

ОСОБЕННОСТИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ ПЕНТАЦИКЛИЧЕСКИХ ГЛИКОЗИДОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Н.В. Мироненко, И.В. Шкутина, В.Ф. Селеменев

Наталья Владимировна Мироненко*

Кафедра естественнонаучных дисциплин, Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, Российская Федерация, 394006

E-mail: natashamir@yandex.ru*

Ирина Викторовна Шкутина

Кафедра общей и медицинской химии им. проф. В.В. Хорунжего, Санкт-Петербургский государственный педиатрический медицинский университет, ул. Литовская, 2, Санкт-Петербург, Российская Федерация, 194100

E-mail: irn55@mail.ru

Владимир Федорович Селеменев

Кафедра аналитической химии, Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, Российская Федерация, 394006

*Рассмотрены закономерности изменения структурных характеристик при образовании ассоциатов в мицеллярных водных растворах тритерпеновых сапонинов *Quillaja Saponin* и *Sapindus Mukorossi*. Проанализирована зависимость поверхностного натяжения и адсорбции от концентрации водного раствора сапонины, рассчитаны величины поверхностной активности и параметры адсорбционного слоя. На основании измерения вязкости раствора определены средние значения коэффициентов диффузии для сферических и цилиндрических мицелл. Исследовано влияние раствора электролита на поверхностное натяжение и вязкость растворов гликозидов: при введении электролита в раствор сапонины поверхностное натяжение понижается, что приводит к сдвигу критической концентрации мицеллообразования в сторону меньших значений. Введение электролита хлорида калия понижает степень ионизации и, в результате подавления электровязкостного эффекта, приводит к уменьшению вязкости раствора. Метод динамического рассеяния света использован для определения размеров агрегатов гликозидов. Установлено, что в водном растворе сапонины существуют агрегаты, отличающиеся по размерам. Используя представления о параметрах упаковки мицелл, были рассчитаны размер и форма агрегатов. В области очень низких концентраций растворов гликозидов, при приближении к критической концентрации мицеллообразования в растворе, существуют сферические мицеллы. Дальнейший рост концентрации сапонины в растворе приводит к уменьшению содержания структур с гидродинамическим радиусом 50-80 нм и появлению более крупных агломератов с размерами больше 100 нм. Установлено, что мицеллы приобретают менее гидратированную и более плотно упакованную – цилиндрическую форму в области концентраций 1,7-2,6 ммоль/дм³. Уплотнение ассоциатов приводит к росту содержания частиц с гидродинамическим радиусом 150-250 и более нм, их наличие предсказывает появление более крупных агломератов. Анализируя данные, полученные с использованием метода динамического рассеяния света, можно сделать вывод о том, что в объеме водных растворов сапонины при определенных концентрациях сосуществуют агрегаты нескольких размеров.*

Ключевые слова: тритерпеновый сапонин, агликон, мицеллообразование, поверхностная активность, ассоциаты, поверхностное натяжение, вязкость

PECULARITIES OF MICELLE FORMATION OF PENTACYCLIC GLYCOSIDES IN AQUEOUS SOLUTIONS

N.V. Mironenko, I.V. Shkutina, V.F. Selemenev

Natalia V. Mironenko*

Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, Voronezh, 394006, Russia

E-mail: natashamir@yandex.ru*

Irina V. Shkutina

Department of General and Medical Chemistry named after Prof. V.V. Khorunzhy, Saint Petersburg State Pediatric Medical University, Litovskaya st., 2, Saint Petersburg, 194100, Russia

E-mail: irn55@mail.ru

Vladimir F. Selemenev

Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, Voronezh, 394006, Russia

The regularities of changes in structural characteristics during the formation of associates in micellar aqueous solutions of triterpene saponins Quillaja Saponin and Sapindus Mukorossi are considered. The dependence of surface tension and adsorption on the concentration of an aqueous saponin solution is analyzed, and the values of surface activity and parameters of the adsorption layer are calculated. The average values of diffusion coefficients for spherical and cylindrical micelles are determined based on the measurement of the solution viscosity. The effect of the electrolyte solution on the surface tension and viscosity of glycoside solutions is studied: when the electrolyte is introduced into the saponin solution, the surface tension decreases, which leads to a shift in the critical concentration of micelle formation towards lower concentrations. The introduction of potassium chloride electrolyte reduces the degree of ionization and, as a result of suppressing the electroviscosity effect, leads to a decrease in the viscosity of the solution. The dynamic light scattering method is used to determine the size of glycoside aggregates. It is established that there are aggregates of several sizes in an aqueous solution of saponin. The size and shape of aggregates were calculated using the concepts of micelle packing parameters. In the region of very low concentrations of glycoside solutions, when approaching the critical concentration of micelle formation in the solution, there are spherical micelles. A further increase in the saponin concentration in the solution leads to a decrease in the content of structures with a hydrodynamic radius of 50-80 nm and the appearance of larger agglomerates with sizes greater than 100 nm. It was found that micelles acquire a less hydrated and more densely packed cylindrical shape in the concentration range of 1.7-2.6 mmol/dm³. Compaction of associates leads to an increase in the content of particles with a hydrodynamic radius of 150-250 nm and larger ones, and their presence predicts the appearance of larger agglomerates. Analyzing the data obtained using the dynamic light scattering method, it can be concluded that aggregates of several sizes co-exist in the volume of aqueous saponin solutions at certain concentrations.

