

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Wydział Chemii
Zakład Chemii Fizycznej
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Poznań, 21.01.2013

dr Anna Jakubowska-Kozik
e-mail: annajak@amu.edu.pl
tel.: 61-829-1450

Autoreferat

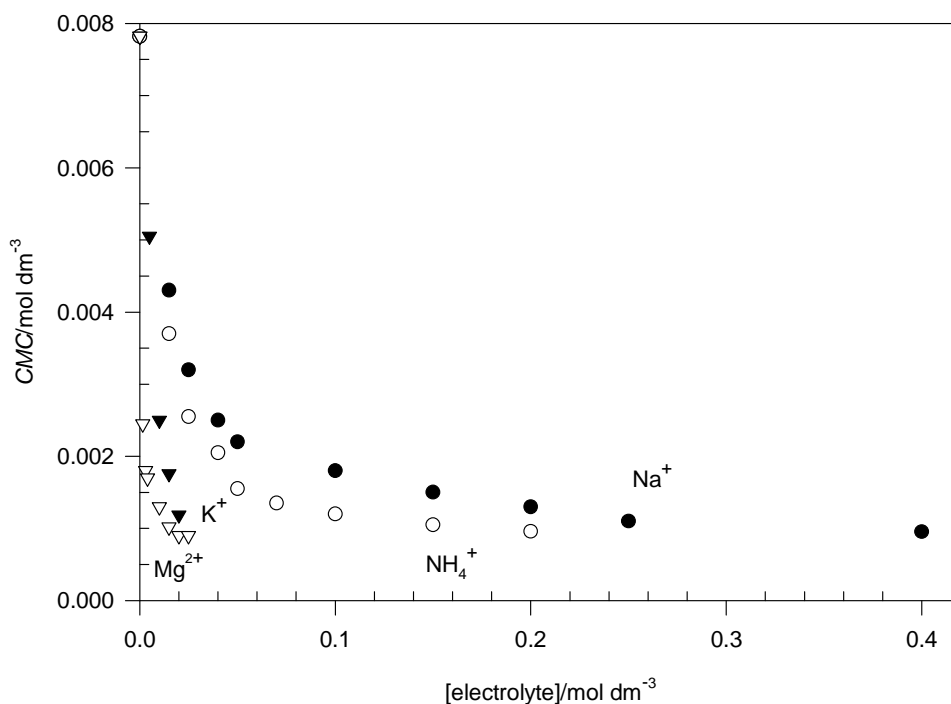
**Fizykochemiczne właściwości układów micelarnych
modyfikowanych dodaniem elektrolitów.
Specyficzne efekty jonowe (efekty Hofmeistera)**

Surfaktanty i tworzone przez nie układy micelarne, nadal w XXI wieku, cieszą się dużym zainteresowaniem. Pomimo dużego postępu w badaniu właściwości układów micelarnych, wciąż jeszcze istnieją niejasności i rozbieżności w ich opisie. Dlatego pełne poznanie właściwości surfaktantów w roztworach, a w szczególności warunków, w jakich monomery agregują się w micelle, jest bardzo pożądane. Z kolei efekty Hofmeistera odgrywają znaczącą rolę w wielu zjawiskach biologicznych i fizykochemicznych, jak na przykład: w rozpuszczalności soli, aktywności elektrolitów, zmianie napięcia powierzchniowego wody w obecności elektrolitów, wartościach pH, wartości potencjału dzeta, działaniu buforów, mikrostrukturze mikroemulsji, agregacji surfaktantów, punktach zmętnienia roztworów polimerów i surfaktantów, aktywności enzymów, działaniu jonów w kanałach jonowych membran biologicznych (transport jonów przez błony komórkowe), w rozwoju bakterii, w oddziaływaniu membran. Biologiczna aktywność komórki także jest powiązana ze specyficznymi efektami jonowymi. Występujące w biologii, chemii i farmacji efekty Hofmeistera, są w tych dziedzinach tak ważne jak prawa Gregora Mendla dla genetyki. Jednakże, w przeciwieństwie do praw dziedziczenia Mendla, efekty Hofmeistera nie są zrozumiałe. Właściwości jonów i ich oddziaływania z innymi cząsteczkami nadal nie są do końca jasne i trudno je przewidzieć.

