

УДК 543.42.062+544.77+547.633.6

ВЛИЯНИЕ МИЦЕЛЛЯРНОЙ СРЕДЫ ЭТОНИЯ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЯДА ИНДИКАТОРНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ**Н. Н. Камнева, О. С. Быкова**

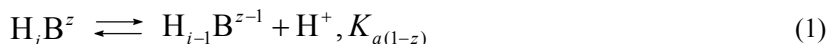
В среде двухвостого катионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) 1,2-этилен-бис-(*N*-децилоксикарбонилметил-*N,N*-диметиламмоний) дихлорида (коммерческое название: Этоний) определены показатели «кажущихся» констант ионизации pK_a^{app} ряда индикаторных красителей. Водный раствор Этония содержит крупные частицы, которые образуют агрегаты в форме бислоев или везикул. Данные структуры напоминают бислои фосфолипидов, поэтому они с успехом могут быть использованы в качестве модельных систем в фармации и медицине. Изменения показателей констант ионизации и смещения полос поглощения анионных индикаторных красителей свидетельствуют об их связывании мицеллами Этония.

Ключевые слова: двухвостые поверхностно-активные вещества; мицеллярные растворы; протолитические свойства; кажущаяся константа ионизации; анионные индикаторные красители.

Введение

В последнее время в химии и сопредельных областях в качестве растворителей, удобных для управления различными процессами, все чаще используются организованные среды, и прежде всего – мицеллярные растворы коллоидных ПАВ в воде. Их использование выгодно в значительной мере из-за того, что изменение свойств связанных мицеллярной средой реагентов определяется влиянием их микроокружения, а не растворителем в целом [1–3].

Индикаторные красители являются общепринятыми молекулярными пробами для исследования мицелл, бислоев, везикул, микроэмульсий и т.п. [1–3]. Рассмотрим равновесие кислотно-основного индикатора:



Характеристикой таких систем является «кажущаяся» (apparent) константа ионизации, выражение для показателя которой представлено ниже:

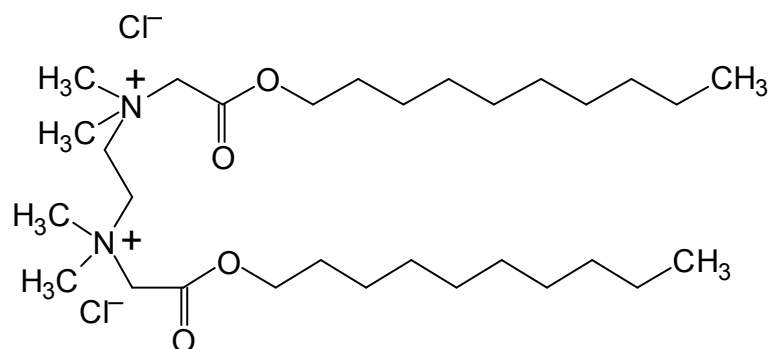
$$pK_a^{app} = pN_w + \log \frac{[H_i V^z]_t}{[H_{i-1} V^{z-1}]_t} \quad (2)$$

Данная константа является фактически константой двухфазного равновесия, т.к. индикаторный краситель связывается псевдофазой мицелл ПАВ, а pN_w определяется в объемной фазе.

К настоящему времени накоплено большое количество данных об индикаторных равновесиях в мицеллярных средах [3,4]. Они относятся главным образом к поверхностно-активным амфифильным соединениям, содержащим один длинный углеводородный радикал («хвост»). Что касается сред, содержащих ПАВ с двумя углеводородными радикалами, то они требуют более подробного изучения.

В частности, важно выяснить, насколько изменения значений pK_a^{app} индикаторных красителей в среде двухвостых ПАВ по сравнению с pK_a в воде (pK_a^w), подобны этим изменениям в среде одноцепочечных катионных ПАВ, которые изучены достаточно хорошо [3–5]. Подобные исследования пока немногочисленны; в качестве примера можно привести данные, полученные для гемини-ПАВ 16-4-16 («сдвоенный ПАВ») [6].

В настоящей работе в качестве исследуемой мицеллярной микрогетерогенной среды используется Этоний [7], молекула которого содержит два ионных центра и две углеводородные цепочки.



