



ФГБОУ ВО

**«Красноярский государственный медицинский университет
имени профессора В.Ф. Войно-Ясенецкого»**

Министерства здравоохранения Российской Федерации

**Кафедра биологической химии с курсами медицинской, фармацевтической и
токсикологической химии**

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Лектор: к.х.н., доцент Ендржиевская – Шурыгина
Виктория Юлиановна**

ЛЕКЦИЯ № 22 по дисциплине «Физическая химия» для студентов 2 курса, обучающихся по специальности 30.05.03 - «Медицинская кибернетика»

**Поверхностно-активные
вещества (ПАВ)
Коллоидные системы,
образованные ПАВ**



План лекции

1. Классификация и общая характеристика ПАВ
2. Гидрофильно-липофильный баланс ПАВ. Число ГЛБ
3. Мицеллярные растворы ПАВ. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Солюбилизация
4. Применение ПАВ в фармации

Классификация и общая характеристика ПАВ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) имеют значительные размеры молекул.

Высокомолекулярные и коллоидные ПАВ хорошо растворяются, создавая *мицеллярные* растворы, относящиеся к типично

лиофильным системам. **Лиофильные системы термодинамически устойчивы**, что и определяет многие особенности их поведения, способность к **самоорганизации**, способы образования и разрушения и т.д.

Наиболее ценные в
практическом отношении
свойства ПАВ обусловлены их
дифильностью — наличием
гидрофильной и гидрофобной
частей. В зарубежной
литературе такие молекулы
называют амфильными
молекулами.

Двойственность природы молекул
ПАВ способствует
самопроизвольному накоплению
их на границе раздела фаз. Каждая
из частей молекулы
взаимодействует со средой, к
которой имеет наибольшее
сродство. Такая ориентация
дифильных молекул отвечает
минимальной энергии Гиббса
системы

Применение ПАВ:

- диспергаторы и стабилизаторы дисперсных систем;**
- флотореагенты;**
- модификаторы поверхности;**
- моющие и дезинфицирующие средства, что обусловлено их способностью к образованию мицеллярных систем.**

Объем производства ПАВ составляет более 10 млн. тонн в год.

Классификация ПАВ:

1. По растворимости.

Существуют ПАВ водорастворимые и жирорастворимые. Способность растворяться в полярной (воде) или неполярной жидкости зависит от соотношения полярной и неполярной частей ПАВ, что достаточно объективно может быть определено по величине гидрофильнолипофильного баланса — числу ГЛБ

2. По способности молекул к диссоциации.

По способности полярной группы ПАВ к диссоциации их подразделяют на два больших класса: *ионогенные* и *неионогенные*.

***Ионогенные ПАВ* способны к диссоциации с образованием поверхностно-активных ионов. По данному признаку можно выделить четыре группы ПАВ:**

Анионные поверхностно-активные вещества (АПАВ) — при диссоциации образуют поверхностно-активный анион. Это щелочные соли жирных кислот (мыла) - RCOOMe , алкилсульфаты - сульфозэфиры высших спиртов и их соли типа $\text{R-O-SO}_3\text{-Me}$; алкил- и арилсульфонаты RSO_3Me — щелочные соли высокомолекулярных сульфокислот, где **R** обозначает углеводородный радикал типа $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ с числом атомов углерода $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$, а **Me** — ионы Na^+ , K^+ , NH_4^+ .

**Анионные ПАВ занимают
первое место по производству
(до 60%), просты в
изготовлении и являются
основным компонентом
моющих средств.**

Катионные поверхностно-активные вещества (КПАВ) — соли аминов — $[RN^+H_3]Cl^-$, четвертичных аммониевых оснований — $[R(CH_3)N^+]Cl^-$, алкилпиридиновых соединений. Поверхностно-активные ионы таких веществ заряжены положительно.

Катионные ПАВ хорошо адсорбируются на отрицательно заряженных поверхностях.

Отрицательный знак заряда характерен для металлов, многих минералов, пластиков, клеточных мембран, что значительно расширяет сферу применения катионных ПАВ.

*Анионные и катионные ПАВ
не могут присутствовать
одновременно в водном
растворе, так как при
взаимодействии крупных
катионов и анионов
образуются соли, плохо
растворимые в воде.*

Амфотерные (амфолитные)

поверхностно-активные

вещества (АмПАВ) -

алкиламиноокислоты

RNH_2COOH , белки и др. В

зависимости от рН раствора эти

вещества могут диссоциировать

как катионные ПАВ (в кислой среде)

или анионные (в щелочной среде).