Key words: triterpene saponin, aglycone, micelle formation, surface activity, associates, surface tension, viscosity

Для цитирования:

Мироненко Н.В., Шкутина И.В., Селеменев В.Ф. Особенности мицеллообразования пентациклических гликозидов в водных растворах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 4. С. 26–33

For citation:

Mironenko N.V., Shkutina I.V., Selemenev V.F. Peculiarities of micelle formation of pentacyclic glycosides in aqueous solutions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [ChemChemTech]. 2021. V. 64. N 4. P. 26–33

ВВЕДЕНИЕ

Инновационным «компаративным» направлением в практике дизайна лекарственных препаратов с новым терапевтическим потенциалом является получение структурированных на микро- и наноуровнях систем, состоящих из двух и более компонентов, с уникальными свойствами. Установлено, что движущими силами самоорганизации являются не прочные ковалентные связи, а межмолекулярные взаимодействия различной природы: гидрофобные, водородные связи, ван-дер-ваальсовы силы. Особое значение в формировании подобных клатратов, например, при участии высокомолекулярных соединений белковой природы, имеют конформационные изменения их структур [1, 2].

До настоящего времени поведение в растворе соединений гликозидной природы оставалось малоизученным. Наличие в их молекуле гидрофобного агликона и соединенных с ним гликозидной связью полярных углеводов свидетельствует о высокой поверхностной активности, выражающейся в хорошей пенообразующей способности [3-5]. При исследовании получаемых в ходе сорбционных процессов комплексов пентациклических гликозидов с природными сорбентами-полиэлектролитами было высказано предположение, что одним из факторов, влияющих на механизм поглощения сорбентом веществ и структуру образующихся сорбционных слоев, является способность сапонинов образовывать в растворе ассоциаты (мицеллы) различной формы [6-8].

Полученные результаты сорбционных экспериментов свидетельствуют, предположительно, о динамическом характере изменения формы и размеров мицелл гликозидов при изменении концентрации сапонины как в фазе раствора, так и в фазе сорбента. Факт существования мицелл гликозидов не вызывает сомнений [9-11], однако вопрос относительно их формы и особенностей строения и поведения в растворе до настоящего времени выяснен не до конца. Это обусловлено трудностью изучения столь малых частиц, как мицеллы, которые существуют в неразрывном единстве с окружающей жидкой средой и не могут быть из нее выделены.

Цель работы – установление закономерностей изменения структурных характеристик ассоциатов в мицеллярных водных растворах тритерпеновых сапонинов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования являлись образцы тритерпеновых сапонинов-производных β-амирина, выделенных из мыльного дерева: *Quillaja Saponin* и *Sapindus Mukorossi*, производства США (Acros

Organics), различающихся по природе функциональных групп, молекулярной массе, количеству углеводных цепочек. Общая структурная формула сапонинов приведена на рис. 1.

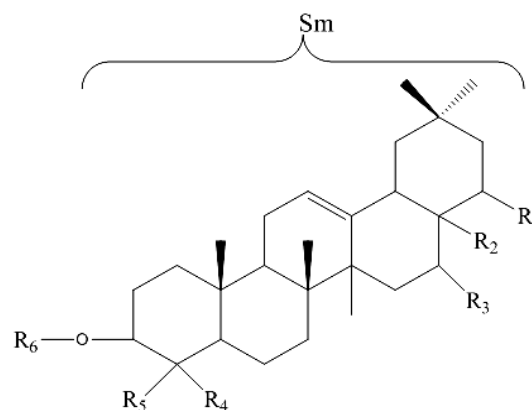


Рис. 1. Общая структурная формула (агликон) сапонинов *Quillaja Saponin* и *Sapindus Mukorossi* (S_m - площадь агликона, гидрофобной части молекулы)
Fig. 1. General structural formula (aglycons) of the saponins *Quillaja Saponaria* and *Sapindus Mukorossi* (S_m - area of the aglycon, the hydrophobic part of the molecule)

Основные физико-химические характеристики сапонинов представлены в табл. 1. [9-11].