По своему строению и свойствам Этоний напоминает гемини-ПАВ, которые образуют в воде бислои [6,8]. В ходе исследования подобных соединений было обнаружено, что они с успехом могут быть использованы в качестве биосовместимых и биоразлагаемых антимикробных агентов, ускоряющих заживление кожи. Дезинфицирующие свойства Этония обусловлены тем, что он нарушает проницаемость цитоплазматической мембраны микробных клеток, ингибирует связанные с мембраной ферменты, необратимо нарушая функцию микробной клетки [7,9].

Благодаря тому, что бислои Этония напоминают бислои фосфолипидов, данные мицеллярные среды могут быть использованы для моделирования биологических систем. В данной работе были определены показатели констант ионизации ряда индикаторных красителей, а также изучены свойства сольватохромного индикатора дихлорбетаина в мицеллярной среде Этония.

Экспериментальная часть

Реактивы и приготовление растворов. Этоний, синтезированный на Опытном производстве института химии НАН Украины, был любезно предоставлен нам членом-корреспондентом НАН Украины профессором В.И. Кальченко. Рабочая концентрация растворов Этония была 3.0×10^{-3} М (тут и далее 1 М = 1 моль л⁻¹). Исходное значение рН раствора Этония равно 3.39, что согласуется со значением рН, равным 2.7 для более концентрированного раствора (0.017 М) в работе Фомина и др. [9].

Использовали цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) фирмы «Merck» без дополнительной очистки. Рабочая концентрация $c(\text{ЦТАБ})$ была равна 0.01 М. В работе изучен ряд индикаторных красителей, использовавшихся ранее: бромфеноловый синий, бромкрезоловый пурпурный, бромкрезоловый зеленый, метиловый оранжевый, сульфифлуоресцеин [3,4,10]. Препарат 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)-2,6-дихлорфенолята (дихлорбетаина), ранее уже исследовавшийся в нашей лаборатории [11], был любезно предоставлен профессором К. Райхардтом (Марбург, Германия). Концентрация спирта в рабочих растворах с дихлорбетаином составляла 9.6% об. Концентрация красителей в растворах была в диапазоне 1.0×10^{-6} – 1.8×10^{-4} М.

Для варьирования рН использовали раствор гидроксида натрия, защищенный от атмосферного CO₂, и раствор HCl. Исходный раствор щелочи готовили разбавлением прокипяченной бидистиллированной водой аликвоты насыщенного раствора NaOH [12]. Для поддержания постоянной ионной силы $I = 0.05$ М в растворы вводили добавки хлорида натрия («Химлаборреактив»).

Вследствие появления мутности при введении в раствор Этония щелочи добавляли сначала по каплям раствор HCl (0.0101 М), а затем так же по каплям раствор NaOH (0.0112 М) до необходимого значения рН в диапазоне 3.5 ÷ 5.9. По этой же причине не использовали буферные растворы. Для получения раствора депротонированной (дианионной) формы сульфифлуоресцеина готовили раствор красителя в ЦТАБ с концентрацией $c(\text{ЦТАБ}) = 0.01$ М и рН ≈ 12 (NaOH).

Значения рН растворов метилового оранжевого варьировали с помощью добавок концентрированной HCl в диапазоне рН 0 ÷ 4.3. Ионная сила при этом тоже изменяется.

Предварительные исследования, проведенные методами статического рассеяния света (Е.А. Коростелева, Фармстандарт-Биолек, Харьков) и динамического рассеяния света растворами Этония (А.И. Маринин, Национальный университет пищевых технологий, Киев), а также просвечивающей электронной микроскопии высушенных образцов (А.П. Крышталъ, физический факультет Харьковского национального университета им. В. Н. Каразина, Харьков) показали, что в растворе Этония с рабочей концентрацией 3.0×10^{-3} М присутствуют частицы диаметром от 10 нм до нескольких мкм, что указывает на полидисперсность системы. Таким образом, в растворе присутствуют достаточно крупные частицы, вероятно – бислои или даже, везикулы.

Оборудование. Значения pH рабочих растворов определяли с помощью R 37-01 потенциометра и pH-121 pH-метра-милливольтметра в качестве нуля-инструмента в цепи с переносом со стеклянным ЭСЛ-43-07 и Ag|AgCl электродом сравнения при $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$. Градуировку проводили по стандартным буферным растворам 1.68, 3.56, 4.01 и 6.86.

Спектры поглощения измеряли с помощью спектрофотометра Hitachi U-2000 против холодных растворов при 25°C в диапазоне длин волн 350-700 нм в кюветах длиной 1 см.

