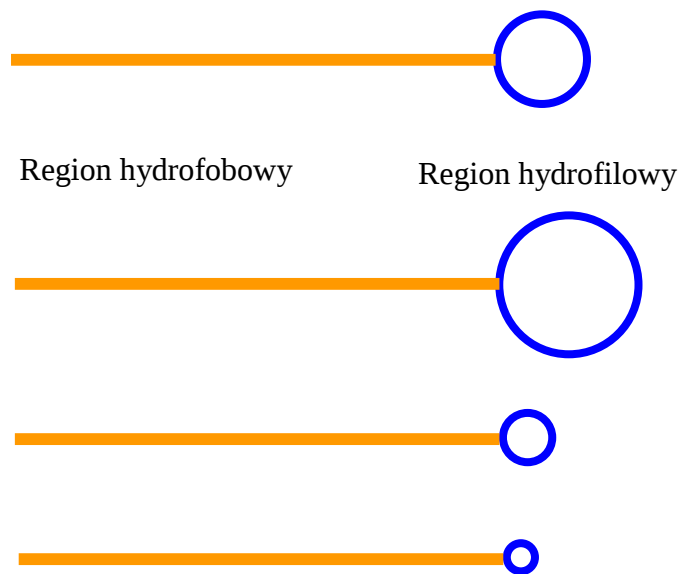


AMFIFIL, ZWIĄZEK AMFIFILOWY

- związek chemiczny charakteryzujący się posiadaniem wyraźnie rozdzielonych regionów
 - hydrofilowego (wodolubnego)
 - hydrofobowego (wodonierozpuszczalnego – lipofilnego)



SURFAKTANT

związek chemiczny obniżający napięcie powierzchniowe wody lub roztworu wodnego. Używana jest również nazwa TENSYD

DETERGENT

Produkt opracowany dla utrzymywania n.p. związków hydrofobowych lub innych amfifilów w postaci rozpuszczonej w roztworze wodnym

Typy surfaktantów

- A. Anionowe
- B. Kationowe
- C. Niejonowe
- D. Amfoteryczne czy też Zwitterjonowe
- E. Polimerowe
- F. Silikonowe
- G. Fluorosurfaktanty

Surfaktanty/Detergenty

Należą do nich związki naturalne, syntetyczne oraz semisyntetyczne

Niejonowe

Pochodne cukrów

Alkiloglukopiranozydy

Alkilotioglukopiranozydy

Alkilomaltopiranozydy

Alkilotiomaltopiranozyd

Alkilogalaktopiranozyd

Alkilosacharozy

Glukamidy

Pochodne oligoetylenoglikolu

Alkilopolioksyetyleny

Fenylopolioksyetyleny

Dimetyloamino-N-oksydy

Pochodne cholanu

n-Oktylo hydroksyalkilosulfoksydy

Sulfobetainy

Fosfocholiny

Zwitterjonowe

Kwasy żółciowe

Jonowe

Lipidy jako amfifile

Mydła

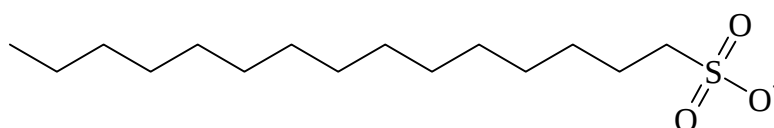
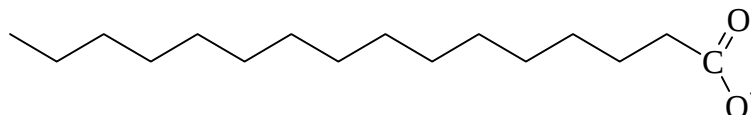


Fosfolipidy

Glikolipidy

Cholesterol

Mydła (sole kwasów alkilokarboksylowych) a sole kwasów alkilosulfonowych



Kwasy karboksylowe są słabszymi kwasami od kwasów sulfonowych więc jony karboksylanowe są bardziej zasadowe od jonów sulfonianowych.

Dlatego też mydła są silniej zasadowe od detergentów i działają bardziej drastycznie.

Co więcej, jony karboksylanowe tworzą nierozpuszczalne sole z jonami wapnia, czego nie tworzą jony sulfonianowe

OKREŚLANIE AMFIFILOWOŚCI

A. wyznaczanie współczynnika podziału olej/woda
($\log P_{o/w}$)

- metoda klasyczna (rozdzielacz)
- metody chromatograficzne

B. HLB = Hydrophilic-Lipophilic Balance

$$HLB = 0,36 \ln \left(\frac{C_o}{C_w} \right) + 7$$



Skala HLB zawiera się w zakresie od 0 do 40.
Amfifile o małej wartości HLB są mniej rozpuszczalne w wodzie a bardziej w olejach, natomiast wysokie wartości HLB charakteryzują amfifile zachowujące się odwrotnie.

Obecnie HLB oblicza się również numerycznie w oparciu o budowę cząsteczki surfaktantu

- Systemy fragmentacji hydrofobowej
 - Rekker
 - Klopman
 - Hansch

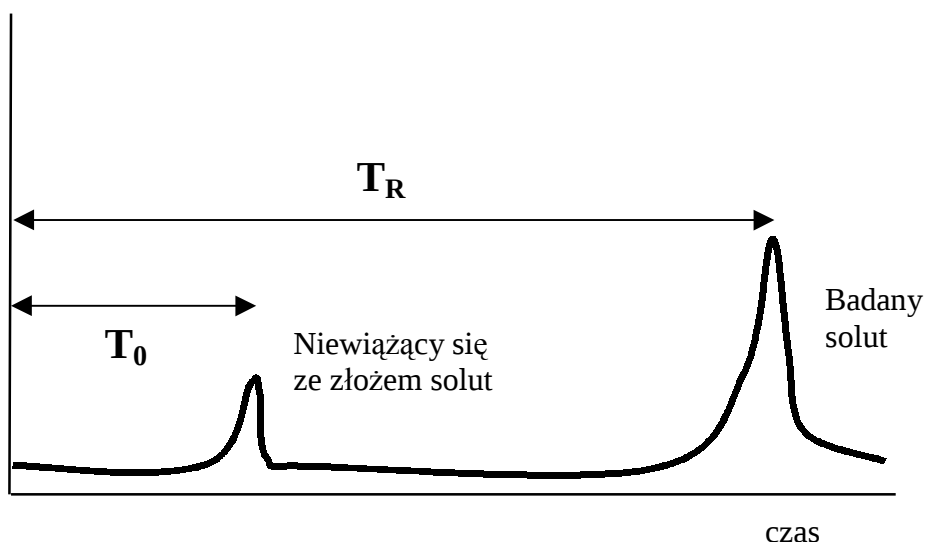
Zależnie od wartości HLB surfaktanty wykazują różne funkcje (zastosowania)

Wartość HLB	Funkcja
3 - 6	Emulgacja wody w oleju
7 - 9	Czynnik zwilżający
8 - 15	Emulgacja oleju w wodzie
12 - 15	Detergent
15 - 18	Solubilizacja

Wartości HLB niektórych detergentów

HLB	Nazwa	Reszta/y hydrofobowe
1.8	SPAN 85	Trójoleinian
2.1	SPAN 65	Trójstearynian
4.3	SPAN 80	Oleinian
4.7	SPAN 60	Stearynian
5.2	Brij 52	Heksadecyl
6.7	SPAN 40	Palmitynian
8.7	SPAN 20	Laurynian
9.6	Tween 61	Stearynian
9.8	Brij 30	Docecyl
10.5	Tween 65	Trójoleinian
11.0	Tween 85	Trójoleinian
12.4	Triton X-114	Oktyl
12.9	Brij 56	Heksadecyl
13.5	Triton X-100	Octyl
14.9	Tween 60	Stearynian
15.0	Tween 80	Oleinian
15.6	Tween 40	Palmitynian
15.8	Brij 58	Heksadecyl
16.0	Triton X-165	Oktyl
16.7	Tween 20	Laurynian
16.9	Brij 35	Dodecyl
17.3	Triton X-305	Oktyl
17.9	Triton X-405	Oktyl
18.0	Myrj 59	Stearynian
27.0	Pluronic F 108	m=55
29.0	Pluronic F 68	m=30

Wyznaczanie $\log P_{o/w}$ przez HPLC na fazach odwróconych RP 8, RP 18 (ODS)



1. W danym układzie elucyjnym wyznaczyć czasy retencji T_0 oraz T_R dla kilku związków odnośnikowych
2. Obliczyć wartość $\log k'$ ze wzoru

$$\log k' = \log \left(\frac{T_R - T_0}{T_0} \right)$$

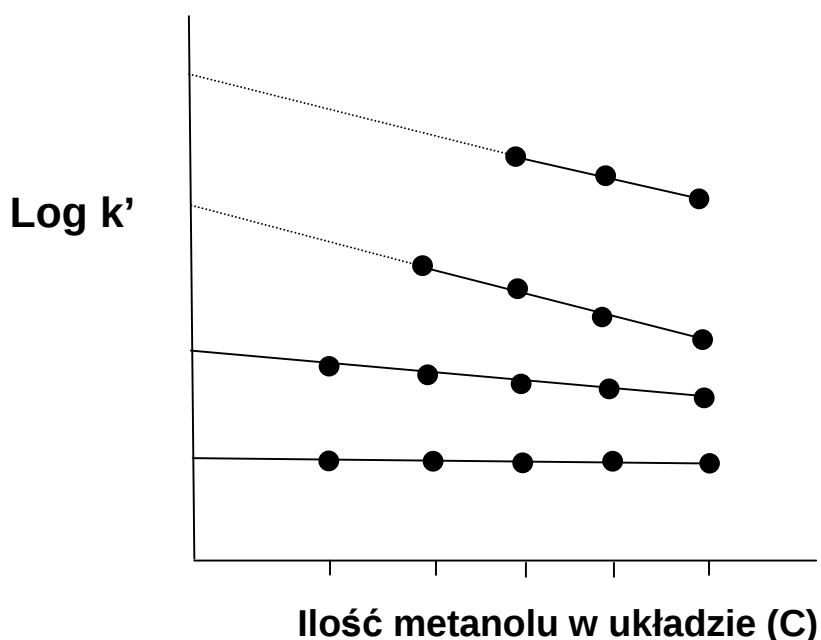
3. Wyznaczyć zależność pomiędzy $\log k'$ a $\log P_{o/w}$ przez analizę regresji liniowej ($\log P_{o/w} = a \log k' + b$)
4. Wyznaczyć T_R dla badanego związku i obliczyć $\log k'$
5. Wyznaczyć/obliczyć $\log P_{o/w}$ badanego związku korzystając z zależności obliczonej w pkt. 3.