Цвиттер-ионные поверхностно-активные вещества содержат положительно заряженную (например, аммониевую) и отрицательно заряженную (например, карбиксилат-ион) группы. К ним относятся N-алкилпроизводные аминокислот (глицин, бетаин), имидазолины. Цвиттер-ионные ПАВ занимают промежуточное положение между ионогенными и неионогенными ПАВ. **Цвиттер-ион** (биполярный ион; нем. *Zwitter* — «гермафродит») — молекула, которая, являясь в целом электронейтральной, в своей структуре имеет части, несущие как отрицательный, так и положительный заряды.

Неионогенные — НПАВ. Это вещества, молекулы которых не диссоциируют на ионы.

Молекулы НПАВ дифильны, поскольку образуются, например, при взаимодействии высших спиртов, кислот или фенолов с несколькими молекулами оксида этилена. В результате получают соединения типа

$R(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$. Чем длиннее оксиэтиленовая цепочка, тем более выражены гидрофильные свойства.

Растворимость НПАВ зависит от сродства к воде полярных групп: оксиэтиленовых или эфирных

цепочек **$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m-$** . Другим примером

неионогенных ПАВ, широко применяемых в медицине, являются растворимые в воде плуроники

— блоксополимеры **оксида этилена и оксида пропилена.**

В настоящее время ПАВ — один из наиболее распространенных классов химических продуктов. Следует учитывать как *полезные, так и экологически опасные свойства ПАВ,* такие как их токсичность. Способность ПАВ **аккумулироваться в живых организмах и действовать во времени, особенно при адсорбции их на биологических мембранах, которые сами представляют собой слои из низко- и высокомолекулярных ПАВ, является важнейшим фактором, обуславливающим выбор «экологически чистых ПАВ».**

На биологическую активность ПАВ влияет как **полярная группа, так и неполярный радикал**. **Гидрофобный радикал фиксируется** на гидрофобных *мембранных участках*, а полярная группа взаимодействует с заряженной частью мембран. В связи с тем, что **клеточная мембрана несет отрицательный заряд**, наиболее интенсивно взаимодействуют с клетками **катионные ПАВ**, вплоть до изменения конформации белков и растворения липидов.

**В зависимости от свойств полярной
группы по своей токсичности ПАВ**

располагаются в ряд:

КПАВ > АПАВ > НПАВ, АмПАВ

Судить о токсичности ПАВ по природе функциональных группировок не всегда корректно, важно учитывать их сочетание и сферу применения. Например, **КПАВ обладают очень хорошим бактерицидным действием именно за счет своей способности встраиваться в клеточную структуру микроорганизмов.**

3. По способности к мицеллообразованию.

Все поверхностно-активные вещества способны к адсорбции на границе раздела фаз. Однако некоторые ПАВ проявляют еще одно важное свойство — самоагрегацию в растворах с образованием мицелл.

**Такие ПАВ, обладающие
достаточно длинной
углеводородной цепью,
называют**

мицеллообразующими,

или коллоидными

ПАВ

**Гидрофильно-
липофильный баланс ПАВ.**

Число ГЛБ

**Соотношение
гидрофильной и
гидрофобной части в
молекуле ПАВ в
значительной степени
определяет ее **свойства** и,
соответственно, область
применения**

**В 1949 году введена
полуэмпирическая система
оценки свойств одного или
смеси нескольких ПАВ, в
основу которой положен
гидрофильно-
липофильный баланс
(ГЛБ).**

**ГЛБ заключается в том, что
в молекуле любого
поверхностно-активного
вещества имеется
определенное соотношение,
т.е. баланс, между
гидрофильными и
гидрофобными группами.**

**Величина ГЛБ фактически
определяется разностью
работ адсорбции ПАВ на
поверхности воды и
неполярной жидкости**

**Поэтому в первом варианте
расчета ГЛБ, предложенном
Дэвисом, было использовано
*правило аддитивности работ
адсорбции отдельных частей
молекулы по групповым
числам, отражающим
сродство данной группировки
к воде***

Групповые числа атомных группировок (по Дэвису)

Гидрофильные группы	Δ_i	Гидрофобные (липофильные) группы	Δ_i
-OSO₃Na	38,7	-CH₂-	-0,475
-COONa	19,1	-CH₃	-0,475
-COOH	2,1	-CH=	-0,475
-OH	1,9	-0,15	
-0-	1,3	-CF₃	-0,870

Величину ГЛБ (по Дэвису) находят по групповым числам атомных группировок, входящих в молекулу ПАВ

$$N_{\text{ГЛБ}} = 7 + \sum n \Delta_i,$$

где n — число одинаковых групп; Δ_i — групповое число групп.

