Тема:
«Основы коллодной химии»

Поверхностные явления
Дисперсные системы
Растворы ВМС

Профессор
Литвинова Татьяна Николаевна

Коллоидная химия [***kolla*** (*греч.*) – клей] – наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах.

Значимость коллоидной химии для медицины:

Объект	Радиус, $м^{-1}$
гемоглобин	$3,5 \times 10^{-10}$
крахмал	5×10^{-8}
вирус	$10^{-8} - 3 \times 10^{-8}$
хромосома	$10^{-8} - 3,5 \times 10^{-8}$
эритроцит	$3,5 \times 10^{-7}$

Поверхностные явления

Гетерогенные системы состоят из двух и более фаз

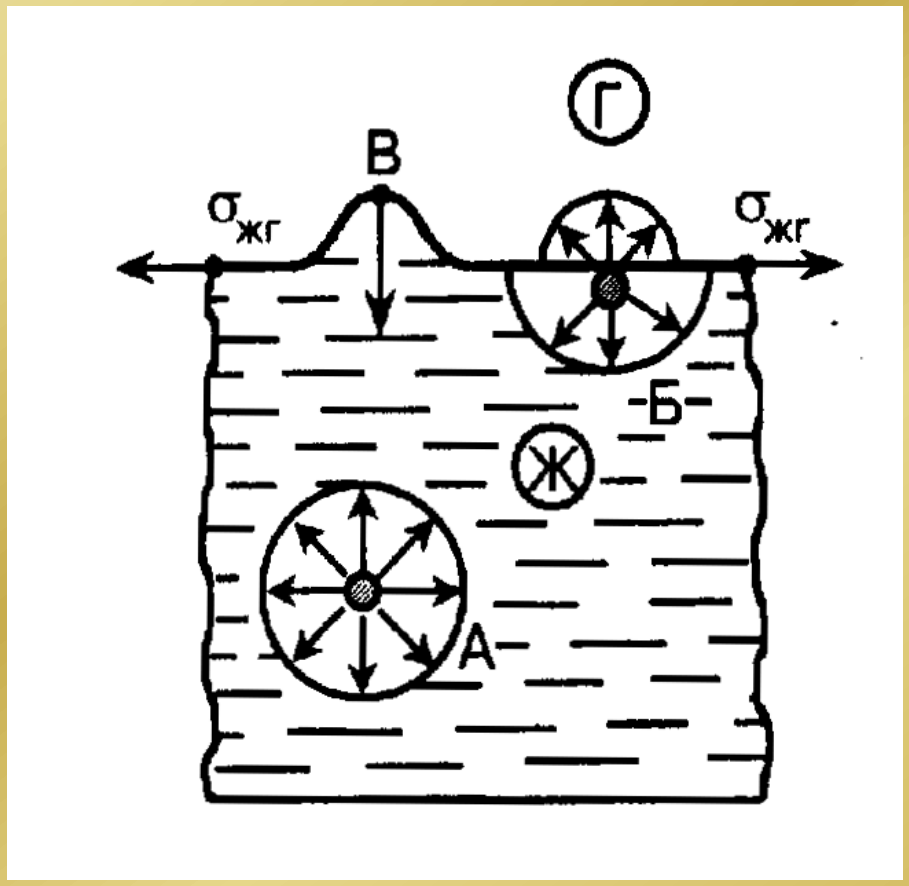
Фаза имеет одинаковый химический состав и характеризуется равенством ТД параметров

Фазы отделены поверхностью раздела, где свойства системы изменяются *скачкообразно*

Поверхностные явления наблюдаются на поверхности раздела фаз

Поверхностное натяжение
Сорбция
Адгезия
Смачивание
Капиллярная конденсация

Поверхностная энергия



А - молекула в объеме

Б - молекула на поверхности

СПЭ – ТД функция, характеризующая энергию межмолекуляр-ного взаимодействия частиц на ПРФ с части-цами каждой из контактирующих фаз

Любая поверхность имеет избыточную свободную поверхностную энергию (СПЭ)

Расчет и определение СПЭ

$Gs \rightarrow min$, $Gs = \sigma \cdot s$

коэффициент поверхностного натяжения (Дж/м^2 , н/м)

площадь (м^2)

$\sigma \rightarrow min$, $s = const$

Сорбция, адгезия

Смачивание

Эмульгирование

$s \rightarrow min$, $\sigma = const$

Образование сферических капель

Укрупнение частиц (коагуляция)

Коалесценция

Величины коэффициента поверхностного натяжения

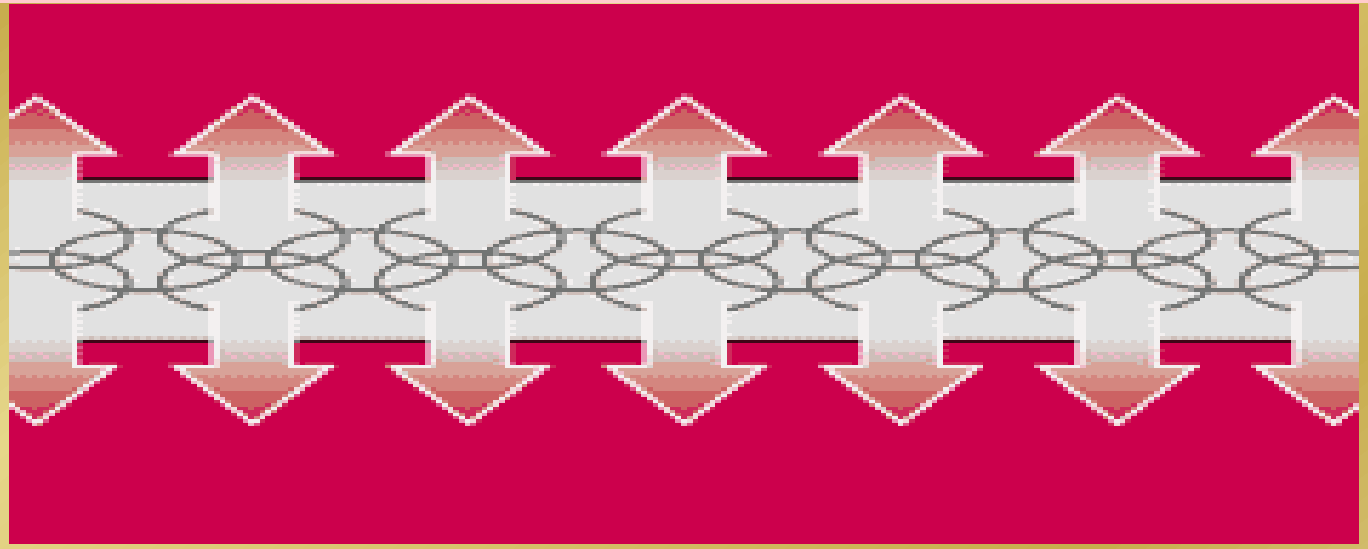
Вещество	$\sigma \times 10^3 (20^0 C)$, н/м
Гексан	17,2
Масляная кислота	26,5
Сыворотка крови	46-47
Вода	72,5
Ртуть	480,3
Алмаз	11400 (расчет)

СПЭ в биологии и медицине

- Полная альвеолярная поверхность легких при вдохе равна 70—80 м^2, что примерно в 40 раз больше наружной поверхности тела.
- Суммарная поверхность эритроцитов, контактирующих со всеми альвеолами в течение 1 мин – 3750 м^2.
- В печени суммарная площадь внутренней митохондриальной мембраны составляет 40м^2 на 1 г белка.

Большая удельная поверхность органов и тканей необходима для активного обмена веществ: он происходит лишь в том случае, когда уменьшается СПЭ.

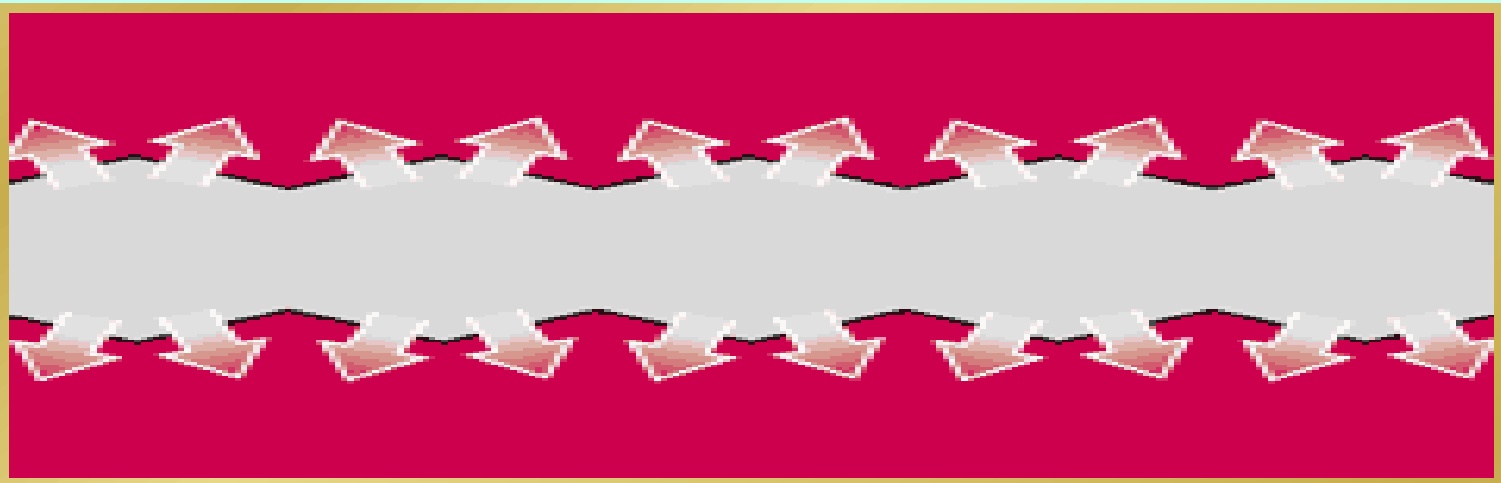
Когезией **называют сцепление однородных молекул, атомов или ионов, которое включает все виды межмолекулярного и межатомного притяжения внутри одной фазы. $W_c = 2\sigma$**



Когезия (внутренняя сдерживающая сила клея)

Адгезия – молекулярное притяжение между поверхностями двух соприкасающихся разнородных фаз (прилипание, склеивание)

W_a – работа адгезии $Wa = 2\sigma$



Адгезия (сила, которая слепляет поверхности)

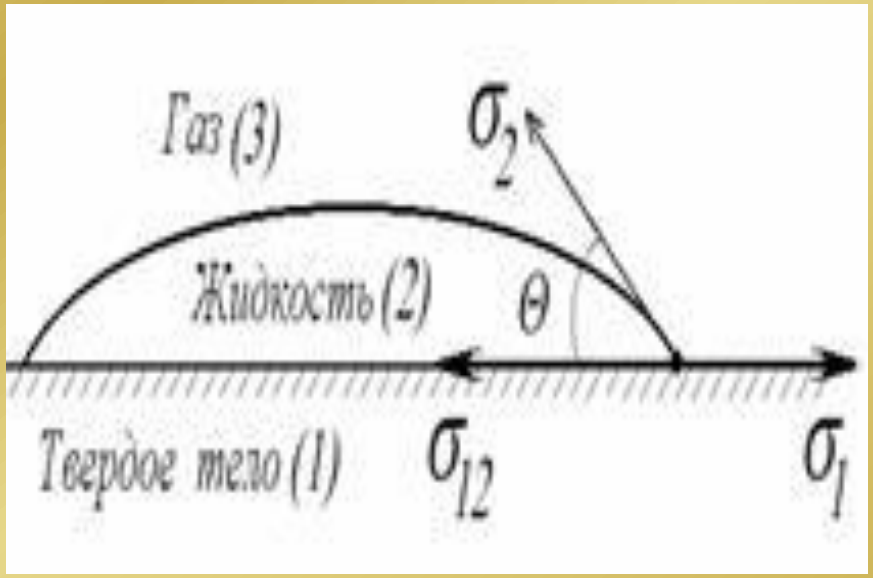
Смачивание – явление, происходящее при соприкосновении жидкости с поверхностью твердого тела, или жидкостей друг с другом. Смачивание зависит от соотношения между силами сцепления молекул жидкости с молекулами (или атомами) смачиваемого тела (адгезия) и силами взаимного сцепления молекул жидкости (когезия).

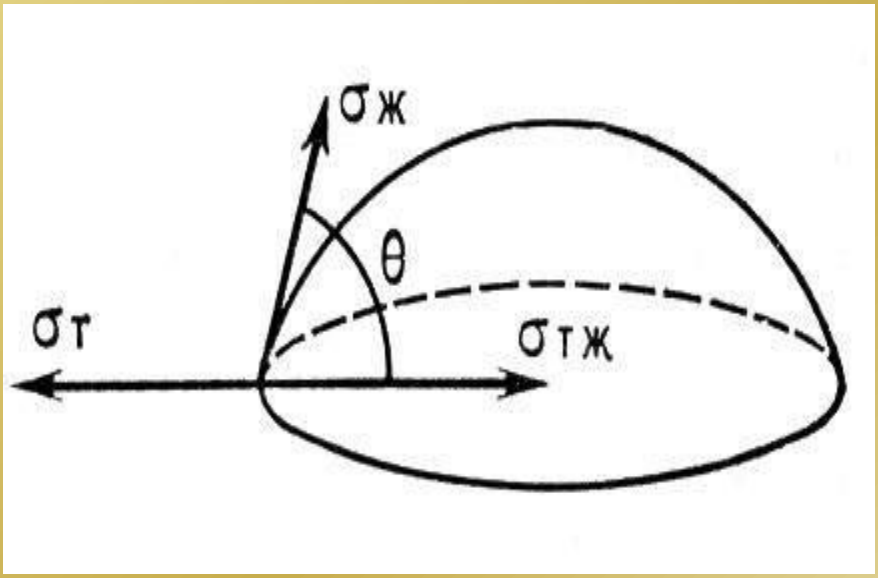
Смачивание количественно характеризуется краевым углом смачивания Θ.

Если Θ ⟶ 0, то смачивание полное,

Θ > 0, но < 90 , то смачивание неполное,

Θ > 90°, то поверхность не смачивается





***Общая закономерность смачивания*:**

чем выше полярность жидкости, тем слабее ее смачивающие свойства:

высокополярная Hg смачивает некоторые металлы

вода смачивает поверхность полярных веществ

органические жидкости смачивают практически любую поверхность

Твердые поверхности, избирательно смачивающиеся водой, называются *гидрофильными*

Твердые поверхности, избирательно смачивающиеся неполярными жидкостями, называются *гидрофобными*

Сорбция

- **Сорбция – гетерогенный процесс поглощения веще-ства тв.телом или жид-ю в-в из окр. среды**
- **Адсорбция – самопроизвольный процесс накопления вещества на поверхности раздела фаз.**
- **Абсорбция – процесс поглощения одного вещества всем объемом другого, а не только его поверхностью.**
- **Адсорбент – вещество, на котором происходит адсорбция.**
- **Вещество, молекулы которого могут адсорбироваться, называется адсорбтивом, а уже адсорбированные молекулы – адсорбатом.**

Классификация

Сорбция

Адсорбция

Абсорбция

Подвижная пов-ть: г/ж, ж/ж

Неподвижная пов-ть: г/тв, ж/тв

Сорбент + сорбат $\rightleftharpoons$ **Сорбционный комплекс**

$$K_{ср} = \frac{Кс}{Кд}$$

К с.р. >> 1 $\longrightarrow$

К с.р. << 1 $\longleftarrow$

Абсорбция

- **Закономерность** – «подобное с подобным»

HCl абс-ся H_2O, а O_2 – перфтордекалином $C_{10}F_{22}$

(основа эмульсионного кровезаменителя)

- **Абсорбция** – растворение вещества в растворителе (абсорбент)
- **Абсорбция газов в жидкости**

Закон Генри $c = K \cdot p(X)$; $p(X) = p_{общ} \cdot N(X)$

Профессиональные заболевания водолазов, рабочих в кессонах, летчиков, космонавтов.

- **Газы-токсиканты хорошо растворяются в воде**
- **Закон Сеченова:** $lnC_0/C = K_c \cdot C_{эл}$

Прозрачный цилиндр большого диаметра
Интуитивно понятная контрольная панель
Большое количество специальных портов на двери камеры позволяет проводить ИВЛ, инфузионную терапию и мониторинг пациента.
Система вызова персонала
Удобно расположенный флоуметр
Двусторонняя селекторная связь с пациентом
Широкие носилки с матрасом и боковыми ограждениями
Дверь быстрого доступа с системой блокировки

Адсорбция

- Процесс самопроизвольный

$\Delta G < 0 \quad \Delta S < 0 \quad \Delta H < 0$

- Процесс избирательный

Первые исследования в области адсорбции – Т.Е. Ловиц (1757-1804)
Предложил использовать уголь
для очистки спирта от сивушных масел
и для дезодорации воздуха.

Адсорбция

- **Физическая: межмолекулярные взаимод-я**

за счет сил Ван-дер-Ваальса; Е 4 - 40 кДж/моль ⇨

Обратимость, неспецифичность, экзотермичность

- **Химическая: образование хим. связи**

Е 40 - 400 кДж/моль ⇨

Необратимость, специфичность, локализованность

В организме адсорбция смешанная

Gs уменьшается ⇨ самопроизвольность

Адсорбция на неподвижной поверхности

Удельная адсорбция – равновесное количество поглощаемого вещества, единицей поверхности или массы адсорбента

Количественная характеристика адсорбции

$$\Gamma = \frac{n}{m}\,(\text{моль/г})$$

$$\Gamma = \frac{n(x)}{S}\,(\text{моль/м}^2)$$

Адсорбция газов и паров

(Адсорбент + адсорбат) - силы Ван-дер-Ваальса и водородные связи

Количество поглощенных газов и паров зависит:

1. Природа и площадь поверхности адсорбента;

Адсорбенты полярные (гидрофильные) – силикагель

Адсорбенты неполярные (гидрофобные) – актив. уголь

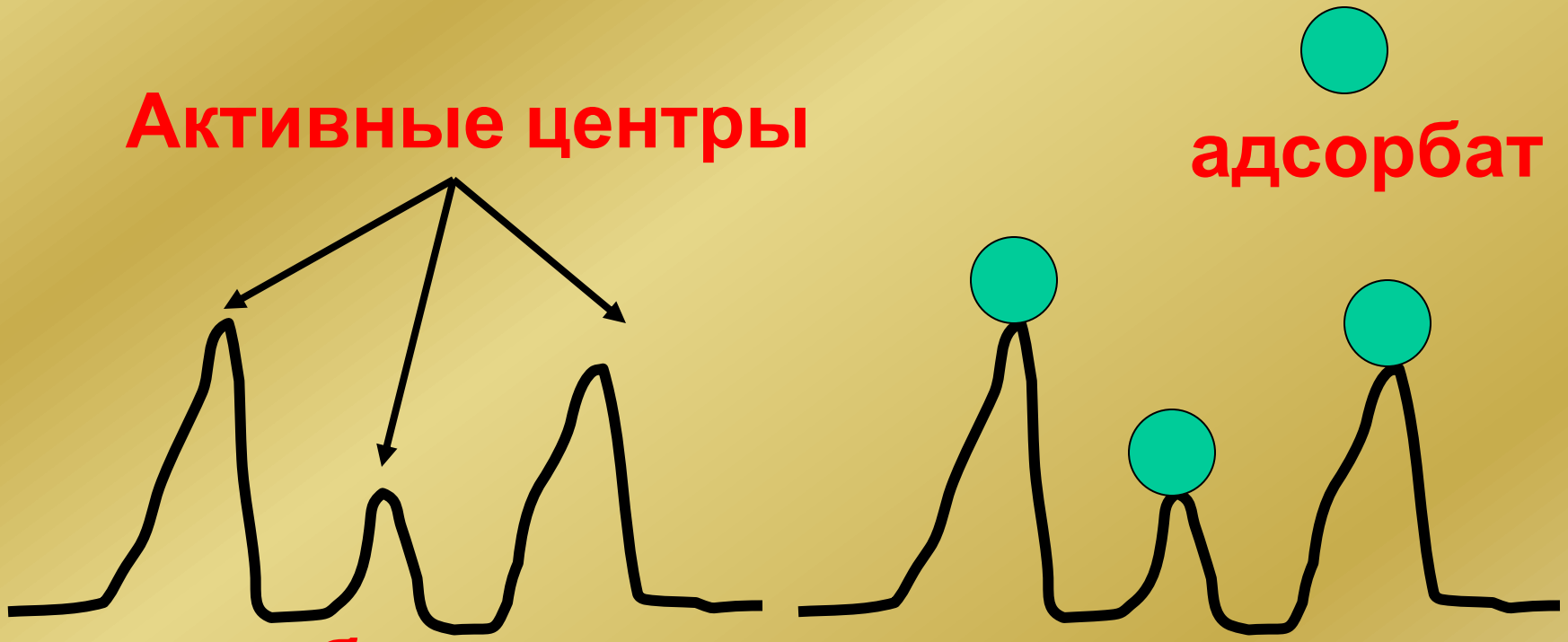
2. Природа поглощаемого газа или пара

3. Концентрация газа или пара (изотерма адсорбции)

4. Температура

Основные положения теории Ленгмюра

1. Адсорбция происходит лишь на активных центрах поверхности.



2. Адсорбция мономолекулярна

3. Процесс адсорбции обратим и носит динамический характер

4. Процесс адсорбции равновесен $\upsilon_{адс} = \upsilon_{дес}$

Уравнение Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{K + C}$$

$$K = \frac{K_{дес}}{K_{адс}}$$

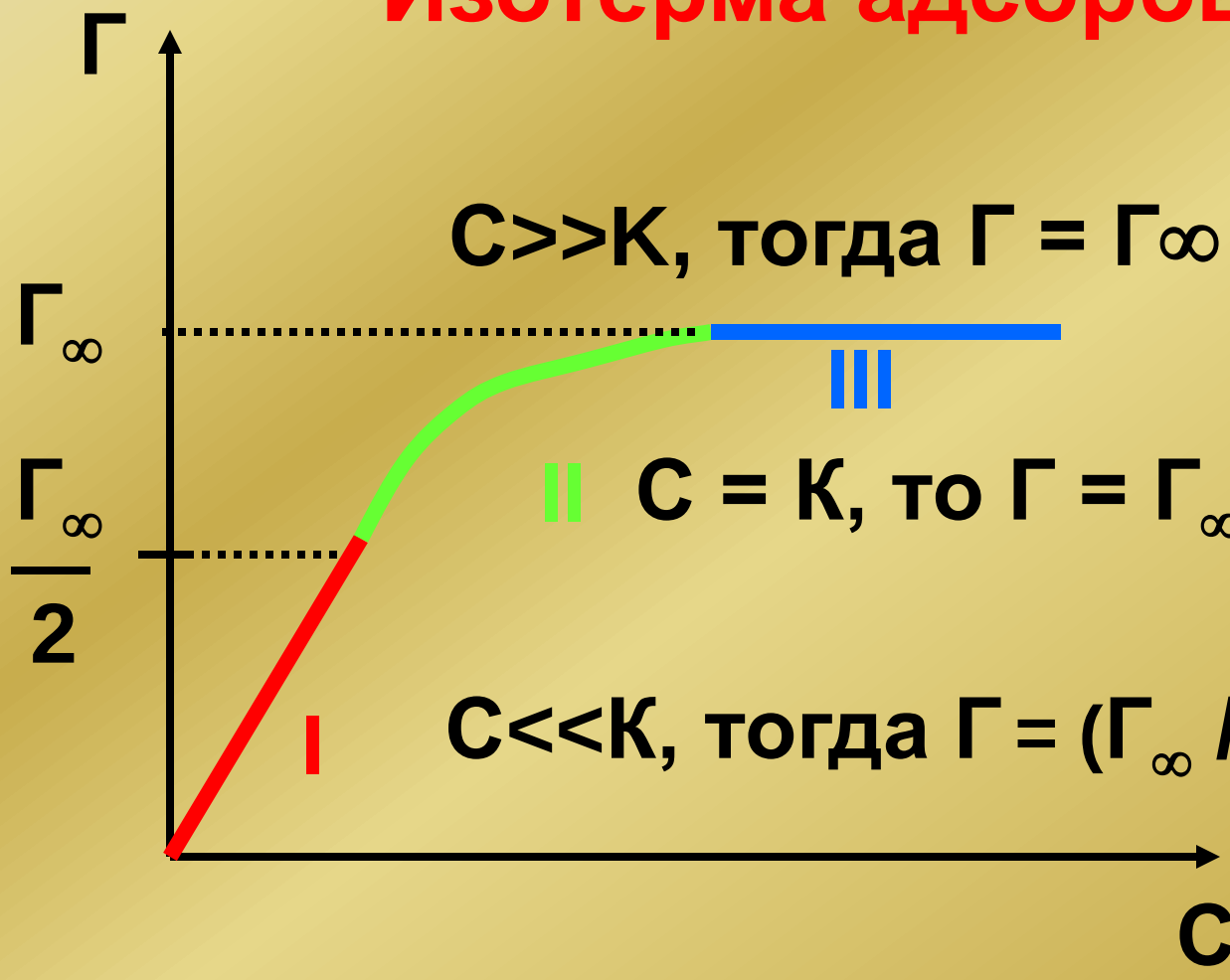
Г∞ - предельная адсорбция

Γ_{∞}, К - константы для пары адсорбент-адсорбтив.

$К_{дес}$, $К_{адс}$ - константы скорости процессов адсорбции и десорбции

Нобелевская премия за работы по теории поверхностных явлений (1932)

Изотерма адсорбции



I – область малых концентраций,

II – средние концентрации,

III – высокие концентрации.

Применение адсорбции газов и паров

1. Очистка воздуха от отравляющих веществ (противогазы, респираторы) Н.Д.Зелинский

2. Регенерация воздуха в замкнутых помещениях подводных лодок и космических кораблей

3. Газовая хроматография

Адсорбция из растворов (конкуренция между раств. веществом и растворителем

Молекулярная | **Ионная**

Молекулярная адсорбция зависит от:

- **Природы адсорбента (гидрофильные, гидрофобные);**
- **Природы растворителя: чем хуже растворитель смачивает поверхность адсорбента, тем хуже растворяет вещество, тем лучше адсорбируется растворенное вещество**

Адсорбция из растворов

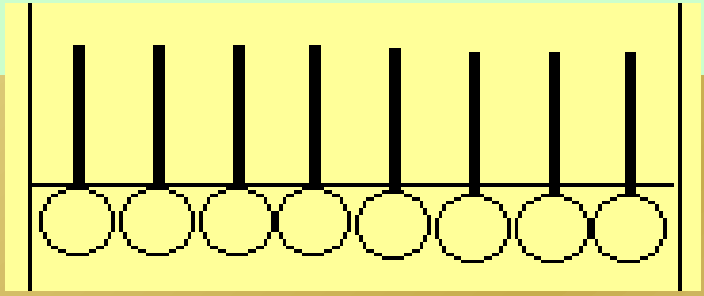
Молекулярная адсорбция зависит от:

- **Природы поглощаемого вещества:**

а) «подобное взаимодействует с подобным»

б) правило Н.А. Шилова – чем вещество лучше растворяется в данном растворителе, тем оно хуже адсорбируется

в) правило П.А. Ребиндера – на поверхности раздела фаз лучше адсорбируются те вещества, при адсорбции которых происходит выравнивание полярностей соприкасающих ся фаз. Это **дифильные** вещества



Расчет адсорбции

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_p)V}{m} \frac{моль}{кг}$$

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_p)V}{S} \frac{моль}{см^2}$$

Г (гамма) - адсорбция,

C_0 – начальная концентрация адсорбтива, моль/л;

C_p – равновесная концентрация адсорбтива , моль/л;

V – объем раствора, л или $м^3$.

m – масса адсорбента, г или кг

S – площадь адсорбента, $см^2$ или $м^2$

Уравнения адсорбции

Г = f(природа адсорбента/адсорбтива, C(P), T)

Уравнение Лэнгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{K + C}$$

Уравнение Фрейндлиха

$\Gamma(x/m) = a \cdot C^n (p^n)$

$\Gamma(x/m) = a \cdot C^n$

при n< 1

$$\lg \frac{x}{m} = \lg a + n \lg c$$

$\Gamma(x/m) = a \cdot p\ (c)^{1/n}$

при n > 1

a, n – постоянные величины для данной пары адсорбент-адсорбтив

Константы “a” и “n”

(адсорбент - активированный уголь)

Адсорбтив	a	n
Уксусная кислота	2,99	0,52
Ацетон	5,12	0,52
Бром	23,12	0,34

Адсорбция ионов из растворов

Ионообменная

Ионная

Полярные адсорбенты

На границе раздела фаз возникает ДЭС

$\upsilon_{ион.\ ад\text{-}и} < \upsilon_{мол.\ ад\text{-}и}$

А) обратимая

Б) хемосорбция

Свойства ионов – Z_i, R_i,

Степень сольватации

Избирательность адсорбции

Многовалентные ионы адсорбируются сильнее одновалентных (кроме H^+)

Способность к адсорбции одинаково заряженных ионов определяется их местом в лиотропных рядах

Фрагменты лиотропных рядов катионов и анионов:

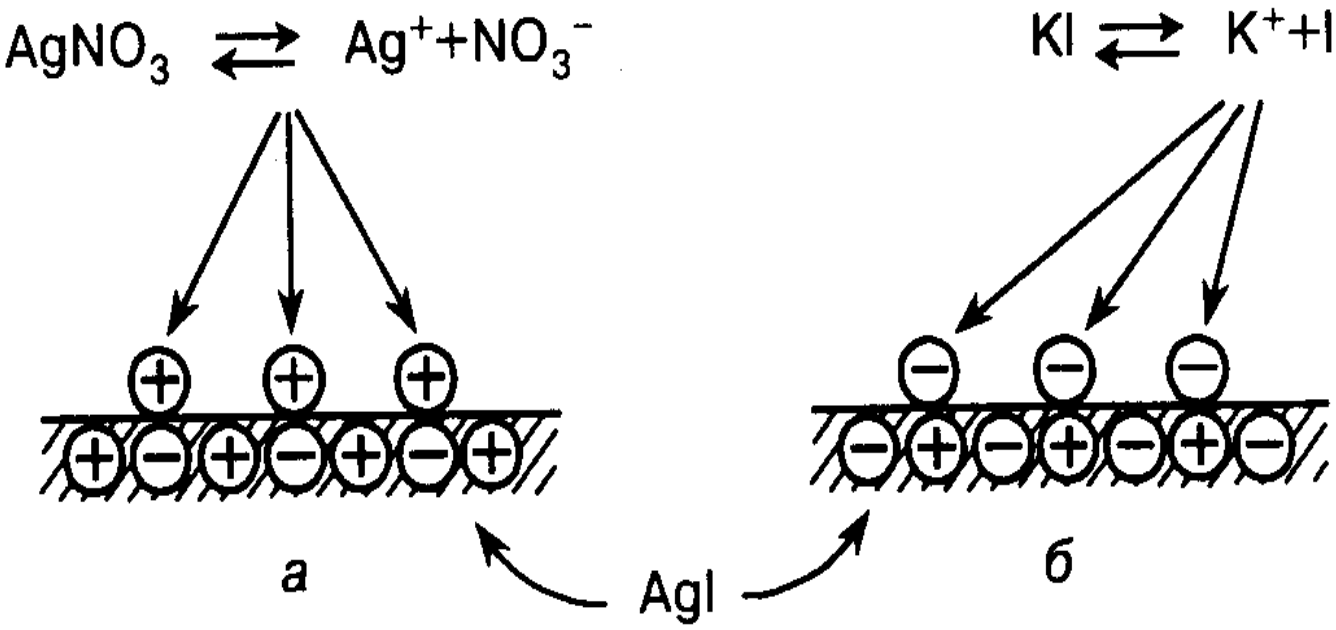
$$Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$$

$$CNS^- > I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^-$$

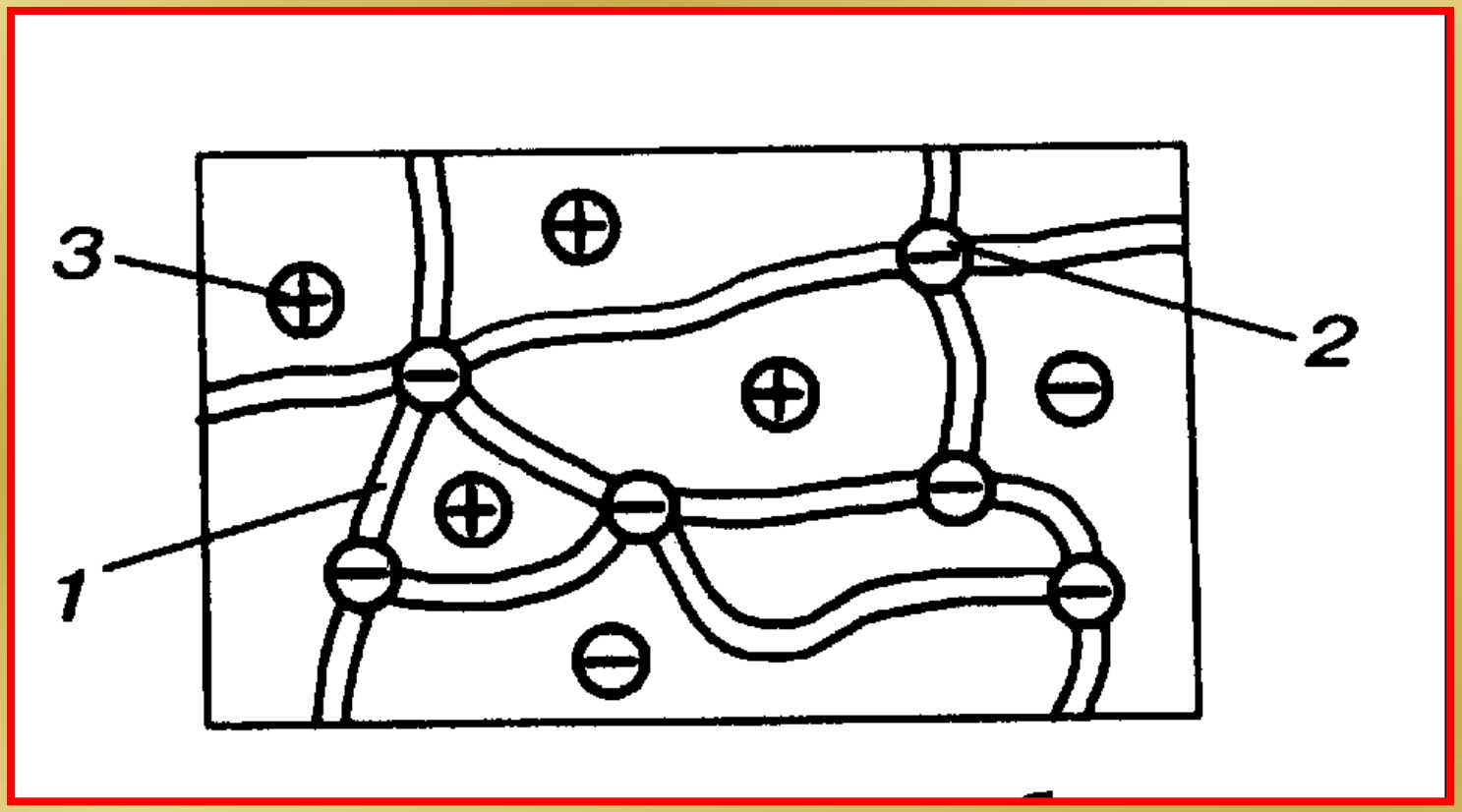
Избирательность адсорбции

Правило Панета-Фаянса

При адсорбции ионов на кристаллических поверхностях адсорбируются те ионы, которые способны достраивать кристаллическую решетку твердого тела, находятся в избытке и дают труднорастворимые соединения.