Wyznaczanie $\log P_{o/w}$ przez HPLC na fazach odwróconych RP 8, RP 18 (ODS)

Układ wielorozpuszczalnikowy

Zamiast stosować tylko jeden układ rozpuszczalników stosuje się kolejne wyznaczanie $\log k'$ dla wzorców i badanej substancji dla chromatogramów rozwijanych w układach zawierających coraz większe ilości wody.

Następnie z uzyskanych danych wykreśla się zależność $\log k' = f(\% \text{ wody w poszczególnych układach})$



Wtedy

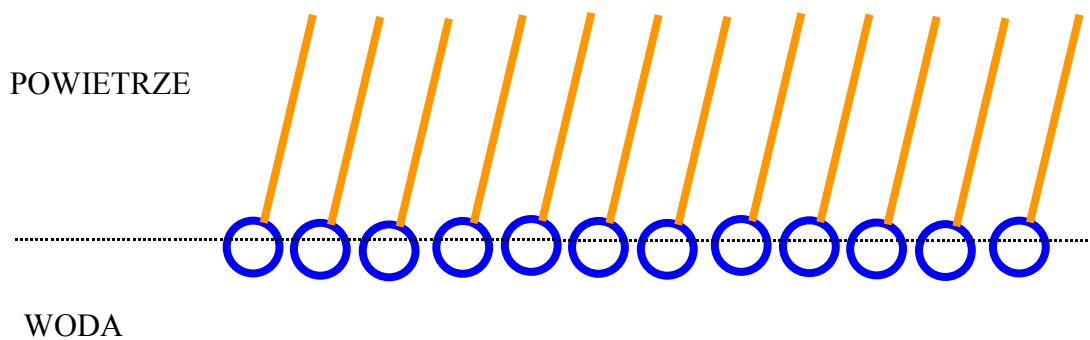
$$\log k' = \log k'_0 + mC$$

Zależność ta wskazuje jakie będą wartości $\log k'$ dla układu (hipotetycznego) niezawierającego metanolu. Z wykresu $\log k'_0 = f(\log P \text{ wzorców})$ wyznaczy się w sposób podobny do poprzedniego $\log P$ związku badanego.

Zachowanie się amfifilów w roztworach wodnych

Substancje powierzchniowo czynne gromadzą się na granicy faz. Jest to determinowane różnicami w hydrofobowości tych faz i właściwościami amfifilowymi surfaktantów.

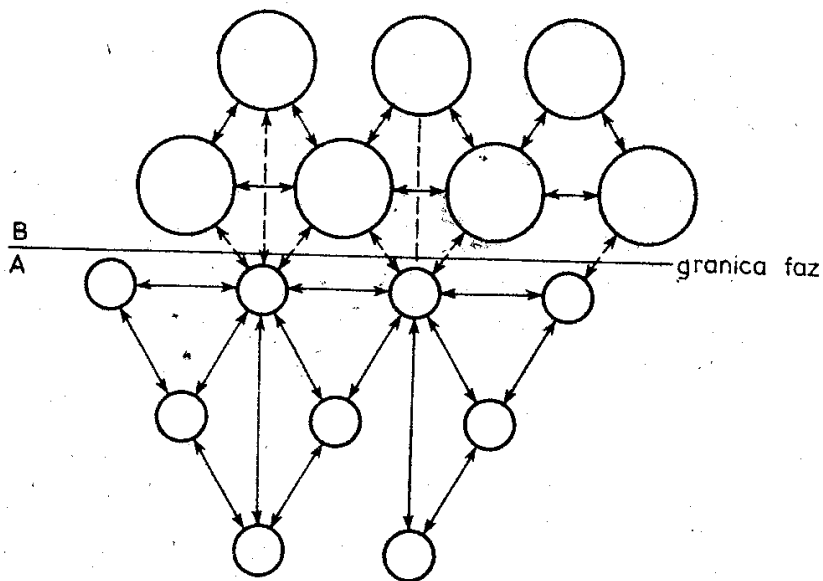
Ściślej: oddziaływanie cząsteczek wody z grupami CH_2 jest niezwykle słabe w porównaniu z oddziaływaniem między cząsteczkami wody – prowadzi to do wypychania łańcuchów węglowodorowych z wnętrza fazy wodnej.



Zjawisko tworzenia przez niepolarne łańcuchy warstw adsorpcyjnych określa się terminem

oddziaływanie hydrofobowe

Jest to mylące, gdyż przyczyną wypierania niepolarnych części z wnętrza wody nie jest oddziaływanie między łańcuchami ale między łańcuchami a wodą.



Schemat oddziaływań międzycząsteczkowych na granicy dwóch skondensowanych faz A i B

Gdy ciecz pokryta jest warstwą innej, nie mieszającej się z nią cieczy, na granicy faz powstaje napięcie międzyfazowe uwarunkowane zarówno oddziaływaniem jednakowych cząsteczek tej samej cieczy jak i oddziaływaniem cząsteczek jednej cieczy z cząsteczkami drugiej cieczy.

Energia oddziaływania na powierzchniową cząsteczkę cieczy A jest równa energii oddziaływania V_{AA} między cząsteczkami cieczy A pomniejszonej o energię oddziaływania V_{AB} cząsteczek A z cząsteczkami B. Oddziaływanie na powierzchniową cząsteczkę cieczy B jest określone analogicznie przez różnicę $V_{BB} - V_{AB}$. Całkowita energia oddziaływania na granicy dwóch faz wynosi więc

$$V = V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB}$$

Zagęszczenie surfaktantu na granicy faz powoduje zmniejszenie napięcia powierzchniowego.

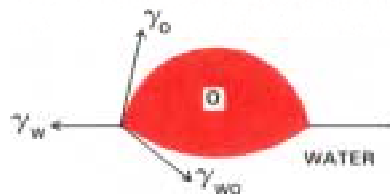
Ale jest to możliwe tylko wtedy gdy surfaktant/amfifil posiada dodatnią energię rozprzestrzeniania na powierzchni wody. Dla przewidywania czy amfifil będzie się rozprzestrzeniał na powierzchni wody przydatne jest **równanie Harkinsa**

γ_w – napięcie powierzchniowe wody

γ_o – napięcie powierzchniowe oleju na interfazie olej/powietrze,

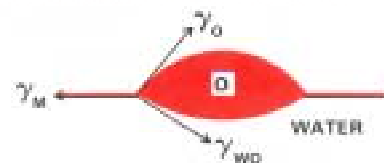
γ_{wo} – napięcie międzyfazowe olej-woda

$$S = \gamma_w - \gamma_o - \gamma_{wo}$$



if $S = (-)$, no spreading

e.g. Long chain paraffin
 $S = 73 - 30 - 65$
 $S = -12$



if $S = (+)$, spreading

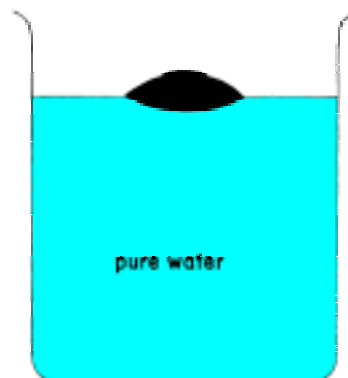
e.g. Long chain fatty acid
 $S = 73 - 32 - 16$
 $S = +25$

Podział amfifilów w zależności od ich zachowania w roztworach wodnych

Klasa	Zachowanie na powierzchni roztworu wodnego	Zachowanie w roztworze wodnym	Przykłady
Niepolarne amfifile	nie tworzą monowarstw	nierozpuszczalne	Węglowodory, cholestan, benzopireny, woski, etery alkoholi, estry cholesterolu i kwasów tłuszczowych
Polarne amfifile I. nierozpuszczalne, niepęczniejące	stabilne monowarstw	nierozpuszczalne	Triglicerydy, zdysocjowane kwasy tłuszczowe, długołańcuchowe alkohole, długołańcuchowe aminoalkohole, długołańcuchowe aldehydy, fitole, retinole, wit A, wit E, wit K, wit D, cholesterol
II. nierozpuszczalne, pęczniejące	stabilne monowarstw	ciekłe kryształy	Fosfolipidy, monoglicerydy, glikolipidy, hydroksykwasy tłuszczowe, monoetery glicerolu
III. rozpuszczalne A. mezomorficzne	niestabilne monowarstw	micele, ciekłe kryształy	Mydła, lizofosfolipidy, gangliozydy, większość anionowych, kationowych i niejonowych detergentów, acylo-CoA, cerebrozydy
B. nie mezomorficzne	niestabilne	micele	Sole kwasów żółciowych, saponiny

Amfifile niepolarne

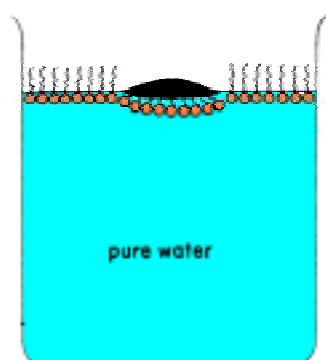
Są nierozpuszczalne w roztworze i nie tworzą monowarstwy – mają ujemne ciśnienie rozprzestrzeniania się. Nie posiadają składnika polarnego w cząsteczce lub jest on zbyt mały w stosunku do reszty hydrofobowej. Naniesione na powierzchnię roztworu wodnego tworzą soczewkowatą kroplę.