Таблица 1
Характеристики сапонинов *Quillaja* и *Mukorossi*
Table 1. Characteristics of *Quillaja* and *Mukorossi* saponins

Характеристики	<i>Quillaja Saponaria</i>	<i>Mukorossi Sapindus</i>
Мг, г/моль	2321	1081
pH	4,5	4,4
Состав углеводных цепочек	бидесмозид (R ₁ -C ₉ H ₁₂ O ₉ , C ₆ H ₁₂ O ₅ , C ₅ H ₁₀ O ₅ -апиоза, R ₂ -H, R ₃ -OH, R ₄ -CH ₃ , R ₅ -CHO, R ₆ -C ₆ H ₁₂ O ₅ , C ₅ H ₁₀ O ₅ -ксилоза)	монодесмозид (R ₁ -H, R ₂ -COOH, R ₃ -H, R ₄ -CH ₂ OH, R ₅ -CH ₃ , R ₆ -C ₆ H ₁₂ O ₅ , C ₅ H ₁₀ O ₅ -ксилоза)
Значение ККМ, ммоль/дм ³	0,22	0,22-0,30

Поверхностное натяжение водных растворов измеряли методом подсчета капель (сталагмометрический метод) и методом отрыва кольца [12]. Проводили измерения не менее 6 раз. Для исследования влияния электролита на поверхностное натяжение измерение данной величины проводили в присутствии водного раствора хлорида калия с концентрациями 27-1342 ммоль/дм³. Вязкость ис-

следуемых растворов сапонинов измеряли с использованием вискозиметра Оствальда – Пинкевича (диаметр капилляра 0,37 мм) по известной методике [12-13]. При этом получали не менее четырех одинаковых измерений, отличающихся друг от друга не более чем на 0,2 с. Измерение поверхностного натяжения и вязкости проводили при 25 °С. Для измерения динамической вязкости в присутствии раствора хлорида калия брали концентрации водного раствора сапонины 0,05-6,00 ммоль/дм³ и добавляли электролит с концентрацией 142 ммоль/дм³.

Для определения размеров (гидродинамических радиусов) агрегатов гликозидов использовали метод динамического рассеяния света (ДРС). Для установления размера частиц в растворе сапонинов (с использованием технологии неинвазивного обратного рассеяния) использовали высокочувствительный анализатор Zetasizer Nano ZS (производитель Malvern Instruments, Великобритания). Относительная погрешность измерения не превышала 1%. Все измерения проводили в условиях термостатирования при температуре 25 °С. Автокорреляционную функцию для раствора три-терпенового сапонины измеряли в течение 20 мин. Расшифровка полученных данных осуществлялась с учетом того, что информация о наличии частиц с радиусом более 10⁵ нм является некорректной и обусловлена высокой чувствительностью установки к разного рода частицам, загрязняющим систему [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичным поведением ПАВ является их способность агрегировать в объеме раствора, образуя мицеллы. Основываясь на классическом представлении о существовании точки ККМ – критической концентрации мицеллообразования растворов поверхностно активных веществ и их способности снижать поверхностное натяжение (свободную поверхностную энергию), рассмотрена структура адсорбционного слоя сапонины на поверхности раствора. На рис. 2 представлены зависимости поверхностного натяжения и величины адсорбции, рассчитанной по уравнению Ленгмюра, от концентрации водного раствора сапонины.

Как видно из рис. 2, характер полученной изотермы свойственен для поверхностно-активных веществ: наблюдается снижение поверхностного натяжения с увеличением концентрации раствора, свидетельствующее о самопроизвольном распределении компонентов между поверхностным слоем и объемом смежных фаз. Реализация рассматриваемого механизма сорбции в гетерогенных системах с участием сорбентов-полиэлектролитов описана в

работе [15]. При этом механизм образования ассоциатов в фазе сорбента может быть аналогичен, однако условия их формирования (диапазон концентраций, размер пор и природа функциональных групп сорбента, содержание воды в порах) могут значительно отличаться. Изотерма адсорбции (рис. 2) имеет два линейных участка: 1 – в области разбавленных растворов и 2 – при высоких концентрациях, когда адсорбция достигает предельного значения $A = A_{\infty} = \text{const}$. Поверхностную активность рассчитали, пользуясь константами уравнения Шишковского: $G = 70,8 \cdot 10^{-3}$ Дж·м/моль [12-13]. Зная величину A_{∞} , были рассчитаны параметры адсорбционного слоя – площадь, приходящаяся на 1 молекулу в насыщенном адсорбционном монослое S_m , и толщина адсорбционного слоя h (рис. 2).

