

ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆԻ ԱՆՎԱՆ
ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՖԻԶԻԿԱՅԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏ

ԼՈՒՍԻՆԵ ՌՈՍԻՎԻ ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ
ՄԱԿԵՐԵՎՈՒԹԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ ՆՅՈՒԹ-ԱՄԻՆԱԹՔՈՒ/ՎԻՏԱՄԻՆ-
ՋՈՒՐ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ ԵՎ ԴՐԱՆՑ ԴԵՐԸ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՈՒ
ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՑԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

Բ.00.04 – “Ֆիզիկական քիմիա” մասնագիտությամբ քիմիական
գիտությունների դոկտորի գիտական աստիճանի հայցման
ատենախոսության

Ս Ե Ղ Մ Ա Գ Ի Ր

Երևան – 2018

ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ им. А.Б. НАЛБАНДЯНА НАН РА

ԱՐՄԻՅԱՆ ԼՍՍԻՆԵ ՐՈՄԻԿՈՎՆԱ

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

ԱՎՏՈՐԵՓԵՐԱՏ

диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук по
специальности 02.00.04- “Физическая химия”

Երևան – 2018

Ատենախոսության թեման հաստատվել է ԵՊՀ Քիմիայի ֆակուլտետում

Գիտական խորհրդատու՝

քիմիական գիտությունների դոկտոր,
պրոֆեսոր **Ռ.Ս. Հարությունյան**

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝

քիմիական գիտությունների դոկտոր,
պրոֆեսոր **Յու.Ֆ. Ջույե**
քիմիական գիտությունների դոկտոր
Ս. Դ. Արսենյան
Ֆիզ.-մաթ. գիտությունների դոկտոր,
պրոֆեսոր **Վ.Գ. Բարխուդարյան**

Առաջատար կազմակերպություն՝

**Բելառուսի ԳԱԱ Ընդհանուր և
անօրգանական քիմիայի ինստիտուտ**

Պաշտպանությունը տեղի կունենա 2018 թ. մարտի 15-ին ժամը 15⁰⁰-ին ՀՀ ԳԱԱ Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտում գործող ՀՀ ԲՈՀ-ի Քիմիայի 017 մասնագիտական խորհրդում (0014, Երևան, Պ. Սևակի փող., 5/2):

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀՀ ԳԱԱ Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտի գրադարանում:

Սեղմագիրը առաքված է 2018 թ. փետրվարի 9-ին

Մասնագիտական խորհրդի գիտ. քարտուղար,
քիմիական գիտությունների թեկնածու

Հ.Գ. Հաչոբյան

Тема диссертации утверждена на факультете Химии ЕГУ

Научный консультант:

доктор химических наук,
профессор **Р.С. Арутюнян**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор **Ю.Ф. Зуев**
доктор химических наук
С.Д. Арсентьев
доктор физ.-мат. наук,
профессор **В.Г. Бархударян**

Ведущая организация:

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси

Защита диссертации состоится 15 марта 2018 г. в 15⁰⁰ часов на заседании специализированного совета 017 ВАК РА «Химия», действующего при Институте химической физики им А.Б. Налбандяна НАН РА (0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химической физики НАН РА.

Автореферат разослан 9 февраля 2018 г.

Ученый секретарь специализированного совета,
кандидат химических наук

А.Г. Акопян

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 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 и солюбилизации протеинов, влияния ПАВ на сворачивание и разворачивание белка, которые зависят от концентрации ПАВ и белков, а также от природы белка. 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. 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).

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, применяются в качестве сырья для приготовления L-Дора или в качестве фармацевтического средства для лечения болезни Паркинсона. 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. 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. Благодаря своей способности образовывать сернистые цепи, Мет способствует укреплению структуры волос и ногтей. Лизин используется в качестве пищевой добавки, способствующей всасыванию и сохранению кальция в

организме, а также способствует 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.

Изучение взаимодействий АК с амфифилами имеет не только фундаментальное значение, но и огромное значение для технического применения, а также *in vivo*. Большинство промышленных, биологических, фармацевтических и косметических систем содержат в качестве основных ингредиентов и ПАВ, и АК. ПАВ и АК совместно широко применяются в химической инженерии, в препаратах медицинского назначения, в косметике и в пищевых продуктах. 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. Благодаря неионному характеру, неионные ПАВ могут рассматриваться в качестве ферментных моделей для исследования процессов *in vivo*. 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. Известно, что анионные ПАВ также обладают бактерицидной активностью по отношению к грамм-положительным бактериям, а наиболее широко используемое анионное ПАВ додецилсульфат натрия (ДСН) действует как мощный денатурирующий агент белка, мощнее, чем мочевины и гидрохлорид гуанидина. 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 и принимают непосредственное участие практически во всех процессах метаболизма. 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

мышечной дегенерации в пожилом возрасте. 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 В₁ (тиамин), витамин В₆ (пиридоксин) и витамин В₁₂ (цианокобаламин) являются предшественниками различных коэнзимов, и их дефицит может привести к нарушению функционирования живых организмов на эпидемических уровнях. Витамин В₁ является коэнзимом для декарбоксилазы. Дефицит этого витамина нарушает углеводный обмен и функцию сердечнососудистой системы. Основное значение витамина В₆ в организме заключается в том, что он играет роль биокатализатора в химических процессах, особенно в метаболизме триптофана. Витамин В₁₂ 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.

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.

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. Основными активными компонентами таких материалов являются различные витамины, токоферолы, флавоноиды, каротины, которые обладают антиоксидантными свойствами.

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.

Комплексы биометалл-ионов с витаминами обладают биологическими и медицинскими свойствами, 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. Константы устойчивости комплексов металл-ионов с витаминами определяются для оценки потенциальности их

применения в качестве антидотов для отравления металла в биологической системе.

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 металл-ионами

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 + гидропероксид кумола (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); 4th 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, выводы и списка использованной литературы, включающего 392 наименований. Работа изложена на 242 страницах, содержит 55 рисунков и 92 таблицы.

Краткое содержание работы. В введении обоснована актуальность темы, изложена цель, научная новизна, практическая значимость полученных результатов.