Amfifile polarne

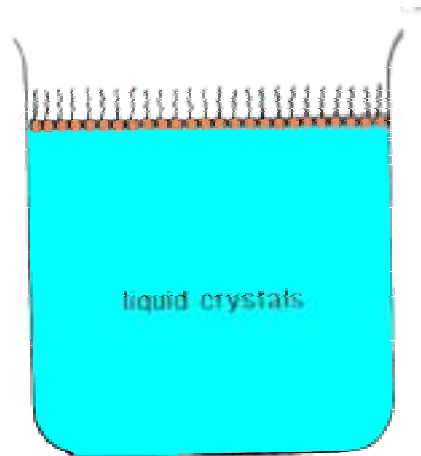
I. nierozpuszczające się, nie pęczniejące

Są nierozpuszczalne w roztworze lecz rozprzestrzeniają się na powierzchni tworząc stabilną monowarstwę. Ich ciśnienie rozprzestrzeniania się jest dodatnie.



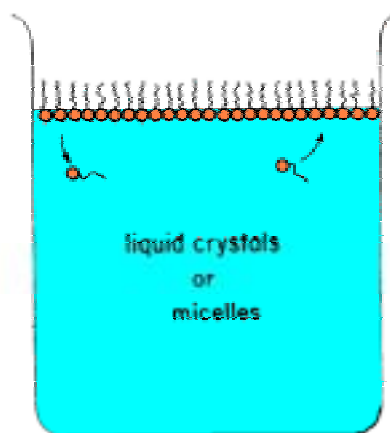
II. nierozpuszczalne, pęczniejące amfifile

Są zasadniczo nierozpuszczalne w wodzie lecz podlegają liotropowemu mezomorfizmowi – tworzą fazy ciekłokrystaliczne, czyli amfifil jest nierozpuszczalny w wodzie ale woda rozpuszcza się w hydrofilowych ich częściach powodując ich pęcznienie (najczęściej ograniczone). Tworzą wiele faz ciekłokrystalicznych.



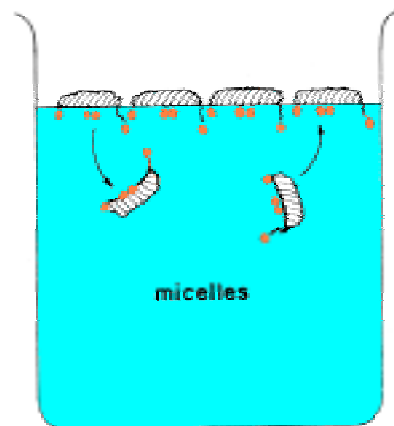
III A. amfifile rozpuszczalne, mezomorficzne

Przy niskich stężeniach wody tworzą ciekłe kryształy, przy wysokich ulegają rozpuszczeniu tworząc micide.



III. B. Amfifile rozpuszczalne, nie mezomorficzne

Ulegają rozpuszczeniu w wodzie, nie tworzą monowastw i faz ciekłokrystalicznych lecz tworzą micle.



W przypadku pewnych amfifilów/surfaktantów (grupa II i IIIA) na granicy faz występuje **warstwa jednocząsteczkowej grubości (monowarstwa)**

Z tego powodu różnicę ($V_{BB} - V_{AB}$) można pominąć i energia oddziaływania na granicy faz wynosi

$$V = V_{AA} - V_{BB}$$

Im silniejsze jest oddziaływanie V_{AB} i im gęstsze jest upakowanie zaadsorbowanych cząsteczek, tym znaczniejsze jest obniżenie napięcia powierzchniowego.

Ponieważ cząsteczki wody oddziałują znacznie silniej z polarnymi grupami niż z łańcuchami węglowodorowymi to grupy polarne wywierają dominujący wpływ na obniżenie napięcia powierzchniowego, zwłaszcza, gdy cząsteczki zorientowane są prostopadle do granicy faz.

Dla badania właściwości amfifilowych wykorzystuje się techniki umożliwiające badanie zachowania się cząsteczek amfifilu na granicy faz, szczególnie fazy wodnej i powietrza, czy pomiary napięcia powierzchniowego

Obecnie najczęściej stosuje się dwie techniki:

Technikę Langmuira-Adama

Technikę Wilhelmię

W obu zasadniczymi częściami są:

- korytko wykonane z hydrofobizowanego szkła lub teflonu.
- ruchoma hydrofobowa bariera,
- czujnik zmian napięcia powierzchniowego ("waga powierzchniowa")

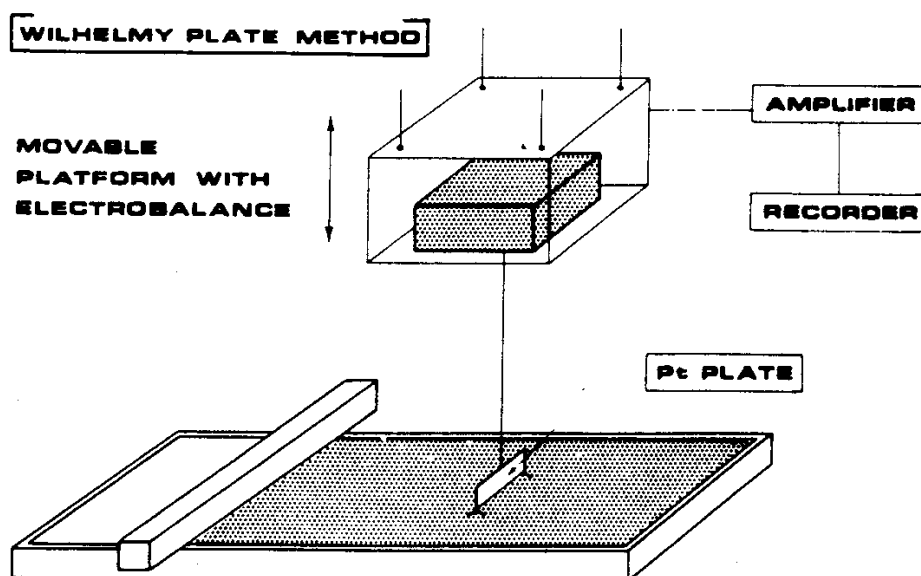
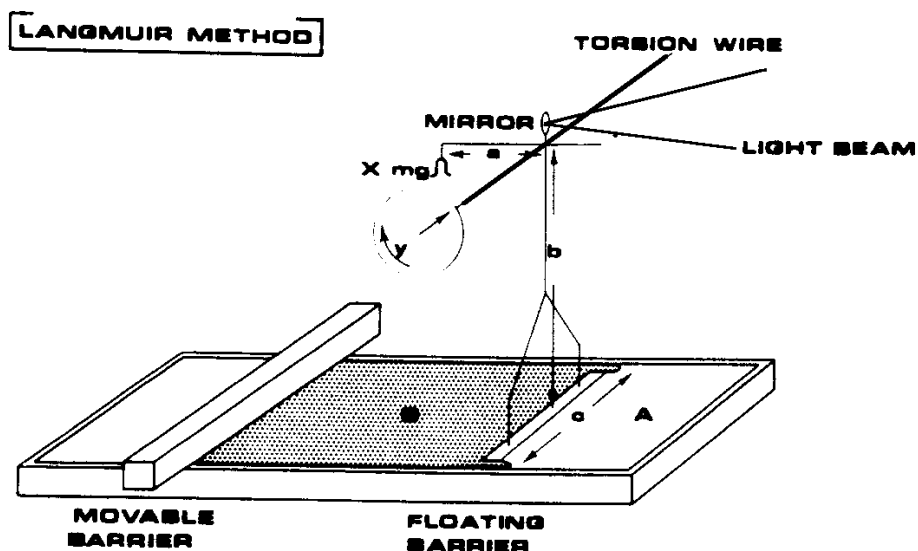


FIG. 1. Measurement of surface pressures with the Langmuir-Adam surface balance.

FIG. 2. Measurement of surface tensions with the Wilhelmy plate method.

Obie techniki umożliwiają pomiar nie tylko napięcia powierzchniowego ale i tzw. **ciśnienia powierzchniowego**, które jest **różnicą** napięć powierzchniowych

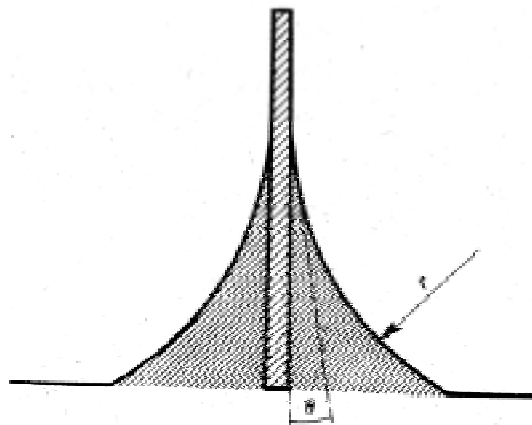
$$\sigma_0 - \sigma \equiv \Delta\sigma \text{ (ciśnienie powierzchniowe)}$$

W technice **Langmuira-Adama** jako czujnik zmian napięcia powierzchniowego występuje **ruchoma, hydrofobowa bariera**, której brzegi połączone są z brzegami korytka nasyconymi ciekłą parafiną nitkami. Bariera połączona jest z **drutem skrętnym**, oraz **ramieniem wagi**. Jeśli masa x jest wymagana do skrócenia drutu o kąt y aby ruchoma bariera powróciła do pozycji zerowej wtedy czułość wagi opisywana jest wzorem:

$$\frac{(X \times a \times g)}{(b \times c \times y)} \quad \text{dyn/cm/stopień}$$

a i b są długościami ramion wagi a g jest stałą ciężenia.