Результаты и обсуждение

Этоний, как и подобные ему двухвостые ПАВ, в воде образуют бислои и везикулы [13,14]. Для этих ПАВ критическая концентрация мицеллообразования $\text{ККМ} \leq 1 \times 10^{-5}$ М [6,8,14].

Для создания необходимых значений $\text{pH} > 4$ добавляли небольшое количество NaOH. Но при pH выше 6 растворы начинают мутнеть, что, возможно, связано с изменением и деформацией бислоев и везикул, а также с обменом противоионов Cl^- на OH^- . Поэтому крайняя форма R^{2-} для сульфифлуоресцеина была получена при pH 12 (NaOH) в среде однохвостого ПАВ ЦТАБ.

Добавление в растворы Этония даже малых концентраций буферных растворов также приводит к их помутнению. Таким образом, был выбран ряд индикаторных красителей, показатели констант ионизации которых лежат в области pH от 0.5 до 5.0.

Для трех сульфифталеиновых красителей, схема ионизации которых представлена ниже на рисунке 1, определены значения $\text{p}K_a^{\text{app}}$.

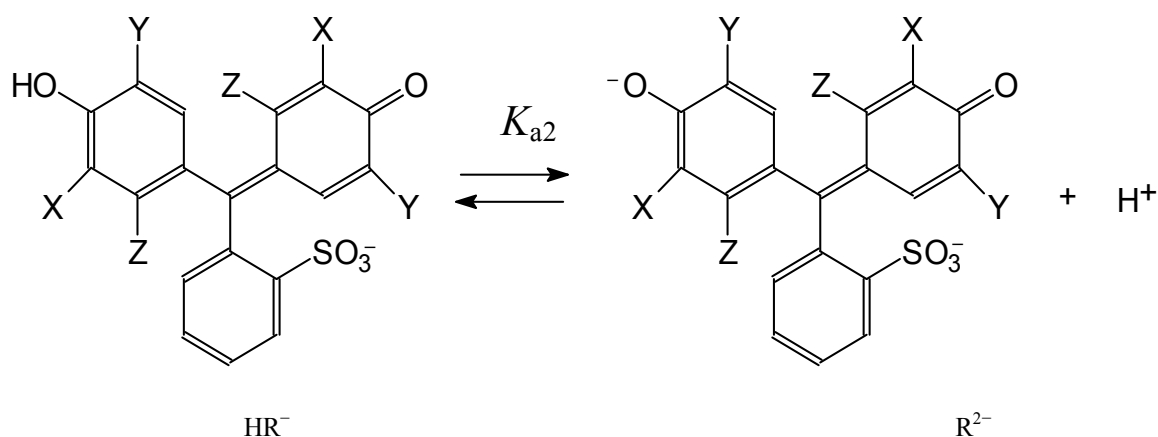


Рисунок 1. Схема ионизации сульфифталеиновых красителей: бромфенолового синего $\text{X} = \text{Y} = \text{Br}$, $\text{Z} = \text{H}$; бромкрезолового зеленого $\text{X} = \text{Y} = \text{Br}$, $\text{Z} = \text{CH}_3$ и бромкрезолового пурпурного $\text{X} = \text{Br}$, $\text{Y} = \text{CH}_3$, $\text{Z} = \text{H}$.

Равновесие ионизации по первой ступени сдвигается в сильноокислую область, поэтому для сульфифталеинов определяли только значение $\text{p}K_a^{\text{app}}$. Пример спектров поглощения для бромкрезолового зеленого представлен на рисунке 2.

На рисунке 3 представлена схема ионизации ксантенового красителя сульфифлуоресцеина. Т.к. равновесие ионизации цвиттер-иона HR^\pm тоже сдвинуто в сильноокислую область, то рассматривали только ионизацию по второй ступени.