Ионообменная адсорбция



1 – каркас 2 – фиксированный ион

3 – подвижный ион, способный к ионному обмену

Иониты

- **Катиониты** $R^{-X}\ Kat^{+y}$

R^{-X} (каркас, с закрепленным анионом)

Kat^{+y} (катионы, способные к ионообмену)

- **Аниониты** $R^{+X}\ An^{-y}$

R^{+X} (каркас, с закрепленным катионом)

An^{-y} (анионы, способные к ионообмену)

Природные иониты – ткани растений и животных, почва

Ионообменная адсорбция

Ионообменная адсорбция

Иониты – адсорбенты, способные к обмену ионов с раствором

Катиониты – нерастворимые многоосновные полимерные кислоты, способные к обмену катионов

Аниониты – нерастворимые многокислотные полимерные основания, способные к обмену анионов

Иониты

Природные:

Алюмосиликаты (цеолиты, гидрослюда и др.)

Древесина, торф, целлюлоза, сульфированные угли

Синтетические:

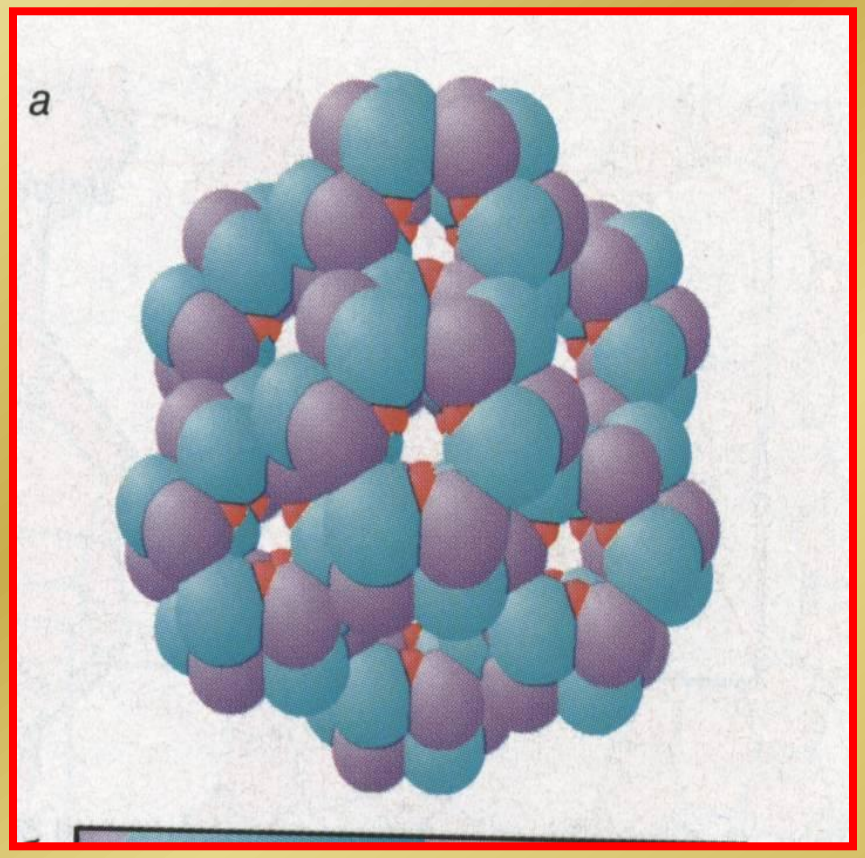
Алюмосиликаты (пермутиты)

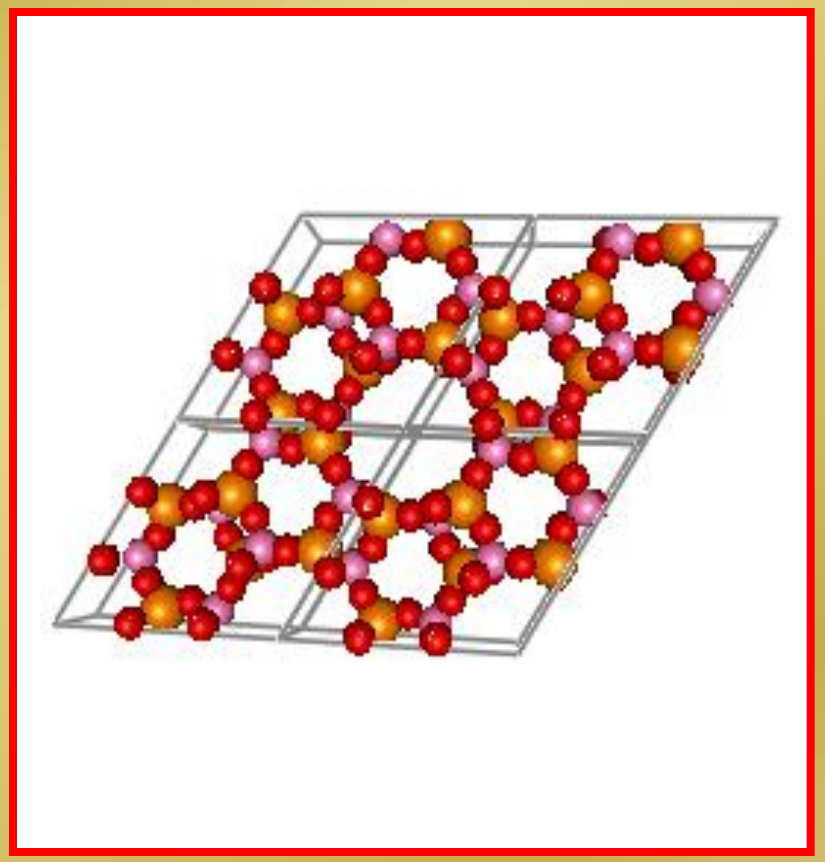
Органические ионообменные смолы

RSO_3H, $RCOOH$, $RPO(OH)_2$ (катиониты)

RNH_2, $RN(CH_3)_2$, $Z{=}NH$ (аниониты)

Цеолиты





Атомы кислорода обозначены голубым, кремния или алюминия – сиреневым, натрия – красным цветом.

$$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$$

Применение ионитов

Опреснение воды

$$RH^+_{\text{катионит}} + Na^+ + Cl^- \rightleftharpoons RNa^+ + H^+ + Cl^-$$

кислая регенерация

$$ROH^-_{\text{анионит}} + H^+ + Cl^- \rightleftharpoons RCl^- + H_2O$$

щелочная регенерация

Недостатки метода:

- требуется регенерация ионитов

Применение ионитов

Катиониты применяются для уменьшения жесткости воды

Аниониты применяются для очистки воды от анионов

Удаление Ca^{2+} при консервировании крови

Детоксикация организма при отравлениях

Беззондовая диагностика кислотности желудочного сока

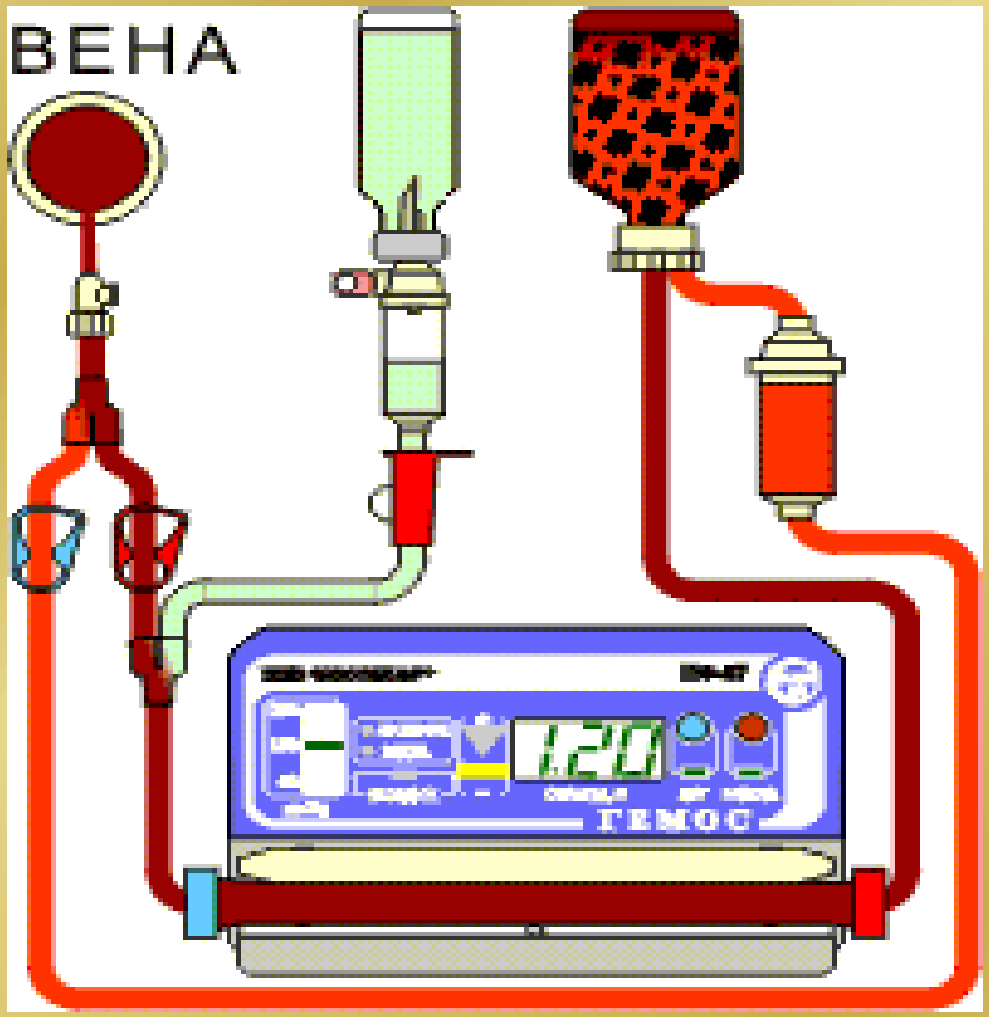
Адсорбция в медицинской практике

Энтеросорбция – удаление ядовитых веществ и газов из желудочно-кишечного тракта. 1 таблетка 0,25 г АУ – 100м^2

1. угольные (различные марки активированных углей),
2.волокнистые (пищевые волокна и их производные),
3. минеральные (глины, цеолиты и др.),
4. синтетические полимеры (поливинил, кремнийорганические сорбенты).

Белый уголь – это источник пищевых волокон-энтеросорбентов, служащих для улучшения функционального состояния желудочно-кишечного тракта. Его основными действующими вещества являются диоксид кремния и микрокристаллическая целлюлоза.

Гемосорбция, лимфосорбция, плазмосорбция – удаление ядовитых веществ из кровяного русла



Биологическое значение избирательной адсорбции

Избирательная адсорбция токсинов тканями и клетками

Токсины возбудителей столбняка поражают клетки центральной нервной системы, дизентерии – вегетативной

Яды обладают высокой адсорбируемостью на активных центрах ферментов

Высокая избирательность иммунных белков (антител)

Окрашивание белков

Щелочные белки клеточных ядер, заряженные в нейтральной среде положительно, окрашиваются кислыми (отрицательно заряженными) красителями, кислые белки протоплазмы – основными (положительно заряженными).

Адсорбция на подвижной поверхности

$$\Gamma = -\frac{C_p}{RT}\frac{d\sigma}{dC} \approx -\frac{C_p}{RT}\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$$

Уравнение Гиббса

1. $\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} > 0$

Г < 0
(отрицательная адсорбция)

С адсорбтива на поверхности < С адсорбтива в объеме

Вещества, вызывающие отрицательную адсорбцию, называются поверхностно-инактивными веществами (ПИАВ)

Для воды: неорганические соединения: кислоты, основания, соли.

Адсорбция на подвижной поверхности

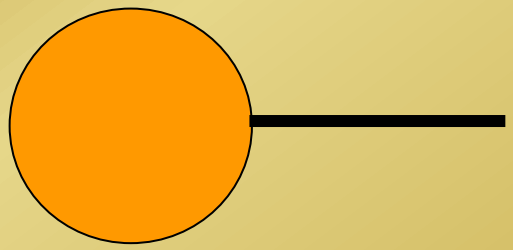
2. $\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} < 0$

Г > 0

(положительная адсорбция)

С адсорбтива на поверхности > С адсорбтива в объеме

Вещества, вызывающие положительную адсорбцию, называются поверхностно-активными веществами (ПАВ)



Структура ПАВ дифильна

ПАВ

Анионактивные ПАВ

Мыла $C_{17}H_{35}COONa \rightarrow C_{17}H_{35}COO^- + Na^+$

Алкиларилсульфонаты

$C_nH_{2n+1}— C_6H_4 — SO_3Na$ (n>10)

Алкилсульфаты

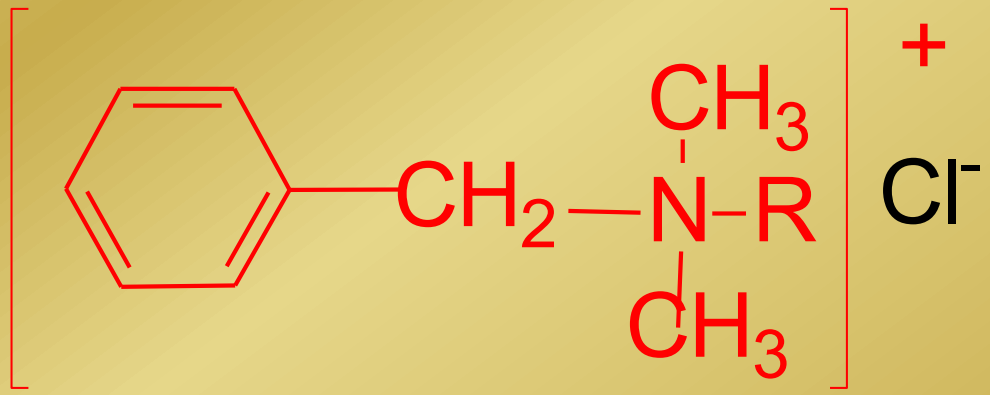
$C_nH_{2n+1}OSO_3Na$ (n>10)

Додецилсульфонат натрия – $C_{12}H_{25}OSO_3Na$

ПАВ

Катионактивные ПАВ

Соли аммония и пиридиния



Триметилцетиламмонийхлорид

$[C_{16}H_{33}N^{+}(CH_3)_3]Cl^{-}$

ПАВ

Неионогенные ПАВ

Неионногенные мыла $C_{11}H_{21}$-O-$(CH_2CH_2O)_8H$

Полиоксиэтиленовые производные

Спиртов $C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_mH$

Кислот $C_nH_{2n+1}COO(CH_2CH_2O)_mH$

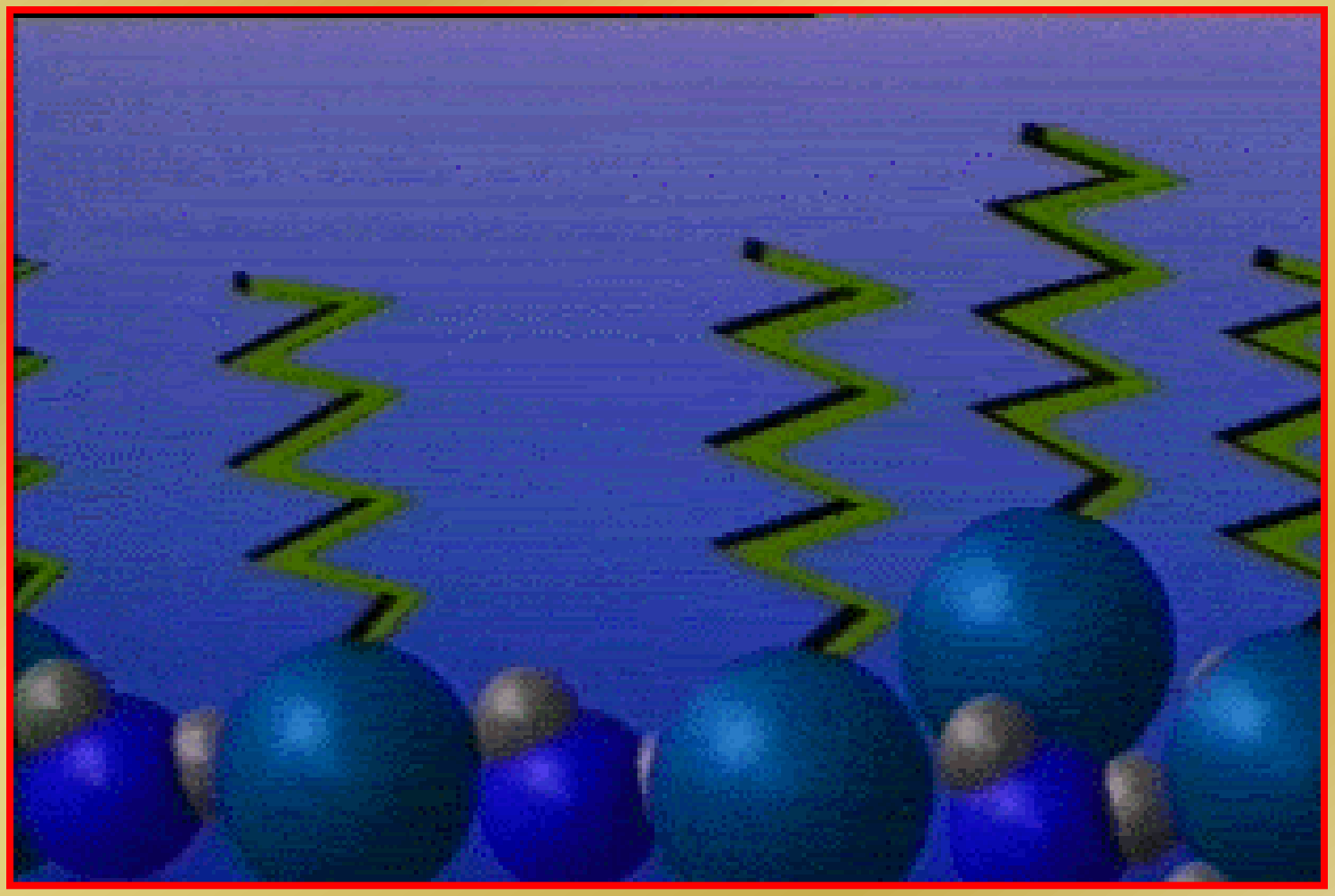
Фенолов C_6H_5 —$O(CH_2CH_2O)_mH$

n >10, m > 6

ПАВ

Полярные органические молекулы

$C_{10} – C_{18}$



ПАВ на границе вода-воздух

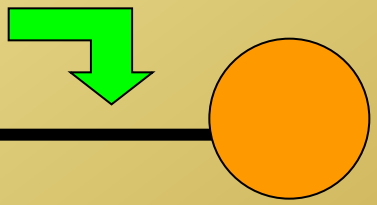
масляная кислота

26,5

$\sigma \times 10^3$ **н/м**

$CH_3CH_2CH_2COOH$

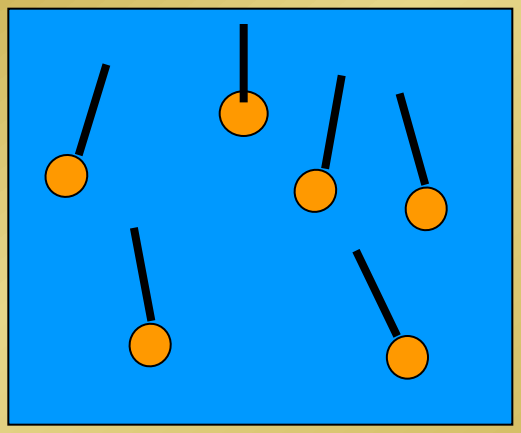
Гидрофобный хвост



Гидрофильная головка

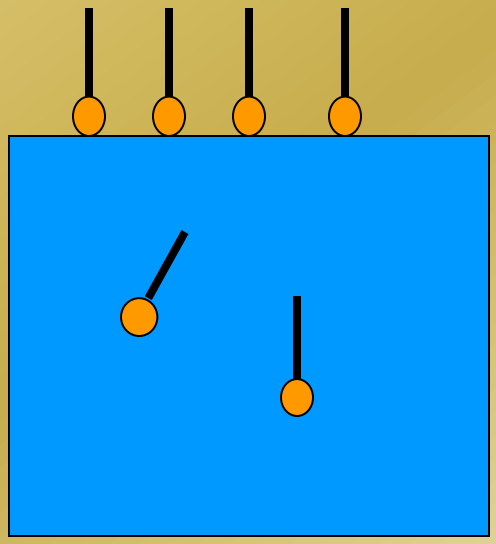
вода

72,5



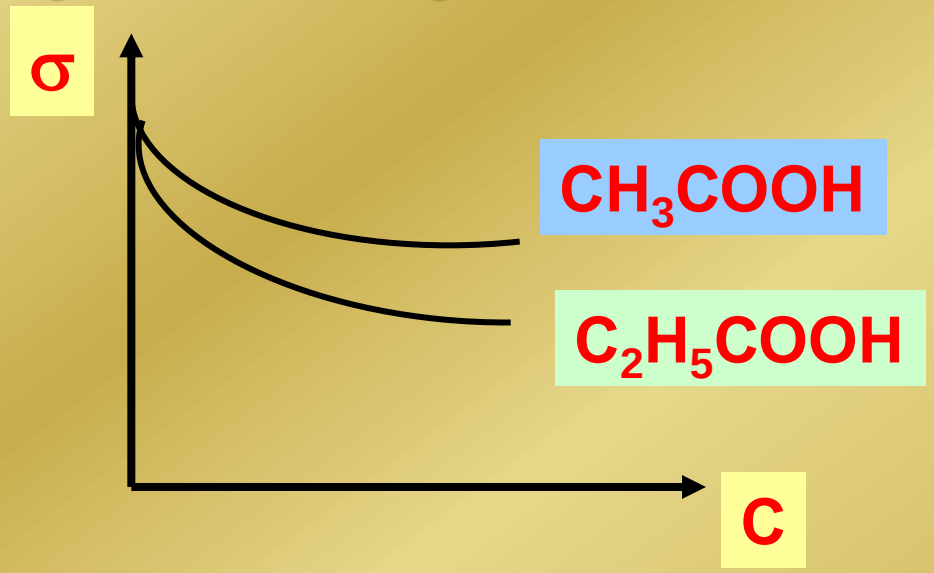
Начальное состояние

Равновесное состояние



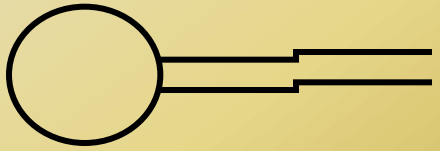
ПАВ

Правило Трабе-Дюкло



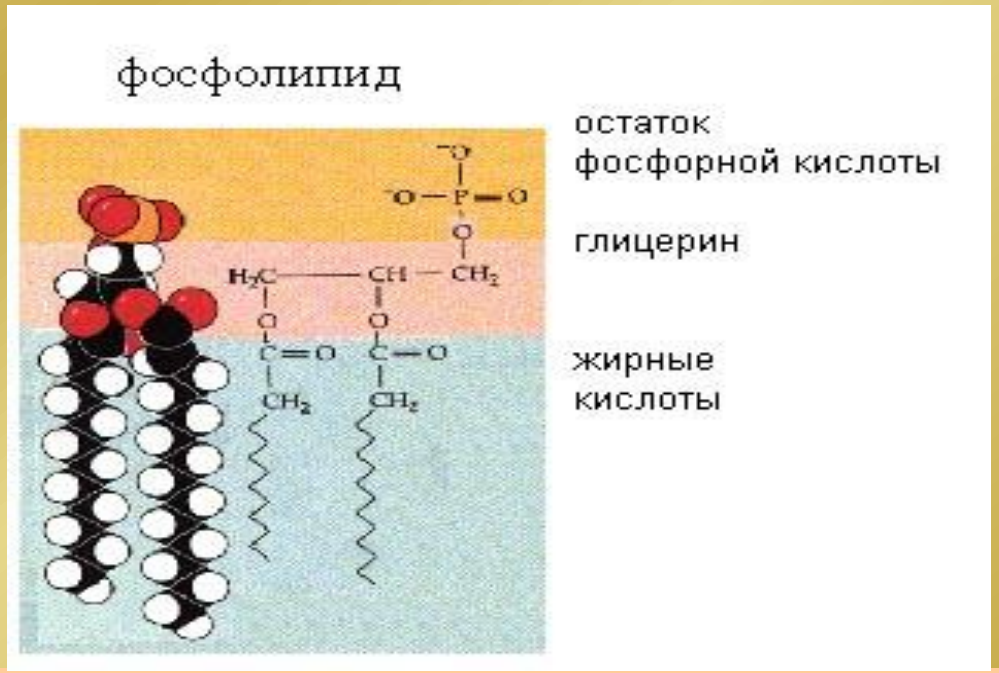
Поверхностная активность ПАВ в разб. водных растворах при одинаковой молярной концентрации увеличивается в 3 – 3,5 раза при удлинении гидрофобной цепи на одну группу –CH_2 –

ГЛБ – соотношение между активностями гидрофильных и гидрофобных групп



Природные ПАВ

Фосфолипиды
Сфинголипиды
Гликолипиды
Желчные кислоты
Белки

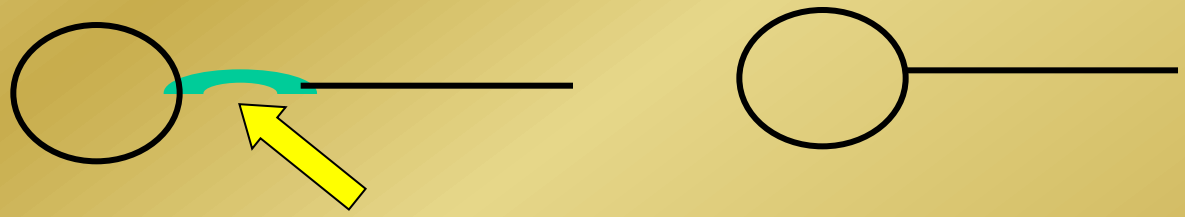


Гидрофильные свойства определяются сильнополярными группами
$R\text{-}COO^-$, фосфатной, сульфогруппами – анионоактивные свойства;
$R\text{-}N^+H_3$, $R\text{-}N^+\text{-}(CH_3)_3$ –аммонийные группы – катионоактивные свойства
Полярные фрагменты-углеводные производные

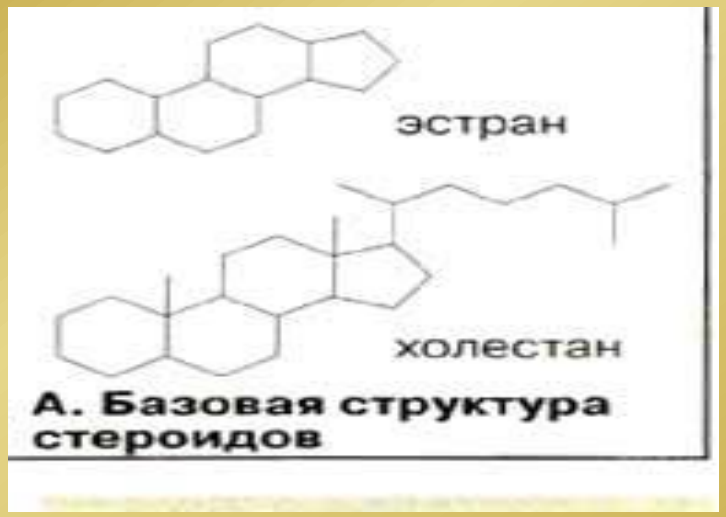
Природные ПАВ

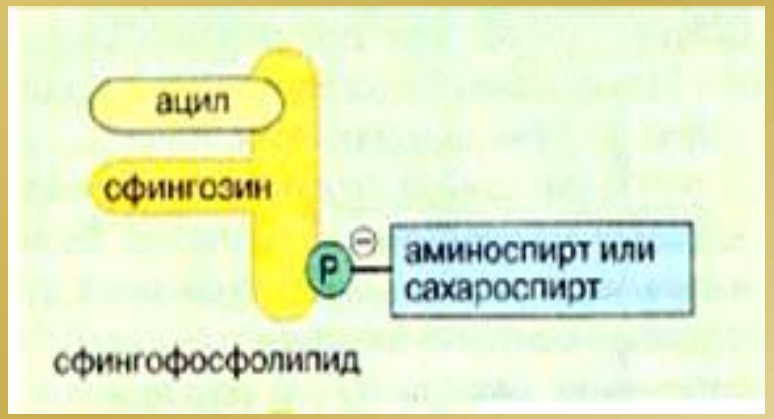
Гидрофобные свойства определяются углеводородными радикалами, С >12

C_{15}, C_{17}, C_{23}, насыщенные, ненасыщенные

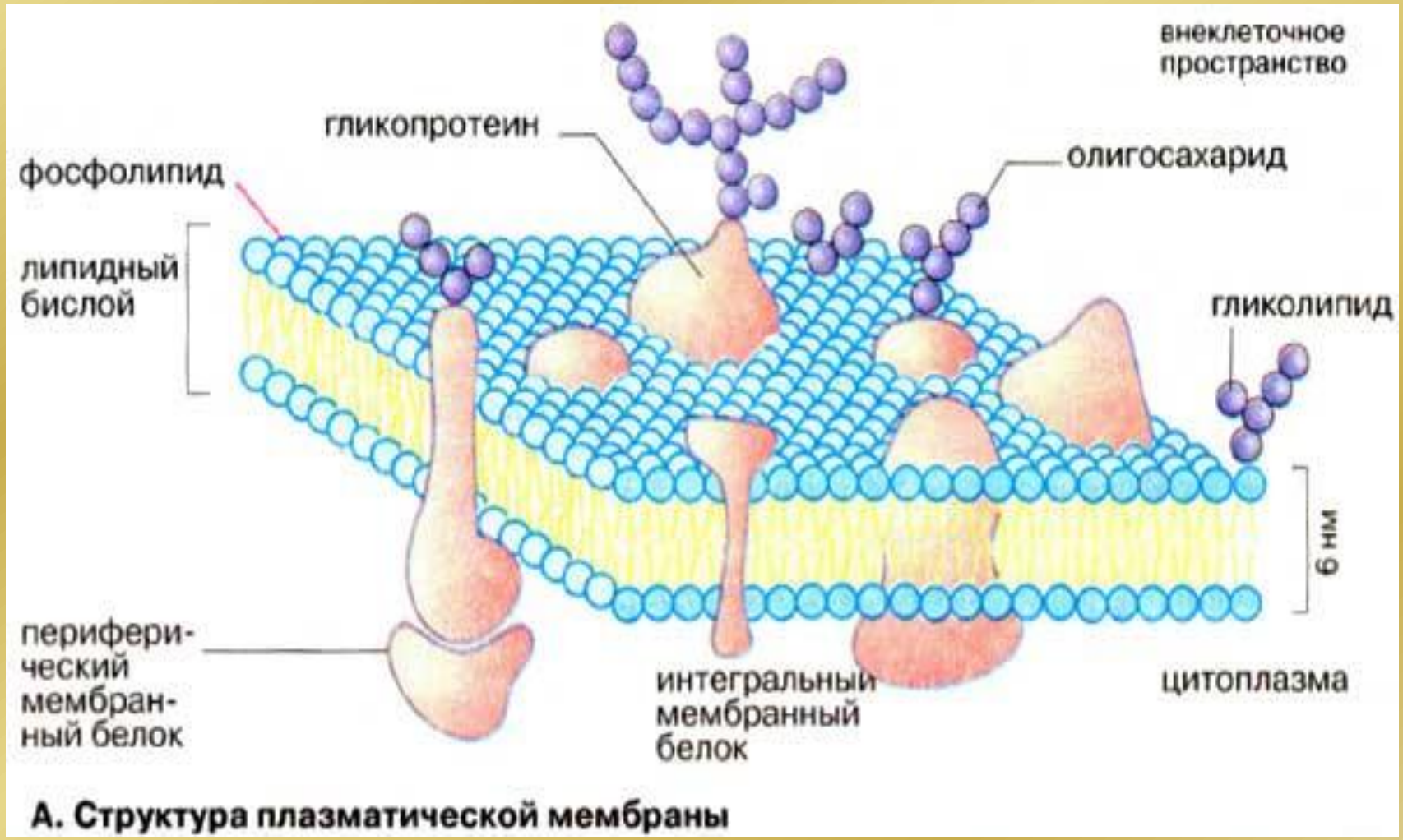


Мостик на основе глицерина





ПАВ в мембранах



А. Структура плазматической мембраны

Применение ПАВ в медицине

- Моющие средства;
- бактерицидные препараты (катионактивные ПАВ);
- эмульгаторы при стабилизации эмульсий для внутривенного применения;
- стабилизаторы лекарственных суспензий;
- смачиватели для улучшения растекания лекарственных форм;
- дегазирующие средства;

ХРОМАТОГРАФИЯ

Физико-химический метод разделения и анализа смесей газов, паров, жидкостей или растворенных веществ сорбционными методами в динамических условиях.

Основана на различном распределении компонентов смеси между двумя фазами - неподвижной (стационарной) и подвижной.