Для гидрофильных групп $\Delta_i > 0$, для гидрофобных — $\Delta_i < 0$.

Фактически число ГЛБ, определяя взаимодействие с различными жидкостями, *отражает растворимость ПАВ* в воде (c_v) и «масле» (c_m). Тогда ГЛБ можно представить в виде:

$$N_{\text{ГЛБ}} = 7 + 0,36 \ln(c_v / c_m).$$

Таким образом, согласно приведенной формулы, величина числа ГЛБ, равная 7, является пограничной для преобладания гидрофильности или гидрофобности в молекуле ПАВ.

**Реально величина числа ГЛБ
лежит в пределах от 0 до 20,
преобладание
гидрофильности молекулы
увеличивается с ростом
числа ГЛБ, гидрофобности
— с его уменьшением**

Влияние числа ГЛБ на характер диспергируемости в воде и область применения ПАВ

Область ГЛБ	Способность диспергироваться в воде	Область применения
1-2	Отсутствует	Пеногасители
3-6	Плохая	Эмульгатор обратной эмульсии в/м (II рода)
6-8	Молокоподобная дисперсия при встряхивании	Смачивающий реагент
8-10	Устойчивая молокоподобная дисперсия	Эмульгатор прямой эмульсии м/в (I рода)
10-13	Почти прозрачная дисперсия	Эмульгатор прямой эмульсии м/в
13-18	Прозрачный раствор	Эмульгатор прямой эмульсии м/в, солюбилизатор
18-20	Прозрачный раствор	Солюбилизатор

Мицеллярные растворы ПАВ

Критическая

концентрация

мицеллообразования

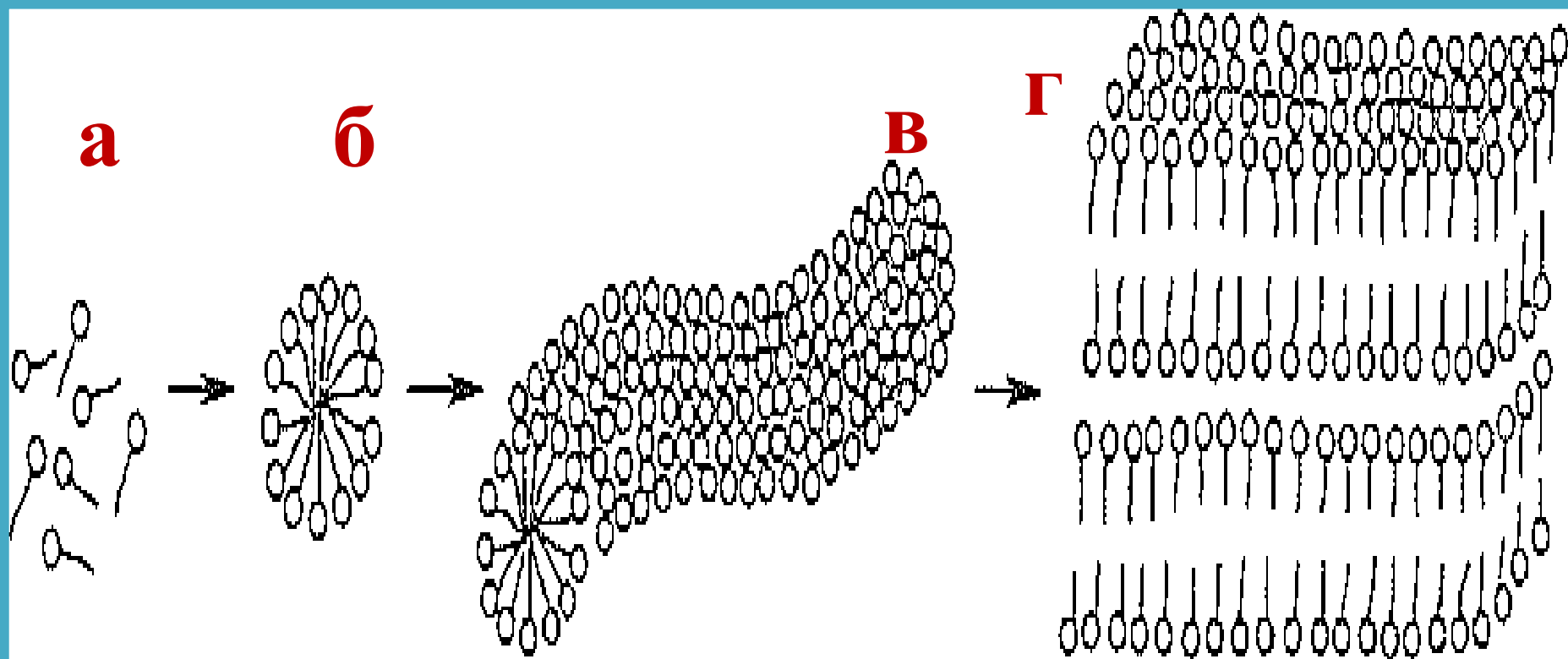
(ККМ)