$$S_m = 1/(A_{\infty} N_a) = 1,29 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 = 129 \text{ нм}^2, \quad (1)$$

$$h = A_{\infty} \cdot M/\rho = 2,97 \text{ нм}. \quad (2)$$

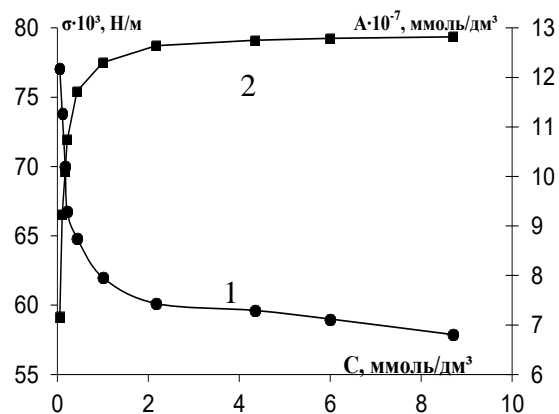


Рис. 2. Кривые зависимости поверхностного натяжения (σ) (1) и адсорбции (A) (2) (по Ленгмюру) от концентрации водного раствора сапонины *Quillaja*

Fig. 2. Curves of dependence of surface tension (σ) (1) and adsorption (A) (2) (according to Langmuir) on the concentration of an aqueous solution of *Quillaja Saponin*

Наряду с поверхностным натяжением очень чувствительна к изменениям размера и форм частиц вязкость [16]. При измерении вязкости водных растворов сапонинов *Sapindus Mukorossi* и *Quillaja Saponaria* наблюдались изменения, которые проиллюстрированы на рис. 3. Для более четкого определения изломов на кривой использовали приведенную вязкость.

Полученные концентрационные зависимости вязкостных свойств сапонинов *Quillaja* и *Mukorossi* имеют аналогичный характер. При некоторой концентрации сапонины на кривой наблюдается излом приведенной вязкости, обусловленный изменением структуры и свойств молекул ПАВ. Точку перегиба (локальный минимум) принимали за критическую концентрацию мицеллообразова-

ния. Сходный характер исследованных зависимостей свидетельствует об одинаковых закономерностях изменения физико-химических параметров структур сапонинов при мицеллярных переходах. Смещение точки ККМ сапонины *Quillaja* может быть связано с большей молекулярной массой и разветвленным строением молекулы (табл. 1).

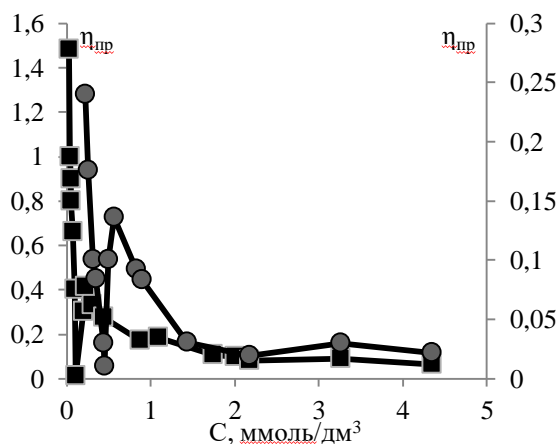


Рис. 3. График зависимости приведенной вязкости ($\eta_{пр}$) от концентрации раствора сапонинов: 1(ось ординат слева) – *Quillaja*, 2(ось ординат справа) – *Mukorossi*

Fig. 3. Graph of the dependence of the reduced viscosity ($\eta_{пр}$) on the concentration of the saponin solution: 1-*Quillaja*, 2-*Mukorossi*

Коэффициенты диффузии рассчитывали по уравнению Стокса-Эйнштейна [16-17]. Для определения коэффициентов диффузии цилиндрических частиц использовали соотношение Броерсма:

$$D_t = \frac{kT}{3\pi\eta l} (\ln 2p - 0,373 + \frac{0,57}{p}), \quad (3)$$

где $p \equiv l/d$, l и d – длина и диаметр цилиндра, соответственно (в случае цилиндрических мицелл диаметр равен удвоенной длине молекулы ПАВ) [12, 14]. Рассчитанное среднее значение коэффициентов диффузий для сферических мицелл составило $13,4 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$, для цилиндрических мицелл равно $8,7 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$.