Zasada techniki Wilhelmi



Gdy do powierzchni interfazowej dotknie się cienką prostopadłą do niej płytką, powstanie cylindryczny menisk. Ponieważ promień krzywizny prostopadły do płaszczyzny rysunku jest nieskończenie duży, krzywiznie odpowiada różnica ciśnień

$$\Delta p = \frac{2 \sigma}{r}$$

W stanie równowagi mechanicznej różnica ciśnień jest równoważona przez ilość cieczy, która wznosi się ponad pozostałą cieczą. Maksymalna ilość podniesionej cieczy jest osiągana przy całkowitym zwilżeniu płytki, czyli wtedy gdy kąt zwilżania jest równy zeru, gdy siła jest wszędzie prostopadła do płytki (płaska płytka), gdy ściany płytki są do siebie prostopadłe i gdy dolna krawędź płytki pokrywa się z poziomem cieczy.

Dokonywane są pomiary zmiany napięcia powierzchniowego poprzez pomiary różnicy masy wody przylegającej do płytki czujnika przy próbie wyrwania płytki z cieczy.

Wtedy:

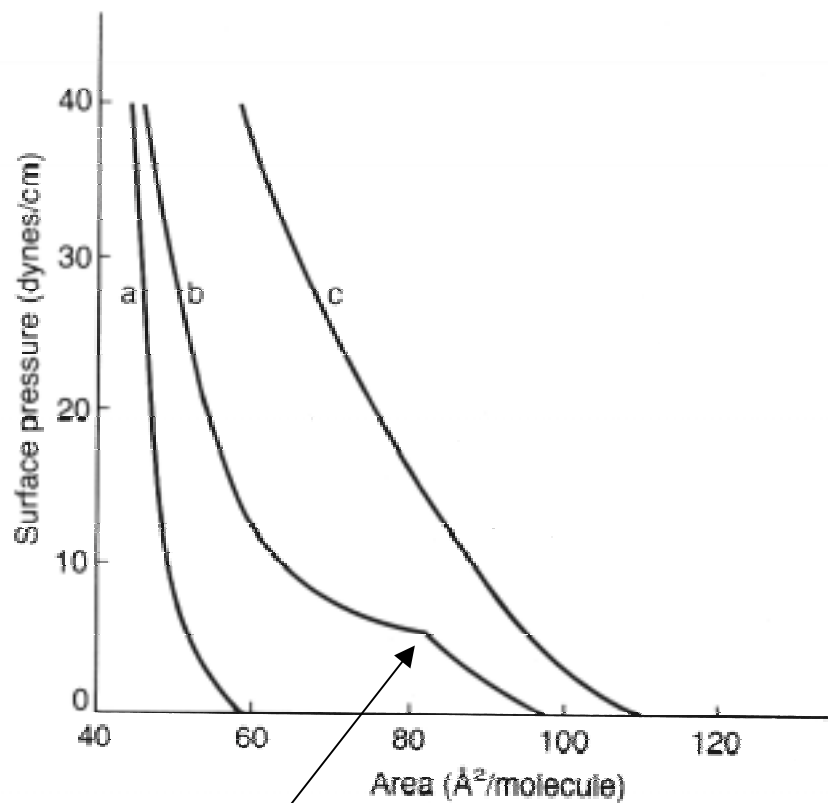
$$\sigma = \frac{G}{U} \text{ dyn/cm}$$

G – zmiana masy płytki,
 U – obwód płytki $= 2(l + b)$

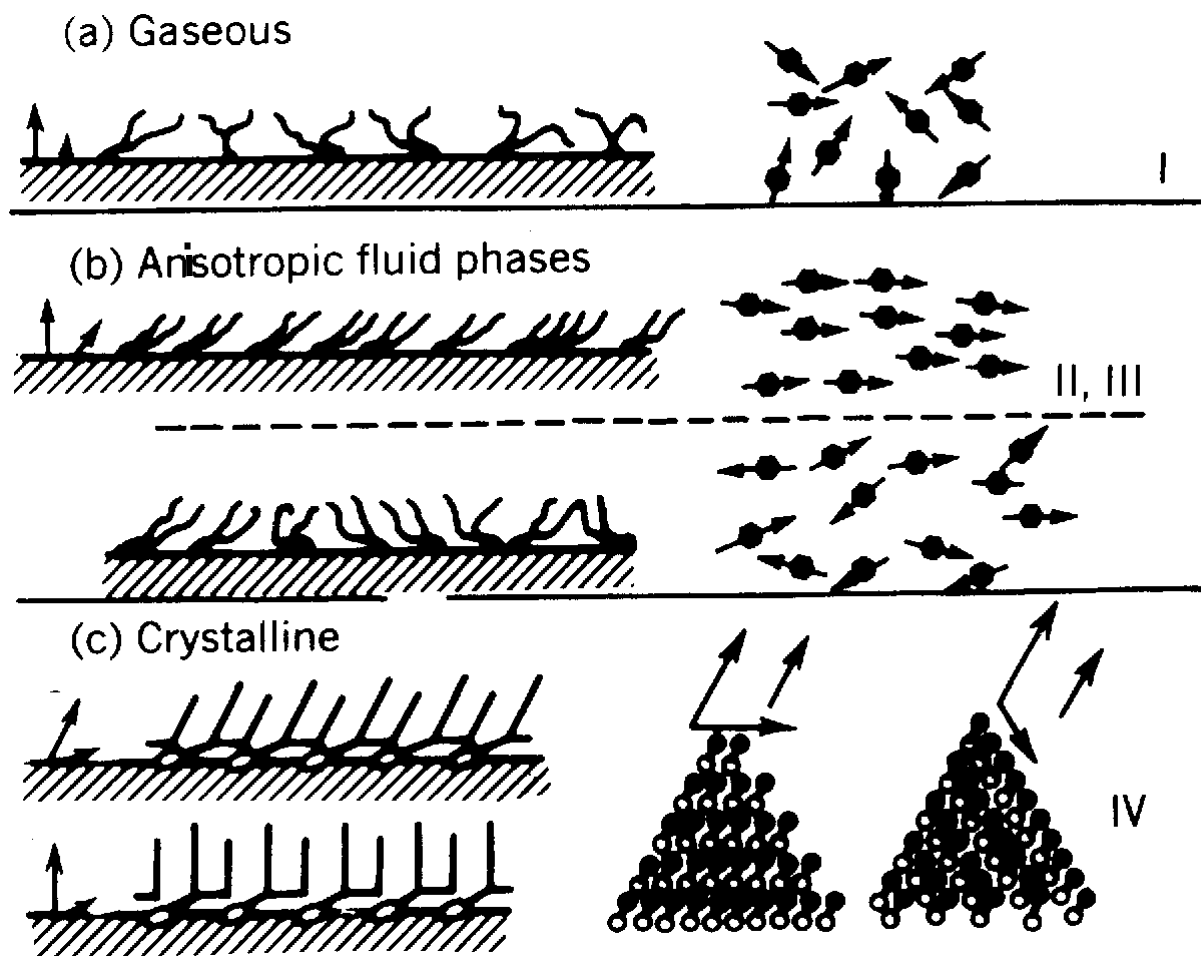
Dla minimalizacji kąta zwilżania stosuje się płytki z rowkami, porowate lub też z bibuły

Podczas przesuwania ruchomej bariery w stronę czujnika, zmniejsza się powierzchnia zajmowana przez monowarstwę a tym samym przez pojedyncze cząsteczki amfifilu. Zmienia się ich upakowanie i oddziaływania. Wykresy zależności ciśnienia powierzchniowego od powierzchni monowarstwy określane są skrótowo wykresami