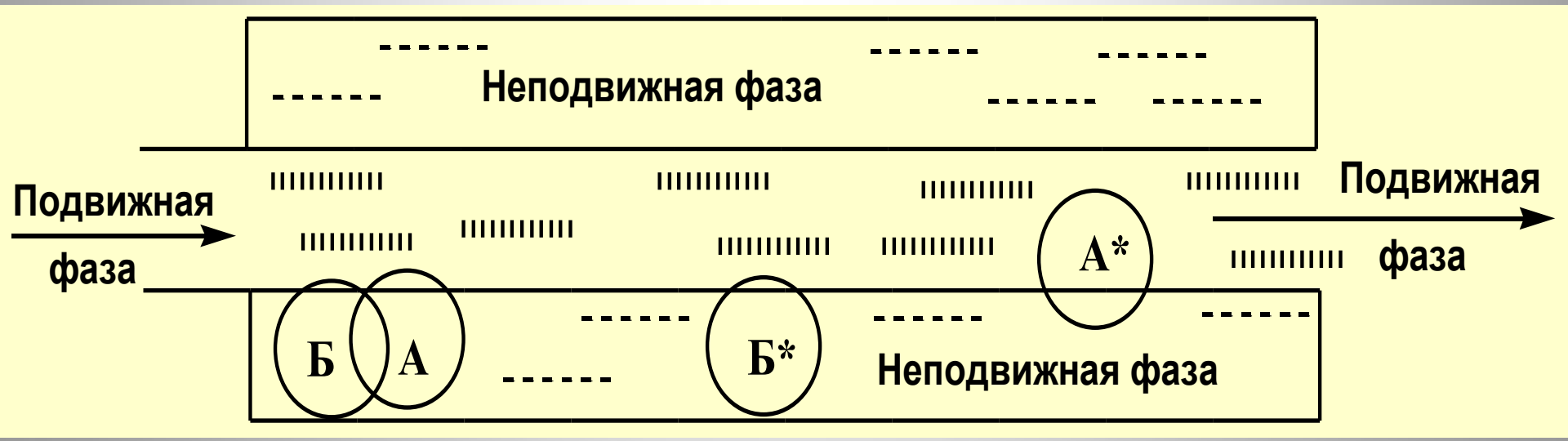
Цели:

Аналитическая (качественный и количественный анализ)

Препаративная (получение веществ в чистом виде, выделение микропримесей)

Хроматография

Хроматография представляет собой динамический сорбционный метод разделения смесей веществ, основанный на многократном распределении веществ между двумя фазами, одна из которых неподвижная, а другая – подвижная, непрерывно перемещающаяся вдоль неподвижной фазы.



Хроматография

Михаил Семенович Цвет (1872-1919)

Русский ботаник, физиолог, биохимик. Исследовал пигменты растений и искал методы их разделения. Хроматографический метод описан был впервые в статье «Об одной новой категории адсорбционных явлений и о их применении в биохимическом анализе», напечатанной в 1903 году. Принципы хроматографии М.С. Цвет изложил в книге «Хлорофилл в растениях и животных» (1910).

Он писал: «При фильтрации смешанного раствора через столб адсорбента пигменты… расслаиваются в виде отдельных, различно окрашенных зон. Подобно световым лучам в спектре, различные компоненты сложного пигмента закономерно распределяются друг за другом в столбе адсорбента и становятся доступными качественному определению. Такой расцвеченный препарат я назвал хроматограммой, а соответствующий метод анализа хроматографическим методом».

ХРОМАТОГРАФИЯ

По агрегатному состоянию:

газовая (Г/Ж и Г/ТВ)

жидкостная (Ж/Ж, Ж/ТВ, Ж/Гелевая)

По технике проведения:

Колоночная (объемная)

Плоскостная (бумажная, тонкослойная)

По способу ввода пробы:

элюентная

фронтальная

вытеснительная

Классификация хроматографических методов по агрегатному состоянию

Неподвижная фаза	Подвижная фаза	Название
твердая	газ	газо-адсорбционная (ГАХ)
твердая	жидкая	жидкостно-адсорбционная (ЖАХ)
жидкая	газ	газо-жидкостная (ГЖХ)
жидкая	жидкая	жидкостно-жидкостная (ЖЖХ)

В основе первых двух лежат сорбционные процессы, а двух последующих – распределительные.

ХРОМАТОГРАФИЯ

По механизму взаимодействия фаз:

Адсорбционная

Ионообменная

Распределительная

Гельфильтрация (молекулярно-ситовая)

Афинная (биоспецифическая)

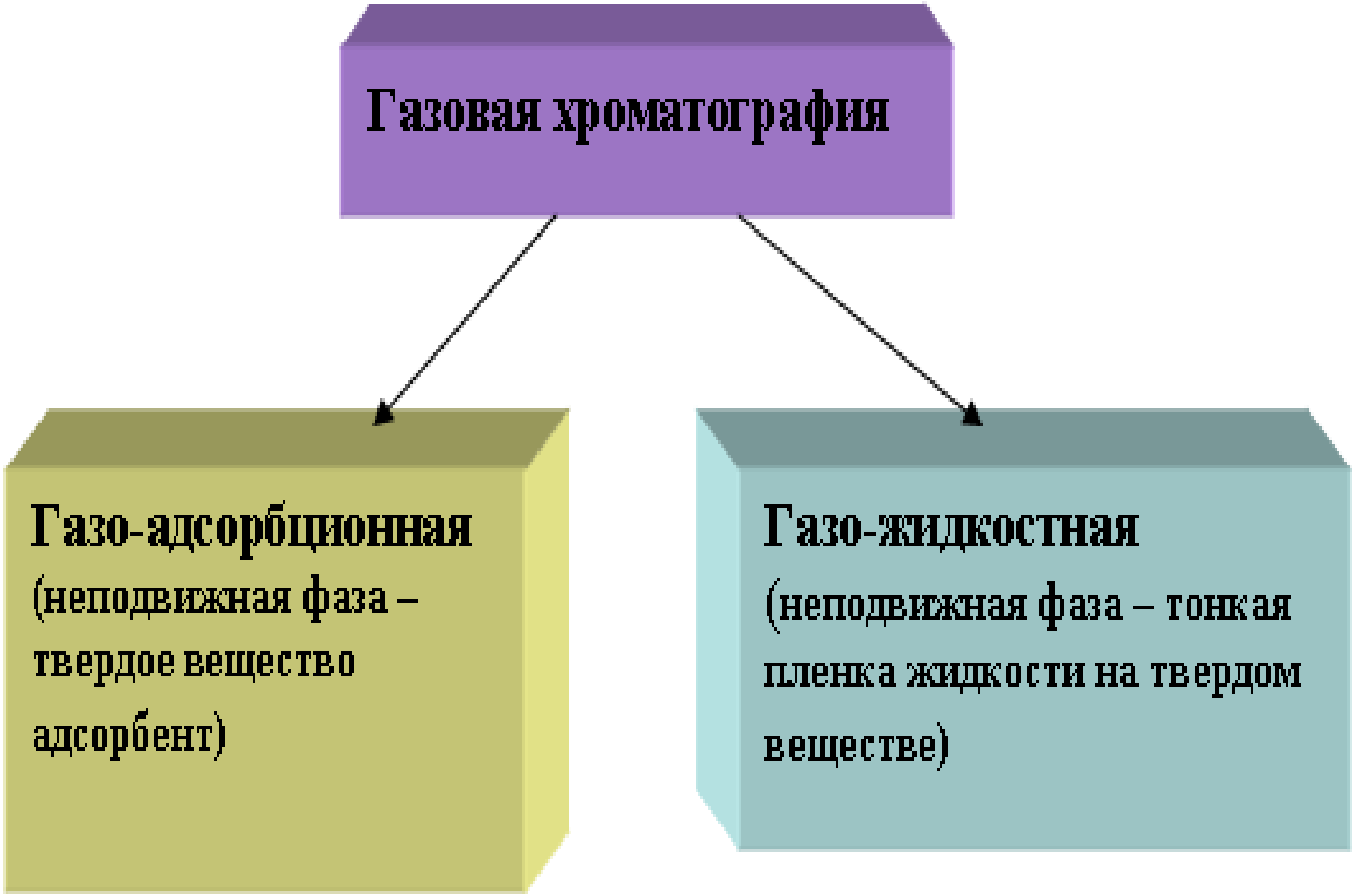
Адсорбционная хроматография

Разделение совершается благодаря разной адсорбционной активности компонентов. Основана на различии в адсорбционных свойствах разделяемых веществ. Хорошо адсорбирующиеся компоненты перемещаются с низкой скоростью.

Селективная адсорбция обусловлена сродством того или иного соединения к твердому адсорбенту (неподвижной фазе), а оно, в свою очередь, определяется полярными взаимодействиями их молекул. Поэтому часто хроматографию такого типа используют при анализе соединений, свойства которых определяются числом и типом полярных групп.

НФ — **мелкодисперсный инертный адсорбент (Al_2O_3, SiO_2, $CaCO_3$, полисахариды)**

ПФ — **жидкость, газ**


Газовая хроматография
Газо-адсорбционная (неподвижная фаза – твердое вещество адсорбент)
Газо-жидкостная (неподвижная фаза – тонкая пленка жидкости на твердом веществе)

Газоадсорбционная хроматографии

Неподвижная фаза – твердый адсорбент.

Определяемые вещества пропускают через колонку при помощи газа, являющегося подвижной фазой.

Принцип разделения - неодинаковое сродство веществ к летучей подвижной фазе и стационарной фазе в колонке.

В качестве газа-носителя обычно применяют аргон, гелий, азот, водород, воздух.

В качестве адсорбентов используют: активные угли, силикагели, пористое стекло, оксид алюминия, пористые полимеры, макропористые силикагели.

Наиболее широко метод газо-адсорбционной хроматографии применяют для: анализа смесей газов и низкокипящих углеводородов, разделения O_2, N_2, CO, CH_4, CO_2 на глинистых адсорбентах.

Определение летучих примесей (спиртов, эфиров, органических кислот, альдегидов, кетонов, предельных и ароматических углеводородов, галогенсодержащих соединений), а также некоторых нелетучих соединений (лимонной, винной, молочной, пировиноградной кислот) в различных объектах.

Газовый хроматограф HP 4890D

Hewlett Packard (США)

Газовый хроматограф 430-GC

Идеальный прибор для исследований в таких областях как фармакопейный и клинический анализ, определение примесей в спиртосодержащей продукции, определение состава жирных кислот, судебно-медицинская экспертиза, нефтеперерабатывающая промышленность.

В газо-жидкостной хроматографии механизм распределения компонентов между носителем и неподвижной жидкой фазой основан на растворении их в жидкой фазе.

В качестве жидкой фазы используют: вазелиновое масло, силиконовое масло, фталаты, диметилформамид, трикрезилфосфат и другие. Специфические особенности проявляют жидкие кристаллы.

Разделяемые компоненты распределяются между ПФ и НФ в соответствии с их коэффициентами распределения *K*:

$$K = \frac{c(\text{НФ})}{c(\text{ПФ})},$$

где *c*(НФ) и *c*(ПФ) – соответственно содержание (в г/мл) данного компонента в неподвижной и подвижной фазах, находящихся в динамическом равновесии.

Газожидкостная хроматография используется во многих областях медицины и биологии:

в гигиене и экологии **для определения содержания вредных примесей в воздухе, воде и пищевых продуктах;**

в токсикологии и судебной медицине для**:**

- диагностики отравлений техническими жидкостями (хлорпроизводными углеводородов, алкоголем и его суррогатами) и пестицидами самой различной структуры;

анализа крови на присутствие в ней алкоголя, наркотиков и летучих веществ, вызывающих токсикоманию;

в фармацевтическом анализе;

В медицинских исследованиях:

- **для контроля состояния ожоговых больных;**
- **для контроля интегрального показателя микробного состояния кишечника и др.**

для диагностики:

сахарного диабета (увеличение содержания ацетона, гептанона-2 и других кетонов);

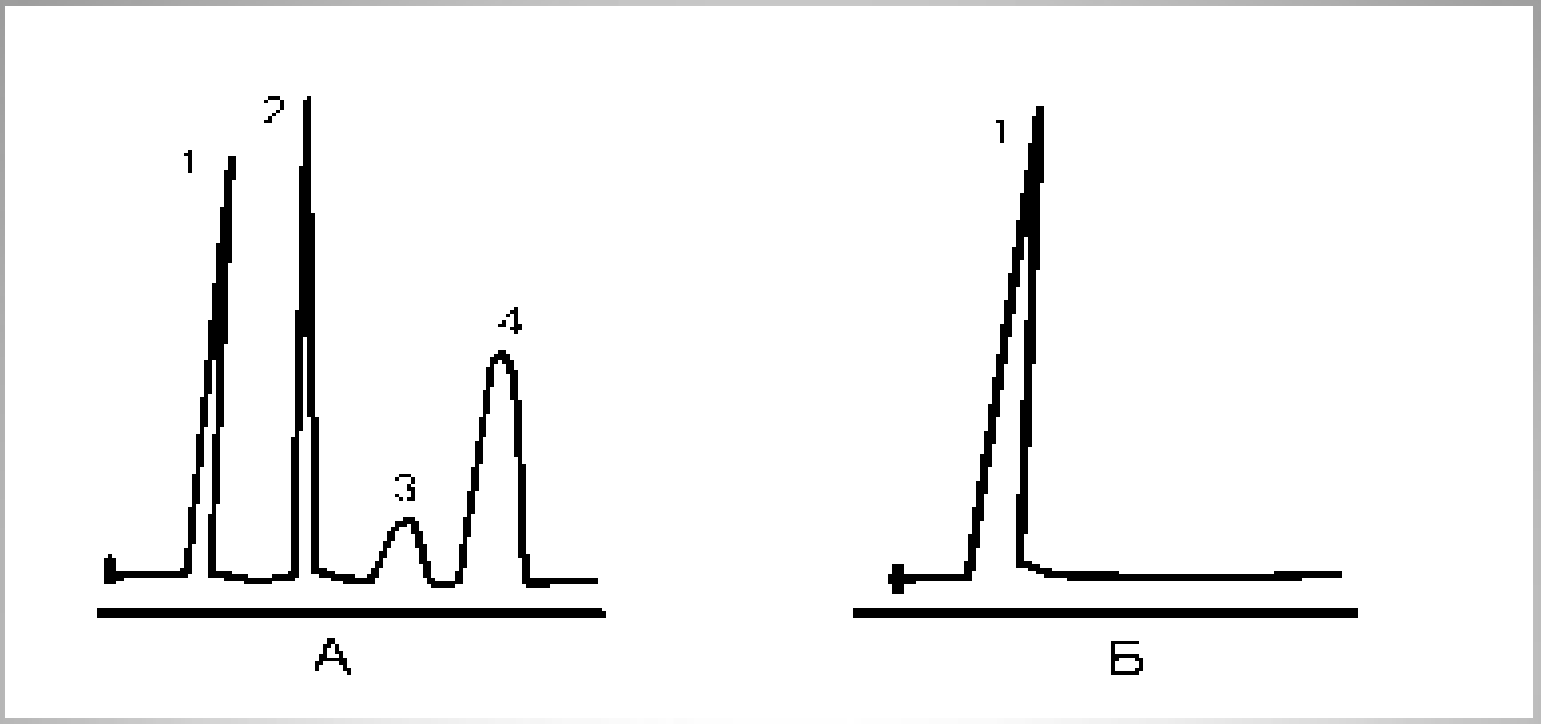
цирроза печени (рост содержания ароматических кислот);

заболеваний нервной системы (накопление фенилуксусной кислоты);

пероксисомных заболеваний, представляющих собой семейство наследственных патологий (анализ содержания жирных кислот);

острых отравлениях;

анаэробных инфекций (в частности, газовой гангрены).



Хроматограмма гноя из плевральной полости при анаэробном сепсисе:
А – до лечения; Б – после двухнедельного лечения антибиотиком цефалоспорином.
1 – уксусная кислота, 2 – пропионовая кислота, 3 – масляная кислота, 4 – изовалериановая кислота

Распределительная хроматография

Разделение совершается благодаря разной растворяемости компонентов в разных средах.

НФ — **жидкость на носителе (носитель – бумага, твердый адсорбент)**

ПФ — **жидкость, газ**

Первыми из колонки выходят плохо растворимые вещества!

В 1944 году Мартин и Синг обнаружили, что целлюлоза в фильтровальной бумаге прекрасно связывает воду и использовали ее как неподвижную фазу.

Нобелевская премия по химии (1952 г.)

«за открытие метода распределительной хроматографии».

МАРТИН, Арчер

(род. 1.03.1910 г.)

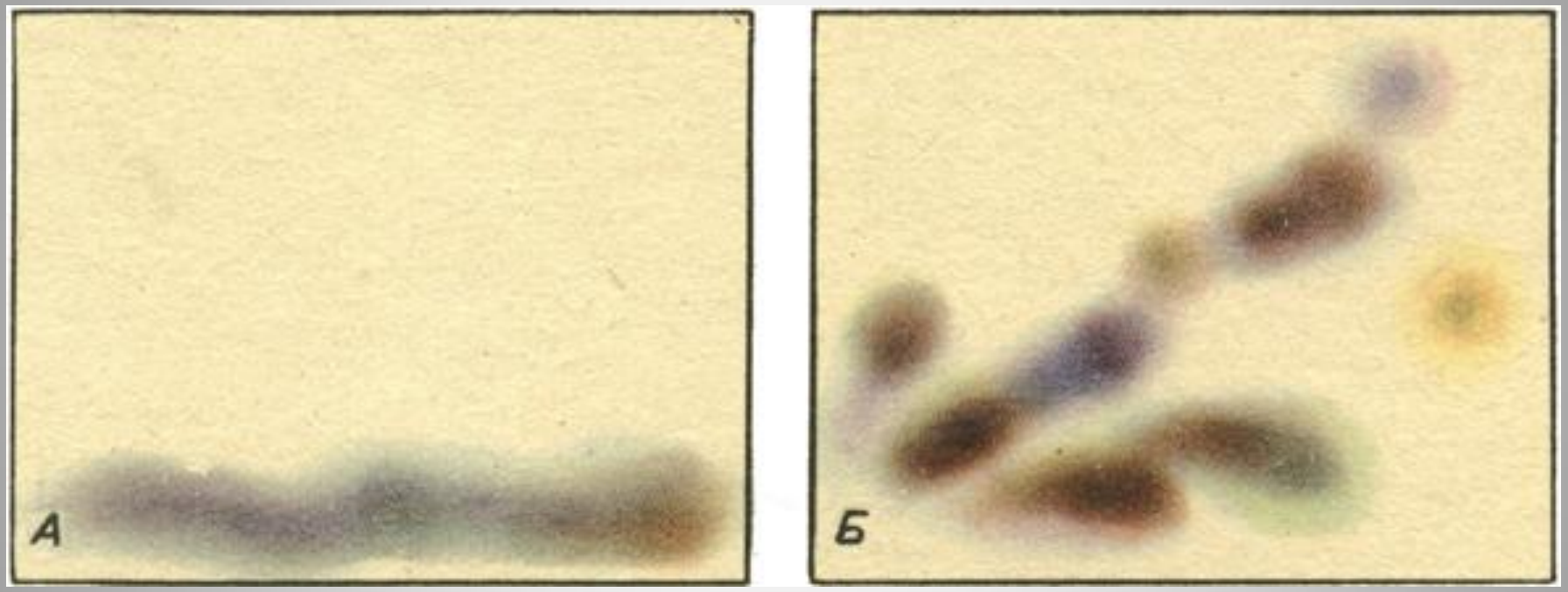
Был младшим из четырех детей и единственным сыном в семье медицинской сестры.

СИНГ, Ричард

(род. 28.10.1914 г.)

Был старшим ребенком и единственным сыном биржевого маклера.

Органический растворитель продвигается под действием капиллярных сил, унося на разные расстояния хорошо растворимые в нем аминокислоты, в то время как водорастворимые аминокислоты остаются ближе к стартовой точке.



Двухмерная хроматография (поворот хроматограммы с заменой растворителя) обеспечивает дальнейшее разделение сложных смесей: белков, антибиотиков, вакцин, полисахаридов, редкоземельных элементов.

Ионообменная хроматография основана на различной способности разделяемых ионов к ионному обмену с фиксированными ионами сорбента, образующимися в результате диссоциации ионогенных групп сорбента.
Для разделения катионов используют катиониты, анионов – аниониты.
Элюентом в первом случае служит раствор кислоты, во втором – раствор щелочи.
Ионообменная хроматография применяется для разделения катионов и анионов, аминов, аминокислот.

Органические катиониты содержат кислотные функциональные группы: $-SO_3^{2-}$, $-PO_3^{3-}$, $-COO^-$, $-OH^-$.

Органические аниониты содержат группы основного характера: $-NH^{2+}$, $=NH^+$, N^+, $-N(CH_3)^{3+}$.

ИОНООБМЕННАЯ КОЛОНОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

ионообменная смола – полимер на основе полистирола

- **катиониты**
  R: $-SO_3^-$, $-(PO_2R')^-$, $-COO^-$
- **аниониты:**
  R: $-NH_3^+$, $=NH_2^+$, $\equiv NH^+$

компенсация заряда осуществляется ионами противоположного знака:

в катионитах – катионами;

в анионитах – анионами

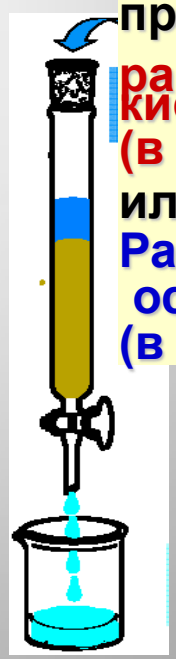
на практике смолу в колонке перед использованием переводят, как правило, в

H^+ (в катионитах)

или

OH^- (в анионитах)

форму



промывка

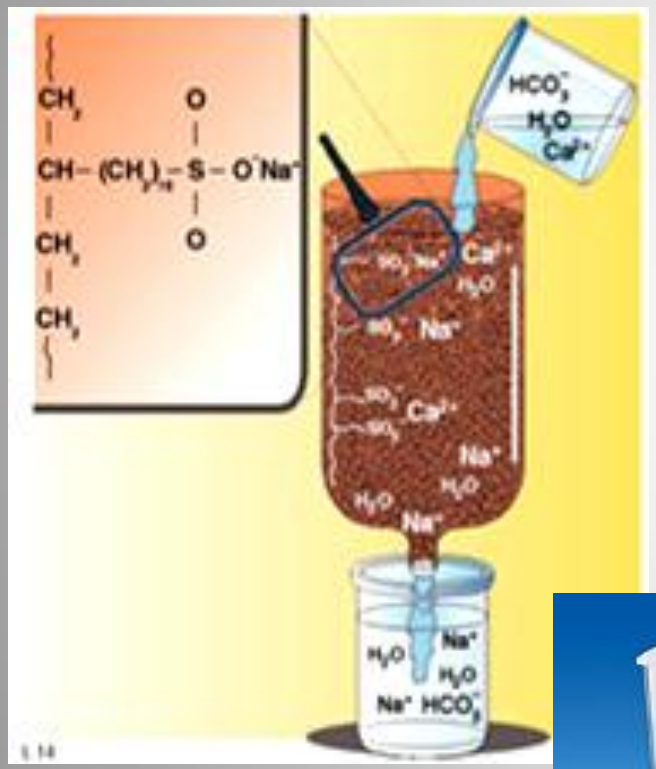
раствором кислоты (в катионитах)

или

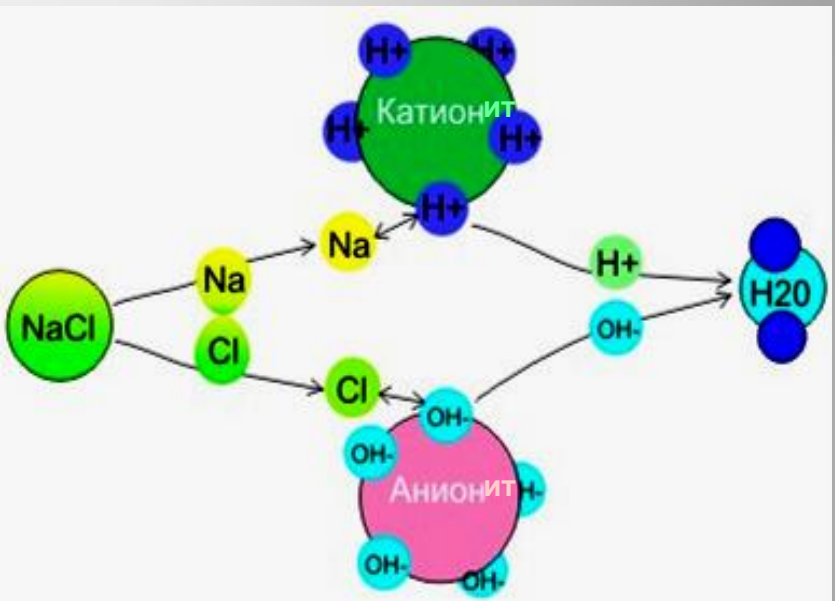
Раствором основания (в анионитах)

НЕКОТОРЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ИОНООБМЕННОЙ КОЛОНОЧНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

фильтры для устранения жесткости воды



установки для опреснения морской воды



Ионообменную хроматографию используют для:

– первого этапа очистки белков;

– разделения небольших заряженных органических молекул;

– разделения аминокислот, пептидов, гетероциклических оснований;

– анализа содержания лекарств и их метаболитов в крови и моче, а также ядохимикатов в пищевом сырье;

– определения и разделения катионов щелочных и щелочноземельных металлов неорганических соединений, в том числе радиоизотопов;

– определения анионов в питьевой и технической воде, в продуктах пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Биоспецифическая (аффинная) хроматография

Разделение совершается благодаря разной биологической активности компонентов.

Биоспецифическая (аффинная) хроматография - это метод очистки и разделения белков, основанный на их избирательном взаимодействии с лигандом, ковалентно связанным с инертным носителем.

В качестве лигандов используют соединения, взаимодействие которых с разделяемыми веществами основано на их биологической функции. Например, при разделении ферментов (для чего преимущественно и применяется аффинная хроматография) лигандами служат их субстраты, ингибиторы или коферменты.

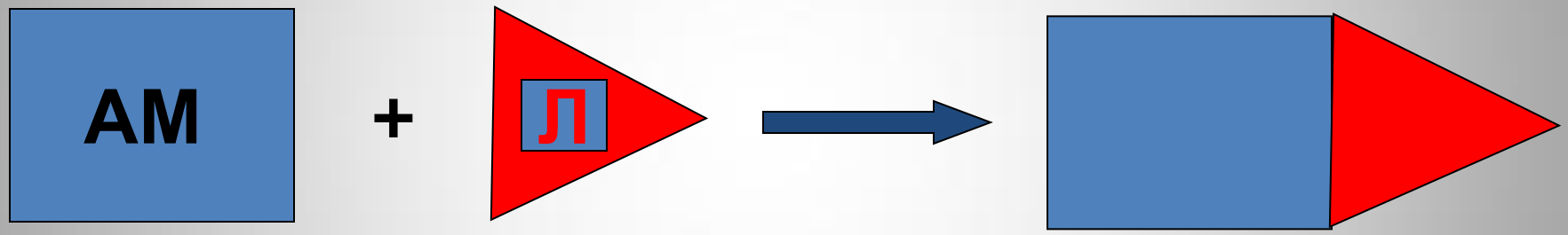
НФ — **биологически активное вещество на носителе (носитель – бумага, твердый адсорбент)**

ПФ — **водные буферные растворы**

❑Биоспецифическая

❑(аффинная) хроматография

1. Иммобилизация лиганда

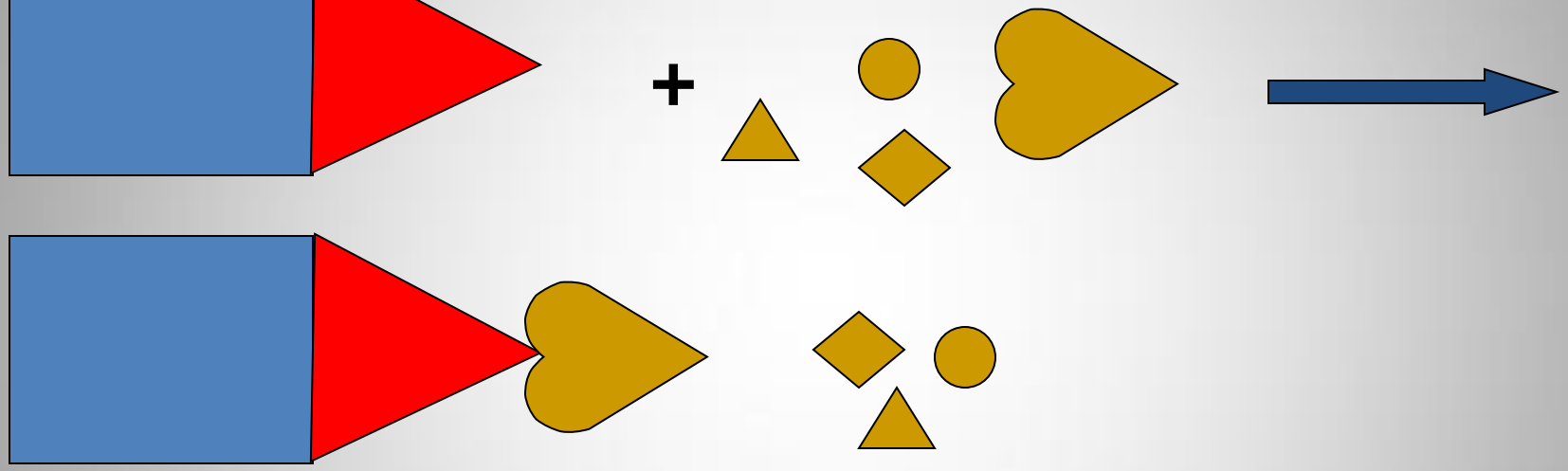


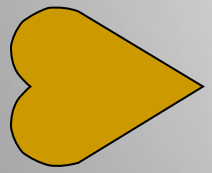
АМ – агарозная матрица

Л – биологически активный лиганд

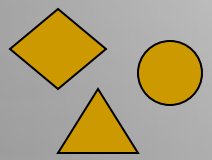
Биоспецифическая (аффинная) хроматография

2. Адсорбция





Биологически активное вещество



Примеси

Аффинная хроматография применяется для выделения следующих классов веществ:

аналогов субстратов, ингибиторов, кофакторов;

антигенов, вирусов, клеток (лиганды – антитела);

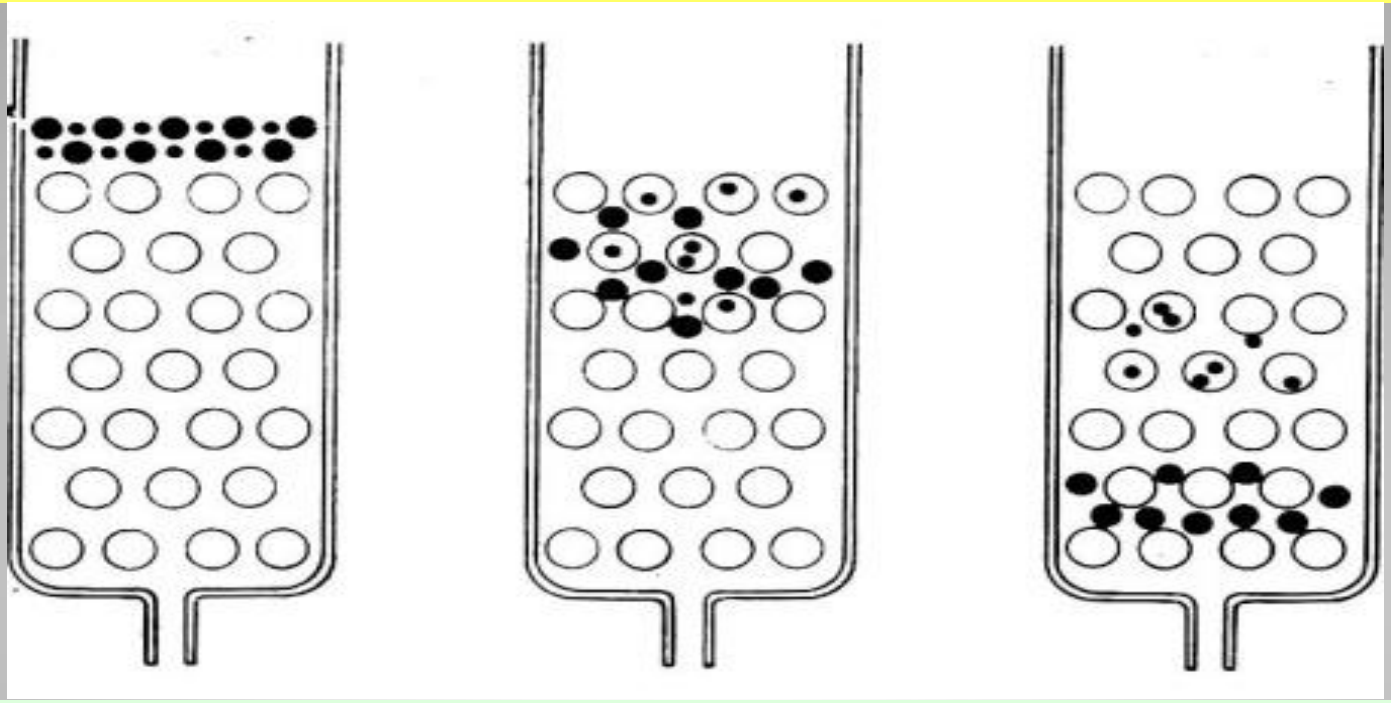
полисахаридов, гликопротеинов, клеток ;

полимераз (лиганды – нуклеиновые кислоты);

рецепторов, белков-переносчиков (гормоны, витамины);

белков, специфически взаимодействующих с мембраной клетки (лиганды – клетки).