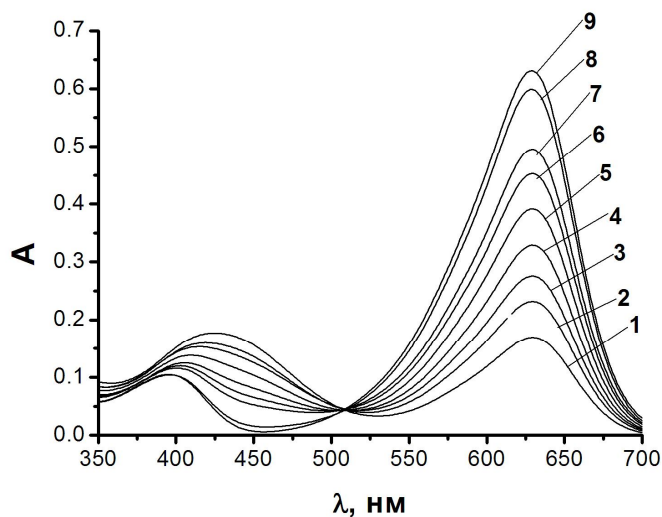


Рисунок 2. Зависимость оптического поглощения бромкрезолового зеленого от длины волны в мицеллярной среде Этония $c = 3.0 \times 10^{-3}$ М, $I = 0.05$ М, при разных рН: 1 – рН 2.62; 2 – рН 2.83; 3 – рН 2.94; 4 – рН 3.12; 5 – рН 3.33; 6 – рН 3.53; 7 – рН 3.70; 8 – рН 4.39; 9 – рН 5.87 (R^{2-}).

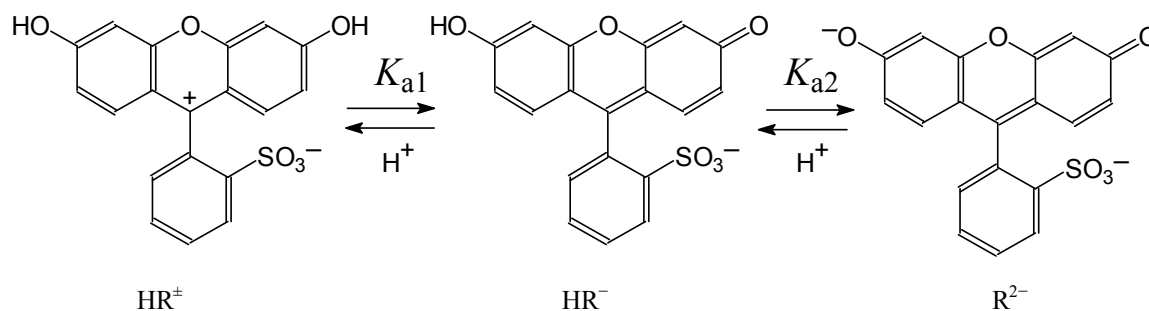


Рисунок 3. Схема ионизации сульфифлуоресцеина.

Схемы ионизации метилового оранжевого и дихлорбетаина представлены на рисунках 4 и 5 соответственно.

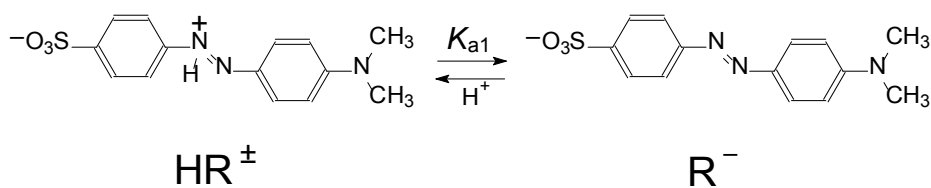


Рисунок 4. Схема ионизации метилового оранжевого.

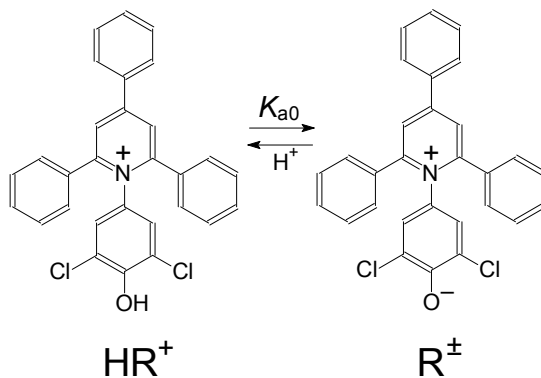


Рисунок 5. Схема ионизации 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)-2,6-дихлорфенолята (дихлорбетаína).

Значения показателей «кажущихся» констант ионизации перечисленных индикаторных красителей представлены в таблице 1.

Спектры поглощения дихлорбетаина приведены на рисунке 6.