Солюбилизация

Многие ПАВ — мыла, моющие агенты (детергенты), таннины (или танниды — фенольные соединения растительного происхождения), некоторые красители, алкалоиды, — являясь истинно растворимыми соединениями, способны также к образованию мицеллярных коллоидных растворов.

Ранее такие вещества называли полуколлоидами, таким образом подчеркивая, что в растворе они могут находиться как в виде молекул или ионов, так и коллоидных частиц (мицелл).

При большом разбавлении ПАВ
находятся в растворе в виде отдельных
молекул или ионов и их растворы
являются истинными. С увеличением
концентрации ПАВ их гидрофильные
молекулы или ионы ассоциируют друг
с другом и образуют агрегаты,
называемые *мицеллами ПАВ*



Различные стадии мицеллообразования в растворе ПАВ:

а — мономеры, б — сферическая мицелла,
в — цилиндрическая мицелла,
г — пластинчатая мицелла в

Мицеллообразование в растворах ПАВ связано с дифильностью их молекул и наблюдается, начиная с соединений, содержащих более 4—5 (оптимально 10-20) атомов углерода в цепи.

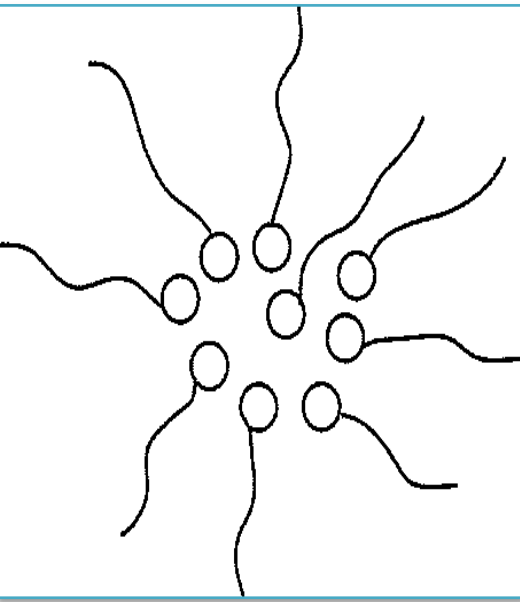
Процесс мицеллообразования протекает *самопроизвольно* и *обратимо*: изменяя концентрацию или температуру, можно *сместить равновесие* в сторону агрегации или дезагрегации, т.е. **вызывать обратимые переходы:**

Истинный раствор ↔ **Коллоидный раствор** ↔ **Гель (студень)**
(молекулярный, ионный) (мицеллярный) (связнодисперсная
система)

В водных растворах ПАВ движущей силой мицеллообразования являются гидрофобные взаимодействия углеводородных радикалов ПАВ за счет их взаимного сродства. Неполярные радикалы объединяются друг с другом и достигают минимального контакта с водной средой. При определенной концентрации возникают мицеллы — агрегаты из длинноцепочечных дифильных молекул или ионов, находящиеся в термодинамическом равновесии с мономерной формой.