Гель-фильтрация

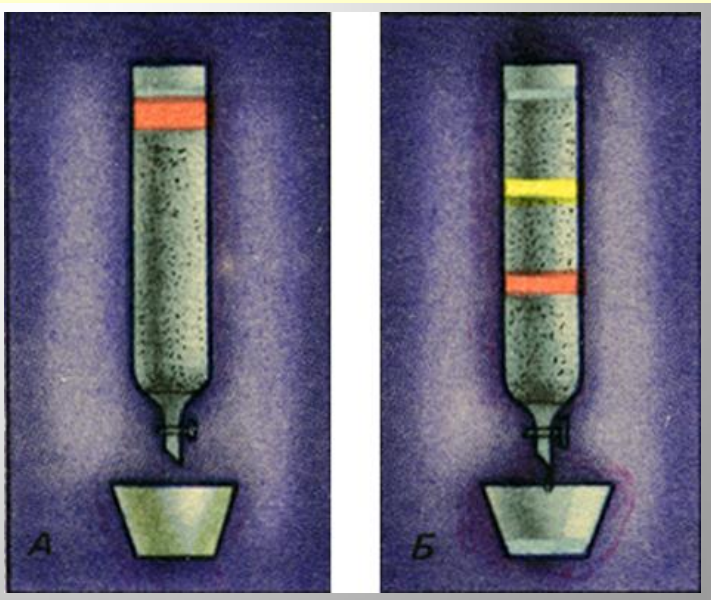


Разделение двух типов молекул при прохождении через колонку, содержащую частицы пористого геля

Гель-хроматографию часто используют для отделения высокомолекулярных природных веществ от низкомолекулярных, в том числе солей. **Применяют для анализа смесей веществ с относительными молекулярными массами выше 2000.**

Колоночная адсорбционная хроматография

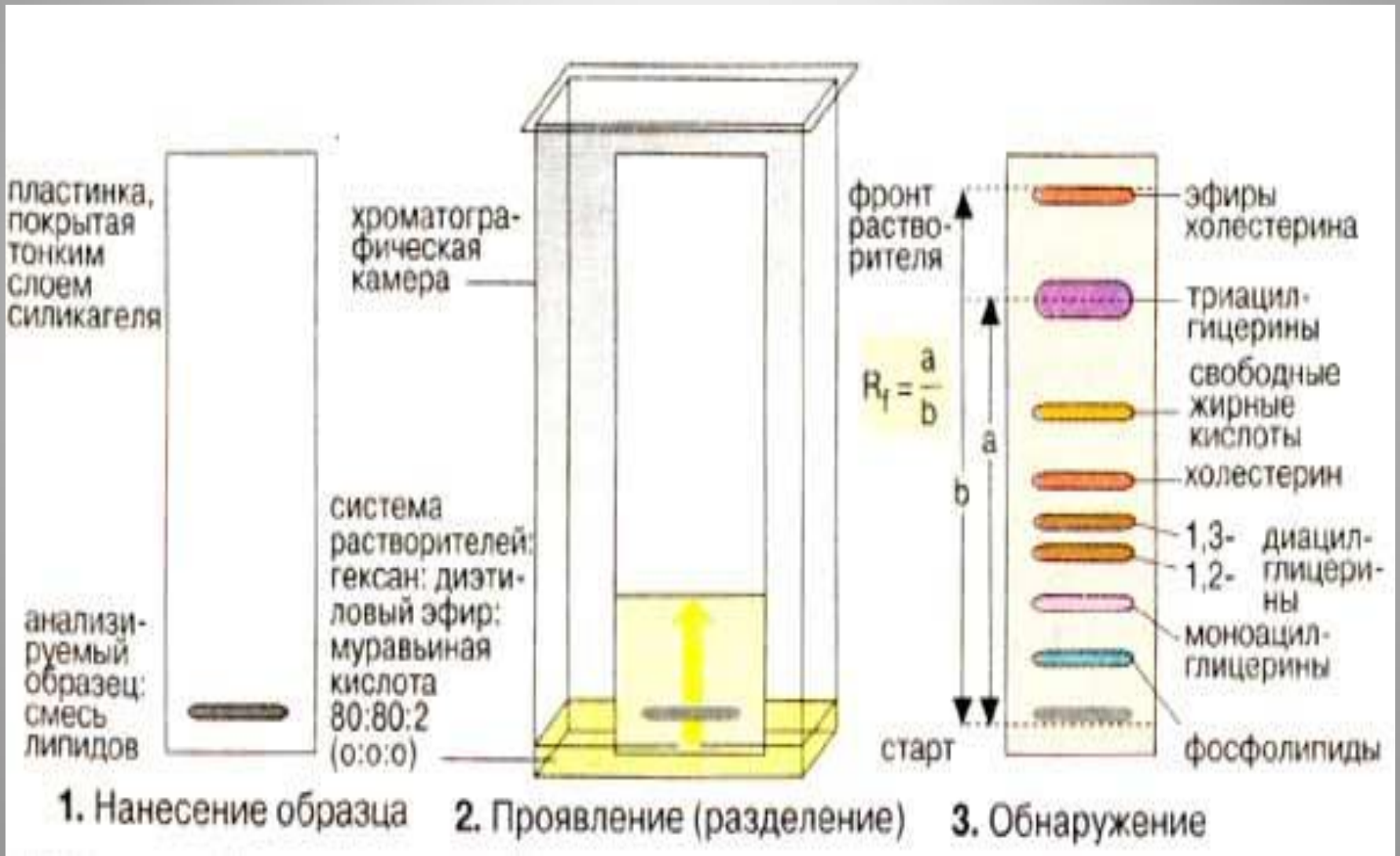
Вещества распределяются по высоте колонки в зависимости от адсорбционных свойств: плохо адсорбирующиеся вещества выходят из колонки первыми.



Тонкослойная хроматография

Адсорбент: окись алюминия, силикагель

Носитель: алюминиевая фольга, полимер



ТСХ на окиси алюминия и силикагеле используют для:

– *разделения липидов;*

– *определения углеводов, нуклеотидов, кетокислот, гормонов в биологических жидкостях или в экстрактах из тканей (в норме и при различных патологиях);*

– *качественного и количественного определения гормонов коры надпочечника и половых гормонов для ранней диагностики беременности и при гормональных заболеваниях;*

– *проведения исследований на присутствие аминокислот в плазме крови и в моче здоровых людей и при некоторых заболеваниях, связанных с нарушением азотистого обмена;*

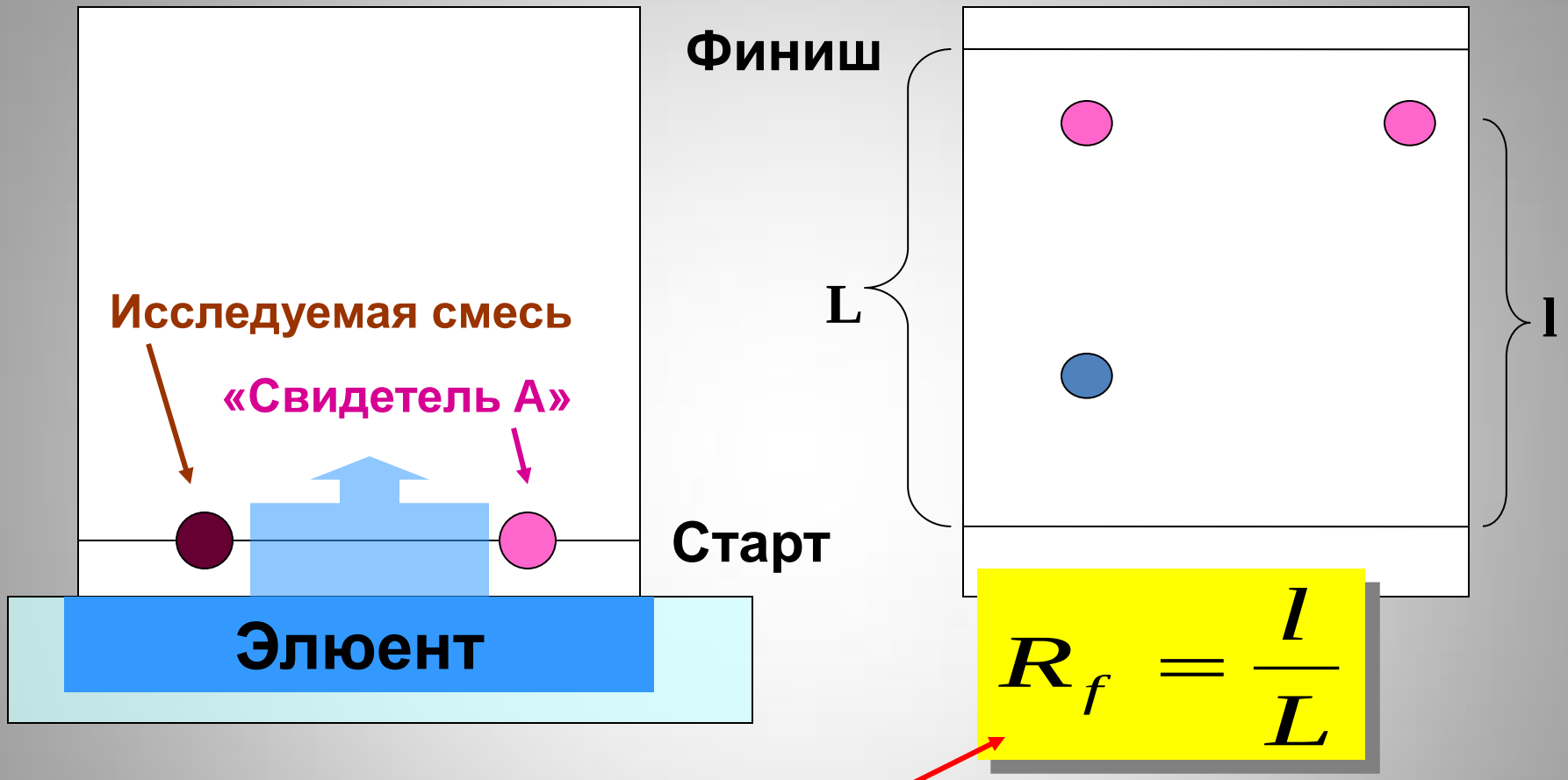
– ***обнаружения в моче детей аргининоянтарной кислоты, что впервые позволило описать и выяснить патогенез аргининоянтарной ацидурии - наследственного психического заболевания;***

– ***определения содержания лекарственных веществ и их метаболитов в биологических жидкостях организма;***

– ***идентификации опийных алкалоидов (морфин, кодеин, их синтетический аналог героин) в крови и моче при судебно-химических исследованиях.***

Для многих веществ тонкослойная хроматография является в 50–100 раз более чувствительным методом, чем хроматография на бумаге (можно обнаружить вещество в количестве до 1 нмоль).

Бумажная хроматография

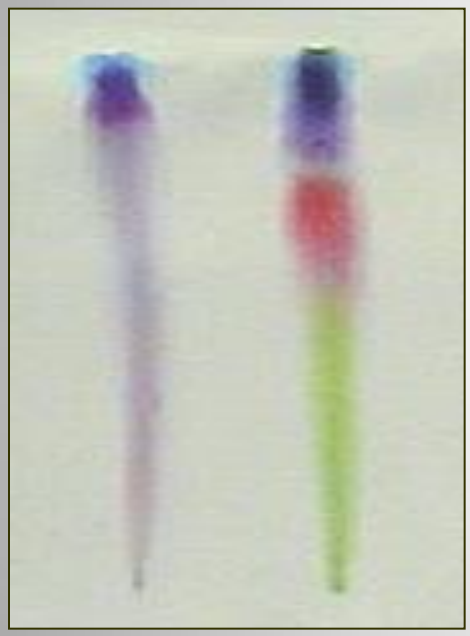


$$R_f = \frac{l}{L}$$

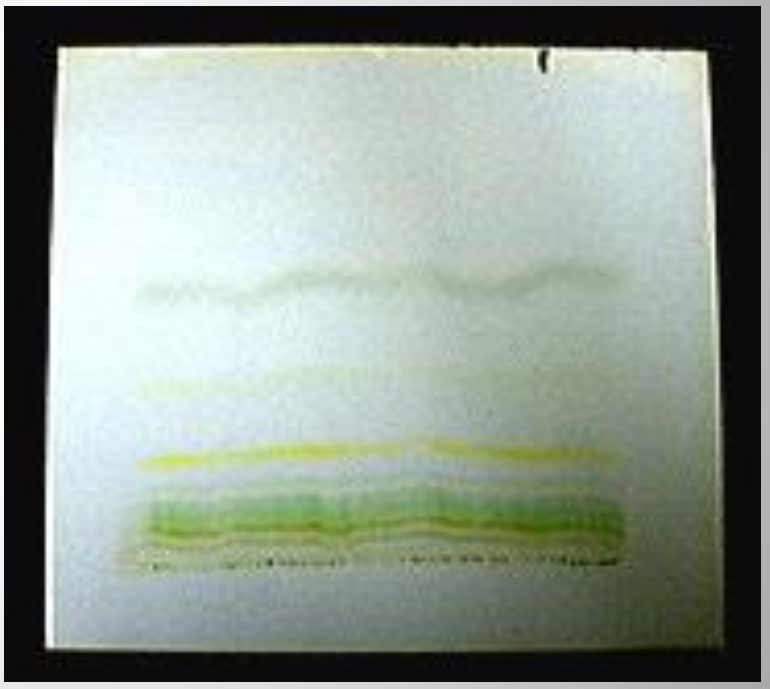
Характеристика вещества параметр удерживания

R_f - *отношение расстояния, пройденного зоной вещества от стартовой линии до центра зоны (l), к расстоянию от стартовой линии до границы фронта растворителя к концу опыта (L)*

ХРОМАТОГРАФИЯ
CHROMATHOGRAPHY

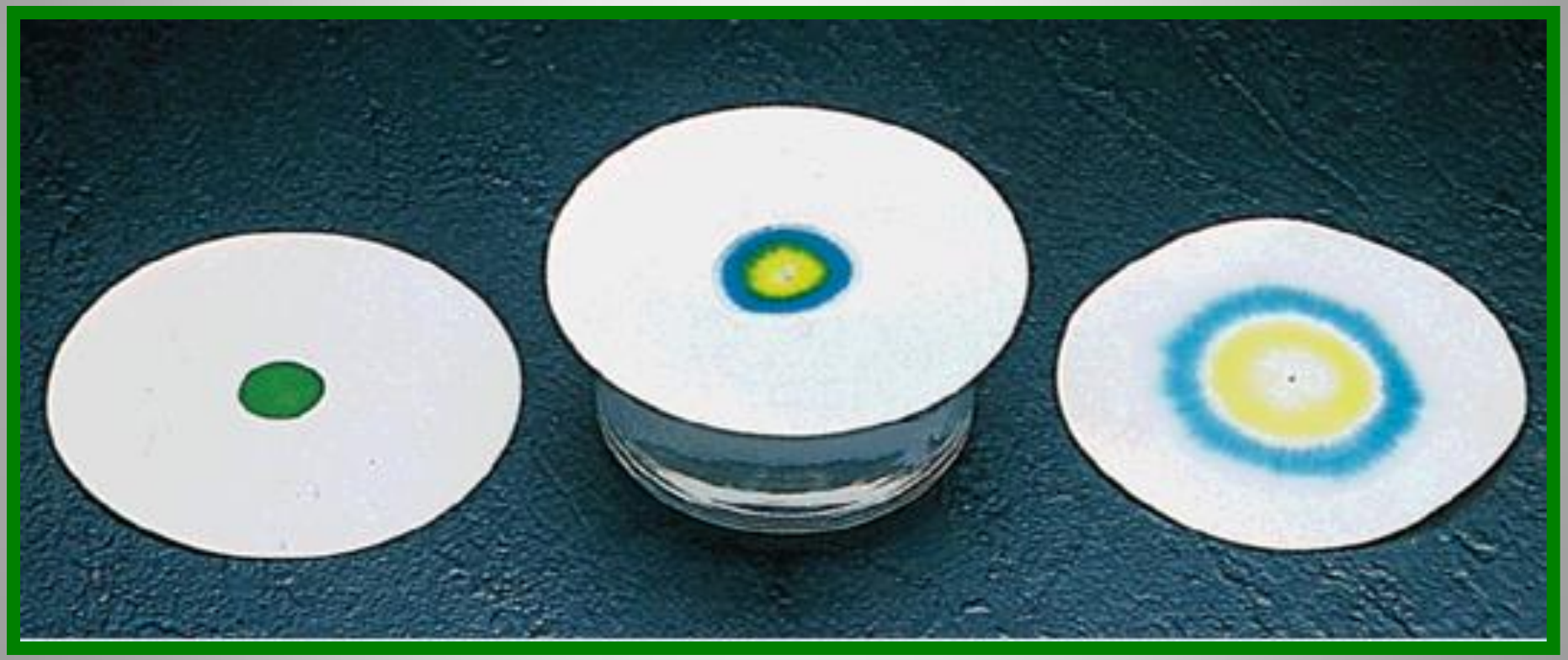


Paper chromatography of inks



Chromatography of spinach extract

Круговая бумажная хроматография



Преимущества хроматографии

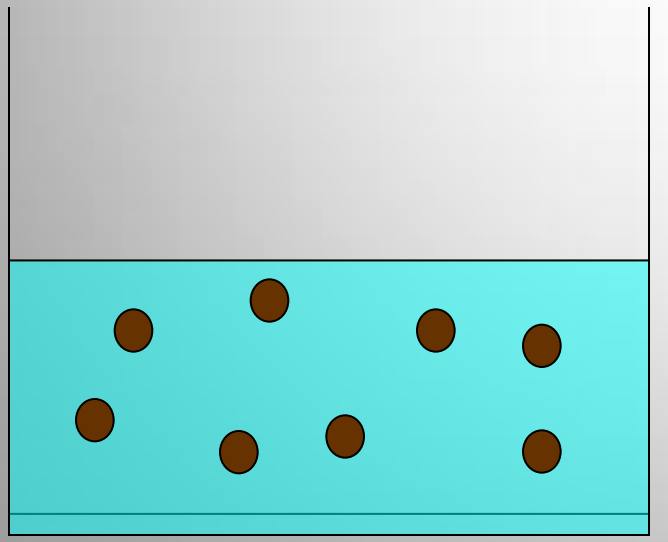
- Быстрота выполнения анализа
- Высокая чувствительность (до 10^{-8} %)
- Отсутствие химических превращений анализируемого вещества
- Универсальность
- возможность сочетать с другими физико-химическими методами анализа

Ценность хроматографических методов состоит в том, что они позволяют эффективно проводить разделение соединений с близкими свойствами.

Иногда хроматография – единственный метод разделения смеси и выделения чистого вещества

Дисперсные системы

Дисперсные системы – это такие гетерогенные системы, которые состоят по крайней мере из двух фаз, одна из них – дисперсная фаза (1) – является раздробленной (прерывной), а другая - дисперсионная среда (2) – представляет собой нераздробленную (непрерывную) часть системы.



[*dispersus* (лат)- раздробленный, рассеянный]

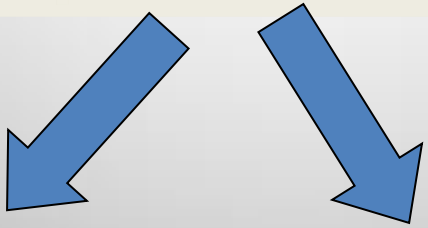
1

2

Дисперсная фаза (д.ф.) – мелкораздробленные частицы равномерно распределенные в дисперсионной среде

Дисперсионная среда (д.ср.) – однородная непрерывная фаза, в которой распределены частицы д.ф.

Дисперсная система

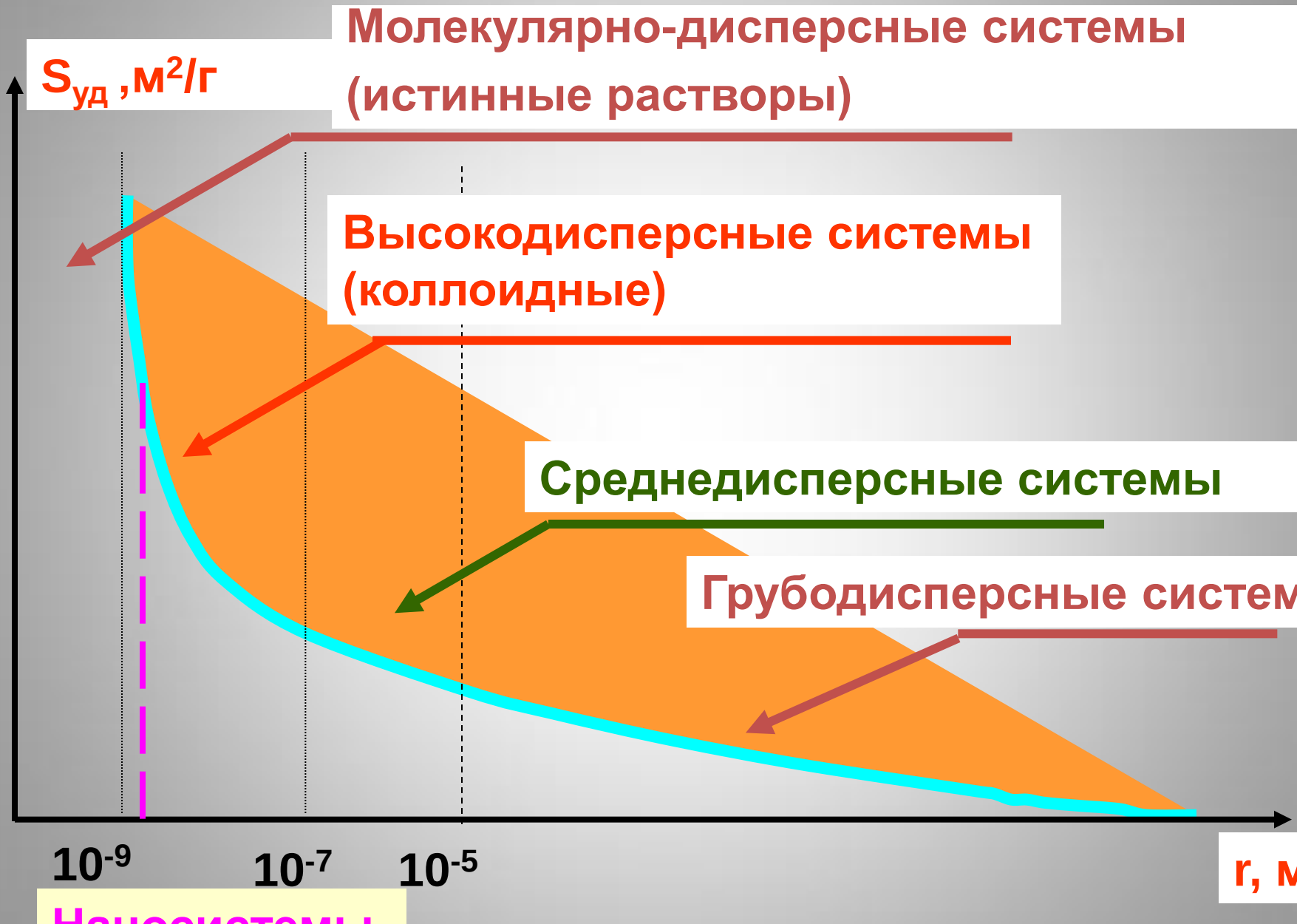


Дисперсная фаза

Дисперсионная среда

Классификации дисперсных систем

Классификация по размеру д.ф.



Нанообъекты, нанотехнологии

Вещества и материалы в наноструктурированном (коллоидном) состоянии с размерами фаз, частиц, структур и слоев в диапазоне (1,0 – 100) нм принято для краткости называть наносистемами, а сами частицы, структуры, слои (пленки) и фазы - соответственно наночастицами, наноструктурами, нанослоями, (нанопленками) и нанофазами. Совокупности наночастиц, наноструктур, нанослоев, (нанопленок) и нанофаз часто называются нанообъектами.

Нанотехнологии – это способы контролируемого получения веществ, материалов и сред в коллоидном (ультрадисперсном состоянии).

Истинные растворы	Коллоидные растворы	Грубые дисперсии
Гомогенные	Ультрамикро гетерогенные	Гетерогенные
Устойчивые	Относительно устойчивые	Неустойчивые
Проходят через бумажный фильтр и мембраны	Проходят через бумажный фильтр, но не проходят через мембраны	Не проходят через бумажный фильтр и мембраны
Прозрачные	Прозрачные, опалесценция	Мутные

Истинный раствор

Растворенное вещество

Растворитель

Термодинамически устойчив, образуется самопроизвольно

Коллоидный раствор (золь)

Дисперсная фаза

Дисперсионная среда

Кровь

Форменные элементы, белки, газы, труднорастворимые соединения, жиры

Вода, электролиты, неэлектролиты

Классификация по агрегатному состоянию

Примеры дисперсных систем

По характеру взаимодействия д.ф. и д.ср.

Лиофобные системы (золи, суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли)	Лиофильные системы (коллоидные растворы ПАВ и ВМС)
Взаимодействие слабое	Взаимодействие сильное
Эндэргонический	Экзэргонический
Образуются за счет энергии извне	Образуются самопроизвольно
ТД неустойчивы	ТД устойчивы
Необходим стабилизатор	Стабилизатор не требуется

Золи

Гидрофобные

$\Delta G > 0$ [$\Delta S > 0$, $\Delta H > 0$]

- термодинамически неустойчивы;
- самопроизвольно не образуются.

Гидрофильные

$\Delta G < 0$ [$\Delta S > 0$, $\Delta H < 0$]

- термодинамически устойчивы;
- образуются самопроизвольно.

По характеру взаимодействия частиц д.ф.

Свободнодисперсные системы (лиозоли, суспензии, эмульсии, аэрозоли, кровь)	Связнодисперсные системы (лиогели, студни, пористые тела, костная ткань, биомембраны)
Д.Ф. подвижна	Д.Ф. неподвижна , образует сетку, каркас
Равномерное распределение Д.Ф. в объеме Д. Ср.	Д. среда заключена внутри сетки, каркаса

Лиофобные коллоидные растворы (ЗОЛИ)

Условия образования:

1. Малая растворимость д.ф. в д.среде (низкое сродство фазы и среды);

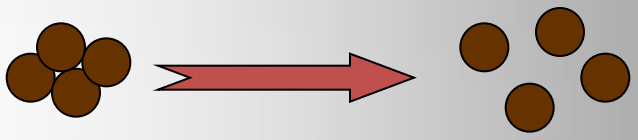
2. Размер частиц д.ф. 10^{-7} – 10^{-9} м (1-100 нм)

3. Наличие стабилизатора (электролиты, растворы ВМС)

Методы получения золей

$r > 10^{-7}$м $10^{-9} < r < 10^{-7}$м $r < 10^{-9}$ м

Диспергирование **Конденсация**



Методы диспергирования

Механическое дробление (ступка, шаровая мельница, коллоидная мельница);

Ультразвуковое дробление;

Пептизация - переход осадка золя во взвешенное состояние, дезагрегация.

Методы конденсации

Физическая конденсация (замена растворителя;

Химическая конденсация – любая реакция, приводящая к образованию осадка.

Окислительно-восстановительные реакции:

$$H[AuCl_4] + Red \rightarrow Au + Ox$$

Золь золота применяется:

при лечении и диагностики онкологических заболеваний;

при окрашивании стекольной массы.

Методы конденсации

$AgNO_3 + Red \rightarrow Ag + Ox$

Золь серебра (и оксида серебра) применяют как бактерицидные средства.

Обменные реакции:

$AgNO_3 + KI \rightarrow AgI + KNO_3$

Реакции гидролиза:

$FeCl_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3\ HCl$

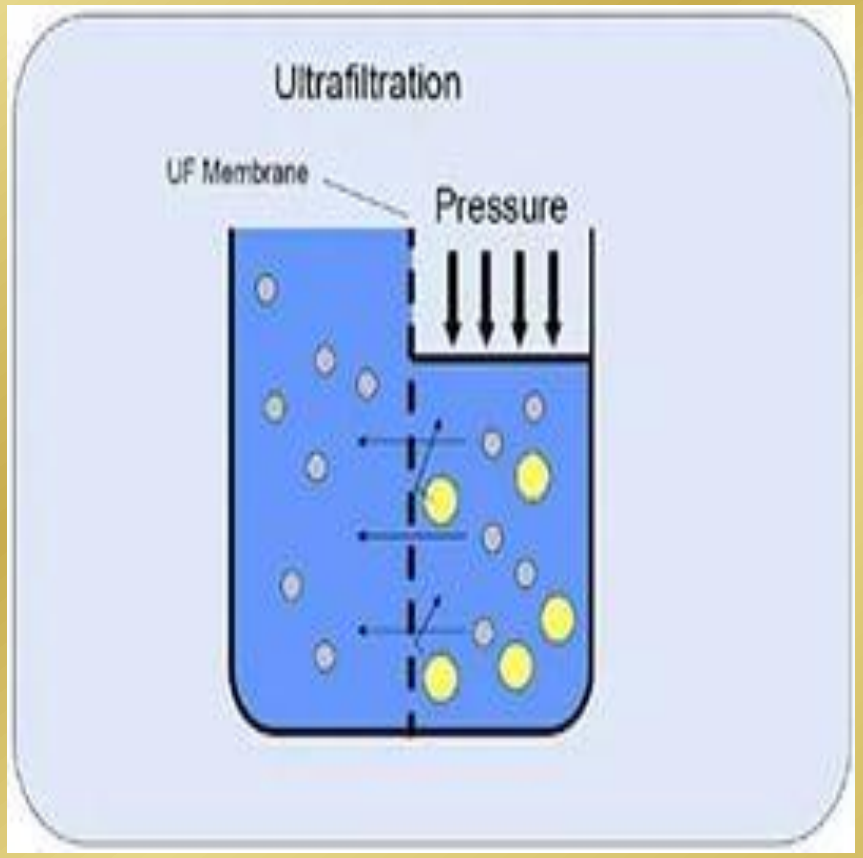
Золи гидроксидов железа (III) и алюминия используют для очистки воды.

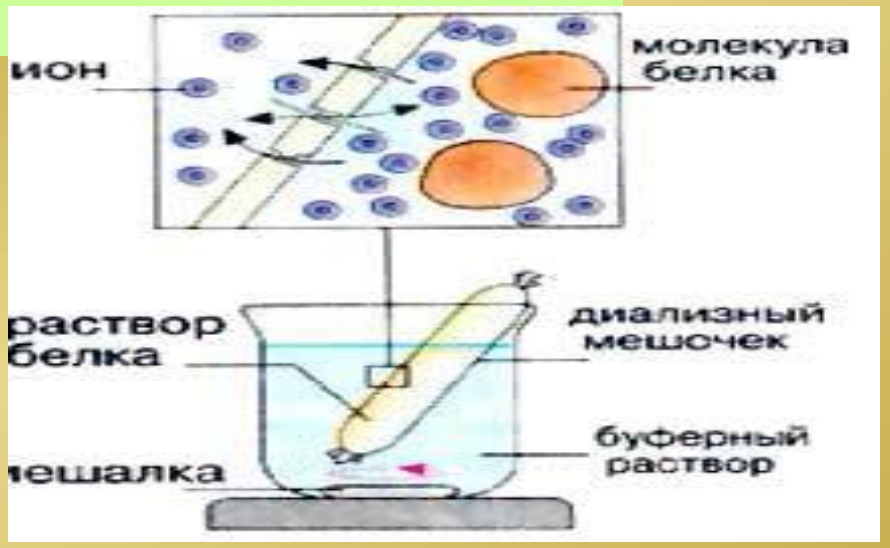
Очистка золей

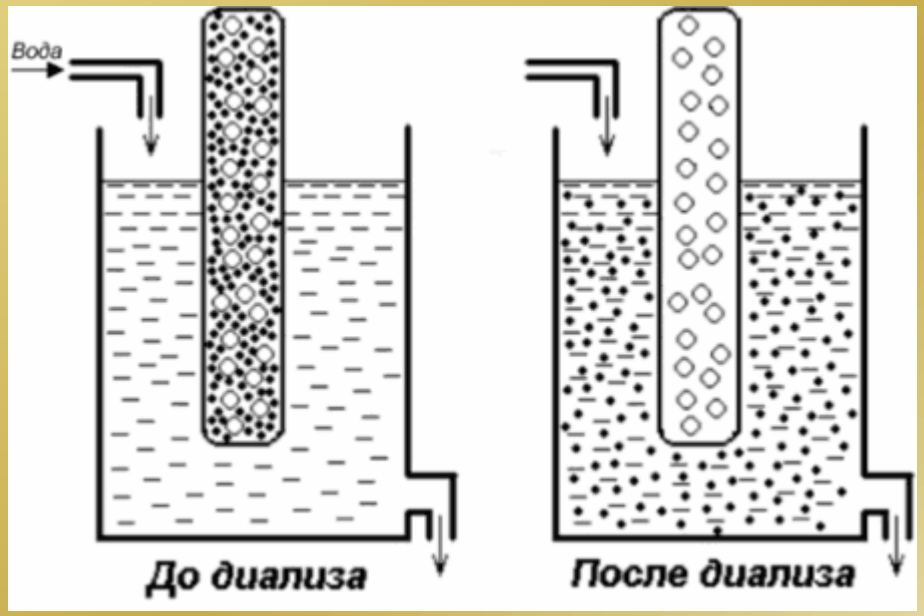
Наиболее распространенными методами очистки коллоидных систем являются *диализ*, *электродиализ* и *ультрафильтрация*, основанные на свойстве некоторых материалов – полупроницаемых мембран (коллодия, пергамента, целлофана и т.п.) – пропускать ионы и молекулы небольших размеров и задерживать коллоидные частицы. Все полупроницаемые мембраны представляют собой пористые тела, и непроницаемость их для коллоидных частиц обусловлена тем, что коэффициент диффузии для коллоидных частиц значительно (на несколько порядков) меньше, чем для ионов и молекул, имеющих намного меньшие массу и размеры.

Ультрафильтрация – отделение дисперсной фазы от дисперсионной среды путем фильтрования под давлением через полупроницаемые мембраны. При ультрафильтрации коллоидные частицы остаются на фильтре (мембране).