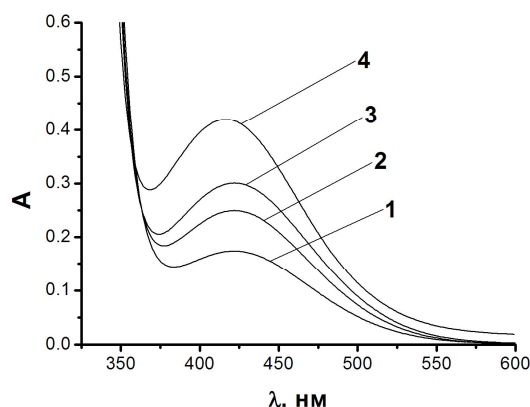


Рисунок 6. Зависимость оптического поглощения дихлорбетаина от длины волны в мицеллярной среде этония $c = 3.0 \times 10^{-3}$ М, $I = 0.05$ М (NaOH+NaCl), при разных pH: 1 – pH 4.65; 2 – pH 5.06; 3 – pH 5.11; 4 – pH 5.7 (R^{\pm})

Таблица 1. Значения показателей «кажущихся» констант ионизации и максимумов полос поглощения депротонированных форм ряда индикаторных красителей (25 °С, $I = 0.05$ М)

Индикатор	pK_a^w	pK_a^{app} в растворе Этония	ΔpK_a^{app}	ΔpK_a^{app} в растворе ЦТАБ ^б [15-17]	ΔpK_a^{app} в растворе ЦПХ ^г [11, 18]	λ_{max} , нм в воде	λ_{max} , нм в растворе Этония	$\Delta \lambda_{max}$, нм
Бромфеноловый синий	4.20	2.15 ± 0.04	-2.05	-1.37	-2.16	590	605	15
Бромкрезоловый зеленый	4.90	3.10 ± 0.03	-1.80	-0.84	-1.68	615	629	14
Бромкрезоловый пурпурный	6.30	4.60 ± 0.03	-1.70	—	-1.32	588	601	13
Сульфо- флуоресцеин	6.76	4.83 ± 0.03	-1.93	-1.03	-1.30	495	512	17
Метилловый оранжевый	3.45	0.55 ± 0.01^a	-2.85	-2.3 ^б	—	462	508	46
Дихлорбетаин	4.76	4.8 ± 0.2	+0.04	—	-1.01	411	420	9

^a Значение pK_a^{app} определено при $I = 0.10$ М; ^б $I = 0.05$ М (NaBr); ^в $I = 0.126$ М (HBr+KBr); ^г $I = 0.05$ М (NaCl).

Влияние мицеллярной среды Этония оценивали по величинам $\Delta pK_a^{app} = pK_a^{app} - pK_a^w$. В случае анионных индикаторов значения pK_a^{app} уменьшались по сравнению с соответствующими значениями в воде, что согласуется с общей тенденцией уменьшения pK_a^{app} в мицеллярных средах на основе катионных однохвостых ПАВ [2,3,14]. В ряду бромфеноловый синий – бромкрезоловый зеленый – бромкрезоловый пурпурный ΔpK_a^{app} изменяется монотонно от -2.05 до -1.70, как и в системах на основе других катионных ПАВ (таблица 1). Заметный сдвиг равновесия отмечен и для сульфифлуоресцеина: $\Delta pK_a^{app} = -1.93$.

Поскольку переход окраски метилового оранжевого в мицеллярном растворе Этония заметно смещен в кислую область, то ионная сила варьировалась в зависимости от концентрации

добавленной кислоты HCl (0.100–0.224 М). При этом значения pK_a^{app} варьировались от 0.55 ± 0.01 до 0.94 ± 0.01 , а ΔpK_a^{app} изменялись соответственно от -2.90 до -2.51 .

В целом, заметное различие значений ΔpK_a^{app} позволяет констатировать сильное дифференцирующее действие мицеллярных растворов Этония по отношению к кислотной ионизации индикаторов.

Показатель «кажущейся» константы ионизации дихлорбетаина практически не изменяется при переходе от среды Этония к воде, а смещение максимума полосы поглощения составляет всего 9 нм, что говорит о незначительном связывании цвиттер-иона вследствие его объемной структуры. В тоже время, анионы сульфоталеиновых красителей, сульфифлуоресцеина и метилового оранжевого полностью связываются бислоями Этония.

Выводы

Мицеллярная среда Этония способствуют снижению значений показателей «кажущихся» констант ионизации ряда индикаторных красителей аналогично мицеллярным растворам «однохвостых» катионных ПАВ, несмотря на различие в структуре мицелл. Это объясняется локализацией индикатора вблизи положительно заряженных ионных групп ПАВ в слое Штерна. При этом эффекты среды для сульфоталеиновых индикаторов монотонно изменяются в ряду бромфеноловый синий – бромкрезоловый зеленый – бромкрезоловый пурпурный. Это свидетельствует о дифференцирующем действии мицеллярной псевдофазы.

