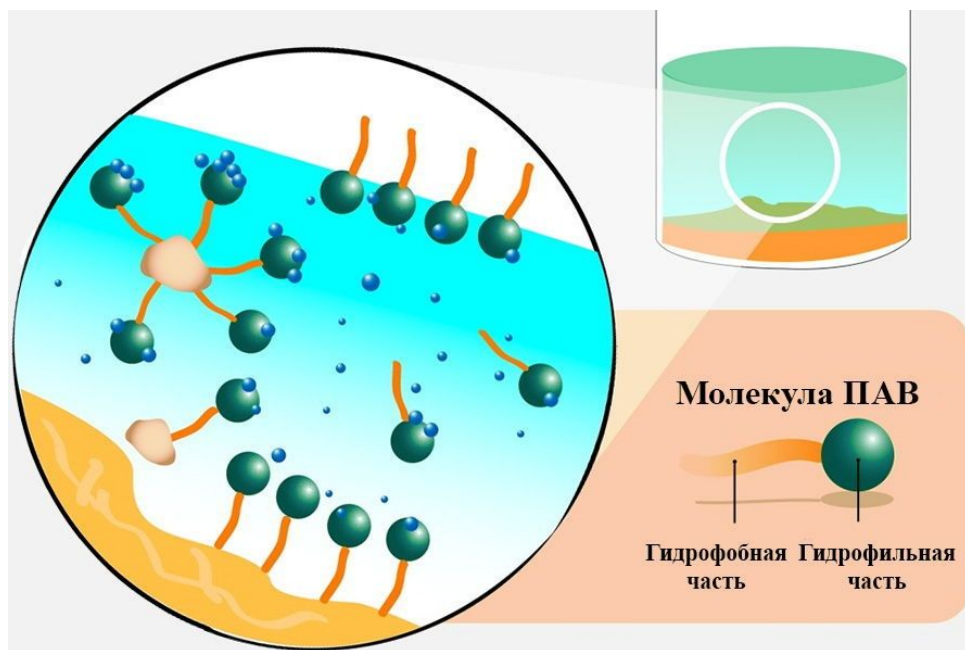


Коллоидные ПАВ. Мицеллообразование в растворах коллоидных ПАВ. Солубилизация.



Общая характеристика ПАВ

- ПАВ - органические соединения дифильного строения, т. е. содержащие в молекуле атомные группы, сильно различающиеся по интенсивности взаимодействия с окружающей. В молекулах ПАВ имеются один или несколько углеводородных радикалов - гидрофобная часть молекулы), и одна или несколько полярных групп - гидрофильная часть.
- Поверхностно-активные вещества способны накапливаться на межфазной поверхности, образуя слой повышенной концентрации - адсорбционный слой. Поверхностно-активными обычно называются лишь те вещества, адсорбция которых из растворов уже при весьма малых концентрациях (десятые и сотые доли %) приводит к резкому снижению поверхностного натяжения.

Классификация ПАВ

- ***Истинно растворимые ПАВ*** — 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 в радикале от 10 до 20.

Классификация ПАВ в зависимости от природы полярной группы

ионогенные

В воде диссоциируют на ионы

Анионные (анионогенные)

диссоциируют на анионы

Это группы: $\text{COOH}(M)$, $\text{OSO}_2\text{OH}(M)$, $\text{SO}_3\text{H}(M)$, где M-металл (одно-, двух- или трехвалентный).

Лучше всех снижают поверхностное натяжение в системе.

Спирты, фенолы, карбоновые кислоты

Катионные (катионогенные)

диссоциируют на катионы.

меньше снижают поверхностное натяжение, чем анионоактивные

азотсодержащие соединения;

Амфотерные

содержат гидрофильную и гидрофобную группировки, благодаря чему эти соединения обладают свойствами анионных ПАВ в щелочной среде и катионных — в кислом растворе.

Неионогенные

Не диссоциируют на ионы

эфиры
сахарозы, мальтозы
и других сахаров

Мицеллообразование в растворах коллоидных ПАВ



Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) – концентрация раствора ПАВ, при которой образуются сферические мицеллы, находящиеся в равновесии с молекулами ПАВ в растворе.