При введении электролита в раствор сапонины поверхностное натяжение понижается (табл. 2), что, с учетом вышеперечисленных факторов, приводит к сдвигу точки ККМ в сторону меньших концентраций [13, 16].

Более высокие концентрации соли увеличивают гидрофобность поверхностно-активного вещества – гликозида, что приводит к снижению ККМ в присутствии сильного электролита. Подтверждением влияния электролита служит и изменение вязкости с увеличением его концентрации. Кривые зависимости приведенной вязкости от концентрации водного раствора сапонины в присутствии электролита представлены на рис. 4.

Таблица 2

Влияние электролита на поверхностное натяжение водных растворов сапонины
Table 2. Effect of the electrolyte on the surface tension of aqueous saponin solutions

Конц-ия раствора сапонины, ммоль/дм³	Концентрация электролита, ммоль/дм³				
	0	13,4	70,9	134,2	671,1
0,2	72,8	72,8	71,2	70,1	69,1
0,35	70,9	70,9	70,2	69,8	69,0
0,7	69,2	68,8	67,8	67,7	67,2
2,5	68,4	67,8	66,3	65,4	62,8

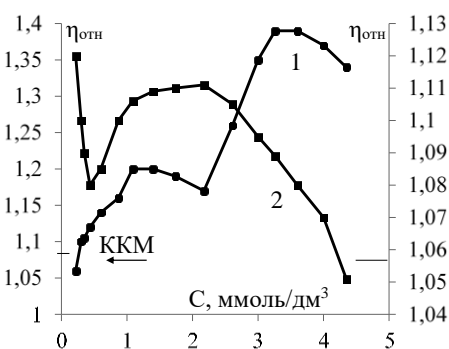


Рис. 4. График зависимости относительной вязкости ($\eta_{отн}$) от концентрации (C) раствора сапонины: 1 – без электролита KCl, 2 – с электролитом KCl ($C(KCl) = 4,35 \text{ ммоль/дм}^3$)

Fig. 4. Graph of the relative viscosity ($\eta_{отн}$) dependence on the saponin solution concentration (C): 1-without KCl electrolyte, 2 - with KCl electrolyte ($C(KCl) = 4.35 \text{ mmol/dm}^3$)

Полученные результаты подтверждают влияние электролита на вязкость водного раствора сапонины [16].

Одной из характерных особенностей мицелл являются полиморфные динамические не дискретные превращения, т.е. повышается асимметричность формы и увеличивается их размер с переходом от малых сферических частиц к протяженным асимметричным пластинчатым мицеллам [16]. В табл. 3 представлены результаты определения среднего размера частиц методом ДРС в области концентраций $0,43 \cdot 10^{-3} - 2,17 \text{ ммоль/дм}^3$. Судя по данным табл. 3, для каждой концентрации наблюдаются изменения размеров частиц в пределах от 499 до 2200 нм. Изменение концентрации растворенного вещества приводит к нелинейному изменению размеров системы [17-18]. По-видимому, это связано с динамическим характером мицеллярной микрофазы, т. е. способностью к полиморфным превращениям.

В образовании организованных структур играет роль стерический фактор, т.е. соотношение размеров гидрофобной и гидрофильной частей мо-

лекулы ПАВ. Упаковка молекул ПАВ характеризуется тремя параметрами: площадью поверхности, занимаемой головной группой a , объемом гидрофильной цепи v и ее критической длиной l_c . Критический параметр упаковки (p) – это безразмерная величина, которая определяется как отношение объема гидрофильной части молекулы к произведению длины гидрофильной части молекулы и площади головной группы [19-20]:

$$p = v/a \cdot l_c. \quad (5)$$

Таблица 3

Зависимость размера частиц водного раствора сапони́на *Quillaja Saponin* от концентрации

Table 3. Dependence of the particle size of an aqueous solution of *Quillaja Saponaria saponin* on the concentration

Концентрация, ммоль/дм ³	Размер частиц, нм	Средний размер частиц, нм
$0,43 \cdot 10^{-3}$	1239, 1530, 1383	1384
$0,85 \cdot 10^{-3}$	1535, 1317, 1290	1381
$0,30 \cdot 10^{-2}$	1910, 1240, 1127	1426
$0,14 \cdot 10^{-2}$	2208, 1014, 997	1407
$0,54 \cdot 10^{-1}$	1617, 949, 924	1163
0,217	1014, 528, 605	716
0,435	895, 978, 727	867
2,174	520, 530, 490	513

Используя данные представления, можно предсказать размер и форму агрегатов ПАВ. Для расчета объема гидрофильной цепи v и критической длины цепи l_c , использовали следующие уравнения:

$$l = 1,54 + 1,265N_c, \text{ \AA}, \text{ откуда } N_c = 6,53,$$

где N_c – число атомов углерода в гидрофильном хвосте.

