

УДК 541.182.6

## ВЛИЯНИЕ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ЧИСЛО АГРЕГАЦИИ И ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Л.Р. Арутюнян, Р.С. Арутюнян

Ереванский государственный университет, факультет химии,  
г. Ереван, Армения

Изучены закономерности кажущегося мольного объема, стандартного парциального мольного объема системы поверхностно-активное вещество – никотиновая кислота – вода в домицеллярных и мицеллярных растворах поверхностно-активного вещества в зависимости от концентрации никотиновой кислоты и температуры, а также изучены закономерности изменения ряда мицеллярных параметров в зависимости от концентрации никотиновой кислоты. Выявлено, что молекулы никотиновой кислоты солибилизируются в мицеллах. Доминирующую роль в наблюдаемых закономерностях играют гидрофобные взаимодействия.

**Ключевые слова:** никотиновая кислота, поверхностно-активное вещество, кажущийся мольный объем, число агрегации мицелл.

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 – коферментах, роль которых могут играть ионы металлов или органические молекулы (коэнзимы). Витамины, основные микроэлементы питания, также являются коэнзимами [1; 2] и принимают непосредственное участие практически во всех процессах метаболизма [3]. Изучение взаимодействий между поверхностно-активными веществами (ПАВ) и никотиновой кислотой (НК) имеет большое значение, так как системы, содержащие и ПАВ и НК, могут быть рассмотрены в качестве модельных для изучения межмолекулярных взаимодействий в многокомпонентных биологических системах.

В данной работе представлены закономерности объемных и ряда мицеллярных параметров водных растворов ПАВ различных характеров в присутствии НК.

### Экспериментальная часть

**Материалы:** анионное ПАВ додецилсульфат натрия (ДСН,  $C_{12}H_{25}SO_4Na$ , ACS reagent, Sigma-Aldrich, с.ч.  $\geq 99.0\%$ ), катионное ПАВ бромид цетилпиридиния (БЦП,  $C_{21}H_{38}NBr$ , Aldrich, с.ч.  $98.0\%$ ), неионное ПАВ спирт гексадецилполи[оксиэтилена (20)] (ОС-20,  $C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{20}H$ , VEB-Leuna, с.ч.  $\geq 99.0\%$ ) и никотиновая кислота (НК, витамин РР, витамин В<sub>3</sub>, Aldrich, с.ч.  $\geq 99.0\%$ ) – использовали без дополнительной очистки. Образцы готовили непосредственным смешиванием определенных количеств ПАВ и витамина на бидистиллированной воде.

**Методы:** Плотности растворов измерялись с применением денсиметра DMA-4500 (Anton Paar), точность измерения составляет  $\pm(5 \times 10^{-5})$  г/см<sup>3</sup>. Растворы термостатировали с точностью 0.01 К. Денсиметр калибровали сухим воздухом и чистой водой при атмосферном давлении.

Спектры флуоресценции анионного ДСН и неионного ОС-20 в водных растворах в отсутствие и в присутствии НК регистрировали при комнатной температуре на люминесцентном спектрофотометре Varian Cary Eclipse. Величина щелей возбуждения и эмиссии составляло 10 нм и 5 нм соответственно. Возбуждение проводили при длине волны 260 нм, скорость сканирования составляла 600 нм/мин.

Для определения числа агрегации мицелл использовали метод тушения флуоресценции. Он был впервые предложен Туро и Екта [4] и основан на тушении люминесцентной пробы в определенных зонах. В качестве тушителя использовался бромид гексадецилпиридиния, а в качестве люминесцентной пробы – пирен. Растворы готовили так, чтобы они содержали одинаковые концентрации ПАВ выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ)  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л и концентрации люминесцентной пробы  $2 \cdot 10^{-6}$  моль/л, а концентрацию тушителя варьировали в интервале  $(1 \div 15) \cdot 10^{-5}$  моль/л. Согласно полученным данным, характерный спектр ПАВ не изменяется в присутствии НК, происходит только трансформация интенсивностей. Зависимость соотношения люминесцентных интенсивностей  $I_0/I$  в отсутствие тушителя и при его наличии от концентрации мицелл характеризует уравнение [4]:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \frac{N_{agr}}{S - c_{ККМ}} [Q], \quad (1)$$

где  $S$  – брутто-концентрация ПАВ,  $c_{ККМ}$  – критическая концентрация мицеллообразования,  $N_{agr}$  – число агрегации,  $[Q]$  – концентрация тушителя.

