	-8.92	-10.11	-11.62
0.0282	-8.67	-9.42	-10.89	-12.34
0.0462	-9.26	-10.24	-11.57	-13.14
0.0774	-10.09	-11.12	-12.29	-13.92
0.0968	-10.81	-12.00	-12.88	-14.41
Лейцин				
0.0095	-8.03	-9.31	-10.81	-12.16
0.0282	-8.71	-9.95	-11.32	-12.87
0.0462	-9.24	-10.61	-12.04	-13.51
0.0774	-10.00	-11.29	-12.81	-14.09
0.0968	-10.55	-11.89	-13.20	-14.71

Максимальная погрешность значений коэффициента  $B$  не более, чем  $\pm 0.01$  дм<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>.



Таблица 41. (продолжение)

[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	<i>B</i> , дм <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>			
	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
	[ПДСН]=20·10 <sup>-3</sup> моль·л <sup>-1</sup> (мицеллярная область)			
Глицин				
0.0000	34.98	37.25	40.09	44.51
0.0095	-4.32	-4.98	-5.61	-7.32
0.0282	-4.71	-5.29	-6.07	-7.92
0.0462	-5.24	-5.86	-6.71	-8.44
0.0774	-5.90	-6.31	-7.19	-8.99
0.0968	-6.41	-6.92	-7.74	-9.38
Аланин				
0.0095	-5.11	-5.79	-6.33	-6.97
0.0282	-5.67	-6.08	-6.84	-7.29
0.0462	6.03	-6.69	-7.25	-7.88
0.0774	-6.64	-7.14	-7.89	-8.32
0.0968	-7.14	-7.78	-8.32	-8.88
Лейцин				
0.0095	-7.31	-7.84	-8.31	-8.95
0.0282	-7.84	-8.33	-8.94	-9.41
0.0462	-8.25	-8.91	-9.45	-10.01
0.0774	-8.97	-9.39	-10.02	-10.69
0.0968	-9.32	-9.90	-10.65	-11.09

Максимальная погрешность значений коэффициента *B* не более, чем ±0.01 дм<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Из данных, приведенных в Табл. 42,43 следует, что с ростом концентрации Ас/НК коэффициент *B* в основном принимает положительные значения как в домицеллярной, так и в мицеллярной областях изученных ПАВ. В случае ЦПБ при сравнительно низких концентрациях НК и особенно при низких температурах значения коэффициента *B* отрицательны. В работах [259,260] было показано, что при сравнительно низких концентрациях НК (0-1·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>) при разных температурах для системы ЦПБ-НК-вода как в домицеллярной, так и в мицеллярной областях значения коэффициента *B*

отрицательны, что является следствием изменения структуры растворителя. Таким образом, можно уверенно сказать, что при низких концентрациях в водных растворах ЦПБ НК ведет себя как структуроразрушающий агент, но с ростом концентрации и температуры доминирующим становится ориентационный компонент вязкости и коэффициент  $B$  принимает положительные значения. Из вышеизложенного можно заключить, что с ростом концентрации НК в водных растворах ЦПБ эффект ориентации молекул растворителя становится доминирующим, что вполне может быть следствием внедрения НК в мицеллы.

Из данных, приведенных в Табл. 44-46 следует, что значения коэффициента  $B$  для систем ОС-20/ЦПБ-Вит В<sub>1</sub>/В<sub>6</sub>/В<sub>12</sub>-вода положительны как в домицеллярных, так и в мицеллярных областях, означая, что компонент вязкости, обусловленный ориентацией молекул растворителей, становится доминантным. Однако для систем ДСН- Вит В<sub>1</sub>/В<sub>6</sub>/В<sub>12</sub>-вода значения коэффициента  $B$  в основном отрицательны, особенно в мицеллярных областях, следовательно, в водных растворах ДСН в присутствии Вит В<sub>1</sub>/В<sub>6</sub>/В<sub>12</sub> доминирующим становится структуроразрушающий компонент вязкости. Это особенно выражается при низких концентрациях Вит В<sub>1</sub>/В<sub>6</sub>/В<sub>12</sub> и при высоких температурах. Из данных, приведенных в Табл. 44-46 также следует, что при низких температурах и при высоких концентрациях Вит В<sub>1</sub>/В<sub>6</sub>/В<sub>12</sub> значения коэффициента  $B$  для систем ДСН-Вит В<sub>1</sub>/В<sub>6</sub>/В<sub>12</sub>-вода положительны.

Из вышеизложенного можно заключить, что для систем ДСН- Вит В<sub>1</sub>/В<sub>6</sub>/В<sub>12</sub>-вода конкуренция разных компонентов вязкости зависит от определенных параметров- от концентрации Вит В<sub>1</sub>/В<sub>6</sub>/В<sub>12</sub>, от температуры и от состояния молекул ДСН (молекулярное или мицеллярное) [170]. Полученные результаты хорошо согласуются с выявленными закономерностями термодинамических параметров мицеллообразования.

Таблица 42. Значения коэффициента  $B$  изученных ПАВ в водных растворах Ас в домицеллярных и в мицеллярных областях при разных температурах [168].

[Ас] $\cdot 10^2$ , моль $\cdot$ л $^{-1}$	$B$ , дм $^3$ $\cdot$ моль $^{-1}$							
	домицеллярная область				мицеллярная область			
	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
	ДСН-Ас-вода							
0	2.23	1.86	1.45	0.94	4.13	3.89	3.65	3.52
1	4.91	5.32	6.28	6.73	7.29	8.64	9.58	11.99
2	5.41	5.96	6.48	7.58	9.74	10.45	11.04	13.72
3	6.11	6.34	7.14	7.97	14.61	16.29	19.11	23.06
4	7.21	8.08	9.00	10.57	20.52	23.44	24.22	30.12
5	9.38	10.56	11.12	14.72	27.77	34.78	40.33	46.91
7	10.64	11.79	12.48	15.38	33.92	38.31	46.19	51.70
8	12.58	13.18	14.24	16.59	39.53	44.41	59.52	66.82
	ЦПБ-Ас-вода							
0	1.08	0.92	0.73	0.48	3.84	2.01	0.33	-2.43
1	1.22	1.05	0.54	0.24	2.71	3.07	3.19	3.24
2	1.49	1.18	1.09	0.76	2.96	3.14	3.25	3.31
3	1.56	1.30	1.16	1.10	3.15	3.20	3.29	3.46
4	1.71	1.42	1.28	1.17	3.22	3.26	3.38	3.55
5	1.84	1.61	1.44	1.25	3.30	3.33	3.40	3.55
7	1.90	1.75	1.57	1.43	3.37	3.40	3.46	3.58
8	1.97	1.89	1.62	1.57	3.44	3.47	3.51	3.69
	ОС-20-Ас-вода							
0	3.20	2.79	2.16	1.68	7.91	6.28	4.71	2.30
1	4.96	3.77	2.82	1.99	8.54	7.31	5.69	3.72
2	5.59	4.67	3.63	2.57	10.49	9.84	6.73	4.62
3	6.14	5.34	4.27	3.07	15.32	13.51	9.55	7.84
4	7.07	6.25	5.00	3.87	23.84	18.69	14.88	11.37
5	8.29	7.14	6.37	5.14	34.51	26.41	20.39	15.57
7	9.22	8.41	7.91	6.63	40.72	31.91	26.67	19.42
8	10.68	9.84	8.94	7.07	49.37	44.71	38.44	24.58

Максимальная погрешность в значениях коэффициента  $B$  не более, чем  $\pm 0.01$  дм $^3$  $\cdot$ моль $^{-1}$ .

Таблица 43. Значения коэффициента  $B$  изученных ПАВ в водных растворах НК в домицеллярных и в мицеллярных областях при разных температурах [167].

	$B$ , $\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$							
	домицеллярная область				мицеллярная область			
	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
	ДСН-НК-вода							
[НК] $\cdot 10^2$ , моль $\text{л}^{-1}$								
0	2.23	1.86	1.45	0.94	4.13	3.89	3.65	3.52
1	3.54	4.48	5.72	6.91	8.31	9.21	10.73	13.51
2	4.93	6.17	7.28	8.25	10.58	12.72	15.42	18.68
3	6.21	7.81	8.73	9.77	16.49	17.43	21.75	25.42
4	7.58	9.50	10.34	11.49	22.11	26.28	28.91	32.16
5	8.88	11.15	11.98	13.04	30.72	35.13	37.70	40.17
7	11.27	12.89	13.56	14.72	36.84	40.51	44.52	41.11
8	13.06	14.26	15.80	16.87	41.73	46.49	50.61	54.32
	ЦПБ-НК-вода							
0	1.08	0.92	0.73	0.48	3.84	2.01	0.33	-2.43
1	-2.53	-2.40	-2.32	-2.23	-1.94	-1.73	-1.64	-1.49
2	-1.57	-1.17	-0.54	-0.23	0.34	0.22	0.14	0.05
3	-1.02	-0.68	-0.18	0.42	1.95	1.42	0.96	0.46
4	-0.52	0.08	0.47	0.82	4.08	3.27	2.15	1.29
5	0.01	0.37	0.95	1.27	6.94	5.71	4.12	2.97
7	0.41	0.93	1.47	1.76	9.51	8.14	6.85	4.27
8	1.67	2.58	4.14	6.07	12.37	11.20	9.68	7.39
	ОС-20-НК-вода							
0	3.20	2.79	2.16	1.68	7.91	6.28	4.71	2.30
1	5.72	4.35	3.61	2.47	9.32	8.71	7.24	5.83
2	7.13	5.79	4.57	3.59	11.42	10.31	8.64	7.14
3	8.52	7.23	6.79	5.72	16.55	15.73	12.65	10.31
4	9.74	8.45	7.88	6.57	25.21	23.54	18.23	15.50
5	10.81	9.14	8.71	7.84	36.72	32.73	25.48	21.32
7	12.24	10.68	9.68	8.71	42.52	39.29	31.53	27.14
8	13.69	12.25	11.32	10.14	50.74	47.24	40.72	33.78

Максимальная погрешность в значениях коэффициента  $B$  не более, чем  $\pm 0.01 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Таблица 44. Значения коэффициента  $B$  изученных ПАВ в водных растворах Вит В<sub>1</sub> в домицеллярных и в мицеллярных областях при разных температурах.

	$B, \text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$							
	домицеллярная область				мицеллярная область			
	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
	ДСН-Вит В <sub>1</sub> -вода							
[Вит В <sub>1</sub> ] $\cdot 10^2, \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$								
0	2.23	1.86	1.45	0.94	4.13	3.89	3.65	3.52
1	-0.27	-4.27	-10.24	-15.47	-4.49	-7.78	-12.63	-18.81
2	2.47	-1.03	-6.87	-9.67	-1.27	-3.16	-8.49	-13.26
3	3.42	0.86	-2.58	-5.47	2.90	-0.85	-4.11	-8.37
4	4.93	1.75	0.54	-1.51	4.53	2.41	-1.20	-3.83
5	6.34	3.08	1.89	0.62	7.26	5.04	1.88	-1.09
7	8.10	5.27	3.22	1.87	9.34	7.49	4.48	2.53
8	9.99	7.54	5.34	3.73	13.17	10.67	8.27	5.01
	ЦПБ –Вит В <sub>1</sub> -вода							
0	1.08	0.92	0.73	0.48	3.84	2.01	0.33	-2.43
1	1.14	1.10	0.93	0.62	15.00	14.27	13.41	12.86
2	1.27	1.21	1.15	0.86	16.61	15.08	14.89	13.22
3	1.34	1.29	1.20	1.03	18.23	16.84	15.72	14.53
4	1.57	1.48	1.36	1.24	20.99	18.51	16.64	15.74
5	1.79	1.65	1.51	1.39	23.72	20.39	18.59	16.40
7	1.95	1.81	1.69	1.53	26.54	23.02	21.10	18.25
8	2.13	2.05	1.88	1.71	29.35	25.73	22.06	20.17
	ОС-20-Вит В <sub>1</sub> -вода							
0	3.20	2.79	2.16	1.68	7.91	6.28	4.71	2.30
1	5.24	4.31	3.54	2.37	9.32	8.53	6.29	4.65
2	6.89	5.59	4.65	3.51	11.56	10.70	8.94	6.35
3	8.35	7.31	6.14	4.22	18.32	15.62	12.72	9.16
4	9.76	8.58	7.89	6.54	26.71	22.14	18.48	15.42
5	11.58	10.10	9.23	7.32	39.44	32.28	26.50	20.64
7	14.47	12.74	11.06	9.41	48.65	44.65	36.71	30.49
8	18.22	15.66	13.91	11.78	56.72	51.07	45.45	41.94

Максимальная погрешность в значениях коэффициента  $B$  не более, чем  $\pm 0.01 \text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Таблица 45. Значения коэффициента  $B$  изученных ПАВ в водных растворах Вит В<sub>6</sub> в домицеллярных и в мицеллярных областях при разных температурах.

	$B, \text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$							
	домицеллярная область				мицеллярная область			
	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
ДСН-Вит В <sub>6</sub> -вода								
[Вит В <sub>6</sub> ] $\cdot 10^2, \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$								
0	2.23	1.86	1.45	0.94	4.13	3.89	3.65	3.52
1	-10.35	-13.74	-16.55	-18.92	-6.22	-8.79	-10.89	-14.91
2	-7.82	-9.41	-11.64	-14.26	-4.97	-5.10	-8.11	-11.32
3	-1.06	-2.68	-6.71	-9.35	-2.46	-3.16	-5.91	-7.63
4	4.95	3.58	-2.58	-4.49	-0.20	-1.23	-2.42	-4.01
5	7.36	5.94	2.84	1.61	2.27	1.34	0.34	-1.64
7	10.84	8.21	6.62	3.78	4.39	3.38	1.64	0.75
8	13.61	11.58	9.15	5.29	6.39	5.44	3.92	2.46
ЦПБ –Вит В <sub>6</sub> -вода								
0	1.08	0.92	0.73	0.48	3.84	2.01	0.33	-2.43
1	3.72	2.02	1.12	0.82	14.94	11.61	9.14	7.83
2	5.15	4.71	3.05	2.23	18.53	14.42	11.52	9.95
3	7.01	5.85	4.62	3.14	20.19	17.95	13.69	11.05
4	10.52	7.82	5.70	4.73	22.61	19.87	15.52	13.31
5	13.00	10.43	8.13	6.71	26.03	23.57	19.24	17.29
7	15.14	12.93	10.71	8.16	29.53	26.18	22.85	20.80
8	18.67	16.32	14.34	11.27	33.42	29.12	25.69	22.64
ОС-20-Вит В <sub>6</sub> -вода								
0	3.20	2.79	2.16	1.68	7.91	6.28	4.71	2.30
1	3.29	5.73	4.08	2.19	14.82	11.47	8.53	5.72
2	7.55	6.74	5.33	4.25	17.04	14.39	11.58	8.40
3	9.46	7.45	6.42	5.30	25.64	20.31	16.92	11.79
4	13.72	10.63	8.05	6.94	33.84	28.42	22.46	17.13
5	17.82	14.71	11.63	9.15	40.72	36.41	29.03	23.57
7	20.92	18.41	15.14	13.73	48.03	41.39	36.67	29.26
8	22.01	19.44	18.62	15.61	59.74	49.44	42.83	34.25

Максимальная погрешность в значениях коэффициента  $B$  не более, чем  $\pm 0.01 \text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Таблица 46. Значения коэффициента  $B$  изученных ПАВ в водных растворах Вит В<sub>12</sub> в домицеллярных и в мицеллярных областях при разных температурах.

	$B, \text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$							
	домицеллярная область				мицеллярная область			
	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
	ДСН-Вит В <sub>12</sub> -вода							
[Вит В <sub>12</sub> ]·10 <sup>2</sup> , моль·л <sup>-1</sup>								
0.00	2.23	1.86	1.45	0.94	4.13	3.89	3.65	3.52
0.89	-4.31	-5.73	-7.24	-8.65	-7.72	-10.48	-16.32	-21.55
1.78	-2.95	-3.52	-5.64	-6.72	-4.74	-7.10	-13.04	-18.37
2.67	-0.61	-1.75	-3.39	-4.79	-1.46	-4.62	-9.19	-13.26
3.56	2.53	1.61	-1.70	-2.05	2.71	-1.23	-4.28	-9.30
4.45	6.75	4.10	2.21	1.47	7.45	3.47	0.31	-4.64
6.20	10.23	7.96	5.42	3.56	13.84	8.09	4.68	-1.75
7.12	13.48	10.55	7.21	5.16	24.93	14.46	9.52	3.68
	ЦПБ –Вит В <sub>12</sub> -вода							
0.00	1.08	0.92	0.73	0.48	3.84	2.01	0.33	-2.43
0.89	4.25	3.20	1.69	0.84	1.38	8.15	5.93	2.49
1.78	7.78	5.49	3.06	1.45	5.09	12.69	8.72	5.41
2.67	10.43	8.18	5.74	3.21	19.14	14.95	10.64	7.75
3.56	13.52	10.63	8.52	5.64	24.95	19.73	24.21	10.62
4.45	17.71	14.91	12.67	9.11	29.00	23.58	19.44	15.62
6.20	20.92	18.07	15.85	11.76	35.91	28.46	23.60	19.32
7.12	24.82	22.53	19.93	16.94	42.65	36.10	29.77	24.55
	ОС-20-Вит В <sub>12</sub> -вода							
0.00	3.2	2.79	2.16	1.68	7.91	6.28	4.71	2.30
0.89	5.71	4.28	3.19	2.62	18.93	15.24	11.30	8.34
1.78	7.48	6.61	5.33	4.18	22.09	18.75	15.25	12.93
2.67	8.64	7.22	6.84	5.90	28.63	23.62	19.59	16.84
3.56	10.52	9.15	8.65	6.34	33.51	28.13	24.65	20.71
4.45	13.55	11.71	9.36	8.00	39.48	36.55	30.01	25.72
6.20	16.53	13.85	11.52	10.26	46.93	41.49	36.24	29.65
7.12	20.22	17.49	14.15	12.25	53.10	48.67	43.99	36.61

Максимальная погрешность в значениях коэффициента  $B$  не более, чем  $\pm 0.01 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Известно, что влияние растворенного вещества на структуру растворителя в зависимости от температуры характеризуется параметром  $dB/dT$  [233]: положительные значения  $dB/dT$  указывают, что растворенное вещество действует как структуроразрушающий агент, а отрицательные значения  $dB/dT$  указывают, что растворенное вещество действует как структурообразующий агент. Из данных, приведенных в Табл. 39,40 следует, что значения коэффициента  $B$  изученных ПАВ в водных растворах АК растут с ростом температуры как в домицеллярных, так и в мицеллярных областях ПАВ. Следовательно, в системе ЦПБ/ОС-25-АК-вода АК действуют как структуроразрушающие агенты с ростом температуры в изученном интервале концентраций. Однако для систем ПДСН-АК-вода (Табл. 41) с ростом температуры значения коэффициента  $B$  уменьшаются (становятся отрицательнее) указывая, что в системе ПДСН-АК-вода при высоких температурах изученные АК в водных растворах ПДСН ведут себя как структурообразующие вещества.

Из данных, приведенных в Табл. 42,43 следует, что с ростом температуры значения коэффициента  $B$  растут для системы ДСН-Ас/НК-вода и уменьшаются для систем ЦПБ/ОС-20-Ас/НК-вода как в домицеллярных, так и в мицеллярных областях. Следовательно, влияние Ас/НК на закономерности вязкого течения с ростом температуры зависит от характера ПАВ. В присутствии анионного ДСН с ростом температуры сильнее выражается структуроразрушающее свойство Ас/НК, а в присутствии катионного и неионного ЦПБ и ОС-20, наоборот, с ростом температуры Ас/НК проявляют себя как структурообразующие вещества.

Данные вязкости были также проанализированы в рамках теории переходного состояния для процесса вязкого течения [257,261]. Согласно этой теории, коэффициент  $B$  представляется соотношением:

$$B = \frac{[(\bar{V}_1^0 - \bar{V}_2^0) + \{\bar{V}_1^0 (\Delta\mu_2^{0\neq} - \Delta\mu_1^{0\neq})\} / RT]}{1000}, \quad (35)$$

где  $\bar{V}_1^0$  и  $\bar{V}_2^0$  - парциальные молярные объемы растворителя и растворенного вещества, соответственно. Свободная энергия активации, приходящаяся на каждый моль растворителя  $\Delta\mu_1^{0\neq}$  рассчитывалась по соотношению Эйринга [262]:



$$\Delta\mu_1^{0\neq} = RT \ln(\eta_0 \bar{V}_1^0 / hN_A), \quad (36)$$

где  $h$  и  $N_A$  - константа Планка и число Авогадро,  $\eta_0$  - вязкость растворителя, соответственно. Свободная энергия активации, приходящаяся на каждый моль растворенного вещества  $\Delta\mu_2^{0\neq}$ , рассчитывалась как:

$$\Delta\mu_2^{0\neq} = \Delta\mu_1^{0\neq} + (RT/\bar{V}_1^0) [1000B - (\bar{V}_1^0 - \bar{V}_2^0)] \quad (37)$$

Энтродпия активации  $\Delta S_2^{0\neq}$  рассчитывалась по следующему уравнению:

$$\partial(\Delta\mu_2^{0\neq})/\partial T = -\Delta S_2^{0\neq} \quad (38)$$

Энтальпия активации  $\Delta H_2^{0\neq}$  рассчитывалась по следующему уравнению:

$$\Delta H_2^{0\neq} = \Delta\mu_2^{0\neq} + T\Delta S_2^{0\neq} \quad (39)$$

Значения параметров активации для процесса вязкого течения (свободная энергия активации  $\Delta\mu_2^{0\neq}$ , энтальпия активации  $\Delta H_2^{0\neq}$  и энтропия активации  $\Delta S_2^{0\neq}$ ) приведены в Табл. 47-54 [164,167,168,170,258].

Таблица 47. Параметры активации процесса вязкого течения для системы ЦПБ-АК-вода в домицеллярных и в мицеллярных областях [164].

[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	$\Delta\mu_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$T\Delta S_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta\mu_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$T\Delta S_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
	Домицеллярная область			Мицеллярная область		
Глицин						
0.0095	-20.14	-50.74	-30.6	-51.58	44.98	96.4
0.0282	-18.53	-53.43	-34.9	-51.82	48.32	100.1
0.0462	-18.51	-57.91	-39.4	-51.94	54.74	106.6
0.0774	-17.64	-61.84	-44.2	-52.83	60.63	113.3
0.0968	-16.73	-68.03	-51.3	-54.45	67.15	121.5
Аланин						
0.0095	-18.64	-51.34	-32.7	-39.99	60.71	100.7
0.0282	-17.69	-53.29	-35.6	-49.52	64.39	113.9
0.0462	-18.91	-58.31	-39.4	-47.19	70.91	118.1
0.0774	-21.44	-64.74	-43.3	-50.11	75.49	125.6
0.0968	-21.01	-69.91	-48.9	-50.26	81.14	131.4

Максимальная погрешность  $\pm 0.05$  кДж·моль<sup>-1</sup> для  $\Delta\mu_2^{0\neq}$ ,  $\pm 0.05$  кДж·моль<sup>-1</sup> для  $\Delta H_2^{0\neq}$  и  $\pm 0.5$  кДж·моль<sup>-1</sup> для  $T\Delta S_2^{0\neq}$ .

Таблица 47. (продолжение)

[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	$\Delta\mu_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$T\Delta S_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta\mu_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$T\Delta S_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
	Домицеллярная область			Мицеллярная область		
Лейцин						
0.0095	-18.74	-52.28	-33.54	-38.02	54.28	92.3
0.0282	-18.23	-54.40	-36.17	-42.57	56.03	98.6
0.0462	-19.02	-57.41	-38.39	-47.29	59.51	106.8
0.0774	-19.54	-61.62	-42.08	-50.92	63.58	114.5
0.0968	-21.00	-65.48	-44.48	-53.64	68.16	121.8
Фенилаланин						
0.0095	-19.99	-64.71	-44.7	-36.09	50.41	86.5
0.0282	-19.89	-69.41	-49.5	-37.91	53.79	91.7
0.0462	-19.96	-73.84	-53.8	-39.27	59.13	98.4
0.0774	-21.53	-79.67	-58.0	-39.44	65.46	104.9
0.0968	-20.88	-85.82	-64.9	-39.69	71.81	111.5
Серин						
0.0095	-30.18	-100.72	-70.5	-32.89	80.61	113.5
0.0282	-32.86	-105.24	-72.3	-34.09	83.71	117.8
0.0462	-36.14	-114.6	-75.2	-37.68	86.52	124.2
0.0774	-39.99	-118.91	-78.9	-40.13	90.47	130.6
0.0968	-41.05	-123.65	-82.5	-39.67	97.43	137.1
Метионин						
0.0095	-31.18	-93.52	-62.3	-52.55	64.75	117.3
0.0282	-31.26	-97.34	-66.0	-52.59	69.81	122.4
0.0462	-34.66	-106.24	-71.5	-50.46	76.44	126.9
0.0774	-37.90	-114.80	-76.9	-48.74	82.66	131.4
0.0968	-41.42	-123.88	-82.3	-47.49	90.71	138.2
Аспарагиновая кислота						
0.0095	-51.07	-107.53	-56.4	-21.60	52.71	74.31
0.0282	-49.66	-111.44	-61.7	-20.92	58.34	79.25
0.0462	-48.83	-116.97	-68.0	-19.55	65.51	85.06
0.0774	-45.39	-121.31	-75.9	-18.89	72.55	91.44
0.0968	-45.26	-128.54	-83.2	-18.19	80.06	98.25
Лизин						
0.0095	-51.60	-96.31	-44.71	-39.19	74.32	113.51
0.0282	-52.68	-101.92	-49.24	-40.56	79.28	119.84
0.0462	-51.47	-108.20	-56.73	-40.55	86.51	127.06
0.0774	-51.35	-114.53	-63.18	-42.57	93.17	135.74
0.0968	-49.51	-120.26	-70.75	-41.30	101.14	142.44

Максимальная погрешность  $\pm 0.05$  кДж·моль<sup>-1</sup> для  $\Delta\mu_2^{0\neq}$ ,  $\pm 0.05$  кДж·моль<sup>-1</sup> для  $\Delta H_2^{0\neq}$  и  $\pm 0.5$  кДж·моль<sup>-1</sup> для  $T\Delta S_2^{0\neq}$ .

Таблица 48. Параметры активации процесса вязкого течения для системы ОС-25-АК-вода в домицеллярных и в мицеллярных областях [258].

[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	$\Delta\mu_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$T\Delta S_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta\mu_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$T\Delta S_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
	Домицеллярная область			Мицеллярная область		
Глицин						
0.01	-5.88	-41.62	-35.74	-49.07	32.17	81.24
0.03	-9.51	-49.02	-39.51	-48.99	38.60	87.59
0.05	-12.56	-56.83	-44.27	-48.29	45.18	93.47
0.08	-14.07	-63.00	-48.93	-45.60	53.54	99.14
0.10	-15.23	-69.62	-54.39	-45.68	59.21	104.89
Аланин						
0.01	-6.74	-46.25	-39.51	-48.30	36.84	85.14
0.03	-7.40	-52.14	-44.74	-47.25	42.57	89.82
0.05	-7.64	-56.95	-49.32	-46.11	50.63	96.74
0.08	-7.19	-60.27	-53.08	-46.30	56.17	102.47
0.10	-6.92	-64.93	-58.01	-46.20	62.37	108.57
Фенилаланин						
0.01	-6.64	-49.21	-42.57	-46.03	42.36	88.39
0.03	-6.97	-54.83	-47.86	-47.06	46.58	93.64
0.05	-7.35	-59.80	-52.45	-47.20	51.37	98.57
0.08	-7.68	-64.61	-56.93	-48.54	56.93	105.47
0.10	-8.88	-70.45	-61.57	-36.69	72.58	109.27
Серин						
0.01	-10.97	-69.21	-58.24	-24.01	55.24	79.25
0.03	-11.27	-75.84	-64.57	-25.23	59.38	84.61
0.05	-11.06	-81.57	-70.51	-26.16	64.12	90.28
0.08	-10.40	-88.36	-77.95	-26.91	68.72	95.63
0.10	-9.80	-94.57	-84.77	-27.43	75.32	102.75
Максимальная погрешность $\pm 0.05$ кДж·моль <sup>-1</sup> для $\Delta\mu_2^{0\neq}$ , $\pm 0.05$ кДж·моль <sup>-1</sup> для $\Delta H_2^{0\neq}$ и $\pm 0.5$ кДж·моль <sup>-1</sup> для $T\Delta S_2^{0\neq}$ .						

Таблица 48. (продолжение)

[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	$\Delta\mu_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$T\Delta S_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta\mu_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$T\Delta S_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
	Домицеллярная область			Мицеллярная область		
Лейцин						
0.01	-21.00	-81.24	-60.24	-43.04	58.24	101.28
0.03	-21.76	-86.54	-64.78	-44.62	63.92	108.54
0.05	-21.99	-91.37	-69.38	-45.98	69.41	115.39
0.08	-24.54	-97.81	-73.27	-47.27	74.58	121.85
0.10	-21.33	-99.08	-77.75	-48.25	80.24	128.49
Аспарагиновая кислота						
0.01	-8.51	-65.74	-74.25	-0.93	95.28	96.21
0.03	-9.34	-70.28	-79.62	-0.73	101.54	102.27
0.05	-8.10	-76.91	-85.01	-0.76	108.75	109.51
0.08	-7.85	-82.67	-90.52	-0.75	115.32	116.07
0.10	-7.07	-89.07	-96.14	-18.19	0.50	123.20
Лизин						
0.01	-54.13	-108.41	-54.28	-8.33	88.25	96.58
0.03	-55.50	-115.32	-59.82	-16.09	95.15	111.24
0.05	-53.78	-120.08	-66.30	-17.19	100.83	118.02
0.08	-56.70	-126.84	-70.14	-19.01	106.93	125.94
0.10	-82.36	-131.87	-78.96	-17.26	113.44	130.70
Максимальная погрешность $\pm 0.05$ кДж·моль <sup>-1</sup> для $\Delta\mu_2^{0\neq}$ , $\pm 0.05$ кДж·моль <sup>-1</sup> для $\Delta H_2^{0\neq}$ и $\pm 0.5$ кДж·моль <sup>-1</sup> для $T\Delta S_2^{0\neq}$ .						

$T\Delta S_2^{0\neq}$  и  $\Delta H_2^{0\neq}$  отрицательны в домицеллярных областях для изученных систем. Это предположительно указывает, что переходное состояние в домицеллярной области ассоциируется с образованием связей между молекулами воды и АК. Однако в мицеллярных областях  $T\Delta S_2^{0\neq}$  и  $\Delta H_2^{0\neq}$  положительны, что может быть следствием большой формальной плотности заряда поверхности мицелл [263].

Таблица 49. Параметры активации процесса вязкого течения для системы ПДСН-АК-вода в домицеллярных и в мицеллярных областях.

[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	$\Delta\mu_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$T\Delta S_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
[ПДСН]=0.2·10 <sup>-3</sup> моль·л <sup>-1</sup> (домицеллярная область)			
Глицин			
0.0000	31.20	-31.38	-62.58
0.0095	29.17	-28.74	-57.91
0.0282	28.35	-24.32	-52.67
0.0462	28.05	-20.69	-48.74
0.0774	26.90	-17.11	-44.01
0.0968	27.13	-15.52	-42.65
Аланин			
0.0095	29.10	-25.61	-54.71
0.0282	28.91	-21.78	-50.69
0.0462	29.90	-17.34	-47.24
0.0774	30.70	-13.92	-44.62
0.0968	29.58	-11.61	-41.19
Лейцин			
0.0095	27.61	-23.71	-51.32
0.0282	27.52	-20.12	-47.64
0.0462	27.19	-16.52	-43.71
0.0774	26.66	-13.00	-39.66
0.0968	24.25	-12.97	-37.22
Максимальная погрешность ± 0.05 кДж·моль <sup>-1</sup> для $\Delta\mu_2^{0\neq}$ , ± 0.05 кДж·моль <sup>-1</sup> для $\Delta H_2^{0\neq}$ и ± 0.5 кДж·моль <sup>-1</sup> для $T\Delta S_2^{0\neq}$ .			

Таблица 49. (продолжение)

[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	$\Delta\mu_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$T\Delta S_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
[ПДСН]=20·10 <sup>-3</sup> моль·л <sup>-1</sup> (мицеллярная область)			
Глицин			
0.0000	-35.85	10.39	46.24
0.0095	-36.03	12.68	48.71
0.0282	-37.30	15.31	52.61
0.0462	-36.23	19.11	55.34
0.0774	-35.74	23.74	59.48
0.0968	-37.54	27.22	64.76
Аланин			
0.0095	-36.36	13.71	50.07
0.0282	-37.57	16.68	54.25
0.0462	-37.87	19.74	57.61
0.0774	-38.14	23.34	61.48
0.0968	-38.20	26.51	64.71
Лейцин			
0.0095	-37.49	14.38	51.87
0.0282	-37.64	15.47	53.11
0.0462	-38.70	18.09	56.79
0.0774	-36.50	23.64	60.14
0.0968	-35.81	27.51	63.32
Максимальная погрешность $\pm 0.05$ кДж·моль <sup>-1</sup> для $\Delta\mu_2^{0\neq}$ , $\pm 0.05$ кДж·моль <sup>-1</sup> для $\Delta H_2^{0\neq}$ и $\pm 0.5$ кДж·моль <sup>-1</sup> для $T\Delta S_2^{0\neq}$ .			

Таблица 50. Параметры активации процесса вязкого течения для системы ПАВ-Ас-вода в домицеллярных и в мицеллярных областях [168].

[Ас] 10 <sup>2</sup> , моль·л <sup>-1</sup>	$\Delta\mu_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$T\Delta S_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta\mu_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$T\Delta S_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
Домицеллярная область			Мицеллярная область			
ДСН-Ас-вода						
1	1848.39	-5342.91	-7191.30	1361.48	3049.14	1687.66
2	2171.44	-4968.32	-7139.76	1752.39	3472.65	1720.29
3	2493.25	-4530.67	-7023.92	2130.24	4003.61	1873.37
4	2903.62	-4019.49	-6923.11	2355.20	4627.36	2272.16
5	3461.33	-3728.20	-7189.53	2750.46	5118.73	2368.27
7	4042.78	-3132.97	-7875.75	3275.73	5848.29	2572.56
8	5335.54	-2824.24	-8159.78	3801.42	6206.52	3405.10
ЦПБ-Ас-вода						
1	1449.73	-4923.38	-6373.11	837.14	4127.38	3290.24
2	1678.23	-5438.14	-7116.37	944.57	4338.04	3393.47
3	1918.64	-5761.54	-7680.18	1109.62	4958.25	3848.63
4	2361.09	-6058.72	-8519.81	1471.33	5371.62	3900.29
5	2837.61	-6549.10	-9386.71	2060.91	5911.48	3850.57
7	3572.18	-6752.37	-9324.55	2831.67	6100.48	3268.12
8	4173.24	-7229.48	-11402.72	3552.01	6627.71	2875.70
ОС-20-Ас-вода						
1	1048.29	-3049.21	-4097.50	862.70	3361.72	2499.02
2	1371.62	-3451.79	-4823.41	1134.56	3649.61	2515.05
3	1859.14	-3952.36	-5811.50	1492.31	4096.33	2604.02
4	2377.65	-4371.78	-6749.43	1724.44	4283.12	2558.68
5	3172.49	-5154.66	-8327.15	2079.68	4807.50	2728.11
7	3654.27	-5736.88	-9391.15	2802.68	5473.58	2670.90
8	4163.48	-6105.25	-10268.73	3326.72	6100.92	2774.20

Максимальная погрешность  $\pm 0.05$  кДж·моль<sup>-1</sup> для  $\Delta\mu_2^{0\neq}$ ,  $\pm 0.05$  кДж·моль<sup>-1</sup> для  $\Delta H_2^{0\neq}$  и  $\pm 0.5$  кДж·моль<sup>-1</sup> для  $T\Delta S_2^{0\neq}$ .

Таблица 51. Параметры активации процесса вязкого течения для системы ПАВ-НК-вода в домицеллярных и в мицеллярных областях [167].

$[\text{НК}] \cdot 10^2, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$\Delta\mu_2^{0\#}, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta H_2^{0\#}, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$T\Delta S_2^{0\#}, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
ДСН-НК-вода			
домицеллярная область			
1	2339.01	-1934.57	-4273.58
2	2596.50	-2355.64	-4952.14
3	2677.65	-2684.23	-5361.88
4	2860.89	-2994.73	-5855.62
5	3035.23	-3429.50	-6473.74
7	3288.76	-3729.50	-7018.26
8	3417.54	-4118.54	-7536.08
мицеллярная область			
1	1544.52	4293.24	2748.72
2	1934.28	4458.33	2524.05
3	2351.64	4736.92	2385.28
4	2875.04	5011.26	2136.22
5	3382.78	5374.82	1992.04
7	4096.53	5733.91	1637.38
8	4650.22	6312.46	3662.24
ЦПБ-НК-вода			
домицеллярная область			
1	562.96	-1493.52	-2056.48
2	756.11	-1673.61	-2429.72
3	1052.76	-1902.88	-2955.64
4	1198.01	-2228.70	-3426.71
5	1325.66	-2569.58	-3895.24
7	1521.31	-2825.24	-4346.55
8	1661.18	-3148.10	-4809.28
мицеллярная область			
1	1699.75	6051.48	4351.73
2	1825.97	6394.51	4568.54
3	1892.03	6621.74	4729.71
4	2004.21	7056.84	5052.84
5	2156.57	7495.26	5338.69
7	2167.88	7913.66	5745.78
8	2246.22	8402.16	6155.94



Таблица 51. (продолжение)

$[\text{НК}] \cdot 10^2, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$\Delta\mu_2^{0\neq}, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta H_2^{0\neq}, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$T\Delta S_2^{0\neq}, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
ОС-20-НК-вода			
домицеллярная область			
1	562.96	-1493.52	-2056.48
2	756.11	-1673.61	-2429.72
3	1052.76	-1902.88	-2955.64
4	1198.01	-2228.70	-3426.71
5	1325.66	-2569.58	-3895.24
7	1521.31	-2825.24	-4346.55
8	1661.18	-3148.10	-4809.28
мицеллярная область			
1	1699.75	6051.48	4351.73
2	1825.97	6394.51	4568.54
3	1892.03	6621.74	4729.71
4	2004.21	7056.84	5052.84
5	2156.57	7495.26	5338.69
7	2167.88	7913.66	5745.78
8	2246.22	8402.16	6155.94
Максимальная погрешность $\pm 0.05 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для $\Delta\mu_2^{0\neq}$ , $\pm 0.05 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для $\Delta H_2^{0\neq}$ и $\pm 0.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для $T\Delta S_2^{0\neq}$ .			

Таблица 52. Параметры активации процесса вязкого течения для системы ПАВ-Вит В<sub>1</sub>-вода в домицеллярных и в мицеллярных областях [170].

$[\text{Вит В}_1] \cdot 10^2, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$\Delta\mu_2^{0\neq}, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta H_2^{0\neq}, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$T\Delta S_2^{0\neq}, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
ДСН - Вит В <sub>1</sub> -вода			
домицеллярная область			
1	2496.12	-923.59	-3419.71
2	2516.17	-1255.44	-3771.61
3	2662.80	-1344.59	-4007.39
4	2807.10	-1625.81	-4432.91
5	3382.19	-437.16	-3819.35
7	3458.44	-920.13	-4378.57
8	3669.47	-1282.42	-4951.89

Таблица 52. (продолжение)

$[\text{Вит В}_1] \cdot 10^2, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$\Delta\mu_2^{0\neq}, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta H_2^{0\neq}, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$T\Delta S_2^{0\neq}, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
мицеллярная область			
1	751.05	3193.01	2441.96
2	602.43	3273.45	2671.02
3	566.28	3403.46	2837.18
4	391.75	3564.37	3172.62
5	251.86	3715.13	3463.27
7	159.27	4084.52	3925.25
8	110.11	4460.52	4350.41
ЦПБ - Вит В <sub>1</sub> -вода			
домицеллярная область			
1	2934.27	-2497.51	-5431.78
2	2934.42	-2814.54	-5748.96
3	2776.51	-3375.16	-6151.67
4	2705.11	-3893.08	-6598.19
5	2593.91	-4359.56	-6953.47
7	2502.08	-4876.23	-7378.31
8	2456.36	-5427.89	-7884.25
мицеллярная область			
1	3290.88	6714.28	3423.40
2	3427.91	7021.34	3593.43
3	3483.57	7354.95	3871.38
4	3642.44	7735.61	4093.17
5	3735.98	8091.85	4355.87
7	2775.78	8301.86	5526.08
8	3810.04	8667.12	4857.08
ОС-20- Вит В <sub>1</sub> -вода			
домицеллярная область			
1	1674.25	-2175.46	-3849.71
2	1676.01	-2349.73	-4025.74
3	1799.91	-2595.23	-4395.14
4	1825.14	-2937.14	-4762.28
5	1831.86	-3351.45	-5183.31
7	1841.61	-3675.86	-5517.48
8	1954.69	-4006.51	-5961.20
мицеллярная область			
1	2533.48	7863.26	5329.78
2	2478.93	8094.13	5615.20
3	2326.92	8369.34	6042.42
4	1935.78	8521.43	6585.65
5	1930.30	8857.48	6927.18
7	1802.91	9275.83	7472.92
8	1527.02	9401.09	7874.07

Максимальная погрешность  $\pm 0.05 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  для  $\Delta\mu_2^{0\neq}$ ,  $\pm 0.05 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  для  $\Delta H_2^{0\neq}$  и  $\pm 0.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  для  $T\Delta S_2^{0\neq}$ .

Таблица 53. Параметры активации процесса вязкого течения для системы ПАВ-Вит В<sub>6</sub> -вода в домицеллярных и в мицеллярных областях [170].

[Вит В <sub>6</sub> ]·10 <sup>2</sup> , моль·л <sup>-1</sup>	$\Delta\mu_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$T\Delta S_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
ДСН - Вит В <sub>6</sub> -вода			
домицеллярная область			
0.89	4002.93	-1495.24	-5498.17
1.78	3945.28	-1746.39	-5691.67
2.67	3696.09	-2034.70	-5730.79
3.56	3586.63	-2349.49	-5936.12
4.45	3699.99	-2587.32	-6287.31
6.20	3625.94	-2831.93	-6457.87
7.12	3609.10	-3182.48	-6791.58
мицеллярная область			
0.89	2473.53	3510.34	1036.81
1.78	2546.43	3825.63	1279.20
2.67	2603.77	4041.60	1437.83
3.56	2616.99	4239.66	1622.67
4.45	2645.99	4483.61	1837.62
6.20	2770.26	4927.01	2156.75
7.12	2855.91	5260.26	2404.35
ЦПБ- Вит В <sub>6</sub> -вода			
домицеллярная область			
0.89	1301.42	-845.92	-2147.34
1.78	1438.94	-81668	-2255.62
2.67	1525.93	-1172.48	-2698.41
3.56	1650.08	-1056.31	-2706.39
4.45	1759.05	-1249.58	-3008.63
6.20	1881.85	-1493.68	-3375.53
7.12	1955.61	-1656.82	-3612.43
мицеллярная область			
0.89	742.96	3401.68	2658.72
1.78	942.28	3667.19	2724.91
2.67	971.82	4010.60	3038.78
3.56	1017.94	4281.73	3263.79
4.45	1199.37	4561.77	3362.35
6.20	1246.62	4826.83	3580.21
7.12	1361.59	5255.72	3894.13
Максимальная погрешность $\pm 0.05$ кДж·моль <sup>-1</sup> для $\Delta\mu_2^{0\neq}$ , $\pm 0.05$ кДж·моль <sup>-1</sup> для $\Delta H_2^{0\neq}$ и $\pm 0.5$ кДж·моль <sup>-1</sup> для $T\Delta S_2^{0\neq}$ .			

Таблица 53. (продолжение)

$[\text{Вит В}_6] \cdot 10^2, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$\Delta\mu_2^{0\neq}, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta H_2^{0\neq}, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$T\Delta S_2^{0\neq}, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
ОС-20- Вит В <sub>6</sub> -вода			
домицеллярная область			
0.89	2485.00	-2359.51	-4844.51
1.78	2666.48	-2577.24	-5243.72
2.67	2941.01	-2893.72	-5834.73
3.56	3208.23	-3141.58	-6349.81
4.45	3279.34	-3698.17	-6977.51
6.20	3285.92	-4298.57	-7584.49
7.12	3387.56	-4978.51	-8366.07
мицеллярная область			
0.89	1515.95	6094.23	4578.28
1.78	1763.14	6471.52	4708.38
2.67	1969.05	6940.58	4971.53
3.56	2182.36	7431.27	5248.91
4.45	2772.73	8021.64	5795.24
6.20	2875.06	8528.30	5653.24
7.12	3014.98	9120.64	6105.66
Максимальная погрешность $\pm 0.05 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для $\Delta\mu_2^{0\neq}$ , $\pm 0.05 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для $\Delta H_2^{0\neq}$ и $\pm 0.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для $T\Delta S_2^{0\neq}$ .			