$$V = 27,4 + 26,9N_c, \text{ \AA}^3, \text{ откуда } V = 203 \text{ \AA}^3.$$

Таблица 4

Геометрические соотношения для агрегатов ПАВ разной формы

Table. 4. Geometric relationships for surfactant aggregates of different shapes

Параметры	Сфера Цилиндр	
	Сфера	Цилиндр
Площадь на одну молекулу, a	132	54,1
Параметр упаковки, v/al	$0,17$ $v/al \leq 1/3$	$0,47$ $v/al \leq 1/2$
Число агрегаций, $N_{\text{агр.}}$	20,1 $N_{\text{max}}(3v/al)^3$	133 $N_{\text{max}}(2v/al)^2$

В области очень низких концентраций ПАВ при приближении к ККМ в растворе, вероятно, существуют сферические мицеллы. Из бимодальных функций распределения установлено, что частицы с размерами 50-80 нм имеются во всем диапазоне

концентраций. Дальнейший рост концентрации сапони́на в растворе приводит к уменьшению содержания структур с гидродинамическим радиусом 50-80 нм и появлению более крупных агрегатов с размерами больше 100 нм. Их наличие, вероятно, свидетельствует о появлении в растворе не сферических мицелл, а цилиндрических. Установлено, что мицеллы приобретают менее гидратированную и более плотно упакованную – цилиндрическую форму в области концентраций 1,7-2,6 ммоль/дм³. Уплотнение ассоциатов приводит к росту содержания частиц с гидродинамическим радиусом 150-250 и более нм, их наличие предсказывает появление более крупных агрегатов. Одновременно число свободных молекул остается постоянным. Анализируя данные ДРС, можно сделать вывод о том, что в объеме водных растворов сапони́на при определенных концентрациях сосуществуют агрегаты нескольких размеров.

ВЫВОДЫ

Исследованы поверхностно-активные свойства тритерпенового сапони́на: рассчитана площадь и толщина адсорбционного слоя, значения которых составили 129 нм² и 2,9 нм. С использованием физико-химических методов установлено значение ККМ в водном растворе сапони́на – 0,2-0,3 ммоль/дм³. Показано влияние электролита на поверхностно-активные свойства сапони́на: с увеличением концентрации электролита за счет понижения степени гидратации возрастает плотность упаковки молекул в мицелле. Методом динамического рассеяния света оценены размеры частиц в зависимости от концентрации водного раствора сапони́на. С использованием известных геометрических соотношений для агрегатов ПАВ, предложены формы существования мицелл в растворах различных концентраций. Установлено, что мицеллярные структуры лабильны в растворе и способны к взаимным переходам и превращениям.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2020-2022 годы, проект № FZGU-2020-0044.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state assignment to universities in the field of scientific activity for 2020-2022, project No. FZGU-2020-0044.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Зайцев С.Ю.** Супрамолекулярные наноразмерные системы на границе раздела фаз. Концепции и перспективы для бионанотехнологий. М.: Ленанд. 2010. 6-25 с.
2. **Konovalev A.I., Ryzhkina I.S., Salakhutdinova O.A., Murtazina L.I., Shevelev M.D., Voeikov V.L., Buravleva E.V., Glybin A.V., Skripnikov A.Yu.** Effect of self-organization and properties of aqueous disperse systems based on the moss peptide PpCLE2 in a low concentration range on the growth of *Arabidopsis thaliana* roots. *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. N 9. P. 1699-1705. DOI: 10.1007/s11172-017-1943-0.
3. **Vincken J.-P., Heng L., A. de Groot, Gruppen H.** Saponins, classification and occurrence in the plant kingdom. *Phytochemistry*. 2007. 68. P. 275-297. DOI: 10.1016/j.phytochem.2006.10.008.
4. **Pedebos C., Pol-Fachin L., Pons R., Teixeira C.V., Verli H.** Atomic Model and Micelle Dynamics of QS-21 Saponin. *Molecules*. 2014. V. 19. P. 3744-3760. DOI: 10.3390/molecules19033744.
5. **Jal A.J., Mishra R.P.** Separation of saponins from *Sapindus Laurifolia*. *Internat. J. Botany Stud.* 2017. V. 2. N 2. P. 21-24.
6. **Смусева С.О., Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф., Гречкина М.В.** Сорбция сапонина *Quillaja Saponaria* Molina хитозаном в равновесных условиях. *ЖОХ*. 2017. Т. 87. № 8. С. 1367-1373. DOI: 10.1134/S1070363217080230.
7. **Мироненко Н.В., Смусева С.О., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф., Нечаева Л.С.** Компьютерное моделирование взаимодействия тритерпеновых гликозидов с природным полимером – хитозаном. *ЖОХ*. 2016. Т. 86. № 11. С. 1885-1892. DOI: 10.1134/S1070363216110207.
8. **Мироненко Н.В., Смусева С.О., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф., Нечаева Л.С., Бутырская Е.В.** Особенности кинетики сорбции сапонина *Quillaja Saponaria* Molina хитозаном. *Коллоид. журн.* 2017. Т. 79. № 2. С. 166-173. DOI: 10.7868/s0023291217020070.
9. **Olteanu R.L., Mihaela N.C., Bumbac M., Dulama I.D., Ion R.M.** Study on critical micelle concentration influence in green synthesis of silvernanoparticles assisted by *sapindusmukorossi* aqueous extract. *Rev. Chim.* 2018. V. 69. N 6. P. 1339-1345. DOI: 10.37358/RC.18.6.6321.
10. **Mitra S., Dungan S.R.** Micellar Properties of *Quillaja Saponin*. 1 Effects of Temperature, Salt, and pH on Solution Properties. *J. Agric. Food Chem.* 1997. V. 45. N 5. P. 1587-1595. DOI: 10.1021/jf960349z.
11. **Didi S., Maitra S.** Studies on the ability of aqueous extract of *Sapindus Mukorossito* solubilize polyaromatic hydrocarbons and complex hydrocarbonmixtures. *Appl. Environ. Sci.* 2017. V. 12. N 7. P. 1387-1399.
12. **Любименко В.А., Митюк Д.Ю., Фролов В.И., Винокуров В.А.** Практикум по курсу «Физическая и коллоидная химия». М.: ФГУП «Нефть и газ», РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина. 2013. 17-24 с.
13. **Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П.** Коллоидная химия. СПб: Лань. 2003. 33-66 с.