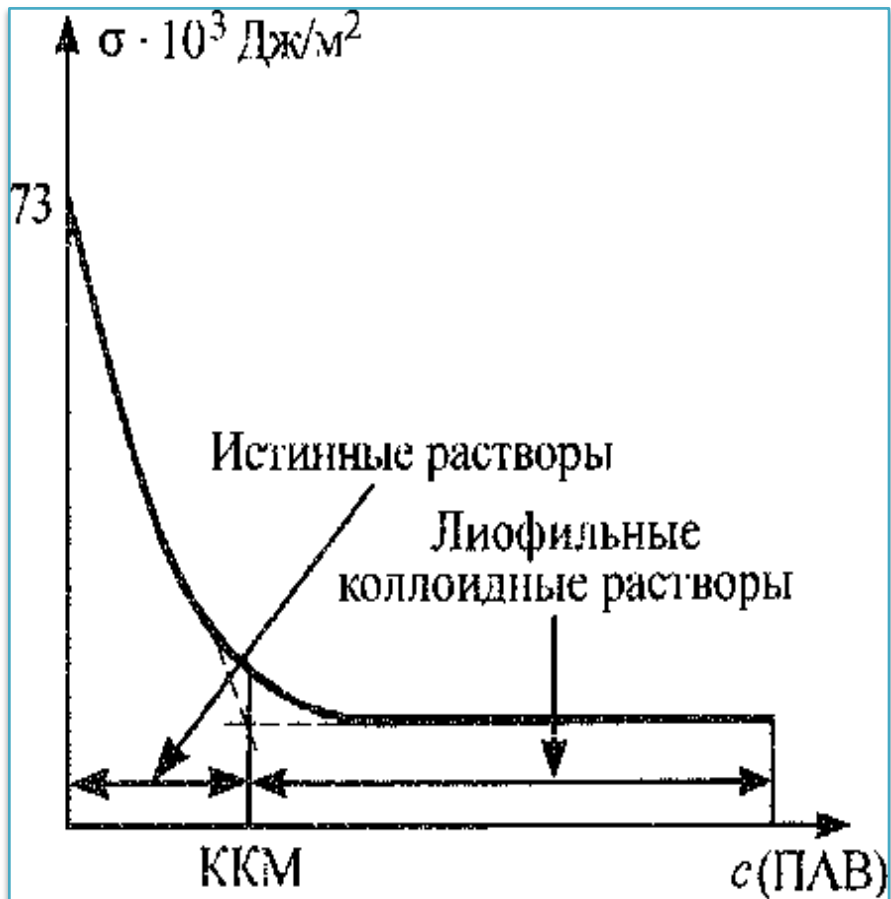
Мицеллы характеризуются числом агрегации (числом молекул в мицелле) и мицеллярной массой, равной сумме молекулярных масс молекул, входящих в мицеллу.

Например, число агрегации простейшей (сферической) мицеллы додецилсульфата натрия равно 90, лаурата натрия — 56.



Строение обратной мицеллы ПАВ

В водных растворах образуются **прямые** мицеллы — компактные образования, в которых гидрофобные углеводородные радикалы молекул ПАВ образуют внутреннюю область мицеллы — ее ядро, а полярные группы обращены к воде. В неводных (неполярных) средах к агрегации молекул ПАВ приводит взаимодействие их полярных групп. Образуются **обратные** мицеллы, в которых молекулы ПАВ обращены своими гидрофобными частями к растворителю.



**Критическая
концентрация
мицеллообразования
ПАВ**

**Критической
концентрацией
мицеллообразования
(ККМ) называют
концентрацию ПАВ,
при которой в его
растворе возникает
большое число мицелл,
находящихся в
термодинамическом
равновесии с
молекулами (ионами), и
резко изменяется ряд
свойств раствора**

