



**ОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ХИМИИ**

**Лекция 9. Коллоидные ПАВ.
Солюбилизация.**

1. Коллоидные ПАВ.
2. Мицеллообразование в растворах ПАВ.
Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ).
3. Солюбилизация.
4. Значение солюбилизации в медицине, фармации и физиологии

Коллоидные ПАВ

Все ПАВ можно разделить на две группы: истинно растворимые и коллоидные.

Истинно растворимыми являются дифильные органические соединения с небольшими углеводородными радикалами: низшие спирты, карбоновые кислоты и их соли, амины, фенолы.

Коллоидные ПАВ – длинноцепочечные дифильные органические соединения с числом атомов углерода от 10 до 20.

Коллоидные ПАВ

По способности к диссоциации в воде коллоидные ПАВ подразделяют на ионногенные и неионногенные. В свою очередь ионногенные ПАВ делятся на анионные, катионные и амфолитные.

Коллоидные ПАВ

Анионные:

соли ВЖК – мыла (например,



соли алкилсерных кислот (например,



соли алкиларилсульфоновых кислот
(например, n-октилбензолсульфонат
натрия $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$).

Коллоидные ПАВ

Катионные:

Соли первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов (например, октадециламмоний хлорид $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_3]^+\text{Cl}^-$),

Соли алкилзамещенных аммониевых оснований (например, цетилпиридиний хлорид).

Амфолитные – содержат две функциональные группы – кислотного и основного характера.

Коллоидные ПАВ

Неионогенные:

Оксиэтилированные спирты, амины, фенолы, аминоспирты. Их получают присоединением оксида этилена к соответствующим исходным веществам по реакции:



В радикале R 6-18 атомов С, число групп $\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{-}$ от нескольких единиц до сотен.