В первой главе приведены и обсуждены литературные сведения и экспериментальные данные о закономерностях мицеллообразования разных ПАВ в присутствии АК и Вит, представлены данные о влиянии разных факторов на процесс мицеллообразования и на мицеллярные параметры ПАВ в присутствии АК/Вит.

Во второй главе представлены результаты изучения реакций с участием ПАВ и АК/Вит.

В третьей главе изложены полученные экспериментальные данные о влиянии ПАВ на закономерности комплексообразования в системе металл-ион-Вит-вода. В четвертой главе описаны методики проведения экспериментов. В конце работы приведены основные выводы и список использованной литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ АМИНОКИСЛОТ И ВИТАМИНОВ НА КРИТИЧЕСКУЮ КОНЦЕНТРАЦИЮ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И НА ТЕРМОДИНАМИКУ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ

Анализ литературных данных о влиянии 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 (а основном глицина, аланина и лейцина). В данной диссертационной 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.

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.

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ)- важнейший параметр мицеллярных растворов. ККМ определяется как концентрация ПАВ, при которой в ее растворе возникает большое число мицелл, находящихся в термодинамическом равновесии с молекулами (ионами) ПАВ, и резко изменяет 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 (ионами) и мицеллами ПАВ.

Экспериментально определены значения ККМ изученных ПАВ в водных растворах в отсутствие и в присутствии АК и Вит при разных температурах. 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. 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. Значения ККМ ионных ПАВ растут с ростом концентрации АК и Вит. Известно, что АК являются структуроразрушающими веществами и в мицеллярных растворах способствуют уменьшению гидрофобности, которая является движущей силой мицеллообразования. Предполагается, что этот механизм влияния действует также и в присутствии Вит, как и в присутствии многих добавок - неэлектролитов.

В случае систем, содержащих ионные ПАВ, весомую роль играют также электростатические взаимодействия. Цвистер-ионные группы АК сильно связываются с катионом цетилпиридиния и анионом пентадецилсульфоната, тем самым препятствуя мицеллообразованию и приводя к росту ККМ бромида цетилпиридиния (ЦПБ) вследствие дегидратации гидрофильных групп ПАВ. 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. Электростатические взаимодействия весомую роль играют также в процессе мицеллообразования в системе ионное ПАВ-Вит-вода. Вит В₁ и В₆ являются солями с положительно заряженными центрами, следовательно молекулы Вит В₁ и В₆ взаимодействуют с заряженными группами ПАВ DS^- и CP^+ . Из вышеизложенного можно заключить, что выявленные закономерности мицеллообразования изученных систем являются результатом совместного действия разных факторов. Значения ККМ изученных неионных ПАВ уменьшаются в присутствии АК и Вит. Снижение ККМ неионных ПАВ в присутствии добавок может быть результатом сольубилизации (внедрения) добавок в мицеллы, 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 межфазного натяжения между мицеллой, гидрофобным ядром и водным растворителем. Все эти факторы способствуют снижению ККМ неионных ПАВ в водных растворах в присутствии добавок.

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

Значения ККМ изученных ПАВ уменьшаются в ряду глицин-аланин-лейцин-фенилаланин (Рис. 1). 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.

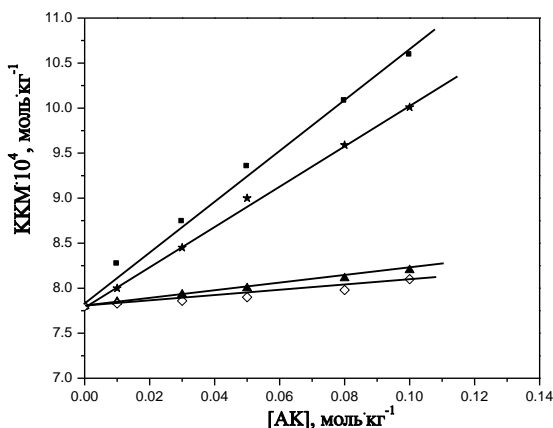


Рис. 1. Зависимость ККМ ЦПБ в водных растворах АК от концентрации АК при 303.15 К. ■ Глицин; ☆ Аланин; ▲ Лейцин; ◇ Фенилаланин.

Изучение термодинамических параметров мицеллообразования дает возможность сделать предположения о месте локализации добавок в мицелле. Например, показано, что сильные взаимодействия между молекулами Ас и мицеллами более выражены при низких концентрациях Ас. Это позволяет предположить, что Ас при низких концентрациях локализуется на внешней поверхности мицелл (outer palisade layer of micelle) (Рис. 2). Аналогичные предположения сделаны также для других изученных добавок.

Мицеллообразование анионного ПАВ пентадецилсульфоната натрия (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. Экспериментально определенные значения ККМ ПДСН в этанольных растворах в отсутствие и в присутствии витаминов Е и А при разных температурах приведены в Табл. 1. Из данных, приведенных в Табл. 1 следует, что значения ККМ ПДСН в этанольных растворах растут с ростом температуры, что является результатом разрыхления структуры органического растворителя. 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.

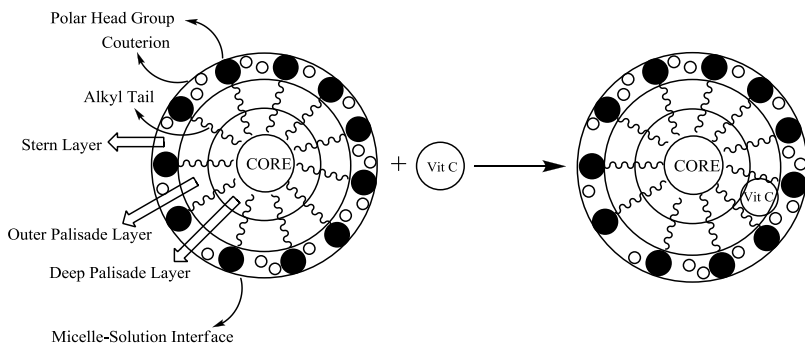


Рис. 2. Локализация Ас на внешней поверхности ионной мицеллы.