Методы определения ККМ

Для всех мицеллообразующих ПАВ критическая концентрация мицеллообразования лежит в области 10^{-6} - 10^{-3} моль/л. Значения ККМ зависят от длины углеводородных радикалов, от наличия в растворе электролитов или органических растворителей, от характера полярной группы.

Наиболее распространенными методами определения ККМ являются кондуктометрический и сталагмометрический.

- Кондуктометрический метод определения ККМ применяется для ионогенных ПАВ. Он основан на концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности растворов этих ПАВ.
- В сталагмометрическом методе определения ККМ измеряется поверхностное натяжение водных растворов ПАВ, которое резко уменьшается с ростом концентрации вплоть до ККМ, а затем остается практически постоянным. Этот метод применим для ионогенных и для неионогенных коллоидных ПАВ.

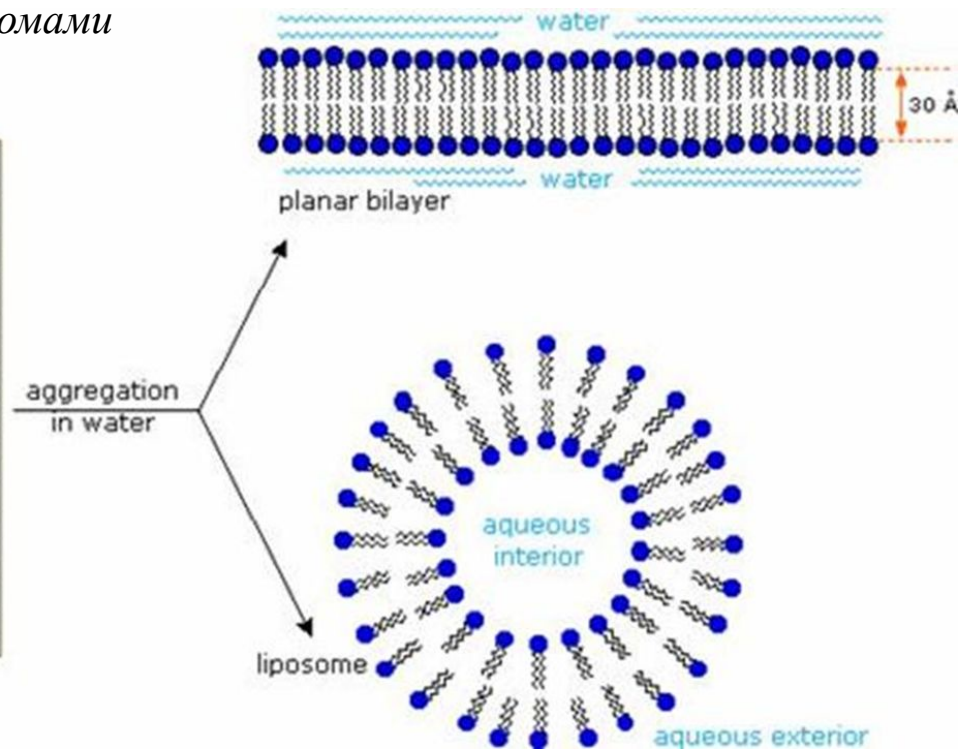
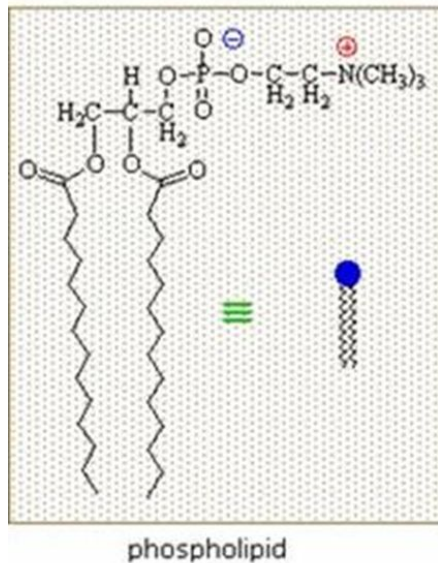
Механизм и термодинамика мицеллообразования

- Энтальпия взаимодействий углеводородных радикалов ПАВ друг с другом меньше энтальпии взаимодействия их с водой, поэтому радикалы выталкиваются из водной среды в ядра мицелл, чтобы избежать, контакта с водой. В результате энтальпия уменьшается.
- 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: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Процесс образования мицелл термодинамически выгоден и идет самопроизвольно.

