

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК РАСТВОРОВ ТРИТЕРПЕНОВЫХ САПОНИНОВ — ПРОИЗВОДНЫХ ОЛЕАНОЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Рассчитаны поверхностно-активные характеристики тритерпеновых сапонинов — производных олеаноловой кислоты: определена критическая концентрация мицеллообразования, рассчитана поверхностная активность, толщина адсорбционного слоя, площадь, приходящаяся на 1 молекулу и др. Полученные результаты способствуют прогнозированию, реализации и интенсификации различных процессов с участием этих веществ.

**Ключевые слова:** тритерпеновые сапонины, поверхностно-активные характеристики, определение, мицеллообразование.

Тритерпеновые сапонины, производные олеаноловой кислоты, проявляющие достаточно широкий спектр фармакологической активности, входят в состав ряда лекарственных средств и биологически активных добавок (БАД). Данные вещества используются также в фармации и лечебной косметологии в качестве вспомогательных веществ (солюбилизаторов) [1, 2]. Наличие в молекуле сапонины гидрофобного и гидрофильного участков (агликона и сахарных остатков) (рис. 1), обуславливает их способность снижать поверхностное натяжение на границе фаз, т.е. проявлять поверхностную активность.

Поскольку поверхностные свойства таких перспективных природных ПАВ, как сапонины, практически не изучены, актуальным является определение некоторых поверхностно-активных характеристик этих соединений, знание которых позволит прогнозировать, реализовать и интенсифицировать различные процессы с участием данных веществ [3].

### Экспериментальная часть

Объектом исследования являлись тритерпеновые сапонины — производные олеаноловой кислоты, выделенные из корнеплодов сахарной свеклы по методике [4]. Содержание основного вещества в образце составляло 90 %. В работе использовали сапонины в виде аммонийных солей, хорошо растворимых в воде, из которых готовили растворы с концентрационным диапазоном — 0,1 – 5 ммоль/дм<sup>3</sup> (мг/мл). Критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) определяли 3 независимыми методами: методом максимального давления в пузырьках (метод Ребиндера); методом отрыва кольца (метод Дю Нуи); методом, основанным на измерении электропроводности исследуемых растворов [5, 6]. По методу Ребиндера, зная радиус капилляра  $r_0$  и определив  $\Delta p_{\max}$  по разности уровней жидкостного манометра, соединенного с капилляром, рассчитывали величину поверхностного натяжения ( $\sigma$ ), используя следующее выражение:

$$\sigma = \frac{1}{2} \Delta p_{\max} r_0, \quad (1)$$

где  $\Delta p_{\max}$  — максимальное значение перепада давления в капилляре и внешней жидкости. По методу Дю Нуи вначале проводили измерения со стандартной жидкостью, затем с исследуемыми растворами. В качестве стандартного растворителя использовали воду и рассчитывали ее поверхностное натяжение по формуле:

$$\sigma = 73,5 - 0,15(t - 293), \quad (2)$$

где  $t$  — температура воды, 73,5 — поверхностное натяжение воды при 293 К, 0,15 — температурный коэффициент поверхностного натяжения. При относительных измерениях значение  $\sigma$  испытуемого раствора рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{V_{\text{ст}}}{F_{\text{ст}}} F = KF, \quad (3)$$

где

$$F = 4\pi R\sigma, \quad (4)$$

$K$  — константа прибора. С помощью реохордного моста Уинстона измеряли концентрационную зависимость электропроводности растворов сапонинов.

### Результаты и их обсуждение

#### Определение ККМ (критической концентрации мицеллообразования)

Первым этапом исследования являлось определение ККМ в растворах сапонинов, основанное на изменении поверхностного натяжения растворов в зависимости от концентрации. Переход ПАВ в агрегированное состояние с повышением концентрации растворов резко изменяет ход кривых концентрационной зависимости поверхностного натяжения. За критическую концентрацию мицеллообразования обычно принимают точку пересечения 2 касательных, из которых 1 выражает концентрационную зависимость молекулярно-дисперсного раствора ПАВ, а другая — такую же зависимость для мицеллярного раствора. Результаты