Таблица 54. Параметры активации процесса вязкого течения для системы ПАВ-Вит В<sub>12</sub>-вода в домицеллярных и в мицеллярных областях [170].

$[\text{Вит В}_{12}] \cdot 10^2, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$\Delta\mu_2^{0\neq}, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta H_2^{0\neq}, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$T\Delta S_2^{0\neq}, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
ДСН- Вит В <sub>12</sub> -вода			
домицеллярная область			
0.89	4324.38	-2034.27	-6358.65
1.78	4551.49	-2351.73	-6903.22
2.67	4708.52	-2644.50	-735302
3.56	4913.61	-2959.34	-7872.95
4.45	5104.81	-3374.93	-8479.74
6.20	5468.46	-3864.54	-9333.00
7.12	5724.30	-4482.37	-10206.67
Максимальная погрешность $\pm 0.05 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для $\Delta\mu_2^{0\neq}$ , $\pm 0.05 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для $\Delta H_2^{0\neq}$ и $\pm 0.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для $T\Delta S_2^{0\neq}$ .			

Таблица 54. (продолжение)

[Вит В <sub>12</sub> ] 10 <sup>2</sup> , моль·л <sup>-1</sup>	$\Delta\mu_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$T\Delta S_2^{0\neq}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
ДСН- Вит В <sub>12</sub> -вода			
мицеллярная область			
0.89	3624.71	6029.58	2404.87
1.78	3758.30	6394.54	2636.24
2.67	3922.91	6758.12	2835.21
3.56	4251.38	7164.40	2913.02
4.45	4568.50	7511.59	2943.09
6.20	4743.49	8163.58	3420.09
7.12	5109.64	8667.02	3557.38
ЦПБ- Вит В <sub>12</sub> -вода			
домицеллярная область			
0.89	6451.29	-3027.51	-9478.80
1.78	6638.51	-3258.12	-9896.63
2.67	6907.24	-3604.54	-10511.78
3.56	7364.30	-3921.44	-11285.74
4.45	7692.28	-4398.01	-12090.29
6.20	8310.75	-4811.62	-13122.37
7.12	8752.63	-5372.98	-14125.61
мицеллярная область			
0.89	2614.31	4659.71	2045.40
1.78	3021.79	4931.52	1909.73
2.67	3416.98	5497.37	2080.39
3.56	3926.51	6008.41	2081.90
4.45	4577.82	6513.77	1935.95
6.20	5169.74	6948.92	1779.18
7.12	5871.25	7623.81	1752.56
ОС-20- Вит В <sub>12</sub> -вода			
домицеллярная область			
0.89	10679.52	-6974.25	-17653.77
1.78	12427.60	-7235.54	-19693.14
2.67	15183.24	-7493.22	-22676.46
3.56	19048.71	-7515.16	-26563.87
4.45	24431.97	-7851.64	-32283.61
6.20	28574.38	-8521.56	-37095.94
7.12	35639.52	-9006.27	-44645.79
мицеллярная область			
0.89	12564.29	19432.51	6868.22
1.78	14693.74	21852.74	7159.00
2.67	17932.27	24208.41	6276.14
3.56	21464.92	28679.32	7214.40
4.45	24379.51	32847.06	8467.55
6.20	29284.63	39784.91	10500.28
7.12	34734.11	44151.34	9417.23

Максимальная погрешность  $\pm 0.05$  кДж·моль<sup>-1</sup> для  $\Delta\mu_2^{0\neq}$ ,  $\pm 0.05$  кДж·моль<sup>-1</sup> для  $\Delta H_2^{0\neq}$  и  $\pm 0.5$  кДж·моль<sup>-1</sup> для  $T\Delta S_2^{0\neq}$ .

### 1.3.8 ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ ПАВ-АМИНОКИСЛОТА/ВИТАМИН-ВОДА

Изучение объемных свойств растворов дает ценную информацию о взаимодействиях между молекулами компонентов системы. Исходя из закономерностей изменения объемных параметров, можно сделать детальный анализ межмолекулярных взаимодействий и выявить специфику взаимодействий растворитель-растворенное вещество.

Экспериментально определенные значения плотностей системы ПАВ-АК-вода и ПАВ-Вит-вода для домицеллярных и мицеллярных растворов при разных температурах приведены в Табл. 55-59 [164,168,227,248]. В Табл. 55-59 приведены также значения кажущихся мольных объемов  $\Phi_v$ , рассчитанные по следующему уравнению:

$$\Phi_v = \frac{M}{\rho} + \frac{1000(\rho_0 - \rho)}{m\rho_0\rho}, \quad (40)$$

где  $M$  и  $m$  - молярная масса и молярная концентрация растворенного вещества,  $\rho$  и  $\rho_0$  - плотности раствора и растворителя, соответственно.

Таблица 55. Значения плотностей ( $\rho$ ) и кажущихся мольных объемов ( $\Phi_v$ ) системы ЦПБ-АК-вода при разных концентрациях АК и при разных температурах [164].

	298.15 К		303.15 К		308.15 К		313.15 К	
[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>
[ЦПБ]=1·10 <sup>-5</sup> моль·кг <sup>-1</sup> (домицеллярная область)								
Глицин								
0.0000	0.99898	-	0.99724	-	0.99637	-	0.99506	-
0.0095	0.99899	-	0.99725	-	0.99638	-	0.99508	-
0.0282	0.99905	50.20151	0.99729	57.37592	0.99641	60.98285	0.99509	64.62620
0.0462	0.99909	51.21277	0.99732	57.79094	0.99643	62.18768	0.99510	66.62547
0.0774	0.99915	53.05885	0.99737	58.31101	0.99645	64.85667	0.99511	68.84463
0.0968	0.99918	54.36232	0.99740	58.57763	0.99646	65.90190	0.99512	70.40813
Аланин								
0.0095	0.99901	57.44568	0.99726	-	0.99670	-	0.99508	68.17829
0.0282	0.99906	60.65926	0.99731	64.28152	0.99742	67.88825	0.99511	71.53127
0.0462	0.99910	63.56204	0.99734	67.47456	0.99816	69.69523	0.99513	74.13430
0.0774	0.99914	68.36585	0.99738	71.04823	0.99915	75.00034	0.99515	77.69117
0.0968	0.99915	71.48084	0.99740	72.61413	1.00000	76.82781	0.99516	79.00050

Максимальная погрешность значений  $\Phi_v$  не более, чем  $\pm (5 \cdot 10^{-5})$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Таблица 55. (продолжение)

	298.15 К		303.15 К		308.15 К		313.15 К	
[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>
[ЦПБ]=1·10 <sup>-5</sup> моль·кг <sup>-1</sup> (домицеллярная область)								
Лейцин								
0.0095	0.99904	67.84275	0.99730	-	0.99668	-	0.99510	89.122403
0.0282	0.99914	74.26835	0.99739	77.86452	0.99649	88.60277	0.99516	95.82676
0.0462	0.99922	79.06057	0.99747	81.28432	0.99655	92.21516	0.99521	98.84475
0.0774	0.99935	83.20166	0.99757	88.46131	0.99662	98.91692	0.99524	108.14349
0.0968	0.99940	87.61984	0.99762	91.85376	0.99666	101.27042	0.99525	111.80553
Фенилаланин								
0.0095	0.99906	80.77943	0.99731	91.35761	0.99643	101.97606	0.99511	112.65802
0.0282	0.99920	86.97575	0.99743	97.68870	0.99653	108.43196	0.99519	119.24542
0.0462	0.99933	89.22485	0.99753	102.30841	0.99661	113.24659	0.99525	124.26053
0.0774	0.99950	97.79684	0.99766	110.84564	0.99672	120.00925	0.99533	130.55278
0.0968	0.99959	101.96093	0.99773	114.49998	0.99675	126.01032	0.99536	134.47839
Серин								
0.0095	0.99903	52.36548	0.99728	62.94943	0.99642	73.57086	0.99508	84.25739
0.0282	0.99911	58.90606	0.99735	66.06001	0.99645	76.80050	0.99511	86.60990
0.0462	0.99917	63.88549	0.99740	70.45530	0.99649	79.20937	0.99514	88.02558
0.0774	0.99925	70.13326	0.99747	75.39274	0.99754	83.24418	0.99516	92.46348
0.0968	0.99927	75.06554	0.99749	79.30112	0.99755	86.63610	0.99517	94.03413
Метионин								
0.0095	0.99905	75.31210	0.99730	85.89924	0.99642	96.52223	0.99510	107.21104
0.0282	0.99916	85.17659	0.99739	95.91163	0.99650	103.09359	0.99517	110.33216
0.0462	0.99924	92.73597	0.99745	103.68405	0.99656	108.09648	0.99523	112.55769
0.0774	0.99932	105.09897	0.99751	114.30436	0.99662	116.97797	0.99529	119.70050
0.0968	0.99935	110.80986	0.99753	119.25296	0.99665	120.37225	0.99532	122.58083
Аспарагиновая кислота								
0.0095	0.99904	69.84467	0.99729	80.44075	0.99641	91.06827	0.99509	101.76394
0.0282	0.99914	76.27007	0.99737	87.00194	0.99648	94.18231	0.99514	105.00067
0.0462	0.99921	83.23137	0.99742	94.17410	0.99653	98.58388	0.99518	107.41476
0.0774	0.99930	91.67830	0.99750	99.56421	0.99658	106.13234	0.99522	112.76455
0.0968	0.99933	96.87096	0.99752	104.25287	0.99659	110.56696	0.99523	115.90369

Максимальная погрешность значений  $\Phi_v$  не более, чем  $\pm (5 \cdot 10^{-5})$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Таблица 55. (продолжение)

	298.15 К		303.15 К		308.15 К		313.15 К	
[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>
[ЦПБ]=1·10 <sup>-5</sup> моль·кг <sup>-1</sup> (домицеллярная область)								
Лизин								
0.0095	0.99907	51.40760	0.99732	61.72182	0.99644	72.30475	0.99512	82.93327
0.0282	0.99923	57.30113	0.99746	67.94247	0.99656	78.64920	0.99522	89.40811
0.0462	0.99937	61.53700	0.99758	72.37841	0.99665	85.45942	0.99530	94.23696
0.0774	0.99958	68.43022	0.99875	80.10640	0.99776	95.73903	0.99539	103.63041
0.0968	0.99968	73.63567	0.99882	86.10453	0.99779	102.78343	0.99643	108.08103
[ЦПБ]=1·10 <sup>-2</sup> моль·кг <sup>-1</sup> (мицеллярная область)								
Глицин								
0.0000	0.99932	-	0.99551	-	0.98911	-	0.98221	-
0.0095	0.99936	32.88713	0.99554	43.47251	0.98914	43.54629	0.98223	54.53404
0.0282	0.99943	35.98688	0.99559	46.70924	0.98919	46.82505	0.98226	57.97687
0.0462	0.99948	40.36539	0.99563	49.12350	0.98922	51.48333	0.98228	60.64763
0.0774	0.99955	45.28440	0.99568	53.16679	0.98925	57.32929	0.98232	64.29959
0.0968	0.99957	49.17713	0.99570	55.52212	0.98926	60.98854	-	-
Аланин								
0.0095	0.99936	46.89610	0.99554	57.53523	0.98914	57.69999	-	-
0.0282	0.99943	49.99486	0.99559	60.77126	0.98919	60.97804	0.98228	64.87734
0.0462	0.99948	54.37267	0.99563	63.18494	0.98922	65.63589	0.98231	68.16885
0.0774	0.99955	59.29070	0.99567	68.53167	0.98924	72.80257	0.98233	74.53230
0.0968	0.99958	62.14832	0.99568	71.66842	0.98926	75.18621	0.98234	76.68120
Лейцин								
0.0095	0.99938	67.84119	0.99556	78.47949	0.98915	89.40652	0.98225	89.72473
0.0282	0.99948	74.26242	0.99566	85.06367	0.98922	92.56125	0.98231	96.60568
0.0462	0.99956	79.051282	0.99575	90.07630	0.98927	97.02778	0.98236	99.70317
0.0774	0.99967	85.77790	0.99587	96.36561	0.98933	103.36620	0.98240	107.90674
0.0968	0.99970	91.74461	0.99598	100.28869	0.98955	107.07398	0.98241	111.93353
Фенилаланин								
0.0095	0.99940	80.78485	0.99558	91.38739	0.98917	102.25416	0.98221	113.42734
0.0282	0.99955	83.42176	0.99570	97.74052	0.98928	105.18013	0.98235	116.51185
0.0462	0.99967	89.22032	0.99580	102.37631	0.98937	109.26482	0.98242	120.84666
0.0774	0.99986	95.19841	0.99595	108.33481	0.98949	116.58921	0.98252	126.42829
0.0968	0.99994	100.91286	0.99601	113.56727	0.98952	123.47316	0.98256	130.46338

Максимальная погрешность значений  $\Phi_v$  не более, чем  $\pm (5 \cdot 10^{-5})$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>.



Таблица 55. (продолжение)

	298.15 К		303.15 К		308.15 К		313.15 К	
[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>
[ЦПБ]=1·10 <sup>-2</sup> моль·кг <sup>-1</sup> (мицеллярная область)								
Серин								
0.0095	0.99937	52.36665	0.99555	62.98512	0.98914	73.87566	0.98223	85.07790
0.0282	0.99945	58.90174	0.99562	66.10652	0.98919	77.15289	0.98226	88.51869
0.0462	0.99951	63.87778	0.99567	70.51711	0.98923	79.59726	0.98228	91.18994
0.0774	0.99958	71.41541	0.99575	74.16760	0.98927	85.01276	0.98230	94.84016
0.0968	0.99960	76.08513	0.99577	78.35078	0.98929	87.13342	0.98231	96.18380
Метионин								
0.0095	0.99937	96.39333	0.99555	107.18179	0.98914	118.35875	0.98223	129.87392
0.0282	0.99945	102.92549	0.99561	113.87900	0.98919	121.63373	0.98226	133.31334
0.0462	0.99951	107.89935	0.99565	119.07829	0.98922	126.28974	0.98228	135.98369
0.0774	0.99959	114.13934	0.99569	126.18362	0.98928	130.81170	0.98230	139.63299
0.0968	0.99961	119.06737	0.99570	129.84169	-	-	-	-
Аспарагиновая кислота								
0.0095	0.99941	38.22124	0.99559	48.62409	0.98918	59.14448	0.98227	69.93818
0.0282	0.99957	44.30624	0.99573	54.86824	0.98930	65.58406	0.98236	80.26090
0.0462	0.99970	50.70734	0.99584	61.65051	0.98939	72.49585	0.98241	90.51809
0.0774	0.99990	58.01941	0.99601	68.38200	0.98952	80.28661	0.98247	100.56271
0.0968	0.99999	63.73866	0.99607	75.18331	0.98955	87.96517	-	-
Лизин								
0.0095	0.99939	72.30459	0.99557	82.92460	0.98916	93.80581	0.98225	104.99579
0.0282	0.99951	78.61679	0.99567	89.39358	0.98924	100.47426	0.98231	111.87581
0.0462	0.99960	85.38685	0.99574	96.40259	0.98930	105.55107	0.98234	119.46151
0.0774	0.99974	91.72336	0.99583	104.90732	0.98937	113.24219	0.98238	125.85594
0.0968	0.99979	97.43370	0.99586	110.13586	0.98938	119.06481	-	-

Максимальная погрешность значений  $\Phi_v$  не более, чем  $\pm (5 \cdot 10^{-5})$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Таблица 56. Значения плотностей ( $\rho$ ) и кажущихся мольных объемов ( $\Phi_v$ ) системы ОС-25-АК-вода при разных концентрациях АК и при разных температурах [227].

	303.15 К		333.15 К	
[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>
[ОС-25]=5·10 <sup>-4</sup> моль·кг <sup>-1</sup> (домицеллярная область)				
Глицин				
0.00000	0.99565	-	0.98319	-
0.00106	0.99568	46.77672	0.98322	47.00293
0.00216	0.99571	47.30379	0.98325	47.54366
0.00574	0.99579	50.71671	0.98334	49.24117
0.01304	0.99587	58.29589	0.98348	53.26036
0.04818	0.99582	71.75609	0.98351	69.38897
Аланин				
0.00077	0.99567	63.17748	0.98321	63.65058
0.00161	0.99568	70.75317	0.98322	71.24334
0.00346	0.99569	77.72380	0.98324	75.56859
0.00562	0.99566	87.59302	0.98322	84.99690
0.00817	0.99559	96.77070	0.98316	94.32315
Лейцин				
0.00030	0.99567	64.32058	0.98317	64.27526
0.00052	0.99568	73.37260	0.98322	66.92442
0.00103	0.99570	82.59940	0.98325	72.97392
0.00180	0.99572	92.33641	0.98327	87.25546
Серин				
0.00150	0.99571	65.10454	0.98326	58.51500
0.00250	0.99574	69.13724	0.98329	65.40909
0.00300	0.99575	71.82630	0.98330	68.85633
0.00400	0.99578	72.66465	0.98332	73.16472

Максимальная погрешность значений  $\Phi_v$  не более, чем  $\pm (5 \cdot 10^{-5})$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Таблица 56. (продолжение)

	303.15 К		333.15 К	
[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>
[ОС-25]=5·10 <sup>-4</sup> моль·кг <sup>-1</sup> (домицеллярная область)				
Метионин				
0.0095	0.99560	147.53454	-	-
0.0285	0.99563	147.88408	-	-
0.0462	0.99565	148.12245	-	-
0.0774	0.99567	148.47494	-	-
0.0968	0.99568	148.60433	-	-
Аспарагиновая кислота				
0.00188	0.99578	63.81827	0.98332	63.73184
0.00752	0.99614	67.81752	0.98369	66.45777
0.00940	0.99626	68.07748	0.98375	66.99958
0.01222	0.99642	69.96372	0.98399	67.49484
0.01598	0.99663	71.64686	0.98422	68.52371
0.01880	0.99677	73.40234	0.98439	69.45845
Лизин				
0.00036	0.99568	62.57290	0.98322	62.28706
0.00069	0.99570	73.53584	0.98325	63.56157
0.00138	0.99574	80.84206	0.98330	66.02971
0.00207	0.99575	93.02215	0.98335	68.52473
0.00276	0.99578	99.11101	0.98340	69.77034
[ОС-25]=5·10 <sup>-6</sup> моль·кг <sup>-1</sup> (мицеллярная область)				
Глицин				
0.00000	0.99572	-	0.98326	-
0.00154	0.99577	42.57298	0.98331	42.69224
0.00872	0.99600	42.92358	0.98353	44.23815
0.02095	0.99639	43.03699	0.98390	44.64984
0.03082	0.99670	43.20838	0.98419	45.02287

Максимальная погрешность значений  $\Phi_v$  не более, чем  $\pm (5 \cdot 10^{-5})$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Таблица 56. (продолжение)

[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	303.15 К		333.15 К	
	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>
[ОС-25]=5·10 <sup>-6</sup> моль·кг <sup>-1</sup> (мицеллярная область)				
Аланин				
0.00161	0.99577	58.05619	0.98332	51.96555
0.00346	0.99580	66.05667	0.98337	57.62514
0.00562	0.99584	67.83811	0.98341	62.89870
0.00817	0.99586	72.08893	0.98346	65.18153
Лейцин				
0.00317	0.99593	64.73265	0.98347	64.69553
0.00871	0.99624	71.31001	0.98370	80.94267
0.02092	0.99674	82.30156	0.98405	94.09500
0.03614	0.99671	103.83038	0.98430	103.35580
Серин				
0.00100	0.99576	65.10411	0.98331	55.06782
0.00200	0.99579	70.14492	0.98334	65.40871
0.00300	0.88581	75.18908	0.98335	75.75050
0.00400	0.99581	82.75010	0.98334	86.09382
Метионин				
0.0095	0.99710	146.25697	-	-
0.0285	0.99714	146.95694	-	-
0.0462	0.99715	147.68421	-	-
0.0774	0.99716	147.38627	-	-
Аспарагиновая кислота				
0.00188	0.99585	63.81868	0.98339	63.73240
0.00376	0.99597	66.49281	0.98351	66.47483
0.00752	0.99621	67.81737	0.98374	69.20884
0.00940	0.99633	68.07729	0.98385	70.30081
0.01222	0.99650	69.13783	0.98401	71.72722
0.01598	0.99672	70.38365	0.98421	73.70232
0.01880	0.99687	71.78785	0.98434	75.76159
Лизин				
0.00050	0.99576	65.93570	0.98330	65.73579
0.00100	0.99580	65.93305	0.98334	65.73311
0.00250	0.99592	65.92510	0.98346	65.72425
0.00300	0.99596	62.92246	0.98350	65.72245
0.00400	0.99604	65.91716	0.98358	65.71707

Максимальная погрешность значений  $\Phi_v$  не более, чем  $\pm (5 \cdot 10^{-5})$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Таблица 57. Значения плотностей ( $\rho$ ) и кажущихся мольных объемов ( $\Phi_v$ ) системы ПДСН-АК-вода при разных концентрациях АК и при разных температурах.

[АК], моль·кг <sup>-1</sup>	298.15 К		303.15 К		308.15 К		313.15 К	
	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>
[ПДСН]=0.2·10 <sup>-3</sup> моль·л <sup>-1</sup> (домицеллярная область)								
Глицин								
0.0000	0.9978	-	0.9962	-	0.9947	-	0.9931	-
0.0095	0.9982	32.1611	0.9966	32.8458	0.9950	43.4701	0.9933	54.1640
0.0282	0.9989	35.9464	0.9971	43.0883	0.9954	50.2763	0.9936	57.5144
0.0462	0.9993	42.4906	0.9974	49.0544	0.9956	55.6606	0.9937	62.3153
0.0774	0.9996	51.7136	0.9976	56.9799	0.9958	60.9685	0.9938	66.3043
0.0968	0.9997	55.3452	0.9977	59.5821	0.9959	62.7947	0.9939	67.0873
Аланин								
0.0095	0.9982	46.8863	0.9965	57.5019	0.9950	57.5405	0.9933	68.2584
0.0282	0.9988	53.5251	0.9970	60.7051	0.9953	67.9293	0.9936	71.6046
0.0462	0.9991	60.8542	0.9972	67.4613	0.9955	71.9153	0.9938	74.2033
0.0774	0.9993	69.6262	0.9973	74.9362	0.9957	76.3395	0.9940	77.7579
0.0968	0.9994	72.4781	0.9974	76.7556	0.9958	77.9030	0.9941	79.0641
Лейцин								
0.0095	0.9984	67.8114	0.9967	78.4265	0.9951	89.1070	0.9934	99.8607
0.0282	0.9993	77.7456	0.9975	84.9372	0.9957	95.7618	0.9939	103.0628
0.0462	0.9999	85.4538	0.9980	92.0745	0.9960	103.1240	0.9941	109.8527
0.0774	1.0005	95.9914	0.9984	102.6320	0.9963	110.6273	0.9943	116.0499
0.0968	1.0007	100.9046	0.9986	106.2608	0.9964	113.7540	0.9945	117.0806
[ПДСН]=20·10 <sup>-3</sup> моль·л <sup>-1</sup> (мицеллярная область)								
Глицин								
0.0000	1.0005	-	0.9987	-	0.9961	-	0.9955	-
0.0095	1.0008	43.4021	0.9989	53.9793	0.9963	54.0650	0.9957	54.0848
0.0282	1.0013	46.5848	0.9992	57.2923	0.9966	57.3952	0.9958	64.5849
0.0462	1.0016	51.1206	0.9994	59.8647	0.9968	59.9811	0.9959	66.5758
0.0774	1.0018	56.8132	0.9997	62.0819	0.9970	63.5171	0.9960	68.7860
0.0968	1.0020	59.3931	0.9998	63.6343	0.9971	64.8169	0.9961	69.0429
Аланин								
0.0095	1.0009	46.8736	0.9990	57.4374	0.9963	68.1170	0.9956	78.7727
0.0282	1.0016	49.9325	0.9994	64.1835	0.9966	71.4430	0.9957	82.2293
0.0462	1.0021	54.2713	0.9997	67.3470	0.9968	74.0260	-	-
0.0774	1.0027	60.4273	1.0000	72.1823	0.9971	76.2506	0.9958	85.4655
0.0968	1.0028	65.0694	1.0001	74.5109	0.9972	77.8097	-	-
Лейцин								
0.0095	1.0011	67.7991	0.9995	78.3549	0.9965	89.0415	0.9958	99.6970
0.0282	1.0022	70.5911	1.0004	81.2724	0.9972	92.0981	0.9963	102.8836
0.0462	1.0031	74.5201	1.0011	85.4060	0.9977	96.4542	0.9966	107.4482
0.0774	1.0044	80.2843	1.0021	90.7177	0.9984	101.3300	0.9970	111.8682
0.0968	1.0048	86.1870	1.0025	94.5704	0.9985	106.2690	0.9971	114.7291

Максимальная погрешность значений  $\Phi_v$  не более, чем  $\pm (5 \cdot 10^{-5})$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Таблица 58. Значения плотностей ( $\rho$ ) и кажущихся мольных объемов ( $\Phi_v$ ) системы ПАВ-Ас-вода при разных концентрациях Ас и при разных температурах [168].

T, K	$m$ , моль·кг <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>
		[ДСН]=5·10 <sup>-4</sup> моль·кг <sup>-1</sup> (домицеллярная область)		[ЦПБ]=5·10 <sup>-4</sup> моль·кг <sup>-1</sup> (домицеллярная область)		[ОС-20]=5·10 <sup>-4</sup> моль·кг <sup>-1</sup> (домицеллярная область)	
298.15	0.00000	0.99478	-	0.99654	-	0.99570	-
298.15	0.00089	0.99479	163.55722	0.99658	165.28758	0.99574	165.42697
298.15	0.00178	0.99482	157.87701	0.99662	159.62794	0.99577	159.75544
298.15	0.00267	0.99485	148.40951	0.99666	153.96700	0.99580	154.08436
298.15	0.00356	0.99490	140.83351	0.99670	148.30489	0.99584	148.41213
298.15	0.00445	0.99496	134.01373	0.99674	142.64181	0.99587	142.73893
298.15	0.00623	0.99508	126.21419	0.99682	139.39883	0.99593	137.87011
298.15	0.00712	0.99517	119.51455	0.99686	134.13817	0.99597	134.22009
303.15	0.00000	0.99412	-	0.99589	-	0.99558	-
303.15	0.00089	0.99414	152.23548	0.99595	154.05360	0.99562	154.10266
303.15	0.00178	0.99417	146.55111	0.99601	148.38583	0.99566	148.43044
303.15	0.00267	0.99421	140.86566	0.99606	142.71696	0.99570	142.75736
303.15	0.00356	0.994300	138.02034	0.99611	134.21451	0.99575	137.08336
303.15	0.00445	0.99438	129.49225	0.99617	126.84426	0.99579	131.40861
303.15	0.00623	0.99449	121.36365	0.99628	121.65271	0.99587	128.15774
303.15	0.00712	0.99458	109.58739	0.99633	112.94587	0.99592	122.88666
308.15	0.00000	0.99369	-	0.99518	-	0.99544	-
308.15	0.00089	0.99374	140.93969	0.99524	142.81951	0.99549	142.78126
308.15	0.00178	0.99373	135.24738	0.99531	137.14095	0.99554	137.10670
308.15	0.00267	0.99379	133.34647	0.99538	131.46153	0.99559	131.43127
308.15	0.00356	0.993900	126.70468	0.99544	127.31152	0.99564	128.59054
308.15	0.00445	0.99400	120.44154	0.99551	122.37073	0.99570	124.61525
308.15	0.00623	0.99414	118.15420	0.99565	116.84568	0.99581	121.16868
308.15	0.00712	0.99425	112.45899	0.99572	112.98835	0.99589	117.22459
313.15	0.00000	0.99315	-	0.99458	-	0.99530	-
313.15	0.00089	0.99318	129.62981	0.99464	131.51537	0.99537	131.63748
313.15	0.00178	0.99325	118.23142	0.99471	125.83035	0.99544	125.93631
313.15	0.00267	0.99333	103.03465	0.99477	120.14470	0.99550	120.99668
313.15	0.00356	0.99345	86.88898	0.99483	117.29859	0.99556	114.53225
313.15	0.00445	0.99356	81.49085	0.99490	113.31622	0.99562	108.82969
313.15	0.00623	0.99376	76.27006	0.99503	108.75906	0.99574	103.93400
313.15	0.00712	0.99385	76.05987	0.99510	105.91228	0.99581	98.84148

Максимальная погрешность значений  $\Phi_v$  не более, чем  $\pm (5 \cdot 10^{-5})$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Таблица 58. (продолжение)

T, K	$m$ , моль·кг <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>
		[ДСН]=5·10 <sup>-2</sup> моль·кг <sup>-1</sup> (мицеллярная область)		[ЦПБ]=5·10 <sup>-2</sup> моль·кг <sup>-1</sup> (мицеллярная область)		[ОС-20]=5·10 <sup>-6</sup> моль·кг <sup>-1</sup> (мицеллярная область)	
298.15	0.00000	0.99474	-	0.99825	-	0.99707	-
298.15	0.00089	0.99479	165.43448	0.99830	165.01456	0.99711	165.20573
298.15	0.00178	0.99484	159.76404	0.99835	159.37497	0.99715	159.55211
298.15	0.00267	0.99489	150.31281	0.99840	153.73408	0.99717	153.89717
298.15	0.00356	0.99494	142.74978	0.99845	150.91149	0.99723	148.24109
298.15	0.00445	0.99499	135.94167	0.99850	144.7047	0.99727	144.84533
298.15	0.00623	0.99510	129.77530	0.99859	140.82897	0.99734	140.95996
298.15	0.00712	0.99516	124.30211	0.99864	136.7956	0.99738	136.91655
303.15	0.00000	0.99419	-	0.99733	-	0.99692	-
303.15	0.00089	0.99425	154.12884	0.99737	165.07926	0.99696	165.23186
303.15	0.00178	0.99431	148.45457	0.99741	153.79236	0.99698	153.92397
303.15	0.00267	0.99437	142.77921	0.99745	150.02721	0.99701	150.15125
303.15	0.00356	0.99443	137.10293	0.99750	145.32072	0.99705	145.43532
303.15	0.00445	0.99449	131.42590	0.99754	140.23717	0.99715	140.34157
303.15	0.00623	0.99460	126.55297	0.99763	136.03498	0.99724	136.13095
303.15	0.00712	0.99466	121.48237	0.99767	132.60285	0.99728	129.86395
308.15	0.00000	0.99364	-	0.99634	-	0.99678	-
308.15	0.00089	0.99371	142.81295	0.99638	154.00085	0.99683	153.94418
308.15	0.00178	0.99379	137.13508	0.99643	148.33762	0.99688	148.28584
308.15	0.00267	0.99387	131.45635	0.99647	142.67331	0.99693	142.62640
308.15	0.00356	0.99395	125.77692	0.99652	137.00807	0.99697	136.96605
308.15	0.00445	0.99402	120.09697	0.99657	133.61322	0.99702	131.30495
308.15	0.00623	0.99414	116.84225	0.99667	129.71387	0.99713	126.44578
308.15	0.00712	0.99421	107.31111	0.99672	125.66417	0.99718	121.38932
313.15	0.00000	0.99311	-	0.99546	-	0.99664	-
313.15	0.00089	0.99318	131.49638	0.99550	142.74084	0.99670	142.64699
313.15	0.00178	0.99325	125.81157	0.99554	137.07050	0.99675	136.98642
313.15	0.00267	0.99333	120.12878	0.99558	131.39929	0.99680	130.47202
313.15	0.00356	0.99341	111.60699	0.99561	125.72738	0.99685	125.66286
313.15	0.00445	0.99349	106.49115	0.99565	120.05496	0.99690	120.00022
313.15	0.00623	0.99366	99.01659	0.99572	116.80455	0.99702	115.13907
313.15	0.00712	0.99375	90.29219	0.99576	110.11935	0.99708	108.66573

Максимальная погрешность значений  $\Phi_v$  не более, чем  $\pm (5 \cdot 10^{-5})$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Таблица 59. Значения плотностей ( $\rho$ ) и кажущихся молярных объемов ( $\Phi_v$ ) системы ПАВ-НК-вода при разных концентрациях НК и при разных температурах [167].

T, K	$m$ , моль·кг <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>
		[ДСН]=5·10 <sup>-4</sup> моль·кг <sup>-1</sup> (домицеллярная область)		[ЦПБ]=5·10 <sup>-4</sup> моль·кг <sup>-1</sup> (домицеллярная область)		[ОС-20]=5·10 <sup>-4</sup> моль·кг <sup>-1</sup> (домицеллярная область)	
298.15	0.00000	0.99478	-	0.99654	-	0.99570	-
298.15	0.00089	0.99480	100.93503	0.99659	-	0.99575	66.86177
298.15	0.00178	0.99483	95.25518	0.99663	-	0.99578	78.19206
298.15	0.00267	0.99486	93.36010	0.99667	74.38953	0.99581	81.96702
298.15	0.00356	0.99491	86.73300	0.99671	75.32923	0.99585	81.01944
298.15	0.00445	0.99497	80.48416	0.99675	75.89179	0.99588	82.71667
298.15	0.00623	0.99509	74.35047	0.99683	76.53203	0.99594	84.65406
298.15	0.00712	0.99518	66.84763	0.99687	76.73093	0.99598	83.84137
303.15	0.00000	0.99412	-	0.99589	-	0.99558	-
303.15	0.00089	0.99416	89.61702	0.99596	44.20230	0.99563	66.86300
303.15	0.00178	0.99419	83.92916	0.99602	49.86334	0.99567	72.52777
303.15	0.00267	0.99424	78.24102	0.99607	55.52426	0.99571	74.41394
303.15	0.00356	0.99430	72.55269	0.99612	58.35304	0.99576	72.52122
303.15	0.00445	0.99436	69.13836	0.99618	-	0.99580	73.65165
303.15	0.00623	0.99450	61.98496	0.99629	-	0.99588	74.94088
303.15	0.00712	0.99459	56.90618	0.99634	-	0.99593	73.92533
308.15	0.00000	0.99369	-	0.99518	-	0.99544	-
308.15	0.00089	0.99374	89.64103	0.99525	45.17722	0.99550	55.52531
308.15	0.00178	0.99377	78.25833	0.99531	49.84397	0.99555	61.19146
308.15	0.00267	0.99383	70.66861	0.99537	51.73382	0.99560	63.07794
308.15	0.00356	0.99391	61.18243	0.99542	55.51200	0.99565	64.01950
308.15	0.00445	0.99401	50.93837	0.99547	57.77756	0.99571	62.31523
308.15	0.00623	0.99419	42.48035	0.99566	-	0.99582	61.98450
308.15	0.00712	0.99431	38.41457	0.99573	-	0.99590	58.33648
313.15	0.00000	0.99315	-	0.99458	-	0.99530	-
313.15	0.00089	0.99319	78.27964	0.99465	44.15593	0.99538	32.83961
313.15	0.00178	0.99326	61.18842	0.99472	44.15283	0.99545	38.50761
313.15	0.00267	0.99334	51.69241	0.99478	47.93565	0.99551	44.17525
313.15	0.00356	0.99346	35.55326	0.99484	49.82539	0.99557	47.00740
313.15	0.00445	0.99357	28.14799	0.99491	48.68639	0.99563	48.70535
313.15	0.00623	0.99377	-	0.99504	49.00441	0.99575	50.64300
313.15	0.00712	0.99386	-	0.99511	48.39278	0.99582	49.82970

Максимальная погрешность значений  $\Phi_v$  не более, чем  $\pm (5 \cdot 10^{-5})$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>.



Таблица 59. (продолжение)

T, K	$m$ , моль·кг <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>
		[ДСН]=5·10 <sup>-2</sup> моль·кг <sup>-1</sup> (мицеллярная область)		[ЦПБ]=5·10 <sup>-2</sup> моль·кг <sup>-1</sup> (мицеллярная область)		[ОС-20]=5·10 <sup>-6</sup> моль·кг <sup>-1</sup> (мицеллярная область)	
298.15	0.00000	0.99474	-	0.99825	-	0.99707	-
298.15	0.00089	0.99480	-	0.99831	55.55998	0.99712	66.84766
298.15	0.00178	0.99485	61.19060	0.99836	61.19427	0.99716	72.49551
298.15	0.00267	0.99490	63.07974	0.99841	63.07014	0.99718	81.91142
298.15	0.00356	0.99495	64.02263	0.99846	64.00639	0.99724	75.31474
298.15	0.00445	0.99500	64.58702	0.99851	64.56681	0.99728	75.87670
298.15	0.00623	0.99511	-	0.99860	66.81528	0.99735	78.13115
298.15	0.00712	0.99517	-	0.99865	66.81194	0.99739	79.54113
303.15	0.00000	0.99419	-	0.99733	-	0.99692	-
303.15	0.00089	0.99426	-	0.99738	66.84496	0.99697	66.84921
303.15	0.00178	0.99432	49.82248	0.99742	72.73050	0.99699	83.80491
303.15	0.00267	0.99438	51.71372	0.99746	74.36941	0.99702	85.68645
303.15	0.00356	0.99444	52.65764	0.99751	72.48332	0.99706	83.79903
303.15	0.00445	0.99450	53.22270	0.99755	73.60979	0.99716	69.09703
303.15	0.00623	0.99461	55.48938	0.99764	73.28050	0.99725	70.05951
303.15	0.00712	0.99467	-	0.99768	73.88250	0.99729	71.06575
308.15	0.00000	0.99364	-	0.99634	-	0.99678	-
308.15	0.00089	0.99372	32.74264	0.99639	66.85520	0.99684	55.54200
308.15	0.00178	0.99380	-	0.99644	66.85184	0.99689	61.19293
308.15	0.00267	0.99387	36.53024	0.99648	70.62152	0.99694	63.07433
308.15	0.00356	0.99394	38.42380	0.99653	69.67493	0.99698	66.84060
308.15	0.00445	0.99401	39.55870	0.99658	69.10564	0.99703	66.83725
308.15	0.00623	0.99414	42.47840	0.99668	68.45215	0.99714	65.21493
308.15	0.00712	0.99420	44.10067	0.99673	68.24667	0.99719	65.41352
313.15	0.00000	0.99312	-	0.99546	-	0.99664	-
313.15	0.00089	0.99319	32.71150	0.99551	66.86423	0.99671	55.54040
313.15	0.00178	0.99326	-	0.99555	72.53037	0.99676	61.19279
313.15	0.00267	0.99333	36.50315	0.99559	74.41698	0.99681	63.07469
313.15	0.00356	0.99342	38.39921	0.99562	78.19369	0.99686	64.01396
313.15	0.00445	0.99349	39.53528	0.99566	78.19055	0.99691	64.57619
313.15	0.00623	0.99362	42.45807	0.99573	79.80443	0.99703	61.98389
313.15	0.00712	0.99376	-	0.99577	79.59881	0.99709	61.17254

Максимальная погрешность значений  $\Phi_v$ , не более, чем  $\pm (5 \cdot 10^{-5})$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Стандартный парциальный мольный объем  $\Phi_v^0$  определяется согласно следующему уравнению [162,264]:

$$\Phi_v = \Phi_v^0 + S_v m \quad (41)$$

В бесконечно разбавленных растворах закономерности  $\Phi_v^0$  обусловлены взаимодействием растворитель-растворенное вещество [162,264]. Значения парциальных мольных объемов АК/Вит в бесконечно разбавленных растворах ПАВ отражают реальный объем растворенного вещества и изменение объема, вследствие взаимодействия растворенное вещество-растворитель [265-267]. Из данных Табл. 60-64 следует, что значения  $\Phi_v^0$  положительны для изученных систем и растут с ростом температуры, указывая на присутствие сильного взаимодействия растворитель-растворенное вещество. Рост  $\Phi_v^0$  с ростом температуры может быть обусловлен: 1) в водном растворе ПАВ молекулы воды разрыхляют сольватационный слой АК/Вит, тем самым давая возможность некоторым молекулам растворителя перейти в объемную фазу; 2) ослабление взаимодействия ПАВ-вода приводит к положительным изменениям объема [147,162,268]. Из данных, приведенных в Табл. 60,62 следует, что с ростом температуры значения  $\Phi_v^0$  растут в ряду глицин-аланин-лейцин-фенилаланин. Рост значений  $\Phi_v^0$  в этом ряду при постоянной температуре в системе ионный ПАВ-АК-вода обусловлен ростом гидрофобности АК.

Зависимость  $\Phi_v^0$  от концентрации ПАВ в системе ПАВ-Вит-вода является результатом распределения Ас/НК между двумя фазами- водной и мицеллярной. Значения  $\Phi_v^0$  для систем ПАВ-Вит-вода значительно отличаются от значений  $\Phi_v^0$  системы Вит-вода (в отсутствие ПАВ) [63], указывая, что молекулы Ас/НК частично сольбилизируются в мицеллах.

Таблица 60. Значения стандартного парциального мольного объема ( $\Phi_v^0$ ) систем ЦПБ-АК-вода в домицеллярных и в мицеллярных растворах при разных температурах [164].

	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
Аминокислота	$\Phi_v^0$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>			
	[ЦПБ]=1·10 <sup>-5</sup> моль кг <sup>-1</sup> (домицеллярная область)			
Глицин	48.45348	56.93552	58.88034	62.53219
Аланин	56.06427	61.39299	63.83206	67.74488
Лейцин	67.39459	71.91639	83.46533	87.42489
Фенилаланин	79.05140	89.66049	100.27431	111.68556
Серин	51.12972	61.17657	72.40644	83.18161
Метионин	72.94286	84.33412	94.84393	105.14499
Аспарагиновая кислота	67.64873	79.40321	88.31232	100.24144
Лизин	49.70299	59.64688	69.01157	80.78943
	[ЦПБ]=1·10 <sup>-2</sup> моль кг <sup>-1</sup> (мицеллярная область)			
Глицин	31.12148	42.57825	41.58805	53.63290
Аланин	45.40073	56.01412	55.64639	60.04186
Лейцин	66.14904	77.50762	87.24325	88.34694
Фенилаланин	77.93101	90.12133	98.88354	111.40706
Серин	50.77945	61.56071	72.61070	84.63306
Метионин	95.15847	106.04352	116.73421	128.97291
Аспарагиновая кислота	36.16835	46.50955	56.52085	67.12017
Лизин	70.62899	80.71339	91.91023	103.07848

Максимальная погрешность значений  $\Phi_v^0$  не более, чем  $\pm (5 \cdot 10^{-5})$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Таблица 61. Значения стандартного парциального мольного объема ( $\Phi_v^0$ ) систем АК-вода и ОС-25-АК-вода в домицеллярных и в мицеллярных растворах при разных температурах [227].

Аминокислота	303.15 К	333.15 К
	$\Phi_v^0$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	
	в воде (в отсутствие ОС-25)	
Глицин	43.12641	44.23920
Аланин	60.29334	61.83557
Лейцин	62.78911	63.11389
Серин	64.34091	54.19354
Метионин	105.52311	-
Аспарагиновая кислота	64.98372	64.00313
Лизин	62.21447	62.83972
	[ОС-25]=5·10 <sup>-4</sup> моль·кг <sup>-1</sup> (домицеллярная область)	
Глицин	43.87221	45.62730
Аланин	61.99948	62.52119
Лейцин	62.40585	63.06212
Серин	64.03160	44.72528
Метионин	147.49770	-
Аспарагиновая кислота	63.61896	63.69733
Лизин	61.02780	61.42771
	[ОС-25]=5·10 <sup>-6</sup> моль·кг <sup>-1</sup> (мицеллярная область)	
Глицин	42.63240	42.71380
Аланин	58.49105	52.49946
Лейцин	60.45170	63.65637
Серин	64.58931	53.93217
Метионин	146.14372	-
Аспарагиновая кислота	64.14729	63.57344
Лизин	65.93835	65.73955

Максимальная погрешность значений  $\Phi_v^0$  не более, чем  $\pm (5 \cdot 10^{-5})$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Таблица 62. Значения стандартного парциального мольного объема ( $\Phi_v^0$ ) систем ПДСН-АК-вода в домицеллярных и в мицеллярных растворах при разных температурах.