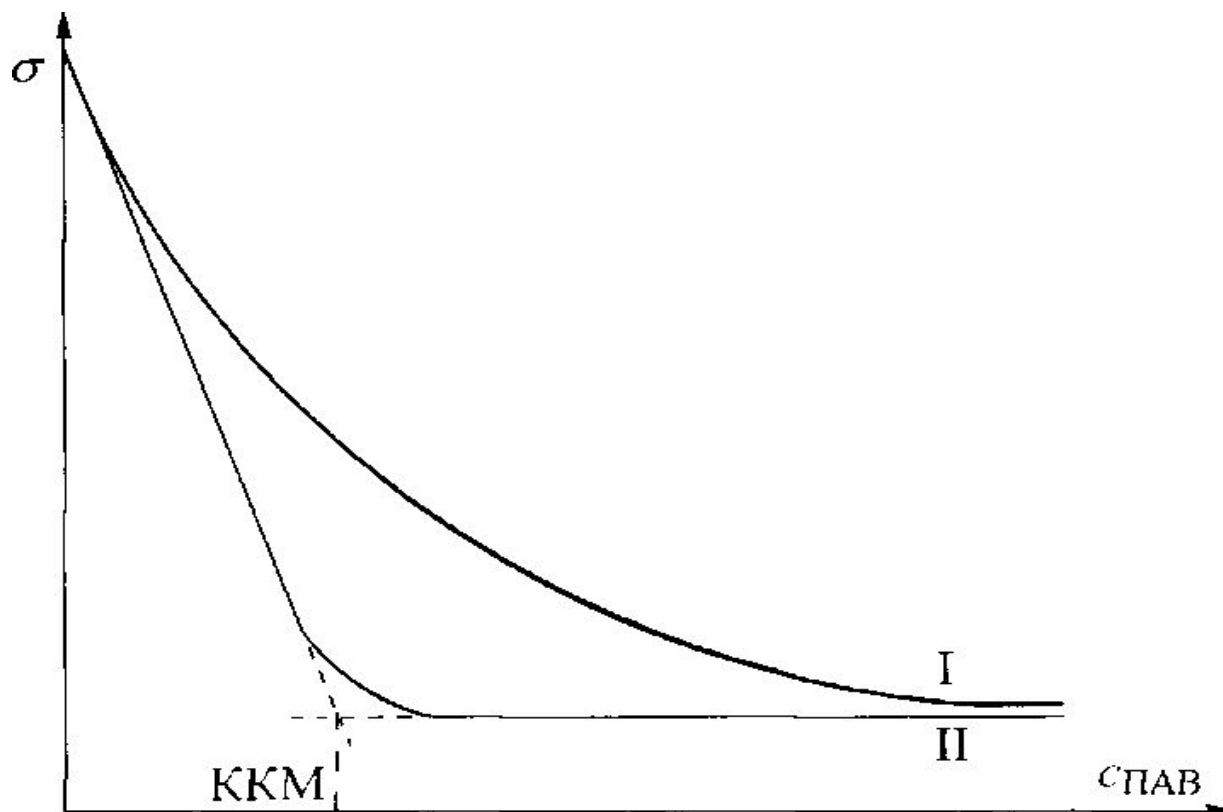
Мицеллообразование в растворах ПАВ. ККМ

Коллоидные ПАВ обладают невысокой истинной растворимостью (из-за наличия длинных у/в радикалов).

Малая растворимость ПАВ влечет за собой ассоциацию их молекул, с ростом концентрации переходящую в мицеллообразование. Концентрация раствора ПАВ, при которой начинают образовываться мицеллы, называется ***критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)***.

Изотермы поверхностного натяжения коллоидных ПАВ отличаются от изотерм истинно растворимых ПАВ более резким понижением поверхностного натяжения с увеличением концентрации и наличием излома на изотерме. Концентрация в точке излома соответствует критической концентрации мицеллообразования, выше которой в растворе самопроизвольно протекает процесс образования мицелл и истинный раствор переходит в ультрамикрогетерогенную систему — золь.

Мицеллообразование в растворах ПАВ. ККМ



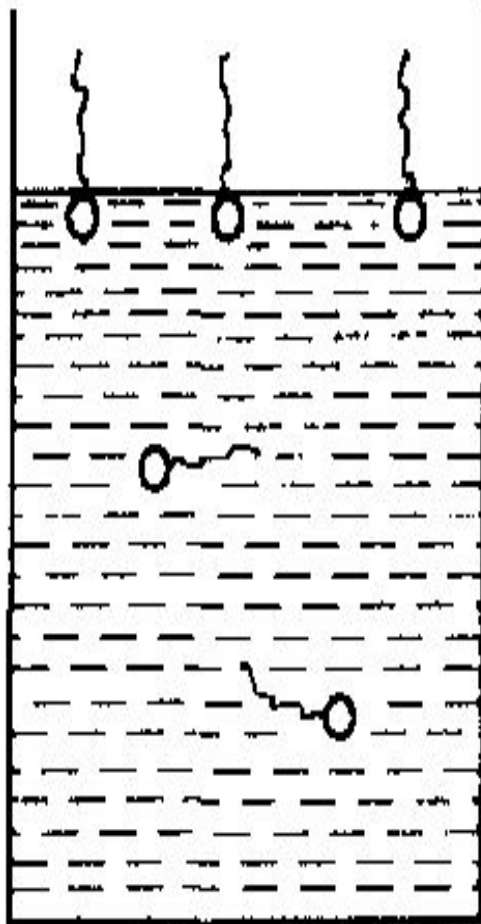
Изотермы поверхностного натяжения: I — истинно растворимого ПАВ; II — коллоидного ПАВ. Точка излома на изотерме II соответствует переходу истинного раствора в золь