Таблица 1. Значения ККМ ПДСН в этанольных растворах в отсутствие и в присутствии витамина Е и витамина А при разных температурах.

	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	3.70
5.0	3.42	3.57	3.80	3.90

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

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

Лецитин (Ле) - биологически активное водонерастворимое вещество, обладающее эмульгирующим, стабилизирующим, фармацевтическим и другими свойствами, широко применяется в пищевой промышленности и фармацевции.

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. 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, которые предопределяют области его применения.

Изменение свойств системы Ле-этанол-вода проявляется и на зависимости плотности изученной системы от концентрации Ле в отсутствие и в присутствии воды (Рис. 3). Сравнивая кривые плотности для систем Ле-этанол-вода и Ле-этанол, приведенные на Рис. 3, можно выявить, что 1) в спиртовом растворе увеличение концентрации Ле приводит к монотонному росту плотности системы (Рис. 3, кр. 1); 2) присутствие воды в системе Ле-этанол приводит к сложному ходу кривой зависимости $\rho = f([Le])$ (Рис. 3, 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.

Известно, что этанол и Ле снижают межфазное натяжение на границе раздела фаз вода - толуол. Обычно поверхностное натяжение ПАВ коррелируется с их стабилизирующей способностью. Стабильность эмульсий вода/толуол и толуол/вода изучалась при совместном применении Ле и анионного ПДСН. Установлено, что при совместном применении Ле и ПДСН увеличивается стабильность как прямых, так и обратных эмульсий. Полученные результаты полезны при применении Ле в качестве стабилизатора в разных областях.

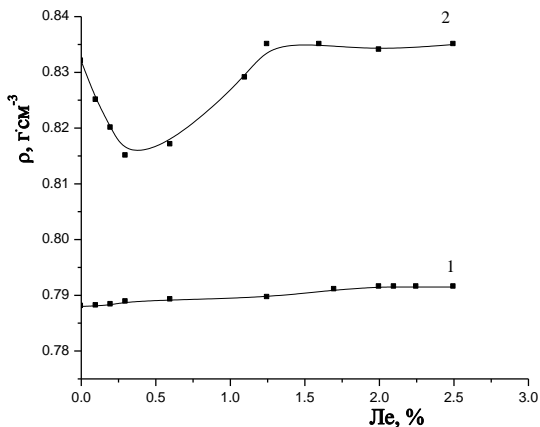


Рис. 3. Зависимости плотности систем Ле-этанол (1) и Ле-этанол-вода (2, содержание воды 12 масс %) от концентрации Ле, $T=303.15$ К.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕННЫЕ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ
ИЗУЧЕНИЕМ СИСТЕМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО -
АМИНОКИСЛОТА-ВОДА И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО -
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.

Таблица 2. Значения коэффициента B ОС-25 в водных растворах АК в домицеллярных и в мицеллярных областях при разных температурах.

	[АК], моль кг ⁻¹				B , дм ³ моль ⁻¹			
	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

Таблица 2. (продолжение)

	[АК], моль кг ⁻¹				<i>B</i> , дм ³ моль ⁻¹			
	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			
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

Данные вискозиметрии анализировались согласно уравнению Джонса-Дола:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A c^{\frac{1}{2}} + B c \quad (1)$$

Коэффициент *B* отражает структурные изменения в результате взаимодействия растворенное вещество-растворитель 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. 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. 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.

Таблица 3. Значения коэффициента B изученных ПАВ в водных растворах Ас в домицеллярных и в мицеллярных областях при разных температурах.

	$B, \text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$							
	домицеллярная область				мицеллярная область			
	298.15	303.15	308.15	313.15	298.15	303.15	308.15	313.15
	К	К	К	К	К	К	К	К
	ДСН-Ас-вода							
$[\text{Ас}] \cdot 10^2, \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$								
0	2.23	1.86	1.45	0.94	4.13	3.89	3.65	3.52
1	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

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. Предполагается, что это связано с присутствием полярной $-OH$ 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. Выявлено, что с ростом концентрации Ас/НК коэффициент B в основном принимает положительные значения как в домицеллярной, так и в

мицеллярной области изученных ПАВ, т.е. доминирующим является ориентационный компонент вязкости (Табл. 3).

ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО-АМИНОКИСЛОТА/ВИТАМИН-ВОДА

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

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 следующим соотношением:

$$\Delta_{II}\Phi_v^0 = \Phi_v^0 \text{ (в водных растворах ПАВ)} - \Phi_v^0 \text{ (в воде)} \quad (2)$$

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. К положительным значениям $\Delta_{II}\Phi_v^0$ приводит также ион-ионное взаимодействие вследствие уменьшения эффекта электрострикции. 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 разрушения структуры воды вокруг этих групп в результате косферического перекрытия, согласно модели Франка и Эванса.

Из данных, приведенных в Табл. 4 следует, что отсутствуют общие закономерности изменений параметра $\Delta_{II}\Phi_v^0$ для изученных АК. Однако значения объемов переноса системы ОС-25-АК-вода для АК, которые различаются гидрофобностью, весьма малы. Этот факт указывает на присутствие равновесия в взаимодействиях цвитер-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 4. Значения стандартных объемов переноса ($\Delta_H \Phi_v^0$) для систем ОС-25-АК-вода при разных температурах.

	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^{-1} (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^{-1} (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

Таблица 5. Значения стандартных объемов переноса ($\Delta_H \Phi_v^0$) для систем ПДСН-АК-вода при разных температурах.

	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
$\Delta_H \Phi_v^0, \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$				
[ПДСН]= $0.2 \cdot 10^{-3}$ моль л^{-1} (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^{-1} (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

Из данных, приведенных в Табл. 5 следует, что значения $\Delta_H \Phi_v^0$ 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 $\Delta_H \Phi_v^0$ хоть и растут с ростом температуры, но остаются отрицательными. Рост $\Delta_H \Phi_v^0$ 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. 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 6. Значения объемов переноса ($\Delta_{II}\Phi_v^0$) для систем ПАВ-Ас-вода при разных температурах.