W związku z powyższym, podjęłam próbę zbadania i wyjaśnienia specyficznych efektów jonowych w roztworach micelarnych w celu uzyskania lepszego, głębszego wglądu w oddziaływania jon – micela. Badania te prowadziłam w środowisku wodnym. Dla celów porównawczych i uzyskania możliwie pełnego opisu badanych zjawisk badaniom zostały poddane wodne roztwory trzech różnych substancji powierzchniowo czynnych: surfaktantu anionowego (dodecylo-siarczanu sodu, SDS), surfaktantu kationowego (bromku cetylo-trimetylo-amoniowego, CTAB) oraz irydujące roztwory surfaktantu amfoterycznego (tlenku *N*-tetradecylo-*N,N*-dimetyloaminy, C₁₄DMAO).

Uzyskane przeze mnie wyniki pozwoliły na sformułowanie szeregu wniosków zawierających istotne elementy nowości jak również na wyjaśnienie niektórych sprzecznych informacji literaturowych.

- Określałam wpływ rodzaju elektrolitu na krytyczne stężenie powstawania micel (*CMC*) i na stopień dysocjacji (α) micel dla surfaktantu anionowego (tj. dodecylo-siarczanu sodu, SDS) i surfaktantu kationowego (tj. bromku cetylo-trimetylo-amoniowego, CTAB). Na przykładzie surfaktantu anionowego określałam zmiany wartości *CMC* w zależności od stężenia danego elektrolitu dodanego do wodnego roztworu surfaktantu. Autorzy dotychczas publikowanych prac rozpatrywali wpływ jedynie chlorku sodu na micelizację SDS-u; w literaturze brakowało informacji o wpływie innych elektrolitów na proces micelizacji tego surfaktantu. W tym stanie wiedzy, podjęłam badania przebiegu procesu micelizacji surfaktantu zachodzącego w obecności szeregu elektrolitów. W roli elektrolitów stosowałam sole zawierające kationy jednowartościowe i dwuwartościowe występujące w obecności różnych anionów (chlorek sodu i potasu, fluorek sodu oraz nadchlorany sodu, amonu i magnezu). Dzięki aproksymacji wartości *CMC* w funkcji stężeń elektrolitów (rysunek 1 i równanie (1)) można wyznaczyć wartość *CMC* dla dowolnego stężenia danego elektrolitu. Stwierdziłam, że stopień dysocjacji micel może rosnąć lub maleć w funkcji stężenia elektrolitu dodanego do roztworu micelnego, co wyjaśnia wcześniejsze literaturowe sprzeczności w kwestii kierunku zmian wartości α w funkcji stężenia soli.



Rys. 1. Wpływ stężenia poszczególnych kationów elektrolitów na krytyczne stężenie powstawania micel dodecylo-siarcznu sodu dla temperatury 25 °C.

$$y = (a + bx)/(1 + cx) \quad (1)$$

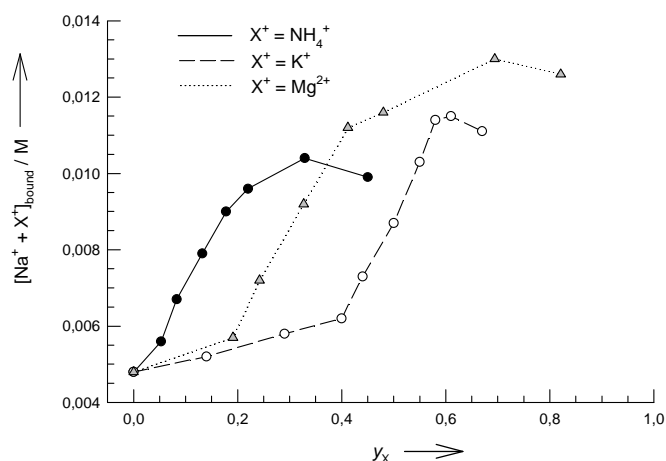
gdzie y oznacza CMC , x – stężenie elektrolitu wyrażone w $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