Мицеллообразование в растворах ПАВ. ККМ

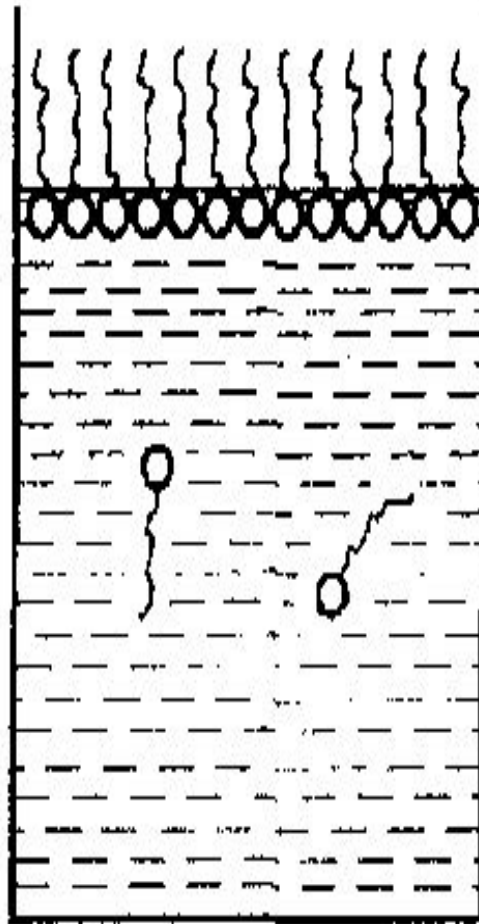
С ростом концентрации ионы или молекулы ПАВ заполняют поверхностный слой на границе раздела фаз и уменьшают поверхностное натяжение раствора. Когда поверхностный слой полностью заполнен (это состояние соответствует достижению ККМ), в системе начинается ассоциация углеводородных радикалов молекул ПАВ, в результате чего образуются мицеллы. Полярные группы молекул ПАВ ориентированы в воду. Они образуют гидрофильную оболочку, которая изолирует ядро мицеллы от воды. Гидрофильность оболочек мицелл придает образовавшейся гетерогенной системе лиофильность, а значит, и термодинамическую устойчивость.