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

Из данных, приведенных в Табл. 6 следует, что значения $\Delta_{II}\Phi_v^0$ положительны для ПАВ-Ас-вода. Взаимодействия между ПАВ и Ас можно представить как: 1) взаимодействие иона пиридиния ЦПБ/додецилсульфата ДСН с –О-Н группой Ас; 2) взаимодействие иона пиридиния ЦПБ//додецилсульфата ДСН с атомом –О- в кольце Ас; 3) взаимодействие иона пиридиния ЦПБ//додецилсульфата ДСН с атомом –О- карбоксильной группы Ас; 4) взаимодействие иона Вг/Na⁺ с –Н-атомом –О-Н группы Ас; 5) ион-гидрофобные взаимодействия между ионами ПАВ и неполярными частями молекул Ас и 6) гидрофобно-гидрофобные взаимодействия между алкильными цепями ПАВ 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 разрушения структуры воды, которая

образуется вокруг этих групп в результате косферического перекрытия, согласно модели, предложенным Франком и Эвансом. Из данных, приведенных в Табл. 6 следует, что в системе ПАВ-Ас-вода доминирующими являются взаимодействия (1)-(4).

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, 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 цвитер-ионных групп АК с ионными группами/полиоксиэтиленными частями ПАВ и солюбилизацией Вит в мицеллах. Закономерности объемных параметров изученных систем также являются результатом вышеперечисленных взаимодействий

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

В последние годы большое внимание уделяется изучению антиоксидантных свойств Вит в присутствии ПАВ. 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. 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. Молекулярные ассоциаты, например, мицеллы, могут служить моделью микроокружающей среды, существующей в биологических системах, и тем самым значительно способствовать пониманию естественных процессов. Исходя из вышеизложенного, изучено атмосферное окисление Ас и НК методом УФ- спектроскопии в присутствии ПАВ различной природы.

Кинетические кривые $A = f(t)$ при атмосферном окислении Ас в присутствии различных ПАВ представлены на Рис. 4, а концентрационные зависимости $A = f[ПАВ]$ – на Рис. 5. Аналогичные зависимости получены и при атмосферном окислении НК.

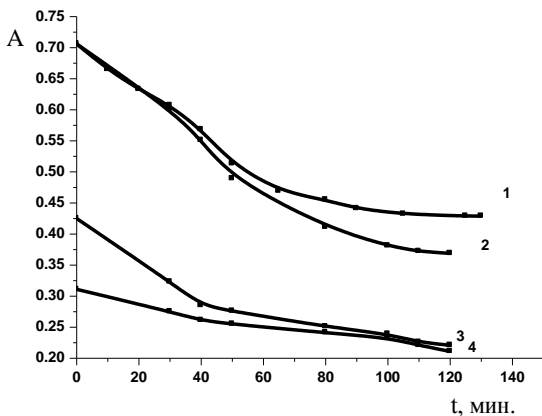


Рис. 4. Кинетические кривые атмосферного окисления Ас в системах: 1. Ас-Н₂О; 2. Ас-ДСН-Н₂О; 3. Ас-ДТАХ-Н₂О; 4. Ас-ОС-20-Н₂О. [Ас] = 0.12 · 10⁻⁴ моль л⁻¹, [ДСН]=2.00 · 10⁻³ моль л⁻¹; [ДТАХ]=1.00 · 10⁻² моль л⁻¹; [ОС-20] = 0.11 · 10⁻³ моль л⁻¹. λ=265 нм.

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:

$$\lg \frac{a}{a-x} = \frac{Kt}{2.3}, \quad (3)$$

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

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

Из данных Рис. 5,6 и рассчитанных значений начальной скорости атмосферного окисления Вит 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, 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.

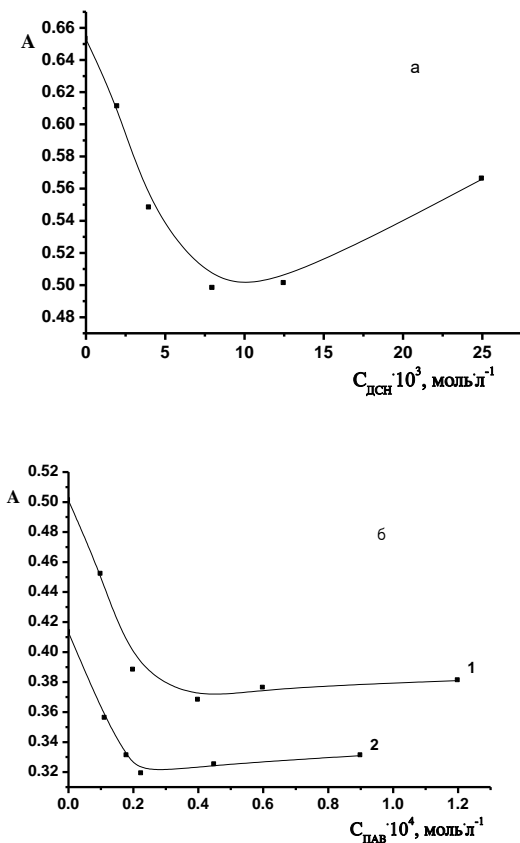


Рис. 5. Зависимости оптической плотности (A) растворов Ас-ПАВ-вода от концентрации ПАВ; а) ДСН, б) ДТАХ (1) и ОС-20 (2). $[Ac] = 0.12 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $\lambda = 265 \text{ нм}$.

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 встретиться, что приводит к уменьшению скорости окисления. Следует отметить также, что в результате окисления гидратированной формы Ас/НК происходит уменьшение интенсивности абсорбции.