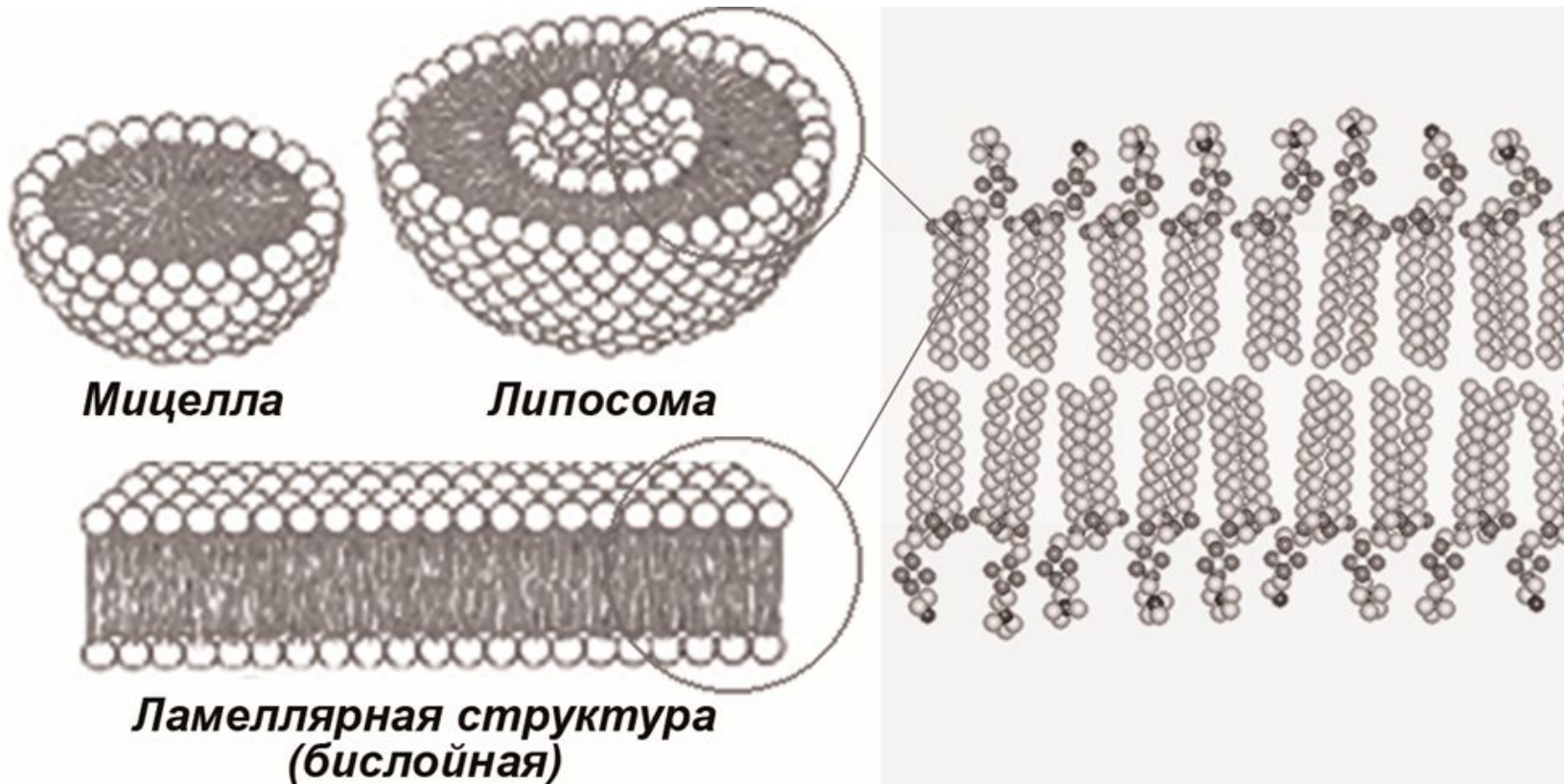


Строение мицелл коллоидных ПАВ в водных растворах

- При концентрациях ПАВ, несколько превышающих ККМ, образуются сферические мицеллы. Число молекул в сферических мицеллах быстро растет в пределах узкого интервала концентраций, а потом остается практически неизменным. Число молекул ПАВ в мицеллах называется *числом агрегации* или *степенью ассоциации* (m).
- Поверхностно- активные вещества с двумя радикалами (например, соли высших жирных кислот и щелочноземельных металлов, фосфолипиды) в области ККМ образуют мицеллы в виде бислоя дифильных молекул (плоского или сферического) с углеводородными радикалами внутри слоя и полярными частями снаружи, обращенными к воде. Такие плоские мицеллы называются *везикулами*, а сферические — *липосомами*

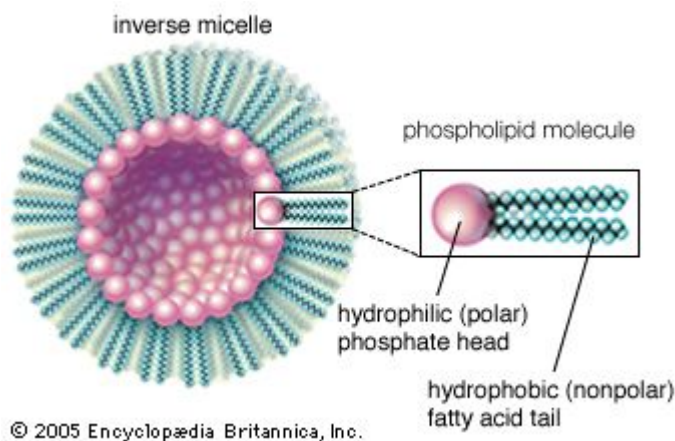