Мицеллообразование в растворах ПАВ. ККМ

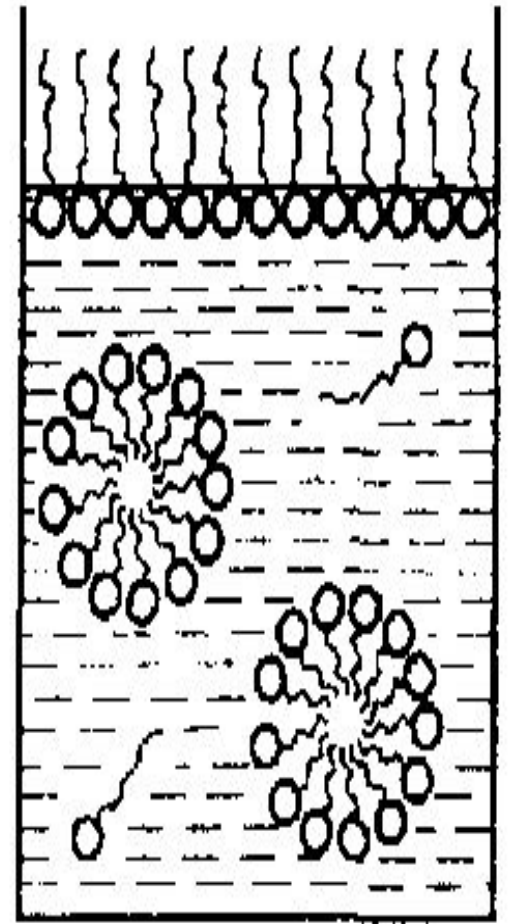
$$c_{\text{ПАВ}} \ll \text{ККМ}$$



$$c_{\text{ПАВ}} \approx \text{ККМ}$$



$$c_{\text{ПАВ}} > \text{ККМ}$$

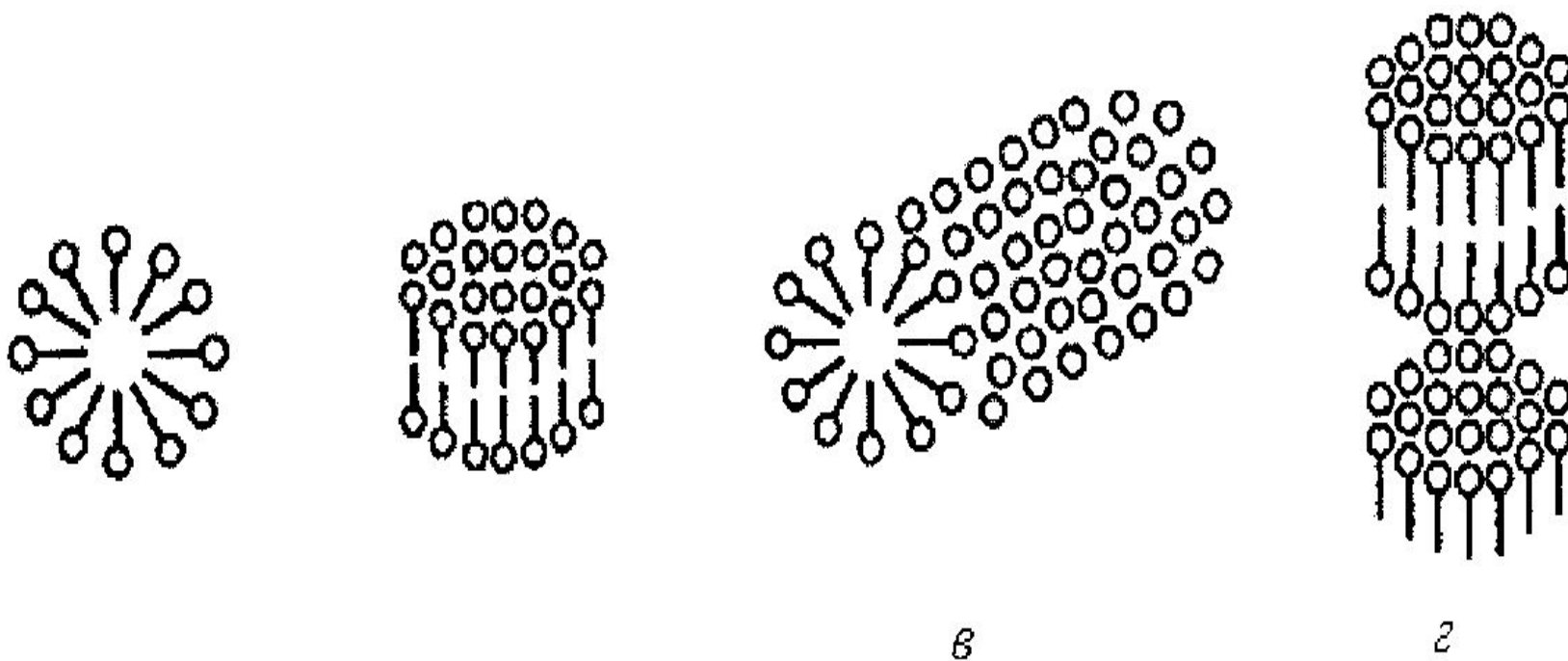


Мицеллообразование в растворах ПАВ. ККМ

Мицелла ПАВ - ассоциат амфифильных молекул, гидрофильные группы которых обращены к растворителю, а гидрофобные соединяются друг с другом образуя ядро.

Поначалу мицеллы имеют сферическую форму. Но при значительном увеличении концентрации *ПАВ* становятся вначале дискообразными, затем цилиндрическими, а позднее пластинчатыми. В конце концов, повышение концентрации приводит к тому, что коллоидный раствор *ПАВ* превращается в гель.

Мицеллообразование в растворах ПАВ. ККМ



Формы мицелл: *а* - сферические; *б* - дискообразные, *в* - цилиндрические, *г* - пластинчатые

Мицеллообразование в растворах ПАВ. ККМ

Термодинамика мицеллообразования

Движущей силой образования мицелл являются *гидрофобные взаимодействия*. Энтальпия взаимодействий углеводородных радикалов ПАВ друг с другом меньше энтальпии взаимодействия их с водой. Для системы термодинамически выгоднее состояние с минимумом энтальпии, поэтому радикалы выталкиваются из водной среды в ядра мицелл, чтобы избежать, насколько это возможно, контакта с водой. В результате этого энтальпия уменьшается.