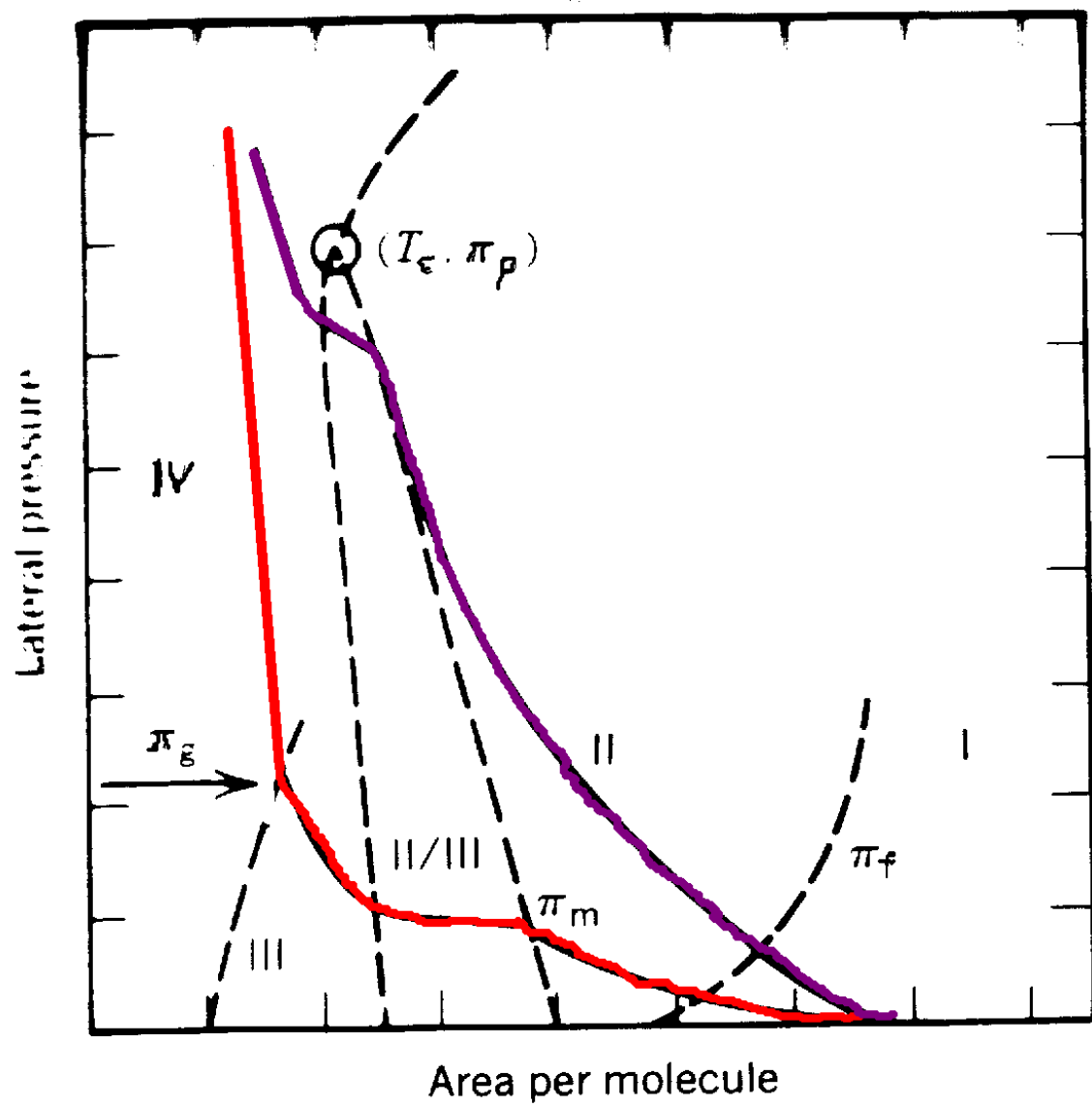
π/A (pressure/area)



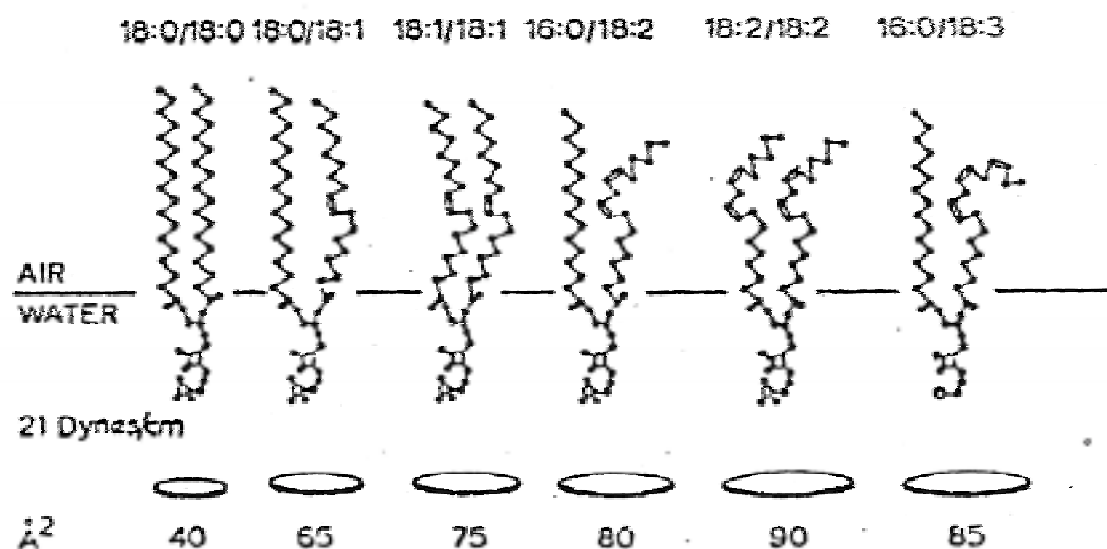
- nieciągłości wykresu – przejścia fazowe
- punkt załamania monowarstwy – cząsteczki ściśnięte maksymalnie, dalsza kompresja niszczy monowarstwę



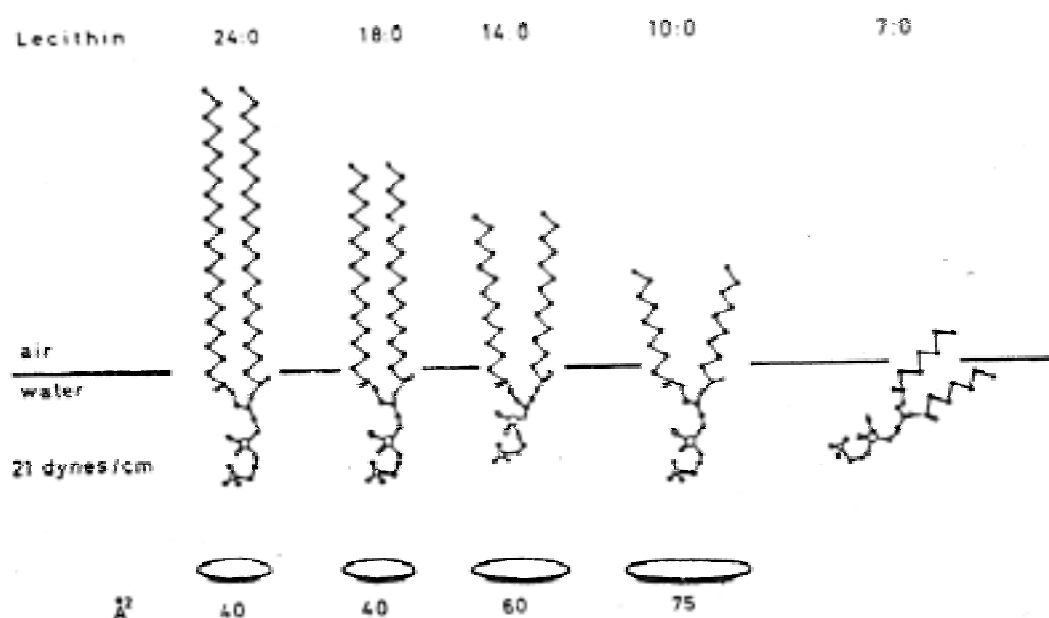
- Przy niskich π (region I) powierzchnia zajmowana przez cząsteczkę jest bardzo duża i mogą się poruszać przypadkowo, leżąc na powierzchni wody. Zmiana powierzchni zmienia π w niewielkim stopniu.
- Przy dalszej kompresji, poza pewnym punktem π zaczyna się zmieniać tak, że zachowana jest zależność $\pi A = RT$. Cząsteczki znajdują się w regionie II. A następnie regionie III.
- Dalsza kompresja prowadzi do przejścia w region IV

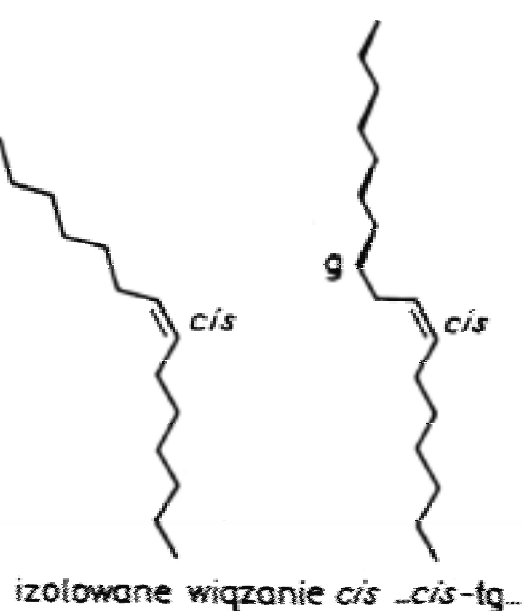
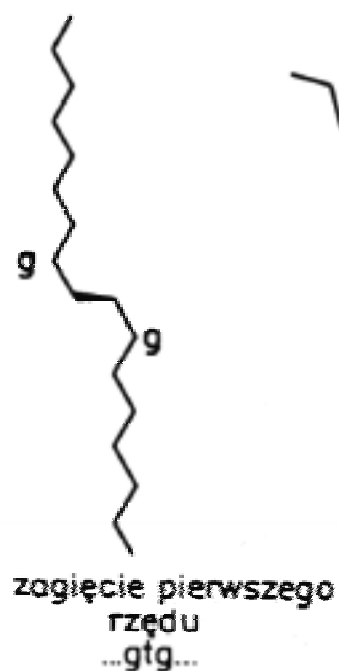
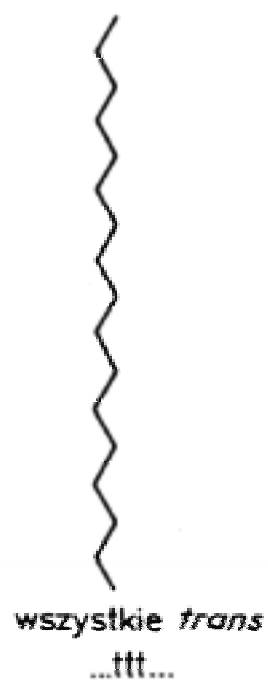
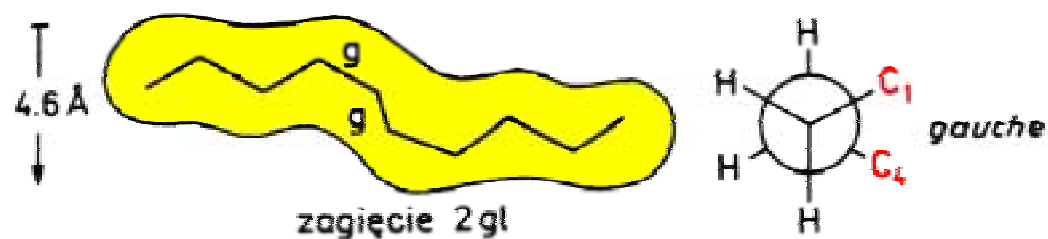
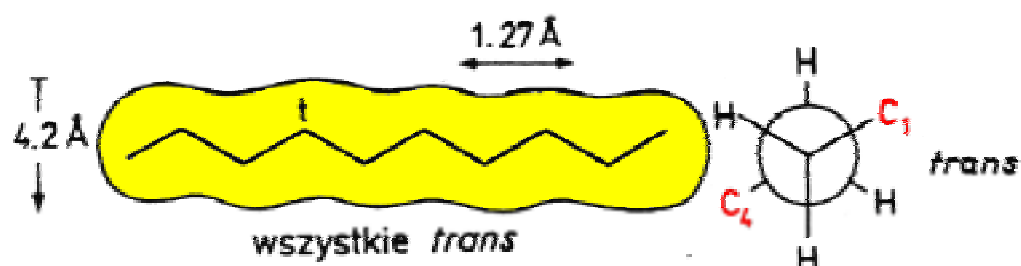