REFERENCES

1. **Zaytsev S.Yu.** Supramolecularnanoscale systems at the interface of the phases. Concepts and perspectives for bionanotechnologies. M.: Lenand. 2010. 6-25 p. (in Russian).
2. **Konovalev A.I., Ryzhkina I.S., Salakhutdinova O.A., Murtazina L.I., Shevelev M.D., Voeikov V.L., Buravleva E.V., Glybin A.V., Skripnikov A.Yu.** Effect of self-organization and properties of aqueous disperse systems based on the moss peptide PpCLE2 in a low concentration range on the growth of *Arabidopsis thaliana* roots. *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. N 9. P. 1699-1705. DOI: 10.1007/s11172-017-1943-0.
3. **Vincken J.-P., Heng L., A. de Groot, Gruppen H.** Saponins, classification and occurrence in the plant kingdom. *Phytochemistry*. 2007. 68. P. 275-297. DOI: 10.1016/j.phytochem.2006.10.008.
4. **Pedebos C., Pol-Fachin L., Pons R., Teixeira C.V., Verli H.** Atomic Model and Micelle Dynamics of QS-21 Saponin. *Molecules*. 2014. V. 19. P. 3744-3760. DOI: 10.3390/molecules19033744.
5. **Jal A.J., Mishra R.P.** Separation of saponins from *Sapindus Laurifolia*. *Internat. J. Botany Stud.* 2017. V. 2. N 2. P. 21-24.
6. **Smuseva S.O., Mironenko N.V., Brezhneva T.A., Sелеменев V.F., Grechkina M.V.** Sorption of saponin by *Quillaja Saponaria* Molina with chitosan in equilibrium conditions. *Zhurn. Org. Khim.* 2017. V. 87. N 8. P. 1367-1373 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070363217080230.
7. **Mironenko N.V., Smuseva S.O., Brezhneva T.A., Sелеменев V.F., Nechaeva L.S.** Computer modeling of interaction of titerpene glycosides with a natural polymer-chitosan. *Zhurn. Org. Khim.* 2016. V. 86. N 11. P. 1885-1892 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070363216110207.
8. **Mironenko N.V., Smuseva S.O., Brezhneva T.A., Sелеменев V.F., Nechaeva L.S., Butyrskaya E.V.** Features of the kinetics of saponin sorption by *Quillaja Saponaria* Molina with chitosan. *Kolloid. Zhurn.* 2017. V. 79. N 2. P. 166-173 (in Russian). DOI: 10.1134/S1061933X17020077.
9. **Olteanu R.L., Mihaela N.C., Bumbac M., Dulama I.D., Ion R.M.** Study on critical micelle concentration influence in green synthesis of silvernanoparticles assisted by *sapindusmukorossi* aqueous extract. *Rev. Chim.* 2018. V. 69. N 6. P. 1339-1345. DOI: 10.37358/RC.18.6.6321.
10. **Mitra S., Dungan S.R.** Micellar Properties of *Quillaja Saponin*. 1 Effects of Temperature, Salt, and pH on Solution Properties. *J. Agric. Food Chem.* 1997. V. 45. N 5. P. 1587-1595. DOI: 10.1021/jf960349z.
11. **Didi S., Maitra S.** Studies on the ability of aqueous extract of *Sapindus Mukorossito* solubilize polyaromatic hydrocarbons and complex hydrocarbonmixtures. *Appl. Environ. Sci.* 2017. V. 12. N 7. P. 1387-1399.
12. **Lyubimenco V.A., Mityuk D.Yu., Frolov V.I., Vinokurov V.A.** Workshop on the course "Physical and colloidal chemistry». М.: FGUP «Nef't' igaz», RGU neft'igazaim. I. M. Gubkina. 2013. 17-24 p. (in Russian).