Мицеллообразование в растворах ПАВ. ККМ

Когда молекулы или ионы ПАВ находятся в неассоциированном состоянии, вокруг их углеводородных радикалов из молекул воды образуются льдоподобные упорядоченные структуры. Переход радикалов ПАВ из воды в мицеллы разупорядочивает структуру воды, вследствие чего повышается энтропия системы.

Уменьшение энтальпии и увеличение энтропии приводит к снижению энергии Гиббса системы.

Мицеллообразование в растворах ПАВ. ККМ

Термодинамическая выгодность мицеллообразования в растворах коллоидных ПАВ обусловлена также еще и тем, что гидрофильность образующейся оболочки обеспечивает минимальное межфазное натяжение на границе мицелла—вода.

Таким образом, процесс образования мицелл термодинамически выгоден и идет самопроизвольно.

Мицеллообразование в растворах ПАВ. ККМ

Процесс мицеллообразования обратим: при разбавлении до концентрации меньших ККМ мицеллы распадаются на ионы или молекулы.

В целом, основные переходы коллоидных ПАВ можно представить в виде схемы:

Молекулярн.	↔	Мицеллярн.	↔	Структурированн.
раствор		система		мицеллярная система (гель)

Мицеллообразование в растворах ПАВ. ККМ

ККМ - важнейшая отличительная особенность коллоидных *ПАВ*.

Величина *ККМ* выражается в моль/дм³ и лежит обычно в пределах 10^{-3} - 10^{-6} моль/ дм³.

Мицеллообразование в растворах ПАВ. ККМ

Значение *ККМ* зависит от различных факторов:

- *природы коллоидного ПАВ:* установлено, что с ростом длины углеводородного радикала молекулы коллоидного ПАВ значение *ККМ* уменьшается.
- *присутствия электролитов:* присутствие электролитов в растворе не оказывает существенного влияния на *ККМ* неионогенного коллоидного ПАВ. Для растворов ионогенных коллоидных ПАВ добавление электролитов приводит к уменьшению *ККМ*.
- *температуры:* понижение температуры также способствует уменьшению *ККМ*.