	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
	$\Phi_v^0, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Phi_v^0, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Phi_v^0, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Phi_v^0, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
[ПДСН]= $0.2 \cdot 10^{-3}$ моль·л <sup>-1</sup> (домицеллярная область)				
Глицин	29.1727	32.9766	43.4205	52.7156
Аланин	45.2498	55.3234	64.5442	67.8243
Лейцин	66.2578	75.9740	87.8137	97.2295
[ПДСН]= $20 \cdot 10^{-3}$ моль·л <sup>-1</sup> (мицеллярная область)				
Глицин	41.7483	53.9041	54.6336	63.1602
Аланин	44.4989	57.54061	68.0417	78.6299
Лейцин	65.1517	76.42181	87.0023	98.3819

Максимальная погрешность значений  $\Phi_v^0$  не более, чем  $\pm (5 \cdot 10^{-5}) \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Таблица 63. Значения стандартного парциального мольного объема ( $\Phi_v^0$ ) систем ПАВ-Ас-вода в домицеллярных и в мицеллярных растворах при разных температурах [168].

	$\Phi_v^0, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$			
	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
в отсутствие ПАВ	80.8800	81.5641	82.0600	83.7300
[ДСН]= $5 \cdot 10^{-4}$ моль·кг <sup>-1</sup>	163.34698	158.66597	143.65097	130.28977
[ДСН]= $5 \cdot 10^{-2}$ моль·кг <sup>-1</sup>	169.23007	156.97211	146.15085	136.66100
[ЦПБ]= $5 \cdot 10^{-4}$ моль·кг <sup>-1</sup>	167.41294	158.93154	145.19050	132.55995
[ЦПБ]= $5 \cdot 10^{-2}$ моль·кг <sup>-1</sup>	166.88442	159.91102	155.38667	145.33519
[ОС-20]= $5 \cdot 10^{-4}$ моль·кг <sup>-1</sup>	167.89760	156.32833	143.65631	134.72573
[ОС-20]= $5 \cdot 10^{-6}$ моль·кг <sup>-1</sup>	166.58868	165.10552	156.77957	145.61117

Максимальная погрешность значений  $\Phi_v^0$  не более, чем  $\pm (5 \cdot 10^{-5}) \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Таблица 64. Значения стандартного парциального мольного объема ( $\Phi_v^0$ ) систем ПАВ-НК-вода в домицеллярных и в мицеллярных растворах при разных температурах [248].

	$\Phi_v^0, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$			
	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
в отсутствие ПАВ	80.8800	81.5641	82.0600	83.7300
[ДСН]= $5 \cdot 10^{-4}$ моль·кг <sup>-1</sup>	105.70591	92.61125	92.89180	88.74188
[ДСН]= $5 \cdot 10^{-2}$ моль·кг <sup>-1</sup>	99.32375	98.11131	91.58758	88.46707
[ЦПБ]= $5 \cdot 10^{-4}$ моль·кг <sup>-1</sup>	113.38892	109.95745	100.69116	94.23112
[ЦПБ]= $5 \cdot 10^{-2}$ моль·кг <sup>-1</sup>	95.23121	91.52877	88.36222	85.14872
[ОС-20]= $5 \cdot 10^{-4}$ моль·кг <sup>-1</sup>	125.36114	120.45861	117.26880	115.36522
[ОС-20]= $5 \cdot 10^{-6}$ моль·кг <sup>-1</sup>	108.36921	104.26855	100.30221	94.32588

Максимальная погрешность значений  $\Phi_v^0$  не более, чем  $\pm (5 \cdot 10^{-5}) \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Для систем ОС-25-АК-вода и ПДСН-АК-вода выявлена линейная зависимость значений  $\Phi_v^0$  от числа атомов углерода в алкильной цепи АК. Эта линейная зависимость представляется следующим уравнением [9,22,28,264,269,270]:

$$\Phi_v^0 = \Phi_v^0(NH_3^+, COO^-) + n_c \Phi_v^0(CH_2), \quad (42)$$

где  $n_c$  - число атомов углерода в алкильной цепи АК,  $\Phi_v^0(NH_3^+, COO^-)$  и  $\Phi_v^0(CH_2)$  - вклады цвитерионных и метиленовых групп АК в  $\Phi_v^0$ , соответственно. Значения  $\Phi_v^0(NH_3^+, COO^-)$  и  $\Phi_v^0(CH_2)$  приведены в Табл. 65,66. Однако, поскольку изученные АК содержат также  $CH_2CH_2$  - (аланин),  $CH_2CH$  - (серин),  $(CH_2)_4CH$  - (лизин),  $(CH_3)_2CH_2(CH)_2$  - (лейцин) группы, исходя из значений  $\Phi_v^0(CH_2)$  были рассчитаны вклады групп  $CH$  - и  $CH_3$  - . Согласно модели, предложенной Акином и др. [229,271], вклад  $CH$  - и  $CH_3$  - групп в стандартный мольный объем систем рассчитывается по следующим соотношениям:

$$\Phi_v^0(CH_3) = 1.5\Phi_v^0(CH_2) \quad (43)$$

$$\Phi_v^0(CH) = 0.5\Phi_v^0(CH_2) \quad (44)$$

Полученные данные приведены в Табл. 65,66, из которых следует, что значения  $\Phi_v^0(NH_3^+, COO^-)$  выше, чем  $\Phi_v^0(CH_2)$ , указывая, что взаимодействие между цвитерионными

группами и молекулами (мицеллами) ОС-25/ПДСН сильнее, чем гидрофобное взаимодействие между алкильными группами АК и молекулами (мицеллами) ОС-25/ПДСН. Одновременно  $\Phi_v^0(CH_3)_2CH_2(CH)_2$  выше значений  $\Phi_v^0(NH_3^+;COO^-)$ , указывая, что с ростом числа атомов углерода в алкильной цепи АК гидрофобное взаимодействие становится доминирующим.

Таблица 65. Вклад цвитерионных  $(NH_3^+,COO^-)$  и алкильных групп АК в стандартный мольный объем систем ОС-25-АК-вода в домицеллярных и в мицеллярных областях при разных температурах [227].

	303.15 К	333.15 К
	$\Phi_v^0, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	
	[ОС-25]= $5 \cdot 10^{-4}$ моль·кг <sup>-1</sup> (домицеллярная область)	
$NH_3^+, COO^-$	37.24572	36.20356
$CH_2 -$	17.88955	18.40868
$CH_2CH_2 -$	35.77910	36.81736
$CH_2CH -$	26.83433	27.61302
$(CH_2)_4CH -$	80.50298	82.83906
$(CH_3)_2CH_2(CH)_2 -$	89.44775	92.04340
	[ОС-25]= $5 \cdot 10^{-6}$ моль·кг <sup>-1</sup> (мицеллярная область)	
$NH_3^+, COO^-$	36.59149	37.10226
$CH_2 -$	18.00438	18.18464
$CH_2CH_2 -$	36.00876	36.36928
$CH_2CH -$	27.00657	27.27696
$(CH_2)_4CH -$	81.01971	81.83088
$(CH_3)_2CH_2(CH)_2 -$	90.02190	90.92320

Средний коэффициент корреляции: 0.99954.

Таблица 66. Вклад цвитерионных ( $NH_3^+, COO^-$ ) и алкильных групп АК в стандартный мольный объем систем ПДСН-АК-вода в домицеллярных и в мицеллярных областях при разных температурах [227].

	$\Phi_v^0, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$			
	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
[ПДСН]= $0.2 \cdot 10^{-3}$ моль·л <sup>-1</sup> (домицеллярная область)				
$NH_3^+; COO^-$	18.6687	22.6513	31.7858	38.0130
$CH_2 -$	12.0963	13.7600	14.3459	14.8186
$CH_2CH_2 -$	24.1926	27.5200	28.6918	29.6372
$(CH_3)_2CH_2(CH_2)_2 -$	48.3852	55.0400	57.3836	59.2744
[ПДСН]= $20 \cdot 10^{-3}$ моль·л <sup>-1</sup> (мицеллярная область)				
$NH_3^+; COO^-$	31.4219	44.4635	44.1533	53.2842
$CH_2 -$	8.1619	7.7823	10.8882	11.4742
$CH_2CH_2 -$	16.3238	15.5646	21.7764	22.9484
$(CH_3)_2CH_2(CH_2)_2 -$	32.6476	31.1292	43.5528	45.8968

Средний коэффициент корреляции: 0.99954

Основываясь на значениях стандартного парциального мольного объема, рассчитывались значения стандартных объемов переноса (volumes of transfer)  $\Delta\Phi_v^0$  для АК/Вит из воды в водный раствор ПАВ по следующему соотношению [51]:

$$\Delta_{II}\Phi_v^0 = \Phi_v^0 (\text{в водных растворах ПАВ}) - \Phi_v^0 (\text{в воде}) \quad (45)$$

Рассчитанные значения  $\Delta_{II}\Phi_v^0$  для систем ПАВ-АК-вода и ПАВ-Вит-вода приведены в Табл. 67-70. Значения  $\Phi_v^0$  для изученных АК в воде (в отсутствие ПАВ), приведенные в Табл. 62, совпадают с литературными данными [9,272,273].

В системах ОС-25-АК-вода и ПДСН-АК-вода между молекулами компонентов возможны следующие взаимодействия: 1) гидрофобно-гидрофобное взаимодействие между алкильными цепями ОС-25/ПДСН и АК; 2) гидрофильно-гидрофильное взаимодействие; 3) ион-гидрофильное взаимодействие между заряженными группами ( $NH_3^+, COO^-$ ) АК и



гидрофильными частями ОС-25 (полиоксиэтиленными) и ПДСН; 4) ион-ионные взаимодействия между  $SO_3^-$  группой ПДСН и  $NH_3^+$  группой АК и ионом  $Na^+$  ПДСН и  $COO^-$  группой АК.

Взаимодействия типа (2) и (3) приводят к положительным значениям  $\Delta_{II}\Phi_v^0$  вследствие деструктуризации воды [274,275]. К положительным значениям  $\Delta_{II}\Phi_v^0$  приводит также ион-ионное взаимодействие вследствие уменьшения эффекта электрострикции [274-286]. Из-за взаимодействия заряженных групп АК ( $NH_3^+; COO^-$ ) с ионами ПДСН, электрострикция воды уменьшается, приводя к увеличению объема и тем самым к положительным значениям  $\Delta_{II}\Phi_v^0$ . Гидрофобно-гидрофобные взаимодействия приводят к отрицательным значениям  $\Delta_{II}\Phi_v^0$ , из-за разрыхления структуры воды вокруг этих групп в результате косферического перекрытия, согласно модели Франка и Эванса [274].

Из данных, приведенных в Табл. 67 следует, что значения  $\Delta_{II}\Phi_v^0$  системы ОС-25-АК-вода в присутствии кислотной аспарагиновой кислоты положительны в домицеллярной области и отрицательны в мицеллярной области, а в присутствии основного лейцина наблюдаются обратные закономерности. Это означает, что в системе ОС-25-АК-вода в присутствии аспарагиновой кислоты в домицеллярной области доминируют гидрофильно-гидрофильные и ион-гидрофильные взаимодействия, а в мицеллярной области гидрофобно-гидрофобные взаимодействия. Для значений ОС-25-нейтральная АК-вода отсутствуют общие закономерности. В присутствии нейтральных глицина и аланина значения  $\Delta_{II}\Phi_v^0$  системы ОС-25-АК-вода положительны в домицеллярной области и отрицательны в мицеллярной области. Отметим, что отрицательные значения  $\Delta_{II}\Phi_v^0$  при высоких температурах для системы неионное ПАВ-глицин-вода были также определены другими авторами [28,174]. В присутствии лейцина значения  $\Delta_{II}\Phi_v^0$  системы отрицательны в домицеллярной области, а в мицеллярной области значения  $\Delta_{II}\Phi_v^0$  становятся положительными с ростом температуры. В присутствии серина значения  $\Delta_{II}\Phi_v^0$

отрицательны как в домицеллярной области, так и в мицеллярной области. Предполагается, что это обусловлено присутствием полярной –ОН группой в молекуле серина.

Значения объемов переноса системы ОС-25-АК-вода для АК, которые различаются гидрофобностью, весьма малы. Этот факт указывает на присутствие равновесия в взаимодействиях цвистер-ионных/гидрофильных групп АК с гидрофильными группами ОС-25 с одной стороны, и гидрофобными/ионными/гидрофильными группами АК с гидрофобными группами ОС-25 с другой стороны.

Таблица 67. Значения стандартных объемов переноса ( $\Delta_H \Phi_v^0$ ) для систем ОС-25-АК-вода при разных температурах [227].

	303.15 К	333.15 К
$\Delta_H \Phi_v^0, \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$		
[ОС-25]= $5 \cdot 10^{-4}$ моль·кг <sup>-1</sup> (домицеллярная область)		
Глицин	0.74580	1.38810
Аланин	1.70614	0.68562
Лейцин	-0.38326	-0.05177
Серин	-0.30931	-1.04974
Аспарагиновая кислота	1.36476	0.30580
Лизин	-1.18667	-1.41201
[ОС-25]= $5 \cdot 10^{-6}$ моль·кг <sup>-1</sup> (мицеллярная область)		
Глицин	-0.49401	-1.52540
Аланин	-1.80229	-9.33611
Лейцин	-2.33741	0.64248
Серин	-0.24840	-9.46826
Аспарагиновая кислота	-0.83643	-0.42969
Лизин	3.72388	2.89983

Максимальные неопределенности в значениях  $\Delta_H \Phi_v^0$  оцениваются не более чем  $\pm (5 \cdot 10^{-5}) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Таблица 68. Значения стандартных объемов переноса ( $\Delta_{II}\Phi_v^0$ ) для систем ПДСН-АК-вода при разных температурах.

	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
$\Delta_{II}\Phi_v^0, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$				
[ПДСН]= $0.2 \cdot 10^{-3}$ моль·л <sup>-1</sup> (домицеллярная область)				
Глицин	-13.64249	-10.14982	0.037558	9.06568
Аланин	-15.14782	-5.33950	3.65561	6.87335
Лейцин	-41.46223	-32.42629	-21.56852	-14.34101
[ПДСН]= $20 \cdot 10^{-3}$ моль·л <sup>-1</sup> (мицеллярная область)				
Глицин	-1.06688	10.77770	11.25061	19.51023
Аланин	-15.89872	-3.12236	7.15327	17.67892
Лейцин	-42.56835	-31.97827	-22.37992	-13.18868

Максимальные неопределенности в значениях  $\Delta_{II}\Phi_v^0$  оцениваются не более чем  $\pm (5 \cdot 10^{-5}) \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Из данных, приведенных в Табл. 68 следует, что значения  $\Delta_{II}\Phi_v^0$  отрицательны при 298.15 К для глицина и аланина в водных растворах ПДСН как в домицеллярных, так и в мицеллярных растворах, и становятся положительными с ростом температуры. В случае же лейцина значения  $\Delta_{II}\Phi_v^0$  хоть и растут с ростом температуры, но остаются отрицательными. Рост  $\Delta_{II}\Phi_v^0$  с ростом температуры в водно-мицеллярных растворах ПДСН в присутствии АК может быть результатом перемещения некоторых молекул растворителя из гидратной оболочки растворенного вещества в раствор [24]. Полученные результаты указывают, что при низких температурах в водно-мицеллярных растворах ПДСН в присутствии глицина и аланина гидрофобно-гидрофобные взаимодействия доминируют над ион-ионными и гидрофильно-гидрофильными взаимодействиями, но при высоких температурах ион-ионные и гидрофильно-гидрофильные взаимодействия становятся доминирующими и параметр  $\Delta_{II}\Phi_v^0$  принимает положительные значения. Однако в присутствии лейцина в водных растворах ПДСН при изученных температурах доминируют гидрофобно-гидрофобные

взаимодействия. Можно предположить, что такое различие обусловлено большей гидрофобностью лейцина, по сравнению с глицином и аланином.

Таблица 69. Значения объемов переноса ( $\Delta_{II}\Phi_v^0$ ) для систем ПАВ-Ас-вода при разных температурах [168].

	$\Delta_{II}\Phi_v^0, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$			
	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
[ДСН]= $5 \cdot 10^{-4}$ моль·кг <sup>-1</sup>	62.96698	52.82597	36.98097	23.07977
[ДСН]= $5 \cdot 10^{-2}$ моль·кг <sup>-1</sup>	63.85007	53.13211	39.48085	29.45100
[ЦПБ]= $5 \cdot 10^{-4}$ моль·кг <sup>-1</sup>	62.03294	53.09154	38.52050	25.34995
[ЦПБ]= $5 \cdot 10^{-2}$ моль·кг <sup>-1</sup>	63.50442	54.07102	48.71667	38.12519
[ОС-20]= $5 \cdot 10^{-4}$ моль·кг <sup>-1</sup>	62.51776	50.48833	36.98631	27.51573
[ОС-20]= $5 \cdot 10^{-6}$ моль·кг <sup>-1</sup>	63.47568	59.26552	50.10647	38.40117

Максимальные неопределенности в значениях  $\Delta_{II}\Phi_v^0$  оцениваются не более чем  $\pm (5 \cdot 10^{-5}) \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Таблица 70. Значения объемов переноса ( $\Delta_{II}\Phi_v^0$ ) для систем ПАВ-НК-вода при разных температурах [248].

	$\Delta_{II}\Phi_v^0, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$			
	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
[ДСН]= $5 \cdot 10^{-4}$ моль·кг <sup>-1</sup>	24.82591	11.04715	10.83180	5.01188
[ДСН]= $5 \cdot 10^{-2}$ моль·кг <sup>-1</sup>	18.44375	16.54721	9.52758	4.73707
[ЦПБ]= $5 \cdot 10^{-4}$ моль·кг <sup>-1</sup>	32.50892	28.39335	18.63116	10.50112
[ЦПБ]= $5 \cdot 10^{-2}$ моль·кг <sup>-1</sup>	14.35121	9.96467	6.30222	1.41872
[ОС-20]= $5 \cdot 10^{-4}$ моль·кг <sup>-1</sup>	44.48114	38.89451	35.20880	31.63522
[ОС-20]= $5 \cdot 10^{-6}$ моль·кг <sup>-1</sup>	27.48921	22.70445	18.24221	10.59588

Максимальные неопределенности в значениях  $\Delta_{II}\Phi_v^0$  оцениваются не более чем  $\pm (5 \cdot 10^{-5}) \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Значения  $\Delta_{II}\Phi_v^0$  положительны для систем ПАВ-Ас/НК-вода и уменьшаются с ростом температуры (Табл. 69,70). Молекулы воды в гидрофобно-гидратированной области ПАВ занимают больший объем при низких температурах, что обусловлено формированием структуры воды “типа льда”, вследствие чего значения  $\Delta_{II}\Phi_v^0$  уменьшаются с ростом

температуры. Рост  $\Delta_{II} \Phi_v^0$  для систем ПАВ-Ас/НК-вода с ростом концентрации ПАВ является результатом взаимодействий гидратированного Ас/НК с гидратированным ПАВ.

Объемные свойства для системы ЦПБ-Ас-вода были также изучены, рассматривая закономерности объемных свойств системы при постоянной концентрации Ас, варьируя концентрацию ЦПБ [278]. Кажущиеся мольные объемы и стандартные мольные объемы рассчитывались согласно ур. (40,41) и приведены в Табл. 71,72.

Таблица 71. Значения плотностей ( $\rho$ ) и кажущихся мольных объемов ( $\Phi_v$ ) системы ЦПБ-Ас-вода при постоянных концентрациях Ас и при разных температурах [278].

$m_{\text{ЦПБ}},$ моль·кг <sup>-1</sup>	$\rho,$	$\Phi_v,$	$\rho,$	$\Phi_v,$	$\rho,$	$\Phi_v,$	$\rho,$	$\Phi_v,$
	г·см <sup>-3</sup>	см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	г·см <sup>-3</sup>	см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	г·см <sup>-3</sup>	см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	г·см <sup>-3</sup>	см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>
	298.15 К		303.15 К		308.15 К		313.15 К	
	[Ас]=0 моль·кг <sup>-1</sup>							
0.000	0.99807	-	0.99571	-	0.99385	-	0.99233	-
0.020	0.99814	337.12028	0.99580	336.89557	0.99398	335.47936	0.99248	334.96094
0.050	0.99831	335.75815	0.99598	335.92716	0.99420	334.89910	0.99273	334.36903
0.070	0.99844	335.22702	0.99611	335.61348	0.99438	334.26026	0.99291	334.01843
0.090	0.99861	334.45329	0.99626	335.11589	0.99456	333.87859	0.99312	333.44850
0.100	0.99872	333.91484	0.99637	334.58611	0.99467	333.52696	0.99322	333.29092
0.130	0.99903	332.94550	0.99664	333.93736	0.99495	333.16860	0.99355	332.68869
	[Ас]=0.1 моль·кг <sup>-1</sup>							
0.000	0.99872	-	0.99637	-	0.99467	-	0.99322	-
0.020	0.99885	333.87563	0.99653	333.12680	0.99485	332.66500	0.99341	332.62716
0.050	0.99908	333.09722	0.99679	332.63716	0.99514	332.16395	0.99372	332.01680
0.070	0.99925	332.68376	0.99697	332.40453	0.99537	331.48117	0.99396	331.35781
0.090	0.99943	332.51969	0.99717	332.01834	0.99559	331.18352	0.99420	330.95633
0.100	0.99953	332.29041	0.99728	331.76923	0.99573	330.75553	0.99437	330.28098
0.130	0.99987	331.18556	0.99758	331.46053	0.99609	330.30990	0.99477	329.72000
	[Ас]=0.5 моль·кг <sup>-1</sup>							
0.000	0.99959	-	0.99932	-	0.99917	-	0.99891	-
0.020	0.99974	332.58347	0.99948	332.16728	0.99934	331.71187	0.99910	330.78734
0.050	0.99998	332.20344	0.99973	331.88403	0.99961	331.32191	0.99940	330.38754
0.070	1.00015	331.94693	0.99990	331.74182	0.99980	331.05874	0.99961	330.11783
0.090	1.00033	331.66496	1.00007	331.52329	1.00000	330.77012	0.99984	329.70814
0.100	1.00042	331.24741	1.00017	331.43787	1.00011	330.55583	0.99996	329.50172
0.130	1.00071	331.14597	1.00045	331.15276	1.00045	329.99727	1.00029	329.27754

Максимальная погрешность значений  $\Phi_v$  не более, чем  $\pm (5 \cdot 10^{-5})$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Таблица 72. Значения стандартного мольного объема ( $\Phi_v^0$ ) и коэффициента  $S_v$  систем ЦПБ-Ас-вода при постоянных концентраций Ас и при разных температурах [278].

[Ас], моль·кг <sup>-1</sup>	298.15 К		303.15 К		308.15 К		313.15 К	
	$\Phi_v^0$ ,	$S_v$ ,	$\Phi_v^0$ ,	$S_v$ ,	$\Phi_v^0$ ,	$S_v$ ,	$\Phi_v^0$ ,	$S_v$ ,
	см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>
0	337.79409	-37.70750	337.39167	-26.68356	335.89701	-22.10697	335.40661	-21.00690
0.1	334.34734	-23.70824	333.43140	-15.59092	333.14295	-22.38838	333.26986	-27.52193
0.5	332.85257	-13.07240	332.35669	-9.20231	332.08543	-15.42783	331.08063	-14.57324

Максимальная погрешность значений  $\Phi_v^0$  не более, чем  $\pm (5 \cdot 10^{-5})$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Изменения  $\Phi_v^0$  с ростом температуры может быть результатом следующих факторов [279]: 1) при высоких температурах тепловая энергия молекул воды растёт, вызывая быстрое движение молекул воды в объёме вследствие взаимодействий между ионом пиридиния и неполярных групп Ас, что приводит к положительным изменениям  $\Phi_v^0$ ; 2) рост температуры способствует взаимодействиям ЦПБ-ЦПБ, внося вклад в отрицательные значения  $\Phi_v^0$ ; 3) ослабление взаимодействий ЦПБ-вода с ростом температуры приводит к положительным значениям  $\Phi_v^0$ . Из данных, приведенных в Табл. 72 следует, что значения  $\Phi_v^0$  уменьшаются с ростом температуры, следовательно, с ростом температуры взаимодействия ЦПБ-ЦПБ становятся более значимы.

Значения стандартных объёмов переноса (volumes of transfer)  $\Delta\Phi_v^0$  для ЦПБ из воды в водный раствор Ас рассчитывались по следующему соотношению [62]:

$$\Delta\Phi_v^0 = \Phi_v^0 (\text{в водных растворах Ас}) - \Phi_v^0 (\text{в воде}) \quad (46)$$

Значения  $\Delta\Phi_v^0$ , представленные в Табл. 73, отрицательны. Взаимодействия между ЦПБ и Ас можно представить как [65]: 1) взаимодействие иона пиридиния ЦПБ с –О-Н группой Ас; 2) взаимодействие иона пиридиния ЦПБ с атомом –О- в кольце Ас; 3) взаимодействие иона пиридиния ЦПБ с атомом –О- карбоксильной группы Ас; 4) взаимодействие иона Вг<sup>-</sup> с –Н- атомом –О-Н группы Ас; 5) ион-гидрофобные взаимодействия между ионами ЦПБ и неполярными частями молекул Ас и 6) гидрофобно-гидрофобные взаимодействия между алкильными цепями ЦПБ и неполярными частями молекул Ас. Взаимодействия (1)-(4)

приводят к положительным значениям  $\Delta\Phi_v^0$ , а взаимодействия (5) и (6) приводят к отрицательным значениям  $\Delta\Phi_v^0$ , из-за разрыхления структуры воды, которая образуется вокруг этих групп в результате косферического перекрытия, согласно модели, предложенным Франком и Эвансом [274,275]. Это означает, что ЦПБ действует как структуроразрушающее вещество в результате гидрофобной гидратации в присутствии Ас.

Таблица 73. Значения стандартных объемов переноса ( $\Delta\Phi_v^0$ ) для ЦПБ из воды в водный раствор Ас при разных температурах [278].

[Ас], моль·кг <sup>-1</sup>	$\Delta\Phi_v^0$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>			
	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
0.1	-3.44675	-3.96027	-2.75406	-2.13675
0.5	-4.94152	-5.03498	-3.81158	-4.32598

Максимальная погрешность значений  $\Delta\Phi_v^0$  не более, чем  $\pm (5 \cdot 10^{-5})$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Таким образом, можно заключить, что объемные свойства систем ПАВ-АК/Вит-вода обусловлены вкладом многочисленных факторов и разных взаимодействий, суммарное действие которых непосредственно отражается на выявленных закономерностях.

Обобщая результаты изучения влияния АК/Вит на мицеллообразование и на мицеллярные параметры ПАВ разных характеров, представленных в главе 1, можно заключить, что наблюдаемые закономерности являются результатом межмолекулярных взаимодействий. На процесс мицеллообразования ПАВ в водных растворах АК/Вит огромное влияние оказывают гидрофобные и электростатические взаимодействия. Данные адсорбции на границе раздела фаз воздух/раствор указывают, что для изученных систем адсорбция протекает легче, чем мицеллообразование. Рост числа агрегации ПАВ в присутствии АК/Вит в водных растворах обусловлен взаимодействием цвитерионных групп АК с ионными группами/полиоксиэтиленными частями ПАВ и солюбилизацией Вит в мицеллах. Закономерности объемных параметров изученных систем также являются результатом вышеперечисленных взаимодействий.

## ГЛАВА 2. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ АМИНОКИСЛОТ/ВИТАМИНОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

### 2.1.1 О ВЛИЯНИИ МИЦЕЛЛ НА СКОРОСТЬ И РАВНОВЕСИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Факторы, обуславливающие влияние мицелл на химические реакции, могут быть разделены на два типа в соответствии с их физико-химической природой: 1) изменение реакционной способности веществ при переносе их из воды (или, в общем случае, из объемной фазы) в мицеллярную фазу; 2) концентрирование реагентов в мицеллярной фазе. Эффекты первого типа могут быть обусловлены влиянием микроокружения (включая электростатическое взаимодействие переходного состояния реакции с поверхностным зарядом мицеллы) и взаимной ориентацией реагентов в мицелле. Вклад концентрирования реагентов в мицеллярные эффекты в основном определяется эффективностью ионных и гидрофобных взаимодействий между молекулами реагентов и мицеллами. Наиболее надежную информацию о величинах констант скорости реакции в мицеллярной фазе дает изучение реакций первого порядка. В этом случае константу скорости реакции можно определить, не делая никаких предположений относительно мольного объема ПАВ. Помимо воздействия на кинетику реакций, мицеллы влияют также на их равновесие, например мицеллы неионных ПАВ влияют на константы диссоциации кислот и оснований. Следовательно, термин “мицеллярный катализ” не совсем точен, поскольку “истинный” катализатор, не должен значительно сдвигать положение равновесия. Однако этот термин весьма удобен в употреблении, поскольку, во-первых, ПАВ не принимает участие в реакции и, во-вторых, оно оказывает значительное воздействие на ее скорость, будучи добавленным в малых концентрациях. Множество экспериментальных результатов не оставляет сомнения в том, что именно распределение субстратов между мицеллярной фазой и водным раствором приводит к ускорению или замедлению реакций, если концентрация ПАВ превышает ККМ [280-282].



## 2.1.2 ЛИТЕРАТУРНЫЕ ДАННЫЕ О КИНЕТИКЕ ОКИСЛЕНИЯ ВИТАМИНОВ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ

Данные об окислении витаминов в мицеллярных растворах в литературе не многочисленны, в основном изучены процессы окисления Ас и витамина Е при разных условиях.

Результаты атмосферного окисления Ас в мицеллярных растворах ДСН и ЦТАБ, а также результаты атмосферного окисления Ас и витамина Е в микроэмульсиях, стабилизированных ДСН и ЦТАБ, представлены в [283]. Гидрофильная Ас легко растворяется в воде и в микроэмульсиях, а также подвергается реакциям окисления в аэробных условиях. Было установлено, что атмосферное окисление Ас ускоряется в присутствии ДСН до концентраций ККМ и ингибируется в концентрированных растворах ДСН. При высоких концентрациях ПАВ реакция протекает медленнее, чем в воде. Аналогичные закономерности выявлены и в присутствии ЦТАБ. В микроэмульсиях ДСН скорость атмосферного окисления Ас растет, а в микроэмульсиях, стабилизированных ЦТАБ, начальная скорость окисления Ас ниже скорости в воде. Когда два витамина, Ас и витамин Е, одновременно присутствуют в микроэмульсионной системе, стабилизированной ДСН, антиоксидантная способность их смеси растет. Ас стимулирует разложение витамина Е до тех пор, пока она присутствует в системе в неокисленной форме. Анализ абсорбционных спектров выявил, что антиоксиданты образуют 1:1 ассоциаты в микроэмульсиях ДСН. Также было выявлено [283], что ДСН и пентанол влияют на скорость химического и электрохимического окисления Ас. ДСН и пентанол влияют на химическое окисление Ас вследствие того, что Ас и кислород локализуются в разных фазах (в полярной и неполярной). Это приводит к затруднению взаимодействия между молекулами Ас и кислорода. Одной из особенностей химического окисления Ас в аэробных условиях является то, что концентрация кислорода меняется в зависимости от состава изучаемой системы. В случае электрохимического окисления, изменения параметров окисления Ас обусловлены в основном формированием адсорбционного слоя ПАВ на поверхности электрода.

Кинетика окисления Вит В<sub>1</sub>, В<sub>6</sub> хлорамином-Г в присутствии неионного полиоксиэтилен(23)лаурилэфира (Brij-35) в среде перхлористой кислоты изучена в [284].

Мицеллы Brij-35 имеют каталитический эффект на скорость окисления. Установлено, что скорость реакции от концентрации хлорамина-Т описывается зависимостью первой степени. Кинетика окисления Ас дихроматом калия ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) изучена в водных растворах и в присутствии анионного ПАВ диоктилсульфосукцината натрия (АОТ) и катионного ПАВ ЦТАБ при pH=8 и при 25 °С [285]. Показано, что реакция описывается первой степенью от  $[Cr_2O_7^{2-}]$  и  $[Ac]$ .

### 2.2.1 ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА АТМОСФЕРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ И НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТ

В последние годы большое внимание уделяется изучению антиоксидантных свойств Вит в присутствии ПАВ [283,286-288]. Активность Ас и НК сильно зависит от характера среды, в которой происходит процесс окисления. Особое значение имеют мицеллярные растворы ПАВ и микроэмульсии. Эти системы являются репрезентативными для многих пищевых, фармацевтических и косметических продуктов, и именно поэтому поведение Ас и НК в таких системах представляет научно-практический интерес [289,290]. Мицеллы и микроэмульсии используются в качестве относительно простых моделей для изучения влияния гетерогенной окружающей среды на динамику и механизмы реакций, для выявления сложного характера действий, которые имеют место в пищевых и биологических ассоциатах [291,292]. Молекулярные ассоциаты, например, мицеллы, могут служить моделью микроокружающей среды, существующей в биологических системах, и тем самым значительно способствовать пониманию естественных процессов [292,293].

Вследствие жизнедеятельности человека возросла степень загрязненности окружающей среды, что, в свою очередь, стало причиной образования активных форм кислорода [294]. Образование активных форм кислорода имеет место также в различных биологических системах. При отсутствии контроля этот процесс может привести к мембранной дисфункции, инактивации белка и повреждению ДНК [294]. Для предотвращения окислительного процесса и для смягчения окислительного стресса в

качестве антиоксидантов применяются витамины. Естественно, при данных условиях они сами могут окисляться, и изучение этого процесса имеет как теоретическое, так и практическое значение.

Исходя из вышеизложенного, изучено атмосферное окисление Ас и НК методом УФ-спектроскопии в присутствии ПАВ различной природы [295]. Из Рис. 17,18 следует, что максимальная абсорбция Ас наблюдается при длине волны  $\lambda=265\text{nm}$ , что соответствует литературным данным [291,292] и является поглощением гидрированной формы Ас. В случае НК характерные поглощения наблюдаются при  $\lambda_1=211\text{ nm}$  и  $\lambda_2=262\text{ nm}$ . Ас и НК в растворе подвергаются атмосферному окислению, за которым в течение времени следили по изменению интенсивности характерного поглощения Ас при  $\lambda=265\text{ nm}$  и НК при  $\lambda=262\text{ nm}$ .

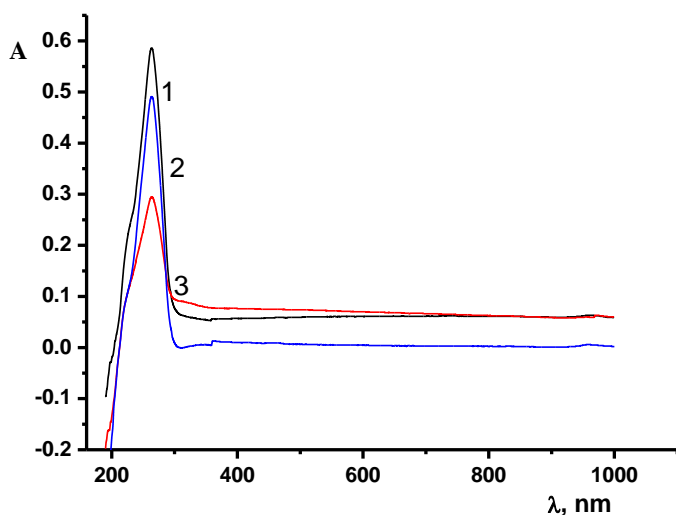


Рис. 17. Спектры абсорбции Ас, полученные в разное время после изготовления раствора  $[\text{As}] = 0.12 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ .  $t = 0$  (1), 20 (2), 60 (3) мин [295].

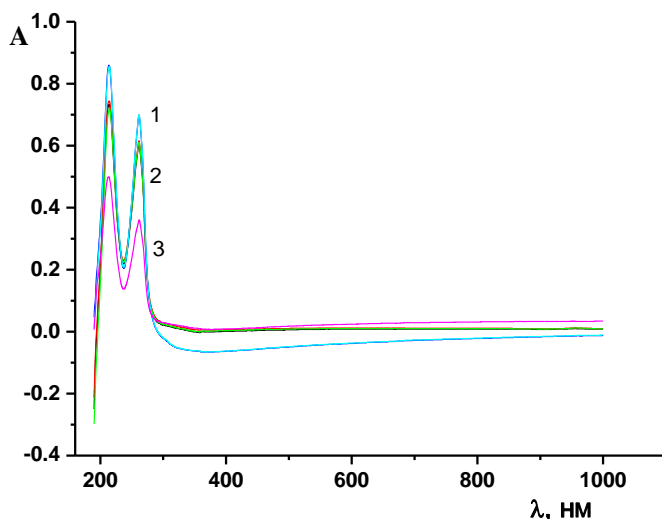


Рис. 18. Спектры абсорбции НК, полученные в разное время после изготовления раствора.  $[НК] = 1.2 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>.  $t = 0$  (1), 20 (2), 60 (3) мин [295].

Как известно, влияние домицеллярных и мицеллярных растворов ПАВ на кинетику реакций отличаются [296]. Исходя из этого исследования атмосферного окисления Ас и НК в присутствии ПАВ проводились отдельно для домицеллярных и мицеллярных растворов ПАВ.

Кинетические кривые  $A = f(t)$  при атмосферном окислении Ас в присутствии различных ПАВ (для  $\lambda = 265$  нм) представлены на Рис. 19, а концентрационные зависимости  $A = f[ПАВ]$  – на Рис. 20. Аналогичные зависимости получены и при атмосферном окислении НК.

Анализ кинетических данных показал, что кинетические кривые изменения абсорбции удовлетворяют уравнению реакции первого порядка. Следовательно, для количественной обработки кинетических кривых и для сравнения полученных данных, окисление Ас и НК рассматривалась как реакция первого порядка, что математически выражается следующим уравнением [296]:

$$\lg \frac{a}{a-x} = \frac{Kt}{2.3}, \quad (47)$$

где  $a$  - исходная концентрация реагирующего вещества,  $x$  - количество прореагировавшего вещества в момент времени  $t$ , соответственно.

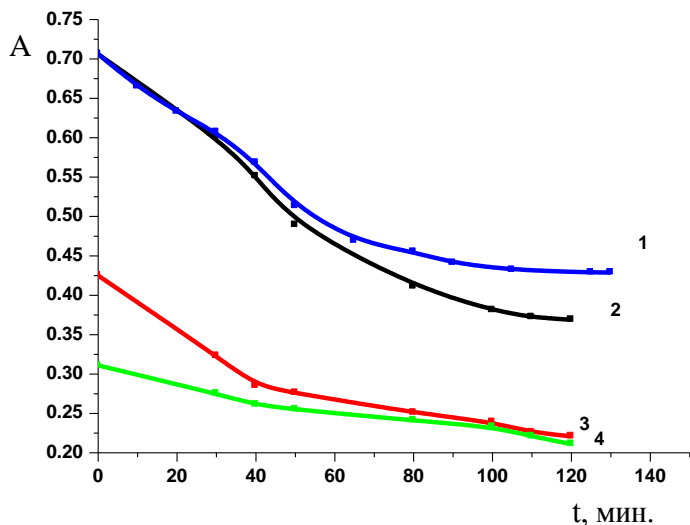


Рис. 19. Кинетические кривые атмосферного окисления Ас в системах: 1. Ас-Н<sub>2</sub>О; 2. Ас-ДСН-Н<sub>2</sub>О; 3. Ас-ДТАХ-Н<sub>2</sub>О; 4. Ас-ОС-20-Н<sub>2</sub>О. [Ас] =  $0.12 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>, [ДСН] =  $2.00 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>; [ДТАХ] =  $1.00 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>; [ОС-20] =  $0.11 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>.  $\lambda = 265$  нм [295].

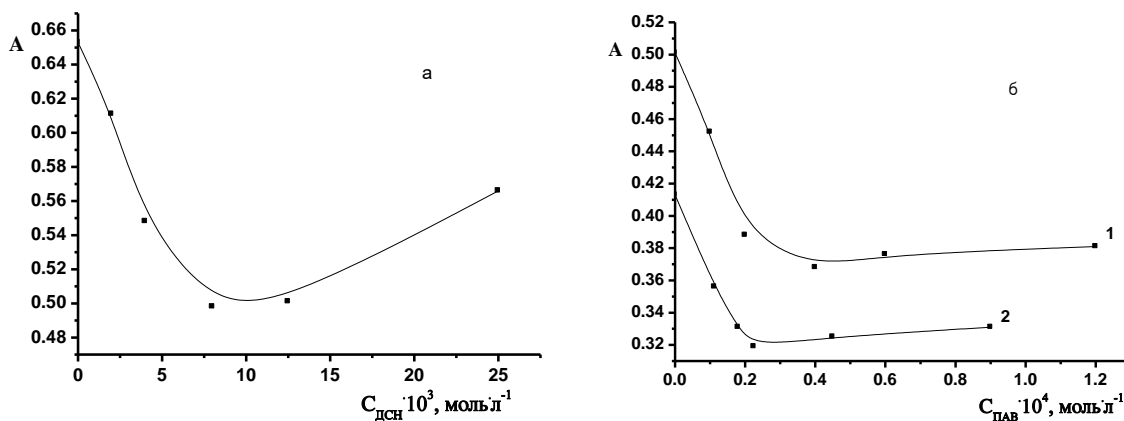


Рис. 20. Зависимости оптической плотности (А) растворов Ас-ПАВ-вода от концентрации ПАВ; а) ДСН, б) ДТАХ (1) и ОС-20 (2). [Ас] =  $0.12 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>,  $\lambda = 265$  нм [295].

Таблица 74. Количество прореагированного Вит ( $x$ ), значения константы скорости атмосферного окисления ( $K$ ) и время атмосферного окисления ( $t$ ) Ас (1) и НК (2) в присутствии ПАВ.  $[Ac] = 0.12 \cdot 10^{-4}$  моль/л<sup>-1</sup>,  $[НК] = 1.20 \cdot 10^{-4}$  моль/л<sup>-1</sup> [295].

1											
[ДСН] $\cdot 10^3$ , моль/л <sup>-1</sup>	$t$ , мин	$x \cdot 10^5$ , моль/л <sup>-1</sup>	$K \cdot 10^4$ , сек <sup>-1</sup>	[ДТАХ] $\cdot 10^2$ , моль/л <sup>-1</sup>	$t$ , мин	$x \cdot 10^5$ , моль/л <sup>-1</sup>	$K \cdot 10^4$ , сек <sup>-1</sup>	[ОС-20] $\cdot 10^3$ , моль/л <sup>-1</sup>	$t$ , мин	$x \cdot 10^5$ , моль/л <sup>-1</sup>	$K \cdot 10^4$ , сек <sup>-1</sup>
2	12	0.15	1.95	1	12	0.075	0.87	0.112	20	0.015	0.09
	25	0.30			25	0.15			40	0.028	
	50	0.55			55	0.33			80	0.056	
	75	0.80			75	0.40			120	0.064	
4	20	0.55	5.55	2	23	0.30	2.03	0.180	20	0.024	0.14
	30	0.85			45	0.52			55	0.057	
	50	1.30			60	0.70			100	0.090	
	60	1.50			80	0.85			120	0.104	
8	23	1.20	10.10	4	17	0.44	5.42	0.225	20	0.030	0.18
	45	2.10			35	0.85			45	0.060	
	70	3.00			45	1.10			70	0.090	
	80	3.45			60	1.39			100	0.110	
2											
[ДСН] $\cdot 10^3$ , моль/л <sup>-1</sup>	$t$ , мин	$x \cdot 10^5$ , моль/л <sup>-1</sup>	$K \cdot 10^4$ , сек <sup>-1</sup>	[ДТАХ] $\cdot 10^2$ , моль/л <sup>-1</sup>	$t$ , мин	$x \cdot 10^5$ , моль/л <sup>-1</sup>	$K \cdot 10^6$ , сек <sup>-1</sup>	[ОС-20] $\cdot 10^3$ , моль/л <sup>-1</sup>	$t$ , мин	$x \cdot 10^5$ , моль/л <sup>-1</sup>	$K \cdot 10^7$ , сек <sup>-1</sup>
2	23	0.25	1.45	1	18	0.11	7.78	0.112	15	0.010	9.05
	33	0.35			45	0.25			30	0.0215	
	48	0.50			55	0.29			60	0.0375	
	80	0.75			70	0.37			80	0.0480	
4	10	0.30	3.45	2	28	0.36	16.69	0.180	10	0.010	18.68
	33	0.80			50	0.61			35	0.040	
	70	1.50			70	0.78			65	0.065	
	90	1.75			85	0.90			85	0.080	
8	20	1.00	7.17	4	15	0.40	34.57	0.225	10	0.015	
	30	1.50			25	0.65			35	0.050	
	64	2.90			55	1.20			70	0.090	
	90	3.70			70	1.50			95	0.110	

Надо отметить, что скорость реакций окисления Вит в отсутствие ПАВ также описывается первой степенью от их концентраций [297,298], что позволяет предположить, что химическая реакция между ПАВ и Вит отсутствует.