- Na przykładzie surfaktantu anionowego określiłam wpływ elektrolitów na wielkość (czyli liczbę agregacji i promień) micel, upakowanie w nich monomerów surfaktantu, ładunek, przewodnictwo i mikropolarność micel.
- Na podstawie wyników uzyskanych metodą spektrometrii mas z użyciem elektrorozpraszania jako metody jonizacji, ESI-MS, uszeregowałam jony pod względem ich rosnącego oddziaływania z monomerami trzech różnych typów surfaktantów.
 - Dla surfaktantu anionowego otrzymałam szereg: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{2+}$. W analogicznym szeregu rośnie wpływ kationów na wartości CMC i α oraz wielkość micel dodecylo-siarczanowych.
 - Dla surfaktantu kationowego otrzymałam szereg: $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{Br}^-$. W takim samym szeregu aniony powodują zmianę stopnia dysocjacji

micel cetylo-trimetylo-amoniowych. Ponadto ten szereg anionów jest podobny do szeregu, w którym aniony zostały przeze mnie uporządkowane pod względem ich rosnącego wpływu na wartości *CMC* surfaktantu; jedynie jony azotanowe i bromkowe są w tych szeregach zamienione miejscami.

- Dla surfaktantu amfoterycznego otrzymałam szeregi jonów: $H^+ < Na^+ < K^+$ oraz $ClO_4^- < F^- < Cl^-$. W podobnych szeregach jony zaburzają przy rozdziale fazowym strukturę irydującego roztworu micel plastrowych tlenku *N*-tetradecylo-*N,N*-dimetyloaminy, $C_{14}DMAO$.
- Zaprezentowałam nowe zastosowania i możliwości spektrometrii mas. Wykazałam, że metodę ESI-MS można wykorzystać do:
 - badania konkurencji pomiędzy jonami prowadzącego do ilościowego oszacowania, które jony są preferencyjnie wiązane do powierzchni micel,
 - określenia składu podwójnej warstwy Sterna tworzonej wokół miceli lub przy innych powierzchniach granicznych,
 - badania ilościowego specyficznych efektów jonowych przy powierzchniach granicznych.
- Ustaliwszy z pomiarów spektrometrycznych skład otaczającej micelę podwójnej warstwy Sterna, określiłam, które przeciwjony – pochodzące od surfaktantu czy też pochodzące od dodanego elektrolitu – mają decydujący wpływ na wartości *CMC* oraz na stopień dysocjacji, wielkość, kształt i mikropolarność micel. Ponadto, na podstawie uzyskanych wyników badań wywnioskowałam, że specyficzne oddziaływania jonów w fazie gazowej są podobne do tych istniejących w ciekłej fazie wodnej oraz że specyficzne oddziaływania przeciwjonów ze zlokalizowanymi na powierzchni miceli grupami polarnymi surfaktantu są podobne do specyficznych oddziaływań tych jonów z grupami polarnymi surfaktantu występującego w roztworze w formie monomerów.
- Opracowałam krzywe kalibracyjne (rysunek 2), z których dla danej, znanej wartości ułamka y_X monomerów dodecylo-siarczanowych, związanych w obecności danego elektrolitu z przeciwjonami X^+ , można odczytać stężenie

molowe przeciwjonów Na^+ i X^+ związanych z powierzchnią micel surfaktantu. Wartości y_X są otrzymane dla danego stężenia elektrolitu z pomiarów ESI-MS, a jony Na^+ i X^+ pochodzą odpowiednio od surfaktantu i od dodanego elektrolitu.