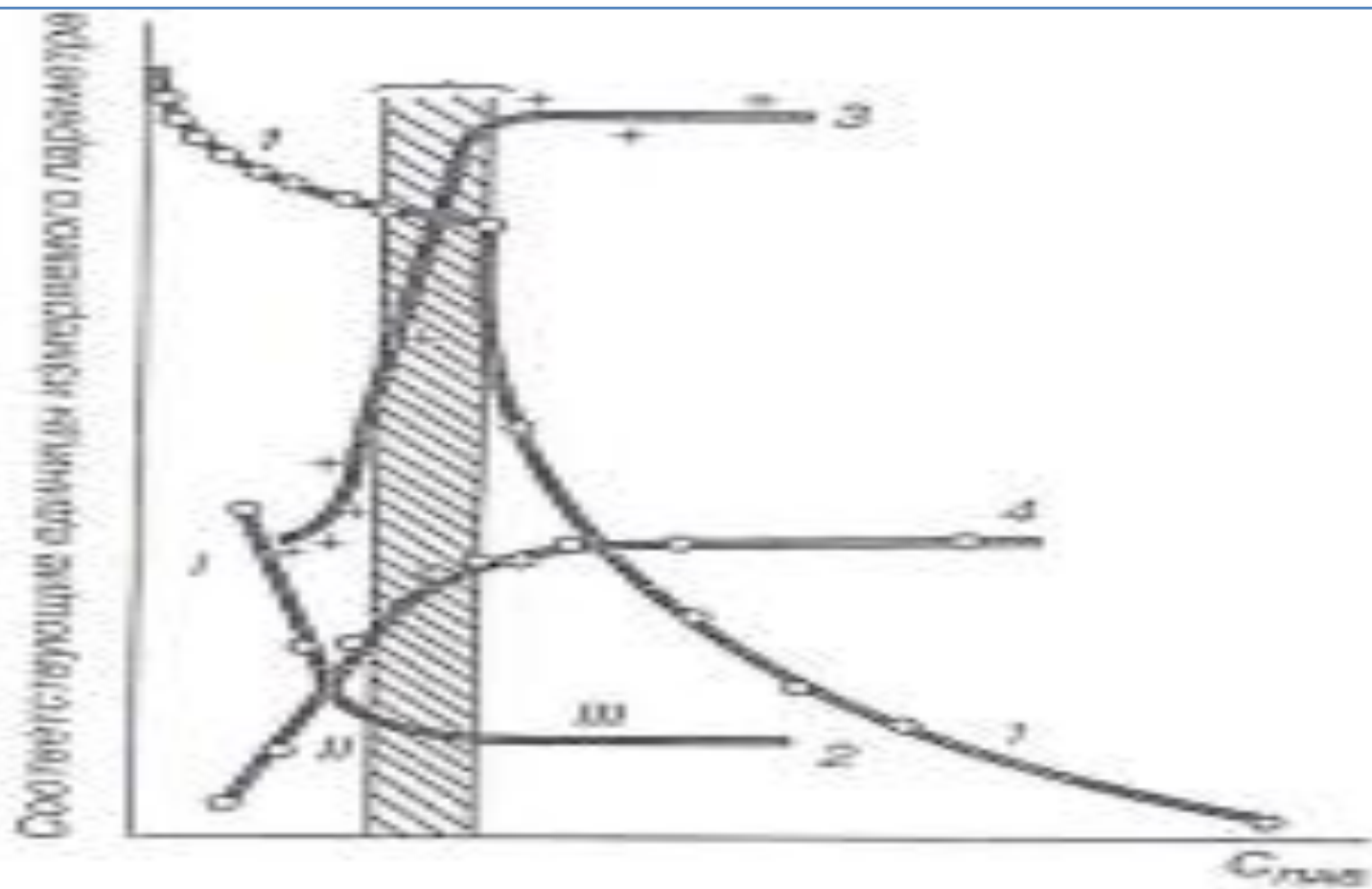


Рис. 29.3. Зависимость свойств раствора мицеллообразующего ПАВ от его концентрации: 1 — молярная электропроводность, 2 — поверхностное натяжение, 3 — вязкость, 4 — осмотическое давление

Факторы, влияющие на ККМ.

В водных растворах образование прямых мицелл подчиняется ряду закономерностей:

- 1. Влияние природы ПАВ.***
- 2. Влияние добавок электролитов.***
- 3. Влияние полярных органических веществ.***
- 4. Влияние температуры на ККМ.***

Солюбилизация

Важным свойством водных растворов ПАВ, в которых присутствуют мицеллы, является их способность растворять значительные количества нерастворимых в воде углеводородов типа бензола или гептана, различных масел и олеофильных твердых веществ, молекулы которых внедряются внутрь мицелл. Аналогичным образом обратные мицеллы обладают способностью растворять полярные вещества (например, воду).