### Результаты и их обсуждение

#### Число агрегации мицелл

Рассчитанные числа агрегации и другие параметры мицелл для ДСН и ОС-20 в отсутствие и в присутствии НК приведены в табл. 1. Мицеллярный радиус, площадь, приходящаяся на каждую гидрофильную группу, были рассчитаны следующими соотношениями:

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

Для расчета объема гидрофобной цепи в мицелле и критической длины цепи использовали следующие уравнения [4]:

$$\nu = 27.4 + 26.9n(\text{Å}^3), \quad (2)$$

$$l_c = 1.5 + 1.265n(\text{Å}), \quad (3)$$

где  $n$  – число углеродных атомов в алкильной цепи ПАВ. На основании этих данных рассчитан параметр критического уплотнения  $\nu/a_0 l_c$ , который является контролирующим фактором мицеллярных форм [5–7].

Таблица 1  
Мицеллярные параметры (мицеллярный радиус  $R$ , площадь, приходящаяся на каждую гидрофильную группу  $a_0$ , параметр критического уплотнения  $\nu/a_0 l_c$  и число агрегации  $N_{agr}$ ) для системы ПАВ–НК–вода в зависимости от концентрации НК

$m$ , моль/кг	$(N_{agr} \pm 2)$	$r$ , Å	$a_0$ , Å <sup>2</sup>	$\nu/a_0 l_c$
ДСН–НК–вода				
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–НК–вода				
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

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что значения  $N_{agr}$  изученных ПАВ меньше в водных растворах НК по сравнению со значениями в воде. Это обусловлено ростом площади, приходящей на каждую гидрофильную группу, поскольку молекулы НК замещают некоторые молекулы воды в сольватационном слое головок мицелл. Значения  $\nu/a_o l_c$  указывают, что форма мицелл в водных растворах НК сферическая [8].

### Объемные свойства

Экспериментально определенные значения плотности ( $\rho$ ) системы ПАВ–НК–вода для домицеллярных и мицеллярных областей при 298.15, 303.15, 308.15 и 313.15 К представлены в табл. 2. Домицеллярные и мицеллярные концентрации ПАВ выбирались с учетом влияния НК на ККМ [9].

Кажущиеся молярные объемы ( $\Phi_v$ ) водных растворов ПАВ в отсутствие и в присутствии НК рассчитывались следующим уравнением:

$$\Phi_v = \frac{1000(\rho_0 - \rho)}{m\rho_0\rho} + \frac{M}{\rho}, \quad (4)$$

где  $M$  и  $m$  – молярная масса и моляльность растворенного вещества,  $\rho$  и  $\rho_0$  – плотности растворенного вещества и растворителя соответственно. Рассчитанные значения  $\Phi_v$  представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения плотностей  $\rho$  и кажущихся молярных объемов  $\Phi_v$  системы ПАВ–НК–вода при разных температурах в зависимости от концентрации НК

Т, К	$m$ , моль/кг	$\rho$ , г/см	$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> /моль	$\rho$ , г/см		$\Phi_v$ , см <sup>3</sup> /моль	
				[ДСН]=5·10 <sup>-4</sup> моль/кг (домицеллярная область)	[БШП]=5·10 <sup>-4</sup> моль/кг (домицеллярная область)	[ОС-20]=5·10 <sup>-4</sup> моль/кг (домицеллярная область)	[ОС-20]=5·10 <sup>-4</sup> моль/кг (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
		[ДСН]=5·10 <sup>-2</sup> моль/кг (мицеллярная область)		[БЦП]=5·10 <sup>-2</sup> моль/кг (мицеллярная область)		[ОС-20]=5·10 <sup>-6</sup> моль/кг (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

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

Стандартные парциальные мольные объемы ( $\Phi_v^0$ ) рассчитывали согласно следующему уравнению [10; 11]:

$$\Phi_v = \Phi_v^0 + S_v m \quad (5)$$

Стандартный парциальный мольный объем  $\Phi_v^0$  отражает изменения объема растворенного вещества вследствие взаимодействия растворенного вещества и растворителя. Информацию об этих

взаимодействиях содержит параметр  $S_v$ . Значения  $\Phi_v^0$  в зависимости от концентрации НК и температуры приведены в табл. 3.

Таблица 3

Значения стандартных парциальных мольных объемов  $\Phi_v^0$   
систем ПАВ–НК–вода при разных температурах.

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

Максимальные неопределенности в значениях  $\Phi_v^0$  оцениваются не более чем  $\pm (5 \cdot 10^{-5})$  см<sup>3</sup>/моль.