Значения  $x$  определялись исходя из данных спектров абсорбции (для конкретной системы) по калибровочной кривой. По величине тангенса угла прямолинейной зависимости

$\lg \frac{a}{a-x} = f(t)$  вычислялись значения констант скорости, которые приведены в Табл. 74,75

[295]. Значения констант скорости практически не изменяются в присутствии ПАВ, как и ожидалось из теоретических соображений.

Таблица 75. Количество прореагированного Вит ( $x$ ), значения константы скорости атмосферного окисления ( $K$ ) и время атмосферного окисления ( $t$ ) Ас (1) и НК (2) в присутствии ПАВ [295].

[Ас] $\cdot 10^4$ , моль $\cdot$ л $^{-1}$	t, мин	$x \cdot 10^5$ , моль $\cdot$ л $^{-1}$	$K \cdot 10^4$ , сек $^{-1}$	[НК] $\cdot 10^4$ , моль $\cdot$ л $^{-1}$	t, мин	$x \cdot 10^4$ , моль $\cdot$ л $^{-1}$	$K \cdot 10^4$ , сек $^{-1}$
0.12	10	0.0075	1.10	1.20	9	0.007	1.15
	28	0.022			11	0.100	
	55	0.040			21	0.190	
	85	0.049			52	0.500	
0.60	10	0.036	1.10	2.40	7	0.090	1.15
	30	0.040			18	0.290	
	55	0.168			32	0.500	
	135	0.373			41	0.600	
3.00	20	0.043	1.10				
	55	0.980					
	105	1.590					
	120	1.620					

На основании данных  $x$  построены кинетические кривые расхода Вит от времени (Рис. 21). По кривым определены значения начальной скорости атмосферного окисления, которые приведены в Табл. 76. Зависимости  $W_0 = f([Ac])$  (Рис. 22) также указывают, что скорость атмосферного окисления Вит зависит от их концентрации в первой степени [295].

Из данных Рис. 19,20 и Табл. 74,76 следует, что, во-первых, скорость окисления увеличивается в ряду ДСН<ДТАХ<ОС-20. Во-вторых, скорость окисления увеличивается до концентрации ПАВ примерно равной ККМ, а мицеллы, наоборот, препятствуют окислению. В литературе есть данные, указывающие [66], что, когда в воду вводится ПАВ

домицеллярной концентрации, то вследствие структурных изменений воды система становится более “гидрофобной”. Это приводит к тому, что растворимость кислорода в этой системе увеличивается, вследствие чего увеличивается скорость окисления [66].

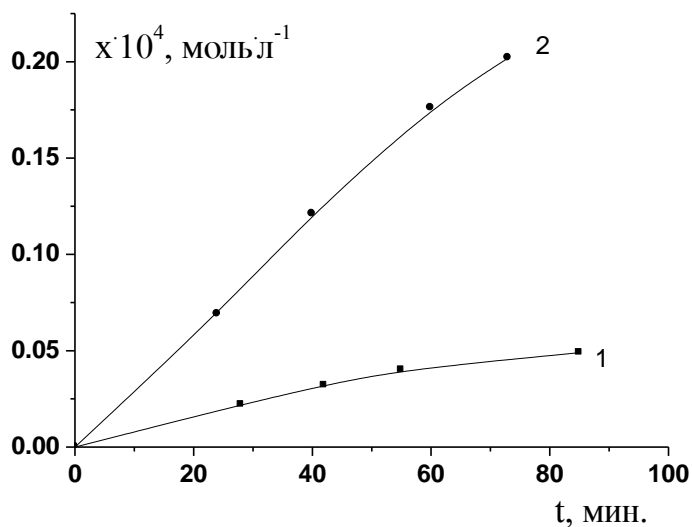


Рис. 21. Зависимости количества прореагированного витамина ( $x$ ) от  $t$ .

$[As] = 0.12 \cdot 10^{-4}$  моль/л (1),  $[HK] = 3 \cdot 10^{-4}$  моль/л (2) [295].

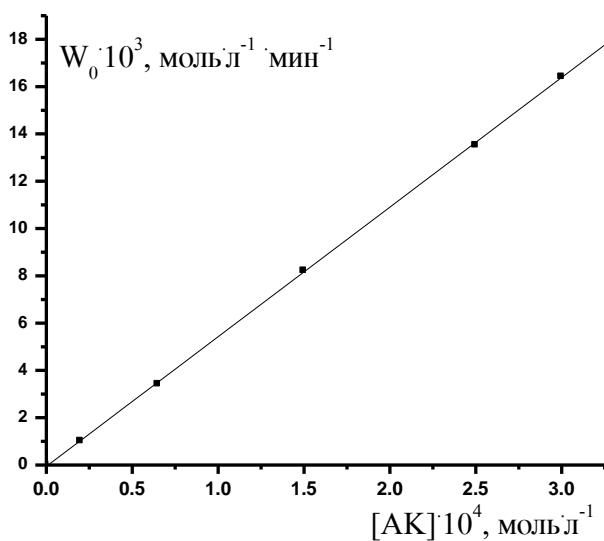


Рис. 22. Зависимость скорости атмосферного окисления  $As$  от ее концентрации [295].

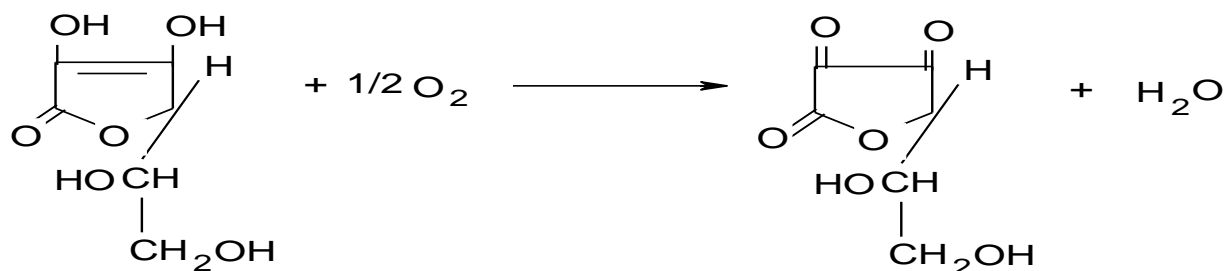


Таблица 76. Значения начальной скорости атмосферного окисления ( $W_0$ ) Ас и НК в отсутствие и в присутствии ПАВ [295].

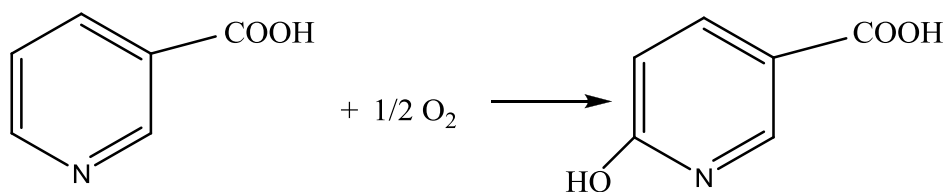
[Ас] $\cdot 10^4$ , моль $\cdot$ л $^{-1}$	$W_0 \cdot 10^7$ , моль $\cdot$ (л $\cdot$ мин) $^{-1}$	[НК] $\cdot 10^4$ , моль $\cdot$ л $^{-1}$	$W_0 \cdot 10^7$ , моль $\cdot$ (л $\cdot$ мин) $^{-1}$	[ДСН] $\cdot 10^3$ , моль $\cdot$ л $^{-1}$	$W_0 \cdot 10^7$ , моль $\cdot$ (л $\cdot$ мин) $^{-1}$		[ДТАХ] $\cdot 10^2$ , моль $\cdot$ л $^{-1}$	$W_0 \cdot 10^7$ , моль $\cdot$ (л $\cdot$ мин) $^{-1}$		[ОС- 20] $\cdot 10^3$ , моль $\cdot$ л $^{-1}$	$W_0 \cdot 10^8$ , моль $\cdot$ (л $\cdot$ мин) $^{-1}$	
					Ас	НК		Ас	НК		Ас	НК
0.13	0.8	1.2	0.1	2.0	12	10	1.0	6	6	0.11	0.7	0.6
0.60	3.4	2.4	1.6	4.0	28	26	2.0	13	13	0.18	1.2	1.1
3.00	18.0	3.0	3.3	8.0	5	5	4.0	24	25	0.23	1.5	1.4

В мицеллярной системе наблюдается иная картина. Кислород концентрируется в основном в гидрофобной зоне мицеллы, а Ас/НК – в водной [66,283]. Вследствие этого молекулам реагирующих веществ труднее встретится, что приводит к уменьшению скорости окисления.

Механизм взаимодействия Ас с кислородом носит сложный характер [299]. Исходя из полученных кинетических данных первый этап взаимодействия Ас с  $O_2$  можно представить следующим химическим уравнением [295]:



Механизм окисления НК в организме схематически приведен в [300]. На первом этапе окисления образуется 6-гидроксинокотиновая кислота. Дальнейшее окисление в отсутствие и в присутствии микробов протекает по разным направлениям. Как следует из полученных данных, значение порядка реакции по НК равно 1, и учитывая литературные данные об окислении НК, первый этап атмосферного окисления НК можно представить следующим уравнением [295]:



Таким образом, применяемые ПАВ при домицеллярных концентрациях способствуют окислению изученных Вит, а в организованных системах (мицеллах) процесс окисления замедляется. Это можно отнести и к биологически организованной системе – клетке. Однако надо заметить, что низкая скорость окисления Вит в клетках связана не только с доступной низкой концентрацией кислорода, но, по-видимому, и со специфическими свойствами клеточной мембраны [295].

## 2.2.2 ВЛИЯНИЕ ВИТАМИНА Е НА КИНЕТИКУ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА И НА ТЕРМООКИСЛЕНИЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА

Витамин Е играет неocenимую роль в природе, благодаря своим уникальным свойствам. В частности, обладая высоким антиоксидантным свойством, витамин Е защищает организм от вредных воздействий [301]. Учитывая что, витамин Е вводят не только в пищевые продукты, но и в различные материалы, то с научной и практической точки зрения представляет большой интерес введение витамина Е в полимерную систему, особенно если это полимеры медицинского назначения, какими являются акрилаты [302,303], поскольку это может придать новые комплексные свойства полимерным материалам [304].

Объектом исследований выбран полиакриламид (ПАА), который был синтезирован в отсутствие и в присутствии витамина Е, причем витамин Е вводился в полимерную систему до начала процесса полимеризации [305]. Суть в том, что когда антиоксидант вводится в полимерную систему в начале процесса полимеризации, то в разы увеличивается его антиоксидантное действие [239]. Средневязкостная молекулярная масса (СММ) ПАА рассчитывалась исходя из величин характерной вязкости при 303.15 К по формуле  $[\eta] = 3.73 \cdot 10^{-4} \text{ СММ}$  [306].

Влияние витамина Е на кинетику полимеризации акриламида

Исследования показали, что в присутствии витамина Е скорость эмульсионной полимеризации (ЭП) акриламида (АА) увеличивается (Рис. 23). Надо подчеркнуть, что при этом порядок по АА и по инициатору азобисизобутиронитрилу (АИБН) не меняется и равен 1.0 и 0.5 соответственно, установленные в отсутствие витамина Е [307,308]. Для выяснения причины этого факта, в первую очередь было изучено влияние витамина Е на акт инициирования. Витамин Е является маслорастворимым и вместе с АИБН находится в толуоловой фазе. Установлено, что с увеличением концентрации витамина Е скорость инициирования увеличивается (Рис. 24). ИК-спектроскопические исследования показали, что витамин Е непосредственно не реагирует с АИБН и рост скорости инициирования может быть связан либо с “клеточным” эффектом, либо с уменьшением энергии активации этого процесса. Исходя из этих соображений, изучалась температурная зависимость скорости инициирования. Эти данные приведены в Табл. 77, на основании которых определена энергия активации акта инициирования. Рассчитанное значение энергии активации акта инициирования равно  $111.7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , которое меньше, чем значение энергии активации акта инициирования в отсутствие витамина Е в гомогенной ( $128.9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) и в эмульсионной системах ( $149.3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) [239]. Установлено также, что порядок по инициатору не меняется в присутствии витамина Е (порядок по АИБН равен единице) и совпадает с литературными данными [239].

Таблица 77. Значения скорости инициирования ЭП АА при разных температурах.  $[RNO\cdot]=1.2\cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ,  $[AA]=0.5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ,  $[\text{витамин Е}]=2.09\cdot 10^{-2} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ,  $[AIBN]=2.0\cdot 10^{-2} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ,  $[ПДСН]=2.4\cdot 10^{-2} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  [305].

T, K	318.15	323.15	328.15	333.15	338.15
$W_{\text{иниц}}$ , $\text{моль}\cdot(\text{л}\cdot\text{мин})^{-1}$	1.442	2.099	4.797	13.490	23.988

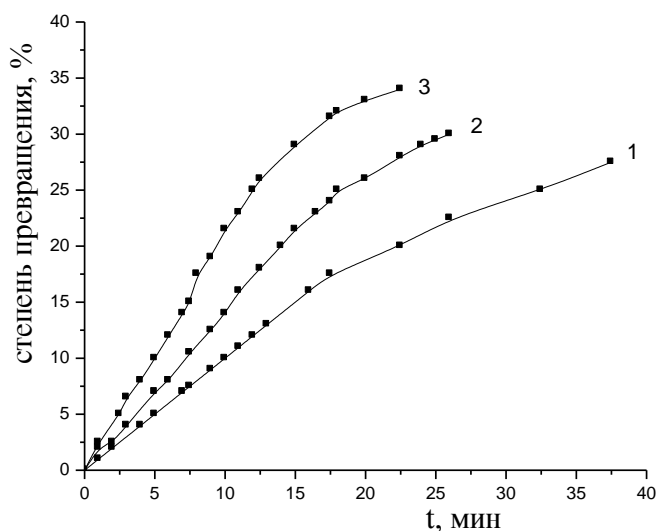


Рис. 23. Кинетические кривые полимеризации АА в отсутствие (кривая 1) и в присутствии (кривые 2,3) витамина Е.  $[AA]_0=0.5$  моль·л<sup>-1</sup>,  $[AIBN]_0=0.02$  моль·л<sup>-1</sup>,  $[ПДСН]=2.4 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>,  $[витамин\ E]=1.0 \cdot 10^{-2}$  (2) и  $2.1 \cdot 10^{-3}$  (3) моль·л<sup>-1</sup>, соотношение объемов фаз  $V_{вода}:V_{толуол} = 1:2$ ,  $T=323.15$  К [305].

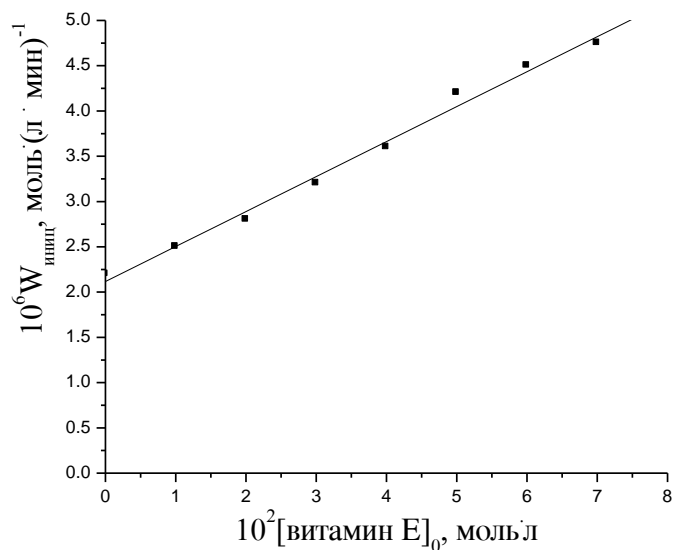
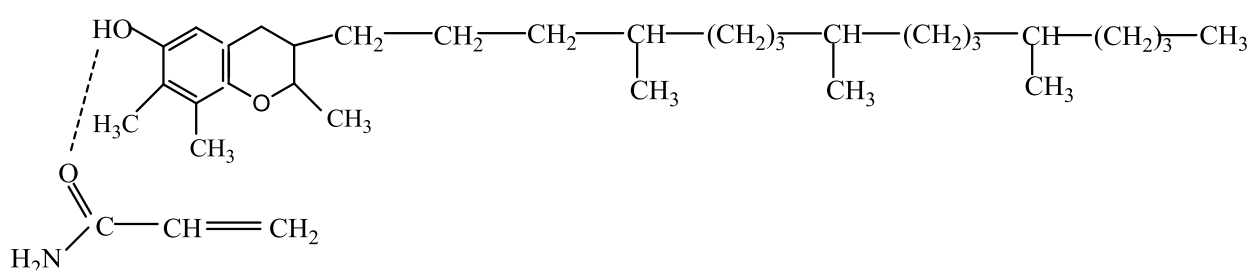


Рис. 24. Зависимость скорости иницирования полимеризации АА от начальной концентрации витамина Е.  $[AA]=0.5$  моль·л<sup>-1</sup>,  $[ПДСН]=2.4 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>,  $[RNO \cdot]=1.2 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>,  $[AIBN]=2.0 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>,  $T=323.15$  К [305].

Другая причина увеличения скорости полимеризации в присутствии витамина Е может быть связана с изменением реакционной способности АА. В прямых эмульсиях АА находится в водной среде, а витамин Е в толуольных капельках. В [309] показано, что АА распределяется в водной и в толуольной фазах и вероятность взаимодействия АА с витамином Е вполне обоснованна. Для выяснения этого вопроса проводились спектральные исследования в ацетонитриле. Сравнение спектров АА, витамина Е и их равномольной смеси показало, что в спектрах чистого витамина Е поглощение свободных ОН групп наблюдается при  $3595\text{ см}^{-1}$ , а связанных- при  $3490\text{ см}^{-1}$ . В случае смеси АА с витамином Е появляется новое поглощение при  $3330\text{ см}^{-1}$ , которое отсутствует в спектрах чистого витамина Е и АА. Это поглощение, по-видимому, соответствует комплексу (витамин Е-АА), в котором присутствует водородная связь. При этом, химический сдвиг равен  $\Delta\nu = 3595 - 3330 = 265\text{ см}^{-1}$ , что соответствует образованию водородной связи. Образование водородной связи между АА и витамином Е можно представить следующим образом [305]:



Образование водородной связи между АА и витамином Е приводит к росту реакционной способности АА.

Витамин Е влияет и на молекулярные характеристики синтезированного ПАА. В отсутствие витамина Е СММ ПАА равна  $9.1 \cdot 10^5$ , а в присутствии витамина Е-  $4.7 \cdot 10^5$ . Эти данные показывают, что витамин Е является передатчиком полимерной цепи. Учитывая кинетические данные можно заключить, что в акте передачи полученные *витаминЕ* радикалы являются активными и продолжают рост полимерной цепи. Таким образом, витамин Е входит в состав ПАА, что имеет важное практическое значение.

### Влияние витамина Е на термоокисление ПАА

ПАА является сравнительно термостабильным полимером [310] и тепловое разложение ПАА в температурном интервале 483.15-773.15 К протекает в четыре стадии:

1. в температурном интервале 483.15-493.15 К происходит выделение аммиака и воды;
2. образование нейтральной группы при 608.15 К;
3. образование радикалов при 723.15 К;
4. образование имида при 773.15 К.

Детально изучалась первая стадия. Исследовались спектры 2% растворов ПАА до и после тепловой обработки (483.15-493.15 К) в отсутствие и в присутствии витамина Е ([витамина Е]=0.1 моль·л<sup>-1</sup>). Анализ полученных спектров показал, что в отсутствие витамина Е после 15 часов протекания процесса происходит изменение поглощения валентных колебаний *ОН* и *NH<sub>2</sub>* групп (3590-3100 см<sup>-1</sup>), а при 1700-1580 см<sup>-1</sup> происходит расширение поглощения валентных колебаний карбонильной, амидной групп и воды.

Витамин Е вводился в ПАА двумя способами. Первый, это традиционный, когда витамин Е добавляется к готовому полимеру. В этом случае витамин Е замедляет старение ПАА примерно на один час дольше, чем это происходит в отсутствие витамина Е, что не имеет практического интереса. Во втором случае применялся синтезированный ПАА, когда витамин Е вводился в полимеризационную систему до начала процесса полимеризации. Оказалось, что при таком способе введения витамина Е период индукции термоокисления ПАА увеличивается примерно в 2 раза (34 часа, T=493.15 К). Во всех исследованиях даже невооруженным глазом было видно изменение цвета ПАА, что связано с его термоокислением. Можно заключить, что витамин Е в полимерной матрице защищает ПАА от окисления, что имеет определенную практическую значимость при применении этого полимера. Надо учесть и то, что наряду с этим присутствие витамина Е в полимерной матрице может придать новое качество ПАА и увеличить эффективность его применения в медицине и в сельском хозяйстве.

Таким образом, введением витамина Е в полимеризационную систему до начала процесса можно контролировать кинетику процесса, регулировать СММ полученного ПАА и увеличить его термостабильность, что имеет и теоретическое, и практическое значения.

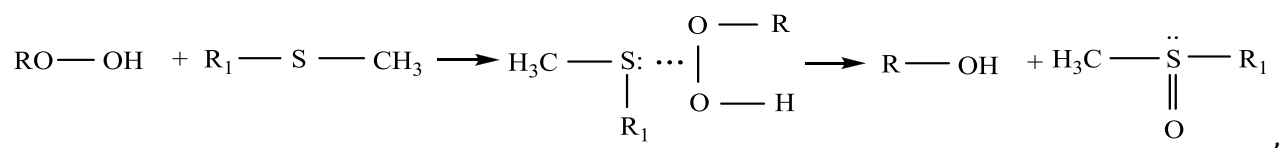
### 2.2.3 ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ МЕТИОНИН+ГИДРОПЕРОКСИД КУМОЛА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Кинетика и механизм реакций, протекающих в конденсированной среде, во многом зависят от микроокружения реагирующих молекул. Изменение свойств среды с помощью воздействия различных факторов непосредственно сказывается на кинетике протекания реакций. Таким фактором может являться введение в реакционную среду поверхностно-активного вещества (ПАВ). Известно [311], что ПАВ имеют как положительное, так и отрицательное каталитическое действие на химические процессы. Это обусловлено формой наличия ПАВ в данной среде (мицеллярной или немицеллярной), а также молекулярными (ионными) и кооперативными (мицеллярными) взаимодействиями с компонентами реагирующей системы. Мицеллы влияют на реакции, протекающие в водной среде, солюбилизируя гидрофобные соединения [312].

Мицеллярный катализ может играть огромную роль для разработки экономных, энергетически эффективных и безвредных для окружающей среды технологий, избегая применения органических растворителей, высоких температур, распада катализаторов, побочных реакций и т.д. В последние годы мицеллярные системы широко применялись в качестве стимулирующего фактора различных реакций, протекающих в водной среде, проявляя значительные достижения в ускорении реакции и селективности образования продуктов реакции [313-327].

Для изучения в качестве модельной выбрана реакция между метионином и гидропероксидом кумола в водной среде в присутствии ПАВ разной природы- анионного ДСН, катионного ЧАС и неионного ОС-25 [328,329]. Метионин (Мет) может рассматриваться как сульфид с реакционным центром атома серы для изучения реакционной способности сульфидов по отношению к гидропероксидам, в качестве основы для широкого применения сульфидов как стабилизаторов органических соединений, полимеров, смазывающих масел [330-331]. Также, серосодержащие АК играют важную роль как антиоксиданты при утилизации выше допустимых количеств гидропероксидов, накопленных вследствие различных патологий в живом организме [330-340]. В литературе представлены многочисленные работы, посвященные реакциям Мет с пероксидными соединениями

[331,334-344], в которых всесторонне рассмотрены механизмы их взаимодействия. Мет непосредственно реагирует с пероксидами, благодаря сульфидной группе в молекуле. В частности в [341] показано, что Мет окисляется гидропероксидом кумола (ГПК) по схеме:



а скорость реакции описывается кинетическим уравнением второго порядка. Авторами [341] установлено, что реакция протекает как по радикальному, так и по нерадикальному механизмам. Причем доля нерадикального распада гидропероксида кумола составляет более 90 % от общего распада ГПК, а радикальная доля- лишь 5-10 %.

Кинетика и механизм реакций, протекающих в присутствии мицеллообразующих ПАВ, во многом зависят от того, находится ПАВ в мицеллярной или в домицеллярной формах [311]. Поэтому, в первую очередь было изучено влияние Мет и ГПК на ККМ ДСН, ЧАС и ОС-25 при разных температурах. С практической точки зрения важно изучить совместное действие Мет и ГПК на ККМ, однако наши исследования показали, что при их совместном применении не наблюдается синергического эффекта. Исходя из этого, для наглядности изучалось действие Мет и ГПК на ККМ ДСН, ЧАС и ОС-25 по отдельности. Исследования показали, что закономерности влияния Мет и ГПК на ККМ ДСН, ЧАС и ОС-25 практически одинаковы, с ростом их концентраций ККМ изученных ПАВ в водных растворах уменьшается, а с ростом температуры она растет. Исходя из этого были выбраны нужные концентрации ПАВ для дальнейших исследований в домицеллярной и в мицеллярной областях.

Кинетические кривые расхода ГПК при разных концентрациях изученных ПАВ представлены на Рис. 25-27 на основании которых определены значения скорости реакции ГПК+Мет (Табл. 78) [328,329]. Эти данные показывают, что кинетические закономерности реакции Мет+ГПК зависят от природы ПАВ. По-видимому, молекулярные и кооперативные (в случае мицелл) взаимодействия являются основной причиной полученных кинетических закономерностей. В домицеллярной области неионный ОС-25 практически не влияет на скорость реакции, а в мицеллярной области с увеличением концентрации ОС-25 процесс



замедляется. Незаряженные молекулы ОС-25 не препятствуют взаимодействию Мет+ГПК и поэтому ОС-25, при концентрации ниже ККМ, практически не влияет на кинетику реакции (Рис. 25). Мицеллы же ОС-25 по всей вероятности солюбилизируют одно из реагирующих веществ, скорее всего молекулы ГПК, которые более гидрофобны, чем молекулы Мет (об этом свидетельствуют значения их растворимости в воде 1.5 % (293.15 К) и 3.0 % (293.15 К) [345], соответственно). Вследствие этого уменьшается концентрация данного вещества в реакционной зоне, что приводит к замедлению процесса. В присутствии анионного ДСН при домицеллярных концентрациях скорость реакции Мет+ГПК уменьшается, а при мицеллярных концентрациях - увеличивается (Рис. 26). Возможно, наблюдаемые закономерности в присутствии ДСН связаны с тем, что при мицеллярных концентрациях ДСН один из компонентов реакционной системы адсорбируется на поверхности мицелл, приводя к увеличению его активации. Противоположные закономерности наблюдаются в присутствии катионного ЧАС: скорость реакции Мет+ГПК увеличивается при домицеллярных концентрациях ЧАС и уменьшается при мицеллярных концентрациях ЧАС (Рис. 27). Можно предположить, что причиной замедления процесса в присутствии мицелл ЧАС является солюбилизация ГПК в мицеллах, как и в случае ОС-25.

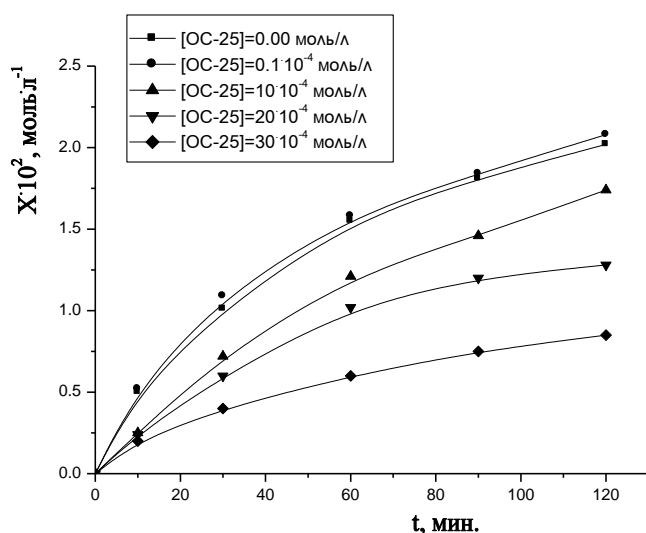


Рис. 25. Кинетические кривые расхода ГПК при разных концентрациях ОС-25.

[ГПК] = [Мет] = 0.05 моль·л<sup>-1</sup>; T = 313.15 К.

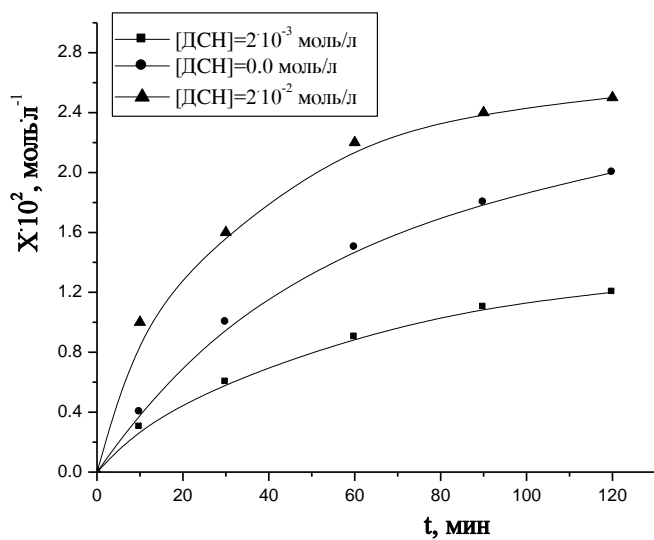


Рис. 26. Кинетические кривые расхода ГПК при разных концентрациях ДСН.

[ГПК]=[Мет]= 0.05 моль/л<sup>-1</sup>; T =313.15 К [328].

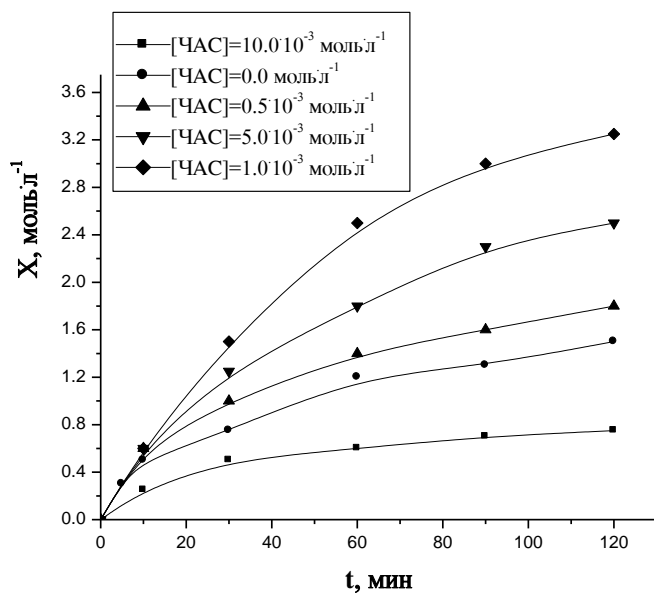


Рис. 27. Кинетические кривые расхода ГПК при разных концентрациях ЧАС.

[ГПК]=[Мет]= 0.05 моль/л<sup>-1</sup>; T =313.15 К [329].

Таблица 78. Значения скорости реакции Мет+ГПК при разных концентрациях ОС-25.  
 $[Met]=[ГПК]=0.05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ;  $T=313.15 \text{ К}$ .

$[OC-25]\cdot 10^4, \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$	0.0	0.1	10	20	30
$10^4\cdot W_0, \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$	3.30	3.30	2.33	1.87	1.25

Для установления закона скорости реакции в присутствии ПАВ, кинетика реакции Мет+ГПК изучалась при постоянных концентрациях Мет и ГПК. На Рис. 28-30 представлены кинетические кривые расхода ГПК при постоянных концентрациях ПАВ и Мет. Аналогичные кривые для ГПК получены также при разных концентрациях Мет. По кинетическим кривым определены значения  $W_0$ , которые приведены в Табл. 79-81.

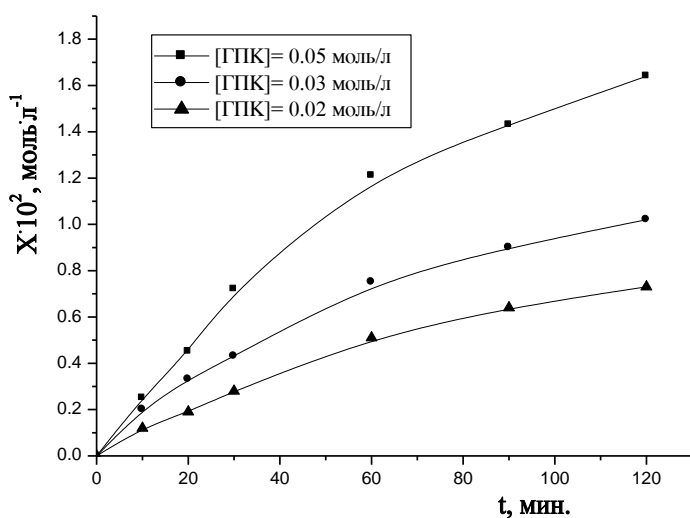


Рис. 28. Кинетические кривые расхода ГПК при его разных исходных концентрациях.

$[OC-25] = 10\cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ,  $[Met]=0.05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ;  $T=313.15 \text{ К}$ .

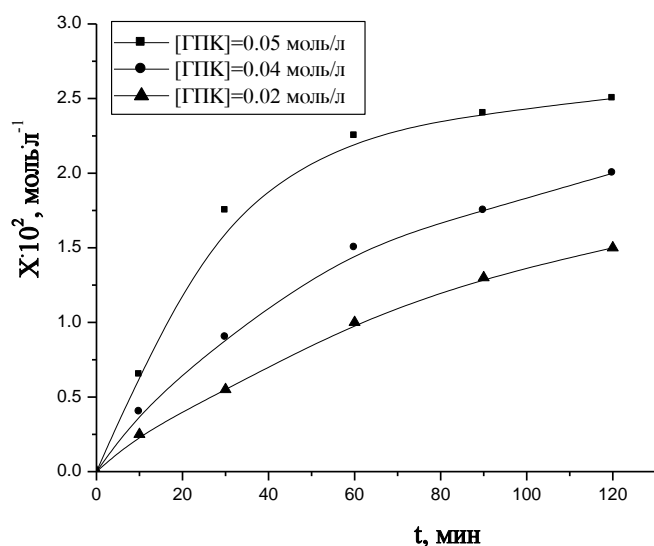


Рис. 29. Кинетические кривые расхода ГПК при его разных исходных концентрациях.

$[ДСН] = 2 \cdot 10^{-2}$  моль/л<sup>-1</sup>,  $[Мет] = 0.05$  моль/л<sup>-1</sup>;  $T = 313.15$  К [328].

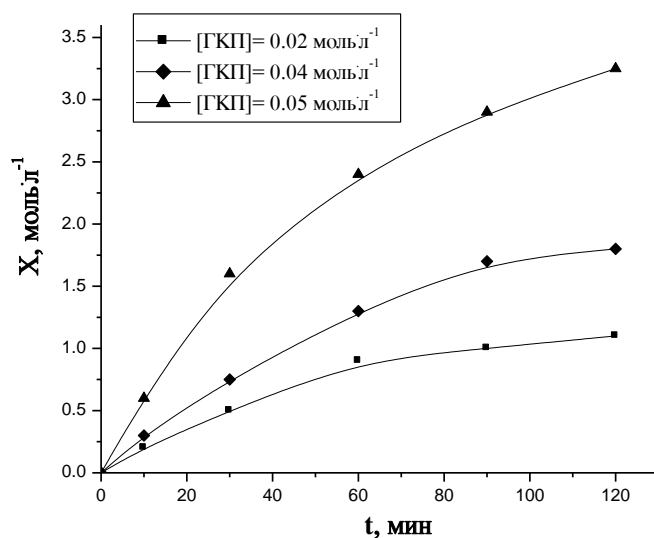


Рис. 30. Кинетические кривые расхода ГПК при его разных исходных концентрациях.

$[ЧАС] = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л<sup>-1</sup>,  $[Мет] = 0.05$  моль/л<sup>-1</sup>;  $T = 313.15$  К [329].

На основании этих данных построены зависимости  $W_0 = f([ГПК])$  и  $W_0 = f([Мет])$ , которые представляют собой прямые линии. Порядки по ГПК и по Мет, определенные на основании этих зависимостей в присутствии изученных ПАВ, равны 1. Об этом

свидетельствуют и данные Табл. 79-81 (наблюдается постоянство соотношений  $W_0/C_{ГПК}$  и  $W_0/C_{Мет}$ ). Следовательно, суммарный порядок реакции в присутствии изученных ПАВ равен 2 и скорость реакции выражается уравнением:

$$W = k[ГПК][Мет] \quad (48)$$

Как уже отмечалось, из литературных данных следует, что суммарный порядок реакции Мет+ГПК в водной среде (в отсутствие ПАВ) равен 2 [341]. Как следует из представленных данных, в присутствии изученных ПАВ суммарный порядок реакции также равен 2, следовательно, можно предположить, что в присутствии ПАВ механизм реакции не меняется. Влияние ПАВ на кинетику реакции Мет+ГПК не связано с химическим взаимодействием молекул ПАВ с молекулами Мет и ГПК, непосредственная реакция между ПАВ и Мет/ГПК отсутствует.

Таблица 79. Значения скорости реакции Мет+ГПК при разных исходных концентрациях ГПК ( $[Мет]_0=0.05$  моль·л<sup>-1</sup>) и Мет ( $[ГПК]_0=0.05$  моль·л<sup>-1</sup>).  $[OC-25]_0=10 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>, T= 313.15 К.

$[ГПК]_0,$ моль·л <sup>-1</sup>	$10^4 \cdot W_0,$ моль·л <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	$10^2 \cdot W_0/[ГПК]_0,$ мин <sup>-1</sup>	$[Мет]_0,$ моль·л <sup>-1</sup>	$10^4 \cdot W_0,$ моль·л <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	$10^2 \cdot W_0/[Мет]_0,$ мин <sup>-1</sup>
0.05	2.800	0.560	0.05	2.80	0.562
0.03	1.700	0.566	0.03	1.68	0.558
0.02	1.125	0.563	0.02	1.10	0.550

Таблица 80. Значения скорости реакции Мет+ГПК при разных исходных концентрациях ГПК ( $[Мет]_0=0.05$  моль·л<sup>-1</sup>) и Мет ( $[ГПК]_0=0.05$  моль·л<sup>-1</sup>).  $[ДСН]_0=2 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>, T= 313.15 К [328].

$[ГПК]_0,$ моль·л <sup>-1</sup>	$10^4 \cdot W_0,$ моль·л <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	$10^2 \cdot W_0/[ГПК]_0,$ мин <sup>-1</sup>	$[Мет]_0,$ моль·л <sup>-1</sup>	$10^4 \cdot W_0,$ моль·л <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	$10^2 \cdot W_0/[Мет]_0,$ мин <sup>-1</sup>
0.05	6.00	-	0.05	2.80	-
0.03	4.50	-	0.03	5.80	-
0.03	3.85	-	0.03	8.00	-

Таблица 81. Значения скорости реакции Мет+ГПК при разных исходных концентрациях ГПК ( $[Мет]_0=0.05$  моль·л<sup>-1</sup>) и Мет ( $[ГПК]_0=0.05$  моль·л<sup>-1</sup>).  $[ЧАС]_0=1 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>,  $T=313.15$  К [329..

$[ГПК]_0$ , моль·л <sup>-1</sup>	$10^4 \cdot W_0$ , моль·л <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	$10^2 \cdot W_0/[ГПК]_0$ , мин <sup>-1</sup>	$[Мет]_0$ , моль·л <sup>-1</sup>	$10^4 \cdot W_0$ , моль·л <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	$10^2 \cdot W_0/[Мет]_0$ , мин <sup>-1</sup>
0.02	2.25	1.12	0.02	2.38	1.12
0.04	3.88	1.01	0.04	4.38	1.12
0.05	5.63	1.12	0.05	5.63	1.18

Температурная зависимость скорости реакции изучалась в интервале 303.15-323.15 К, кинетические кривые представлены на Рис. 31,32. Имея в виду, что суммарный порядок реакции равен 2, константа скорости реакции ( $k$ ) равна [296]:

$$k = \frac{1}{pt} \cdot \frac{x}{p-x}, \quad (49)$$

где  $p$  -исходная концентрация веществ,  $x$  -концентрация прореагировавшего вещества в данный момент времени. Зависимости  $(x/p-x) = f(t)$  являются прямолинейными и исходя из значений тангенса угла наклона  $(x/p-x) = f(t)$  определялись значения  $k$  (Табл. 82).

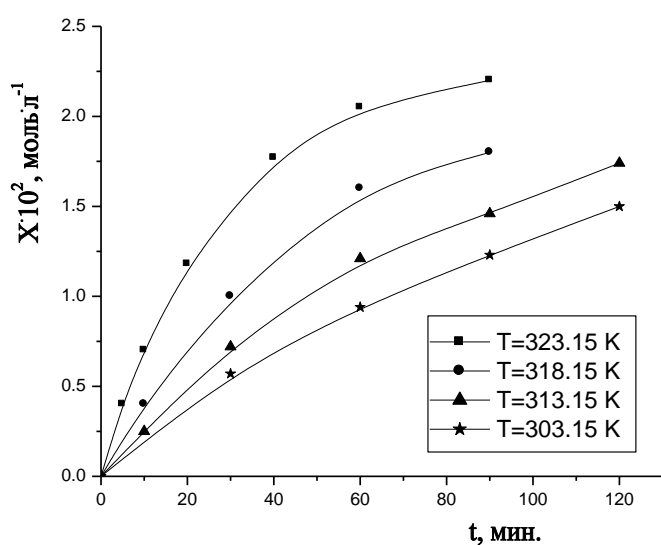


Рис. 31. Кинетические кривые расхода ГПК при разных температурах.  $[OC-25]=10 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>,  $[ГПК]=[Мет]=0.05$  моль·л<sup>-1</sup>.

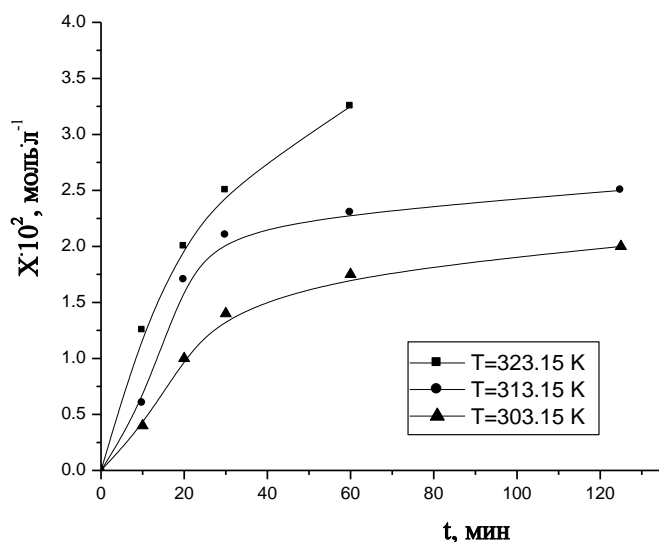


Рис. 32. Кинетические кривые расхода ГПК при разных температурах.  $[ДСН] = 2 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>,  $[ГПК] = [Мет] = 0.05$  моль·л<sup>-1</sup> [328].

Таблица 82. Значения констант скорости реакции Мет+ГПК при разных температурах.  $[ОС-25] = 10 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>,  $[ДСН] = 2 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>,  $[ЧАС] = 1 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>,  $[ГПК] = [Мет] = 0.05$  моль·л<sup>-1</sup>.