Мицеллообразование в растворах ПАВ. ККМ

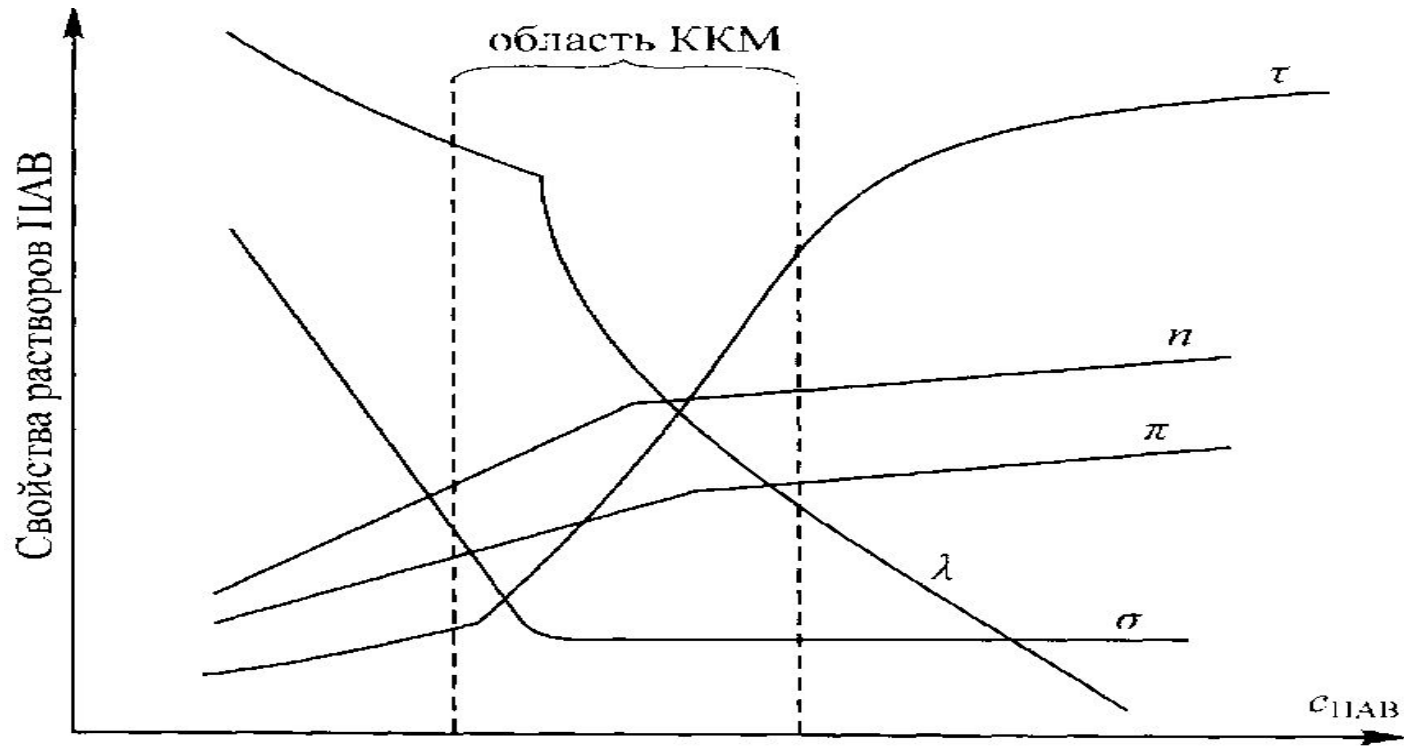
Определение *ККМ*:

1. *Измерением поверхностного натяжения (δ) раствора сталогмаметрическим методом. Начало мицеллообразования меняет ход зависимости δ от $C_{\text{ПАВ}}$. Значение *ККМ* определяют по характерному перегибу изотермы при переходе ее на прямолинейный участок.*

Мицеллообразование в растворах ПАВ. ККМ

2. Кондуктометрическое определение *ККМ* основано на измерении концентрационной зависимости электрической проводимости коллоидных *ПАВ*. При концентрациях раствора *ПАВ* ниже *ККМ* зависимость удельной электрической проводимости соответствуют аналогичным зависимостям для растворов средних по силе электролитов, так как происходит их диссоциация. Образование сферических мицелл приводит к уменьшению их подвижностей по сравнению с подвижностями отдельных ионов. Область излома на графике указывает *ККМ*.

Мицеллообразование в растворах ПАВ. ККМ



Солюбилизация

Одним из важнейших свойств коллоидных ПАВ, за счет которого они широко применяются в фармации, является *солюбилизация (буквально растворение)*.

Солюбилизацией (или коллоидным растворением) называется явление проникновения молекул низкомолекулярных веществ в мицеллы ПАВ.

Солюбилизация

В водных мицеллярных системах ПАВ солюбилизируются вещества, практически нерастворимые в воде, например, углеводороды — гептан, бензол, красители, жиры. Это обусловлено тем, что вводимые в раствор ПАВ вещества включаются в состав мицелл. Они растворяются в ядрах мицелл, обладающих свойствами неполярных жидкостей — углеводородов.

Вещество, растворяющееся в мицеллах, называется солюбилизатором.