При увеличении концентрации коллоидных ПАВ выше ККМ сферические мицеллы начинают взаимодействовать между собой с образованием палочкообразных, цилиндрических мицелл. С дальнейшим ростом концентрации из цилиндрических мицелл образуются пластинчатые мицеллы. Такие плоские мицеллы подобны биологическим мембранам — сложным бислоям с гидрофобным ядром и гидрофильным окружением



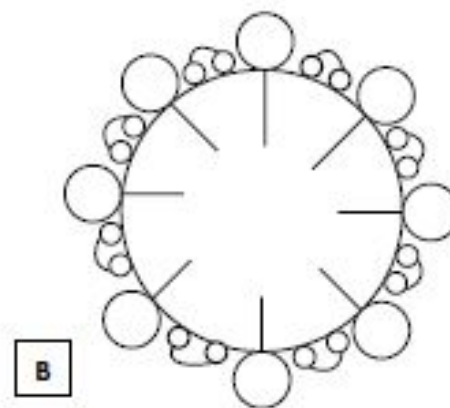
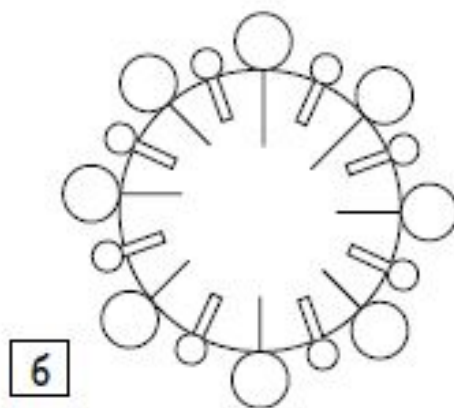
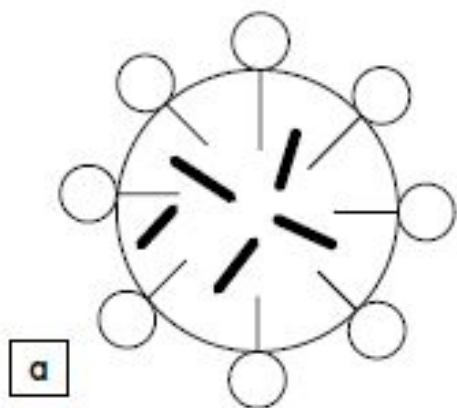
Строение мицелл коллоидных ПАВ в неводных средах

- Растворы ПАВ в углеводородах могут образовываться мицеллы с противоположной ориентацией молекул (обратные мицеллы)



Солюбилизация в растворах коллоидных ПАВ

- *Солюбилизацией* (или коллоидным растворением) называется явление проникновения молекул низкомолекулярных веществ в мицеллы ПАВ.
- Вещество, растворяющееся в мицеллах, называется *солюбилизатом*.