	$k$ , л·моль <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>			
	303.15 К	313.15 К	318.15 К	323.15 К
В отсутствие ПАВ <sup>[341]</sup>	-	0.400	-	-
Катионный ЧАС <sup>[329]</sup>	0.250	0.500	-	1.075
Анионный ДСН <sup>[328]</sup>	0.380	0.625	-	0.875
Неионный ОС-25	0.146	0.398	0.556	0.653

Построив в аррениусовских координатах зависимость  $\lg k = f(1/T)$ , рассчитывались значения энергии активации ( $E$ ) и предэкспонента ( $A$ ) (Табл. 83). Зависимость  $k$  от  $T$  в присутствии ОС-25 для мицеллярной области выражается следующим соотношением:

$$k = (4.31 \pm 0.05) \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{49.8 \pm 2}{RT}\right). \quad (50)$$

В присутствии ДСН для домицеллярной области зависимость  $k$  от  $T$  выражается следующим соотношением [328]:

$$k = (1.88 \pm 0.05) \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{66.5 \pm 0.2}{RT}\right), \quad (51)$$

а для мицеллярной области [328]:

$$k = (5.77 \pm 0.05) \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{34.6 \pm 0.2}{RT}\right). \quad (52)$$

В присутствии ЧАС для домицеллярной области зависимость  $k$  от  $T$  выражается следующим соотношением [329]:

$$k = (2.99 \pm 0.04) \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{46.9 \pm 0.4}{RT}\right), \quad (53)$$

а для мицеллярной области [329]:

$$k = (2.02 \pm 0.05) \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{59200 \pm 400}{RT}\right). \quad (54)$$

В отсутствие ПАВ  $k$  от  $T$  выражается следующим соотношением [341]:

$$k = (1.59 \pm 0.05) \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{52000 \pm 200}{RT}\right). \quad (55)$$

Таблица 83. Значения энергии активации ( $E$ ) и предэкспонента ( $A$ ) для реакции Мет+ГПК в присутствии различных ПАВ.

	E, кДж·моль <sup>-1</sup>		A	
	Домиц.	Миц.	Домиц.	Миц.
В отсутствие ПАВ <sup>[341]</sup>	52.0		$1.6 \cdot 10^8$	
Катионный ЧАС <sup>[329]</sup>	49.6	59.2	$2.99 \cdot 10^7$	$2.02 \cdot 10^9$
Анионный ДСН <sup>[328]</sup>	66.5	34.6	$1.88 \cdot 10^{10}$	$5.7 \cdot 10^6$
Неионный ОС-25	-	49.8	-	$4.3 \cdot 10^7$



При сравнении полученных результатов реакции Мет+ГПК в присутствии ПАВ различной природы можно заключить, что действие ПАВ на кинетику реакции Мет+ГПК во многом обусловлено формой его наличия в системе (организованные мицеллярные или молекулярные/ионные), а также природой ПАВ. В домицеллярной области молекулы незаряженного ОС-25 практически не влияют на скорость реакции, отрицательно заряженные ионы анионного ПАВ ДСН замедляют, а положительно заряженные ионы катионного ПАВ ЧАС ускоряют процесс. В мицеллярной области наблюдается иная картина: мицеллы неионного ОС-25 и катионного ПАВ замедляют процесс, а мицеллы анионного ДСН ускоряют процесс. В присутствии ОС-25 в мицеллярной области реакция Мет+ГПК замедляется примерно в 3 раз, в присутствии ЧАС в мицеллярной области замедляется примерно в 8 раз, а при мицеллярных концентрациях ДСН ускоряется примерно в 4 раза. Значения энергии активации ( $E$ ) и предэкспонента ( $A$ ) для реакции Мет+ГПК в присутствии различных ПАВ, приведенные в Табл. 83, предположительно указывают, что причины установленных фактов имеют и энергетическую, и пространственную основы.

### ГЛАВА 3. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ-ИОН -ВИТАМИН-ВОДА В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

#### 3.1. ЛИТЕРАТУРНЫЕ ДАННЫЕ ПО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЮ МЕТАЛЛ-ИОНА С ВИТАМИНАМИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Комплексы металл-ионов с биолигандами-витаминами обладают важнейшими биомедицинскими свойствами и широко применяются (см. актуальность темы) [94-98]. Именно этим обусловлен в последние годы растущий интерес к изучению комплексообразования между металл-ионами и витаминами.

Комплексообразование между металл-ионом ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) и НК, а также свойства образовавшихся комплексов между металл-ионами и НК в водных растворах широко изучены [97,101,348-351]. Показано, что НК может проявить себя как в качестве ионного лиганда, так и в качестве нейтрального лиганда, связывая ион металла через атом азота [351].

Комплексообразование между  $\text{Me}^{2+}$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) и НК также изучено в [352,353]. Выявлено, что образуется комплекс с соотношением металл-ион:лиганд=1:2. Стабильность комплексов уменьшается в ряду:  $\text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ . Показано, что между  $\text{Co}^{2+}$  и НК образуется комплекс  $[\text{Co}(\text{НК})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  [353].

В [355] показано, что в водных растворах между ионом  $\text{Cu}^{2+}$  и Вит В<sub>6</sub> образуются три разных стабильных комплекса, так как молекула Вит В<sub>6</sub> существует в трех естественных формах- пиридоксаль, пиридоксамин, пиридоксин. Наиболее стабильный комплекс образуется между  $\text{Cu}^{2+}$  и пиридоксамином, а наиболее слабый- с пиридоксалем. Одновременно, значения определенных констант стабильности комплексов весьма близки [354]. Выявлена закономерность, что стабильность комплексов Вит В<sub>6</sub> с металл-ионом растет с ростом атомного числа (Z) и ионных размеров металл-иона. Относительно низкая стабильность аналогичных комплексов  $\text{Ni}^{2+}$  с Вит В<sub>6</sub> приписывается более высокой

тенденции никеля образовывать ковалентные связи с органическим лигандом по сравнению с  $\text{Cu}^{2+}$  [354].

Константы комплексов, сформированных между  $\text{Me}^{2+}$  ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) и Вит В<sub>6</sub> были также определены методом потенциометрии и с помощью компьютерных программ MINIQUAD и MIQUV [355]. Показано, что образуются комплексы двух типов-  $\text{MeL}$  и  $\text{MeLH}$  (L-лиганд). Предположительно комплекс  $\text{MeL}$  образуется за счет координации с атомом кислорода фенольной гидроксильной группы.

В то же время комплексообразование между ионами биометаллов и Вит в присутствии ПАВ мало изучены, хотя именно тройные комплексы являются наилучшими моделями биологических систем и комплексообразование между металл-ионом и Вит в присутствии ПАВ может привести к образованию комплекса с более ценными свойствами для применения на практике.

### 3.2 КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ-ИОН ( $\text{Me}^{2+}$ )- НК/Вит В<sub>6</sub>-ВОДА В ПРИСУТСТВИИ ПАВ

В настоящее время большое внимание уделяется вопросам комплексообразования в системах металл-ион -лиганд-вода в присутствии ПАВ [356-360]. Проблемы молекулярных взаимодействий и комплексообразования в растворах занимают значимое место в химии и в биологии. Ионы биометаллов d-элементов вместе с биолигандами входят в состав комплексов, которые играют существенную роль в процессе жизнедеятельности человека [359,360].

Изучено комплексообразование в системе металл-ион ( $\text{Mn}^{2+}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Co}^{2+}$ ;  $\text{Zn}^{2+}$ )-НК/Вит В<sub>6</sub>-вода в присутствии анионного ПДСН. Комплексообразование в присутствии ПАВ зависит от формы наличия ПАВ (молекулы или мицеллы). Исходя из этого, на первом этапе исследований необходимо было изучить влияние металл-ионов и лигандов на мицеллообразование ПДСН.

Влияние НК, Vit B<sub>6</sub> и металл-ионов Mn<sup>2+</sup>; Cu<sup>2+</sup>; Co<sup>2+</sup> на ККМ ПДСН

Экспериментально определенные значения ККМ ПДСН в присутствии изученных металл-ионов в водных растворах приведены в Табл. 84 [361], из которой следует, что с ростом концентрации металл-ионов ККМ ПДСН уменьшается, что соответствует общим закономерностям изменения ККМ ПАВ в присутствии металл-ионов [246].

Таблица 84. Значения ККМ ПДСН в отсутствие и в присутствии металл-ионов в водных растворах при 303.15 К [361].

[CuSO <sub>4</sub> ]·10 <sup>2</sup> , моль·л <sup>-1</sup>	ККМ·10 <sup>3</sup> , моль·л <sup>-1</sup>	[MnSO <sub>4</sub> ]·10 <sup>2</sup> , моль·л <sup>-1</sup>	ККМ·10 <sup>3</sup> , моль·л <sup>-1</sup>	[CoCl <sub>2</sub> ]·10 <sup>2</sup> , моль·л <sup>-1</sup>	ККМ·10 <sup>3</sup> , моль·л <sup>-1</sup>
0.00	1.60	0.00	1.60	0.00	1.60
0.20	0.95	0.20	0.90	0.20	0.80
0.35	0.60	0.35	0.50	0.35	0.33
0.60	0.35	0.60	0.26	0.60	0.20
1.00	0.22	1.00	0.19	1.00	0.12

Уменьшение ККМ ПДСН в водных растворах в присутствии металл-ионов (электролитов) является результатом совместного действия разных факторов. ККМ ионного ПАВ в присутствии металл-ионов может уменьшаться в результате внедрения ионов в слой Штерна и влияния на суммарный заряд электрического слоя [246,362,363]. В присутствии электролитов также уменьшается степень гидратации ПАВ [364,365], что способствует мицеллообразованию, вследствие этого ККМ ПАВ уменьшается. Электролиты также влияют на структуру воды [232]. Если электролит действует как структурообразующее вещество, солубилизирующая способность ПАВ уменьшается и, как следствие, уменьшается ККМ. Надо отметить, что также возможно взаимодействие между металл-ионом и ПДСН. В случае Cu<sup>2+</sup> иона это можно представить ур. (56) и Рис. 33:



где  $x$  может принимать значение 1 или 2. Из Рис. 33 следует, что в данном случае  $x$  равен 2. Образовавшиеся молекулы  $Me(C_{15}H_{31}SO_3)_2$  в свою очередь могут взаимодействовать с молекулами ПДСН и образовать смешанные мицеллы. Как результат, уменьшается поверхностный заряд мицелл, мицеллообразование происходит легче и ККМ анионного ПАВ уменьшается.

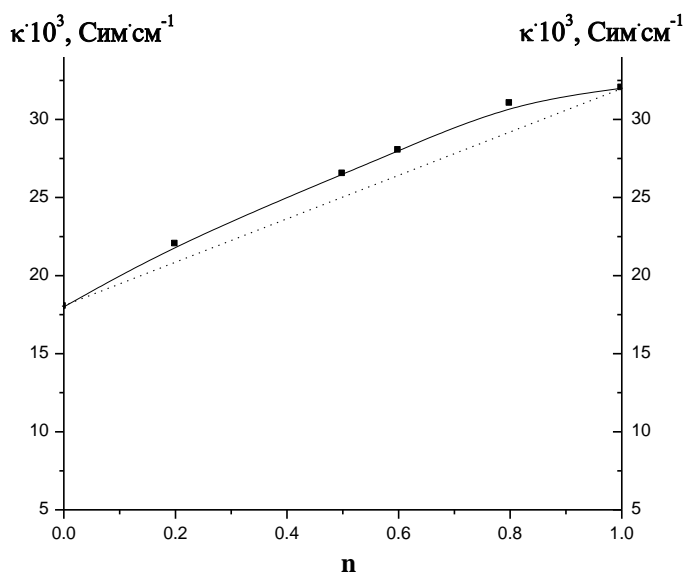


Рис. 33. Зависимость удельной электропроводности системы  $CuSO_4$ -ПДСН от мольной доли  $CuSO_4$  при 303.15 К [361].

Экспериментально определенные значения ККМ ПДСН в водных растворах в присутствии НК и Вит В<sub>6</sub> приведены в Табл. 85 [361], из которых следует, что значения ККМ ПДСН в присутствии НК/Вит В<sub>6</sub> растут. Влияние Вит на мицеллообразование ПАВ детально рассмотрено в разделе 1.3.1.

Данные ККМ ПДСН в водных растворах в присутствии изученных металл-ионов и НК/Вит В<sub>6</sub> применялись при изучении комплексообразования в системе  $Me^{2+}$ -НК/Вит В<sub>6</sub>-вода в присутствии ПДСН.

Таблица 85. Значения ККМ ПДСН в отсутствие и в присутствии НК/Вит В<sub>6</sub> в водных растворах при 303.15 К [361].

[НК/Вит В <sub>6</sub> ], моль·л <sup>-1</sup>	ККМ·10 <sup>3</sup> , моль·л <sup>-1</sup>	
	НК	Вит В <sub>6</sub>
0.00	1.59	1.59
1.00	1.63	1.83
2.00	1.68	2.39
4.00	1.89	3.31
8.00	2.30	5.57

Комплексообразование в системе металл-ион-НК/Вит В<sub>6</sub>- ПДСН-вода

Изучение комплексообразования проводилось методом спектроскопии электронного поглощения, состав образовавшегося комплекса определялся методом изомолярных серий, значения констант устойчивости определялись методом соответствующих растворов и методом сдвига равновесия [366,367] (см. глава 4, стр. 198-199). Исследование проводилось в домицеллярных растворах ПДСН.

Установлено [368], что в присутствии ПДСН во внутреннюю сферу комплекса входят две молекулы Вит В<sub>6</sub> и четыре молекулы НК, а отрицательный ион ПДСН ( $C_{15}H_{31}SO_3^-$ ) находится во внешней сфере. Комплексы могут быть представлены общей формулой  $[Me^{2+}(НК)_4(H_2O)_2] \cdot 2C_{15}H_{31}SO_3^-$  и  $[Me^{2+}(ВитВ_6)_2(H_2O)_2] \cdot 2C_{15}H_{31}SO_3^-$ . Структурные формулы комплексов  $Co^{2+}$ -Вит В<sub>6</sub>-вод [368] в отсутствие ПДСН и  $Zn^{2+}$ -Вит В<sub>6</sub>-вода в присутствии ПДСН [369] представлены на Рис. 34,35. В Табл. 86 приведены значения констант устойчивости комплексов  $Me^{2+}$ -НК/Вит В<sub>6</sub>-вода в отсутствие и в присутствии ПДСН. Значения констант устойчивости изученных комплексов в присутствии ПДСН уменьшаются по сравнению со значениями в отсутствие ПДСН.

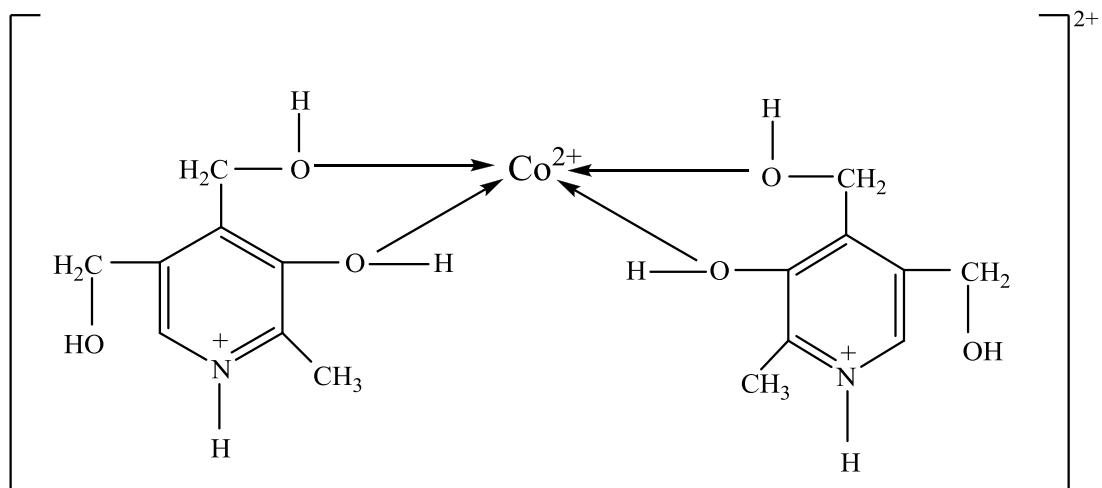


Рис. 34. Структурная формула комплекса  $\text{Co}^{2+}$ -Вит В<sub>6</sub>-вода в отсутствие ПДСН [368].

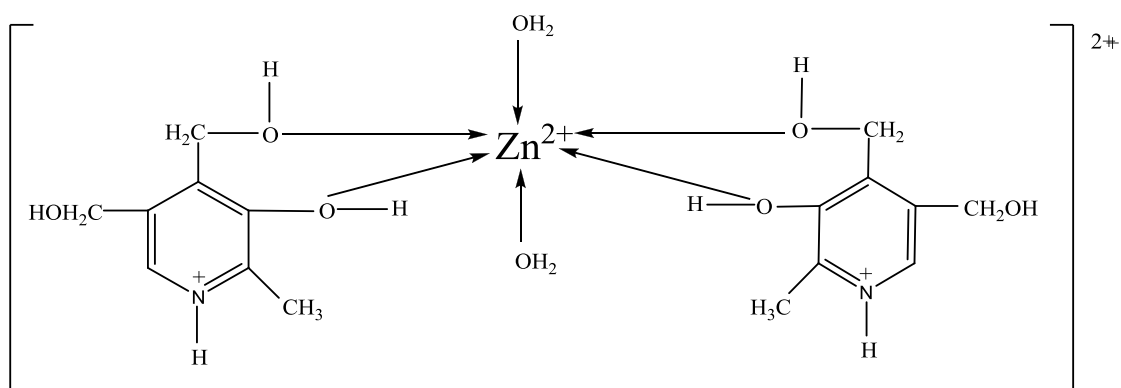


Рис. 35. Структурная формула комплекса  $\text{Zn}^{2+}$ -Вит В<sub>6</sub>-вода в присутствии ПДСН [369].

Таблица 86. Значения констант устойчивости комплексов  $\text{Me}^{2+}$ -НК/Вит В<sub>6</sub>-вода в отсутствие и в присутствии ПДСН [368-370].

	$\beta$	
	в отсутствие ПДСН	в присутствии ПДСН
$\text{Mn}^{2+}$ -Вит В <sub>6</sub> -вода	$1.05 \cdot 10^5$	$2.50 \cdot 10^2$
$\text{Co}^{2+}$ -Вит В <sub>6</sub> -вода	$1.54 \cdot 10^7$	$7.91 \cdot 10^6$
$\text{Cu}^{2+}$ -Вит В <sub>6</sub> -вода	$4.70 \cdot 10^5$	$8.31 \cdot 10^3$
$\text{Zn}^{2+}$ -Вит В <sub>6</sub> -вода	$1.61 \cdot 10^7$	$3.20 \cdot 10^5$
$\text{Co}^{2+}$ -НК-вода	$5.01 \cdot 10^6$	$7.91 \cdot 10^4$
$\text{Cu}^{2+}$ -НК-вода	$3.23 \cdot 10^6$	$5.01 \cdot 10^5$

Изучение комплексообразования в системе  $Me^{2+}$ -Вит-вода в отсутствие и в присутствии ПДСН выявило, что ПДСН влияет на состав комплекса  $Me^{2+}$ -НК-вода; например в отсутствие ПДСН в состав комплекса  $Co^{2+}$ -НК-вода входят 4 молекулы воды и 2 молекулы НК, а в присутствии ПДСН- 2 молекулы воды и 4 молекулы НК. Ниже представлена схема определения состава комплекса  $Co^{2+}$ -НК-вода в отсутствие и в присутствии ПДСН. Для остальных изученных систем состав комплекса и значение константа устойчивости комплекса определялись аналогичным способом.

В отсутствие ПДСН в системе  $Co^{2+}$ -НК-вода для определения состава комплекса методом изомолярных серий изучалась зависимость абсорбции от  $\frac{[НК]}{[Co^{2+}]}$  (Рис. 34).

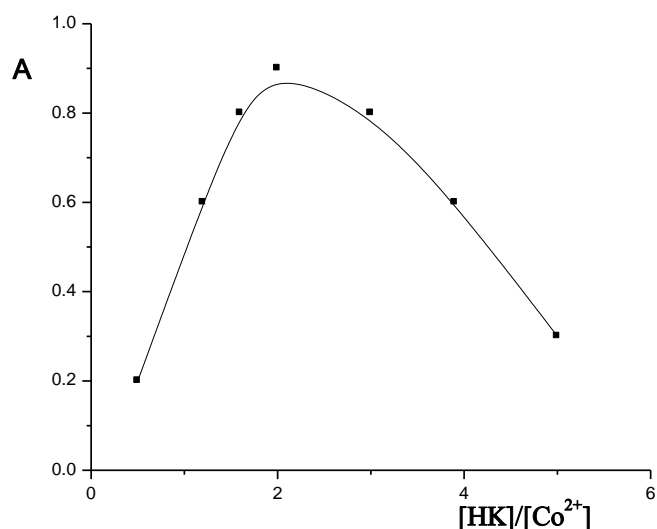


Рис. 36. Зависимость величины абсорбции системы  $Co^{2+}$ -НК-вода от соотношения мольных концентраций НК и  $Co^{2+}$ .  $\lambda = 280$  нм.

Из данных Рис. 36 следует, что в системе образуется комплекс  $nCo^{2+} : nНК = 1 : 2$ . НК является монодентантным лигандом и в нейтральной среде связывается с металл-ионом в основном через атом азота (Рис. 37) (см. также раздел 3.3):



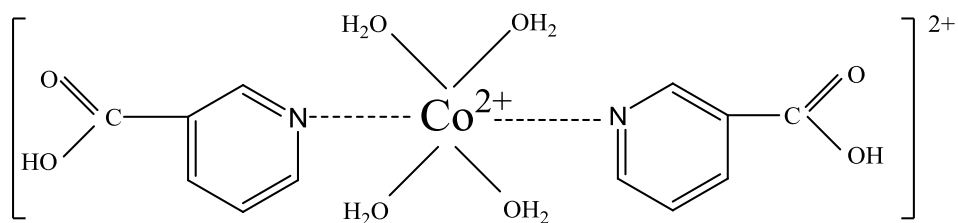


Рис. 37. Структурная формула комплекса  $\text{Co}^{2+}$ -НК-вода в отсутствие ПДСН [371].

Значение константа устойчивости комплекса  $\text{Co}^{2+}$ -НК-вода в отсутствие ПДСН (как и в присутствии) изучалось методом сдвига равновесия [366,367]. Для этого на горизонтальной области зависимости  $A = f([HK])$  (Рис. 38) выбирались  $5 \div 10$  точки, на основании которых

строилась зависимость  $\lg \frac{A_{\text{экс}}}{A_0 - A_{\text{экс}}} = f(-\lg [HK])$  (Рис. 39), где  $A_0$  - величина абсорбции,

соответствующая горизонтальной области (Рис. 38),  $A_{\text{экс}}$  - величины абсорбции, взятые на

вертикальной области зависимости (Рис. 38). Точка пересечения с ординатами (Рис. 39)

соответствует логаритму значения константы устойчивости-  $\lg \beta = 6.7$ ,  $\beta = 5.01 \cdot 10^6$ .

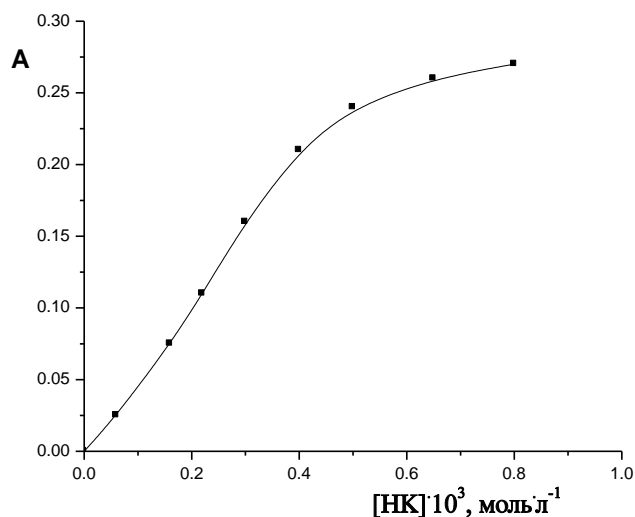


Рис. 38. Зависимость величины абсорбции системы  $\text{Co}^{2+}$ -НК-вода от концентрации НК.

$[\text{Co}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>,  $\lambda = 280$  нм:

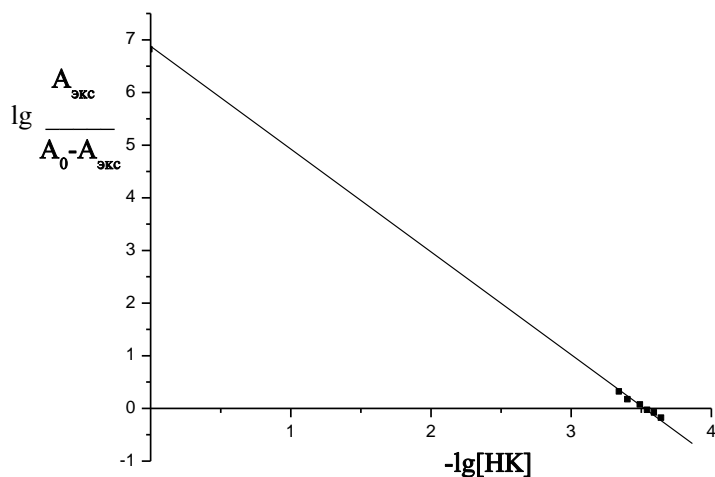


Рис. 39. Отображение зависимости  $lg \frac{A_{экс}}{A_0 - A_{экс}} = f(-lg[НК])$ .

На Рис. 40 представлена зависимость величины абсорбции системы  $Co^{2+}$ -НК-вода от соотношения мольных концентраций НК и  $Co^{2+}$  в присутствии ПДСН. Сравнение данных Рис. 36, 40 указывает, что в присутствии ПДСН меняется соотношение  $nCo^{2+} : nНК$  - в присутствии ПДСН в состав комплекса входят 4 молекулы НК. Значение константа устойчивости комплекса  $Co^{2+}$ -НК-вода в присутствии ПДСН определялось методом сдвига равновесия и равно  $7.91 \cdot 10^4$  [360].

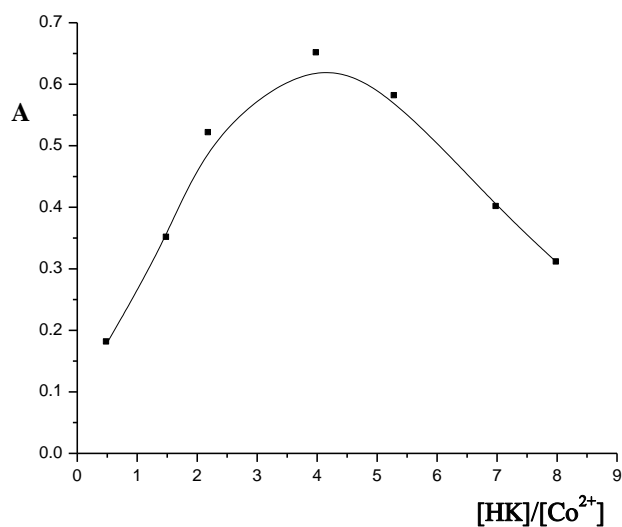


Рис. 40. Зависимость величины абсорбции системы  $Co^{2+}$ -НК-вода в присутствии ПДСН от соотношения мольных концентраций НК и  $Co^{2+}$ .  $\lambda = 280$  нм.

### 3.3 КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Co}^{2+}$ -НИКОТИНОВАЯ КИСЛОТА В ПРИСУТСТВИИ ПАВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ РАСЧЕТА

Важнейшим вопросом при изучении комплексообразования является выяснение, с каким именно центром в молекуле лиганда происходит координация металл-иона. С этой целью исследованы возможности образования связей между молекулой НК и металл-ионом методом компьютерного моделирования.

В современной теории растворов при рассмотрении различных вопросов часто применяются кванто-химические методы. Результаты кванто-химического моделирования дают ценную информацию, которую невозможно, крайне трудно или слишком дорого получить экспериментально. К тому же, кванто-химические расчеты позволяют провести сравнительный анализ эффективности действия реагентов. Применение кванто-химических методов для изучения процессов, протекающих в многокомпонентных системах, каким является комплексообразование, дает возможность выявить механизм образования химических связей.

Основными задачами моделирования комплексообразования являются выявление состава комплекса, выяснение механизма образования химических связей между лигандом и центральным атомом и определение устойчивости полученного комплекса.

С применением соответствующих программ осуществлялось молекулярно-механическое и полуэмпирическое кванто-химическое исследование комплексообразования в системе  $\text{Co}^{2+}$ -НК-ПДСН для выяснения механизма образования комплексов [371].

Комплексообразование  $\text{Co}^{2+}$  с НК достаточно изучено, однако мнения исследователей о механизме образования связей между  $\text{Co}^{2+}$  и НК расходятся [372-374]. В молекуле НК имеется четыре вероятных центра координации с металл-ионом для комплексообразования (Рис. 41). Следовательно, трудно однозначно определить, с каким из вероятных центров происходит координация.

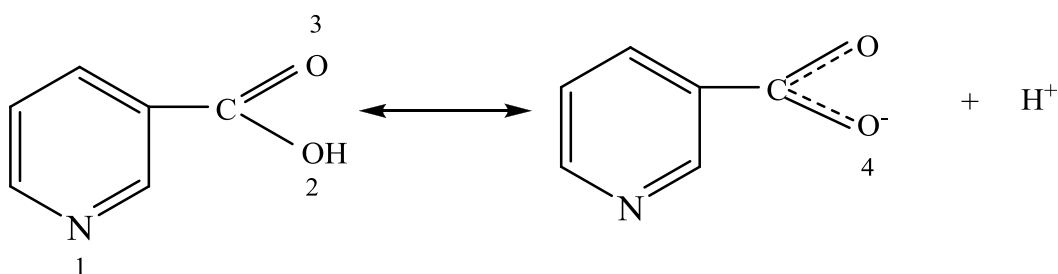


Рис. 41. Центры координации в молекуле НК.

С помощью программы HyperChem 8.0 с применением метода Хюккеля (в условиях вакуума) и метода ZINDO/1 были проведены кванто-химические расчеты комплексообразования  $\text{Co}^{2+}$  с НК в отсутствие и в присутствии ПДСН, рассчитаны энергетические и структурные характеристики комплексов, определены параметры, характеризующие геометрическое строение молекул. Преимуществом программы HyperChem является то, что можно рассчитать электронную структуру только части системы, используя смешанные методы вычисления. Метод ZINDO/1 является разновидностью метода INDO и используется для расчета энергий и основных параметров, характеризующих молекулы, содержащие атомы переходных элементов [375-379]. Также была произведена оптимизация геометрических структур рассматриваемых комплексов с применением алгоритма Полака-Рибера с точностью градиента энергии 0.01 ккал/моль.

Расчеты показали, что в системе  $\text{Co}^{2+}$ -НК (в отсутствие ПДСН) образуются комплексы, которые различаются по структуре и стойкости. Энергетические параметры этих комплексов приведены в Табл. 87, из данных которой следует, что координация  $\text{Co}^{2+}$  более выгодна с атомом азота НК (центр № 1, Рис. 41) и сравнительно менее выгодна с ионом кислорода карбоксильной группы молекулы НК (центр № 4, Рис. 41).

Результаты квантово-химических расчетов комплексообразования  $\text{Co}^{2+}$ -НК в присутствии ПДСН приведены в Табл. 88. Расчеты проводились для трех комплексных систем  $\text{Co}^{2+}$ -НК (комплексы №1, №3, №4, см. Табл. 87), для которых сравнительно выгодно комплексообразование, а также для системы  $\text{Co}^{2+}$ -ПДСН, так как катион  $\text{Co}^{2+}$  с анионом ПДСН ( $\text{ПДС}^-$ ) может образовать соединение  $\text{Co}(\text{ПДС})_2$ . Анализ данных Табл. 88 указывает, что, во-первых, исходя из значений энергии взаимодействия в присутствии ПДСН,

исследуемые системы по изменению устойчивости можно расположить в ряду: №4>№3>№1. Эти данные также свидетельствуют, что координация  $Co^{2+}$  с атомом азота НК в присутствии ПДСН энергетически более выгодна, как и в отсутствие ПДСН (Табл. 87, Рис. 37). Во-вторых, в присутствии ПДСН процесс комплексообразования становится эндотермическим, указывая на переходе системы в сравнительно неустойчивое состояние.

Таблица 87. Энергетические параметры оптимизированных структур комплексов  $Co^{2+}$ -НК в отсутствие ПДСН, рассчитанные в условиях вакуума с применением метода ZINDO/1 [371].

№	Комплексы	$E_{общ}^*$ кДж/моль	$E_{связь}$ кДж/моль	$\Delta H_{общ.}^*$ кДж/моль	$\Delta H_{взаим.}^*$ кДж/моль	$E_{взаим.}^*$ кДж/моль	RMS GRAD
1.	коорд. связь $Co^{2+}$ -НК за счёт двойной связи и кислорода	-174160.32	-10616.27	-6822.88	-4512.74	-89639.66	0.09
2.	коорд. связь $Co^{2+}$ -НК за счёт $O^-$ карбоксильной группы	-173770.29	-10828.58	-7139.40	-4671.39	-89249.62	0.06
3.	коорд. связь $Co^{2+}$ -НК за счёт ОН группы	-174472.8	-10928.69	-7135.31	-4667.30	-89952.13	0.09
4.	коорд. связь $Co^{2+}$ -НК за счёт атома N	-174653.79	-11109.74	-7316.36	-4848.35	-90133.12	0.05

$$E_{взаим.}^* = E(\text{комплекс})_{общ.} - E(Co^{2+})_{общ.} - E(НК)_{общ.} - E(H_2O)_{общ.}$$

$$\Delta H_{взаим.}^* = \Delta H(\text{комплекс})_{общ.} - \Delta H(Co^{2+})_{общ.} - \Delta H(НК)_{общ.} - \Delta H(H_2O)_{общ.}$$

$$E_{общ.}^* = E(\text{связывания}) + E(\text{электростатические взаимодействия}) + \text{теплота формирования комплекса} + E(\text{энергия взаимодействий атомов}) + E(\text{Ван дер Ваальсовы взаимодействия})$$

Таблица 88. Энергетические параметры оптимизированных структур  $\text{Co}^{2+}$ -НК-ПДСН, рассчитанные в условиях вакуума с применением методом ZINDO/1 [371].

№	комплексы	$E_{\text{общ.}}$ кДж/моль	$E_{\text{связь}}$ кДж/моль	$\Delta H_{\text{общ.}}$ кДж/моль	$\Delta H_{\text{взаим.}}$ кДж/моль	$E_{\text{взаим}}$ кДж/моль,	RMS GRAD
1.	комплекс + ПДСН	-287986.06	-24300.90	-16083.93	+3824.04	+23103.93	0.09
3.	комплекс + ПДСН	-287461.94	-24260.60	-16121.98	+3669.48	+22949.33	0.05
4.	комплекс + ПДСН	-288550.03	-24746.36	-16503.54	+3488.43	+22768.34	0.05
5.	$\text{Co}^{2+}$ -ПДСН	-245481.42	-26061.23	-1711.65	-9401.49	-12366.00	0.05

Оптимальные структуры комплексов были рассмотрены также в условиях электростатического поля в отсутствие и в присутствии ПДСН. На Рис. 42 представлены результаты оптимизации структур комплексов  $\text{Co}^{2+}$ -НК в отсутствие ПДСН, которые подтверждают, что координация через атом азота НК более выгодна. Это объясняется тем, что в комплексе № 4 доминируют электростатические силы взаимодействия по сравнению с другими комплексами. В присутствии ПДСН этот комплекс становится менее стабильным (Рис. 43). По-видимому, введение ПДСН в систему способствует ее дестабилизации. Такой вывод был сделан и на основании экспериментальных исследований [360,361]. Было выявлено, что константа устойчивости комплекса  $\text{Co}^{2+}$ -НК № 4 в отсутствие ПДСН равна  $5.01 \cdot 10^6$ , а в присутствии ПДСН-  $7.90 \cdot 10^4$  ( $T=295.15$  К). Установлено также, что в присутствии ПДСН увеличивается число молекул НК во внутренней сфере комплекса. Например, в отсутствие ПДСН соотношение  $\text{Co}^{2+}$ :НК в комплексе № 4 равно 1:2, а в присутствии ПДСН равно 1:4. Возможно также, что ион металла, например  $\text{Co}^{2+}$ , с анионом ПДСН ( $\text{ПДС}^-$ ) образует соединение  $\text{Co}(\text{ПДС})_2$ , которое в свою очередь с комплексами может образовать ассоциаты. Все это влияет на устойчивость комплекса, приводя к его дестабилизации. Надо отметить, что подобная закономерность установлена и для других металл-ионов и лигандов [360,370]. Полученные результаты имеют прикладное значение.

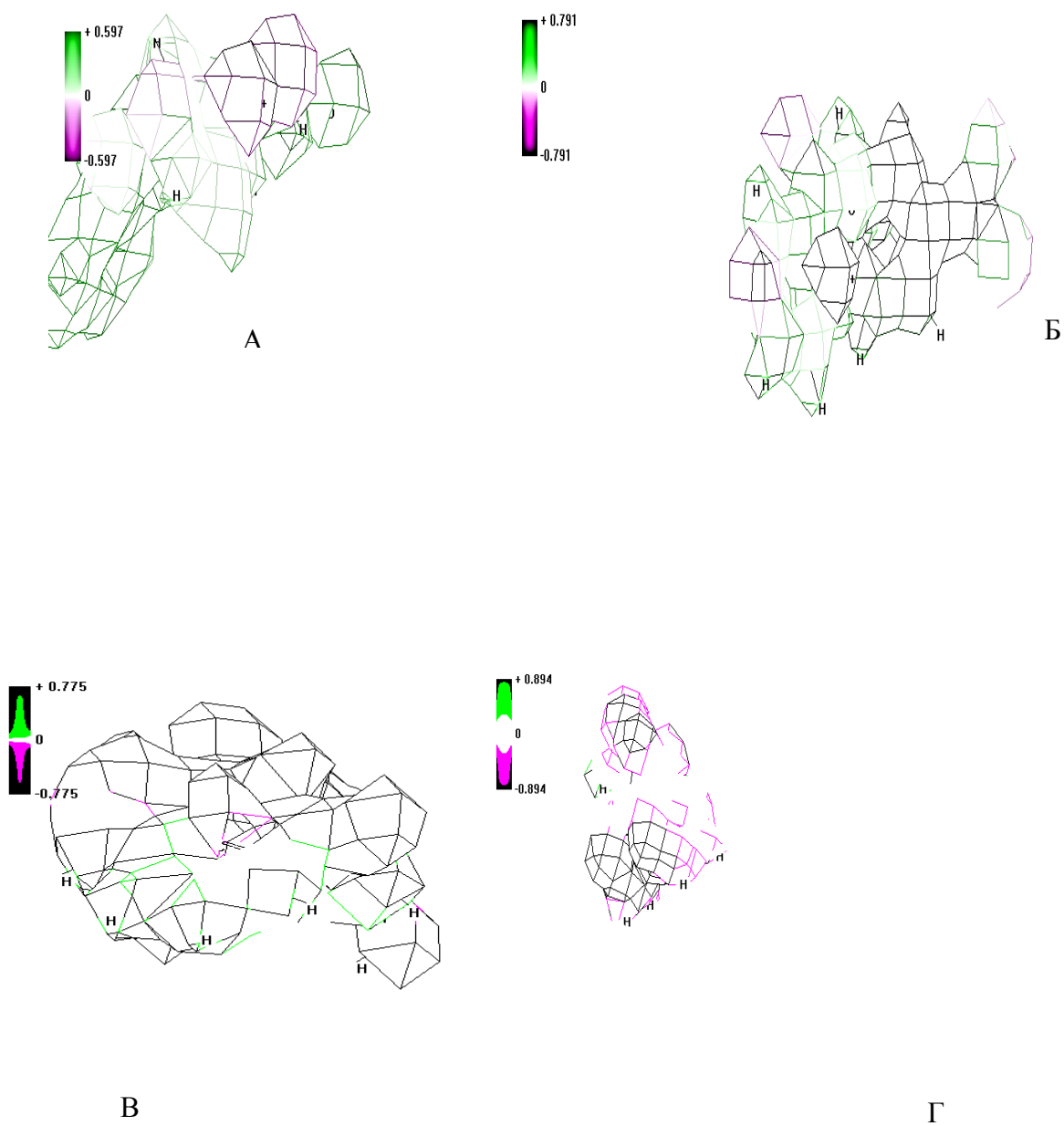


Рис. 42. 3D оптимизированные структуры комплексов  $\text{Co}^{2+}$ -НК в электростатическом поле в отсутствие ПДСН [371].

А) комплекс, связь в котором образовалась за счет атома кислорода карбонильной группы НК

Б) комплекс, связь в котором образовалась за счет  $\text{O}^-$  карбоксильной группы НК

В) комплекс, связь в котором образовалась за счет  $\text{OH}$ -группы НК

Г) комплекс, связь в котором образовалась за счет атома азота НК

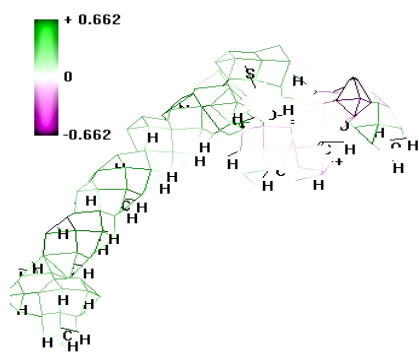


Рис 43. 3D изображение оптимизированной структуры комплекса (г) (см. Рис. 37) в присутствии ПДСН в электростатическом поле [371].

Во первых, в присутствии ПАВ можно целенаправленно увеличить число биологически активных лигандов во внутренней сфере комплекса. Во-вторых, присутствие ПАВ в комплексообразующих системах приводит к уменьшению устойчивости комплексов, что представляет определенный интерес как для биологических систем, так и для фармации [358].

Энергии молекулярных орбиталей (МО) в полуэмпирическом методе непосредственно рассчитываются как собственные значения одноэлектронных операторов Фока. Наибольший интерес представляют высшие заполненные (Ев.з.) и низшие свободные (Ен.с.) МО, так как многие свойства молекул зависят от вида этих орбиталей. В частности, применяя теорему Купмане и исходя из значений энергий Ев.з. и Ен.с, можно оценить первый потенциал ионизации ( $I_n = -E_{v.z.}$ ), сродство к электрону ( $A = E_{n.c.}$ ) и энергетическую щель ( $\Delta E = -E_{n.c.} - E_{v.z.}$ ), которые определяют донорно-акцепторные и окислительно-восстановительные свойства молекул. Вид предельной МО дает возможность судить о механизме органической реакции, так как электрофильная атака в основном происходит при высоких значениях Ев.з., а нуклеофильная- при максимальных значениях Ен.с.. Кроме того, две молекулы предпочитают взаимодействовать при максимальных значениях перекрытия орбиталей [380,381].



Для комплексов  $\text{Co}^{2+}$ -НК в отсутствие и в присутствии ПДСН были проведены квантово-химические расчеты базовых показателей Ев.з. и Ен.с., абсолютной жесткости ( $\eta$ ), абсолютной мягкости ( $S$ ), значений электроотрицательности ( $\chi$ ) с использованием уравнений Пирсона и Парри [380,381]:

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (57), \quad \eta = \frac{I - A}{2} \quad (58), \quad S = \frac{I}{\eta} \quad (59)$$

В Табл. 89,90 приведены данные квантово-химических расчетов параметров реакционной способности комплексов  $\text{Co}^{2+}$ -НК в отсутствие и в присутствии ПДСН. Анализируя полученные данные, можно отметить, что комплексы  $\text{Co}^{2+}$ -НК в отсутствие ПДСН характеризуются малыми значениями абсолютной жесткости (предельно высокое значение абсолютной жесткости должно быть не менее 8 ЭВ). Подобные низкие значения абсолютной жесткости исследуемых комплексов говорят о высокой химической активности и предрасположенности к нуклеофильным свойствам. Из данных, приведенных в Табл. 89 также следует, что комплексы №1 и №4 характеризуются низкими значениями абсолютной мягкости (0.16 ЭВ и 0.224 ЭВ, соответственно), высокими значениями Ев.з. и абсолютной жесткости ( $\eta$ ) (-11.27 ЭВ и -5.42 ЭВ, 6.215 ЭВ и 4.45 ЭВ, соответственно). Согласно этим данным, изученные системы можно отнести к «жесткому» классу соединений, которые могут эффективно взаимодействовать с «жесткими» субстратами.

Таблица 89. Квантово-химические параметры реакционной способности комплексов  $\text{Co}^{2+}$ -НК в отсутствие ПДСН.