EFFECT OF UNSATURATION ON THE MOLECULAR AREA OF LECITHIN IN MONOLAYERS



EFFECT OF FATTY ACID CHAIN LENGTH ON THE MOLECULAR AREA OF LECITHIN IN MONOLAYERS





Amfifile w roztworze wodnym

Po wprowadzeniu pewnych czasteczek amfifilów grupy III do roztworu wodnego uzyskuje się czwarty stan materii – nie krystaliczny i nie ciekły lecz ciekło-krystaliczny, zwany również stanem mezomorficznym.

Ciekłe kryształy posiadają cechy zarówno cieczy jak i stałych kryształów. Mają zarówno pewne uporządkowanie jak i pewien stopień płynności.

Wiele substancji może tworzyć ciekłe kryształy pod wpływem zmian środowiska:

1. temperatury, ciśnienia, pola magnetycznego, pola elektrostatycznego
a także
2. zmian ilości drugiego składnika, np. wody.

Ciekłe kryształy mają różne struktury z tego powodu te, które tworzone są pod wpływem warunków z pkt. 1 noszą ogólną nazwę

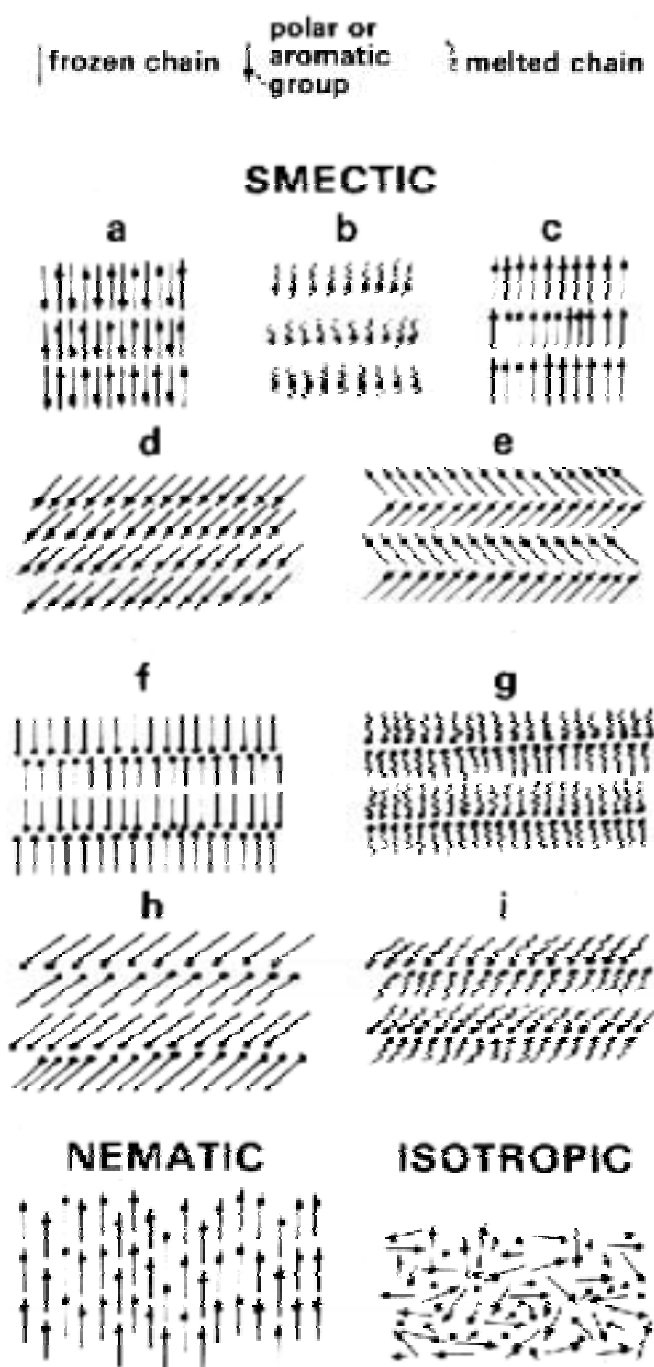
Mezomorfizmu termotropowego

A tworzone pod wpływem zmiany ilości wody

Mezomorfizmu liotropowego

Mezomorfizm termotropowy

Podczas ogrzewania dane cząsteczki zamiast topić się bezpośrednio do cieczy przechodzą przez wiele stanów pośrednich zwanych **mezofazami** = ciekłokrystalicznymi. Stany te charakteryzują się pewnym uporządkowaniem cząsteczek w jednym kierunku a jego brak w innych.



W stanie **smektycznym** cząsteczki mogą występować w pojedynczych lub podwójnych warstwach, mogą być prostopadłe lub nachylone do ich powierzchni, łańcuchy mogą być stopione lub „zamrożone”.

W stanie **nematycznym** cząsteczki ułożone są obok siebie w tym samym kierunku lecz nie tworzą warstw.

W stanie **izotropowym** praktycznie nie ma widocznego uporządkowania cząsteczek.

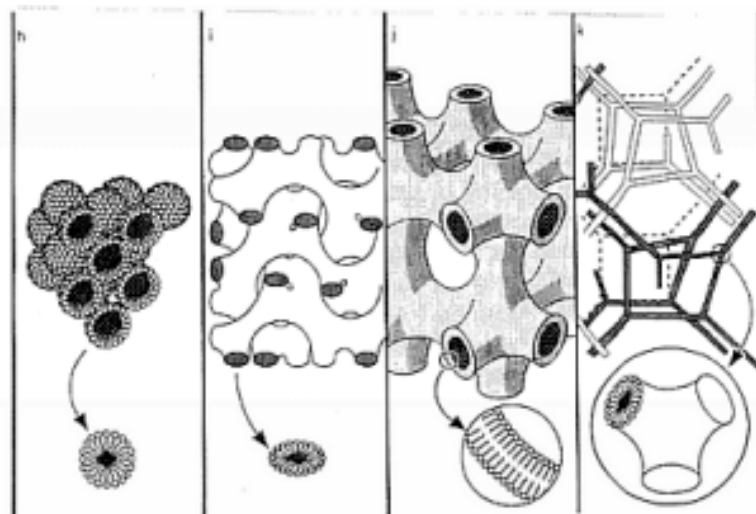
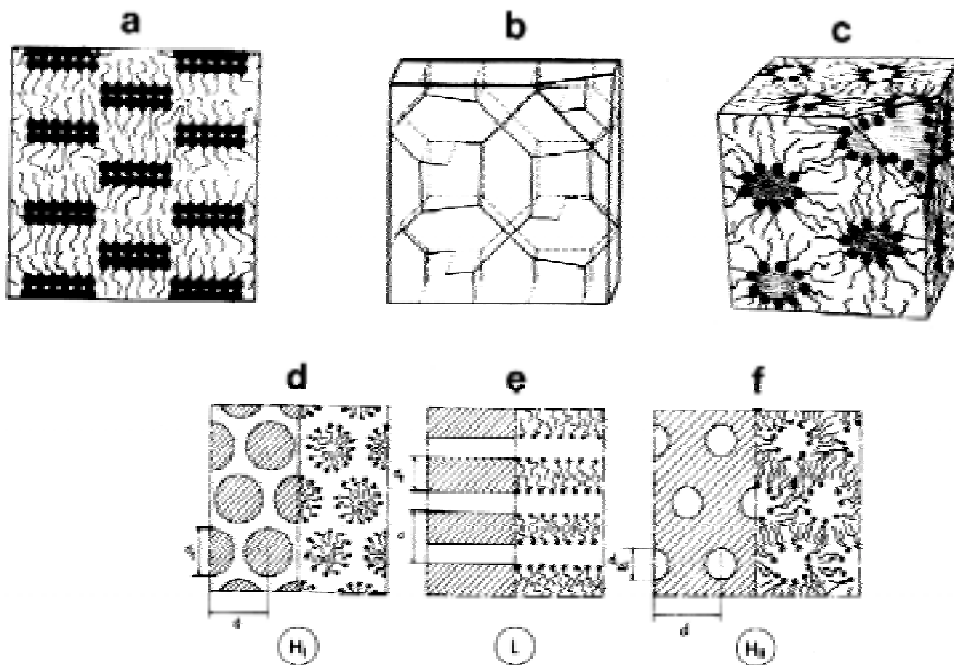
Mogą również występować tzw. **stany skrecone**, kiedy to cząsteczki są w stosunku do siebie nieco przesunięte dając w wyniku układ helikalny. Nadają one fazie właściwości optyczne. Przykładem cząsteczek tworzących takie struktury jest cholesterol.