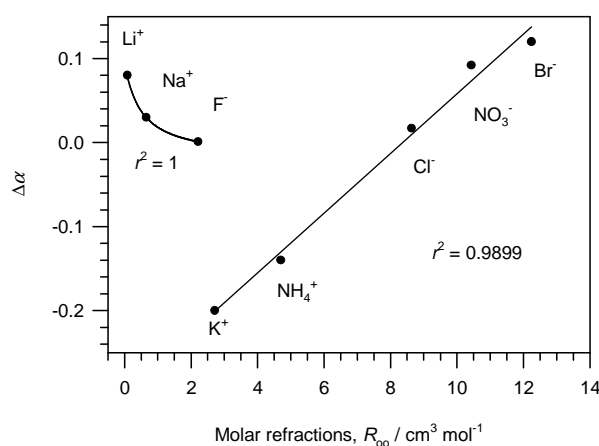


Rys. 2. Zależność pomiędzy wartościami y_X a całkowitym stężeniem molowym $[\text{Na}^+ + \text{X}^+]_{\text{wiąz}}$ przeciwjonów związanych z powierzchnią micel dodecylsiarczanowych w obecności KCl , NH_4ClO_4 lub $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (gdzie X jest kationem danego elektrolitu).

- Badając spektrometrycznie jony kompleksowe, powstałe w wyniku połączenia jednego przeciwjonu z dimerem surfaktantu kationowego, uszeregowałam aniony soli pod względem ich rosnącego oddziaływania z dimerami surfaktantu: $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$. Otrzymany szereg anionów jest szeregiem elektroselektywnym. Takie jony kompleksowe być może są tworzone w roztworach premicelarnych surfaktantu. W takim razie można przypuszczać, że i w takich roztworach oddziaływanie przeciwjonów z dimerami surfaktantu związane jest głównie z efektem elektroselektywnym.
- Dostarczyłam dowodów wskazujących, że specyficzne efekty jonowe występujące w oddziaływaniu jonów z powierzchnią micel zarówno surfaktantu anionowego, kationowego jak i amfoterycznego są równocześnie determinowane przez dwa główne czynniki, a mianowicie: przez rodzaj jonów (tj. ich naturę kosmotropową lub chaotropową) oraz przez ich polaryzowalność. W przypadku natomiast jonów nadchloranowych, ich wiązanie do powierzchni micel plastrowych C_{14}DMAO

zależy dodatkowo od rozmiarów występujących przy powierzchni micel przeszkód sterycznych.

- Dla surfaktantu anionowego i kationowego wykazałam zależność pomiędzy polaryzowalnością jonów chaotropowych i kosmotropowych a zmianą stopnia dysocjacji micel, wynikającą z obecności tych jonów (rysunek 3). Z zależności tej można wnioskować o wielkości sił (elektrostatycznych i dyspersyjnych) wiązania jonów do powierzchni micel oraz o związanej z tym zmianie stopnia dysocjacji micel.



Rys. 3. Zależność pomiędzy refrakcją molową, R_{oo} , jonów a zmianą stopnia dysocjacji micel SDS-u i CTAB, $\Delta\alpha = \alpha_{\text{elektrolit}} - \alpha_0$, będącą wynikiem dodania danych jonów do roztworu surfaktantu, r^2 jest kwadratem współczynnika korelacji.

W związku z różnorodnym zastosowaniem surfaktantów i układów micelarnych oraz z ogromnym znaczeniem efektów Hofmeistera, przeprowadzone przeze mnie badania są ważne i otrzymane z nich wyniki mogą być zastosowane w wielu dziedzinach nauki (biologii, chemii, farmacji). Dzięki otrzymanym wynikom badań uzyskuje się lepszy, głębszy wgląd w oddziaływania jon – micela. Ponieważ strukturalnie proste i termodynamicznie trwałe micelle w środowisku wodnym są między innymi stosowane jako modelowe układy membran biologicznych, to uzyskane przeze mnie informacje dotyczące oddziaływań jon – micela mogą być na przykład wykorzystane przy

wyjaśnieniu działania jonów w kanałach jonowych membran biologicznych (transport jonów przez błony komórkowe).

Anna Jakubowska-Kozik