Комплекс	Ев.з, ЭВ	Ен.с. ЭВ	$\Delta E_{\text{расч.}}$ , ЭВ	I, ЭВ	A, ЭВ	$\chi$ , ЭВ	$\eta$ , ЭВ	S, ЭВ <sup>-1</sup>
(см. табл.1.)								
№ 1	- 11.27	+ 1.16	12.43	11.27	- 1.16	5.06	6.22	0.16
№ 2	-5.29	+3.34	8.63	5.29	-3.34	0.98	4.32	0.23
№ 3	-4.75	+4.09	8.84	4.75	-4.09	0.33	4.42	0.23
№ 4	-5.42	+ 3.67	9.09	5.42	-3.67	0.88	4.45	0.22

Таблица 90. Квантово-химические параметры реакционной способности комплексов  $\text{Co}^{2+}$ -НК в присутствии ПДСН.

Комплекс	$E_{в.з.}$ , ЭВ	$E_{н.с.}$ , ЭВ	$\Delta E_{расч.}$ , ЭВ	$I$ , ЭВ	$A$ , ЭВ	$\chi$ , ЭВ	$\eta$ , ЭВ	$S$ , ЭВ <sup>-1</sup>
№1+ ПДСН	- 5.84	+2.52	8.36	5.84	-2.52	1.66	4.18	0.24
№3+ ПДСН	-4.49	+2.65	7.14	4.49	-2.65	0.92	3.57	0.28
№4+ ПДСН	- 3.27	+ 2.08	5.35	3.27	-2.08	0.60	2.68	0.37

Из данных, приведенных в Табл. 90 следует, что выявленные закономерности в отсутствие ПДСН сохраняются и в ее присутствии (например, в ряду комплексов № 1÷4  $\eta$  уменьшается, а  $S$  - растет).

Таким образом, теоретическое изучение комплексообразования в системе  $\text{Co}^{2+}$ -НК в присутствии ПДСН дополняет и подтверждает ранее сделанные предположения на основе экспериментальных исследований о механизме комплексообразования в изученной системе, в частности методом кванто-химического моделирования показано, что комплексообразование в системе  $\text{Co}^{2+}$ -НК происходит именно за счет атома азота молекулы НК.

## ГЛАВА 4. ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### 4.1 Материалы

Неионное ПАВ спирт гексадецилполи[оксиэтилен(25)] (ОС-25-  $C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{25}H$ ) (Шосткинский завод химреактивов, Украина, с.ч.  $\geq 99.0$  %) использовался без дополнительной очистки.

Неионное ПАВ спирт гексадецилполи[оксиэтилен (20)] (ОС-20 -  $C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{20}H$ ) (VEB-Leuna, Германия, с.ч.  $\geq 99.0$  %) использовался без дополнительной очистки.

Катионное ПАВ бромид цетилпиридиния (ЦПБ-  $C_{21}H_{38}NBr$ ) (Aldrich, с.ч.  $\geq 99.0$  %) использовался без дополнительной очистки.

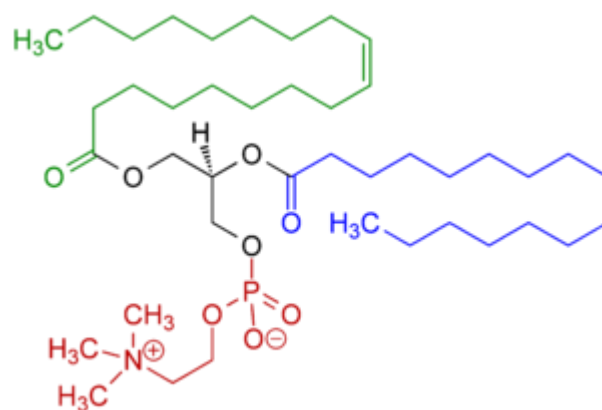
Катионное ПАВ четвертичная аммониевая соль хлорид N-[4-(4-хлорофенокси)бутен-2-ил-1]-N,N-диметил-N-нонилоксикарбонилметиламмония

(ЧАС-  $[Cl - C_6H_5 - OCH_2CH = CHCH_2N(CH_3)_2CH_2COOC_9H_{17}]^+ Cl$ ) был предоставлен кафедрой химии Ереванского педагогического университета (с.ч.  $\geq 99.5$  %) и использовался без дополнительной очистки.

Катионное ПАВ хлорид додецилтриметиламмония (ДТАХ-  $C_{15}H_{34}ClN$ ) (Aldrich (AT), с.ч.  $\geq 99.0$  %) использовался без дополнительной очистки.

Анионное ПАВ пентадецилсульфонат натрия (ПДСН-  $C_{15}H_{31}SO_3Na$ ) (Veb-Leuna, Германия) был очищен согласно [382]. Содержание основного вещества в очищенных образцах не менее 99.0 %.

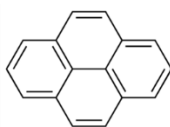
Анионное ПАВ додецилсульфат натрия (ДСН-  $C_{12}H_{25}SO_4Na$ ) (ACS reagent, Sigma-Aldrich, с.ч.  $\geq 99.0\%$ ) использовался без дополнительной очистки.



Лецитин, маслорастворимое ПАВ

марки “Лецитин стандарт” использовался без дополнительной очистки.

Аминокислоты- L-глицин, L-аланин, L-фенилаланин, L-серин, L-лейцин, L-аспарагиновая кислота, L-лизин, L-метионин (BioUltra, с.ч.  $\geq 99.5$  % (NT) Sigma) применялись без дополнительной очистки. Структурные формулы, значения  $pK_a$ ,  $pK_b$ , изоэлектрической точки  $pI$  АК, а также значения  $pH$  водных растворов АК-ПАВ приведены в Табл. 91. Из данных Табл. 91 следует, что в водных растворах ПАВ АК присутствуют в цвитер-ионной форме. Витамины- аскорбиновая кислота (ACS reagent, Sigma-Aldrich, с.ч.  $\geq 99.0\%$ ), никотиновая кислота (Aldrich, с.ч.  $\geq 99.0\%$ ), витамин  $B_{12}$  (bioreagent, Sigma,  $\geq 98.0$  %), витамин  $B_1$  (HPLC, Sigma-Aldrich, с.ч.  $\geq 99.0\%$ ), витамин  $B_6$  (Sigma,  $\geq 98.0$  %), витамин E (Sigma, synthetic, с.ч.  $\geq 96.0\%$  (HPLC)), витамин A (Sigma, BioXtra, с.ч.  $\geq 97.5$  % (HPLC)) использовались без дополнительной очистки. Структурные формулы использованных витаминов приведены в Табл. 92.



Пирен (puriss. p.a., for fluorescence, с. ч.  $>99.0$  % (GC) Sigma) применялся без дополнительной очистки.

Инициатор свободных радикалов азобисизобутиронитрил (АИБН- $(CH_3)_2C(CN)N = NC(CH_3)_2CN$ ) (purum, с. ч.  $\geq 98.0$  % (GC) Sigma-Aldrich) использовался без дополнительной очистки.

Этанол  $C_2H_5OH$  марки «медицинский» был абсолютизирован согласно [384].

Таблица 91. Структурные формулы, значения  $pK_a$ ,  $pK_b$ , изоэлектрической точки  $pI$  АК и значения  $pH$  водных растворов АК-ПАВ.

АК	Структура	$pK_a$ [383]	$pK_b$ [383]	$pI$ [383]	$pH$
Глицин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	2.34	9.60	5.97	5.74
Аланин	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \nearrow \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	2.34	9.62	6.00	5.86
Фенилаланин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \nearrow \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	1.83	9.13	5.48	5.32
Серин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \nearrow \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array} \\   \\ \text{HO} \end{array}$	2.21	9.15	5.68	5.74
Лейцин	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	2.36	9.60	5.98	5.84
Аспарагиновая кислота	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \parallel \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	1.88	9.60	2.77	2.96
Лизин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \quad \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	2.18	8.95	9.74	9.52
Метионин	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{C} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{C} - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	2.28	9.21	5.74	5.79

Таблица 92. Структурные формулы витаминов.

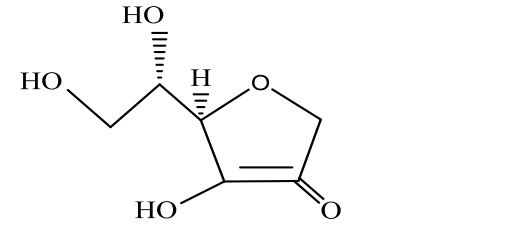
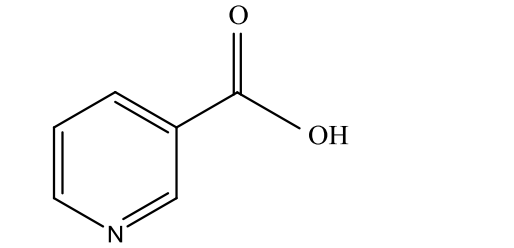
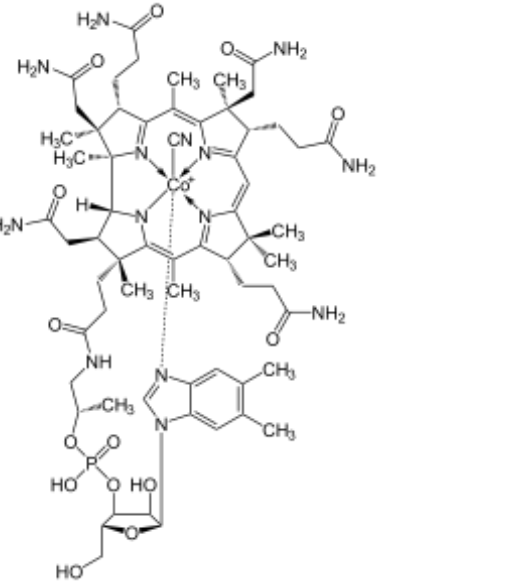
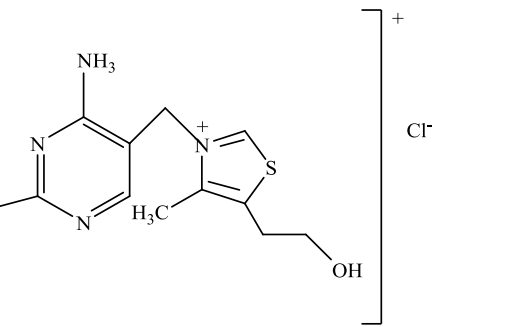
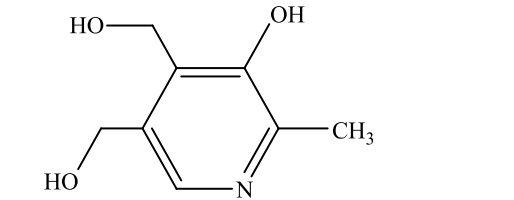
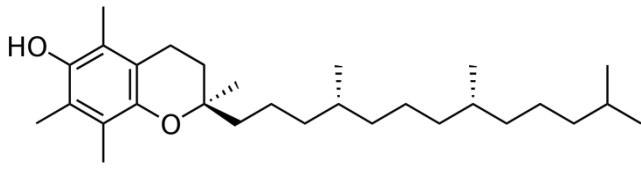
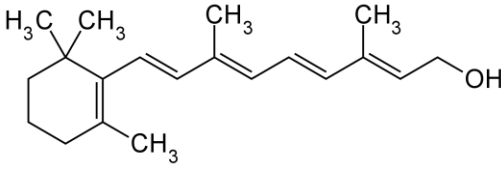
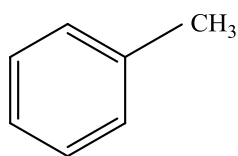
Витамины	Структура
аскорбиновая кислота (Ас), витамин С	
никотиновая кислота (НК), витамин РР, витамин В <sub>3</sub>	
витамин В <sub>12</sub> , цианокобаламин	
витамин В <sub>1</sub> , тиамин гидрохлорид	
витамин В <sub>6</sub> , пиридоксин	

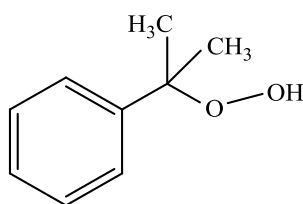
Таблица 92. (продолжение)

Витамины	Структура
витамин Е, 2,5,7,8-тетраметил-2-(4,8,12- триметилтридецил)хроман-6-ол	
витамин А, ретинол, 3,7-диметиль-9-(2,6,6-триметиль-1- циклогексен-1-ил)-2,4,6,8-нонатетраен-1- ол)	



Толуол (anhydrous, с.ч. 99.8 %, Sigma-Aldrich) использовался без дополнительной очистки.

Акриламид (АА-  $C_3H_5NO$ ) марки “ч”, очищался по методу, описанному в [385], очищенный АА хранился в темноте над  $CaCl_2$ .



Гидропероксид кумола (ГПК) (Alfa Aesar, Россия) был очищен согласно [341].

Магний сернистый  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$  (марки «ч», ОАО «Петербургский Красный химик», Россия) использовался без дополнительной очистки.

Медь сернистый  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (марки «ч», ОАО «Петербургский Красный химик», Россия) использовался без дополнительной очистки.

Кобальт хлористый  $CoCl_2$  (марки «ч», ОАО «Петербургский Красный химик», Россия) использовался без дополнительной очистки.

Цинк азотнокислый  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (марки «ч», ОАО «Петербургский Красный химик», Россия) использовался без дополнительной очистки.

Образцы готовились непосредственным смешиванием соответствующих количеств компонентов, водные растворы готовились на бидистиллированной воде.

## 4.2 Методы

Измерение поверхностного натяжения: Поверхностное натяжение растворов  $\gamma$  определялась с применением тензиометра SITA science line t60. Динамическое поверхностное натяжение каждого образца измерялась методом максимального давления в пузырьке. Время жизни пузырька контролировалось в оптимальном диапазоне 50-55 с, разрешимость составляла 1 мс. После каждого измерения на дисплее инструмента отображалось графическое изображение полученных экспериментальных данных с равновесным значением поверхностного натяжения при данной температуре. Температура контролировалась автоматически с точностью  $\pm 0.1$  К.

Поверхностное натяжение растворов  $\gamma$  также определялась методом максимального давления на приборе Ребиндера [386] и рассчитывалась по формуле:

$$\gamma = bh, \quad (60)$$

где  $b$  - константа прибора,  $h$  - высота столба жидкости в манометре. Равновесное значение  $\gamma$  получалась при образовании пузырька в течение 1.5-2.0 мин. Образцы термостатировались не менее 10 мин., температура поддерживалась с точностью  $\pm 0.1$  К. Средняя квадратичная ошибка измерений не превышала 2 %.

ККМ ПАВ определялась как точка преломления на зависимостях поверхностное натяжение-логарифм концентрации ПАВ при данной температуре (Рис. 44-49).

Измерение удельной электропроводности: Кондуктометр Conductivity/pH meter “Jenway 4330” применялся для измерения электропроводности  $K$ . Температура контролировалась автоматически с точностью  $\pm 0.5$  К. ККМ определялась как точка преломления на зависимостях электропроводность-концентрация ПАВ при данной температуре (Рис. 49-54).



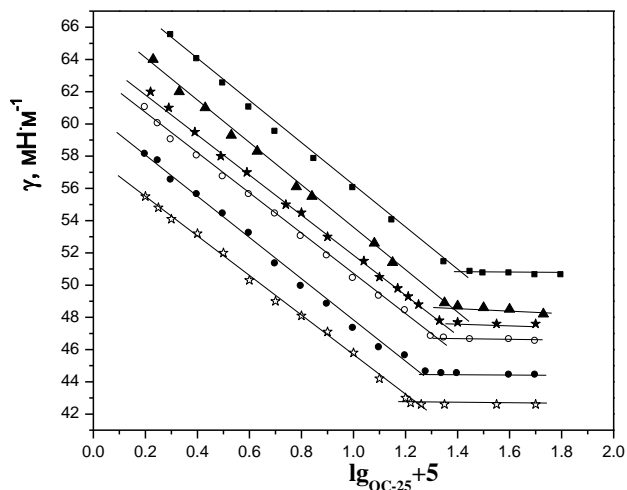


Рис. 44. Изотермы поверхностного натяжения в зависимости от концентрации ОС-25 в отсутствие и в присутствии глицина в водных растворах при 303.15 К. ■ 0 моль·кг<sup>-1</sup>; ▲ 0.0095 моль·кг<sup>-1</sup>; ★ 0.0282 моль·кг<sup>-1</sup>; ○ 0.0462 моль·кг<sup>-1</sup>; ● 0.0774 моль·кг<sup>-1</sup>; ☆ 0.0968 моль·кг<sup>-1</sup> [165].

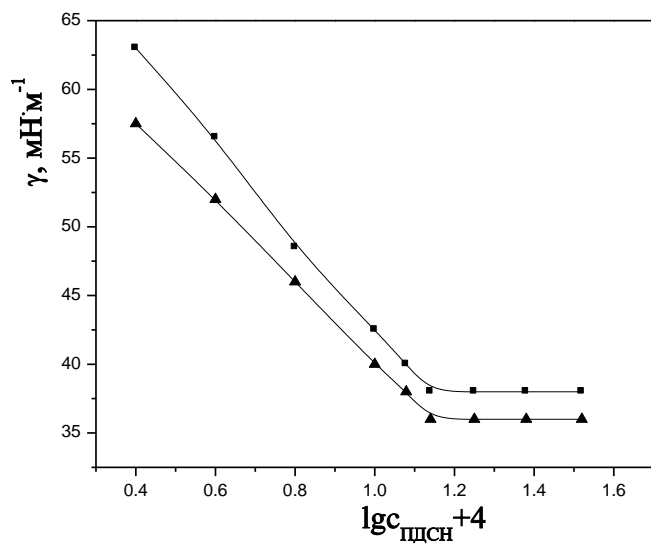


Рис. 45. Изотермы поверхностного натяжения в зависимости от концентрации ПДСН в отсутствие и в присутствии глицина в водных растворах при 303.15 К. ■ 0 моль·л<sup>-1</sup>; ▲ 0.01 моль·л<sup>-1</sup> [180].

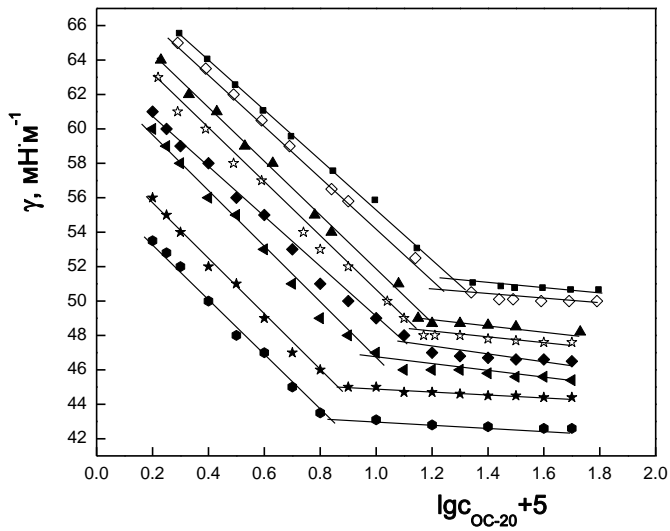


Рис. 46. Изотермы поверхностного натяжения в зависимости от концентрации ОС-20 в отсутствие и в присутствии НК в водных растворах при 303.15 К. ■ 0 моль·л<sup>-1</sup>; ◇ 1·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ▲ 2·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ☆ 3·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ◆ 4·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ◀ 5·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ★ 7·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ● 8·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>[167].

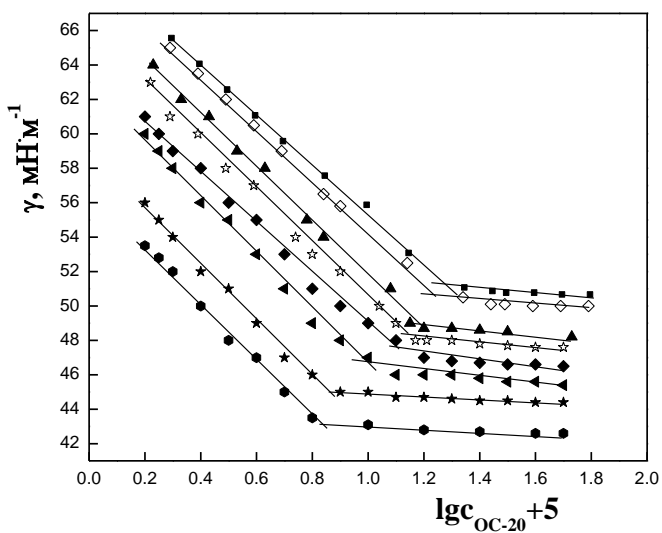


Рис. 47. Изотермы поверхностного натяжения в зависимости от концентрации ОС-20 в отсутствие и в присутствии Ас при в водных растворах при 303.15 К. ■ 0 моль·л<sup>-1</sup>; ◇ 1·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ▲ 2·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ☆ 3·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ◆ 4·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ◀ 5·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ★ 7·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ● 8·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>[168].

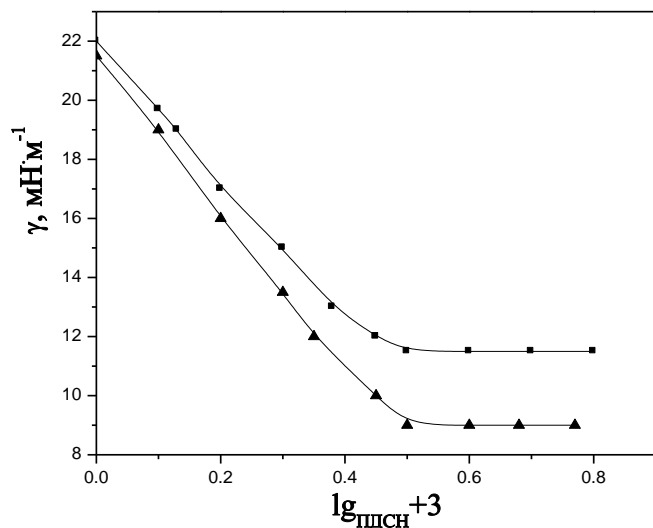
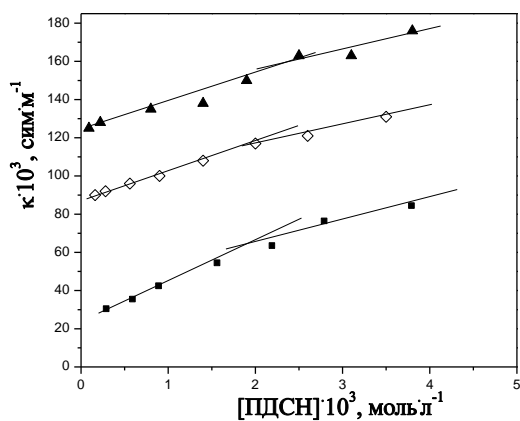
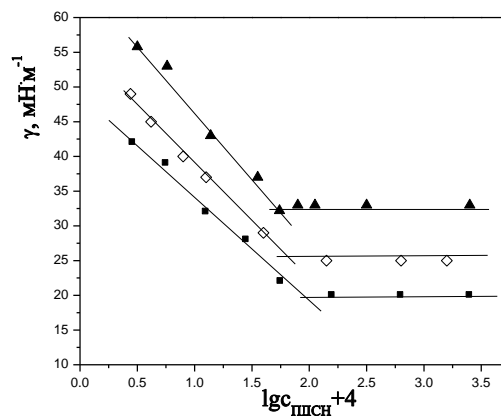


Рис. 48. Изотермы поверхностного натяжения в зависимости от концентрации ПДСН в отсутствие и в присутствии витамина Е в водных растворах при разных температурах. [Витамин Е]= $1 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>. ■ 303.15 К; ▲ 313.15 К [219].



(а)



(б)

Рис. 49. Изотермы удельной электропроводности (а) и поверхностного натяжения (б) в зависимости от концентрации ПДСН в отсутствие и в присутствии Ас в водных растворах при 303.15 К. ■ 0 моль·л<sup>-1</sup>; ◇  $4 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>; ▲  $8 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup> [169].

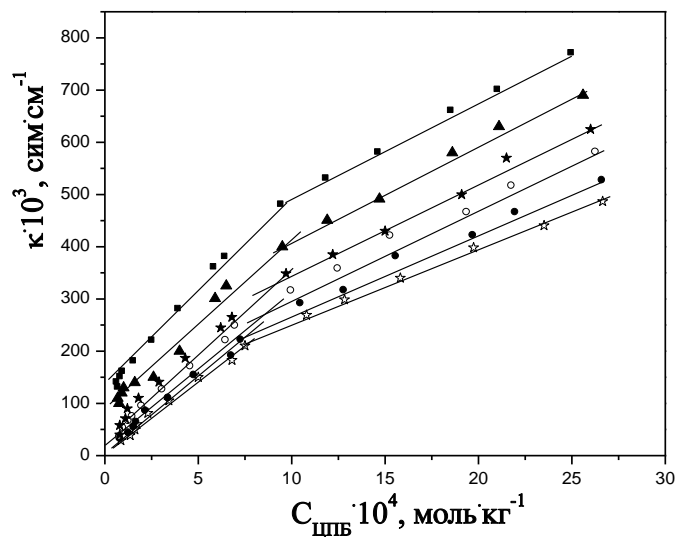


Рис. 50. Изотермы удельной электропроводности в зависимости от концентрации ЦПБ в отсутствие и в присутствии глицина в водных растворах при 303.15 К. ☆ 0 моль·кг<sup>-1</sup>; ● 0.0095 моль·кг<sup>-1</sup>; ○ 0.0282 моль·кг<sup>-1</sup>; ★ 0.0462 моль·кг<sup>-1</sup>; ▲ 0.0774 моль·кг<sup>-1</sup>; ■ 0.0968 моль·кг<sup>-1</sup> [164].

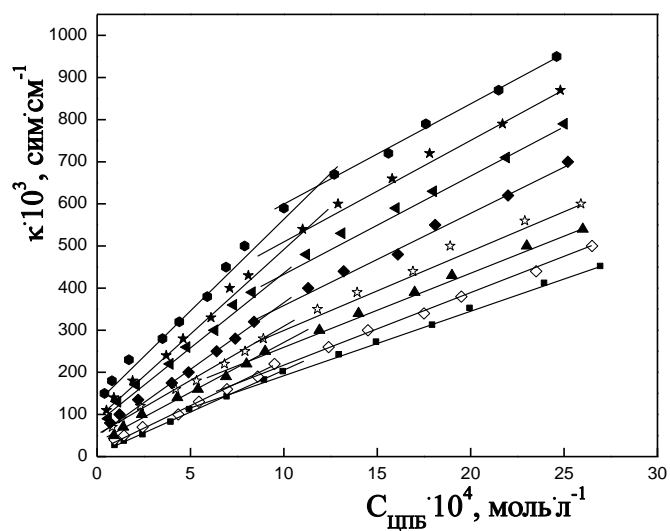


Рис. 51. Изотермы удельной электропроводности в зависимости от концентрации ЦПБ в отсутствие и в присутствии As в водных растворах при 303.15 К. ■ 0 моль·л<sup>-1</sup>; ◇ 1 · 10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ▲ 2 · 10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ☆ 3 · 10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ◆ 4 · 10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ◀ 5 · 10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ★ 7 · 10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ● 8 · 10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup> [164].

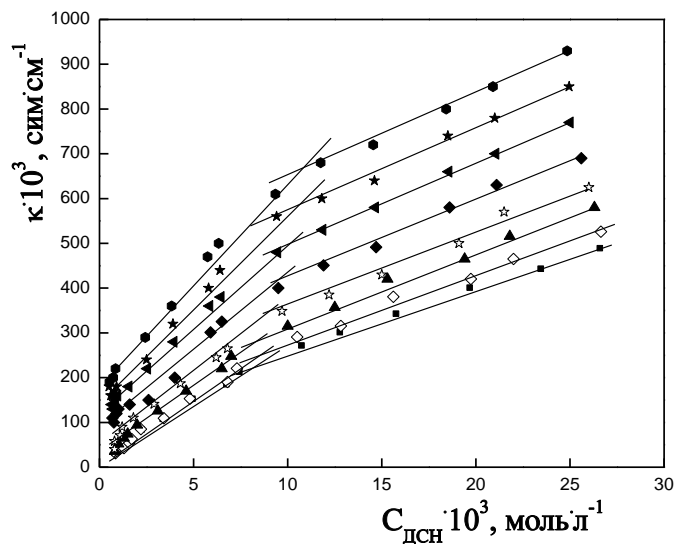
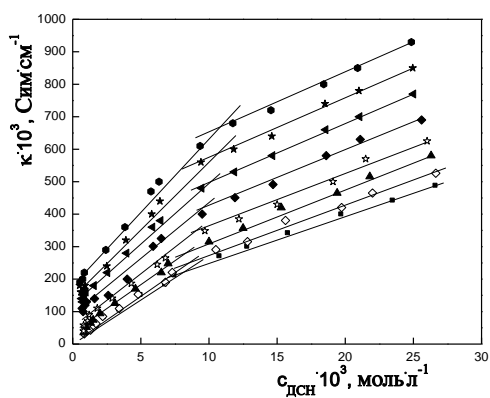
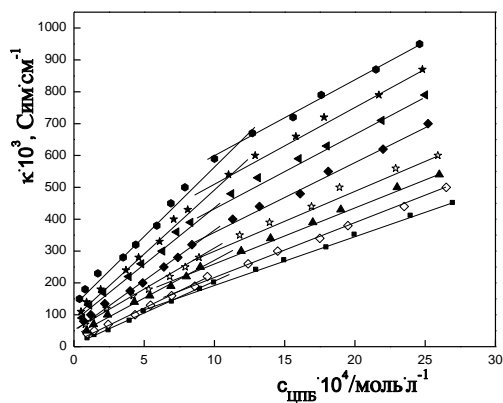


Рис. 52. Изотермы удельной электропроводности в зависимости от концентрации ДСН в отсутствие и в присутствии Ас при 303.15 К. ■ 0 моль·л<sup>-1</sup>; ◇ 1·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ▲ 2·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ☆ 3·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ◆ 4·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ◀ 5·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ★ 7·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ● 8·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup> [164].



(а)



(б)

Рис. 53. Изотермы удельной электропроводности в зависимости от концентрации ДСН (а) и ЦПБ (б) в отсутствие и в присутствии НК в водных растворах при 303.15 К. ■ 0 моль·л<sup>-1</sup>; ◇ 1·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ▲ 2·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ☆ 3·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ◆ 4·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ◀ 5·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ★ 7·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; ● 8·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup> [167].

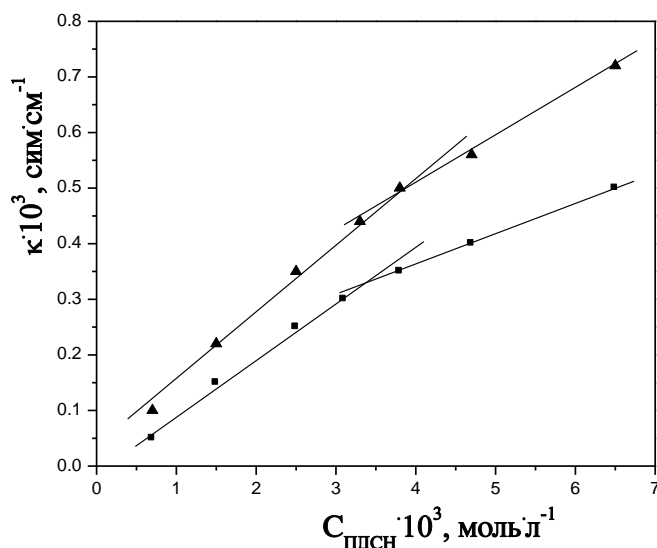


Рис. 54. Изотермы удельной электропроводности в зависимости от концентрации ПДСН в присутствии витамина Е в водных растворах. [Витамин Е]= $1 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>. ■ 303.15 К; ▲ 313.15 К [219].

Измерение вязкости: Время течения растворов и растворителя измерялось вискозиметром Уббелода. Время течения бидистиллированной воды составляло 215.4 с при 303.15 К. Точность измерений не менее 2 %. Температура контролировалась с точностью  $\pm 0.05$  К. Относительная вязкость образца  $\eta_{\text{отн}}$  рассчитывалась как соотношение времени течения раствора и растворителя:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{t_{p-p}}{t_{p-l}} = \frac{\eta_{p-p}}{\eta_{p-l}} \quad (61)$$

Измерение плотности: Денсиметр DMA-4500 (Anton Paar) применялся для измерения плотности образцов  $\rho$ . Точность измерения составляла  $\pm(5 \cdot 10^{-5})$  г·см<sup>-3</sup>, температура измерения контролировалась автоматически с точностью  $\pm 0.01$  К. Перед каждым измерением денсиметр подвергался калибровке сухим воздухом и бидистиллированной водой при атмосферном давлении.

Изучение методом флуоресценции: При измерении флуоресценции водных растворов ПАВ в отсутствие и в присутствии добавок пирен и бромид гексадецилпиридиния применялись в

качестве люминесцентной пробы и тушителя, соответственно. Эта пара проба-тушитель наиболее применяемая при определении числа агрегации ионных и неионных ПАВ [387,388]. Флуоресцентный спектр пирена ( $2 \cdot 10^{-6}$  моль·л<sup>-1</sup>) в растворах ПАВ в отсутствие и в присутствии добавок регистрировался при комнатной температуре на люминесцентном спектрофотометре Varian Cary Eclipse; размеры щелей возбуждения и эмиссии составляли 10 нм и 2.5 нм, возбуждение проводилось при 334 нм, скорость сканирования составляла 120 нм·мин<sup>-1</sup>, соответственно.

Число агрегации мицелл  $N_{агр}$  определялось методом тушения флуоресценции, предложенным Туро-Екта [389]. Зависимость соотношения люминесцентных интенсивностей в присутствии и в отсутствие тушителя  $I/I_0$  от концентрации мицелл описывается следующим уравнением [389]:

$$\ln I/I_0 = \frac{N_{агр}}{[ПАВ] - ККМ} [T], \quad (62)$$

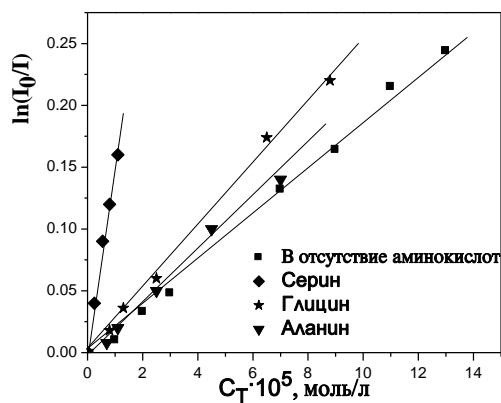
где  $[ПАВ]$  - концентрация ПАВ в растворе,  $ККМ$  - критическая концентрация мицеллообразования,  $[T]$  - концентрация тушителя, соответственно.

На Рис. 51 представлены кривые зависимости  $\ln I_0/I$  от концентрации тушителя для систем ЧАС-АК-вода (а) и ОС-25-АК-вода (б). Представленные на Рис. 55 кривые свидетельствуют, что наблюдается линейная зависимость величины  $\ln I_0/I$  от концентрации тушителя, как и следует из уравнения (62) (коэффициент корреляции выше, чем 0.9990).

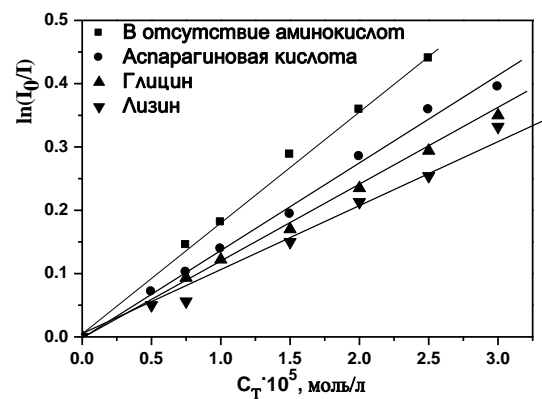
Изучение методом спектроскопии электронного поглощения: Спектры электронного поглощения водных растворов металл-ионов и водно-мицеллярных растворов ПАВ в отсутствие и в присутствии витаминов регистрировались на двухлучевом сканирующем спектрофотометре PGI UV T60 с фиксированной широкой полосой светопропускания 2 нм и диапазоном длины волн 190-1100 нм.

Калориметрическое изучение: Микрокалориметр ДАК-1 типа Кальве, работающий в изотермическом режиме, применялся для измерения теплоты взаимодействия компонентов.

Оптико-микроскопические изучения: Оптико-микроскопические исследования проводились с помощью поляризационного интерференционного микроскопа марки «Биолар».



(a)



(б)

Рис. 55. Зависимость  $\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$  от концентрации тушителя для систем ЧАС-АК-вода (а) и ОС-25-АК-вода (б).

Изучение стабильности эмульсии: Стабильность эмульсии вода/толуол определялась, следя за перемещением границы раздела фаз [390].

Изучение кинетики реакции метионина (Мет) с гидропероксидом кумола (ГПК) в условиях мицеллярного катализа: Кинетика реакции Мет+ГПК в присутствии ПАВ изучалась йодометрическим методом (определялась концентрация ГПК в реакционной системе) [341]. Йодометрический анализ ГПК заключается в следующем: к взятой из реакционной смеси 1.0 мл пробы приливается 5.0 мл ледяной уксусной кислоты для приостановления реакции и создания кислой среды, затем добавляется 1.5 мл 50%-го раствора KI и смесь помещается в темное место на 45-50 мин. После этого в реакционную смесь добавляется 10 мл дистиллированной воды комнатной температуры для гомогенизации, а затем смесь титруется раствором тиосульфата натрия (0.01-0.02 N). Опыты проводились в аэробных условиях, измерялся расход ГПК в течении времени, температура поддерживалась с точностью  $\pm 0.05$  К.

Изучение методом дилатометрии: Скорость эмульсионной полимеризации акриламида (АА) определялась методом дилатометрии [391]. Объемное соотношение фаз



$V_{\text{вода}} : V_{\text{толуол}} = 2 : 1$ . Полиакриламид (ПАА) из водной фазы высаждался в этанол, несколько раз промывался этанолом и сушился при 323.15 К до постоянной массы.

Изучение процесса инициирования полимеризации методом ингибирования: Процесс инициирования полимеризации изучался методом ингибирования с использованием стабильного маслорастворимого радикала 2,2',6,6'-тетраметил-3-карбокситиолин-1-оксил ( $RNO\cdot$ ), который является эффективным ингибитором для изучения кинетики полимеризации АА в водных эмульсиях в присутствии витамина Е [392]. Скорость инициирования рассчитывалась по формуле:

$$W_u = f \frac{[RNO\cdot]_0}{\tau_{инд}}, \quad (63)$$

где  $f = 1$  для  $RNO\cdot$ ,  $\tau_{инд}$  - период индукции,  $[RNO\cdot]_0$  - исходная концентрация ингибитора, соответственно. Эмульсия получалась в самом дилатометре смешиванием системы магнитной мешалкой с постоянной скоростью.

Определение состава комплекса методом изомолярных серий [366,367]: Серия растворов, в котором суммарная концентрация комплексообразующего ( $M$ ) и лиганда ( $L$ ) постоянная величина ( $[M] + [L] = const$ ), однако соотношение  $\frac{[L]}{[M]}$  разное, называется изомолярная.

На основании экспериментальных данных строится зависимость  $\Delta A = f\left(\frac{[L]}{[M]}\right)$ , из которой определяется состав комплекса ( $\Delta A = A_{\text{экс}} - A_L$ , где  $A_{\text{экс}}$  - величина абсорбции изучаемой системы,  $A_L$  - величина абсорбции лиганда).

Определение значения константа устойчивости комплекса методом сдвига равновесия [366,367]: При комплексообразовании  $M + nL \leftrightarrow ML_n$ , следовательно константа устойчивости комплекса равна:

$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}, \quad (64)$$

где  $[ML_n]$ ,  $[M]$ ,  $[L]$  - равновесные концентрации комплекса, комплексообразующего металла и лиганда, соответственно. Из (64) следует, что

$$\lg \frac{[ML_n]}{[M]} = n \lg [L] + \lg \beta \quad (65)$$

После ряд изменений, получается прямолинейная зависимость [366,367], исходя из которой определяется константа устойчивости комплекса:

$$\lg \frac{A_{\text{экс}}}{(A_0 - A_{\text{экс}})} = n \lg [L] + \lg \beta, \quad (66)$$

где  $A_0$  - величина абсорбции, соответствующая горизонтальной области зависимости абсорбции.

Определение значения константа устойчивости комплекса методом соответствующих растворов [366,367]: При применении данного метода сравниваются два раствора, в которых концентрации комплексообразующего металла и лиганда разные, однако средние значения молярного коэффициента растворов одинаковы.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что закономерности мицеллообразования изученных ПАВ в водных растворах АК/Вит зависят от характера ПАВ: с ростом концентрации АК/Вит ККМ ионных ПАВ растут, а неионных ПАВ- уменьшаются.
2. Значения ККМ и мицеллярных параметров изученных ПАВ уменьшаются в ряду глицин-аланин-лейцин-фенилаланин, что обусловлено ростом гидрофобности АК в этом ряду.
3. Особенностью влияния нейтральных АК на мицеллярные свойства неионного ПАВ является то, что из общего ряда изученных АК выделяется влияние серина; предположительно это связано с присутствием полярной *ОН* группы в молекуле серина, что способствует дополнительному межмолекулярному взаимодействию между оксиэтиленными частями полиоксиэтиленных групп неионного ПАВ и *ОН* группой серина, а также возможностью образования дополнительных водородных связей вследствие специфических изменений структуры воды.
4. Закономерности мицеллообразования и физико-химических свойств анионного ПАВ в этанольных растворах водонерастворимых витаминов Е и А являются результатом совместного действия нескольких факторов, среди которых важнейшую роль играют сольвофобные взаимодействия.
5. Изучение объемных и мицеллярных свойств водных растворов ПАВ в присутствии АК/Вит выявило, что наблюдаемые закономерности обусловлены солубилизацией молекул АК/Вит во внешнем слое мицелл, что приводит к росту гидрофобной гидратации вокруг мицелл, а также молекулы АК/Вит замещают некоторые молекулы воды в сольватационном слое головок (гидрофильных групп) мицелл.
6. Изучение физико-химических свойств водно-спиртовых растворов лецитина (Ле) указывает, что свойства среды сильно влияют на закономерности физико-химических параметров системы.
7. Изучение кинетики реакции Мет+ГПК в присутствии ПАВ выявило:
  - 1) непосредственная реакция между молекулами ПАВ и Мет/ГПК отсутствует;
  - 2) скорость реакции Мет+ГПК зависит от состояния ПАВ в реакционной среде;

- 3) установлено, что для изученной реакции  $\text{Met}+\text{ГПК}$  в присутствии ПАВ разных характеров порядки по ГПК и Met равны 1, суммарный порядок равен 2, т.е. в присутствии ПАВ механизм реакции не меняется.
8. Установлено, что применяемые ПАВ при домицеллярных концентрациях способствуют атмосферному окислению Ас/НК, а в организованных системах (мицеллах) процесс окисления Ас/НК замедляется.
9. Установлено, что при комплексообразовании в системе метал-ион- Вит-вода в присутствии ПАВ больше молекул витаминов входят во внутреннюю сферу комплекса, а значение константа стабильности комплекса уменьшается, что имеет определенное биологическое и медицинское значение

## ЛИТЕРАТУРА

1. Jones M.N. Biological Interfaces. An Introduction to the Surface and Colloid Science of Biochemical and Biological Systems. Amsterdam: Elsevier Science Ltd., 1975, 250 p.
2. Helenius A., Simons K. Solubilization of membranes by detergents. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Reviews on Biomembranes* 1975, v. 415, is. 1, p. 29-79.
3. Jing P., Kaneta T., Imasaka T. On-line concentration of a protein using denaturation by sodium dodecyl sulfate. *Analytical Sciences* 2005, v. 21, is. 1, p. 37-42.
4. Zardeneta G., Horowitz P.M. Protein refolding at high concentrations using detergent/phospholipid mixtures. *Analytical Biochemistry* 1994, v. 218, is. 2, p. 392-398.
5. Renthall R., Hannapel C., Nguyen A.S., Haas P. Regeneration of bacteriorhodopsin in mixed micelles. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes* 1990, v. 1030, is. 1, p. 176-181.
6. Tandon S., Horowitz P.M. The effects of lauryl maltoside on the reactivation of several enzymes after treatment with guanidinium chloride. *Biochimica et Biophysica Acta* 1988, v. 955, is. 1, p. 19-25.
7. Dickinson E., Hong S.K. Surface coverage of  $\beta$ -lactoglobulin at the oil-water interface: influence of protein heat treatment and various emulsifiers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 1994, v. 42, is. 8, p. 1602-1606.
8. Mao Y., Wei W., Zhang J., Zhang S. Interaction process between ionic surfactant and protein probed by series piezoelectric quartz crystal technique. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods* 2002, v. 52, is. 1, p. 19-29.
9. Singh S.K., Kishore N. Volumetric properties of amino acids and hen-egg white lysozyme in aqueous Triton X-100 at 298.15 K. *Journal of Solution Chemistry* 2004, v. 33, is. 11, p. 1411-1427.
10. Forgacs E. Interaction of amino acids with the nonionic surfactant nonylphenyl hexaethoxylate. *Biochemistry and Molecular Biology International Journal* 1993, v. 30, is. 1, p. 1-11.
11. Bakshi M.S., Singh K., Singh J. Characterization of mixed micelles of cationic twin tail surfactants with phospholipids using fluorescence spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, v. 297, is. 1, p. 284-291.