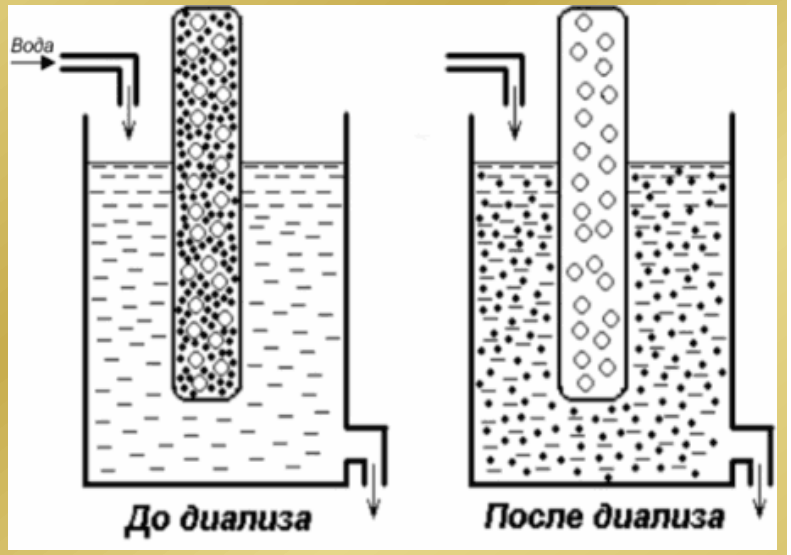
Диализ и ультрафильтрация

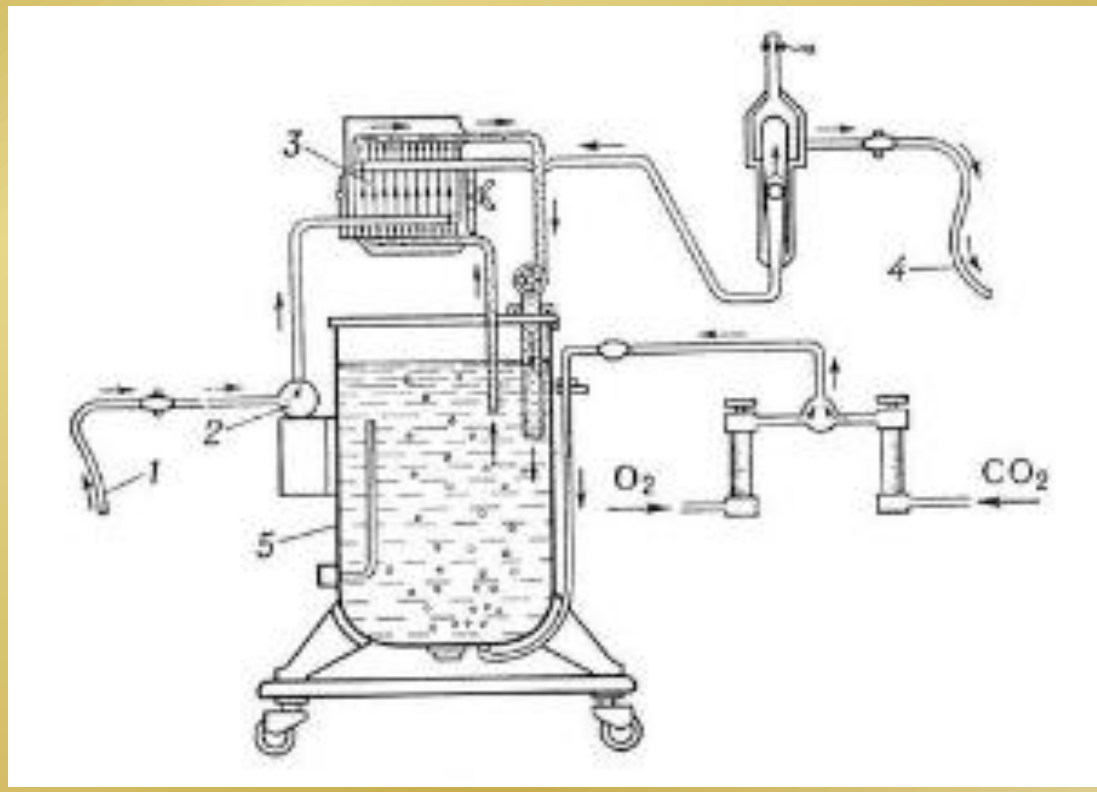






АИП (Дж. Абель,1913 г. –аппарат для диализа, основа конструкции, В. Колф, 1944 – первая на практике искусств. почка





Для поддержания здоровья больные должны приезжать в больницу и лежать под искусственной почкой по восемь часов. Подключая искусственную почку 2-3 раза в неделю, удается поддерживать жизнь больных с нарушением функции почек в течение нескольких лет или же до восстановления функции почек.

Недавно переносную искусственную почку разработали американские ученые. Аппарат весит несколько килограммов и бесперебойно работает от батареек в течение 6-8 часов. Первые испытания искусственной почки прошли успешно, возможно, что серийное производство «мобильной почки» начнется в ближайшем будущем.

Строение коллоидной частицы

Мицелла – частица дисперсной фазы золя вместе с окружающей ее сольватной оболочкой из молекул (или ионов) дисперсионной среды.

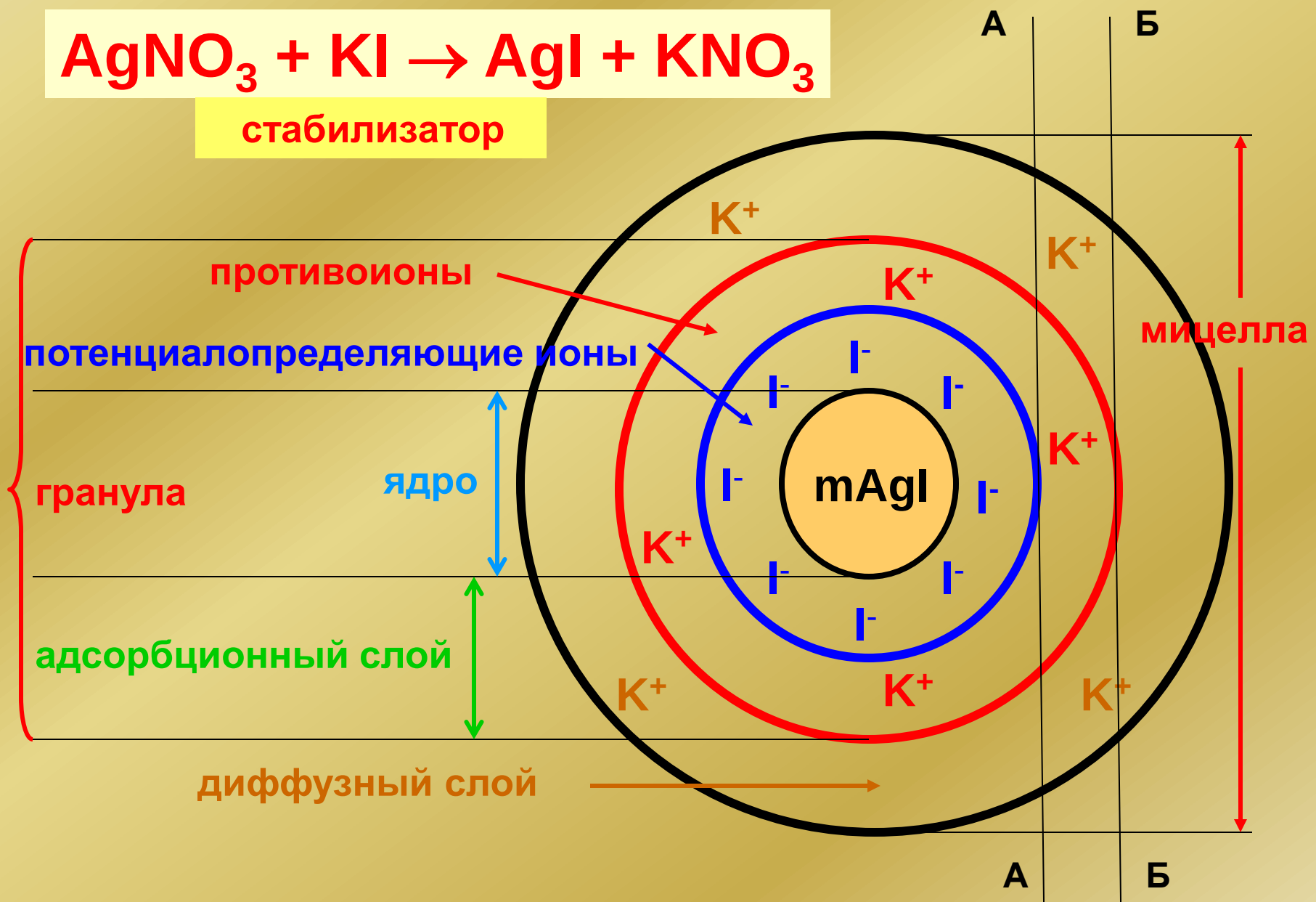
Правило Панета-Фаянса-Пескова

При адсорбции ионов на кристаллических поверхностях адсорбируются те ионы, которые входят в состав решетки или похожи на них.

Строение коллоидной частицы

$AgNO_3 + KI \rightarrow AgI + KNO_3$

стабилизатор



Строение коллоидной частицы

Межфазный потенциал ($\varphi_{мф}$) – потенциал ДЭС на границе тв/ж (межфазная граница)

Значение $\varphi_{мф}$ зависит от природы тв. Фазы, заряда и концентрации ПОИ

Электрокинетический потенциал (дзета ξ-потенциал) – между адсорбционным и диффузным слоями ДЭС (граница скольжения)

Значение дзета-потенциала зависит от толщины диффузного слоя, которая зависит от концентрации и заряда противоионов. Чем меньше диф. слой, тем меньше дзета-потенциал

Основные характеристики электрокинетического потенциала

- Возникает между гранулой и диффузным слоем
- Влияет на устойчивость коллоидных систем

(чем больше ξ, тем устойчивее золь)

ξ -потенциал клеток -10 ≈ -30 мВ

ξ -потенциал эритроцитов -16.8 мВ

- За счет полярных головок фосфолипидов, гликопротеидов, адсорбированных ионов биомембрана заряжается отрицательно;
- роль противоионов играют катионы межклеточной жидкости.

Строение коллоидной частицы

Формульная запись:

$$[\, m\ AgI\ n\ I^-\ (n\text{-}x)\ K^+]^{-x}\ x\ K^+$$

Отрицательно заряженный золь иодида серебра

$$Na_2SiO_3 + H_2O \rightarrow SiO_2 + 2\ NaOH$$

стабилизатор

$$[m\ SiO_2\ n\ SiO_3^{2-}\ 2(n\text{-}x)\ Na^+]^{-2x}\ 2x\ Na^+$$

Отрицательно заряженный золь глины

Свойства золей

1. Молекулярно-кинетические

а) броуновское движение

б) диффузия

в) осмос

$P_{осм}$ (р-р сахарозы, w =1%) = 79,5 кПа

$P_{осм}$ (кол.р-р As_2S_3, w = 1%) = 0,0034 кПа

2. Оптические свойства

$R > 10^{-7}$ м ⇒ отражение света

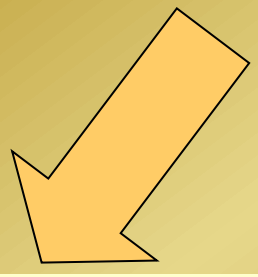
$R < 10^{-9}$ м ⇒ оптически пусты

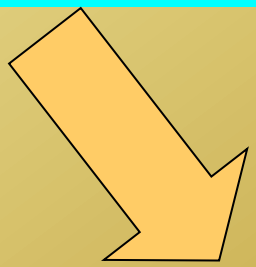
Для видимого света: λ 4×10^{-7} – $7,6\times10^{-7}$м

Оптические свойства золей

Окраска золей (абсорбция света)
Полихромия

Рассеяние света



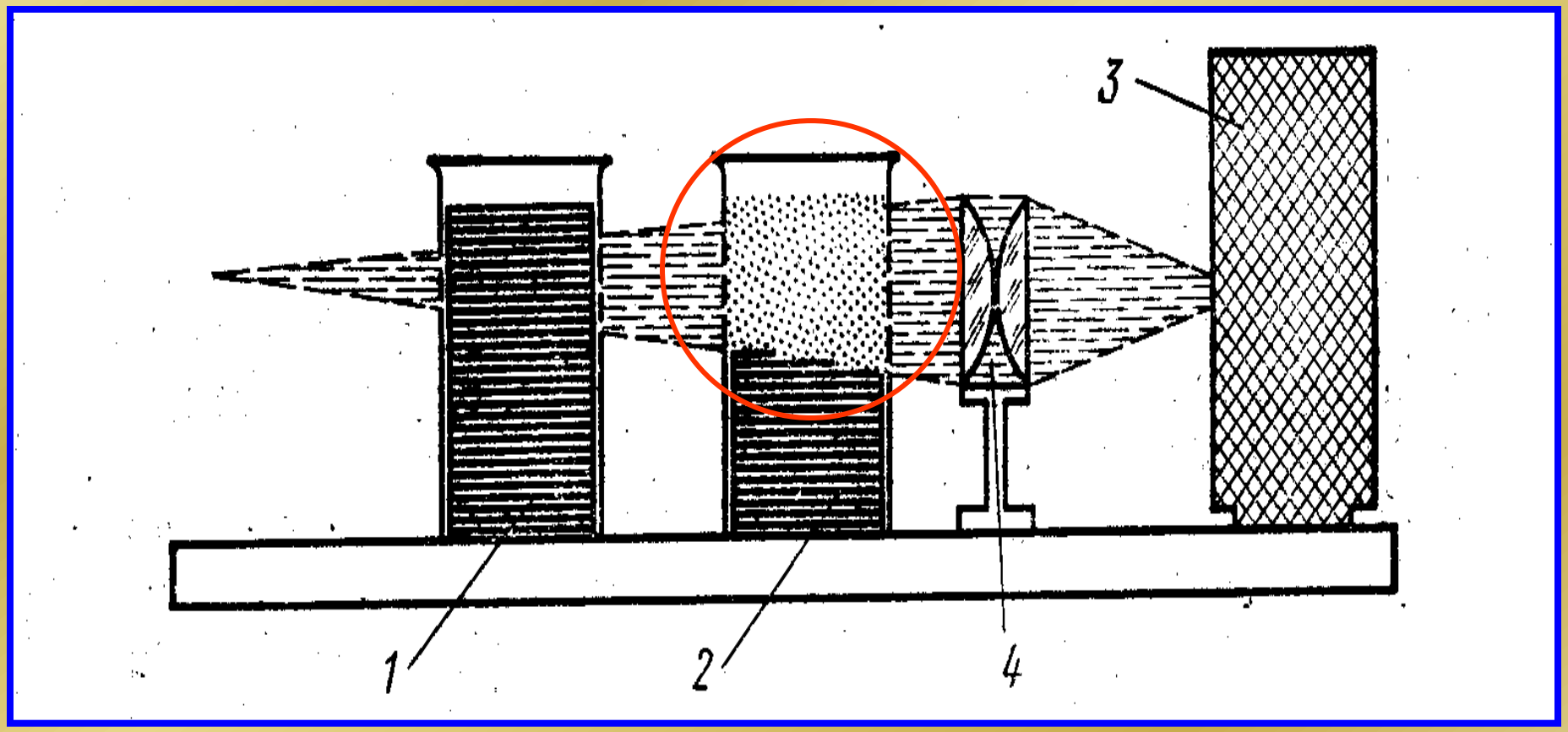


Точечный источник света
Эффект Тиндаля

Боковое освещение
Голубая опалесценция

Оптические свойства золей

Эффект Тиндаля



1 – раствор NaCl; 2 – раствор золя;

3 – источник света; 4 – оптическая линза

Оптические свойства

$$I = K\frac{nV^2}{\lambda^4}$$

Формула Рэлея

I – интенсивность рассеянного света в направлении, перпендикулярном к лучу падающего света

K – константа, зависящая от свойств показателей преломления фаз

n – число частиц в единице объема золя

λ - длина волны падающего света

V – объем каждой частицы

Устойчивость дисперсных систем

Устойчивость дисперсных систем

- способность системы сохранять состояние равномерного распределения частиц дисперсной фазы во всем объеме дисперсионной среды

Устойчивость дисперсных систем, золей

- **Седиментационная устойчивость – способность частиц д.ф. находиться во взвешенном состоянии и не оседать**

- **Агрегативная устойчивость – способность частиц д.ф. противодействовать слипанию, сохранять степень дисперсности**

Микрогетерогенные системы	**Седиментационно неустойчивы Агрегативно**
Коллоидные системы	**Седиментационно устойчивы Агрегативно ТД неустойчивы**
Истинные растворы	**Устойчивы седиментационно и агрегативно**

Устойчивость гидрофобных коллоидов

Термодинамически золи неустойчивы, $\Delta G > 0$

НО:

Седиментационная устойчивость обусловлена броуновским движением

Агрегативная устойчивость определяется одноименным зарядом гранул

Агрегативная устойчивость

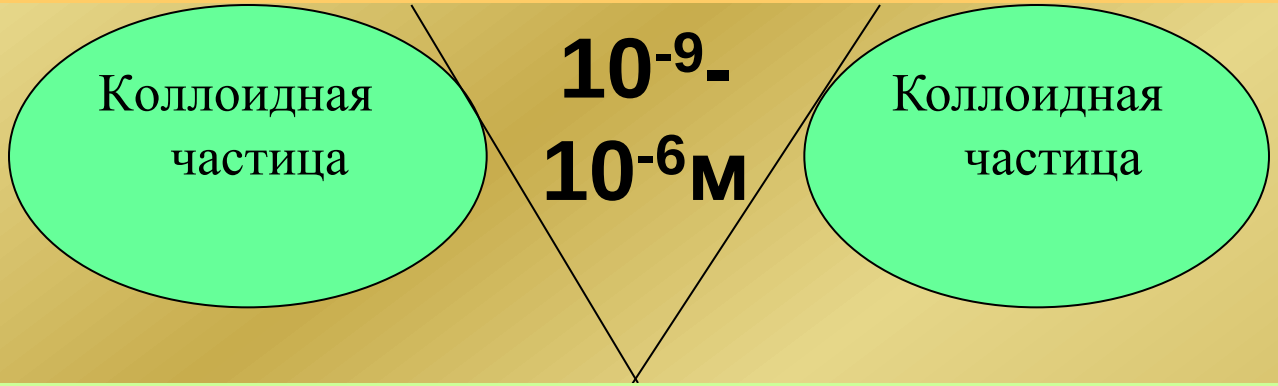
Агр. уст-ть = $\pi_{(+)} + \pi_{(-)}$

$\pi_{(+)}$ – межмолекулярные силы притяжения Ван-дер-Ваальса

$\pi_{(-)}$ – электростатические силы отталкивания

Главный фактор устойчивости – заряд, ионная атмосфера

Агрегативная устойчивость



Расклинивающее давление:

1. **Электростатическое отталкивание одноименно заряженных противоионов**
2. **Расклинивание за счет упругих свойств гидратных оболочек**
3. **Расклинивание за счет осмотического всасывания молекул растворителя в область скопления противоионов**

Коагуляция гидрофобных коллоидов

ξ-потенциал гранул уменьшается

От 70 до 30 мВ

Уменьшается агрегативная устойчивость

Уменьшается седиментационная устойчивость

Агрегация и слипание частиц дисперсной фазы называется коагуляцией.

Коагуляция

Происходит самопроизвольно или под воздействием внешних факторов ***(изменение температуры, увеличение концентрации, действие ультразвука, электромагнитного поля, добавление электролитов и др.***

Электролитная коагуляция

Минимальное количество электролита (ммоль), вызывающее видимую коагуляцию литра золя, называется порогом коагуляции ($C_{пк}$, ммоль/л)

$$C_{пк} = \frac{c_{эл} \cdot V_{эл}}{V_{кол} + V_{эл}}$$

$\gamma = 1/C_{пк}$ – коагулирующее действие

Правило электролитной коагуляции (правило Шульце-Гарди)

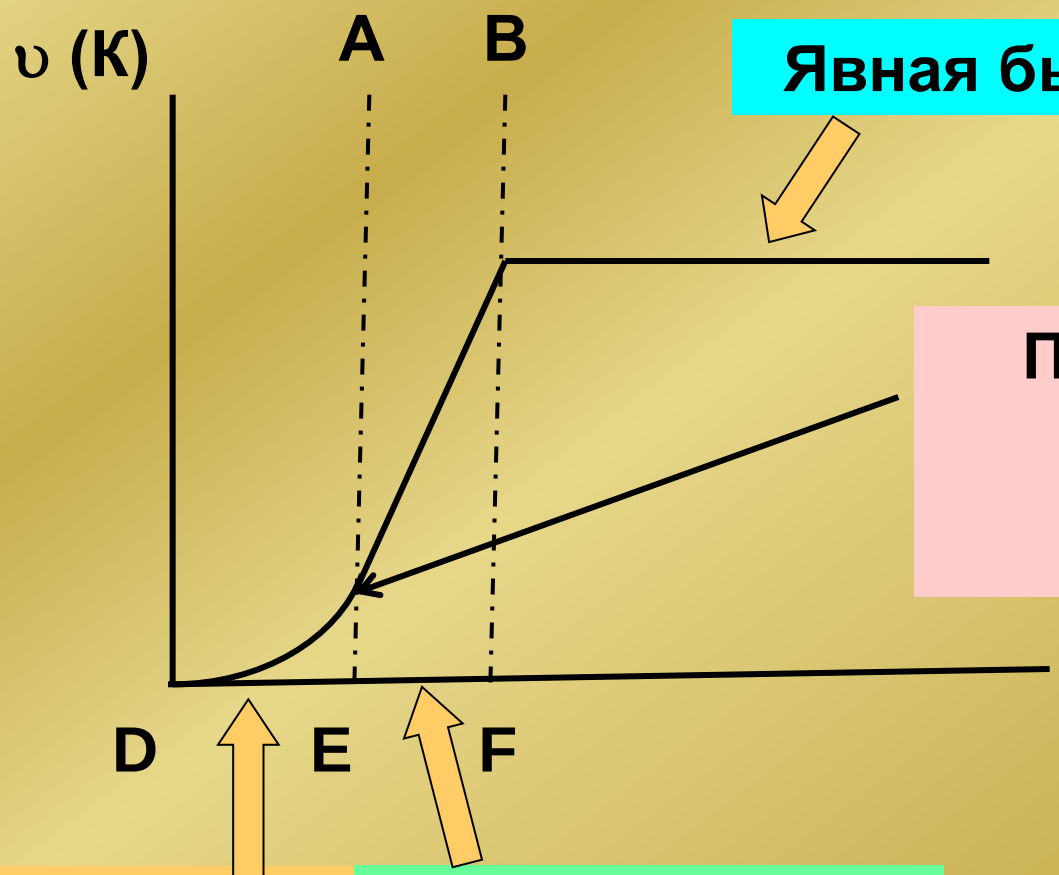
Коагуляцию вызывает ион, заряд которого противоположен заряду гранулы

Чем выше заряд коагулирующего иона, тем меньше его порог коагуляции.

$$\gamma \approx f(z^6)$$

$$\gamma(Na^+) : \gamma(Ca^{2+}) : \gamma(Al^{3+}) = 1 : 64 : 729$$

Кинетика коагуляции



Явная быстрая

Порог коагуляции

(ξ = 30 мВ, критический)

Скрытая

Явная медленная

Механизм коагуляции

I. Нейтрализационная коагуляция

$$\{m\mathrm{AgI} \cdot n\mathrm{Ag^+} \cdot (n\text{-}x)\mathrm{NO_3^-}\}^{x+} \cdot x\mathrm{NO_3^-}$$

$$+ \mathrm{K_2S} \rightarrow \mathrm{S^{2-}} + 2\mathrm{K^+}$$

$\mathrm{Ag_2S}$

$\varphi_{мф}$

Коагуляция

Механизм коагуляции

2. Концентрационная коагуляция

$$\left\{ mAgI \cdot nAg^{+} \cdot (n\text{-}x)NO_3^{-} \right\}^{x+} \cdot xNO_3^{-}$$

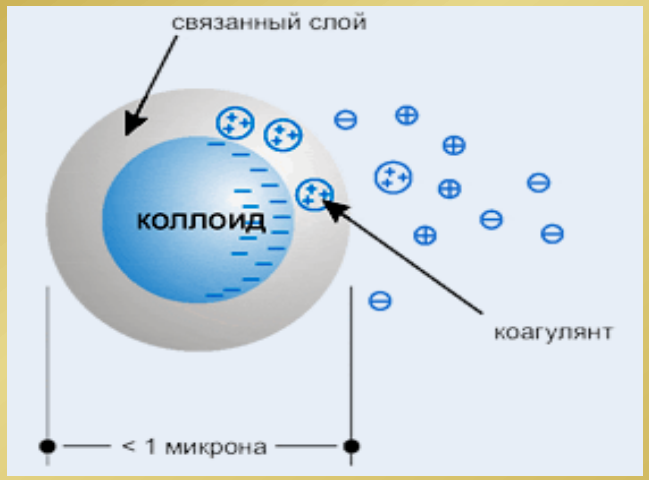
+ (противоионы)

+ Анионы-нитраты

Сжатие ионной атмосферы

ξ-потенциал уменьшается

ИЭС



Коагуляция смесями электролитов

- **Аддитивность – суммирование коагулирующего действия ионов-коагулянтов. Ионы-коагулянты не взаимодействуют между собой.**

Например, KCl и $NaNO_3$

Антагонизм – ослабление коагулирующего действия одного электролита в присутствии другого. Ионы-коагулянты взаимодействуют между собой. Pb^{2+} - ион-коагулянт

$$Pb^{2+} + Cl^- (NaCl) = PbCl_2\downarrow$$

Коагуляция смесями электролитов

Синергизм – усиление коагулирующего действия одного электролита в присутствии другого. Ионы-коагулянты взаимодействуют между собой.

$$FeCl_3 + 6KCNS \longrightarrow K_3[Fe(CNS)_6] + 3KCl$$

Гетерокоагуляция – когуляция коллоидных растворов , содержащих разнородные частицы, отличающиеся по химической природу, знаку, величине заряда.

Частный случай – взаимная коагуляция.

Пептизация

Пептизация – процесс обратный коагуляции – превращение осадка, образовавшегося при коагуляции, в коллоидный раствор

Промывание чистым растворителем, вымывание ионов-коагулянтов

Добавление электролита-пептизатора, ионы которого адсорбируются на поверхности частиц осадка – ионная атмосфера восстанавливается

Условия пептизации:

1. Свежеобразованные осадки
2. Небольшое количество электролита-пептизатора
3. Перемешивание, нагревание

Коагуляция	Пептизация
Заряд уменьшается	Заряд увеличивается
Структура нарушается	восстанавливается
$\pi_{(+)} > \pi_{(-)}$	$\pi_{(+)} < \pi_{(-)}$
Золь $\longrightarrow$ коагель	Коагель $\longrightarrow$ золь
Броун. движ. прекращ.	Броун. движ. восстан.

Применение антикоагулянтов в медицине

Понижение свертываемости крови во время операции (гепарин, кумарин, цитрат натрия и др.)

Лечение тромбозов, тромбофлебитов

Применение коагулянтов в медицине

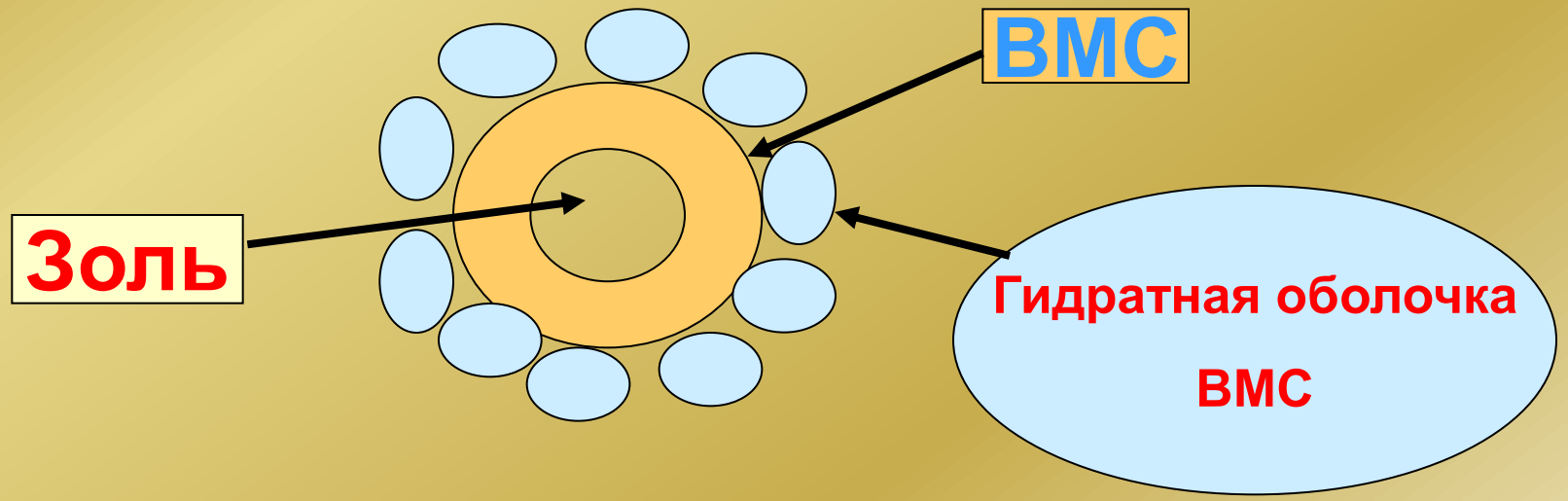
Повышение свертываемости крови при лечении гемофилии, в послеоперационный период (протамин сульфат – антагонист гепарина, фибриноген, тромбин)

Очистка воды от коллоидных взвесей (соли Al^{3+}, Fe^{3+})

Стабилизация золей

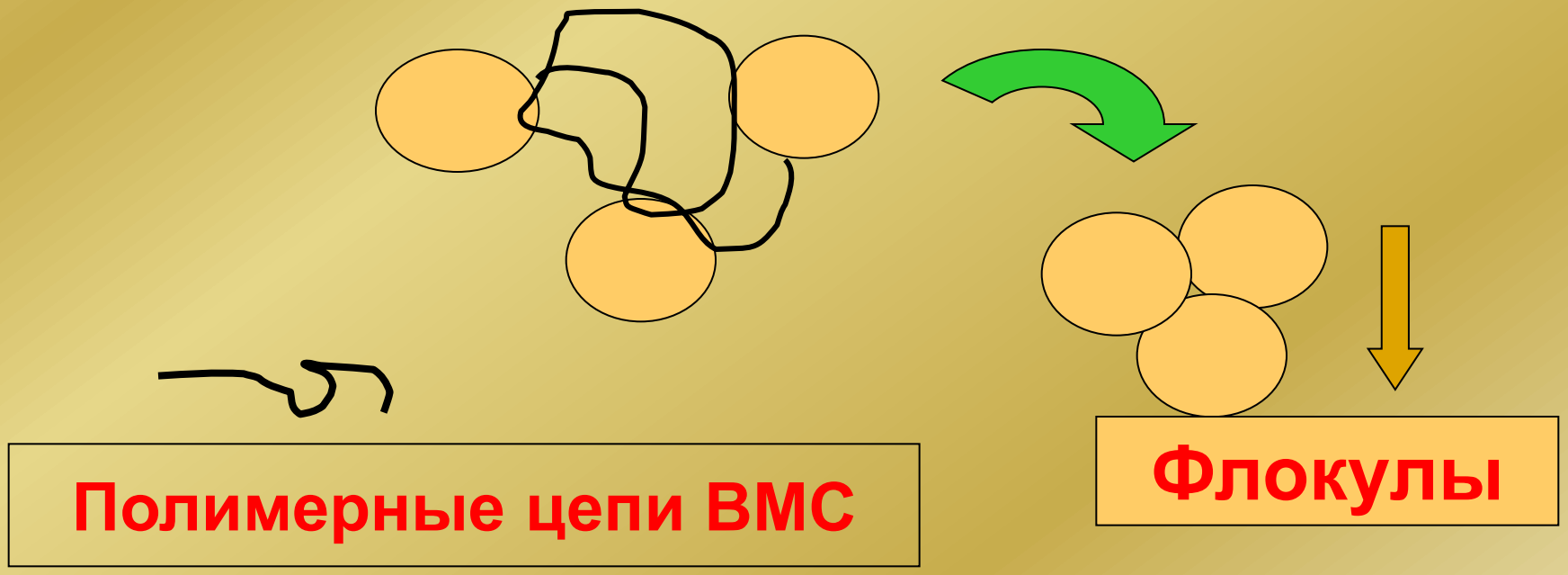
Коллоидная защита – повышение агрегативной устойчивости лиофобных золей при добавлении к ним ВМС

Условия: хорошая растворимость ВМС в д.с., адсорбируемость ВМС, достаточная концентрация ВМС



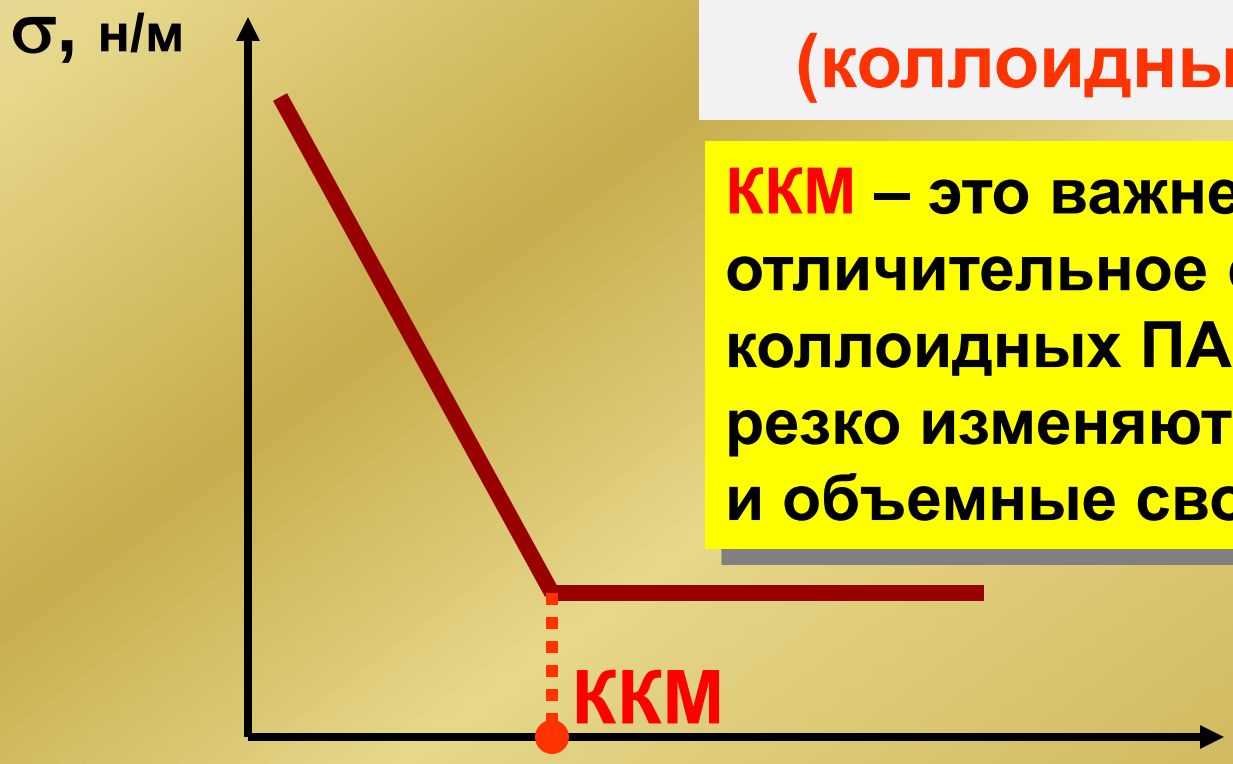
Флокуляция

Флокуляция – объединение частиц дисперсной фазы под действием небольших количеств ВМС



Лиофильные коллоиды

(коллоидные ПАВ)



ККМ – это важнейшее и отличительное свойство коллоидных ПАВ. В области ККМ резко изменяются поверхностные и объемные свойства растворов.