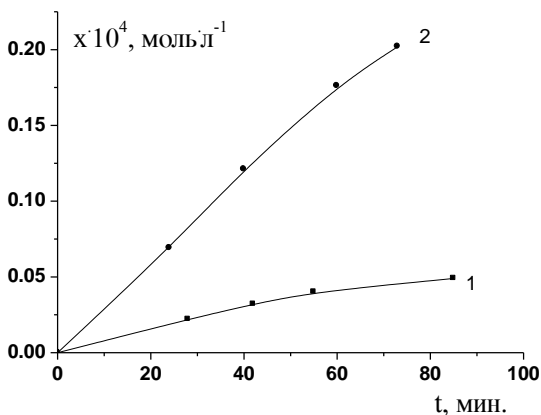


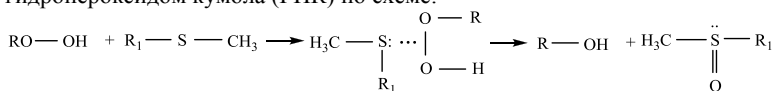
Рис. 6. Зависимости количества прореагированного витамина (x) от t .
 $[Ac] = 0.12 \cdot 10^{-4}$ моль $л^{-1}$ (1), $[HK] = 3 \cdot 10^{-4}$ моль $л^{-1}$ (2).

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА 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 реакцию среду поверхностно-активного вещества (ПАВ). Известно, что ПАВ имеют как положительное, так и отрицательное каталитическое действие на химические процессы. Это обусловлено формой наличия ПАВ в данной среде (мицеллярной или немиецеллярной), а также молекулярными (ионными) и кооперативными (мицеллярными) взаимодействиями с компонентами реагирующей системы. Мицеллы влияют на реакции, протекающие в водной среде, сольбилизируя гидрофобные соединения.

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. 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. Также, серосодержащие АК играют важную роль как антиоксиданты при утилизации выше допустимых количеств гидропероксидов, накопленных вследствие различных патологий в живом организме. В литературе представлены

многочисленные работы, посвященные реакциям Мет с пероксидными соединениями, в которых всесторонне рассмотрены механизмы их взаимодействия. Мет непосредственно реагирует с пероксидами, благодаря сульфидной группе в молекуле. В частности показано, что Мет окисляется гидропероксидом кумола (ГПК) по схеме:



а скорость реакции описывается кинетическим уравнением второго порядка. Авторами 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 %.

Кинетические кривые расхода ГПК при разных концентрациях изученных ПАВ представлены на Рис. 7-9 на основании которых определены значения скорости реакции ГПК+Мет (Табл. 7). 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. 7). Мицеллы же ОС-25 по всей вероятности сольбилизируют одно из реагирующих веществ, скорее всего молекулы ГПК, которые более гидрофобны, чем молекулы Мет (об этом свидетельствуют значения их растворимости в воде 1.5 % (292.15 К) и 3.0 % (293.15 К), 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. 8). 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. 9). Можно предположить, что причиной замедления процесса в присутствии мицелл ЧАС является сольбилизация ГПК в мицеллах, как и в случае ОС-25.

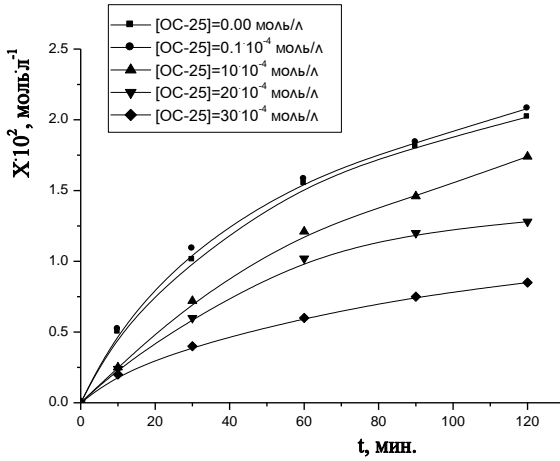


Рис. 7. Кинетические кривые расхода ГПК при разных концентрациях ОС-25. [ГПК]=[Мет]= 0.05 моль л⁻¹; T =313.15 К.

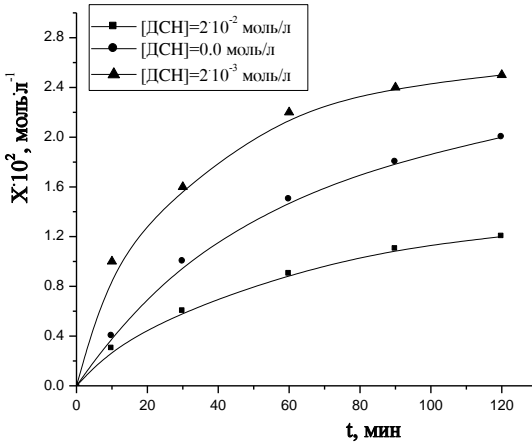


Рис. 8. Кинетические кривые расхода ГПК при разных концентрациях ДСН. [ГПК]=[Мет]= 0.05 моль л⁻¹; T =313.15 К.

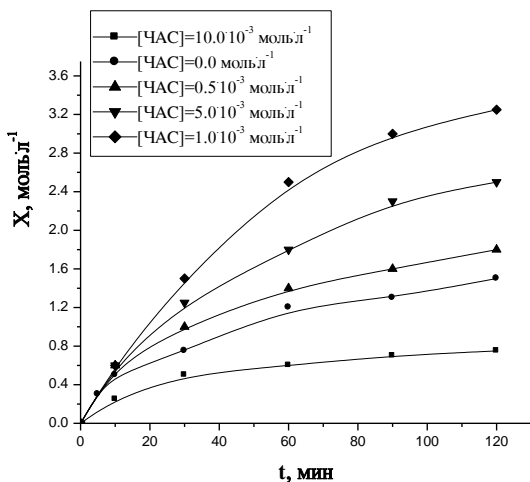


Рис. 9. Кинетические кривые расхода ГПК при разных концентрациях ЧАС. $[ГПК] = [Мет] = 0.05 \text{ моль·л}^{-1}$; $T = 313.15 \text{ К}$.

Таблица 7. Значения скорости реакции Мет+ГПК при разных концентрациях ОС-25. $[Мет] = [ГПК] = 0.05 \text{ моль·л}^{-1}$; $T = 313.15 \text{ К}$.