14. **Мовчан Т.Г., Соболева И.В., Плотникова Е.В., Щекин А.К., Русанов А.И.** Исследование методом динамического рассеяния света водных растворов бромида цетилтриметиламмония. *Коллоид. журн.* 2012. Т. 74. № 2. С. 257-265. DOI: 10.1134/S1061933X1202007X.
15. **Хохлов А.Р., Дормидонтова Е.Е.** Самоорганизация в ион-содержащих полимерных системах. *Усп. физич. наук.* 1997. Т. 167. № 2. С. 113-128. DOI: 10.3367/ufnr.0167.199702a.0113.
16. **Русанов А.И., Щекин А.К.** Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб: Лань. 2016. 322-328 с.
17. **Русанов А.И.** Нанотермодинамика. *Рос. хим. ж.* 2006. Т. L. № 2. С. 145-151.
18. **Рыжкина И.С., Муртазина Л.И., Киселева Ю.В., Коновалов А.И.** Свойства супрамолекулярных наноассоциатов, образующихся в водных растворах низких и сверхнизких концентраций биологически активных веществ. *ДАН.* 2009. Т. 428. № 1. С. 488-490. DOI: 10.1134/S0012501609100029.
19. **Tranford C.** Theory of micelle formation in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* 1974. V. 78. N 24. P. 2469-2479. DOI: 10.1021/j100617a012.
20. **Израелашвили Д.Н.** Межмолекулярные и поверхностные силы. *Научный мир.* 2011. Т. 69. № 3. С. 228.
13. **Gel'fman M.I., Kovalevich O.V., Yustratov V.P.** Colloid Chemistry. SPb: Lan'. 2003. 33-66 p. (in Russian).
14. **Movchan T.G., Soboleva I.V., Plotnikova E.V., Shchekin A.K., Rusanov A.I.** Investigation by dynamic lights cattering of aqueous solutions of cetyltrimethylammonium bromide. *Kolloid. Zhurn.* 2012. V. 74. N 2. P. 257-265 (in Russian). DOI: 10.1134/S1061933X1202007X.
15. **Khokhlov A.R., Dormidontova E.E.** Self-organization in ion-containing polymer systems. *Usp. Fizich. Nauk.* 1997. V. 167. N 2. P. 113-128 (in Russian). DOI: 10.3367/UFNR.0167.199702a.0113.
16. **Rusanov A.I., Shchyokin A.K.** Micelle formation in solutions of surface-active substances. SPb: Lan'. 2016. 322-328 p. (in Russian).
17. **Rusanov A.I.** Nanothermodynamics. *Ros. Khim. Zhurn.* 2006. T. L. N 2. P. 145-151 (in Russian).
18. **Ryzhkina I.S., Murtazina L.I., Kiseleva Yu.V., Kononov A.I.** Properties of supramolecular nanoassociates formed in introductory solutions of low and ultra-low concentrations of biologically active substances. *DAN.* 2009. V. 428. N 1. P. 487-491 (in Russian). DOI: 10.1134/S0012501609100029.
19. **Tranford C.** Theory of micelle formation in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* 1974. V. 78. N 24. P. 2469-2479. DOI: 10.1021/j100617a012.
20. **Izraelashvili D.N.** Intermolecular and surface forces. *Nauchnyy Mir.* 2011. V. 69. N 3. 228 p. (in Russian).

*Поступила в редакцию 10.12.2020
Принята к опубликованию 10.02.2021*

*Received 10.12.2020
Accepted 10.02.2021*