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

Лиофильные коллоиды

ККМ: $10^{-4} – 10^{-5}$ М ***неионогенные ПАВ***

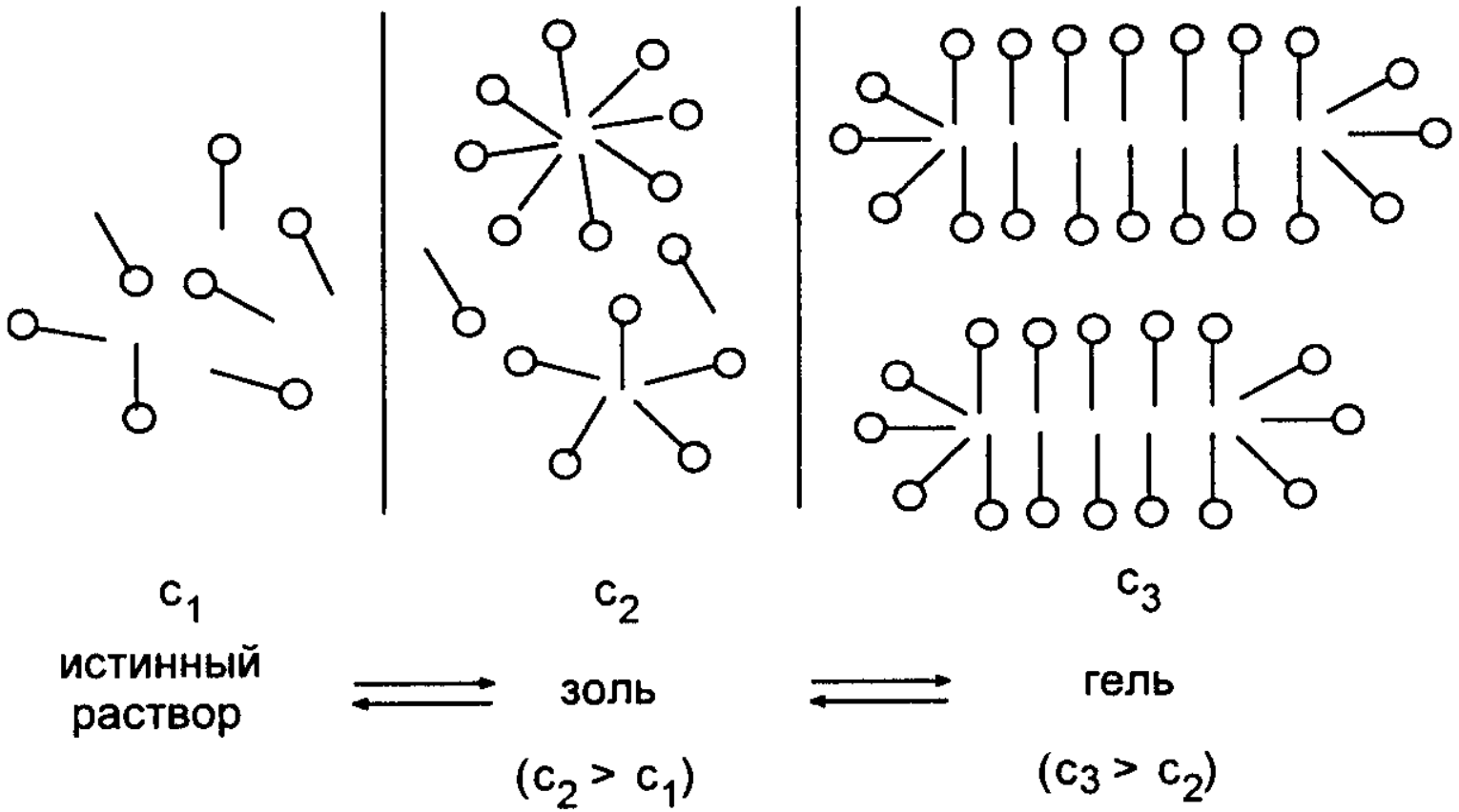
$10^{-2} – 10^{-3}$ М ***ионогенные ПАВ***

$10^{-8} – 10^{-10}$ ***фосфолипиды, биологические ПАВ***

ГЛБ:соотношение активностей гидрофобных и гидрофильных групп

Соли жирных и желчных кислот

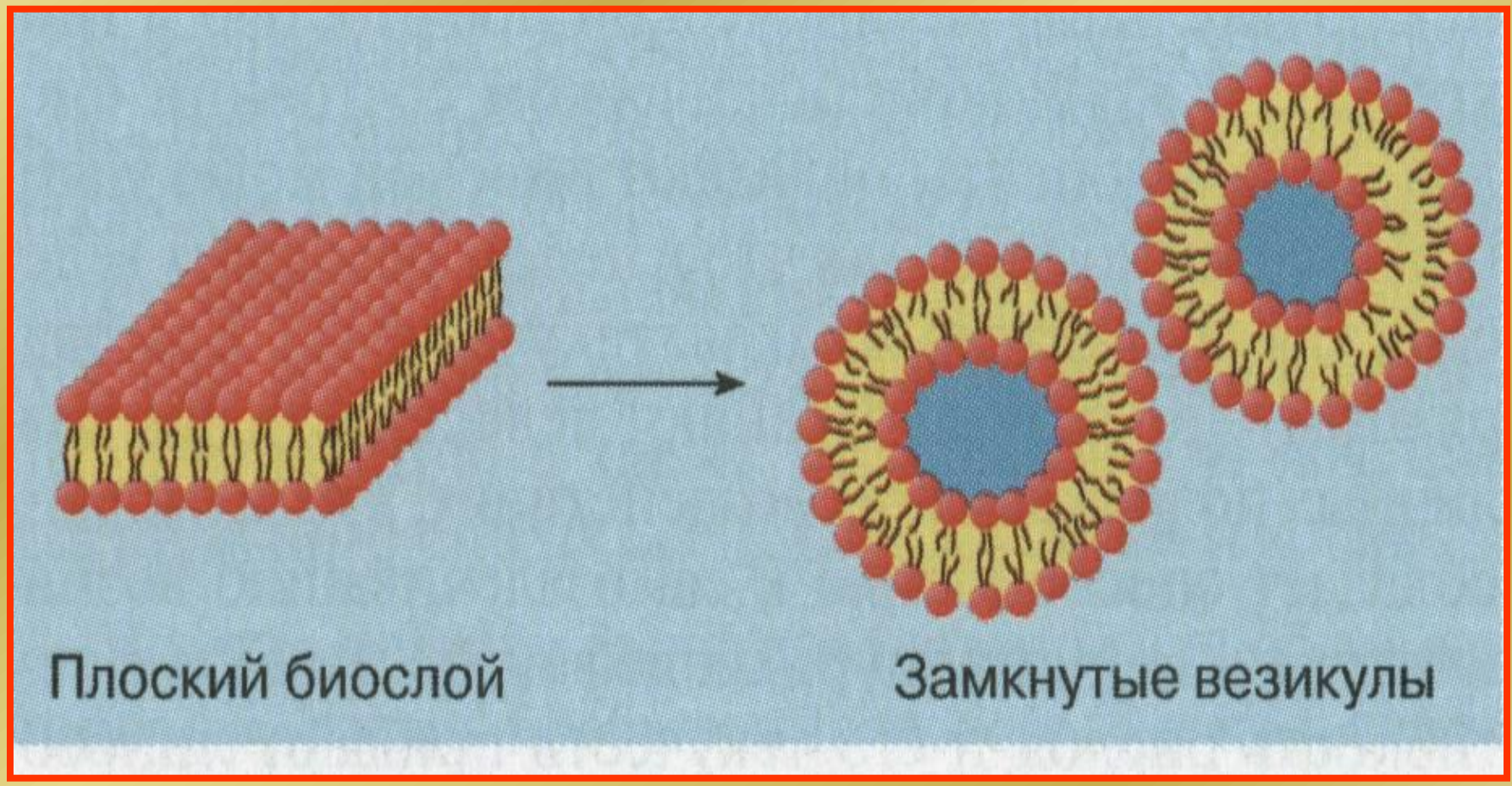
Фосфолипиды, гликолипиды, белки, СМС



ККМ (323К) : стеарата кальция - 5×10^{-4} М,

эфиров сахарозы - 1×10^{-5} М

Формы агрегации лиофильных коллоидов

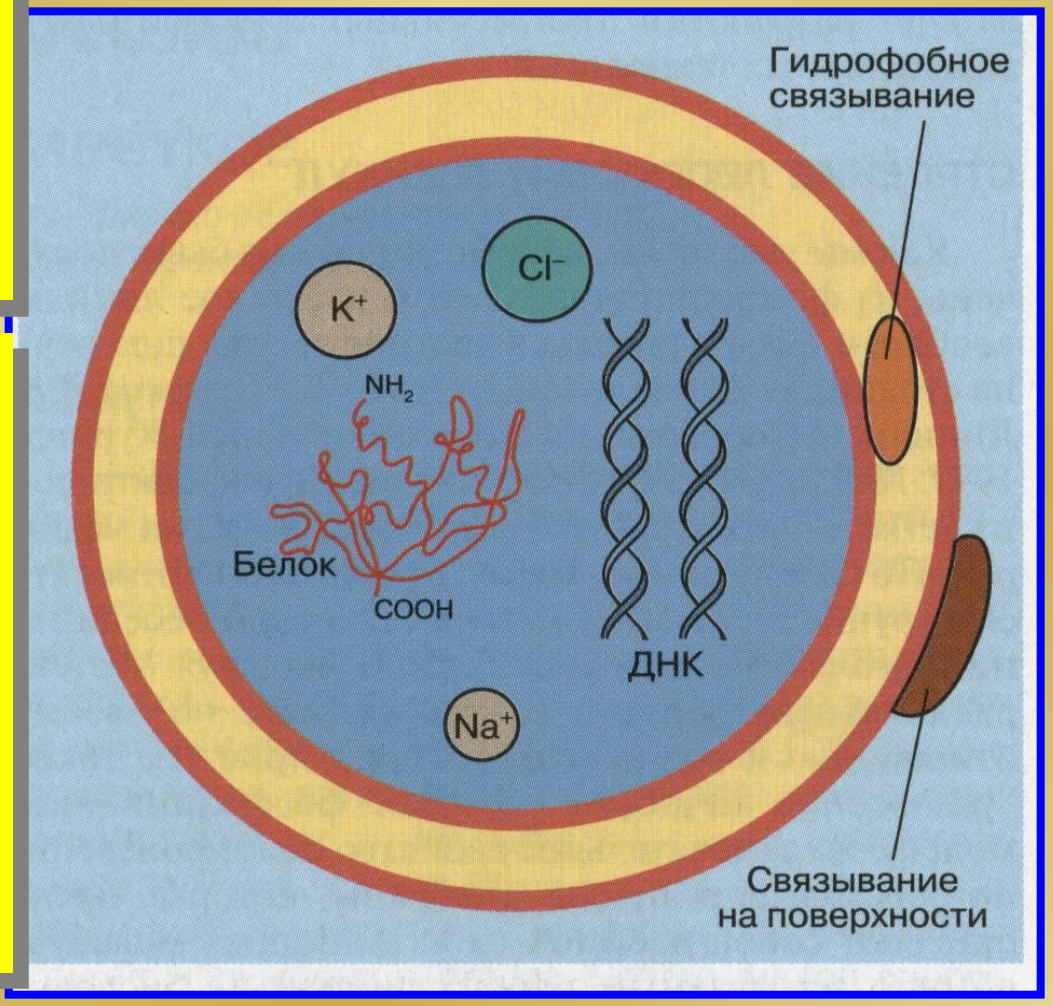


Липосомы – замкнутые пузырьки воды, окруженные двумя или несколькими слоями фосфолипидов

Способы включения различных веществ в липосомы:

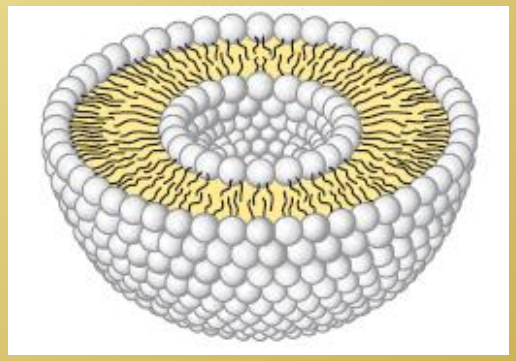
Водорастворимые вещества включаются во внутренний водный объем липосомы.

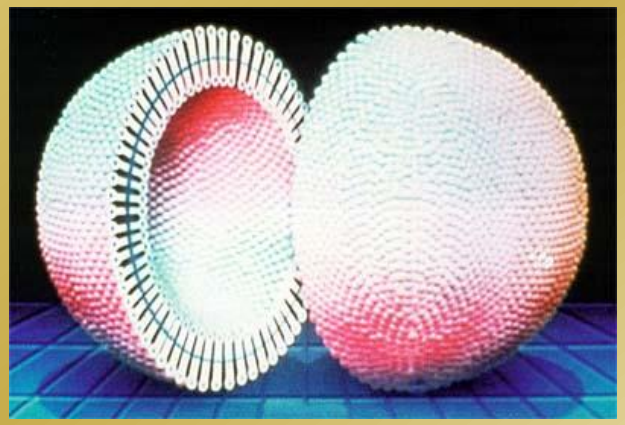
Наличие в биослое достаточно протяженной углеводородной области позволяет вводить в него гидрофобные молекулы.



Липосомы – искусственные мембраны

Липосомы – замкнутые липидные бислойные структуры, имеющие водное содержимое.





Липосомы – 1) модели для изучения мембран 2)носители лекарств

Клетки + липосомы: адсорбция на мембране, проникновение в клетку

Сродство к природным мембранам. Не вызывают защитных и аллергических реакций организма

Легко разрушаются в организме, образуя вещества, лишенные свойства антигена

Универсальность

- **Липосомальная терапия применяется при лечении онкологических, инфекционных заболеваний, диабета и ряда др.**

Лиофильные коллоиды

Получение – самопроизвольно при ККМ

Свойства: ***Устойчивость, мощная сольватная оболочка, динамичность***

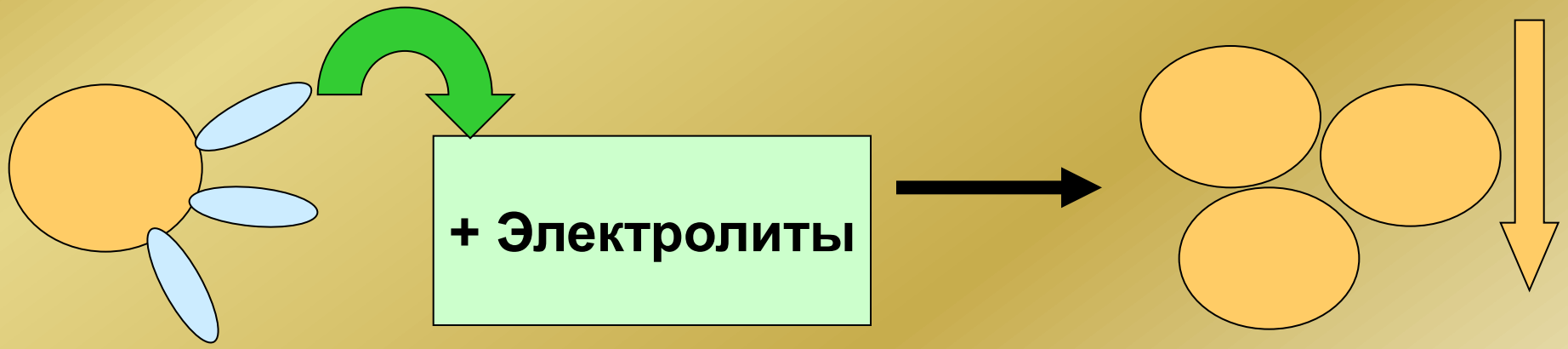
МКС и оптические свойства как у лиофобных коллоидов, возможность перехода в жидкокристаллическое состояние, способность к солюбилизации

Потеря устойчивости

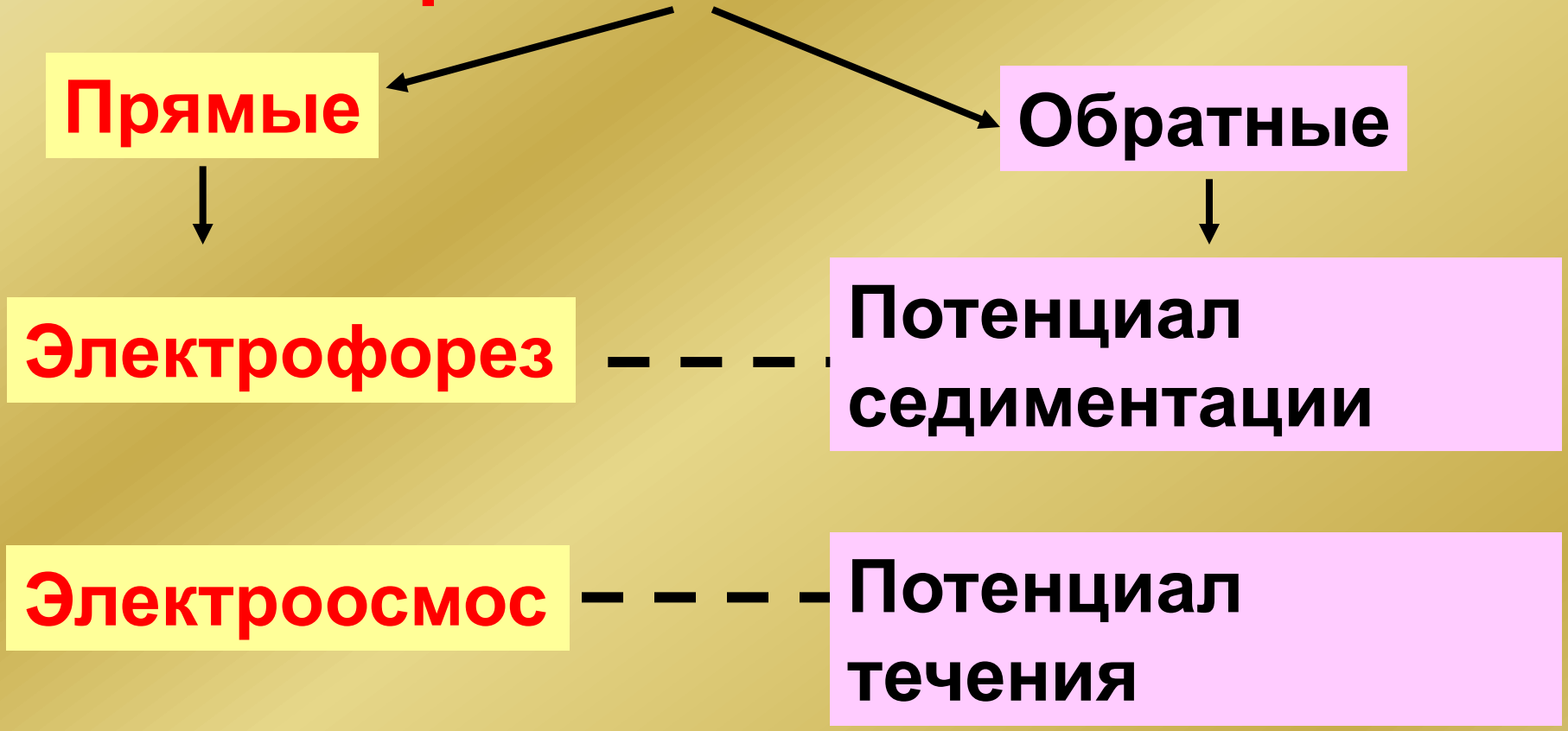
Высаливание – потеря устойчивости, разрушение лиофильных коллоидных растворов, за счет десольватации. При этом ПАВ или ВМС выделяются в виде хлопьев

$C_4H_4O_6^{2-} > SO_4^{2-} > CH_3COO^- > Cl^- > NO_3^- > SCN^-$

$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sn^{2+} > Ba^{2+}$



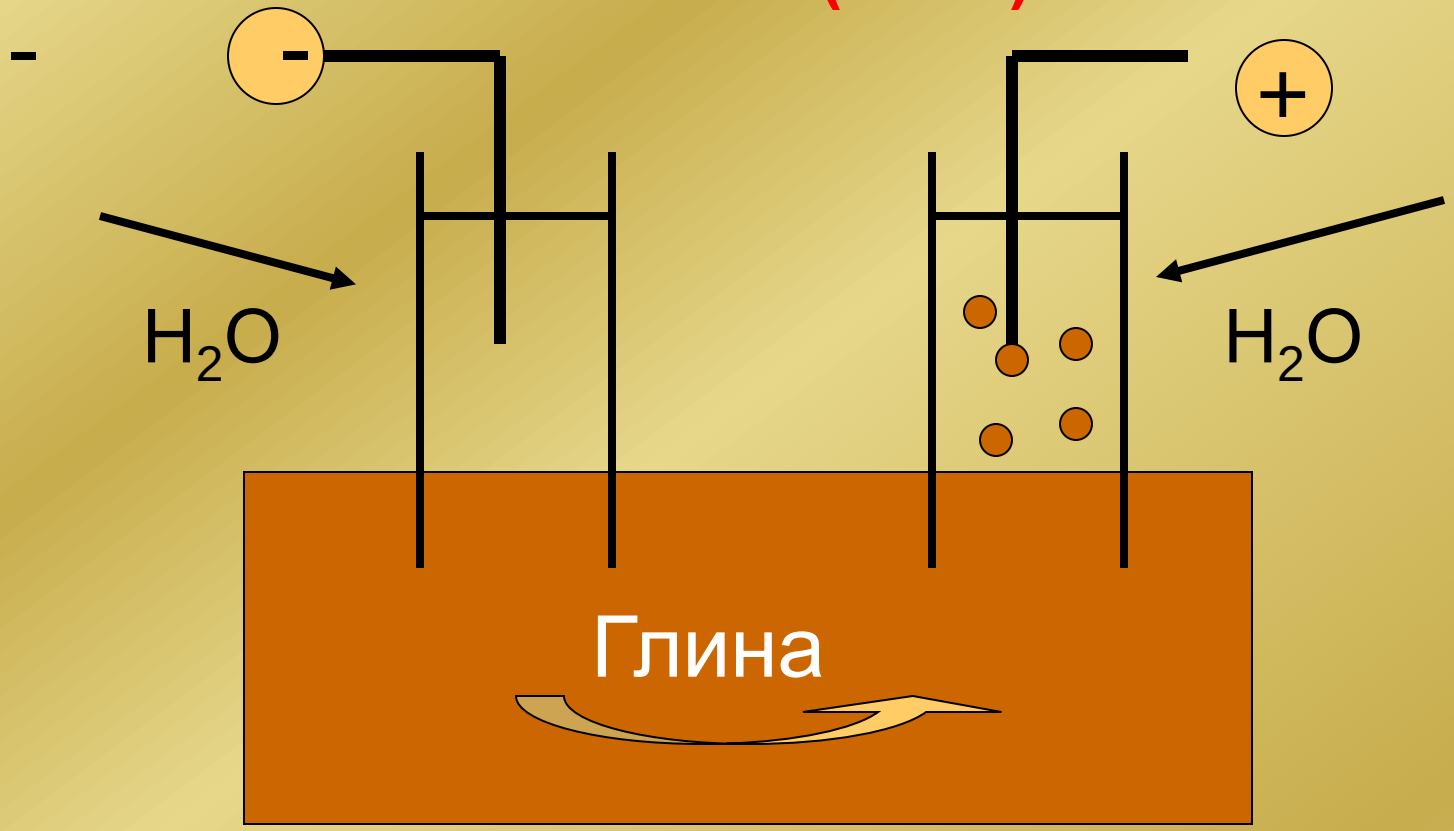
Электрокинетические явления



Причина – ДЭС на границе ф/ср

Электрокинетические явления

Ф. Рейсс (1807)



$$[mSiO_2 nSiO_3^{2-}\ 2(n-x)Na^+]^{2x-} \mid 2xNa^+$$

гранула **линия скольжения**

Электрокинетические явления

Электрофорез – движение частиц дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля.

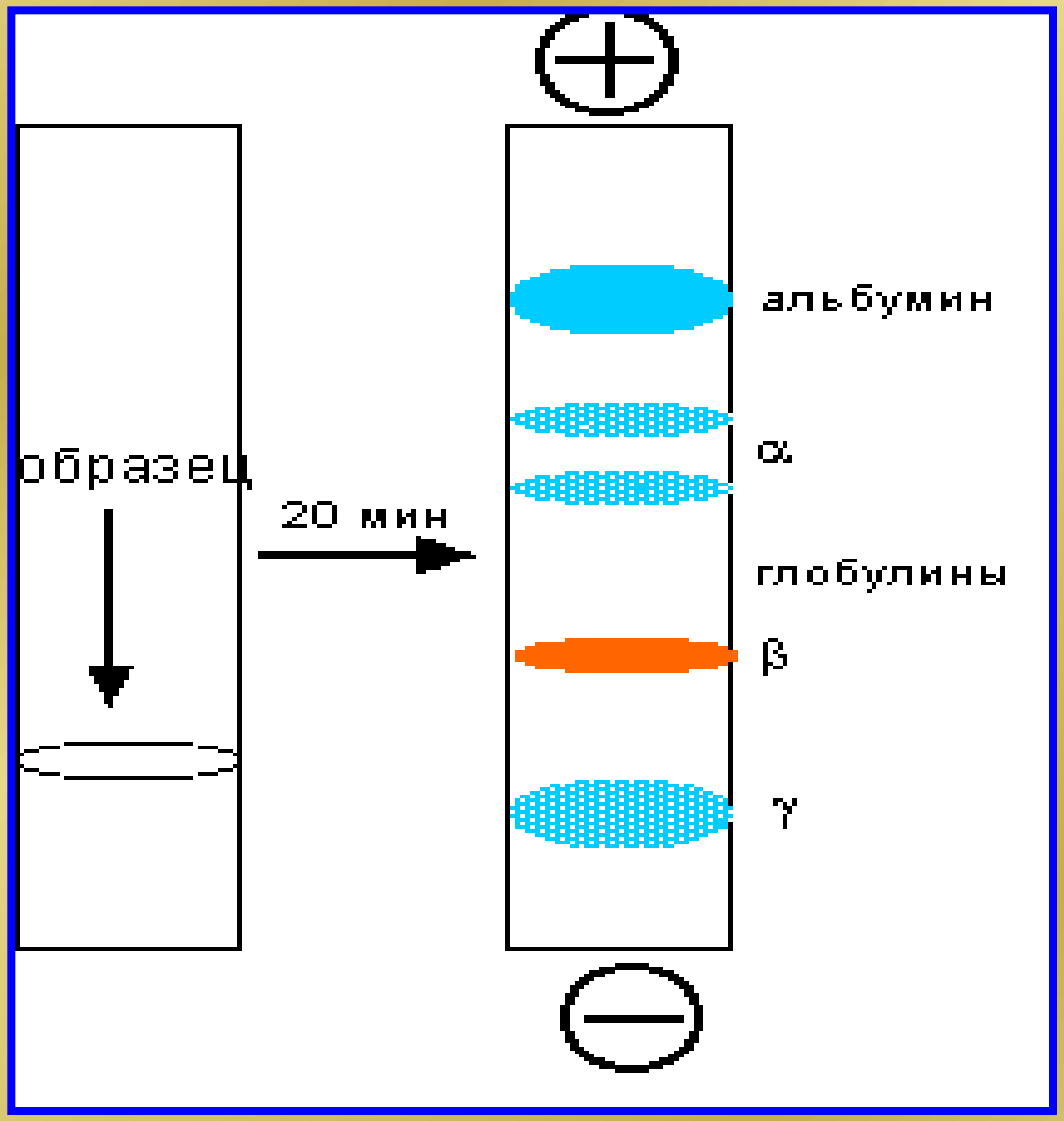
Медицинское применение

Лекарственный электрофорез – метод введения в организм через кожу или слизистые оболочки различных лекарственных препаратов;

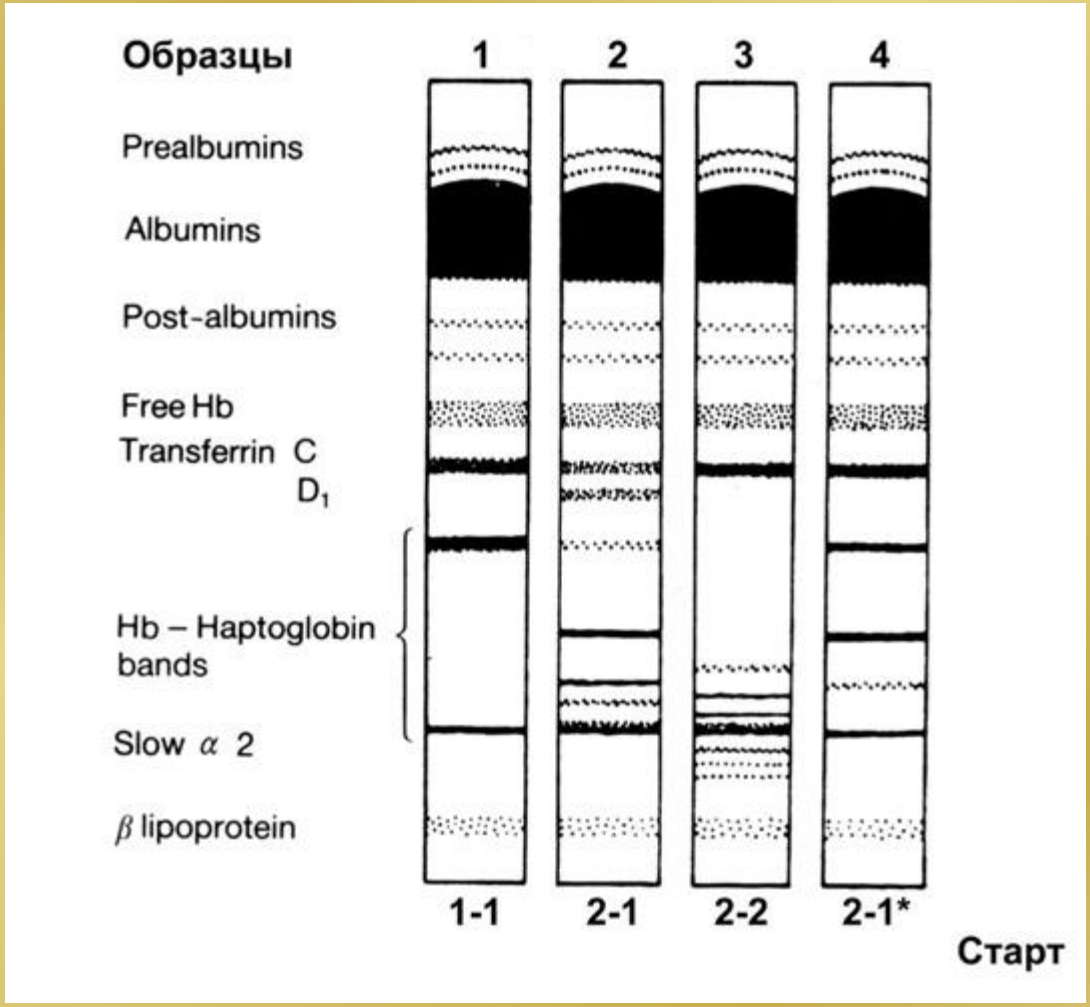
Для качественного и количественного определения состава сыворотки крови. Полученные электрофореграммы используют для диагностики заболеваний.