12. Bakshi M. S., Singh J., Kaur G. Mixed micelles of monomeric and dimeric cationic surfactants with phospholipids: effect of hydrophobic interactions. *Chemistry and Physics of Lipids* 2005, v. 138, is. 1-2, p. 81–92.
13. Ali A., Ansari N.H. Studies on the effect of amino acids/peptide on micellization of SDS at different temperatures. *Journal of Surfactants and Detergents* 2010, v. 13, is. 4, p. 441–449.
14. Wüstneck R., Wetzel R., Buder E., Hermel H. The modification of the triple helical structure of gelatin in aqueous solution I. The influence of anionic surfactants, pH-value, and temperature. *Colloid and Polymer Science* 1988, v. 266, is. 11, p. 1061–1067.
15. Chen J., Dickinson E. Protein/surfactant interfacial interactions part 1. Flocculation of emulsions containing mixed protein + surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemica and Engineering Aspects* 1995, v. 100, p. 255–265.
16. Nishiyama H., Maeda H. Reduced lysozyme in solution and its interaction with non-ionic surfactants. *Biophysical Chemistry* 1992, v. 44, is. 3, p. 199–208.
17. Bakshi M.S., Kaur G., Thakur P., Banipal T.S., Possmayer F., Petersen N.O. Surfactant selective synthesis of gold nanowires by using a DPPC-surfactant mixture as a capping agent at ambient conditions. *Journal of Physical Chemistry C* 2007, v. 111, is. 16, p. 5932–5940.
18. Gumpen S., Hegg P.O., Martens H. Thermal stability of fatty acid-serum albumin complexes studied by differential scanning calorimetry. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Lipids and Lipid Metabolism* 1979, v. 574, is. 2, p. 189-196.
19. Waninge R., Paulsson M., Nylander T., Ninham B., Sellers P. Binding of sodium dodecyl sulphate and dodecyl trimethyl ammonium chloride to  $\beta$ -lactoglobulin: a calorimetric study. *International Dairy Journal* 1998, v. 8, is. 2, p. 141-148.
20. Nozaki Y., Reynolds J.A., Tanford C. The interaction of a cationic detergent with bovine serum albumin and other proteins. *Journal of Biological Chemistry* 1974, v. 249, is. 14, p. 4452-4459.
21. Moore P.N., Puvvada S., Blankschtein D. Role of the surfactant polar head structure in protein-surfactant complexation: zein protein solubilization by SDS and by SDS/C<sub>12</sub>E<sub>n</sub> surfactant solutions. *Langmuir* 2003, v. 19, is. 4, p. 1009-1016.

22. Singh S.K., Kundu A., Kishore N. Interaction of some amino acids and glycine peptides with aqueous sodium dodecyl sulfate and cetyltrimethylammonium bromide at  $T = 298.15$  K: a volumetric approach. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2004, v. 36, is. 1, p. 7-16.
23. Yan Z.N., Wang J., Lu J. Viscosity behavior of some  $\alpha$ -amino acids and their groups in water-sodium acetate mixtures. *Biophysical Chemistry* 2002, v. 99, is. 3, p. 199-207.
24. Wadi R.K., Ramasami P. Partial molar volumes and adiabatic compressibilities of transfer of glycine and DL-alanine from water to aqueous sodium sulfate at 288.15, 298.15 and 308.15 K. *Journal of Chemical Society, Faraday Transaction* 1997, v. 93, is. 2, p. 243-247.
25. Banipal T.S., Kaur D., Banipal P.K. Apparent molar volumes and viscosities of some amino acids in aqueous sodium acetate solutions at 298.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2004, v. 49, is. 5, p. 1236-1246.
26. Wang X., Xu L. Lin R.S., Sun D.Z. Dilution enthalpies of glycine in aqueous potassium chloride solution. *Acta Chimica Sinica* 2004, v. 62, is. 15, p. 1405-1408.
27. Belibağlı K.B., Ayranci E. Viscosities and apparent molar volumes of some amino acids in water and in 6 M guanidine hydrochloride at 25 °C. *Journal of Solution Chemistry* 1990, v. 19, is. 9, p. 867-882.
28. Ali A., Tariq M., Patel R., Ittoo F.A. Interaction of glycine with cationic, anionic, and nonionic surfactants at different temperatures: a volumetric, viscometric, refractive index, conductometric, and fluorescence probe study. *Colloid and Polymer Science* 2008, v. 286, is. 2, p. 183-190.
29. Ali A., Sabir S., Shahjahan, Hyber S. Volumetric and refractive index behaviour of some  $\alpha$ -amino acids in aqueous CTAB at different temperatures. *Acta Physico-Chimica Sinica* 2007, v. 23, is. 7, p. 1007-1012.
30. Lindman B., Thalberg K. Polymer-Surfactant Interactions-Recent Developments. In Goddard E.D., Ananthapadmanabhan K.P. (Eds.): *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*. Boca Raton FL: CRC Press. 1992, Chapter 5, p. 203.
31. Cserhádi T. Alkyl ethoxylated and alkylphenol ethoxylated nonionic surfactants: interaction with bioactive compounds and biological effects. *Environmental Health Perspectives* 1995, v. 103, is. 4, p. 358-364.

32. Ananthapadmanabhan K.P. Protein-Surfactant Interactions. In Goddard E.D., Ananthapadmanabhan K.P. (Eds.): Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins. Boca Raton FL: CRC Press. 1992, Chapter 8, p. 319-365.
33. Zhao X., Chen J., Lu Z., Ling X., Deng P., Zhu Q., Du F. Analysis of the amino acids of soy globulins by AOT reverses micelles and aqueous buffer. Applied Biochemistry and Biotechnology 2011, v. 165, is. 3-4, p. 802-813.
34. Jones M.N., Brass A. Interactions between Small Amphipathic Molecules and Proteins. In E. Dickenson (Ed.): Food Polymers, Gels and Colloids. Cambridge: Royal Society of Chemistry. 1991, p. 65-80.
35. Jones M.N., Manley P. Interaction between lysozyme and n-alkyl sulphates in aqueous solution. Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry and Condensed Phases 1980, v. 76, p. 654-664.
36. Fukushima K., Murata Y., Nishikido N., Sugihara G., Tanaka M. The binding of sodium dodecyl sulfate to lysozyme in aqueous solutions. Bulletin of the Chemical Society of Japan 1981, v. 54, is. 10, p. 3122-3127.
37. Fukushima K., Murata Y., Sugihara G., Tanaka M. The binding of sodium dodecyl sulfate to lysozyme in aqueous solutions. II. The effect of added NaCl. Bulletin of the Chemical Society of Japan 1982, v. 55, is. 5, p. 1376-1378.
38. Volynskaya A.V., Murashova S.A., Skripkin A.Yu., Shishkova A.V., Goldanskii V.I. Use of tritium labeling for studying conformational-changes of proteins in solution. Molecular Biology 1989, v. 23, p. 356-363.
39. Subramanian M., Sheshadri B.S., Venkatappa M.P. Interaction of proteins with detergents: Binding of cationic detergents with lysozyme. Journal of Biosciences 1986, v. 10, is. 3, p. 359-371.
40. Carnero-Ruiz C., Hierrezuelo J.M., Molina-Bolívar J.A. Effect of glycine on the surface activity and micellar properties of *N*-decanoyl-*N*-methylglucamide. Colloid and Polymer Science 2008, v. 286, is. 11, p. 1281-1289
41. Barrett G.C. Chemistry and Biochemistry of the Amino Acids. London: Chapman and Hall, 1985, 684 p.



42. Gundersen R.Y., Vaagenes P., Breivik T., Fonnum F., Opstad P.K. Glycine- an important neurotransmitter and cytoprotective agent. *Acta Anaesthesiologica Scandinavica* 2005, v. 49, is. 8, p. 1108-1116.
43. Soeken K.L., Lee W.L., Bausell R.B., Agelli M., Berman B.M. Safety and efficacy of S-adenosylmethionine (SAME) for osteoarthritis. *The Journal of Family Practice* 2002, v. 51, is. 5, p. 425-430.
44. Haneke E., Baran R. Micronutrients for Hair and Nails, in: J. Krutmann, P.Humbert (Eds.), *Nutrition for Healthy Skin: Strategies for Clinical and Cosmetic Practice*, Chapter14. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011, p. 149–163.
45. Ralph T.R., Hitchman M.L., Millington J.P., Walsh F.C. The reduction of l-cystine in hydrochloric acid at mercury drop electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2006, v. 587, is. 1, p. 31-41.
46. Liu T., Li J. Effects of aspartic acid and lysine on thermodynamic functions of SDS micellization. *Chinese Journal of Chemistry* 2010, v. 28, is. 11, p. 2162-2166.
47. Badarayani R., Kumar A. Viscometric study of glycine, *L*-alanine, glycylglycine in aqueous tetra- *n* -alkylammonium bromide solutions at 298.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2004, v. 36, is. 11, p. 983-991.
48. Goddard E.D., Ananthapadmanabhan K.P. *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1992, 448 p.
49. Brash J.L., Horbett T.A. *Proteins at Interfaces II: Fundamentals and Applications*. Washington: American Chemical Society DC, 1995, p. 1.
50. Klyachko N.L., Levashov A.V., Pshezhetsky A.V., Bogdanova N.G., Berezin I.V., Martinek K. Catalysis by enzymes entrapped into hydrated surfactant aggregates having lamellar or cylindrical (hexagonal) or ball-shaped (cubic) structure in organic solvents. *European Journal of Biochemistry* 1986, v. 161, is. 1, p. 149-154.
51. Adamson A.W., Gast A.P. *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th Edition. New York: John-Wiley, 1997, 808 p.
52. Adamson A.W. *Physical Chemistry of Surfaces*. New York: John-Wiley, 1976, p. 31.

53. Jiang L.X., Wang K., Deng M.L., Wang Y.L., Huang J.B. Bile salt-induced vesicle-to-micelle transition in cationic surfactant systems: steric and electrostatic interactions. *Langmuir* 2008, v. 24, is. 9, p. 4600-4606.
54. Luethi p., Luisi P.L. Enzymic synthesis of hydrocarbon-soluble peptides with reverse micelles. *Journal of the American Chemical Society* 1984, v. 106, is. 23, p. 7285-7286.
55. Jeffrey A.H. Enhancing drug function. *Science* 2003, v. 300, is. 5619, p. 595-596.
56. Rong G., Liu T.Q., Yu W.L. Phase behavior and structure of the sodium dodecyl sulfate/benzyl alcohol/water system. *Langmuir* 1999, v. 15, is. 2, p. 624-630.
57. An Z.H., Tao C., Lu G., Helmuth M., Zheng S.P., Cui Y., Li J.-B. Fabrication and characterization of human serum albumin and *L*- $\alpha$ -dimyristoylphosphatidic acid microcapsules based on template technique. *Chemistry of Materials* 2005, v. 17, is. 10, p. 2514-2519.
58. Dash U., Meher J., Mirsa P.K. Organization of amphiphiles, part XII: studies on the interaction of glycine with aqueous micelles of polyoxyethylated nonyl phenols. *Journal of Molecular Liquids* 2013, v. 177, p. 317-324.
59. Lukáč M., Mrva M., Garajová M., Mojžišová G., Varinská L., Mojžiš J., Sabol M., Kubincová J., Haragová H., Ondriska F., Devínsky F. Synthesis, self-aggregation and biological properties of alkylphosphocholine and alkylphosphohomocholine derivatives of cetyltrimethylammonium bromide, cetylpyridinium bromide, benzalkonium bromide (C16) and benzethonium chloride. *European Journal of Medicinal Chemistry* 2013, v. 66, p. 46-55.
60. Sharma K., Chauhan S. Apparent molar volume, compressibility and viscosity studies of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) and dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) in aqueous amino acid solutions: a thermo-acoustic approach. *Thermochimica Acta* 2014, v. 578, p. 15-27.
61. Deep S., Ahluwalia J.C. Interactions of serum albumin with anionic surfactant. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2001, v. 3, p. 4583-4591.
62. Kundu A., Kishore N. Apparent molar heat capacities and apparent molar volumes of aqueous nicotinamide at different temperatures. *Journal of Solution Chemistry* 2003, v. 32, is. 8, p. 703-717.

63. Banipal T.S., Singh H., Banipal P.K., Singh V. Volumetric and viscometric studies on L-ascorbic acid, nicotinic acid, thiamine hydrochloride and pyridoxine hydrochloride in water at temperatures (288.15-318.15) K and at atmospheric pressure. *Thermochimica Acta* 2013, v. 553, p. 31-39
64. Ayranci G., Sahin M., Ayranci E. Volumetric properties of ascorbic acid (vitamin C) and thiamine hydrochloride (vitamin B<sub>1</sub>) in dilute HCl and in aqueous NaCl solutions at (283.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15, and 313.15) K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2007, v. 39, is. 12, p. 1620.
65. Roy M.N., Das R.K., Bhattacharjee A. Apparent molar volume, viscosity B-coefficient and adiabatic compressibility of tetrabutylammonium bromide in aqueous ascorbic acid solutions at T=298.15, 308.15 and 318.15 K. *Russian Journal of Physical Chemistry A* 2010, v. 84, is. 13, p. 2201-2210.
66. Drach M., Narkiewicz-Michalek J., Sienkiewicz A., Szymula M., Bravo-Diaz C. Antioxidative properties of vitamins C and E in micellar systems and in microemulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2011, v. 379, is. 1-3, p. 79–85.
67. Харкевич Д.А. Фармакология. Москва: ГЭОТАР-Медиа 2005, 908 с.
68. Шилов П.И., Яковлев Т.Н. Основы Клинической Витаминалогии. Ленинград: Медицина, 1974, 348 с.
69. Zhu L.-Y., Huang C., Shi C., Lin F., Zhang C., Lou J.-D. An improved method for oxidation of oximes with potassium permanganate adsorbed on graphite reagent under viscous conditions. *Oxidation Communication* 2012, v. 35, is. 2, p. 389-394.
70. Lou J.-D., Ma Y.-C., Wang Q., Vatanian N., Zhang C. An efficient oxidation of benzoin to benzil with the Jones reagent supported on aluminum silicate. *Oxidation Communication* 2011, v. 34, is. 2, p. 349-355.
71. Khandekar A.C., Paul A.M., Khadilkar B.M. Silica supported manganese dioxide: an efficient reagent for oxidation of benzoin. *Synthetic Communications* 2002, v. 32, is. 19, p. 2931-2935.
72. Hutchison J., Ledwith A. Mechanisms and relative efficiencies in radical polymerization photoinitiated by benzoin, benzoin methyl ether and benzil. *Polymer* 1973, v. 14, is. 9, p. 405-408.

73. Encinas M.V., Lissi E.A., Gargallo L., Radic D., Sigdman R. Polymerisation photoinitiated by carbonyl compounds. VI. Mechanism of benzil photoinitiation. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1984, v. 22, is. 10, p. 2469-2477.
74. Ita B.I., Offiong O.E. The study of inhibitory properties of benzoin, benzil, benzoin-(4-phenylthiosemicarbazone) and benzil-(4-phenylthiosemicarbazone) on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid. *Materials of Chemistry and Physics* 2001, v. 70, is. 3, 330-335.
75. Варданян Р.Л., Ванесян А.Г., Варданян Л.Р. Пищевые стабилизаторы из семян ягод и фруктов. *Химический журнал Армении* 1998, № 2, с. 116-117.
76. Варданян Р.Л., Варданян Л.Р., Хачатрян А.Г. Ингибирующее действие экстрактов из семян ягод и фруктов и кинетические параметры их окисляемости. *Химический журнал Армении* 2001, № 1-2, с. 85-92.
77. Варданян Р.Л., Варданян Л.Р., Атабекян Л.В. Влияние экстрактов лекарственных растений на процесс окисления органических веществ. *Химия растительного сырья* 2007, № 2, с. 73-77.
78. Сизова Н.В., Веретнова О.Ю., Ефремов А.А. Оценка антиокислительной активности эфирных масел методом микрокалориметрии. *Химия растительного сырья* 2002, № 3, с. 57-60.
79. Сизова Н.В. Сравнение антиоксидантной активности пихтового масла и CO<sub>2</sub>-экстракта пихты, подсолнечного масла и CO<sub>2</sub>-экстракта семян подсолнечника. *Химия растительного сырья* 2004, № 3, с. 99-102.
80. Schmidt-Mende L., Fechtenkötter A., Müllen K., Moons E., Friend R.H., Mackenzie J.D. Self-organized discotic liquid crystals for high efficiency organic photovoltaics. *Science* 2001, v. 293, is. 5532, p. 1119-1122.
81. Freudenmann R., Behnisch B., Hanack M. Synthesis of conjugated-bridged triphenylenes and application in OLEDs. *Journal of Materials Chemistry* 2001, v. 11, is. 6, p. 1618-1624.
82. Donovan K.J., Kreouzis T., Scott K., Bunning J.C., Bushby R.J., Boden N., Lozman O.R., Movaghar B. Molecular engineering the phototransport properties of discotic liquid crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 2003, v. 396, is. 1, p. 91-112.

83. Sizova N.V., Popova I.Yu. Content of antioxidants in plant extracts obtained by supercritical extraction. *Pharmaceutical Chemistry Journal* 2006, № 40, p. 206-210.
84. Mata N.L., Radu R.A., Clemmons R.S., Travis G.H. Isomerization and oxidation of vitamin A in core-dominant retinas. *Neuron* 2002, v. 36, is. 1, p. 69-80.
85. Favaro R.M.D., Iha M.H., Mazzi T.C., Favaro R., Bianchi M.L. Stability of vitamin A during storage of enteral feeding formulas. *Food Chemistry* 2011, v. 126, is. 3, p. 827-830.
86. Fazary A.E., Ju Y.-H., Al-Shihri A.S., Alfaifi M.Y., Alshehri M.A. Biodegradable siderophores: survey on their production, chelating and complexing properties. *Reviews in Inorganic Chemistry* 2016, v. 36, is. 4, p. 153-181.
87. Angkawijaya A., Fazary A.E., Hernowo E., Ismadji S., Ju Y.H. Nickel and cobalt complexes of non-protein L-norvaline and antioxidant ferulic acid: potentiometric and spectrophotometric studies. *Journal of Solution Chemistry* 2012, v. 41, is. 7, p. 1156-1164.
88. Hernowo E., Angkawijaya A., Fazary A., Ismadji S., Ju Y.H.. Complex stability and molecular structure studies of divalent metal ion with L-norleucine and vitamin B3. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2011, v. 56, is. 12, p. 4549-4555.
89. Fazary A.E., Hernowo E., Angkawijaya A.E., Chou T.C., Lin C.H., Taha M., Ju Y.H. Complex formation between ferric(III), chromium(III) and cupric(II) metal ions and (O,N) and (O,O) donor ligands with biological relevance in aqueous solution. *Journal of Solution Chemistry* 2011, v. 40, is. 12, p. 1965-1986.
90. Fazary A.E., Al-Shihri A.S., Saleh K.A., Alfaifi M.Y., Alshehri M.A., Elbehairi S.E.I. Di- and tri-valent metal ions interactions with four biodegradable hydroxamate and cataecholate siderophores: new insights into their complexation equilibria. *Journal of Solution Chemistry* 2016, v. 45, is. 5, p. 732-749.
91. Fazary A.E. Metal complexes of salicylhydroxamic acid and 1,10-phen-anthroline: equilibrium and antimicrobial activity studies. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia* 2014, v. 28, № 3, p. 393-402.
92. Angkawijaya A.E., Fazary A.E., Ismadji S., Ju Y.-H. Cu(II), Co(II), and Ni(II)–antioxidative phenolate–glycine peptide systems: an insight into its equilibrium solution study. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2012, v. 57, is. 12, p. 3443-3451.

93. Fazary A.E., Alshihri A.S., Alfaifi M.Y., Saleh K.A., Elbehairi S.E.I., Fawy K.F., Abd-Rabboh H.S.M. Gibbs energies of protonation and complexation of platinum and vanadate metal ions with naringenin and phenolic acids: Theoretical calculations associated with experimental values. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2016, v. 100, p. 7-21.
94. Mironov E.A., Nabokov V.S. Potentiometric study of the complex formation of folic acid with Ni(II) and Co(II). *Pharmaceutical Chemistry Journal* 1976, v. 10, is. 6, p. 834-837.
95. Abd El-Wahed M.G., Refat M.S., El-Megharbel S.M. Synthesis, spectroscopic and thermal characterization of some transition metal complexes of folic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2008, v. 70, is. 4, p. 916-922.
96. Hamed E., Attia M.S., Bassiouny K. Synthesis, spectroscopic and thermal characterization of copper(II) and iron(III) complexes of folic acid and their absorption efficiency in the blood. *Bioinorganic Chemistry and Application* 2009, v. 2009, 1-6.
97. Wierenga T.J., Legg J.I. Synthesis and characterization of cobalt(III) nicotinic acid complexes. *Inorganic Chemistry* 1982, v. 21, is. 7, p. 2881-2885.
98. Green C.A., Bianchini R.J., Legg J.I. Characterization of a stable chromium(III)-nicotinic acid complex by deuterium NMR. *Inorganic Chemistry* 1984, v. 23, is. 17, p. 2713-2715.
99. Israelachvili J. *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed. London: Academic Press, 1992, 437 p.
100. Zana R. Dynamics of Surfactant Self-Assemblies: In Zana R. (Ed.): *Micelles, Microemulsions, Vesicles and Lyotropic Phases*. CRC Press: Boca Raton, FL, 2005, v. 125, 518 p.
101. Aniansson E.A.G., Wall S.N., Almgren M., Hoffmann H., Kielmann I., Ulbricht W., Zana R., Lang J., Tondre C. Theory of the kinetics of micellar equilibria and quantitative interpretation of chemical relaxation studies of micellar solutions of ionic surfactants. *Journal of Physical Chemistry* 1976, v. 80, is. 9, p. 905-922.
102. Aniansson E.A.G., Wall S.N. Kinetics of step-wise micelle association. *Journal of Physical Chemistry* 1974, v. 78, is. 10, p. 1024-1030.
103. Aniansson E.A.G., Wall S.N. Kinetics of step-wise micelle association. Correction and improvement. *Journal of Physical Chemistry* 1975, v. 79, is. 8, p. 857-858.

104. Almgren M., Aniansson E.A.G., Holm aker K. The kinetics of redistribution of micellar size. Systems with exponential monomer relaxation. *Chemical Physics* 1977, v. 19, is. 1, p. 1-16.
105. Lessner E., Teubner M., Kahlweit M. Relaxation experiments in aqueous solutions of ionic micelles. 1. Theory and experiments on the system water-sodium tetradecyl sulfate-sodium perchlorate. *Journal of Physical Chemistry* 1981, v. 85, is. 11, p. 1529-1536.
106. Lessner E., Teubner M., Kahlweit M. Relaxation experiments in aqueous solutions of ionic micelles. 2. Experiments of the system water-sodium dodecyl sulfate-sodium perchlorate and their theoretical interpretation. *Journal of Physical Chemistry* 1981, v. 85, is. 21, p. 3167-3175.
107. Kahlweit M., Teubner M. On the kinetics of micellization in aqueous solutions. *Advances in Colloid and Interface Science* 1980, v. 13, is. 1-2, p. 1-64.
108. Hall D.G. Micellisation kinetics of ionic surfactants. *Journal of Chemical Society, Faraday Transaction 2*, 1981, v. 77, is. 11, p. 1973-2006.
109. Hall D.G. A phenomenological approach to micellisation kinetics. *Journal of Chemical Society, Faraday Transaction 1*, 1987, v. 83, is. 4, p. 967-983.
110. Wall S., Elvingson C. Equilibrium and kinetic properties of mixed micelles. *Journal of Physical Chemistry* 1985, v. 89, is. 12, p. 2695-2705.
111. Aniansson E.A.G. The mean lifetime of a micelle. *Progress in Colloid and Polymer Science* 1985, v. 70, p. 2-5.
112. De Maeyer L., Trachimow C., Kaatze U. Simulation study to model extremely slow reaggregation processes in micelle solutions. *Journal of Physical Chemistry B* 1998, v. 102, is. 41, p. 8024-8028.
113. Kuni F.M., Grinin A.P., Shchekin A.K., Rusanov A.I. Thermodynamic and kinetic foundation of the micellization theory: 4. Kinetics of establishment of equilibrium in a micellar solution. *Colloid Journal* 2001, v. 63, is. 2, p. 197-204.
114. Kuni F.M., Rusanov A.I., Grinin A.P., Shchekin A.K. Thermodynamic and kinetic foundation of the micellization theory: 5. Hierarchy of kinetic times. *Colloid Journal* 2001, v. 63, is. 6, p. 723-730.
115. Nyrkova I.A., Semenov A.N. On the theory of micellization kinetics. *Macromolecular Theory and Simulations* 2005, v. 14, is. 9, p. 569-585.

116. Ball R., Haymet A.D.J. Bistability and hysteresis in self-assembling micelle systems: phenomenology and deterministic dynamics. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2001, v. 3, is. 21, p. 4753-4761.
117. Neu J.C., Cañizo J.A., Bonilla L.L. Three eras of micellization. *Physical Review E* 2002, v. 66, is. 6, p. 061406-061407.
118. Smit B., Esselink K., Hilbers P.A.J., Van Os N.M., Rupert L.A.M., Szleifer I. Computer simulations of surfactant self-assembly. *Langmuir* 1993, v. 9, is. 1, p. 9-11.
119. von Gottberg F.K., Smith K.A, Hatton T.A. Dynamics of self-assembled surfactant systems. *Journal of Chemical Physics* 1998, v. 108, is. 5, p. 2232-2244.
120. Marrink S.J., Tieleman D.P., Mark A.E. Molecular dynamics simulation of the kinetics of spontaneous micelle formation. *Journal of Chemical Physics B* 2000, v. 104, is. 51, p. 12165-12173.
121. Marrink S.J., de Vries A.H., Mark A.E. Coarse grained model for semiquantitative lipid simulations. *Journal of Chemical Physics B* 2004, v. 108, is. 2, p. 750-760.
122. Mohan G., Kopelevich D.I. A multiscale model for kinetics of formation and disintegration of spherical micelles. *Journal of Chemical Physics* 2008, v. 128, is. 4, p. 044905-044906.
123. He X., Schmid F. Spontaneous formation of complex micelles from a homogeneous solution. *Physical Review Letters* 2008, v. 100, is. 13, p. 137802-138101.
124. Fujiwara S., Itoh T, Hashimoto M., Horiuchi R. Molecular dynamics simulation of amphiphilic molecules in solution: Micelle formation and dynamic coexistence. *Journal of Chemical Physics* 2009, v. 130, is. 14, p. 144901-144902.
125. de Moraes J.N.B., Figueiredo W. Temporal evolution of micellar aggregates in the temperature jump experiments. *Chemical Physics Letters* 2010, v. 491, is.1-3, p. 39-43.
126. Hadgiivanova R., Diamant H., Andelman D. Kinetics of surfactant micellization: a free energy approach. *Journal of Physical Chemistry B* 2011, v. 155, p. 7268-7280.
127. Diamant H., Andelman D. Kinetics of surfactant adsorption at fluid-fluid interfaces. *Journal of Physical Chemistry* 1996, v. 100, is. 32, p. 13732-13742.



128. Diamant H., Ariel G., Andelman D. Kinetics of surfactant adsorption: the free energy approach. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2001, v. 183-185, p. 259-276.
129. Ariel G., Diamant H., Andelman D. Kinetics of surfactant adsorption at fluid-fluid interfaces: surfactant mixtures. *Langmuir* 1999, v. 15, is. 10, p. 3574-3581.
130. Halperin A., Alexnader S. Polymeric micelles: their relaxation kinetics. *Macromolecules* 1989, v. 22, is. 5, p. 2403-2412.
131. Besseling N.A.M., Cohen Stuart M.A. Self-consistent field theory for the nucleation of micelles. *Journal of Chemical Physics* 1999, v. 110, is. 11, p. 5432-5436.
132. Zana R., Marques C., Johner A. Dynamics of micelles of the triblock copolymers poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) in aqueous solution. *Advances in Colloid and Interface Science* 2006, v. 123-126, p. 345-351.
133. Hadgiivanova R., Diamant H. Premicellar aggregation of amphiphilic molecules. *Journal of Physical Chemistry B* 2007, v. 111, is. 30, p. 8854-8859.
134. Hadgiivanova R., Diamant H. Premicellar aggregation of amphiphilic molecules: Aggregate lifetime and polydispersity. *Journal of Chemical Physics* 2009, v. 130, is. 11, p. 114901-114902.
135. Maibaum L., Dinner A.R., Chandler D. Micelle formation and the hydrophobic effect. *Journal of Physical Chemistry B* 2004, v. 108, is. 21, p. 6778-6781.
136. Pramauro E., Bianco Prevot A. Detergent Formulation in Separation Science. In *Handbook of Detergents*, v. 128, Part D: Formulation; Showell M.S., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2006; Chapter 10, p. 305-323.
137. Morigaki K., Walde P., Mirsan M., Robinson B.H. Properties of micelles and vesicles formed by the decanoic acid/decanoate system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Data* 2003, v. 213, is. 1, p. 37-44.
138. Ali A., Bhushan V., Malik N.A., Behera K. Study of mixed micellar aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate and amino acids. *Colloid Journal* 2013, v. 75, is. 4, p. 357-365.
139. Ali A., Tasneem S., Bidhuri P., Bhushan V., Malik N.A. Critical micelle concentration and self-aggregation of hexadecyltrimethylammonium bromide in aqueous glycine and

- glycylglycine solutions at different temperatures. *Russian Journal of Physical Chemistry A* 2012, v. 86, is. 13, p. 1923-1929.
140. Ali A., Malik N.A., Uzair S., Ali M., Ahmad M.F. Hexadecyltrimethylammonium bromide micellization in glycine, diglycine, and triglycine aqueous solutions as a function of surfactant concentration and temperatures. *Russian Journal of Physical Chemistry* 2014, v. 88, is. 6, p. 1053-1061.
141. Ali A., Malik N.A., Uzair S., Ali M. Conductometric and fluorometric studies of sodium dodecyl sulphate in aqueous solution and in the presence of amino acids. *Molecular Physics* 2014, v. 112, is. 20, p. 2681-2693.
142. Chauhan S., Sharma K. Effect of temperature and additives on the critical micelle concentration and thermodynamics of micelle formation of sodium dodecyl benzene sulfonate and dodecyltrimethylammonium bromide in aqueous solution: A conductometric study. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2014, v. 71, p. 205-211.
143. Sharma K., Chauhan S.. Effect of biologically active amino acids on the surface activity and micellar properties of industrially important ionic surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2014, v. 453, p. 78-85.
144. Chauhan S., Sharma K., Chauhan M.S., Umar A. Density, sound velocity, viscosity, surface tension and spectroscopic studies of sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) in aqueous solution of histidine. *Advanced Science, Engineering and Medicine* 2013, v. 5, is. 7, p. 720-725.
145. Kandpal N.D., Joshi S.K., Singh R., Pandey K. Thermodynamic parameters of micellization and transfer of amino acids from water to aqueous linear alkyl benzene sulphonate. *Journal of Indian Chemical Society* 2010, v. 87, p. 487-493.
146. Chauhan S., Sharma K., Rana D.S., Kumar G., Umar A. Conductance, apparent molar volume and compressibility studies of cetyltrimethylammonium bromide in aqueous solution of leucine. *Journal of Molecular Liquids* 2012, v. 175, p. 103-110.
147. Hossain M.F., Biswas T.K., Islam M.N., Huque M.E. Volumetric and viscometric studies on dodecyltrimethylammonium bromide in aqueous and in aqueous amino acid solutions in pre-micellar region. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* 2010, v. 141, is. 12, p. 1297-1308.

148. Alam M.S., Siddiq A.M., Mythili V., Priyadharshini M., Kamely N., Mandal A.B. Effect of organic additives and temperature on the micellization of cationic surfactant cetyltrimethylammonium chloride: Evaluation of thermodynamics. *Journal of Molecular Liquids* 2014, v. 199, p. 511-517.
149. Chauhan S., Sharma K., Kumar K., Kumar G. A comparative study of micellization behavior of an ethoxylated alkylphenol in aqueous solutions of glycine and leucine. *Journal of Surfactants and Detergents* 2014, v. 17, is. 1, p. 161-168.
150. Nandni D., Vohra K.K., Mahajan R.K., Kumar R. Phase separation of triblock polymers and Tritons in the presence of biomolecules. *Journal of Solution Chemistry* 2012, v. 41, is. 4, p. 702-714.
151. Bhadane B.S., Patil T.J. Influence of amino acids on the micellar behaviour of non-ionic surfactant in aqueous media. *International Journal of ChemTech Research* 2009, v. 1, is. 2, p. 121-125.
152. Paz-Andrade M.I., Jones M.N., Skinner H.A. Enthalpy of interaction between some cationic polypeptides and n-alkyl sulphates in aqueous solution. *Journal of Chemical Society, Faraday Transaction 1*, 1978, v. 74, p. 2923-2929.
153. Qiu X., Fang W., Lei Q., Lin R. Enthalpies of transfer of amino acids from water to aqueous cationic surfactants solutions at 298.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2008, v. 53, is. 4, p. 942-945.
154. Qiu X., Lei Q., Fang W., Lin R. A calorimetric study on interactions of amino acids with sodium dodecylsulfate and dodecyltrimethylammonium bromide in aqueous solutions at 298.15 K. *Thermochimica Acta*, 2008, v. 478, is. 1-2, p. 54-56.
155. Bertolotti S.G., Bohorquez M., Cosa J.J., Graciaand N.A., Previtali C.M. Micellar effect on the fluorescence quenching of indolic compounds by amino acids. *Photochemistry and Photobiology* 1987, v. 46, is. 3, p. 331-335.
156. Cardoso M.M., Barradas M.J., Kroner K.H., Crespo J.G. Amino acid solubilization in cationic reversed micelles: factors affecting amino acid and water transfer. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 1999, v. 74, is. 8, p. 801-811.

157. Misra P.P., Kishore N. Volumetric and calorimetric investigations of molecular interactions in some amino acids and peptides in the combined presence of surfactants and glycine betaine. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2012, v. 54, p. 453-463.
158. Talele P., Kishore N. Thermodynamics of the interactions of some amino acids and peptides with dodecyltrimethylammonium bromide and tetradecyltrimethylammonium bromide. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2014, v. 70, p. 182-189.
159. Singh M. Studies of molecular interactions of  $\alpha$ -amino acids in aqueous and cationic surfactant systems investigated from their densities and apparent molal volumes at 283.15, 288.15 and 293.15 K. *Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research* 2005, v. 48, is. 5, p. 303-311.
160. Sjöegren H., Ericsson C.A., Evenäs J., Ulvenlund S. Interactions between charged polypeptides and nonionic surfactants. *Biophysical Journal* 2005, v. 89, is. 6, p. 4219-4233.
161. Ali A., Shahjahan, Malik N.A., Uzair S., Bhushan V. Physico-chemical studies of glycine, L-alanine, L-phenylalanine and glycylglycine in aqueous Triton X-100 at different temperatures. *Tenside Surfactants Detergents* 2015, v. 52, is. 1, p. 54-61.
162. Ali A., Bhushan V., Bidhuri P. Volumetric study of  $\alpha$ -amino acids and their group contributions in aqueous solutions of cetyltrimethylammonium bromide at different temperatures. *Journal of Molecular Liquids* 2013, v. 177, p. 209-214.
163. Alam Md.S., Siddiq A.M., Mandal A.B. Thermodynamic and micellization studies of the cationic Gemini surfactant 16-6-16: Influence of ascorbic acid and temperature. *Colloid Journal* 2016, v. 75, is. 1, p. 9-14.
164. Harutyunyan L.R., Harutyunyan R.S. Micellar parameters of cationic surfactant cetylpyridinium bromide in aqueous solutions of amino acids at different temperatures: conductometric, surface tension, volumetric and viscosity study. *Tenside Surfactants Detergents* 2017, v. 54, is. 2, p. 141-159.
165. Harutyunyan, L.R. Effect of amino acids on micellization, surface activity and micellar properties of nonionic surfactant hexadecyl alcohol ethoxylate (25EO) in aqueous solutions, *Journal of Surfactants and Detergents* 2015, v. 18, n. 1, p. 73-81.

166. Harutyunyan L.R. Temperature effect on micellization of nonionic surfactant hexadecyl poly[oxyethylene(25)] alcohol in amino acids aqueous solutions. Proceedings of the Yerevan State University (Chemistry and Biology), 2015, № 3, p. 6-11.
167. Арутюнян Л.Р., Лачинян М.Л., Арутюнян Р.С. Влияние никотиновой кислоты на мицеллообразование в водных растворах поверхностно-активных веществ и их вязкость. Коллоидный журнал 2015, т. 77, № 4, с. 419-423.
168. Harutyunyan L.R., Lachinyan M.L., Harutyunyan R.S. Effect of ascorbic acid on the colloidal and micellar properties of anionic, cationic and nonionic surfactants: conductivity, volumetric, viscometric and fluorescence study. Journal of Chemical and Engineering Data, 2013, v. 58, is. 11, p. 2998-3008.
169. Лачинян М.Л., Арутюнян Л.Р., Арутюнян Р.С. Закономерности мицеллообразования в водных растворах поверхностно-активных веществ в присутствии аскорбиновой кислоты. Вестник ТвГУ, серия "Химия" 2013, вып. 17, с. 48-53.
170. Harutyunyan L.R., Lachinyan M.L., Harutyunyan R.S. Effect of some vitamins of group B (B<sub>1</sub>, B<sub>6</sub>, B<sub>12</sub>) on micellar and viscosity properties of anionic, cationic and nonionic surfactants in aqueous solutions. Tenside Surfactants Detergents 2017, v. 54, is. 5, p. 400-418.
171. Bakshi M.S., Kaur G. Mixed micelles of hexadecylpyridinium bromide + tetradecyltrimethylammonium bromide in aqueous glycol oligomers. Journal of Surfactants and Detergents 2000, v. 3, is. 2, p. 159-166.
172. Umlong I.M., Ismail K. Micellization behaviour of sodium dodecyl sulfate in different electrolyte media. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2007, v. 299, is. 1-3, p. 8-14.
173. Graciani, M., Munoz, M., Rodriguez, A., and Moya, M.L. Water-N,N-dimethylformamide alkyltrimethylammonium bromide micellar solutions: thermodynamic, structural and kinetic studies. Langmuir 2005, v. 21, is. 8, p. 3303-3310.
174. Rakshit A.K., Sharma B. The effect of amino acids on the surface and thermodynamic properties of poly[oxyethylene(10)] lauryl ether in aqueous solution. Colloid and Polymer Science 2003, v. 281, is. 1, p. 45-51.

175. Mehta S.K., Chaudhary S., Bhasin K.K., Kumar R., Aratono M. Conductometric and spectroscopic studies of sodium dodecyl sulfate in aqueous media in the presence of organic chalcogen. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2007, v. 304, is. 1-3, p. 88-95.
176. Brash J.L., Horett T.A. *Proteins at Interfaces II: Fundamentals and Applications*, vol. 602. Washington: American Chemical Society, DC, 1995, 561 p.
177. Harutyunyan L.R., Markarian S.A. Effect of dimethylsulfoxide and diethylsulfoxide on micellization and viscometric properties of cetylpyridinium bromide aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids* 2011, v. 160, is. 3, p. 136–139.
178. Yu L., Lu T., Luan Y.X., Liu J., Xu G.Y. Studies on the effects of amino acids on micellization of CTAB via surface tension measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2005, v. 257-258, p. 375-379.
179. Chauhan M.S., Kumar G., Kumar A., Sharma K., Chauhan S. Conductance and viscosity studies of sodium dodecylsulfate in aqueous solutions of dimethylsulfoxide and methanol. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2001, v. 180, is. 1-2, p. 111-119.
180. Арутюнян Н.Г., Арутюнян Л.Р., Григорян В.В., Арутюнян Р.С. Влияние аминокислот на критическую концентрацию мицеллообразования поверхностно-активных веществ различной природы. *Коллоидный журнал* 2008, т. 70, № 5, с. 715-717.
181. Chauhan S., Sharma K. Extended studies on molecular interactions of SDBS and DTAB in aqueous solutions of amino acid at  $T = 293.15\text{--}313.15\text{ K}$ . *Journal of Molecular Liquids* 2015, v. 211, p. 675-685.
182. Shivaji S.K., Hassan P.A., Rakshit A.K. Surface activity and association behavior of nonaoxyethylene *n*-dodecylether in aquo amino acid medium: tensiometry, small-angle neutron scattering, dynamic light scattering and viscosity studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2007, v. 308, is. 1-3, p. 100-110.
183. Chauhan M.S., Kumar G., Kumar A., Chauhan S. Micellization of ionic surfactants in aqueous-rich region of organic solvents: a conductometric study of micellization behaviour of sodium dodecylsulfate in aqueous-rich region of 1-BuOH, 2-BuOH, t-BuOH at different temperatures.

- Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2000, v. 166, is. 1-3, p. 51-57.
184. Dubey N. Conductometric study of interaction between sodium dodecyl sulfate and 1-propanol, 1-butanol and 1-hexanol at different temperatures. *Journal of Surface Science and Technology* 2008, v. 24, is. 3-4, p. 139-148.
185. Turner D., Gracie K., Taylor T., Palepu R. Micellar and thermodynamic properties of sodium dodecyl sulfate in binary aqueous solutions of di-, tri-, and tetraethylene glycols. *Journal of Colloid and Interface Science* 1998, v. 202, is. 2, p. 359-368.
186. Gharbi H., Palepu R., Bloor D.M., Hall D.G., Wyn-Jones E. Electrochemical studies associated with micellization of cationic surfactants in ethylene glycol. *Langmuir* 1992, v. 8, is. 3, p. 782.
187. Bales B.L. A definition of the degree of ionization of a micelle based on its aggregation number. *Journal of Physical Chemistry B* 2001, v. 105, is. 29, p. 6798-6804.
188. Anwar A., Ansari H.N. Studies on the effect of amino acids/peptide on micellization of SDS at different temperatures. *Journal of Surfactants and Detergents* 2010, v. 13, is. 4, p. 441-445.
189. Loginova L.P., Yakovleva E.Yu., Galat M.N., Boichenko A.P. Effect of aliphatic alcohols and aliphatic carboxylic acids on the critical micelle concentration and counter-ion binding degree of sodium dodecylsulfate. *Journal of Molecular Liquids* 2009, v. 145, is. 3, p. 177-181.
190. Yan Z., Zhang Q., Li W., Wang J. Effect of temperature on the interactions of glycyl dipeptides with sodium dodecyl sulfate in aqueous solution: a volumetric, conductometric and fluorescence probe study. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2010, v. 55, is. 9, p. 3560-3566.
191. Bakshi M.S., Kaur G., Kaur G. Hexadecyltrimethylammonium bromide+tetradecyltrimethyl ammonium bromide mixed micelles in aqueous glycol oligomers. *Journal of Macromolecular Science, Part A* 1999, v. 36, is. 5-6, p. 697-718.
192. Manna K., Panda A.K. Physicochemical studies on the interfacial and micellization behavior of CTAB in aqueous polyethylene glycol media. *Journal of Surfactants and Detergents* 2011, v. 14, is. 4, p. 563-576.
193. Ray G.B., Ghosh S., Moulik S.P. Physicochemical studies on the interfacial and bulk behaviors of sodium *N*-dodecanoyl sarcosinate (SDDS). *Journal of Surfactants and Detergents* 2009, v. 12, is. 2, p. 131-143.