***Солубилизацией* или *коллоидным растворением* называется процесс растворения в мицеллярных системах нерастворимых в чистых жидкостях соединений. Поглощаемое вещество называют *солубилизатором*, поверхностно-активное вещество — *солубилизатором*, получающиеся при этом явления прозрачные устойчивые во времени растворы — *солубилизованными системами*.**

Солубилизация протекает самопроизвольно, так как сопровождается убылью энергии Гиббса системы и является термодинамически обратимым и равновесным процессом. При данных концентрации ПАВ и температуре солубилизат поглощается до тех пор, пока не наступит состояние насыщения системы.

Количественной характеристикой солюбилизации является солюбилизационная емкость (s):

$$s = n_s / n_{\text{ПАВ}},$$

где n_s — число молей солюбилизата в системе,
 $n_{\text{ПАВ}}$ — число молей ПАВ, образующих данную мицеллу

Применение солюбилизированных систем в медицине требует чрезвычайной осторожности. Слишком высокие концентрации ПАВ могут вызвать повреждения тканей и снижение терапевтической активности лекарства. Но главная опасность применения таких систем как носителей лекарств состоит в том, что они очень лабильны, при введении в организм происходит их *разбавление*, мицеллы распадаются и солюбилизированное лекарство выпадает в осадок. Как следствие, в фармацевтической промышленности в качестве солюбилизаторов используют преимущественно **неионогенные** ПАВ, ввиду их слабой реакции на ионный состав среды, избирательной эмульгирующей и стабилизирующей способности, относительно низкой токсичности

СРС § 30.4. Применение ПАВ в фармации

Физическая и коллоидная

химия : учебник /А. П. Беляев,

В. И. Кучук ; под.ред. А. П.

Беляева. – 2-е изд., перераб. И

доп. - М. : ГЭОТАР-Медиа,

2014. – 752 с.



Основная литература

- Физическая и коллоидная химия : учебник А. П. Беляев, В. И. Кучук ; ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014.
- Физическая и коллоидная химия : учебник ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2010.
- Физическая и коллоидная химия [Электронный ресурс] : учебник. - Режим доступа: <http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970427668.html> А. П. Беляев, В. И. Кучук ; ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014.
- ЭБС Консультант студента (ВУЗ)

Дополнительная литература

1. [Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем](http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970424285.html) [Электронный ресурс] : учебник. - Режим доступа: <http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970424285.html>
Ю. А. Ершов М. : ГЭОТАР-Медиа, 2013.
ЭБС Консультант студента (ВУЗ)
2. Типовые расчеты по физической и коллоидной химии [Электронный ресурс] : учеб. пособие. - Режим доступа: <http://e.lanbook.com/view/book/45679/> А. Н. Васюкова, О. П. Задачаина, Н. В. Насонова [и др.] СПб. : Лань, 2014. ЭБС
3. Типовые расчеты по физической и коллоидной химии : учеб. пособие А. Н. Васюкова, О. П. Задачаина, Н. В. Насонова [и др.] СПб. : Лань, 2014.
4. Физическая и коллоидная химия. Задачник : учеб. пособие . А. П. Беляев, А. С. Чухно, Л. А. Бахолдина [и др.] ; ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014.

Дополнительная литература

5. Физическая и коллоидная химия. Задачник [Электронный ресурс] : учеб. пособие. - Режим доступа: <http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970428443.html>
А. П. Беляев, А. С. Чухно, Л. А. Бахолдина [и др.] ; ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014. ЭБС Консультант студента (ВУЗ)
6. Физическая и коллоидная химия. Практикум обработки экспериментальных результатов : учеб. пособие А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2015.
7. Физическая и коллоидная химия. Руководство к практическим занятиям : учеб. пособие ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2012.

Дополнительная литература

5. Физическая и коллоидная химия. Задачник [Электронный ресурс] : учеб. пособие. - Режим доступа: <http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970428443.html>
А. П. Беляев, А. С. Чухно, Л. А. Бахолдина [и др.] ; ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014. ЭБС Консультант студента (ВУЗ)
6. Физическая и коллоидная химия. Практикум обработки экспериментальных результатов : учеб. пособие А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2015.
7. Физическая и коллоидная химия. Руководство к практическим занятиям : учеб. пособие ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2012.