Разделение клеток, белков, аминокислот

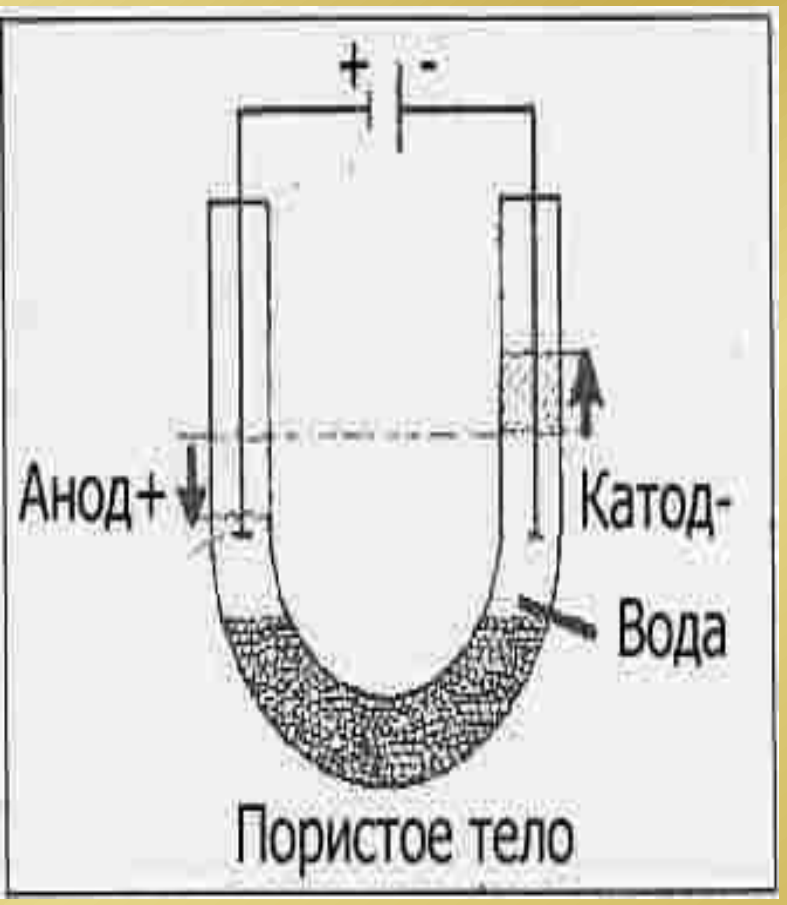
Электрофорез белков плазмы

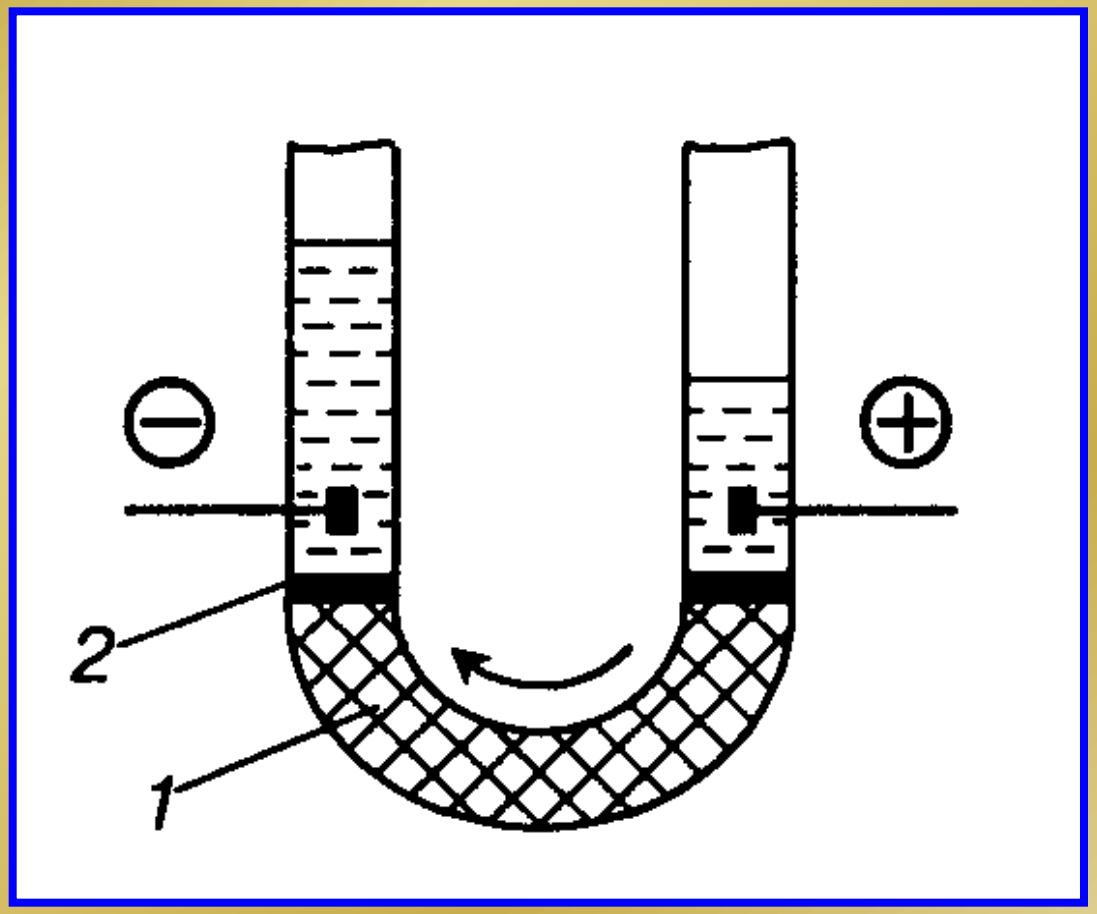


ЭЛЕКТРОФОРЕЗ



Электроосмос





1 – дисперсная фаза; 2 - перегородка

Электроосмос

Электроосмос – направленное движение дисперсионной среды в капиллярной системе под действием электрического тока. Стенки капилляров – неподвижная Д.Ф.

Ионофорез – введение жидкости через капиллярную систему кожи.

Образование мочи.

Потенциалы седиментации и течения

Потенциал оседания (эффект ДОРНА) - **возникновение разности потенциалов при движении частиц в неподвижной жидкости.**

Явление - противоположное электрофорезу.

СОЭ

Потенциал течения - возникновение разности потенциалов при движении дисперсионной среды относительной неподвижной дисперсной фазы (капиллярной системы).

Явление – противоположное электроосмосу.

ЭКГ

Растворы ВМС

Природные ВМС – белки, полисахариды, нуклеиновые кислоты, каучук

Синтетические ВМС – капрон, полиэтилен, полихлорвинил, ФФС, искусственный каучук, лавсан и др.

Имплантанты (для коленных, плечевых, тазобедренных суставов)

Белки

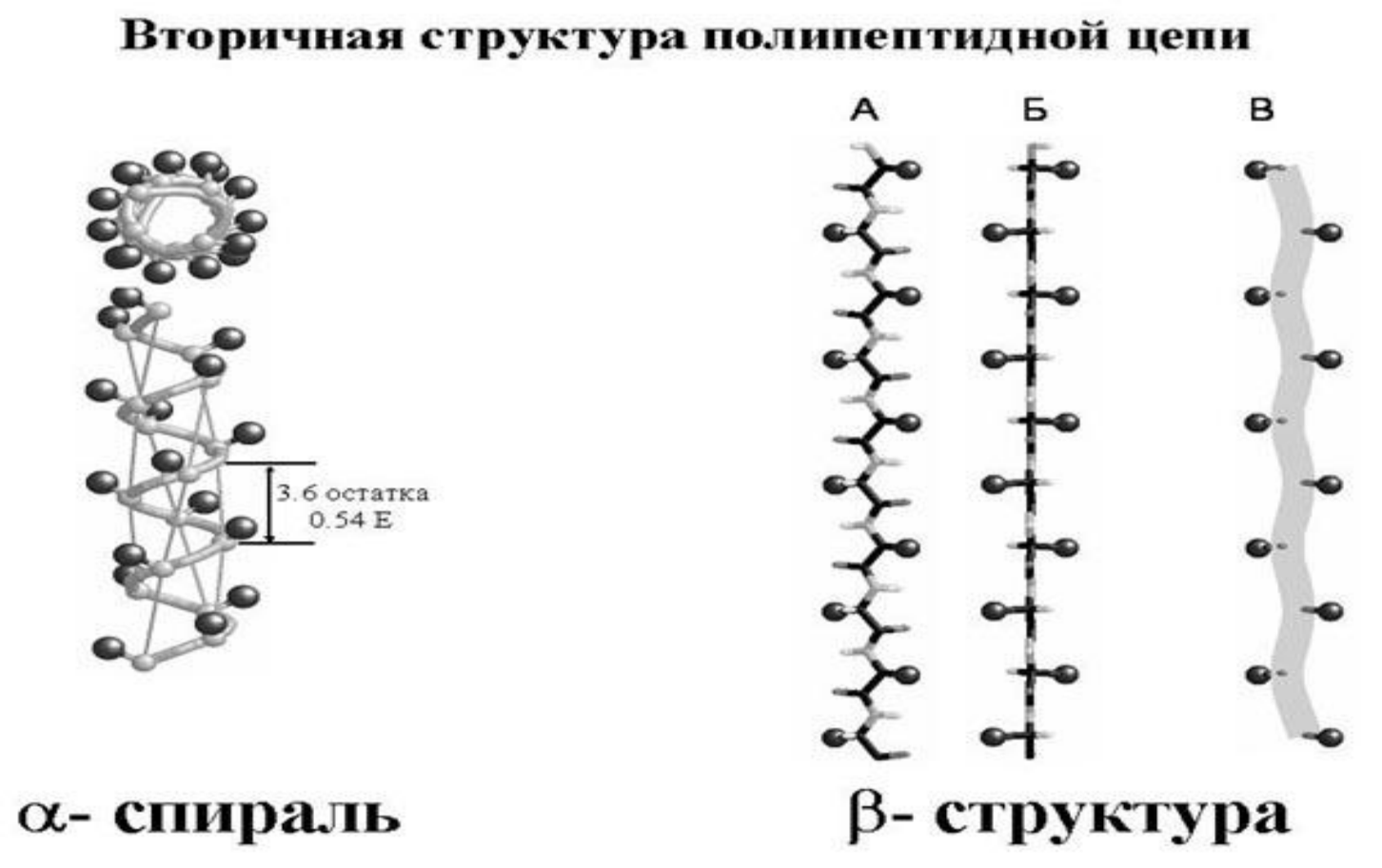
Белки **выполняют в клетке ряд важнейших функций:**

1. **Структурная**
2. **Каталитическая**
3. **Защитная**
4. **Регуляторная**
5. **Сократительная**
6. **Транспортная**

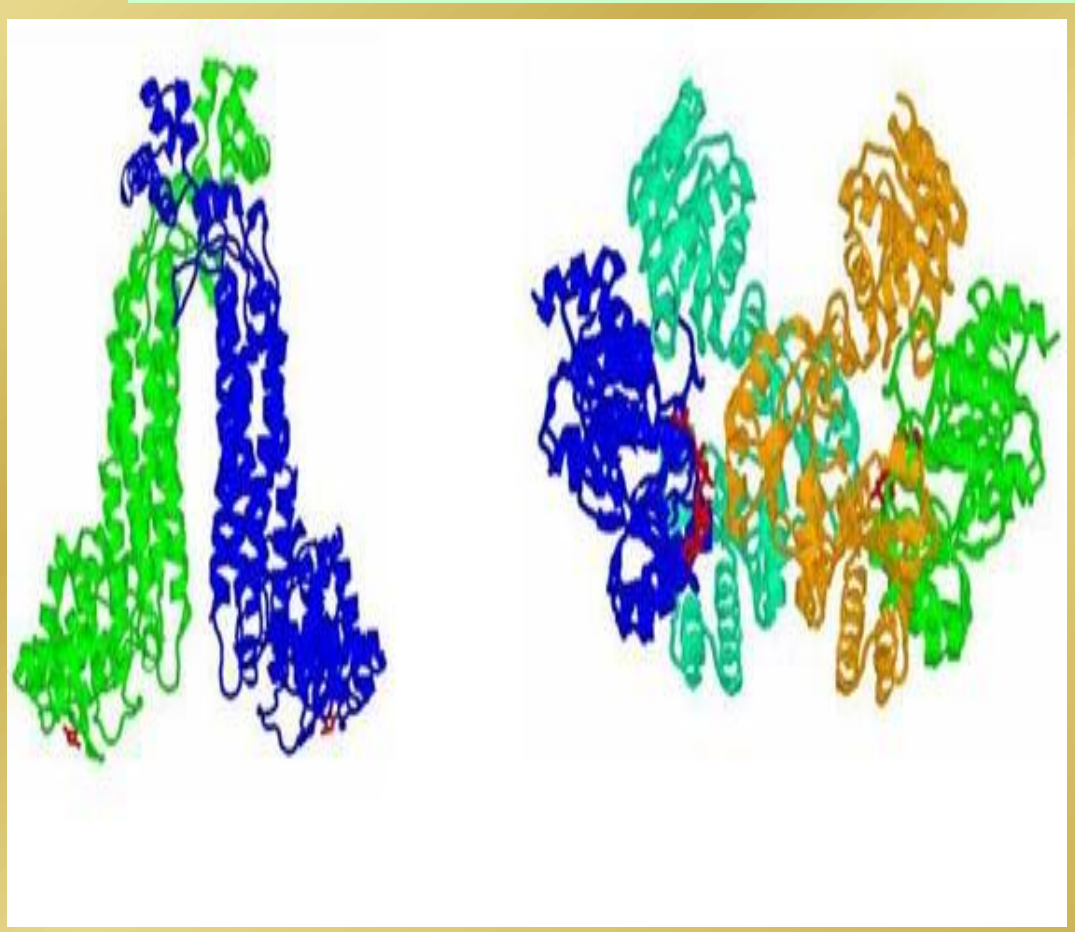
Молекулярная масса белков варьирует от 10 тыс. (и менее) до миллионов.

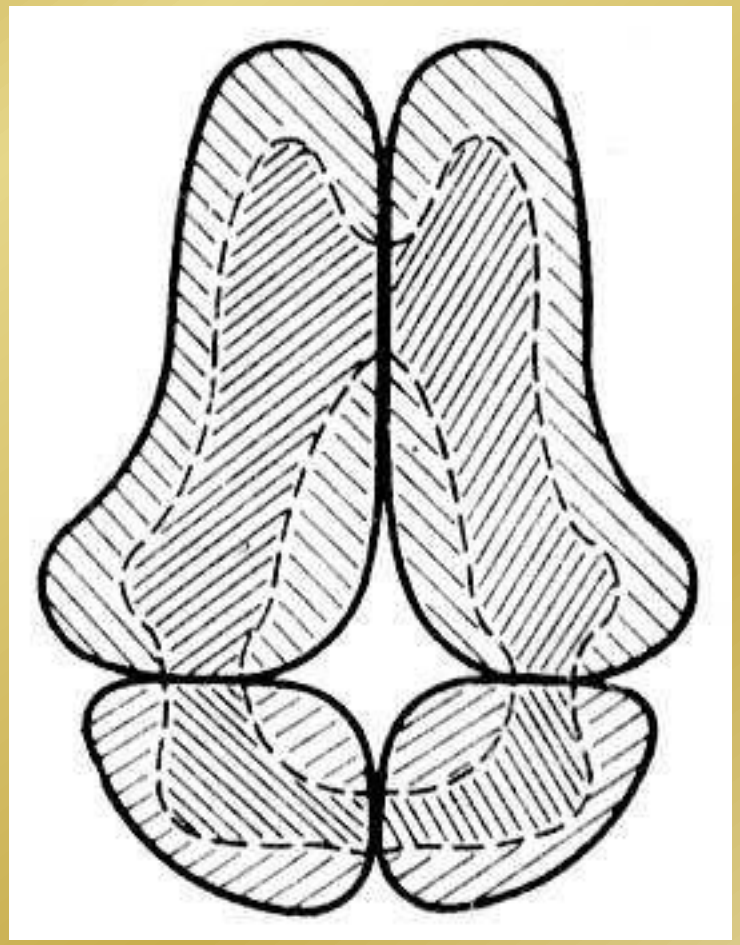
Конформация - та или иная пространственная форма молекул. Определяется первичной структурой, характером среды, влиянием внешних факторов: хим. реагенты, поля и др.

В формировании вторичной структуры принимают участие гидрофобные взаимодействия, ионные взаимодействия, водородные связи и ковалентные связи.

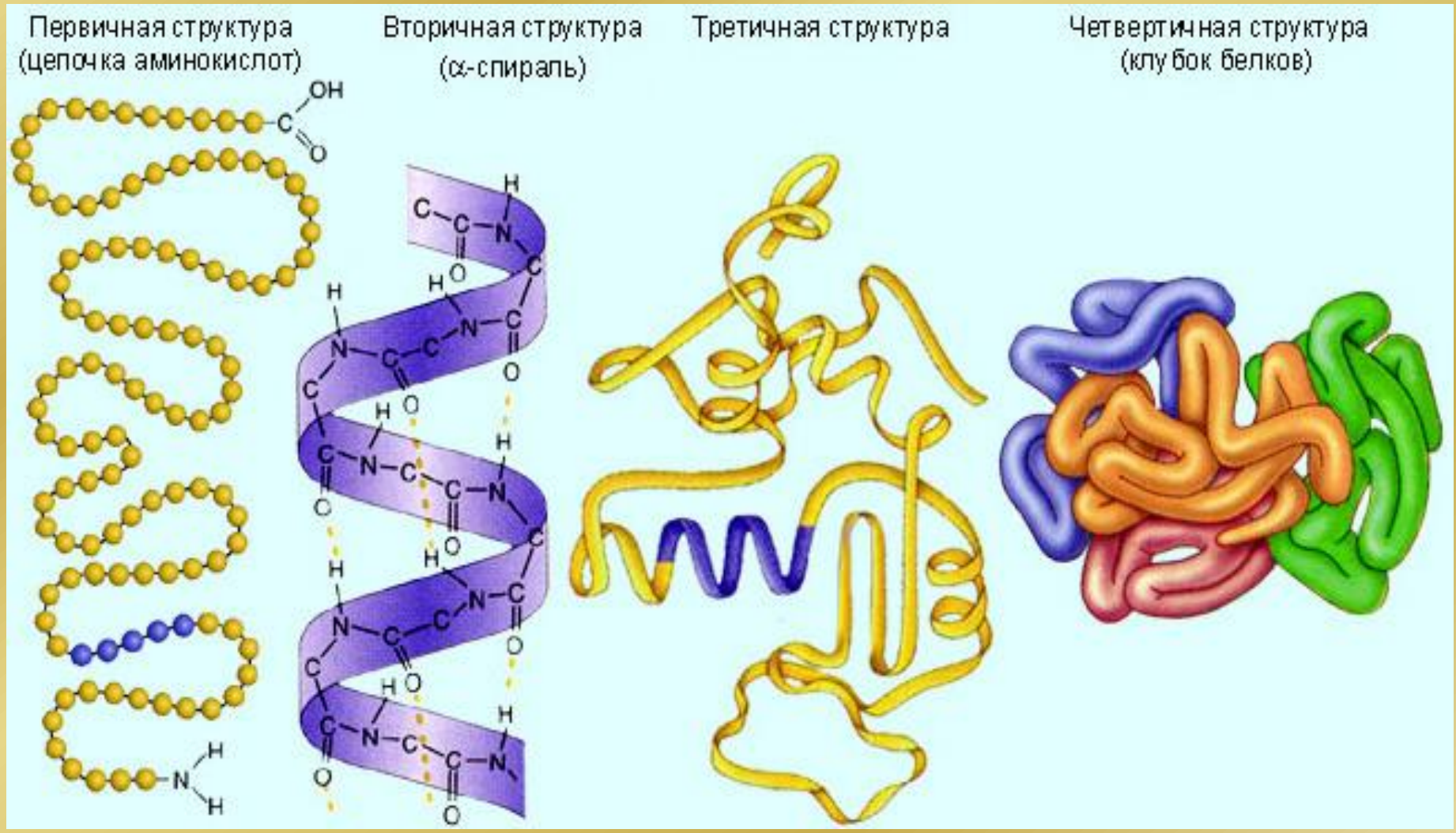


Третичная, четвертичная структура белка

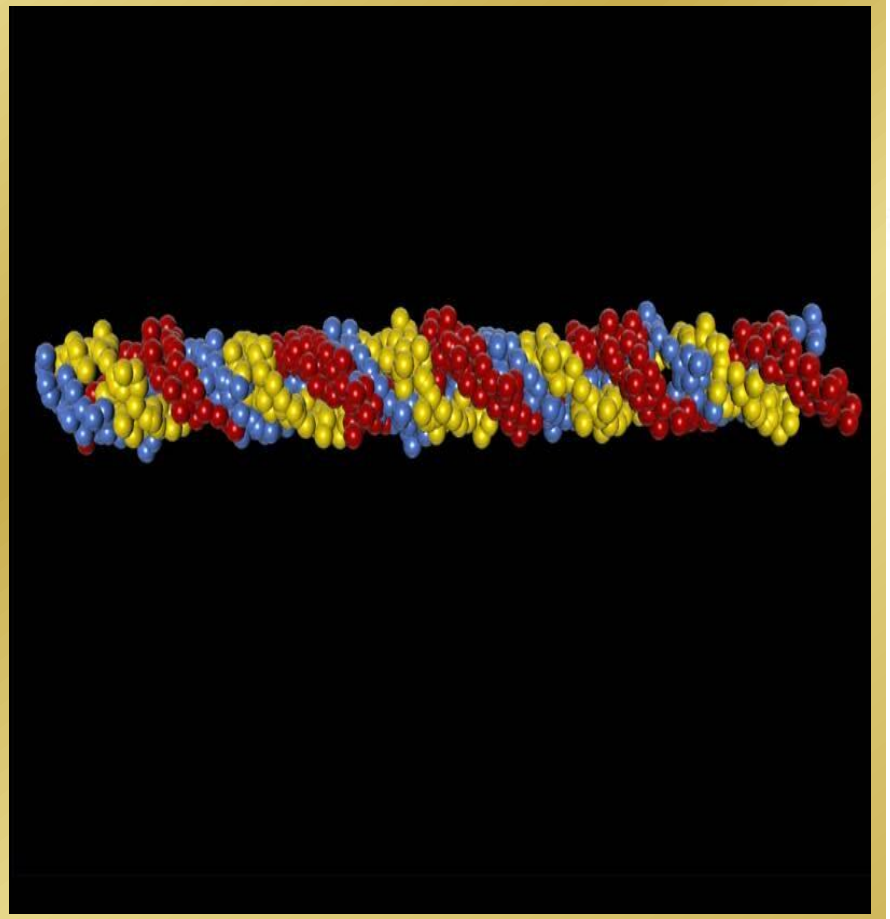


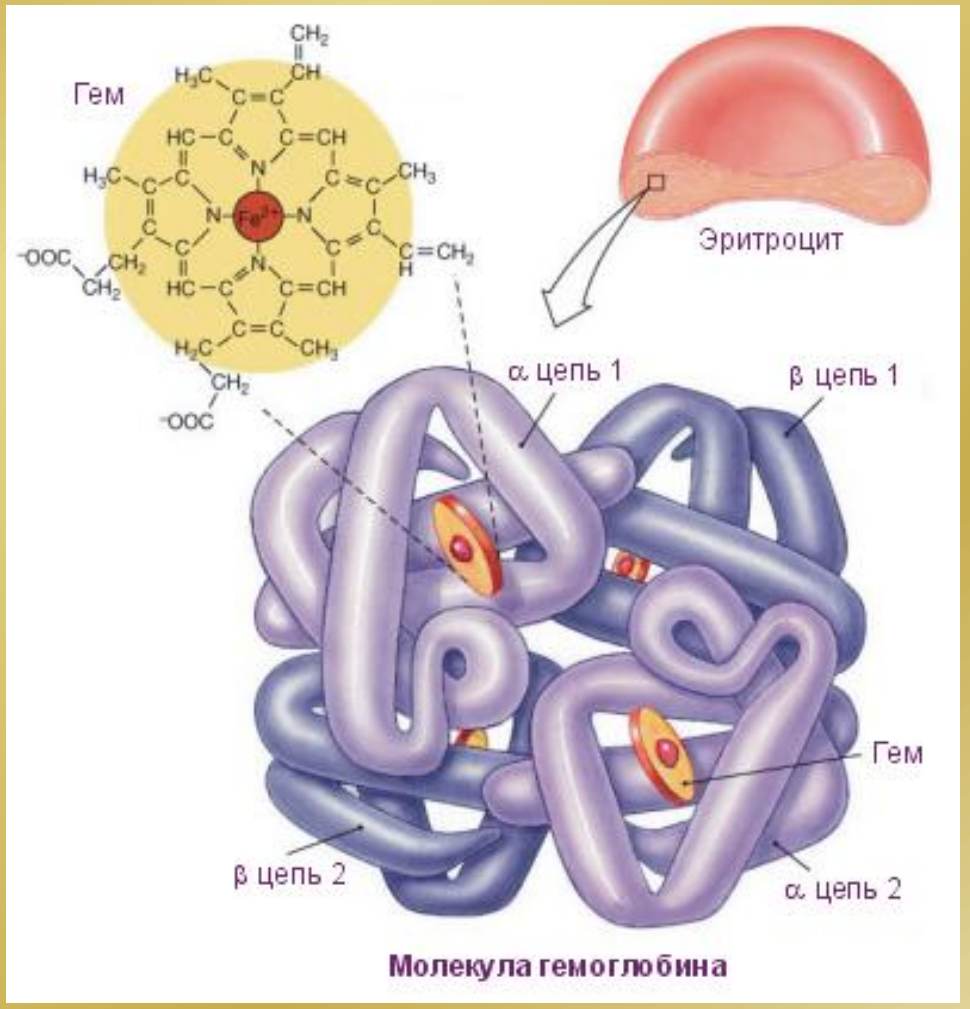


Структуры белков



Белки глобулярные, фибриллярные





Свойства белков

- **Кислотно-основные**
- **Окислительно-восстановительные**
- **Комплексообразующие**
- **Поверхностно-активные**

Поверхностноактивные: ПАВ, эмульгаторы жиров, стабилизаторы лиофобных систем, образуют мицеллы с липидами

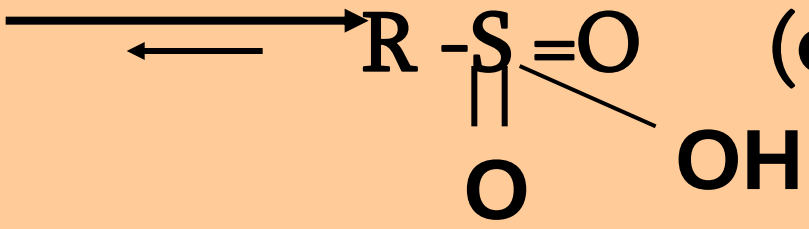
Комплексообразующие свойства:

Белки – активные лиганды, образуют комплексы с биометаллами и металлами-токсикантами

ОВ- свойства: Мягкое окисление

$2R\text{-}SH - 2\bar{e} - 2H^{+} \rightleftharpoons R\text{-}S\text{-}S\text{-}R$ (φ° -0,2В и >)

Защитное жесткое окисление



(φ° +0,4В и >

Кислотно-основные свойства

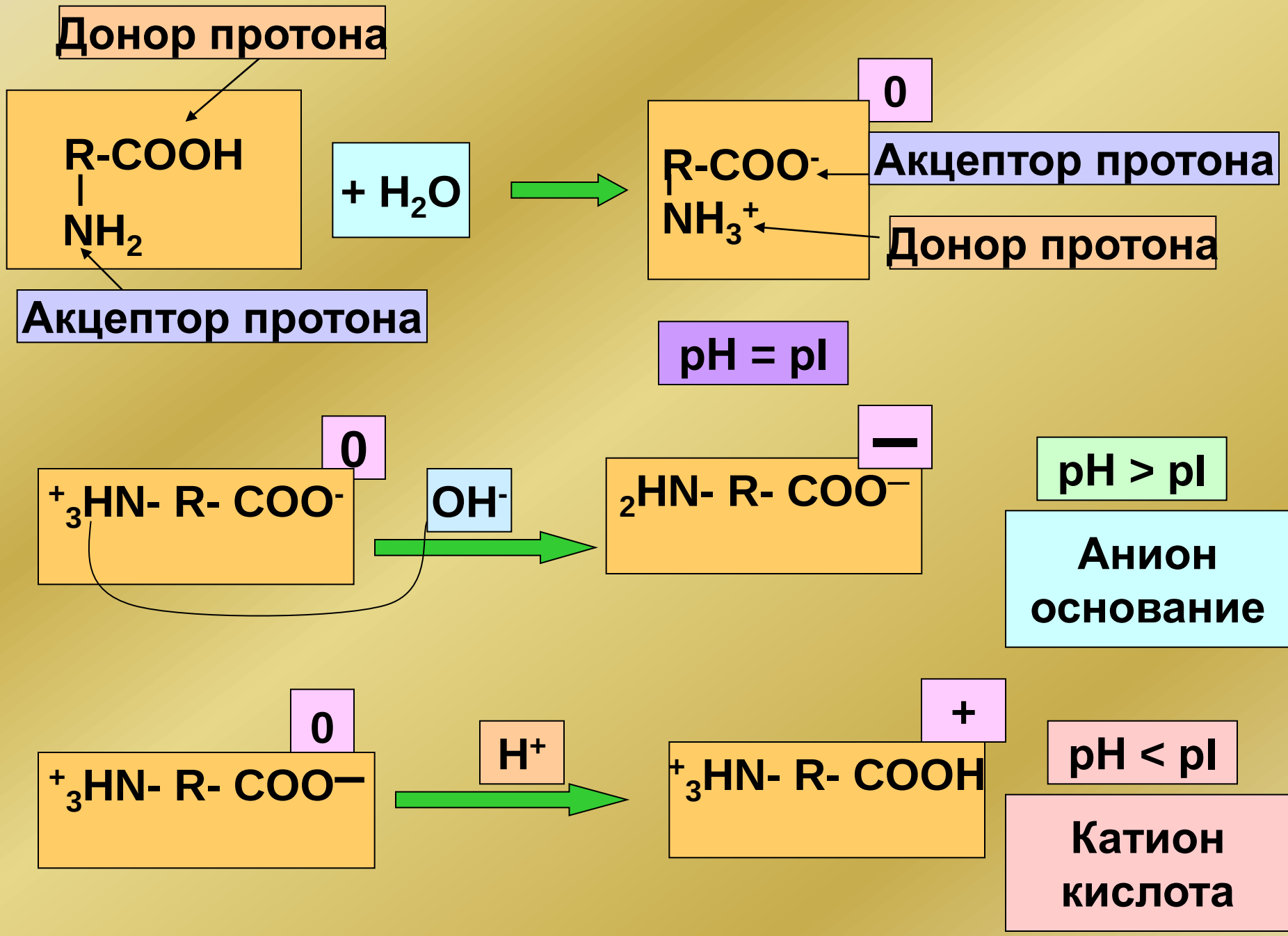
1. КО-свойства зависят от состава белков:

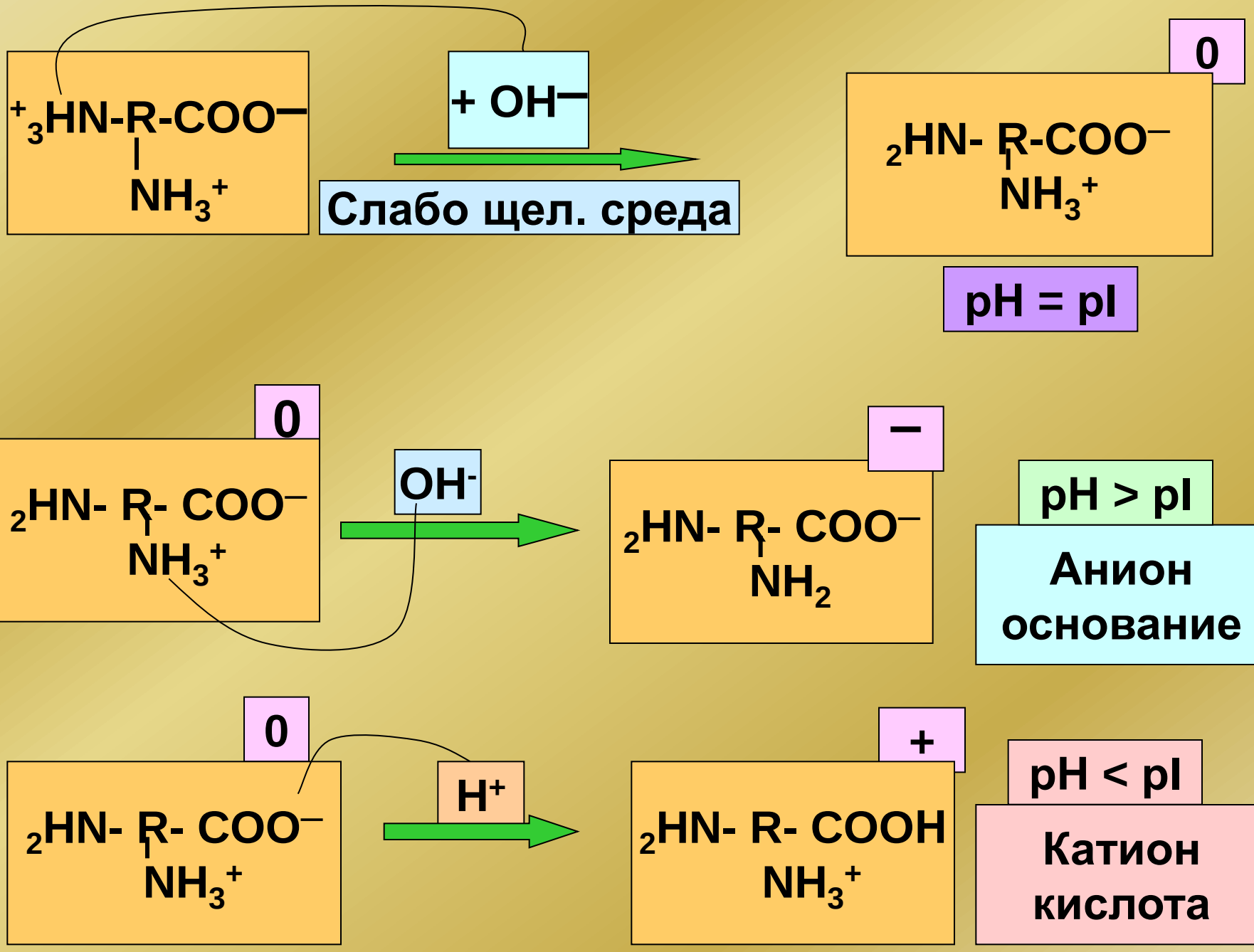
нейтральный кислый основный

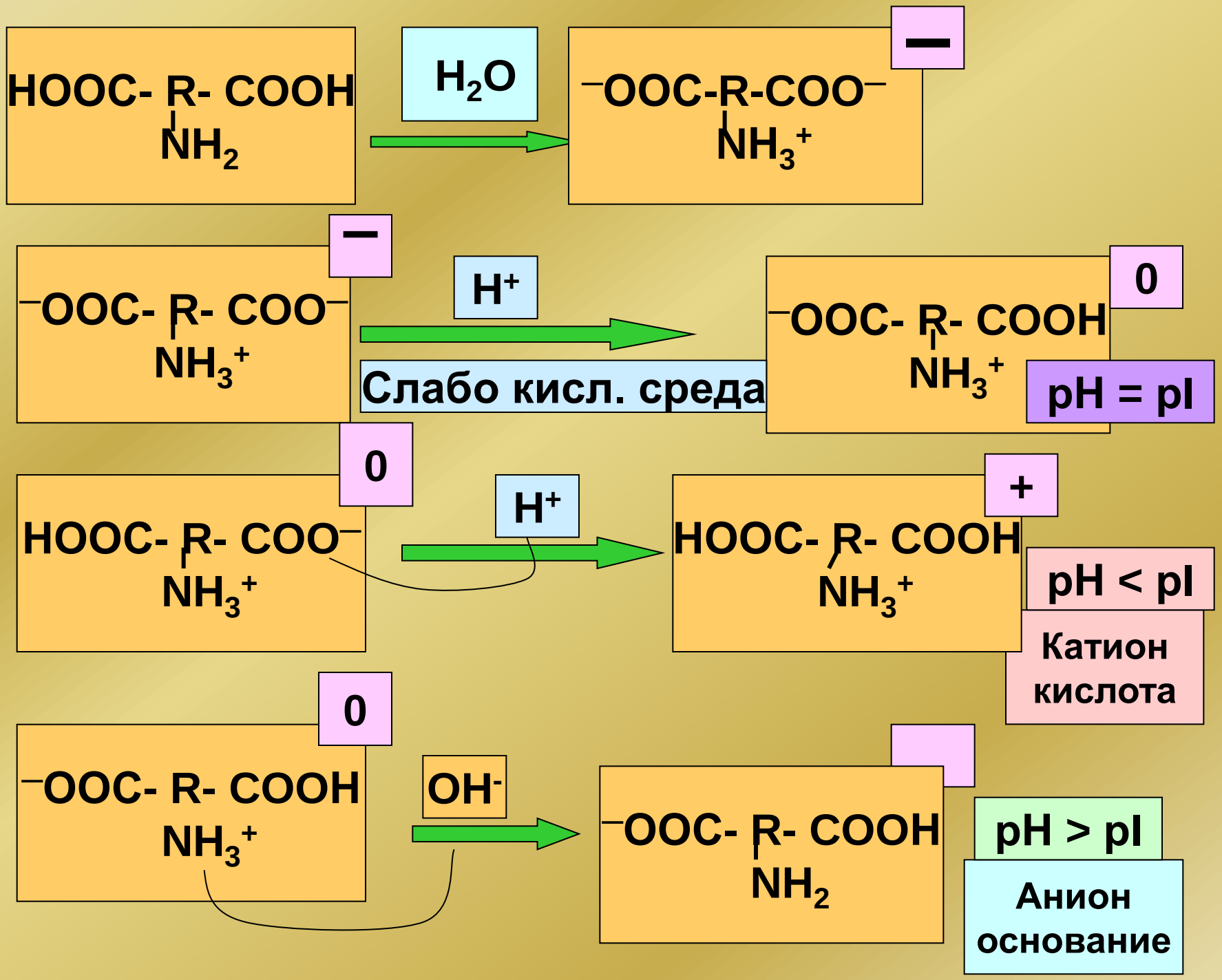
2. КО-свойства зависят от **характера среды**

pH = 7 pH < 7 pH > 7

Нейтральная Кислая Щелочная


Донор протона
R-COOH
NH2
+ H2O
0
R-COO-
NH3+
Акцептор протона
Донор протона
Акцептор протона
pH = pI
0
+3HN- R- COO-
OH-
—
2HN- R- COO—
pH > pI
Анион
основание
0
+3HN- R- COO—
H+
+
+3HN- R- COOH
pH < pI
Катион
кислота