- 194.Zana R. Critical micellization concentration of surfactants in aqueous solution and free energy of micellization. *Langmuir* 1996, v. 12, is. 5, p. 1208-1211.
- 195.Høiland H.K.S., Blokhus A.M. Solubilization in Aqueous Surfactant Systems. In Birdi K.S. (Ed.): *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*, 3rd ed. London: Taylor and Frances Group, LLC, 2009, Chapter 8, p. 379-415.
- 196.Nagarajan R., Wang C. Theory of surfactant aggregation in water/ethylene glycol mixed solvents. *Langmuir* 2000, v. 16, is. 12, p. 5242-5251.
- 197.Das S., Mondal S., Ghosh S. Physicochemical studies on the micellization of cationic, anionic and nonionic surfactants in water-polar organic solvent mixtures. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2013, v. 58, is. 9, p. 2586-2595.
- 198.Carnero-Ruiz C. Thermodynamics of micellization tetradecyltrimethylammonium bromide in ethylene glycol-water binary mixtures. *Colloid and Polymer Science* 1999, v. 277, is. 7, p. 701-707.
- 199.Rosen M.J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 3<sup>rd</sup> ed. New York: Wiley, 2004, 444 p.
- 200.Singh H.N., Saleem S.M., Singh R.P., Birdi K.S. Micelle formation of ionic surfactants in polar nonaqueous solvents. *Journal of Physical Chemistry* 1980, v. 84, is. 17, p. 2191.
- 201.*Water: A Comprehensive Treatise. Aqueous Solutions of Amphiphiles and Macromolecules*, Franks F. (Ed.). New York: Plenum Press, 1975, 757 p.
- 202.Palepu R., Gharibi H., Bloor D.M., Wyn-Jones E. Electrochemical studies associated with the micellization of cationic surfactants in aqueous mixtures of ethylene glycol and glycerol. *Langmuir* 1993, v. 9, is. 1, p. 110-112.
- 203.Friberg S.E., Ward A.J.I., Larsen D.W. Dynamic structure of a nonaqueous lamellar liquid crystal: comparison with the aqueous case. *Langmuir*, 1987, v. 3, is. 5, p. 735-737.
- 204.Takisawa N., Thomason M., Bloor D.M., Wyn-Jones E. Ultrasonic relation and electrochemical studies of the micellization of sodium dodecyl sulfate and dodecyltrimethylammonium bromide in glycerol/water mixtures. *Journal of Colloid and Interface Science* 1993, v. 157, is. 1, p. 77-81.
- 205.Akhter M.S., Alawi S.M. The effect of organic additives on micelle concentration of non-aqueous micellar solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2000, v. 175, is. 3, p. 311-320.



206. Akhter M.S., Alawi S.M. A comparison of micelle formation of ionic surfactants in formamide, in *N*-methylformamide and *N,N*-dimethylformamide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2003, v. 219, is. 1-3, p. 281-290.
207. Feng Q., Wang H., Zhang S., Wang J. Aggregation behavior of 1-dodecyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquid in non-aqueous solvents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2010, v. 367, is. 1-3, p. 7-11.
208. Jonströmer M., Sjöberg M., Wärnheim T. Aggregation and solvent interaction in nonionic surfactant systems with formamide. *Journal of Physical Chemistry* 1990, v. 94, is. 19, p. 7549-7555.
209. Ceglie A., Colafemmina G., Della M.M., Olsson U., Jönsson B. Shape and size of micelles in the sodium dodecyl sulfate-formamide system. *Langmuir* 1993, v. 9, is. 6, p. 1449-1455.
210. Perche T., Auvray X., Petipas C., Anthore R., Rico-Lattes I., Lattes A. Small angle neutron scattering study of the micellization of sodium dodecyl sulfate in formamide. *Langmuir* 1997, v. 13, is. 6, p. 1475-1480.
211. Gamboa C., Rios H., Sanchez V. Surfactant aggregation in formamide. *Langmuir* 1994, v. 10, is. 6, p. 2025-2027.
212. Ylihautala M., Vaara J., Ingman P., Jokisaari J., Diehl P.  $^{14}\text{N}$  and  $^2\text{H}$  NMR study of the mesophases of cetyltrimethylammonium bromide in formamide. *Journal of Physical Chemistry B* 1997, v. 101, is. 1, p. 32-38.
213. Bakshi M.S. Micelle formation by anionic and cationic surfactants in binary aqueous solvents. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions* 1993, v. 89, is. 24, p. 4323-4327.
214. Callaghan A., Doyle R., Alexander E., Palepu R. Thermodynamic properties of micellization and adsorption and electrochemical studies of hexadecylpyridinium bromide in binary mixtures of 1,2-ethanediol with water. *Langmuir* 1993, v. 9, is. 12, p. 3422-3426.
215. Gracie K., Turner D., Palepu R. Thermodynamic properties of micellization of sodium dodecyl sulfate in binary mixtures of ethylene glycol in water. *Canadian Journal of Chemistry* 1996, v. 74, n. 9, p. 1616-1625.

216. Nagarajan R., Wang C.-C. Solution behavior of surfactants in ethylene glycol: probing the existence of a CMC and micellar aggregates. *Journal of Colloid and Interface Science* 1996, v. 178, is. 2, p. 471-482.
217. Sjöberg M., Henriksson U., Waernheim T. Deuteron nuclear magnetic relaxation of [1,1-<sup>2</sup>H] hexadecyltrimethylammonium bromide in micellar solutions of nonaqueous polar solvents and their mixtures with water. *Langmuir* 1990, v. 6, is. 7, 1205-1211.
218. Evans D.F., Miller D.D. Organized Solutions and Their Manifestations in Polar Solvents. In Friberg S.E., Lindman B. (Eds.): *Organized Solutions: Surfactants in Science and Technology*. New York: Dekker, 1992, volume 44, p. 33-45.
219. Арутюнян Л.Р. Влияние витамина Е на мицеллообразование пентадецилсульфоната натрия в этанольных растворах. *Коллоидный журнал* 2014, т. 76, № 3, с. 403-406.
220. Myers D. *Surfactants Science and Technology*, 3rd ed. New Jersey: John Wiley and Sons, Inc., 2006, 400 p.
221. Porter M.R. *Handbook of Surfactants*. New York: Springer Science, 1994, 324 p.
222. Ali A., Farooq U., Uzair S., Patel, R. Conductometric and tensiometric studies on the mixed micellar systems of surface-active ionic liquid and cationic surfactants in aqueous medium. *Journal of Molecular Liquids* 2016, v. 223, p. 589-602.
223. Sahoo L., Mirsa P.K., Somasundaran P. Organization of amphiphiles, part-II—Surface activity of polyoxyethylated alkyl phenols at air-water interface. *Indian Journal of Chemistry* 2002, v. 41A, p. 1402-1405.
224. Dash U., Mirsa P.K. Organization of amphiphiles: XII. Evidence in favor of formation of hydrophobic complexes in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* 2011, v. 357, is. 2, p. 407-418.
225. Yuan H.Z., Zhao S., Cheng G.Z., Zhang L., Miao X.J., Mao S.Z., You J.Y., Shen L.F., Du Y.R. Mixed micelles of Triton X-100 and cetyl trimethylammonium bromide in aqueous solution studied by <sup>1</sup>H NMR. *Journal of Physical Chemistry B* 2001, v. 105, is. 20, p. 4611-4615.
226. Tanford C. *The Hydrophobic Effect*, 2<sup>nd</sup> ed. New York: Wiley, 1980, 233 p.

227. Harutyunyan N.G., Harutyunyan L.R., Harutyunyan R.S. Volumetric properties of amino acids in aqueous solution of nonionic surfactant. *Thermochimica Acta* 2010, v. 498, is. 1-2, p. 124-127.
228. Григорян Г.Г., Арутюнян Л.Р., Арутюнян Р.С. Калориметрическое изучение взаимодействий аминокислот с додецилсульфатом натрия и бромидом цетилпиридиния в водных растворах при температуре 298.15 К. *Ученые записки ЕГУ (серия Химия)*, 2011, № 1, с. 53-56.
229. Hakin A.W., Duke M.M., Groft L.L., Marty J.L., Rushfeldt M.L. Calorimetric investigation of aqueous amino acid and dipeptide systems from 288.15 to 328.15 K. *Canadian Journal of Chemistry* 1995, v. 73, n. 5, p. 725-735.
230. Friedman H.L., Krishnan C.V. Studies of hydrophobic bonding in aqueous alcohols: Enthalpy measurements and model calculations. *Journal of Solution Chemistry* 1973, v. 2, is. 2-3, p. 119-140.
231. Harutyunyan L.R. Effect of vitamin E on intermolecular interactions in ethanol solutions of sodium pentadecylsulfonate. *Proceedings of the Yerevan State University (Chemistry and Biology)* 2014, № 2, p. 26-30.
232. Фиалков Ю.Ю., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. *Физическая химия неводных растворов*. Л.: Химия, 1973, 408 с.
233. Erdey-Gruz T. *Phenomenon of Transfer in Aqueous Solutions*. Bucharest: Academia, 1974.
234. Ленинджер А. *Основы биохимии*. М.: Мир, 1985, с. 333.
235. *Поверхностно-активные вещества, справочник / Под ред. Абрамзона А.А., Гаевого Г. М.* Ленинград: Химия, 1979, 380 с.
236. Arroyan S.A., Harutyunyan R.S., Grigoryan I.D., Beyleryan N.M. L. Ethanol influence on acrylic acid polymerization kinetics and mechanism in inverse emulsions stabilized by lecithin. *Balkan Tribological Association*, 2008, v. 14, n. 1, 59-63.
237. Schmidt J., Prinitz R., Peschka D., Münch A., Wagner B., Bansch E., Peukert W. Conductivity in nonpolar media: Experimental and numerical studies on sodium AOT-hexadecane, lecithin-hexadecane and aluminum(III)-3,5-diisopropyl salicylate-hexadecane systems. *Journal of Colloid and Interface Science* 2012, v. 386, is. 1, p. 240-251.

238. Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М. Влияние некоторых органических добавок на кинетику эмульсионной полимеризации хлоропрена. Ученые записки ЕГУ 1982, № 2, с. 79-83.
239. Арутюнян Р.С. Топохимические и кинетические особенности радикальных процессов полимеризации и окисления в водных эмульсиях. Дисс. ...д-ра хим. наук, Ереван, 1996.
240. Апоян С.А., Кинетические закономерности полимеризации акриловой кислоты в обратной эмульсии, стабилизированной лецитином. Дисс. ...канд. хим. наук, Ереван, 2008.
241. Арутюнян Л.Р., Арутюнян Р.С., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Некоторые физико-химические и коллоидные свойства системы лецитин-этиловый спирт-вода. Вестник ТвГУ, Серия «Химия» 2016, № 2, с. 125-134.
242. Абрамзон А.А. Поверхностноактивные вещества: Свойства и применение. Л.: Химия, 1981, 304 с.
243. Shinoda K., Araki M., Sadaghiani A., Khan A., Lindman B. Lecithin based-microemulsions: phase behavior and microstructure. Journal of Physical Chemistry 1991, v. 95, is. 2, p. 989-993.
244. El-Shattory Y., El-Magoli Salwa B., Abu-Ria S.H., Megahed M.G. Chemical and physical characteristics of local lecithin in comparison with some other food emulsifier. Grasas y Aceites 1999, v. 50, n. 4, p. 260-263.
245. Mukerjee P. The nature of the association equilibria and hydrophobic bonding in aqueous solutions of association colloids. Advances in Colloid and Interface Science 1967, v. 1, is. 3, p. 241.
246. Shinoda K., Nakagawa T., Tamamushi B., Isomura T. Colloidal Surfactants: Some Physicochemical Properties New York: Academic Press, 1963, 310 p.
247. Арутюнян Н.Г., Арутюнян Л.Р., Мкртчян С.Л., Григорян В.В., Арутюнян Р.С. Изучение влияния аминокислот на мицеллярные параметры водных растворов поверхностно-активных веществ методом тушения флуоресценции. Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение 2008, вып. 14, с. 152-157.
248. Арутюнян Л.Р., Арутюнян Р.С. Влияние никотиновой кислоты на число агрегации и объемные свойства поверхностно-активных веществ. Вестник ТвГУ. Серия «Химия», 2017, № 2, с. 88-95.

249. Poghosyan A.H., Arsenyan L.H., Shahinyan A.A. Long-chain alkyl sulfonate micelle fission: a molecular dynamics study. *Colloid and Polymer Science* 2014, v. 292, is. 12, p. 3147-3156.
250. D'Errico G., Ciccarelli D., Ortona D. Effect of glycerol on micelle formation by ionic and nonionic surfactants at 25 degree C. *Journal of Colloid and Interface Science* 2005, v. 286, is. 2, p. 747-754.
251. Burke S.E., Andrecyk S.L., Palepu, R. Thermodynamic and aggregation properties of sodium dodecyl sulfate in aqueous binary mixtures of isomeric butanediols. *Colloid and Polymer Science* 2001, v. 279, is. 2, p. 131-138.
252. Арутюнян Л.Р., Маркарян Ш.А. Изучение влияния диметилсульфоксида и диэтилсульфоксида на мицеллообразование додецилсульфата натрия в водных растворах методом флуоресценции. *Коллоидный журнал* 2007, т. 69, № 4, с. 444-447.
253. Das D., Ismail K. Aggregation and adsorption properties of sodium dodecyl sulfate in water-acetamide mixtures. *Journal of Colloid and Interface Science* 2008, v. 327, is. 1, p. 198-203.
254. Israelachvili J.N. *Intermolecular and Surface Force*, 2<sup>nd</sup> ed. London: Academic Press, 1991, Chapter 17, p. 370-378
255. Jones G., Dole M. The viscosity of aqueous solutions of strong electrolytes with special reference to barium chloride. *Journal of The American Chemical Society* 1929, v. 51, is. 10, p. 2950-2964.
256. Falkenhagen H., Dole M. Die innere reibung von elektrolytischen und ihre deutung nach der Debye-Hückel theorie. *Zeitschrift für Physik* 1922, v. 30, p. 611-622.
257. Feakins D., Freemantle D.J., Lawrence K.G. Transition state treatment of the relative viscosity of electrolytic solutions. Applications to aqueous, non-aqueous and methanol+water systems. *Journal of Chemical Society, Faraday Transaction 1* 1974, v. 70, p. 795-806.
258. Harutyunyan L.R., Harutyunyan R.S. Study the viscosity data in the system nonionic surfactant-amino acid-water. "Application of modern scientific methods and technologies in expertise sphere". *Materials of scientific conference*, 2015, p. 438-444.
259. Лачинян М.Л. Влияние никотиновой кислоты на процесс вязкого течения водного раствора цетилпиридиний бромиды. *Химический журнал Армении* 2013, т. 66, № 4, с. 561-567.

260. Lachinyan M.L., Harutyunyan L.R., Harutyunyan R.S. Thermodynamic parameters of viscosity flow processes of the system of cetylpyridinium bromide-nicotinic acid-water. XIX International conference on chemical thermodynamics in Russia. Moscow, Russia, 2013, p. 260.
261. Feakins D., Bates F.M., Waghorne W.E., Lawrence K.G. Relative viscosities and quasi-thermodynamics of solutions of tert-butyl alcohol in the methanol-water systems. Journal of Chemical Society, Faraday Transaction 1 1993, v. 89, p. 3381-3388.
262. Glasstone S., Laidler K.J., Eyring, H. The Theory of Rate Processes: The Kinetics of Chemical Reactions, Viscosity, Diffusion and Electrochemical Phenomena. New York: McGraw-Hill, 1941, 611 p.
263. Evans D.F., Mitchell D.J., Ninham B.W. Ion binding and dressed micelles. Journal of Physical Chemistry 1984, v. 88, is. 25, p. 6344-6348.
264. Wadi R.K., Goyal, R.K. Temperature dependence of apparent molar volumes and viscosity B-coefficients of amino acids in aqueous potassium thiocyanate solutions from 15 to 35°C. Journal of Solution Chemistry 199, v. 21, is. 2, p. 163–170.
265. Hossain M.S., Biswas T.K., Kabiraz D.C., Islam Md.N., Huque M.E. Studies on sodium dodecylsulfate in aqueous and in aqueous amino acid solutions: Volumetric and viscometric approach. The Journal of Chemical Thermodynamics 2014, v. 71, p. 6-13.
266. Ebrahimi N., Sadeghi R. Volumetric and compressibility behavior of poly(propylene glycol)-amino acid aqueous solutions at different temperatures. The Journal of Chemical Thermodynamics 2015, v. 90, p. 129-139.
267. Lark B.S., Patyar P., Banipal T.S., Kishore N. Densities, partial molar volume, and heat capacities of glycine, L-alanine, and L-leucine in aqueous magnesium chloride solutions at different temperatures. Journal of Chemical and Engineering Data 2004, v. 49, is. 3, p. 553-565.
268. Yan Z., Wang J., Kong W., Lu J. Effect of temperature on volumetric and viscosity properties of some  $\alpha$ -amino acids in aqueous calcium chloride solutions. Fluid Phase Equilibria 2004, v. 215, is. 2, p. 143-150.
269. Yan Z., Wang J., Zheng H., Liu D. Volumetric properties of some  $\alpha$ -amino acids in aqueous guanidine hydrochloride at 5, 15, 25, and 35°C. Journal of Solution Chemistry 1998, v. 27, is. 5, p. 473-483.

270. Wang J., Yau Z., Zhuo K., J. Liu. Partial molar volumes of some  $\alpha$ -amino acids in aqueous acetate solutions at 308.15 K. *Biophysical Chemistry* 1999, v. 80, is. 3, p. 179-188.
271. Hakin A.W., Duke M.M., Marty J.L., Preuss K.E. Some thermodynamic properties of aqueous amino acid systems at 288.15, 298.15, 313.15 and 328.15 K: group additivity analysis of standard-state volumes and heat capacities. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions* 1994, v. 90, p. 2027-2035.
272. Rao M.V.R., Atreyi M., Rajeswari M.R. Estimation of partial molar volumes of  $\alpha$ -amino acids in water. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions* 1, 1984, v. 80, is. 8, p. 2027-2032.
273. Shen J.-L., Li Z.-F., Wang B.-H., Zhang Y.-M. Partial molar volumes of some amino acids and a peptide in water, DMSO, NaCl, and DMSO/NaCl aqueous solutions. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2000, v. 32, is. 6, p. 805-819.
274. Frank H.S., Evans M.W. Free Volume and Entropy in Condensed Systems III. Entropy in Binary Liquid Mixtures; Partial Molal Entropy in Dilute Solutions; Structure and Thermodynamics in Aqueous Electrolytes. *The Journal of Chemical Physics* 1945, v. 13, is. 11, p. 507-532.
275. Friedman H.L., Krishnan C.V. In Franks F. (Ed.). *Water: A Comprehensive Treatise: Aqueous Solutions of Simple Electrolytes*. vol. 3, Chapter 1. New York: Plenum Press, 1972, p. 1-35.
276. Gurney R.W. *Ionic Processes in Solution*. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc 1953, 302 p.
277. Anwar A., Mohd T., Rajan P., Firdoos A.I. Interaction of glycine with cationic, anionic, and nonionic surfactants at different temperatures: a volumetric, viscometric, refractive index, conductometric, and fluorescence probe study. *Colloid and Polymer Science* 2008, v. 286, is. 2, p. 183-190.
278. Harutyunyan L.R. Study of volumetric and viscometric properties of cationic surfactant cetylpyridinium bromide in aqueous solutions of ascorbic acid. *Proceedings of the Yerevan State University (Chemistry and Biology)* 2016, № 3, p. 3-8.
279. Bhat R., Ahluwalia J.C. Partial molar capacities and volumes of transfer of some amino acids and peptides from water to aqueous sodium chloride solutions at 298.15 K. *Journal of Physical Chemistry* 1985, v. 89, is. 7, p. 1099-1105.

280. Bunton C.A. Heterogeneous nucleation of crystallization. *Progress in Solid State Chemistry* 1973, v. 8, p. 239-281.
281. Fendler J.H., Fendler E.H. *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*. New York: Academic Press, 1975, 545 p.
282. *Reaction Kinetics in Micelles*. Cordes E.H. (Ed.). New York: Plenum Press, 1972, 157 p.
283. Szymula M., Narkiewicz-Michalek J. Ascorbic acid oxidation in SDS micellar systems. *Journal of Applied Electrochemistry* 2009, v. 39, is. 5, p. 681-687.
284. Shulka V., Upadhyay S.K. Brij-35 micellar catalysed chloramine-T oxidation of vitamins: A kinetic study. *Indian Journal of Chemistry* 2008, v. 47A, p. 1032-1036.
285. Hartani K.A. Micellar catalytic oxidation of ascorbic acid by potassium dichromate. *Research Journal of Chemical Sciences* 2014, v. 4, is. 6, p. 82-89.
286. Watanabe Y., Nakanishi H., Goto N., Otsuka K., Kimura T., Asachi S. Antioxidative properties of ascorbic acid and acyl ascorbates in ML/W emulsion. *Journal of Oil and Food Industries* 2010, v. 87, is 12, p. 1475-1480.
287. Uluata S., McClements D.J., Decker E.A. How the multiple antioxidant properties of ascorbic acid affect lipid oxidation in oil-in-water emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2015, v. 63, is 6, p. 1819-1824.
288. Chi Y., Sauve A.A. Nicotinamide Riboside, A Trace Nutrient in foods, as a vitamin B<sub>3</sub> with effects on energy metabolism and neuroprotection. *Current Opinion in Clinical Nutrition and Metabolic Care* 2013, v. 16, p. 657-661.
289. Sintra T.E., Ventura S.P.M., Coutinjo J.A.P. Superactivity induced by micellar systems as the key for boosting the yield of enzymatic reactions. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 2014, v. 107, p. 140-151.
290. Cid A., Morales J., Mejuto J.C., Briz-Cid N., Rial-Otero R., Simal-Gándara J. Thermodynamics of sodium dodecyl sulphate-salicylic acid based micellar systems and their potential use in fruits postharvest. *Food Chemistry* 2014, v. 151, p. 358-363.
291. Frankel E.N. Antioxidants in lipids foods and their impact on food quality. *Food Chemistry* 1996, v. 57, p. 51-55.



292. Frankel E.N. Interfacial lipid oxidation and antioxidation. *Journal of Oleo Science* 2001, v. 50, p. 387-391.
293. Frankel E.N., Mayer A.S. The problems of using one-dimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidants. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 2000, v. 80, p. 1925-1941.
294. Kim T.S., Decker E.A., Lee J.-H. Antioxidant capacities of  $\alpha$ -tocopherol, trolox, ascorbic acid and ascorbic palmitate in riboflavin photosensitized oil-in-water emulsions. *Food Chemistry* 2012, v. 133, p. 68-75.
295. Harutyunyan L.R., Lachinyan M.L., Harutyunyan R.S. Effect of surfactants on ascorbic acid and nicotinic acid atmospheric oxidation kinetics. *Proceedings of Yerevan State University (Chemistry and Biology)* 2016, № 1, p. 3-9.
296. Герасимов Я. И., Древинг В.П., Еремин Е.Н., Кисилев А.В. Курс физической химии. Москва: Химия, 1964, т. 2, 626 с.
297. Ваданян Р.Л., Ваданян Л.Р., Айрапетян С.А., Арутюнян Л.Р., Арутюнян Р.С. Антиоксидантное и прооксидантное действие аскорбиновой кислоты. *Химия растительного сырья*, 2015, № 1, с. 113-119.
298. Vardanyan R.L., Vardanyan L.R., Harutyunyan L.R., Harutyunyan R.S. Behavior of cooxidation of isopropyl ether of vitamin A with cumene in chlorobenzene. *Oxidation Communication* 2013, № 4, p. 845-851.
299. Громова В.Ф., Шаповал Г.С., Миронюк И.Е., Пивень В.И. Некоторые особенности действия аскорбиновой кислоты на окислительно-восстановительные реакции с участием кислорода. *Химико-фармацевтический журнал* 1995, т. 7, с. 3-5.
300. Ensign J.C., Rittenberg S.C. The pathway of nicotinic acid oxidation by a bacillus species. *Journal of Biological Chemistry* 1964, v. 239, p. 2285-2291.
301. Надиров Н.К. Токоферолы и использование в медицине и сельском хозяйстве. Москва: Наука, 1991, 334 с.
302. Vazquez B., Ortiz C., Roman J., Plasencia M.A., Lopez-Bravo A. Hydrophilic polymers derived from vitamin E. *Journal of Biomaterials Application* 2000, v. 14, is. 4, p. 367-388.

303. Полимеры медицинского назначения. Под ред. А.М. Сладкова (перевод с японского). Москва: Медицина, 1981, 247 с.
304. Chshmarityan J., Melik-Ohandjanyan L., Davtyan N., Harutyunyan R. Thermal oxidation of polyacrylamid in presence of vitamine "E" and nicotic acid. International conference "New polymers and radioprotectors for biology and medicine", Yerevan, Armenia, 2007, с. 63.
305. Арутюнян Л.Р., Мелик-Оганджян Л.Г., Хижняк Т.Д., Пахомов П.М., Арутюнян Р.С. Влияние витамина Е на кинетику эмульсионной полимеризации акриламида и на термоокисление полиакриламида. Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение, 2015, вып. 21, с. 183-188.
306. Серенсон У., Кэмпбел Т. Препаративные методы химии полимеров. М.: Иностранная литература, 1963, 399 с.
307. Чшмаритян Дж.Г., Арутюнян Л.Р., Григорян М.В., Григорян Дж.Д., Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М. Влияние природы эмульгатора на кинетику полимеризации акриламида в прямых эмульсиях. Инициатор динитрил азоизмасляной кислоты. Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение 2002, вып. 8, с. 195-200.
308. Чшмаритян Дж.Г., Сардарян Ш.А., Григорян М.В., Григорян Дж.Д., Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М. Кинетика инициированной ДАК полимеризации в прямых эмульсиях, стабилизированных анионными эмульгаторами. Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение 2006, вып. 12, с. 247-252.
309. Арутюнян Р.С., Григорян Дж.Д., Симонян Г.С., Апоян С.А., Григорян В.В., Григорян М.В., Бейлерян Н.М. Распределение водорастворимых мономеров в водно-толуольной системе и их влияние на физико-химические свойства системы. Журнал физической химии 2002, т. 76, № 5, с. 846-850.
310. Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П. Полиакриламид / Под ред. В.Ф. Куренкова. Москва: Химия, 1992, 192 с.
311. Фендлер Е., Фендлер Дж. Мицеллярный катализ в органических реакциях. В кн. Методы и достижения в физико-органической химии. М.: Мир, 1973, с. 222.
312. Dwars T., Paetzold E., Oehme G. Reaction in micellar systems. Angewandte Chemie Internatioanl Edition 2005, v. 44, is. 44, p. 7174-7199.

313. Schwarze M., Milano-Brusco J.S., Stempel V., Hamerla T., Wille S., Fischer C., Baumann W., Arlt W., Schomacker R. Rodium catalyzed hydrogenation reaction in aqueous micellar systems as green solvents. *RSC Advances* 2011, v. 1, is. 3, p. 474-483.
314. Wang P.-C., Lu M., Zhu J., Song Y.-M., Xiong X.-F. Regioselective nitration of aromatics under phase-transfer catalysis conditions. *Catalysis Communications* 2011, v. 14, is. 1, p. 42-47.
315. Ryu J.-H., Jang C.-J., Yoo Y.-S., Lim S.-G., Lee M. Supramolecular reactor in an aqueous environment: aromatic cross Suzuki coupling reaction at room temperature. *The Journal of Organic Chemistry* 2005, v. 70, is. 22, p. 8956-8962.
316. Lu G.-P., Cai C. Mannich reactions catalyzed by perchloric acid in Triton X10 aqueous micelles. *Catalysis Communications* 2010, v. 11, is. 8, p. 745-748.
317. Liu Q., Wei W., Lu M., Sun F., Li J., Zhang Y. Chloromethylation of aromatic compounds catalyzed by surfactant micelles in oil-water biphasic system. *Catalysis Letter* 2009, v. 131, is. 3-4, p. 485-493.
318. Samant B.S., Araf Y.P., Bhagwat S.S. Chlorination of aromatic compounds in micellar media: Regioselectivity. *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, v. 302, is. 1, p. 207-213.
319. Kobayashi S., Manabe K. Development of novel Lewis acid catalysts for selective organic reactions in aqueous media. *Accounts of Chemical Research* 2002, v. 35, is. 4, p. 209-217.
320. Bica K., Gartner P., Gritsch P.J., Ressmann A.K., Schroderb C., Zirbsc R. Micellar catalysis in aqueous-ionic liquid systems. *Chemical Communications* 2012, v. 48, p. 5013-5015.
321. Dwars T., Oehme G. Complex-catalyzed hydrogenation reactions in aqueous media. *Advanced Synthesis and Catalysis* 2002, v. 344, is. 3-4, p. 239-260.
322. Gaudin P., Jacquat R., Marion P., Pouilloux Y., Jerome F. Acid-catalyzed etherification of glycerol with long-alkyl-chain alcohols. *ChemSusChem* 2011, v. 4, is. 6, p. 719-722.
323. Cull J.E.W., Richard A., Scott J. Oxidative C-C coupling of 2,6-di-tert-butylphenol in aqueous media via catalytically active molybdate surfactants. *Green Chemistry* 2013, v. 15, is. 2, p. 362-364.
324. Bahrami K., Khodali M.M., Nejati A. Synthesis of 1,2-disubstituted benzimidazoles and 2-substituted benzothiazoles in SDS micelles. *Green Chemistry* 2010, v. 12, is. 7, p. 1237-1241.

325. Vashishtha M., Mishra M., Shah D.D. A novel approach for selective cross aldol condensation using reusable NaOH-cationic micellar systems. *Applied Catalysis A: General* 2013, v. 466, p. 38-44.
326. Deli J., Lonard T., Szabo D., Foldesi A. Potential bio-active pyrimidine derivatives. Part 1: 2-amino-4-aryl-8-arylidene-3,4,5,6,7,8-hexahydroquinazolines. *Pharmazie* 1984, v. 39, is. 8, p. 539-540.
327. Vashishtha M., Mishra M., Undre S., Singh M., Shah D.O. Molecular mechanism of micellar catalysis of cross aldol reaction: Effect of surfactant chain length and surfactant concentration. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2015, v. 396, p. 143-154.
328. Арутюнян Н.Г., Петросян Г.Г., Арутюнян Л.Р., Варданян Е.Я., Мкртчян С.Л., Арутюнян Р.С. Влияние додецилсульфата натрия на кинетику реакции метионин+гидропероксид кумола. Сборник трудов международной II научной конференции Горисского государственного университета, Горис, Армения, 2011, с. 103-108.
329. Петросян Г.Г., Варданян Е.Я., Арутюнян Н.Г., Арутюнян Л.Р., Арутюнян Р.С. Влияние катионного поверхностно-активного вещества на кинетику реакции метионин+гидропероксид кумола. *Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение* 2010, вып. 16, с. 378-383.
330. Bateman L., Hargrave K.R. Oxidation of organic sulfides. I. Interaction of cyclohexyl methyl sulfide with hydroperoxides in alcohols. II. Interactions of cyclohexyl methyl sulfide with hydroperoxides in hydrocarbones. *Proceedings of Royal Society* 1954, v. 224, p. 339-360.
331. Денисов Е.Т., Адамян В.В. Ингибирование цепных реакций. Москва: Институт химической физики в Черноголовке. Институт структурной макрокинетики РАН, 1996, 268 с.
332. Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. Москва: Химия, 1972, 448 с.
333. Simic M.G., Karel M. *Avtooxidation in Food and Biological Systems*. New York: Plenum Press, 1980, 191 p.
334. Slump P., Screuder A.W. Oxidation of methionine and cystine in foods treated with hydrogen peroxide. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 1973, v. 24, is. 6, p. 657-661.

335. Gardner H.W. Lipid hydroperoxide reactivity with proteins and amino acids: a review. *Journal Agricultural and Food Science* 1979, v. 27, is. 2, p. 220-229.
336. Karel M., Schaich K., Roy B.R. Involvement of cytochrome P-450 in the intracellular formation of lipid peroxides. *Journal Agricultural and Food Science* 1975, v. 23, is. 2, p. 158-163.
337. Торчинский Ю.М. Сера в белках. Москва: Наука, 1977, 304 с.
338. Schaich K., Karel M. Free radical reactions of peroxidizing lipids with amino acids and proteins: An ESR study. *Lipids* 1976, v. 11, is. 5, p. 392-400.
339. O'Brien P.J. *Intracellular Mechanisms for Lipid Peroxide Decomposition*. New York: Plenum Press, 1980, vol. 29, p. 563.
340. Gardner N.W., Kleiman R., Inyett G.E. Cystein adds to lipid hydroperoxide. *Lipids* 1977, v. 12, is. 8, p. 655-660.
341. Григорян С.К., Григорян К.Ф., Петросян Г.Г., Григорян Г.Л., Григорян Г.С., Варданян Е.Я. Кинетика и механизм реакции метионина с гидропероксидом кумола в водной среде. *Химический журнал Армении* 2002, т. 55, № 1-2, с. 44-52.
342. Drozd R., Naskalski J.W., Sznajd J. Oxidation of amino acids and peptides in reaction with myeloperoxidase, chloride and hydrogen peroxide. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)- Protein Structure and Molecular Enzymology* 1988, v. 957, is. 1, p. 47-52.
343. Requena J.R., Dimitrova M.N., Leqname G., Teijeira S., Prusiner S.B., Levine R.L. Oxidation of methionine residues in the prion protein by hydrogen peroxide. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 2004, v. 432, is. 2, p. 188-195.
344. Patrício E.S., Prado F.M., da Silva R.P., Carvalho L.A.C., Prates M.V.C., Dadamos T., Bertotti M., Di Mascio P., Kettle A.J., Meotti F.C. Chemical characterization of urate hydroperoxide, a pro-oxidant intermediate generated by urate oxidation in inflammatory and photoinduced processes. *Chemical Research in Toxicology* 2015, v. 28, is. 8, p. 1556-1566.
345. Перельман В.И. Краткий справочник химика. Москва: Химия, 1964, 620 с.
346. Gedom L.E., Goff H.M. Ligation modes for nicotinic acid binding to the chromium (III) salen complex. *Inorganic Chemistry* 1982, v. 21, is. 10, p. 3847-3848.

347. Ahuja I.S., Singh R., Rai C.P., Complexes of copper(II) with nicotinic acid and some related ligands. *Transition Metal Chemistry* 1977, v. 2, is. 1, p. 257-260 .
348. Appleby C.A., Wittenberg B.A., Wittenberg J.B. Nicotinic acid as a ligand affecting leghemoglobin structure and oxygen reactivity. *Proceedings of National Academy of Science of USA* 1973, v. 70, p. 564–568.
349. Urbanska J., Podsiadly H. Interaction of niacin with nickel (II) ions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2009, v. 637, is. 1-2, p. 55-62 .
350. Fazary A.E., Ju Y.-H., Rajhi A.Q., Alshihri A.S., Alfaifi M.Y., Alshehri M.A., Saleh K.A., Elbehairi S.E.I., Fawy K.F., Abd-Rabboh H.S.A. Bioactivities of novel metal complexes involving B vitamins and glycine. *Open Chemistry* 2016, v. 14, is. 1, p. 287-298.
351. Abu-Youssef M.A.M. Two new 3D network structures  $[Cd_3(nic)_4(N_3)_2(H_2O)]_n$  and  $[Zn(nic)(N_3)_2]_n$  (nic = nicotinate anion). *Polyhedron* 2005, v. 24, is. 14, p. 1829-1836 .
352. Rhim S.A., Hussain S., Farooqui M. Binary complex of nicotinic acid with transition metal ions in aqueous medium. *International Journal of Chemical Science* 2014, v. 12, is. 4, p. 1299-1304.
353. Liu Y., Wang J., Yang R., Xu X. Hydrothermal synthesis, crystal structure and antimicrobial activity of the nicotinate cobalt complex. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* 2013, v. 5, is. 12, p. 515-519.
354. Chylewska A., Ogryzek M., Chmurzyński L., Makowski M. Spectrophotometric, potentiometric, and conductometric studies of binary complex formation between copper (II) and three forms of vitamin B<sub>6</sub> in aqueous solutions. *Journal of Coordination Chemistry* 2015, v. 65, is. 21, p. 3761-3775.
355. Zhu Y.C., Zhang M.A., Wu J.G., Deng R.W. The study of equilibrium and formation constants of some transition metal complex with vitamin B<sub>6</sub> in solution by potentiometry. *ChemPep* 2001, v. 55, is. 40, p. 229-232.
356. Ибрагимова З.З. Процессы ассоциации и комплексообразования ряда переходных металлов с комплексонами, ароматическими кислотами и диаминами в растворах анионных и ионных ПАВ. Дисс. ... канд. хим. наук. Казань, 1998.

- 357.Скворцова Е.А. Реакции комплексообразования кобальта (II) и никеля (II) с участием гидрофобных лигандов в растворах мицеллообразующих поверхностно-активных веществ. Дисс. ... канд. хим. наук. Казань, 2001.
- 358.Чистяков Ю.В. Основы бионеоранической химии. Москва: Химия, КоллосС, 2007, 539 с.
- 359.Киселев Ю.М., Добрынина Н.А. Химия координационных соединений. Москва: Академия, 2007, 352 с.
- 360.Казарян А.Г. Комплексообразование в системе биоион ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ )-биолиганд (никотиновая кислота, пиридоксин)-пентадецилсульфонат натрия-вода. Дисс. ... канд. хим. наук. Ваназор, 2015.
- 361.Harutyunyan L.R., Ghazaryan A.H., Petrosyan G.G., Mkhitaryan R.P., Harutyunyan R.S. Effect of vitamins nicotinic acid, pyridoxine and  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  metal-ions on critical micelle concentration of anionic, cationic and nonionic surfactants in aqueous solutions. Proceedings of the Yerevan State University (Chemistry and Biology) 2015, № 2, p. 3-8.
- 362.Witte P.M., Engbert J.B.F.N. Micelle-polymer complexes aggregation numbers. Micellar rate effects and factors determining the complexation process. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 1989, v. 36, is. 4, p. 417-426.
- 363.Stigter D. Micelle formation by ionic surfactants. IV Electrostatic hydrophobic free energy from Stern-Gouy ionic double layer. Journal of Physical Chemistry 1975, v. 79, is. 10, p. 1015-1022.
- 364.Волков В.А., Винс В.Г., Радионов Р.В. Влияние катионов на мицеллообразование алкилсульфатов в водных растворах. Известия ВУЗ-ов, химия и химическая технология 1975, т. 18, № 6, с. 983-986.
- 365.Волков В.А. Гидратация неионных поверхностно-активных веществ и мицеллообразование в их водных растворах. Коллоидный журнал 1976, т. 38, № 1, с. 135-136.
- 366.Новаковский М. С. Лабораторные работы по химии комплексных соединений. Харьков: Изд-во ХГУ, 1972, 233 с.
- 367.Булатов М.И., Каликин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектроскопическим методам анализа. Ленинград: Химия, 1982, 108 с.

368. Казарян А.Г., Мкртчян С.Л., Петросян Г.Г., Арутюнян Л.Р., Арутюнян Р.С. Комплексообразование в системах  $\text{Me}^{2+}$ -Вит В<sub>6</sub>-пентадецилсульфонат натрия-вода. Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Успехи синтеза и комплексообразования». Москва, Россия. Тезисы докладов, часть 2, 2014, с. 61.
369. Harutyunyan L.R., Ghazaryan A.H., Harutyunyan R.S. Complex formation in the system  $\text{Zn}^{2+}$ -pyridoxine-water in the presence of surfactant. 27<sup>th</sup> International Chugaev conference on coordination chemistry, N. Novgorod, Russia. Book of Abstracts, 2017, p. 260.
370. Казарян А.Г., Арутюнян Р.С., Зейтагян Г.М., Арутюнян Л.Р. Изучение комплексообразования в системе кобальт (II)-никотиновая кислота-пентадецилсульфонат натрия-вода. Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение 2014, вып. 20, с. 294-298.
371. Довлатян А.К., Казарян А.Г., Арутюнян Л.Р., Бадалян Г.Г., Арутюнян Р.С. Кванто-химическое моделирование комплексообразования в системе  $\text{Co}^{2+}$ -никотиновая кислота в присутствии поверхностно-активного вещества с использованием полуэмпирических методов расчета. Химический журнал Армении 2017, т. 70, № 1-2, с. 45-53
372. Köse D.A. Synthesis and characterization of bis(niconiamide) *m*-hydroxybenzoate complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II). Журнал неорганической химии 2007, т. 52, № 9, с. 1480-1486.
373. Zsakó J., Pokol G., Novák Cs., Várhelyi Cs., Dobó A., Liptay G. Kinetic Analysis of TG Data XXXV. Spectroscopic and thermal studies of some cobalt(III) chelates with ethylenediamine. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2001, v. 64, is. 2, p. 843-856.
374. Icbudak H., Olmez H., Yesilel O.Z., Aslan F., Naumov P., Jovanovski G., Ibrahim A.R., Usman A., Fun H.K., Chantrapromma S., Ng S.W. Synthesis, characterization and crystal structures of novel amine adducts of metal saccharinates, orotates and salicylates. Journal of Molecular Structure 2003, v. 675, is. 1-3, p. 255-270.
375. Jurca T., Marian E., Cavalu S. Raman and SERS investigation of new synthesized nicotinic acid metallic complexes. Revista de Chimie 2009, v. 60, is. 3, p. 320-332.
376. Muhyedeen B.R.J. Crown ethers and its derivatives coding. Iraqi Journal of Chemistry 2002, v. 28, p. 1-3.



- 377.Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометальные комплексы и их применение в аналитической химии. Москва: Химия, 1983, 222 с.
- 378.Попл Дж.А. Кванто-химические модели. Успехи физических наук 2002, т. 172, № 3, с. 349-356.
- 379.Блатов В.А., Шевченко А.П., Пересыпкина Е.В. Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии. Учебное пособие. Самара: Универс-групп, 2005, 32 с.
- 380.Mazurkiewicz J., Tomasik P. Contribution to the understanding effects of weak electrical phenomena. Natural Science 2010, is. 11, v. 2, p. 1195-1210.
- 381.Riahi S., Eynollahi S., Ganjali M.R. Calculation of standard electrode potential and study of solvent effect on electronic parameters of anthraquinone-1-carboxylic acid. International Journal of Electrochemical Science 2009, v. 4, is. 8, p. 1128-1137.
- 382.Неволин Ф.М. Методы очистки поверхностно-активных веществ. ЖВХО им. Д.И. Менделеева 1966, т. 11, с. 445-448.
- 383.МcKee Т., McKee J.R. Biochemistry. The Molecular Basis of Life, 6<sup>th</sup> ed. Amino Acids, Peptides and Proteins, Chapter 5. New York: Oxford University Press, 2010, p. 228-356.
- 384.Храмкина М.Н. Практикум по органическому синтезу. Ленинград: Химия, 1977, 320 с.
- 385.Dainton F.S., Tordoff M. The polymerization of acrylamide in aqueous solution. Part 3.—The hydrogen peroxide photosensitized reaction at 25° C. Transaction of the Faraday Society 1957, v. 53, p. 499-511.
- 386.Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. Москва: Высшая школа, 1973, 208 с.
- 387.Pandey S., Acree Jr.W.E., Fetzer J.C. Cetylpyridinium chloride micelles as a selective fluorescence quenching solvent media for discriminating between alternant versus nonalternant polycyclic aromatic hydrocarbons. Talanta 1997, v. 45, is. 1, p. 39-45.
- 388.Tringali A.E., Kim S.K., Brenner H.C. ODMR and fluorescence studied of pyrene solubilized in anionic and cationic micelles. Journal of Luminescence 1999, v. 81, is. 2, p. 85-100
- 389.Turro N.J., Yekta A. Luminescent probes for detergent solutions. A simple procedure for determination of the mean aggregation number of micelles. Journal of American Chemical Society 1978, v. 100, is. 18, p. 5951-5953.

390. Эмульсии. Под ред. Ф. Шермана. Ленинград: Химия. 1972, 448 с.
391. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. Москва: Академия 1965, с. 32.
392. Чшмаритян Дж.Г., Арутюнян Л.Р., Григорян М.В., Григорян Дж.Д., Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М. Влияние природы эмульгатора на кинетику полимеризации акриламида в прямых эмульсиях. Инициатор динитрил азоизомасляной кислоты. Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение 2002, вып. 8, с. 195-200.