$[ОС-25] \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹	0.0	0.1	10	20	30
$10^4 W_0$, моль·л ⁻¹ ·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. По кинетическим кривым определены значения W_0 . 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. Следовательно, суммарный порядок реакции в присутствии изученных ПАВ равен 2 и скорость реакции выражается уравнением:

$$W = k[ГПК][Мет] \quad (4)$$

Как уже отмечалось, из литературных данных следует, что суммарный порядок реакции Мет+ГПК в водной среде равен 2. Как следует из представленных данных, в присутствии изученных ПАВ суммарный порядок реакции Мет+ГПК 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.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ-ИОН (Me^{2+})- НИКОТИНОВАЯ КИСЛОТА/ВИТАМИН В₆-ВОДА В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

В настоящее время большое внимание уделяется вопросам комплексообразования в системах металл-ион -лиганд-вода в присутствии ПАВ. 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.

Установлено, что в присутствии ПДСН во внутреннюю сферу комплекса входят две молекулы Вит В₆ и четыре молекулы НК, а отрицательный ион ПДСН ($C_{15}H_{31}SO_3^-$) находится во внешней сфере. Комплексы могут быть представлены общей формулой

$$[Me^{2+}(HK)_4(H_2O)_2] \cdot 2C_{15}H_{31}SO_3^- \quad \text{и}$$

$$[Me^{2+}(BumB_6)_2(H_2O)_2] \cdot 2C_{15}H_{31}SO_3^-.$$

Структурные формулы комплексов Co^{2+} -Вит В₆-вода в отсутствие ПДСН и Zn^{2+} -Вит В₆-вода в присутствии ПДСН представлены на Рис. 10,11. В Табл. 8 приведены значения констант устойчивости комплексов Me^{2+} -НК/Вит В₆-вода в отсутствие и в присутствии ПДСН. Значения констант устойчивости изученных комплексов в присутствии ПДСН уменьшаются по сравнению со значениями в отсутствие ПДСН.

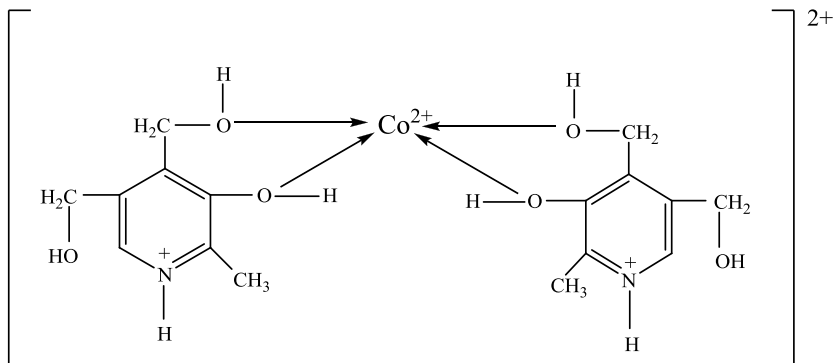


Рис. 10. Структурная формула комплекса Co^{2+} -Вит В₆-вода в отсутствие ПДСН.

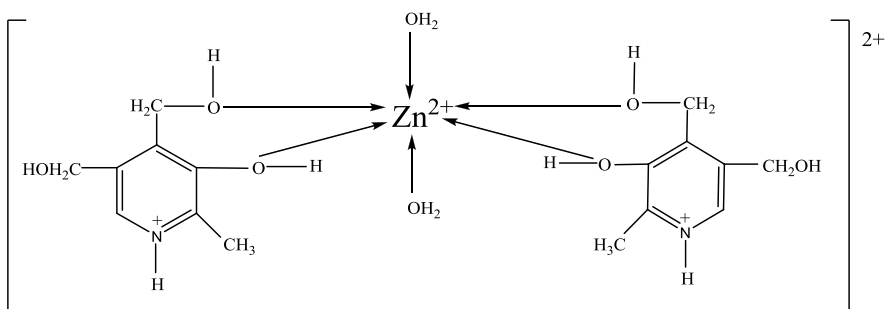


Рис. 11. Структурная формула комплекса Zn^{2+} -Вит В₆-вода в присутствии ПДСН.

Таблица 8. Значения констант устойчивости комплексов Me^{2+} -НК/Вит В₆-вода в отсутствие и в присутствии ПДСН.

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

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 сольубилизацией 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 (Le) 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 Мет+ГПК в присутствии ПАВ разных характеров порядки по ГПК и Мет 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.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. 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, выпуск 14, 152-157.
2. 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, 715-717.
3. Harutyunyan L.R., Harutyunyan N.G., Harutyunyan R.S. Volumetric properties of amino acids in aqueous solution of nonionic surfactant. *Thermochimica Acta*, 2010, v. 498, 124-127.
4. 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, выпуск 16, 379-383.
5. Григорян Г.Г., Арутюнян Л.Р., Арутюнян Р.С. Калориметрическое изучение взаимодействия аминокислот с додецилсульфатом натрия и бромидом цетилпиридиния в водных растворах при температуре 298.15 К. Ученые записки ЕГУ, 2011, № 1, 53-56.
6. Арутюнян Н.Г., Арутюнян Л.Р., Петросян Г.Г., 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, 103-108.
7. 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, № 11, 2998-3008.
8. 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 Communications*, 2013, v. 36, № 4, 845-852.
9. 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, выпуск 17, 48-53.
10. Арутюнян Л.Р. Влияние витамина Е на мицеллообразование пентадецилсульфоната натрия в этанольных растворах. Коллоидный журнал, 2014, v. 76, № 3, 403-406.
11. Казарян А.Г., Зейтаган Г.М., Арутюнян Л.Р., Арутюнян Р.С. Изучение комплексобразования в системе кобальт (II)-никотиновая кислота-пентадецилсульфонат натрия-вода. Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение, 2014, выпуск 20, 294-298.
12. 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, 26-30.