Благодарности

Авторы выражают благодарность члену-корреспонденту НАН Украины профессору В.И. Кальченко за предоставление препарата Этония, профессору К. Райхардту (Филиппс-университет г. Марбурга, Германия) за предоставление препарата красителя дихлорбетаина, Е.А. Коростелевой (Фармстандарт-Биолек, Харьков) за измерения методом статического рассеяния света, А.И. Маринину (Национальный университет пищевых технологий, Киев) за измерения динамического рассеяния света растворами Этония, а также А.П. Крышталю (физический факультет Харьковского национального университета им. В. Н. Каразина, Харьков) за измерения методом просвечивающей электронной микроскопии. А также профессору Н.О. Мchedlov-Петросяну за обсуждение результатов.

Литература

1. Micelles: Structural Biochemistry, Formation and Functions & Usage, ed. D. Bradburn, J. Bittinger, N. Y.: Nova Publishers, 2013.
2. Мchedlov-Петросян Н.О. , Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах / Н.О Мchedlov-Петросян. – Харьков: изд. Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина, 2004. - 326 с.
3. Mchedlov-Petrossyan N.O. Protolytic equilibrium in lyophilic nanosized dispersions: Differentiating influence of the pseudophase and salt effects / N.O. Mchedlov-Petrossyan // Pure Appl. Chem. – 2008. – Vol. 80, N. 7. – P. 1459–1510.
4. Mchedlov-Petrossyan N. O., Vodolazkaya N. A., Kamneva N. N., in: Micelles: Structural Biochemistry, Formation and Functions & Usage, ed. D. Bradburn, J. Bittinger, N. Y.: Nova Publishers, 2013. Chapter 1. P. 1-71.
5. Grieser F. The physicochemical properties of self-assembled surfactant aggregates as determined by some molecular spectroscopic probe techniques / F. Grieser, C. J. Drummond // J. Phys. Chem. – 1988. – Vol. 92(20). – P. 5580–5593.
6. Пушкаревская Е.В. Кислотно-основные равновесия сульфоталеиновых индикаторов в мицеллярных растворах катионного димерного ПАВ / Е. В. Пушкаревская, С. В. Шеховцов, Н. А. Водолазкая // Вісник Харківського національного університету – 2013. – Хімія. Вип. 22 (45), № 1085. – С. 99-105.
7. Саввин С.Б. Поверхностно-активные вещества / С. Б. Саввин, Р. К. Чернова, С. Н. Штыков. – М.: Наука, 1991.- 239 с.

8. Gemini surfactants from natural amino acids / L. Pérez, A. Pinazo, R. Pons, M. R. Infante // *Advances in Colloid and Interface Science* – 2014. – Vol. 205. – P. 134–155.
9. Фомин П.А. Исследование бактерицидных ионообменных сорбентов / П.А. Фомин, Ю.А. Лейкин, Т.А. Черкасова // *Успехи в химии и хим. технологии*. – 2008. – Т. XXII, №13(93). – С. 10-14.
10. The difference between the aggregates of short-tailed and long-tailed cationic calix[4]arene in water as detected using fluorescein dyes / T.A. Cheipesh, E.S. Zagorulko, N.O. Mchedlov-Petrosyan [et al.] // *J. Mol. Liq.* – 2014. – Vol. 193. – P. 232-238.
11. Isaenko Yu. V. Reporter molecules for nanosized lyophilic dispersions. 2,6-Dichloro-4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1-yl)phenolate in aqueous micellar solutions of colloidal surfactants / Yu. V. Isaenko, N. A. Vodolazkaya, N. O. Mchedlov-Petrosyan // *Functional Materials*. – 2006. – V. 13, No. 3. – P. 423-425.
12. Сусленникова В.М. Руководство по приготовлению титрованных растворов / В.М. Сусленникова, Е.К. Киселева— Изд. 6-е, перераб. — Л.: Химия, 1978. — 184 с., ил.
13. Control of Aggregate Structure with mixed Counterions in an Ionic Double-Chained Surfactant / D. D. Miller, J. R. Bellare, T. Kaneko, D. F. Evans // *Langmuir*. – 1988. – Vol. 4, N6. – P. 1363-1367.
14. Structure and Frictional Properties of Self-Assembled Surfactant Monolayers / Y. Liu, D. F. Evans, Q. Song, D. W. Grainger // *Langmuir*. – 1996. – Vol. 12, N5. – P. 1235-1244.
15. Н.А. Водолазкая. Кислотно-основные равновесия индикаторных красителей в организованных растворах / Н.А. Водолазкая, Н.О. Мchedlov-Петросян. Харьков: Изд. ХНУ, 2014. 460 с.
16. Мchedlov-Петросян Н.О. Влияние солей на ионизацию индикаторов в слое Штерна катионных мицелл / Н.О. Мchedlov-Петросян, Л.П. Логинова, В.Н. Клещевникова // *Журн. физич. химии*. 1993. – Т. 67, № 8. – С. 1649-1653.
17. The influence of 1-butanol and electrolytic background on the properties of CTAB micelles as examined using a set of indicator dyes / N.N. Kamneva, A.Yu. Kharchenko, O.S. Bykova, A.V. Sundenko, N.O. Mchedlov-Petrosyan // *J. Mol. Liq.* – 2014. – Vol. 199. – P. 376-384.
18. Мchedlov-Петросян Н.О. Влияние катионного поверхностно-активного вещества на протолитические свойства некоторых трифенилметановых красителей / Н. О. Мchedlov-Петросян, В. Н. Клещевникова // *Журн. общей химии*. – 1990. – Т. 60, №4. – С. 900-911.