Mezomorfizm liotropowy

Liotropowymi ciekłymi kryształami nazywa się struktury fazowe tworzone w obecności rozpuszczalnika, najczęściej roztworu wodnego.

Rozpuszczalnik penetruje strukturę krystaliczną upłynniając część cząsteczki tak, że powstaje ciekły kryształ.

Polimorfizm liotropowy – wielość struktur fazowych, był bardzo intensywnie badany na mydłach.



Fazy lamellarne – warstwowe

W obecności odpowiedniej ilości rozpuszczalnika amfifile (III A) tworzą fazy lamellarne.

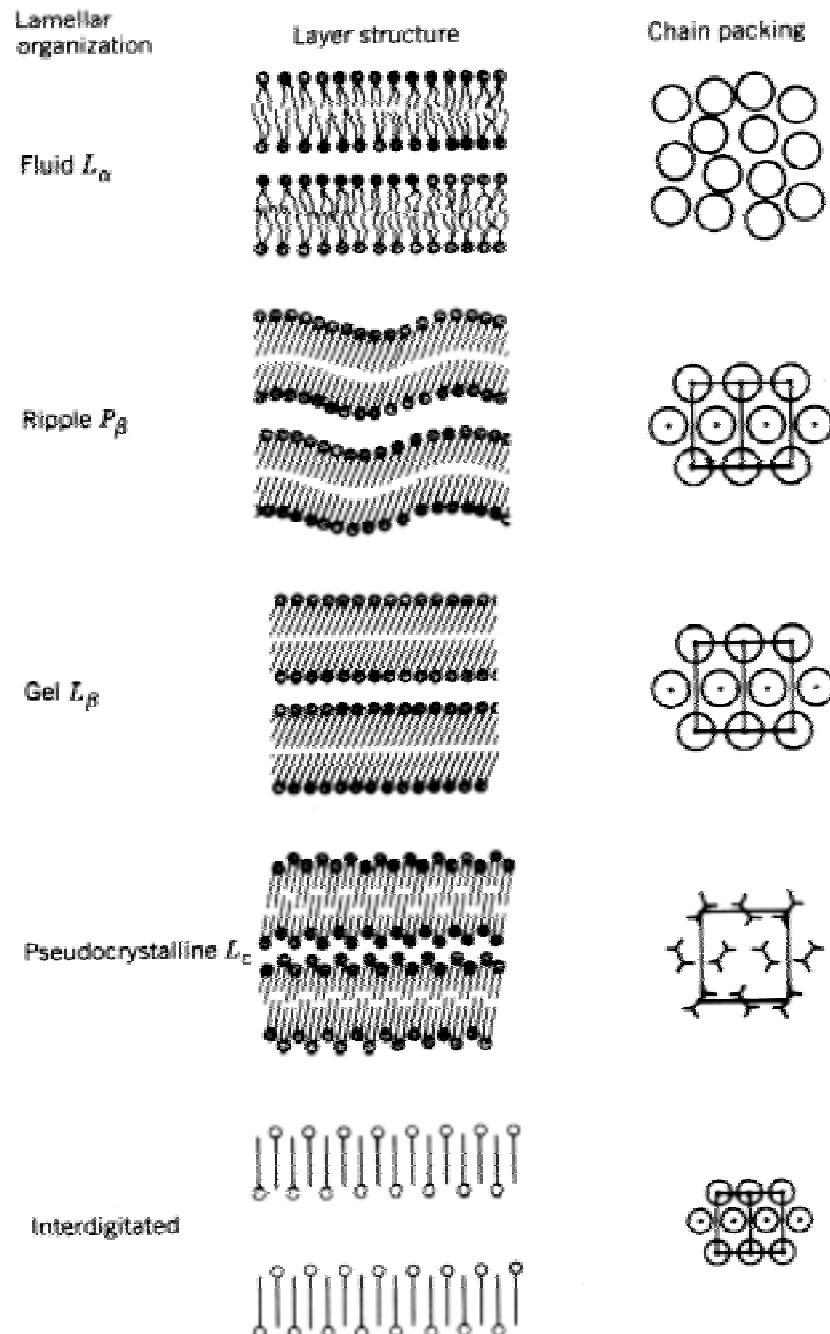
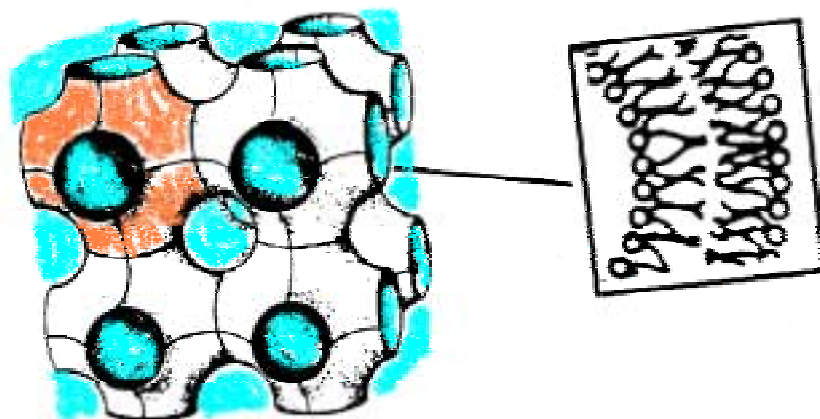
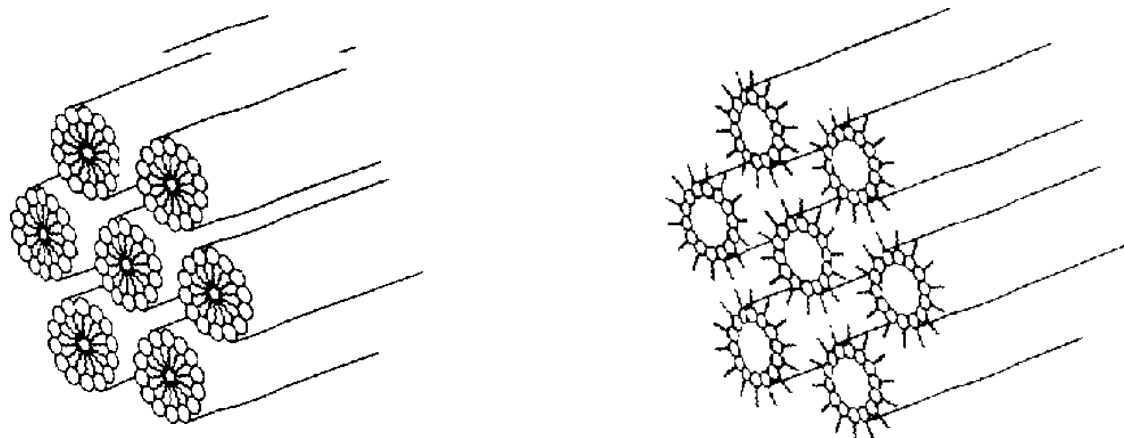


Fig. 3-14. Organization of the lamellar bilayer phase in the fluid, ripple, gel, pseudo-crystalline, and interdigitated states (top to bottom). The top view is shown in the last column.

W odpowiednich warunkach tworzone są również fazy nie warstwowe takie jak sześcienna (kubiczna-Q) czy heksagonalne (H_I lub H_{II}).