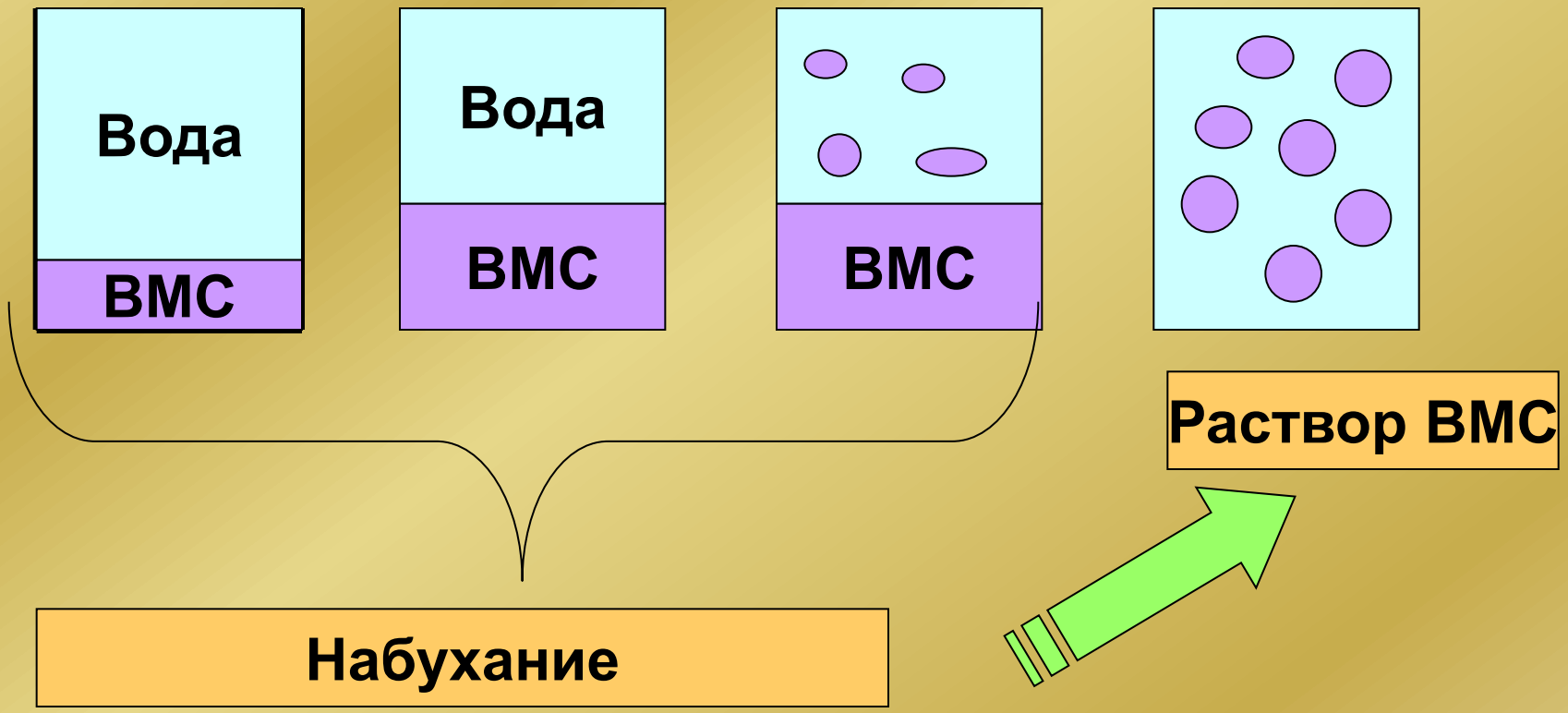

+3HN-R-COO−
NH3+
+ OH−
Слабо щел. среда
0
2HN- R-COO−
NH3+
pH = pI
0
2HN- R- COO−
NH3+
OH-
−
2HN- R- COO−
NH2
pH > pI
Анион
основание
0
2HN- R- COO−
NH3+
H+
+
2HN- R- COOH
NH3+
pH < pI
Катион
кислота


HOOC- R- COOH
NH2
H2O
−OOC-R-COO−
NH3+
−
−OOC- R- COO−
NH3+
H+
0
−OOC- R- COOH
NH3+
Слабо кисл. среда
pH = pI
0
HOOC- R- COO−
NH3+
H+
+
HOOC- R- COOH
NH3+
pH < pI
Катион
кислота
0
−OOC- R- COOH
NH3+
OH-
−OOC- R- COOH
NH2
pH > pI
Анион
основание

Изоэлектрические точки различных белков

Белок	ИЭТ
• Казеин	4,6
• Желатин	4,7
• Альбумин яйца	4,8
• Гемоглобин	6,68
• Глобулин	5,4

Набухание и растворение



Набухание – самопроизвольный процесс поглощения растворителя ВМС, сопровождающийся увеличением массы и объема образца ВМС

НАБУХАНИЕ

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

1. Сольватация полимера $\Delta H < 0$; $\Delta S \approx 0$

$|T\Delta S| < |\Delta H|$ ⟹ $\Delta G < 0$

Энергетическая стадия

2. Разрыхление структуры ВМС, V ↑

$\Delta H \approx 0$; $\Delta S > 0$; $T\Delta S > 0$

$$\Delta G < 0$$

Энтропийная стадия

Набухание

$$\alpha = \frac{V - V_o}{V_o}$$

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$$

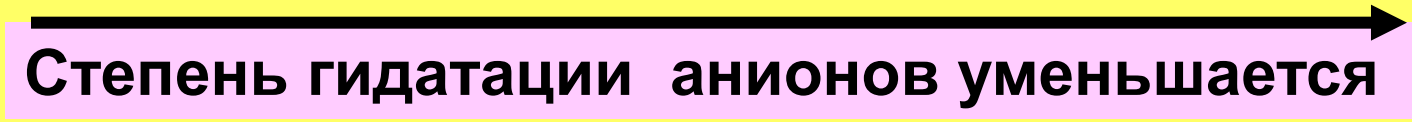
Факторы, влияющие на НАБУХАНИЕ

1. Природа полимера, его лиофильность
2. Природа растворителя

«Подобное в подобном»

3. Электролиты

$SO_4^{2-} < F^- < CH_3COO^- < Cl^- < Br^- < CNS^-$



набухание

Набухание

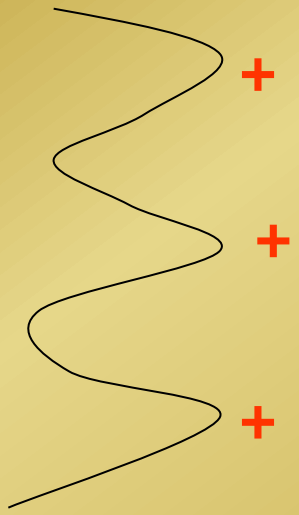
Факторы, влияющие на НАБУХАНИЕ

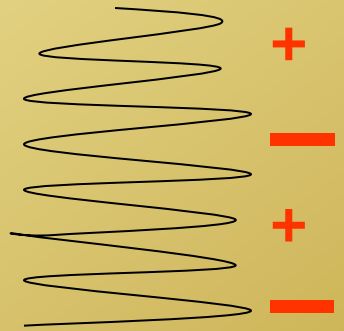
4. pH среды

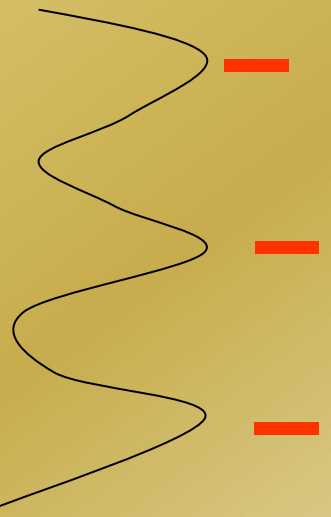
pH < pI ⟵ Набухание увеличивается

pH = pI — Набухание Минимально

pH > pI ⟶ Набухание увеличивается







Факторы, влияющие на НАБУХАНИЕ

5. Возраст биополимера

Способность к набуханию уменьшается

6. Температура t° ↑ → набухание ↑

Биологическая роль набухания

1. Пищеварение
2. Сокращение мышц
3. Образование опухоли
4. Давление набухания (непроваренные бобовые)
5. Кулинарная обработка пищи
6. Прорастание зерен, набухание почек

Набухание клеток

Физиологическое

Патологическое (отек мозга, коллагеновые болезни, дистрофия печени, опухоли)

Вязкость

За счет сил взаимодействия между молекулами реальной жидкости при ее течении возникают силы трения, которые направлены по касательной к поверхности перемещающихся слоев. Эти силы определяют внутреннее трение или вязкость жидкости.

Наличие сил внутреннего трения в жидкости приводит к тому, что ее различные слои движутся с различными скоростями.

Сила внутреннего трения определяется *формулой Ньютона:*

$$F_{тр} = \eta S \frac{dv}{dx}.$$

Вязкость

$$F_{тр} = \eta S \frac{dv}{dx}.$$

где S - площадь соприкосновения движущихся слоев жидкости,
dv/dx - градиент скорости.
Коэффициент **η (эта)**, зависящий от свойств жидкости и температуры, называют **коэффициентом внутреннего трения или вязкостью или динамической вязкостью.**
***Ед. вязкости* в СИ является паскаль-секунда (Па·с).**
Применяется и внесистемная единица вязкости ***пуаз* (П), причем, 1Па·с = 10П.**
В соответствии с тем, зависит ли вязкость жидкости от градиента скорости, выделяют ньютоновские и неньютоновские жидкости .

КРОВЬ – неньютоновская жидкость

Вязкость воды при температуре 20°С составляет 1мПа.с, а вязкость крови в норме - 4-5, а плазмы – 1,6 мПа·с. При различных патологиях значения вязкости крови могут изменяться от 1,7 до 22,9 мПа·с.

Если при течении жидкости линии тока непрерывны, то такое течение называется **ламинарным.**
При определенных условиях в движущейся жидкости могут возникать завихрения, скорость ее частиц хаотически изменяется, линии тока претерпевают разрывы, изменяющиеся со временем.
Такое движение жидкости называется **турбулентным.**

Вязкость

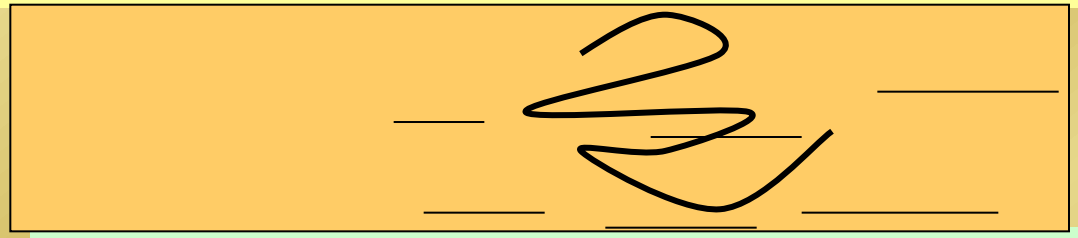
Движение крови в организме, в основном, ламинарно. Турбулентности могут возникать в полостях сердца, в крупных артериях вблизи него, при интенсивной физической нагрузке, при некоторых патологических процессах, приводящих к аномальному снижению вязкости крови. Появление локальных сужений в просвете сосудов при образовании атеросклеротических бляшек также могут привести к возникновению турбулентности в течении крови сразу же ниже препятствия.

Турбулентное течение крови по сосудам создает повышенную нагрузку на сердце

Патологические процессы в ССС

Вязкость растворов ВМС (аномальная)

Вязкость растворов ВМС всегда выше вязкости растворов НМС



Цепи макромолекул прошивают слои жид кости

Особенности вязкости ВМС – изменение конформации во времени, образование ассоциатов, структурирония.

Вязкость растворов ВМС зависит от :

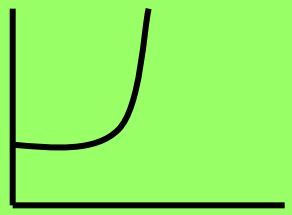
1.Природы полимера: у глобулярных белков η меньше, чем у линейных;

2. Ассиметрия молекул → η↑;

3. ММ > → η ↑; С↑ →η↑;

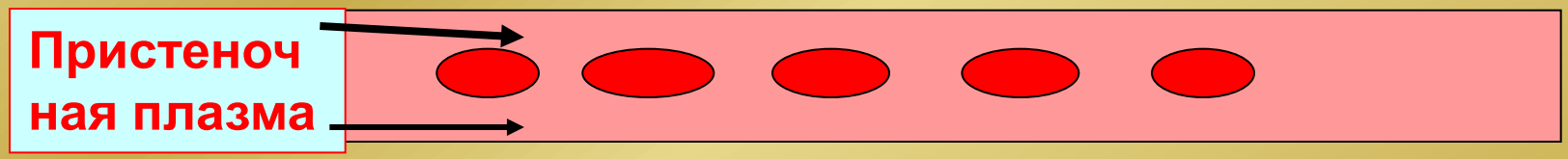
4. t влияет в зависимости от структуры;

5. pH = pI → η = min.



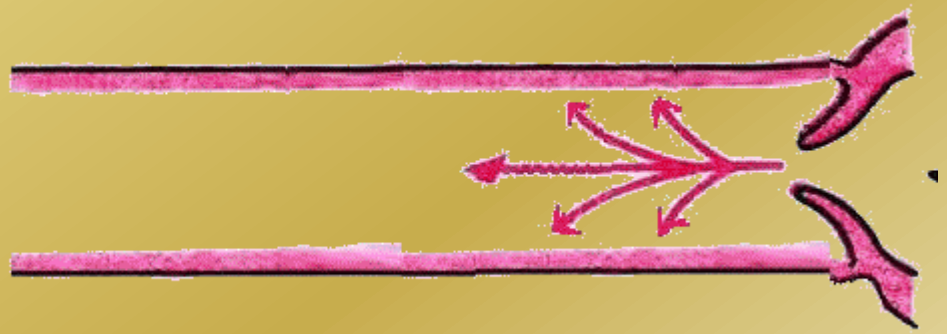
Вязкость

На вязкость крови в живом организме влияют:
Температура – зависимость сложная
Гематокрит - Vэр/Vпл = 0,4, при увеличении → вязкость увеличивается
Организация эритроцитов в потоке крови



Вязкость крови имеет диагностическое значение, для гемодинамики.

Чем больше вязкость крови, тем быстрее ослабевает пульсовая волна.



Осмотическое давление

ВМС – макромолекулы, гибкие цепи, конформационные изменения

Кинетический элемент – сегмент макромолекулы

$$P_{осм} = \frac{RTC}{M} + \beta C^2$$

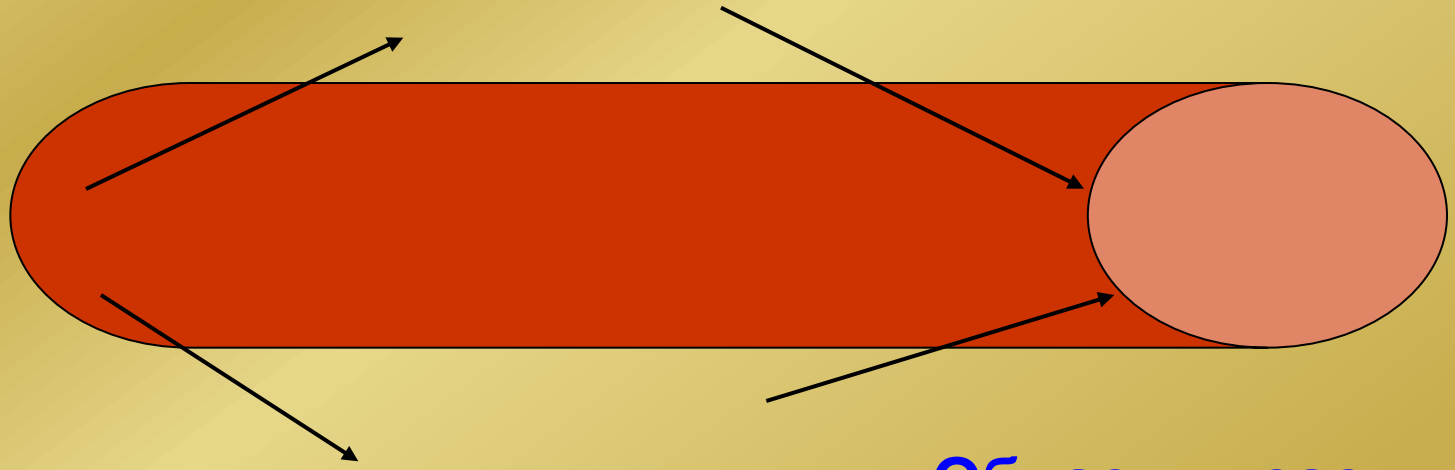
Уравнение Галлера

Онкотическое давление

2,5 - 4,0 кПа

Артериальный конец капилляра

$P_{гидрост.}$ = 17 мм.рт.ст < $P_{онк}$ = 25 мм рт.ст



Область транссудации

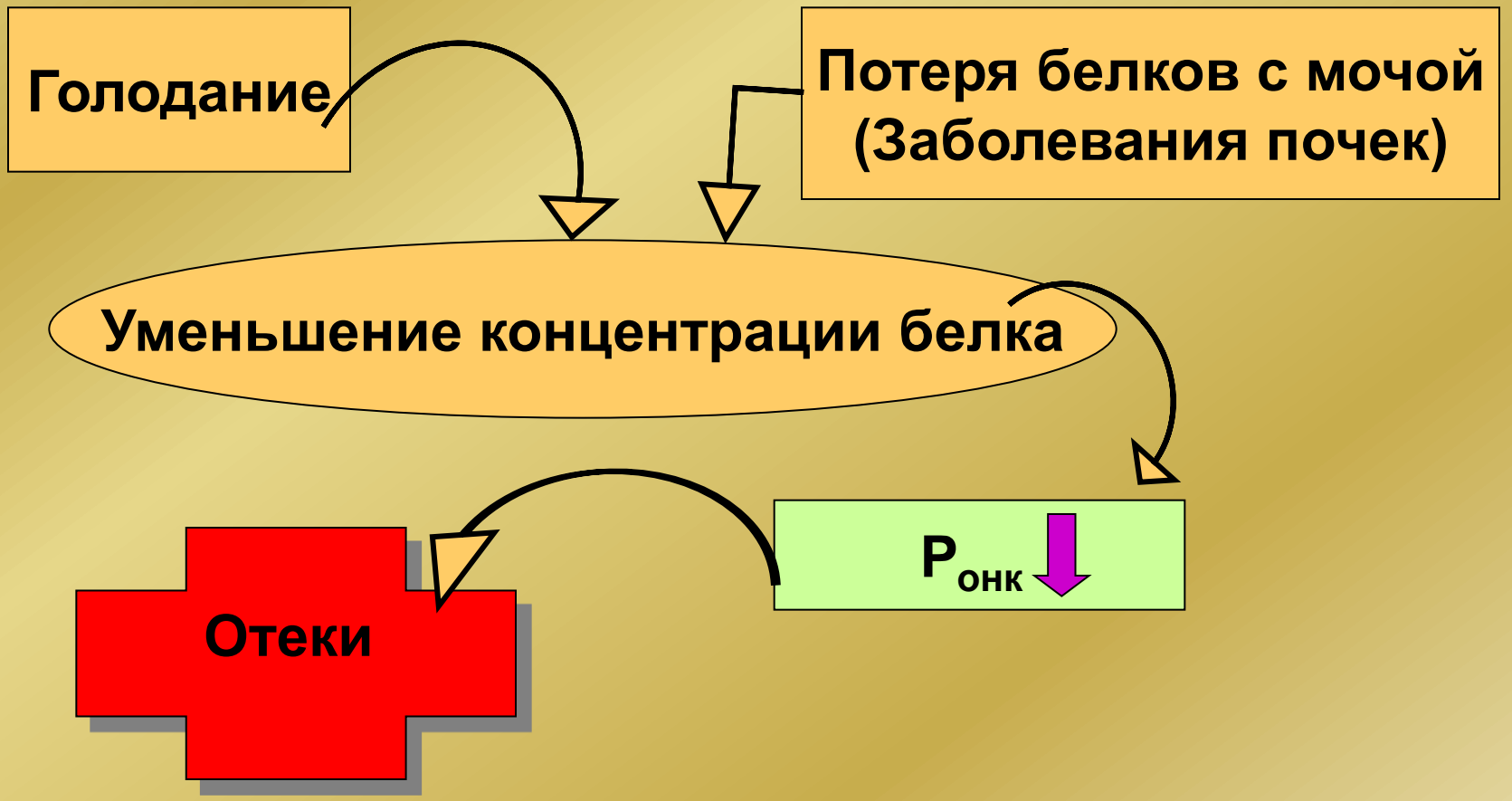
Область всасывания

$P_{гидр}$= 35 мм.рт.ст > $P_{онк}$ = 25 мм рт.ст

Венозный конец капилляра

Онкотическое давление создается за счет белков плазмы крови

0,5% суммарного осмотического давления (2,5 - 4,0 кПа)



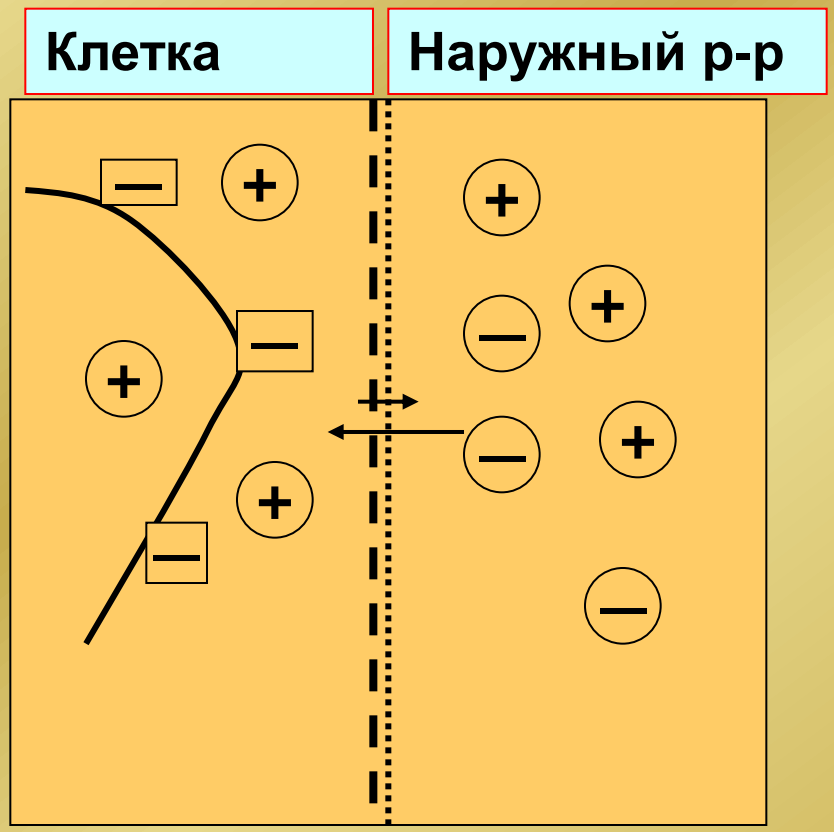
Мембранное равновесие Доннана

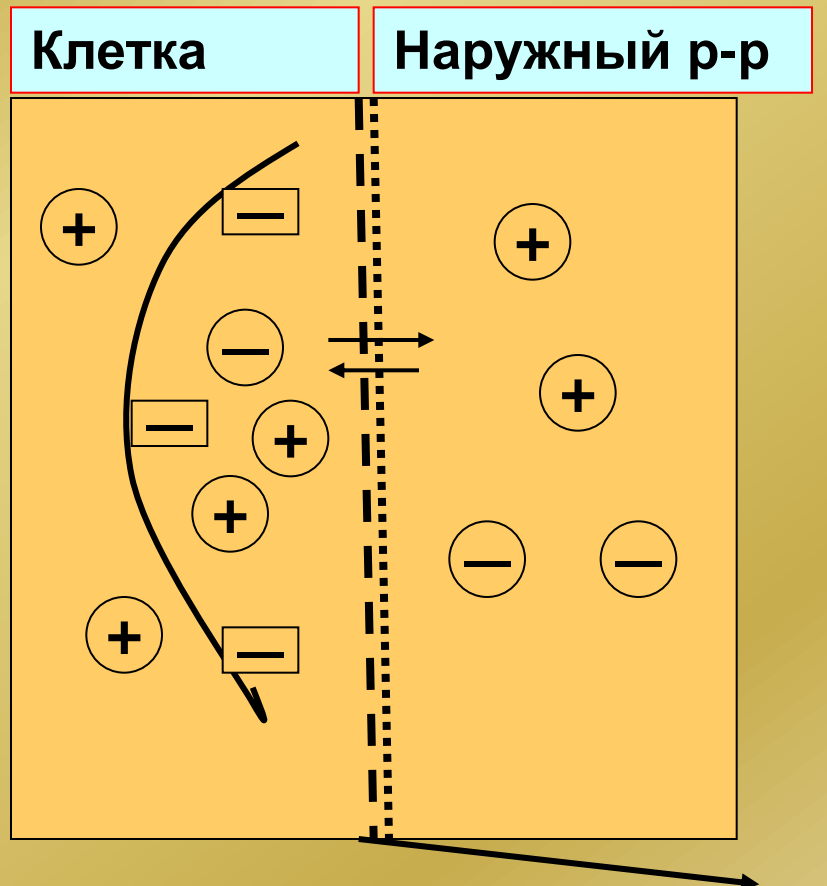
Равновесие, устанавливающееся в системе растворов, разделенных полупроницаемой мембраной при условии равенства произведения концентраций подвижных ионов по обе стороны мембраны

$$[Kt^+]_{вн} \cdot [An^-]_{вн} = [Kt^+]_{нар} \cdot [An^-]_{нар}$$

Макромолекулы или коллоидные частицы на проходят через мембрану

Мембранное равновесие Доннана





$P_{осм}$внутр = $P_{осм}$ нар.

4(+) ·1(-) = 2(+) · 2(-)

$\varphi_м$

$P_{осм}$внутр >$P_{осм}$ нар.

тургор

Уравнение Доннана

$$x_i = \frac{c_i^{\,2}(нар)}{c_i(нар) + 2c_i(внутр)}$$

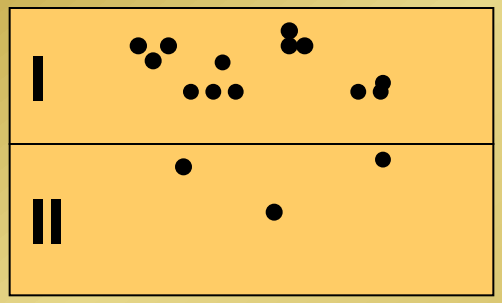
Нарушение устойчивости растворов ВМС

- **Высаливание**
- **Денатурация**
- **Коацервация**

Денатурация – разрушение природной конформации белков

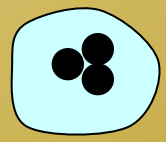
Коацервация

КОАЦЕРВАЦИЯ (от лат. coacervatio собирание в кучу, накопление), выделение в р-ре капель, обогащенных растворенным веществом.



Обогащенная фаза

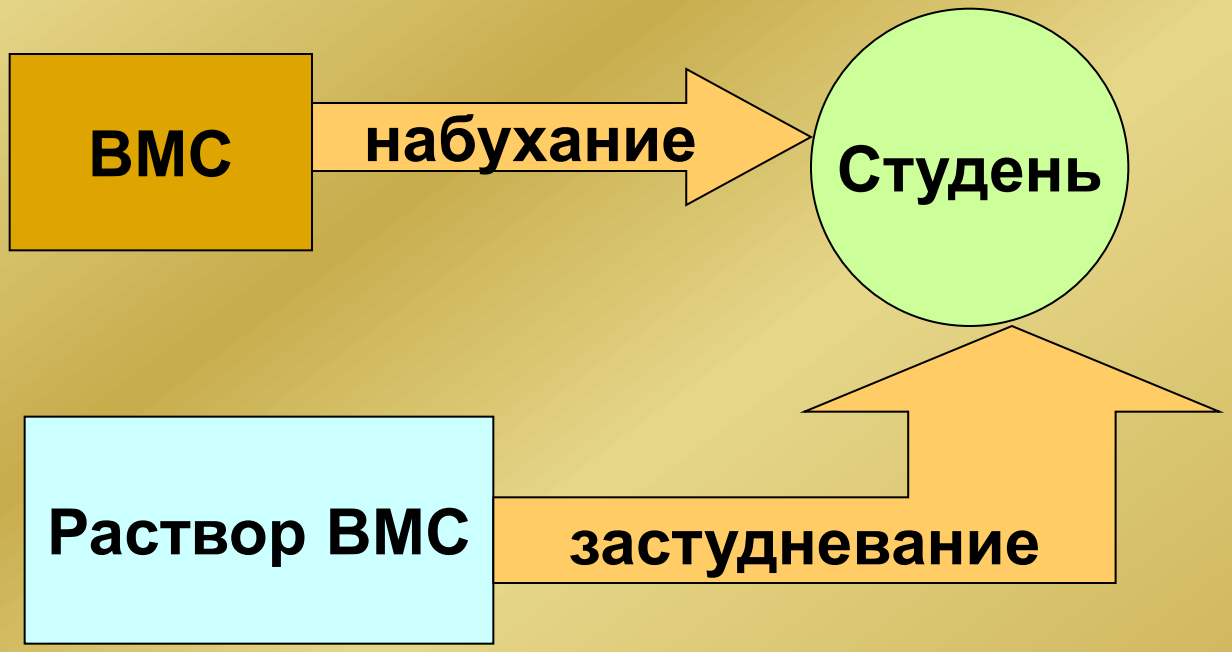
Обедненная фаза



d= 0,5-0,6 мкм

Способствуют: C↑ , pH, +растворы электролитов, t , поля

Студни, гели – связнодисперсные системы



Студни — это структурированные системы со свойствами эластичных твердых тел.

Студни, гели – связнодисперсные системы

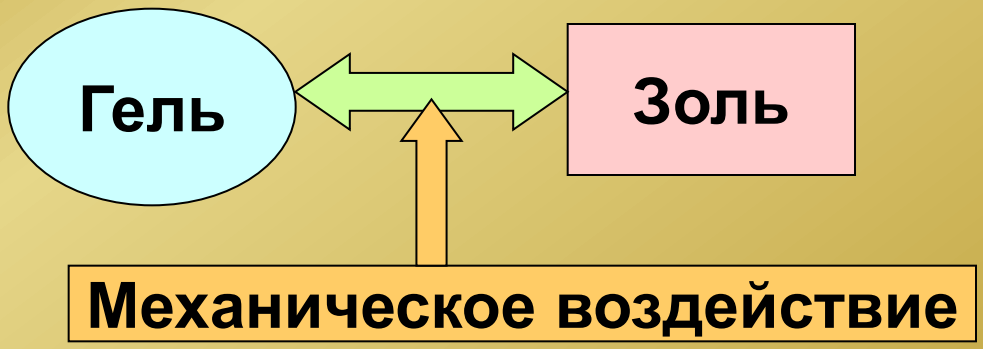
Природа ВМС, его структура, форма макромолекул;
Концентрация ВМС;
pH среды, pH = pI;
Температура t ↓;
Электролиты (дегидратация макромолекул);
Время процесса.

Свойства студней и гелей

Свойства	Студни	Гели
Каркас	Макромолекулы	Частицы д.ф.
Фазовое состояние	гомогенны	гетерогенны
Тиксотропия	возможна	тиксотропны
Синерезис	Сжатие каркаса	Сближение частиц д.ф.
Физико-химические свойства	Адсорбция, диф фузия, эл. пров-ть, химические р-ции	Адсорбция, диф фузия, эл. пров-ть, химические р-ции

Свойства студней и гелей

Синерезис

Кольца Лизеганга

Тиксотропия