References

1. *Micelles: Structural Biochemistry, Formation and Functions & Usage*, ed. D. Bradburn, J. Bittinger, N. Y.: Nova Publishers, 2013.
2. Mchedlov-Petrosyan N.O., *Differencirovanie silyl' organicheskikh kislot v istinny'h i organizovanny'h rastvorah* / N.O Mchedlov-Petrosyan. - Har'kov: izd. Har'kovskogo nacional'nogo universiteta im. V.N. Karazina, 2004. - 326 p. [in Russian]
3. Mchedlov-Petrosyan N.O. Protolytic equilibrium in lyophilic nanosized dispersions: Differentiating influence of the pseudophase and salt effects / N.O. Mchedlov-Petrosyan // *Pure Appl. Chem.* – 2008. – Vol. 80, N. 7. – P. 1459–1510.
4. Mchedlov-Petrosyan N. O., Vodolazkaya N. A., Kamneva N. N., in: *Micelles: Structural Biochemistry, Formation and Functions & Usage*, ed. D. Bradburn, J. Bittinger, N. Y.: Nova Publishers, 2013. Chapter 1. P. 1-71.
5. Grieser F. The physicochemical properties of self-assembled surfactant aggregates as determined by some molecular spectroscopic probe techniques / F. Grieser, C. J. Drummond // *J. Phys. Chem.* – 1988. – Vol. 92(20). – P. 5580–5593.
6. Pushkarevskaya E.V. Kislотно-основны'e равновеси'ya sul'foftaleinovy'h индикаторов v micel'lyarny'h rastvorah kationnogo dimernogo PAV / E. V. Pushkarevskaya, S. V. Shehovcov, N. A. Vodolazkaya // *Vi'snik Harki'vs'kogo naci'onal'nogo uni'versitetu* - 2013. -Hi'mi'ya. Vip. 22 (45), № 1085. - С. 99-105. [in Russian]
7. Savvin S.B. Poverhnostno-aktivny'e vesch'estva / S. B. Savvin, R. K. Chernova, S. N. Shty'kov. - M.: Nauka, 1991.- 239 p. [in Russian]
8. Gemini surfactants from natural amino acids / L. Pérez, A. Pinazo, R. Pons, M. R. Infante // *Advances in Colloid and Interface Science* – 2014. – Vol. 205. – P. 134–155.