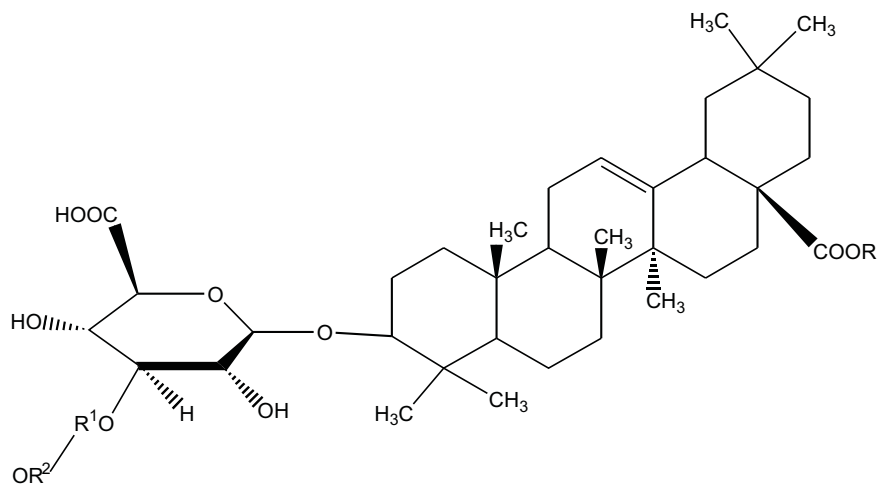


Рис. 1. Структурная формула сапонина, где R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> — моносахариды (D-глюкуроновая кислота, D-глюкоза, D-ксилоза).

определения поверхностного натяжения и электропроводности растворов сапонинов представлены на рис. 2, 3.

Согласно рис. 2 концентрационная зависимость поверхностного натяжения имеет типичный характер: в разбавленных растворах сапонинов она резко снижается до определенной концентрации (0,6 ммоль/дм<sup>3</sup>), а при увеличении концентрации замедляется и, начиная с некоторой концентрации, практически прекращается (кривая почти параллельно оси абсцисс). Такой ход кривых объясняется меньшей подвижностью мицелл по сравнению с неассоциированными молекулами. Зависимость, характерная для ПАВ, наблюдается и при измерении электропроводности растворов сапонинов различной концентрации (рис. 3). До ККМ (в данном случае 0,62 ммоль/дм<sup>3</sup>) электропроводность растворов сапонинов нарастает с концентрацией, что может служить подтверждением ионогенного характера молекул. После точки излома нарастание электропроводности с концентрацией замедляется. Причиной снижения электропроводности может быть не только меньшая подвижность мицелл, но и закрепление части противоионов — носителей тока на заряженной поверхности образующихся агрегатов [5, 6].

Совокупность приведенных результатов указывает на изменение внутренней структуры раствора сапонинов при переходе через ККМ. Определяя эту величину по точкам пересечения касательных, производных 2 кривых, согласно рис. 2, получили значения ККМ — 0,68 и 0,76 ммоль/дм<sup>3</sup>.

По излому кривой, представленной на рис. 3, значение ККМ составило 0,62 ммоль/дм<sup>3</sup>. Согласно литературным источникам ряд полученных нами различными методами значений ККМ позволяет выделить некоторый узкий диапазон концентраций — 0,6 — 0,8 ммоль/дм<sup>3</sup>, в котором, очевидно, и находится эта величина. Соответственно можно отметить и существование 2 концентрационных интервалов, до и после ККМ, в которых свойства раствора существенно различны. Методом нефелометрии [5, 6] была определена

мицеллярная масса сапонинов в растворе, оказавшаяся равной 12000, и число молекул сапонинов в мицелле равное 12.

### Определение коллоидно-поверхностных характеристик раствора сапонинов

Поверхностная активность, т.е. способность понижать поверхностное натяжение гетерогенной системы — одно из основных свойств ПАВ. Исчерпывающей характеристикой поверхностной активности вещества является его изотерма поверхностного натяжения. Анализ изотермы поверхностного натяжения растворов сапонинов, полученной методом Дю Нуи и приведенной на рис. 2, позволил получить представление об адсорбционных характеристиках исследуемых веществ. Форма кривой изотермы полностью соответствует ходу зависимости, присущей поверхностно-активному веществу. Как видно из рис. 2, при повышении концентрации сапонина изотерма сначала круто падает. Это объясняется тем, что в области низких концентраций молекулы сапонинов, присутствующие