Солубилизирующая способность ПАВ различна и зависит от следующих факторов:

- от длины углеводородных радикалов ПАВ — с увеличением их длины солубилизация увеличивается;
- от концентрации ПАВ — с ростом концентрации солубилизация увеличивается, так как увеличивается количество мицелл;
- от молекулярной массы самого солубилизата — растворимость, например, углеводов, увеличивается с уменьшением их молекулярной массы;
- от полярности солубилизата — солубилизация увеличивается с увеличением полярности вещества.

Количественной характеристикой солубилизации является относительная солубилизация (S) — отношение числа моль солубилизованного вещества ($n_{\text{сол}}$) к числу моль ПАВ, находящегося в мицеллярном состоянии, ($n_{\text{миц}}$):

$$S = n_{\text{сол}} / n_{\text{миц}}$$

Гидрофильно-липофильный баланс

Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) – показатель, который представляет собой соотношение между гидрофильными и гидрофобными группами в молекулах ПАВ.

Диапазон чисел ГЛБ	Смешение с водой	Применение
1 - 4	Диспергирование не происходит	Эмульгаторы для систем «вода в масле»
3 - 6	Слабое диспергирование	Смачивающие агенты
6 - 8	Молочная дисперсия после встряхивания	Эмульгаторы для систем «масло в воде»
8 - 10	Устойчивая молочная дисперсия	Моющие составы
10 - 13	Опалесцирующая или прозрачная система	Солубилизаторы
13-20	Прозрачный раствор	Диспергаторы

Мицеллы в биологии, физиологии и медицине

- участвуют в механизме возникновения проницаемости клеточных мембран для водорастворимых и малорастворимых веществ
- участвуют в солюбилизации холестерина и белков при включении их в клеточные мембраны
- участвуют в прямом включении мицеллярной фазы в каталитические реакции (например, с участием фермента липопротеинлипазы)
- участвуют в транспорте и адсорбции липидов, в процессе их гидролиза в ЖКТ
- участвуют в физиологическом действии лекарств, например, таких, как анестетики и транквилизаторы, активность которых обусловлена их дифильной структурой, определяющей взаимодействие их с биологическими мембранами
- участвуют в «адресной доставке» лекарств.