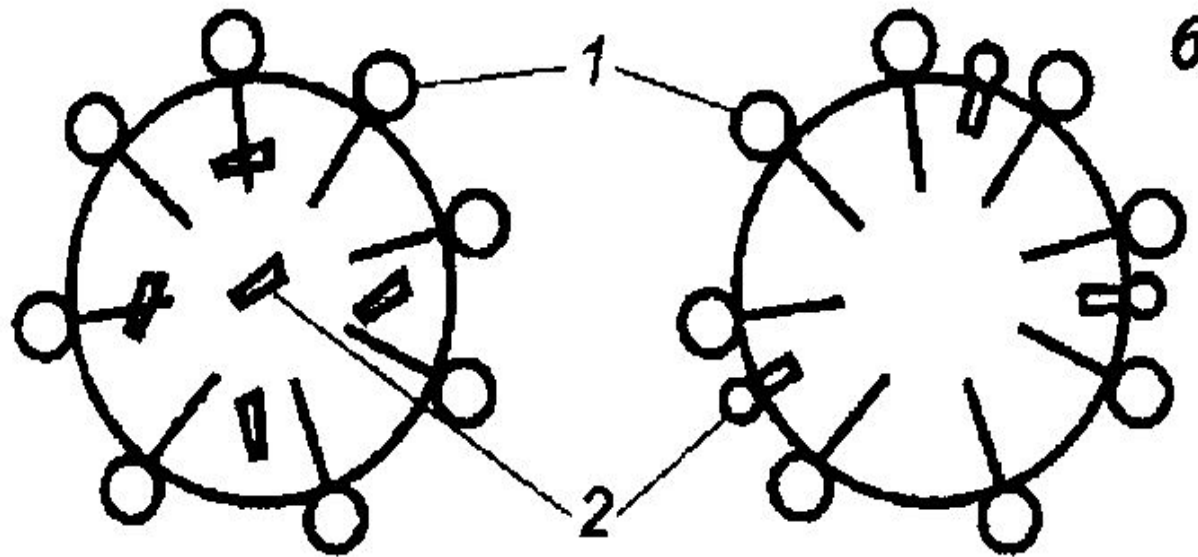
Солюбилизация

Способ включения молекул солюбилизата в мицеллы зависит от их природы.

Неполярные углеводороды, внедряясь в мицеллы, располагаются внутри углеводородных ядер мицелл.

Полярные органические вещества (спирты, амины, кислоты, жиры) встраиваются между молекулами ПАВ так, чтобы их полярные группы были обращены к воде, а углеводородные радикалы — ориентированы параллельно углеводородным радикалам ПАВ.

Солюбилизация



Механизм солюбилизации: 1 - ПАВ; 2 - солюбилизат.

Солюбилизация

Процесс солюбилизации является самопроизвольным и обратимым.

Солюбилизация приводит к набуханию мицелл и, соответственно, к увеличению их размеров.

Процесс протекает медленно.

Перемешивание и повышение температуры ускоряет наступление равновесия.

Солюбилизация

Количественной характеристикой солюбилизации является *относительная солюбилизация* – отношение числа молей солюбилизированного вещества к числу молей ПАВ, находящегося в мицеллярном состоянии.

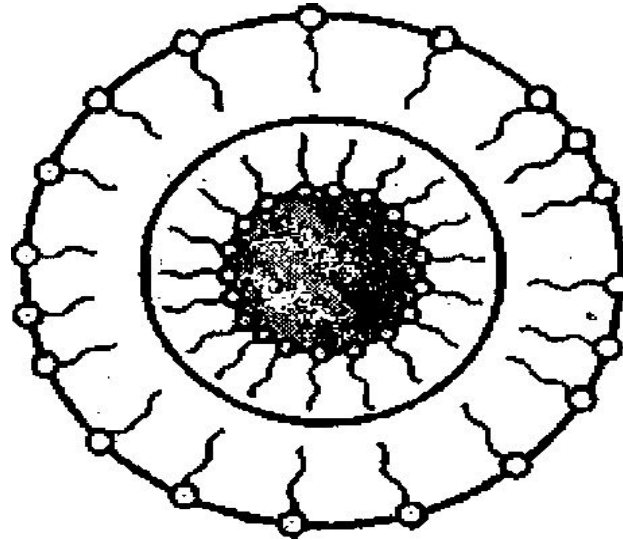
Значение солюбилизации в медицине, фармации и физиологии

1. Транспорт липидов в крови в составе липопротеидных мицелл. В качестве мицеллообразующих *ПАВ* здесь выступают белки крови и амфифильные липиды. Они располагаются на поверхности мицелл. Внутри же солюбилизируются гидрофобные липиды (нейтральный жир, стероиды).