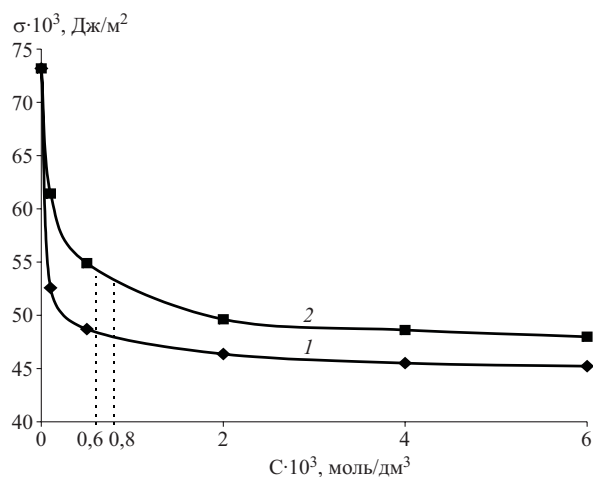


Рис. 2. Кривые зависимости поверхностного натяжения от концентрации в водных растворах сапонинов при определении методами: 1 — метод наибольшего давления в пузырьках, 2 — метод отрыва кольца.

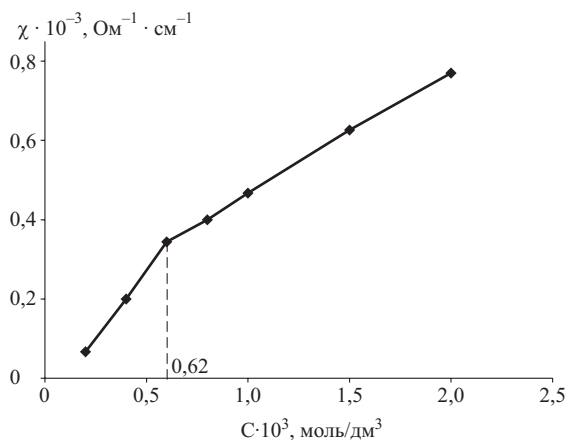


Рис. 3. Изменение удельной электропроводности от концентрации в водных растворах сапонинов при определении с помощью моста Уинстона.

в растворе, почти полностью располагаются на поверхности, увеличение их числа на поверхности приводит к снижению поверхностного натяжения. Затем следует криволинейный участок изотермы, отвечающий средним концентрациям сапонинов в растворе (~ 0,5 – 2,0 ммоль/дм³). В этих условиях значительная часть поверхности уже занята молекулами сапонинов, что приводит к снижению его адсорбции на границе раздела. Наконец, большим концентрациям исследуемого вещества (~ 2,0 – 6,0 ммоль/дм³) отвечает почти горизонтальный участок, на котором поверхностное натяжение мало зависит от концентрации. В этом диапазоне концентраций на поверхности раствора полностью сформирован мономолекулярный слой сапонинов, дальнейшая его адсорбция уже невозможна, величина поверхностного натяжения остается практически неизменной.

Величина  $d\sigma/dC$ , отражающая изменение поверхностного натяжения с концентрацией раствора, рассчитанная для прямолинейного участка кривой изотермы, описываемого уравнением  $y = -30,81x + 69,33$ , служит мерой поверхностной активности вещества. Отрицательные значения производной ( $d\sigma/dC = -30,81 < 0$ ) подтверждают факт положительной адсорбции молекул сапонинов на поверхности раздела фаз [5, 6]. При экстраполяции полученной прямой на минимальное значение концентрации (при  $C \rightarrow 0$ ) величина  $d\sigma/dC$  постоянна и определяет поверхностную активность, равную в нашем случае  $30,8 \cdot 10^{-3}$  Дж · м/моль. Порядок полученной величины согласуется с данными литературы для ряда других ПАВ, имеющих в своей структуре углеводородные и карбоксильные группы [6, 7]. При этом относительно высокое значение данной характеристики может свидетельствовать о полном переходе из объема в поверхностный слой большой гидрофобной части молекулы (аглика) сапонинов.

Следующей задачей являлось определение концентрации насыщения адсорбционного слоя, его толщины, а также площади, приходящейся на 1 молекулу в

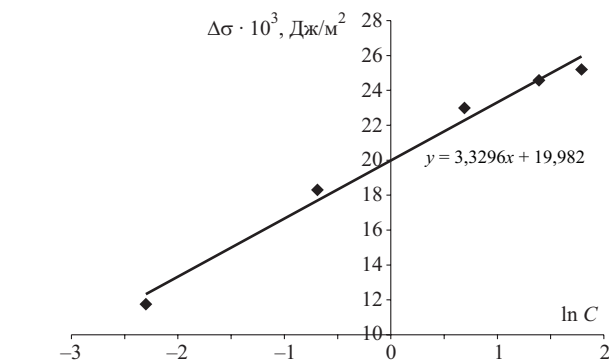


Рис. 4. Кривая зависимости  $\Delta\sigma$  —  $\ln C$  раствора сапонинов.