9. Fomin P.A. Issledovanie baktericidny'h ionoobmennyy'h sorbentov / P.A. Fomin, Yu.A. Leykin, T.A. Cherkasova // *Uspehi v himii i him. tehnologii.* - 2008. - T. XXII, №13(93). - P. 10-14. [in Russian]
10. The difference between the aggregates of short-tailed and long-tailed cationic calix[4]arene in water as detected using fluorescein dyes / T.A. Cheipesh, E.S. Zagorulko, N.O. Mchedlov-Petrosyan [et al.] // *J. Mol. Liq.* - 2014. - Vol. 193. - P. 232-238.
11. Isaenko Yu. V. Reporter molecules for nanosized lyophilic dispersions. 2,6-Dichloro-4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1-yl)phenolate in aqueous micellar solutions of colloidal surfactants / Yu. V. Isaenko, N. A. Vodolazkaya, N. O. Mchedlov-Petrosyan // *Functional Materials.* - 2006. - V. 13, No. 3. - P. 423-425.
12. Suslennikova V.M. Rukovodstvo po prigotovleniyu titrovanny'h rastvorov / V.M. Suslennikova, E.K. Kiseleva- Izd. 6-e, pererab. - L.: Himiya, 1978. - 184 c., il. [in Russian]
13. Control of Aggregate Structure with mixed Counterions in an Ionic Double-Chained Surfactant / D. D. Miller, J. R. Bellare, T. Kaneko, D. F. Evans // *Langmuir.* - 1988. - Vol. 4, N6. - P. 1363-1367.
14. Structure and Frictional Properties of Self-Assembled Surfactant Monolayers / Y. Liu, D. F. Evans, Q. Song, D. W. Grainger // *Langmuir.* - 1996. - Vol. 12, N5. - P. 1235-1244.
15. N.A. Vodolazkaya. Kislotno-osnovny'e ravnovesiya indikatorny'h krasiteley v organizovanny'h rastvorah / N.A. Vodolazkaya, N.O. Mchedlov-Petrosyan. Har'kov: Izd. HNU, 2014. 460 p. [in Russian]
16. Mchedlov-Petrosyan N.O. Vliyanie soley na ionizatsiyu indikatorov v sloe SHterna kationny'h micell / N.O. Mchedlov-Petrosyan, L.P. Loginova, V.N. Klesch'evnikova // *Jurn. fizich. himii.* 1993. - T. 67, № 8. - P. 1649-1653. [in Russian]
17. The influence of 1-butanol and electrolytic background on the properties of CTAB micelles as examined using a set of indicator dyes / N.N. Kamneva, A.Yu. Kharchenko, O.S. Bykova, A.V. Sundenko, N.O. Mchedlov-Petrosyan // *J. Mol. Liq.* - 2014. - Vol. 199. - P. 376-384.
18. Mchedlov-Petrosyan N.O. Vliyanie kationnogo poverhnostno-aktivnogo vesh'estva na protolicheskie svoystva nekotory'h trifenilmetanovy'h krasiteley / N. O. Mchedlov-Petrosyan, V. N. Klesch'evnikova // *Jurn. obsch'ey himii.* - 1990. - T. 60, №4. - P. 900-911. [in Russian]

Поступила в редакцию 28 мая 2014 г.

Н. М. Камнева, О. С. Бикова. Вплив міцелярного середовища Етонію на спектральні та протолітичні властивості ряду індикаторних барвників.

У середовищі двохвості катіонної поверхнево-активної речовини (ПАР) 1,2-етилен-біс-(N-децилоксикарбонілметил-N,N-діметиламмоній) діхлориду (під комерційною назвою Етоній) визначено показники «уявних» констант іонізації ряду індикаторних барвників. Водний розчин Етонію містить великі частки, які утворюють агрегати у формі бішарів або везикул. Дані структури нагадують бішари фосфоліпідів, тому вони з успіхом можуть бути використані в якості модельних систем у фармації та медицині. Зміни показників констант іонізації і зміщення смуг поглинання аніонних індикаторних барвників свідчать про їх зв'язування міцелами Етонію.

Ключові слова: двохвості поверхнево-активні речовини; міцелярні розчини; протолітичні властивості; уявна константа іонізації; аніонні індикаторні барвники.

N. N. Kamneva, O. S. Bykova. The influence of the micellar medium of aethonium on the spectral and protolytic properties of a set of indicator dyes.

The values of indices of the "apparent" ionization constants, pK_a^{app} , of the set of indicator dyes in the medium of double-chained cationic surfactant 1,2-ethylen-bis-(N-decyloxy carbonylmethyl-N,N-dimethylammonium) dichloride (trade name Aethonium) have been determined. An aqueous solution of Aethonium consists of large particles to produce the aggregates in the form of bilayers and vesicles. Latter structures resemble bilayers of phospholipids, so they are promising as model systems in the pharmacy and medicine. Both changes in the indices of the ionization constants and shift of the absorption bands of anionic indicator dyes confirm their binding by micelles of Aethonium.

Key words: double-tailed surfactants; micellar solutions; protolytic properties; apparent ionization constant; anionic indicator dyes.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1123. Chemical Series. Issue 23 (46).