Значение солюбилизации в медицине, фармации и физиологии

2. Применение в медицине *липосом*. В системе вода - фосфолипид при встряхивании и перемешивании образуются сферические мицеллы - липосомы. Молекулы фосфолипидов образуют в липосомах бислойную мембрану, в которой полярные группы обращены к воде, а неполярные - друг к другу.

Значение солюбилизации в медицине, фармации и физиологии



Липосома

Значение солюбилизации в медицине, фармации и физиологии

- Липосомы рассматривают как модель биологических мембран. С их помощью можно изучать проницаемость мембран и влияние на нее разного рода факторов для различных соединений. Липосомальные мембраны используют в иммунологических исследованиях при изучении взаимодействия между антителами и антигенами.

Значение солюбилизации в медицине, фармации и физиологии

- Липосомы широко используют в медицине для направленной доставки лекарственных веществ к тем или иным органам или зонам поражения, т.к. они хорошо проникают в клетки через мембраны.

Например, противоопухолевых препаратов, инсулина для лечения диабета, хелатных агентов для лечения отравлений тяжелыми металлами. С помощью липосом можно транспортировать лекарственные вещества внутрь клеток.

Значение солюбилизации в медицине, фармации и физиологии

Известны препараты иода, распределенного в *ПАВ* (иодофоры).

Введение *ПАВ* позволяет получать препараты стероидов для парентерального и наружного использования. С этой целью используют неионные *ПАВ*.

Широко известна солюбилизация витаминов и особенно масел. В частности, витамины *A* и *E* были солюбилизированы эфирами сахарозы.

Примером «адресного» лекарства является препарат «Веторон», содержащий каротин, солюбилизированный в липидных мицеллах.

Значение солюбилизации в медицине, фармации и физиологии

В оксиэтилированных эфирах сорбитана солюбилизируются барбитураты, аспирин и другие вещества.

С солюбилизацией, вероятно, связано усиление действия широко распространенных бактерицидных препаратов - фенола и его производных, ртутных соединений, сульфамидов и других в присутствии некоторых анионоактивных соединений.

Мицеллы в физиологии

Переваривание жиров:

Основная часть жиров всасывается в тонком кишечнике только лишь после расщепления их ферментом поджелудочной железы на жирные кислоты и моноглицериды. Всасывание которых происходит при участии желчи. Жирные кислоты и моноглицериды образуют с компонентами желчи мицеллы, которые solubilize холестерин и жирорастворимые витамины (A, D, E, K).

Мицеллы в физиологии

Таким образом, мицеллярная система обеспечивает растворимость витаминов, липидов и продуктов их распада в водной среде организма и всасывание их в кишечную стенку. Малые размеры мицелл и гидрофильность их оболочек позволяет мицеллам активно передавать липиды акцепторам клеточных мембран и осуществлять транспорт липидов внутрь клетки.

Мицеллы в физиологии

Обеспечение биологической активности и специфичности многих биохимических процессов:

Для этого требуется соответствующая структурная организация биологически важных компонентов организма.

Мицеллообразование определяет один из уровней организации молекул, причем эта организация обратима. Переход мономер-мицелла в организме может быть одним из регулирующих механизмов, а равновесие между сферическими и плоскими мицеллами рассматривается как способ регуляции свойств биологических мембран.

Мицеллы в физиологии

Слияние клеток:

Переход липидных бислоев клеточных мембран в сферические мицеллы считается существенным для слияния клеток, поскольку липидный слой бимолекулярный слой представляет собой термодинамически устойчивую систему, которая может противостоять слиянию с себе подобными структурами.