слое. Для этого обычно строят изотерму в координатах  $\Delta\sigma - \ln C$ , которая приведена на рис. 4.

Тангенс угла наклона прямой, представленной на рис. 4, определяет величину константы “а” в уравнении Шишковского [5, 6], с помощью которого, используя формулу  $a = A_\infty RT$ , рассчитывали предельную адсорбцию  $A_\infty$ . Ее величина составила  $A_\infty = 1,31 \cdot 10^{-6}$  моль/м².

Из уравнения Гиббса,

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln C}, \quad (5)$$

используя полученное значение предельной адсорбции  $\Gamma = A_\infty$  и проинтегрировав уравнение зависимости  $\sigma$  от  $\ln C$ , была рассчитана концентрация, соответствующая максимальной адсорбции, при которой завершается насыщение адсорбционного слоя. Она оказалась равной 0,21 ммоль/дм³, что значительно меньше величины ККМ (0,6 – 0,8 ммоль/дм³), т.е. насыщение адсорбционного слоя в растворе сапонинов достигается значительно раньше начала мицеллообразования в объеме раствора. Это полностью согласуется с литературными данными для других ПАВ [6, 8]. С помощью полученных данных, используя формулы [5, 6]:

$$S = 1/A_\infty N, \quad (6)$$

$$h = A_\infty M/\rho, \quad (7)$$

где  $N$  — число Авогадро;  $M$  — молекулярная масса, г/моль;  $\rho$  — плотность вещества, г/см³, были рассчитаны площадь ( $S$ ), приходящаяся на 1 молекулу и толщина адсорбционного слоя ( $h$ ), значения которых составили соответственно 120 и 1,31 нм. Величина адсорбционного потенциала составила 56,8 кДж/моль. Порядок и значение полученной величины согласуется с литературными данными [5, 7] для ряда алифатических углеводородов, при этом авторами отмечается, что наибольшие значения работы адсорбции будут соответствовать полному переходу в водную фазу всей гидрофильной части молекулы. Соответственно агликон сапонинов — олеаноловая кислота — целиком располагается на поверхности раствора, что также подтверждается величиной поверхностной активности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. K. Taskin, O. A. Caliskan, H. A. Hassan, et al., *Turkey J. Chem.*, No. 29, 561 – 569 (2005).
2. L. Alvarez, A. Zamilpa, S. Marguina, et al., *J. Mexic. Chem. Soc.*, 47(2), 173 – 177 (2003).
3. Н. Ш. Кайшева, Л. П. Мыкоц, В. А. Компанцев и др., *Фармация*, 4, 26 – 27 (2003).
4. Патент России № 2261253; Т. А. Брежнева, А. И. Сливкин, И. А. Власова и др., *Бюл. изобрет.*, № 27 (2005).
5. М. И. Гельфман, О. В. Ковалевич, В. П. Юстратов, *Коллоид. химия*, Лань, Санкт-Петербург (2005), сс. 15 – 40.
6. Е. Д. Шукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина, *Коллоидная химия, Высшая школа химия*, Москва (2004), сс. 61 – 120.
7. А. А. Абрамзон, Е. Д. Шукин (ред.), *Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества*, Справочник, Химия, Ленинград (1984), сс. 5 – 60.
8. А. А. Абрамзон, *Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение*, Химия, Ленинград, (1975), сс. 50 – 102.

Поступила 17.08.09

## DETERMINING SURFACTANT CHARACTERISTICS OF TRITERPENE SAPONINS – DERIVATIVES OF OLEANOLIC ACID

N. V. Mironenko, T. A. Brezhneva, T. N. Poyarkova, and V. F. Selemenev

Voronezh State University, Voronezh, Russia

Surfactant characteristics of triterpene saponins – derivatives of oleanolic acid have been calculated, including the critical concentration of micelle formation, surface activity, thickness of the adsorbed layer, area per molecule, etc. The obtained results facilitate the forecasting, implementation, and intensification of various processes with participation of these substances.

**Key words:** Surfactant characteristics, triterpene saponins, oleanolic acid derivatives, determination, micelle formation