Изменение  $\Phi_v^0$  от концентрации ПАВ является результатом распределения НК между двумя фазами – водной и мицеллярной. Значения  $\Phi_v^0$  для систем НК–ПАВ–вода значительно отличаются от значений  $\Phi_v^0$  системы НК–вода [12], указывая, что молекулы НК частично сольбилизируются в мицеллах.

Стандартный объем перемещения (standard transfer volume) НК  $\Delta\Phi_v^0$  из воды в водный раствор ПАВ определялся как

$$\Delta\Phi_v^0 = \Phi_v^0 \text{ (в водных растворах ПАВ)} - \Phi_v^0 \text{ (в воде)}. \quad (6)$$

Рассчитанные результаты представлены в табл. 4. Значения  $\Delta\Phi_v^0$  положительны для всех изученных систем и уменьшаются с ростом температуры, что связано с гидрофобным характером ПАВ. Молекулы воды в гидрофобно-гидратированной области ПАВ занимают больший объем при низких температурах, что обусловлено формированием структуры воды по типу льда, вследствие чего значения  $\Delta\Phi_v^0$  уменьшаются с ростом температуры.

Значения стандартного объема перемещения НК  $\Delta\Phi_v^0$  из воды в водный раствор ПАВ для систем ПАВ–НК–вода

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

Максимальные неопределенности в значениях  $\Delta\Phi_v^0$  оцениваются не более чем  $\pm (5 \cdot 10^{-5})$  см<sup>3</sup>/моль.

Изучение объемных и мицеллярных свойств водных растворов ПАВ–НК–вода в присутствии НК выявило, что наблюдаемые закономерности обусловлены солубилизацией молекул НК во внешнем слое мицелл, что приводит к росту гидрофобной-гидратации вокруг мицелл. Как следствие, в присутствии НК наблюдается уменьшение числа агрегации мицелл и рост кажущегося мольного объема в присутствии НК.

#### Список литературы

1. Kundu A., Kishore N. // J. Solut. Chem. 2003. V. 32. P. 703.
2. Banipal T.S., Singh H., Banipal P.K., Singh V. // Thermochim. Acta. 2013. V. 553. P. 31.
3. Ayranci G., Sahin M., Ayranci E. // J. Chem. Thermodyn. 2007. V. 39. P. 1620.
4. Turro N.J., Yekta A. // J. Am. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 5951.
5. Burke S.E., Andrecyk S.L., Palepu R. // Colloid Polym. Sci. 2001. V. 279. P. 131.
6. Carnero Ruiz C. // Coll. Polym. Sci. 1995. V. 273. P. 1033.
7. Suarez V.A., Sandez M.M.I., Gil G.A. // Coll. Polym. Sci. 1995. V. 73. P. 876.
8. Valeur B. Molecular Fluorescence. Principles and Applications. Wiley-VCH. 2002.
9. Арутюнян Л.Р., Лачинян М.Л., Арутюнян Р.С. // Коллоид. журн. 2015. Т. 77, № 4. С. 419.
10. Ayranci G., Sahin M., Ayranci E. // J. Chem. Thermodyn. 2007. V. 39. P. 1620.
11. Wadi R.K., Goyal R.K. // J. Solut. Chem. 1992. V. 21. P. 163.

12. Banipal T.S., Singh H., Banipal P.K., Singh V. // Thermochim. Acta 2013. V. 553. P. 31.

## **EFFECT OF NICOTINIC ACID ON AGGREGATION NUMBER AND VOLUMETRIC PROPERTIES OF SURFACTANTS**

**L.R. Harutyunyan, R.S. Harutyunyan**

Yerevan State University, Faculty of Chemistry, Yerevan, Armenia

Behavior of apparent molar volume and standard partial molar volume of surfactant-nicotinic acid-water system in pre-micellar and post-micellar solutions are studied on dependence of nicotinic acid concentration and temperature and behavior of some micellar parameters are studied on dependence of nicotinic acid concentration. It is obtained molecules of nicotinic acid are solubilized in micelles. The hydrophobic interactions dominate in detected behavior of studied parameters.

**Keywords:** *nicotinic acid, surfactant, apparent molar volume, aggregation number.*

*Об авторах:*

АРУТЮНЯН Лусине Ромиковна – кандат химических наук, доцент, Ереванский государственный университет, e-mail: lusinehar@ysu.am

АРУТЮНЯН Ромик Суменович – доктор хим. наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической и аналитической химии Ереванского государственного университета, e-mail: romik@ysu.am