Дополнительная литература

8. Физическая и коллоидная химия. Руководство к практическим занятиям [Электронный ресурс] : учеб. пособие. - Режим доступа:

<http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970422076.html>

ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2012. ЭБС

Консультант студента (ВУЗ)

9. Физическая химия [Электронный ресурс] : учебник. - Режим доступа:

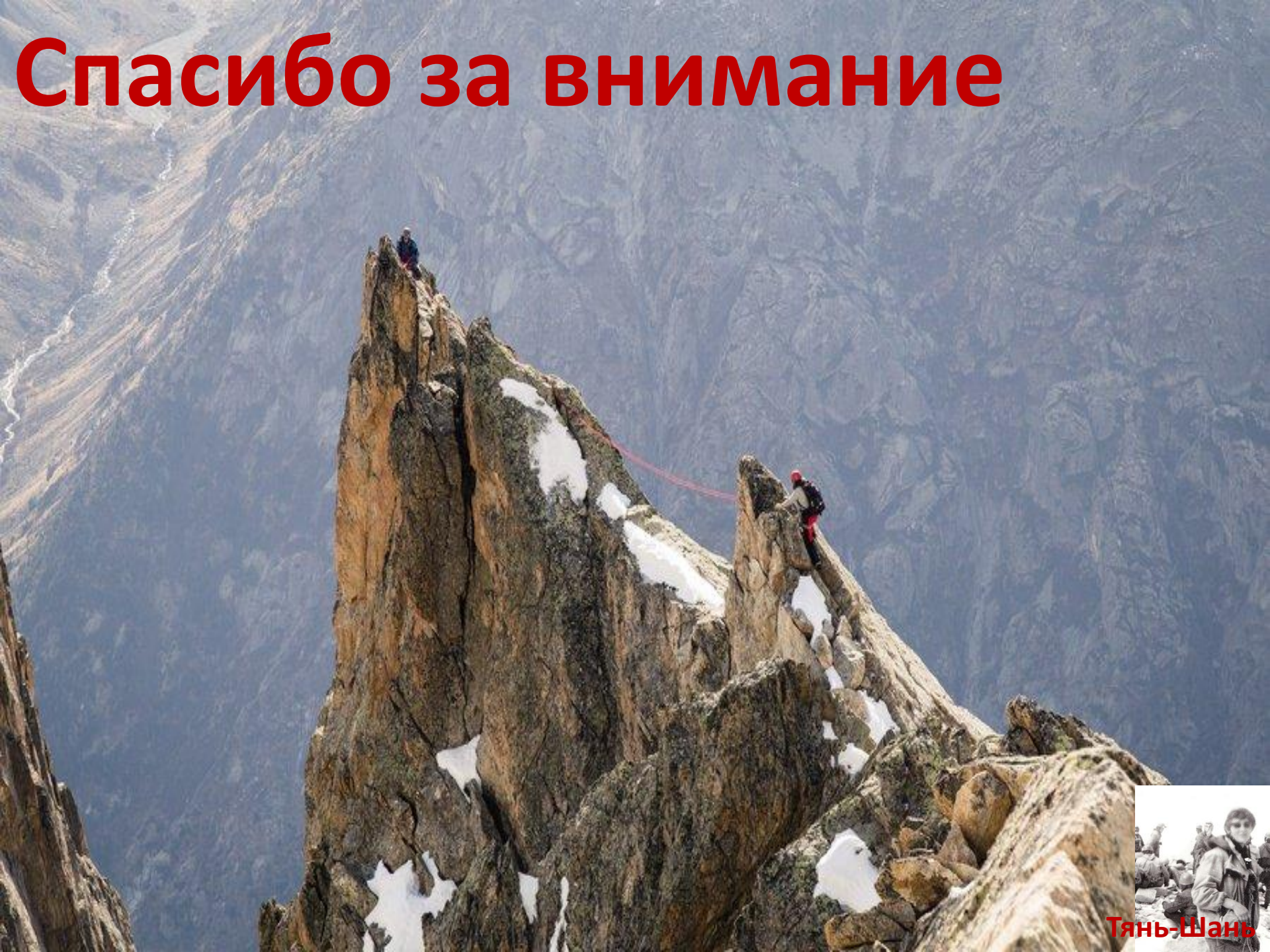
<http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970423905.html>

Ю. Я. Харитонов М. : ГЭОТАР-Медиа, 2013. ЭБС

Консультант студента (ВУЗ)

10. Химия: Основы химии живого : учеб. для вузов В. И. Слесарев СПб. : Химиздат, 2007. 299

Спасибо за внимание



Тянь-Шань