13. 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, № 1, 73-81.
14. Варданян Р.Л., Варданян Л.Р., Айрапетян С.А., Арутюнян Л.Р., Арутюнян Р.С. Антиоксидантное и прооксидантное действие аскорбиновой кислоты. *Химия растительного сырья*, 2015, № 1, 113-119.
15. 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, 419-423.
16. Harutyunyan L.R., Harutyunyan R.S. Study of the viscosity data in the system nonionic surfactant-amino acids-water. *Materials of Scientific Conference "Application of Modern Scientific Methods and Technologies in Expertise Sphere"*, Yerevan-Tsaghkadzor, 2015, 444-449.
17. Harutyunyan L.R., Ghazaryan A.H., Petrosyan G.G., Mkhitarian R.P., Harutyunyan R.S. Effect of vitamins nicotinic acid, pyridoxine and Co^{2+} , Mn^{2+} , 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, 3-8.
18. 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, выпуск 21, 183-188.
19. 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, 6-11.
20. 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, 125-134.
21. Harutyunyan L.R., Lachinyan M.L., Vardanyan R.L., Harutyunyan R.S. Effect of surfactants on ascorbic acid and nicotinic acid atmospheric oxidation kinetics. *Proceedings of the Yerevan State University (Chemistry and Biology)*, 2016, № 1, 3-9.
22. 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, 3-8.
23. 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, 141-159.
24. Арутюнян Л.Р., Арутюнян Р.С. Влияние никотиновой кислоты на число агрегации и объемные свойства поверхностно-активных веществ. *Вестник ТвГУ. Серия "Химия"*, 2017, № 2, 88-95.
25. Довлатян А.К., Казарян А.Г., Арутюнян Л.Р., Бадалян Г.Г., Арутюнян Р.С. Кванто-химическое моделирование комплексообразования в системе Co^{2+} -никотиновая кислота в присутствии поверхностно-активного вещества с

использованием полуэмпирических методов расчета. Химический журнал Армении, 2017, № 1-2, 45-53.

26. Harutyunyan L.R., Lachinyan M.L., Harutyunyan R.S. Effect of some vitamins of group B (B₁, B₆, B₁₂) on micellar and viscosity properties of anionic, cationic and nonionic surfactants in aqueous solutions. Tenside Surfactants Detergents, 2017, v. 55, № 5, 400-418.

ԼՈՒՍԻՆԵ ՌՈՍԻԿԻ ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

ՄՈՒԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՓՈԽԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒԹԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ ՆՅՈՒԹ-ԱՄԻՆԱԹԹՈՒՐ/ՎԻՏԱՄԻՆ -ՋՈՒՐ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ ԵՎ ԴՐԱՆՑ ԴԵՐԸ ՕՔՄԻԴԱՅՄԱՆ ՈՒ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

Փոխազդեցությունների ուսումնասիրությունը մակերևութային ակտիվ նյութերի (ՄԱՆ) և կենսաբանական ակտիվ նյութերի՝ ամինաթթուների (ԱԹ) ու վիտամինների (Վիտ) միջև, ունեն գիտապրակտիկ կարևորություն, քանի որ համակարգերը, որոնք պարունակում են և ՄԱՆ, և ԱԹ/Վիտ կարող են դիտարկվել որպես մոդելներ բազմակոմպոնենտ կենսաբանական համակարգերում փոխազդեցությունների և ազդման մեխանիզմների բացահայտման համար: Արդյունաբերական, կենսաբանական, դեղաբանական և կոսմետիկ համակարգերի մեծամասնությունը որպես հիմնական բաղադրիչներ պարունակում են ՄԱՆ և ԱԹ: ՄԱՆ և ԱԹ համատեղ լայնորեն կիրառվում են քիմիական ինժեներիայում, բժշկական նշանակության պրեպարատներում, կոսմետիկայում և սննդանյութերում: ՄԱՆ-ի հետ ԱԹ-ի փոխազդեցությունը մեծ նշանակություն ունի ոչ միայն տեխնիկական, այլ նաև *in vivo* կիրառման համար: Դրանով էլ հենց պայմանավորված է ԱԹ և ՄԱՆ-ի միջև փոխազդեցությունների ուսումնասիրման հանդեպ մեծ ուշադրությունը: Վիտ կենսաբանական առանձնահատկություններից է նաև այն, որ դրանք կիրառվում են բժշկության մեջ որպես թերապևտիկ կենսալիզանդներ և մասնակցում են կենդանի օրգանիզմներում մետաղ իոնների տեղափոխման և պահպանման պրոցեսներին: Այսպիսով, լուծույթներում ՄԱՆ-ի և ԱԹ/Վիտ մոլեկուլների միջև փոխազդեցությունների և ՄԱՆ-ԱԹ/Վիտ համակարգերի հատկությունների ուսումնասիրություններն ունեն կարևոր գիտական և տեխնոլոգիական նշանակություն: Դրանցից կարևորագույնն է այդ համակարգերի դիտարկումը որպես մոդելային ֆերմենտատիվ, կենսաքիմիական և մեմբրանային պրոցեսների էության բացահայտման համար:

Հաստատված է, որ ՄԱՆ բացահայտված ֆիզիկաքիմիական, կոլոիդային և միցելային հատկությունները ԱԹ/Վիտ ջրային լուծույթներում հանդիսանում են բազմաթիվ գործոնների համատեղ ազդեցության արդյունք, որոնցից որոշները, կախված պայմաններից, դառնում են դոմինանտ՝ ՄԱՆ-ի բնույթը, ԱԹ/Վիտ կառուցվածքն ու հիդրոֆորությունը, համակարգի բաղադրիչների միջև բարդ միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները (հիդրոֆոր, հիդրոֆիլ, էլակտրաստատիկ), ջրի կառուցվածքի վրա ԱԹ/Վիտ ազդեցությունը, ԱԹ/Վիտ ներկայությամբ միջավայրի դիէլեկտրիկ թափանցելիության փոփոխությունը, տարածական գործոնները և այլն:

Ուսումնասիրված ՄԱՆ-ի ՄԿԿ-ի և միջելային պարամետրերի արժեքները փոքրանում են զլիցին-ալանին-լեյցին-ֆենիլալանին շարքում, ինչը պայմանավորված է այդ շարքում ամինաթթուների հիդրոֆոբության աճով: Դա նշանակում է, որ ֆենիլալանինի ներկայությամբ, համեմատած զլիցինի հետ, ավելի քիչ թվով ՄԱՆ-ի մոլեկուլներ են մասնակցում միջելագոյացման համար հիդրոֆոբ փոխազդեցություններին, ինչը և բերում է նշված շարքում ուսումնասիրված ՄԱՆ-ի ՄԿԿ-ի արժեքների փոքրացման:

Ոչիոնային ՄԱՆ-ի միջելային հատկությունների վրա չեզոք ԱԹ ազդեցության առանձնահատկություններից է այն, որ ընդհանուր օրինաչափություններից առանձնանում է սերինի ազդեցությունը. ենթադրաբար դա պայմանավորված է սերինի մոլեկուլում բևեռային –OH խմբի առկայությամբ, ինչը նպաստում է լրացուցիչ միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների ընթանալուն ՄԱՆ-ի պոլիօքսիէթիլենային խմբերի օքսիէթիլենային մասերի և սերինի մոլեկուլում առկա –OH խմբի միջև, ինչպես նաև հնարավոր է համակարգում լրացուցիչ ջրածնային կապերի առաջացում ջրի կառուցվածքի սպեցիֆիկ փոփոխությունների արդյունքում:

Մեթիոնին (Մեթ)+կուռոլի հիդրոպերօքսիդ (ԿՀՊ) ռեակցիայի կինետիկայի ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ 1) Մեթ/ԿՀՊ-ի և ՄԱՆ-ի մոլեկուլների միջև անմիջական ռեակցիան բացակայում է; 2) Մեթ+ԿՀՊ ռեակցիայի արագությունը կախված է ռեակցիոն միջավայրում գտնվող ՄԱՆ-ի վիճակից; 3) հաստատված է, որ տարբեր բնույթի ՄԱՆ-ի ներկայությամբ Մեթ+ԿՀՊ ռեակցիայի կարգը ըստ Մեթ-ի և ԿՀՊ-ի հավասար է 1-ի, ռեակցիայի գումարային կարգը հավասար է 2-ի:

Հաստատված է, որ կիրառված ՄԱՆ-ը մինչմիջելային կոնցենտրացիաների տիրույթում նպաստում է ասկորբինաթթվի/սիկոտինաթթվի մթնոլորտային օքսիդացմանը, իսկ կարգավորված համակարգերում (միջելներում) ասկորբինաթթվի/սիկոտինաթթվի օքսիդացման պրոցեսը դանդաղում է՝ ասկորբինաթթվի/սիկոտինաթթվի և թթվածնի տարբեր ֆազերում լոկալիզացիայի հետևանքով:

Հաստատված է, որ ՄԱՆ-ի ներկայությունը մետաղ իոն-վիտամին-ջուր համակարգում կոմպլեքսագոյացման պրոցեսում նպաստում է կոմպլեքսի կայունության նվազմանը և ավելի մեծ թվով վիտամինի մոլեկուլների ընդգրկմանը կոմպլեքսի ներքին ոլորտում:

MOLECULAR INTERACTIONS IN SYSTEMS SURFACTANTS-AMINOACIDS/VITAMINS-WATER AND THEIR ROLE IN OXIDATION AND COMPLEX FORMATION REACTIONS

Study of interaction between surfactants and biologically active compounds-aminoacids and vitamins has great importance, because systems that contain both surfactants and aminoacids/vitamins can be viewed as models for reveals of interactions in multicomponent biological systems. The most industrial, pharmaceutical, biological and cosmetic systems are containing both surfactants and aminoacids as basic compounds. Surfactants and aminoacids are widely used in chemical engineering, medicines, and cosmetics and in food. Interaction of surfactants with aminoacids has great significant not only in technical aspects, but also *in vivo*. The biological feature of vitamins is that they are used in medicine as therapeutical biologands and participate to processes of transfer of metal-ions in living organisms. Thus, the studies of interactions between surfactants and aminoacids/vitamins in solutions and properties of systems surfactant-aminoacids/vitamins have huge scientific and technological importance. The most important of them are viewing of mentioned systems as models for revealing of mechanism of fermentative, biochemical and membrane processes.

It was established the physicochemical, colloid and micellar properties of studied surfactants in aminoacids/vitamins aqueous solutions is a result of numerous factors acting together, some of which, depending on conditions, become dominant- type of surfactant, structure and hydrophobicity of aminoacids/vitamins, molecular interactions (hydrophobic, hydrophilic, electrostatic) between components of systems, effect of aminoacids/vitamins on structural changes of water, changes of permittivity of environment in the presence of aminoacids/vitamins and e.t..

The values of critical micelle concentration (cmc) and micellar parameter of studied surfactants decrease in the order glycine-alanine-leucine-phenylalanine as a result of increasing of hydrophobicity of aminoacids in that order. It means that in the presence of phenylalanine, compared with glycine, less molecules of surfactants are participate in hydrophobic interactions for micellization which lead decreasing of cmc of studied surfactants in the mentioned order.

The interesting aspect of effect of neutral aminoacids on micellization of nonionic surfactants is that from common behavior is different the effect of serine as a result of existence of OH polar group in the molecule of serine, which lead additional interactions between polyoxyethylene groups of surfactant and OH group of serine molecule and it is possible formation of additional hydrogen bonds as a result of specific changes of water structure.

Study of kinetics of reaction methionine+cumene hydroxide was shown: 1) no direct reaction occurring between molecules methionine/cumene hydroperoxide and surfactant; 2) the rate of methionine+cumene hydroperoxide reaction depends on molecular or micellar state of surfactant in the reaction environment; 3) it was established the order of reaction methionine+cumene hydroxide by methionine and cumene hydroxide in the presence of different type surfactants is equal to 1, summary order of reaction is equal to 2., which is means that in the presence of surfactants the mechanism of reaction is not changed.

It was established used surfactants in premicellar concentrations promote atmospheric oxidation of ascorbic acid/nicotinic acid and in the micellar systems the process of ascorbic acid/nicotinic acid atmospheric oxidation slow down as a result of localization of ascorbic acid/nicotinic acid and oxygen in different phases.

It was established the presence of surfactant in the process of complex formation in the system metal-ion -vitamin-water lead to decreasing of stability of complex and existing of more molecules of vitamins in the composition of complex.