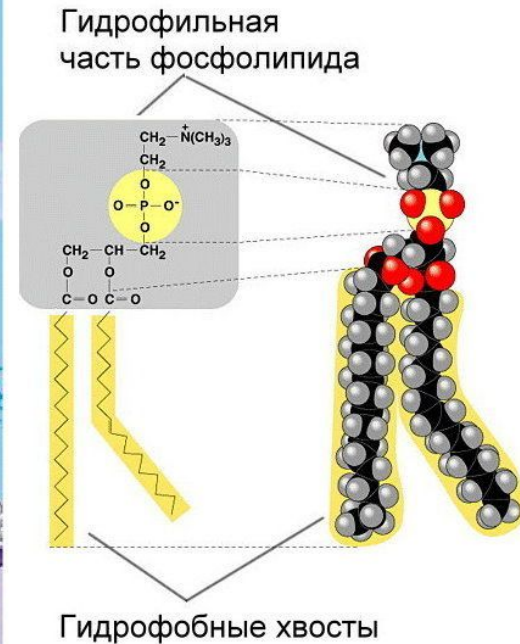
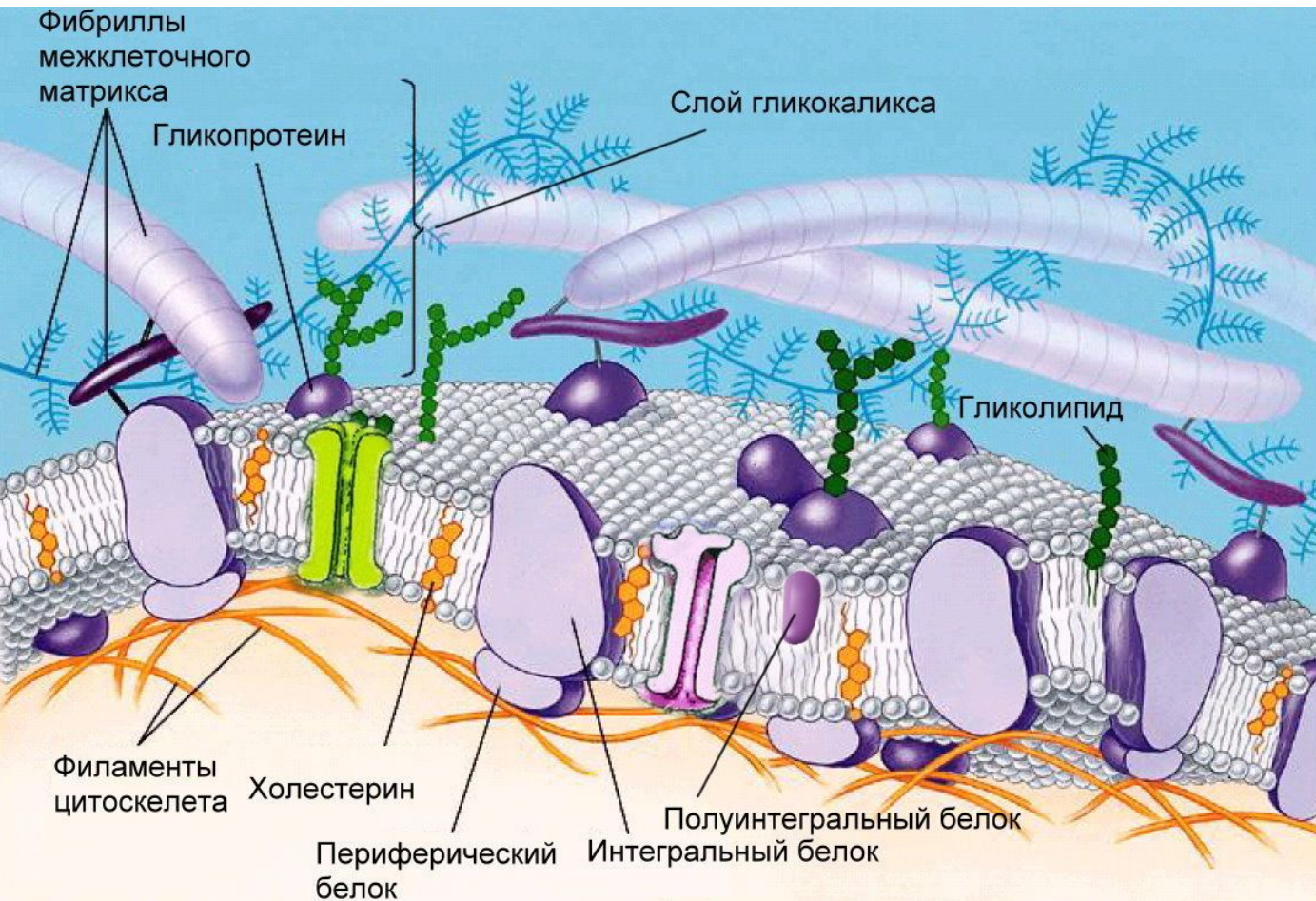
Мицеллы в транспорте липидов



Общая структура липопротеинов плазмы



Строение клеточной мембраны



«Адресная доставка» лекарств

В современной медицинской практике существует растущая потребность в "адресных" лекарственных формах, при применении которых может быть осуществлен контроль поступления лекарств к клеточным структурам, на которые направлено действие лекарственного препарата. Примером "адресного" лекарства является созданный в России препарат "Веторон", содержащий каротин, солюбилизированный в липидных мицеллах.