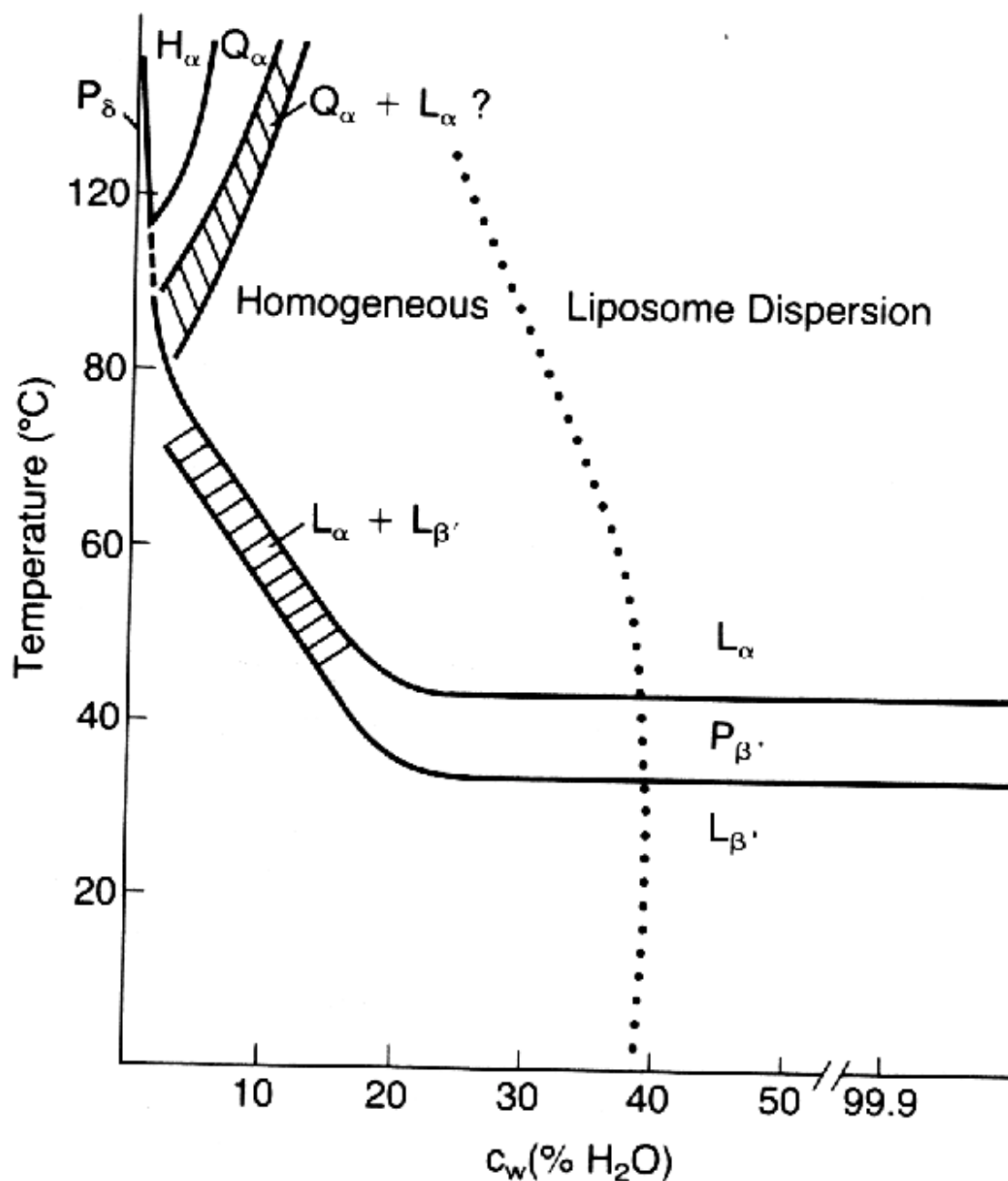


Schematic representation of the phase with *cubic symmetry*. The inner and outer compartments are water filled and connected to each other. The organization of the interface is as a bilayer.

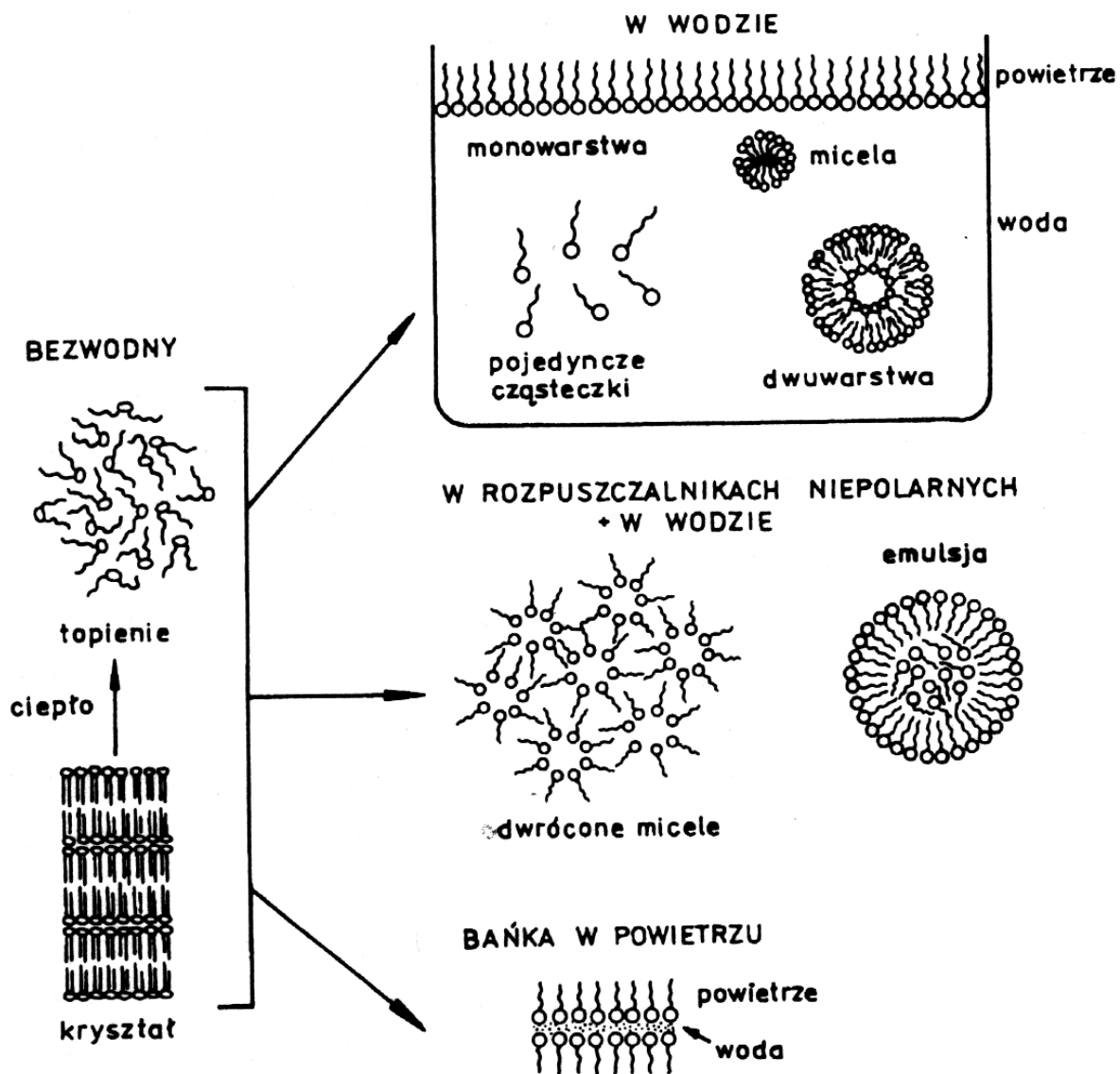


Dla badania budowy faz ciekłokrystalicznych stosuje się takie techniki jak rozpraszanie promieni rentgenowskich, spektroskopię ESR, NMR, metody spektrofluorescencyjne oraz metody kalorymetryczne.

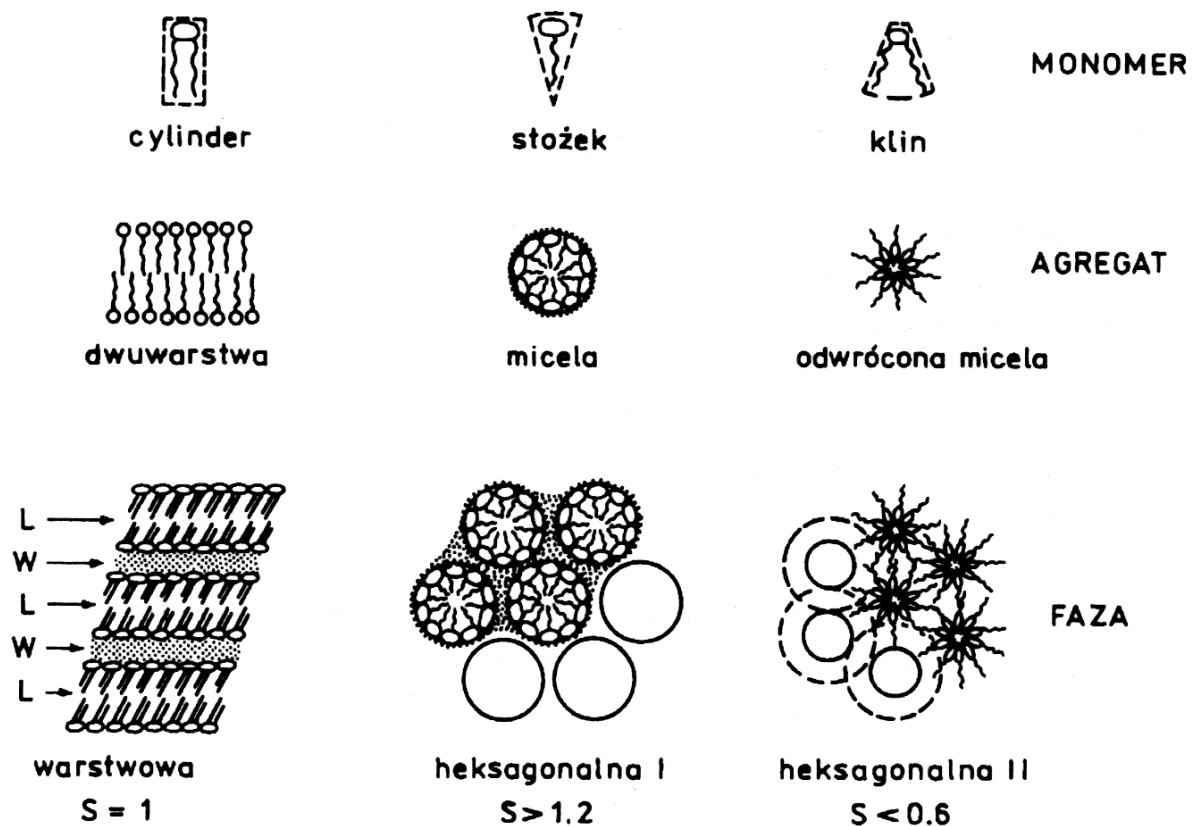
Zależności pomiędzy typami faz/agregatów tworzonych przez amfifile od temperatury oraz ilości rozpuszczalnika określają tzw. wykresy (diagramy fazowe)



Fazy są zbudowane z podstawowych trzech typów agregatów powstających z cząsteczek amfifilów w roztworach.



O preferencji faz agregacyjnych amfifilów decyduje generalnie kształt ich cząsteczek.



Kształt ten jest określany wzorem

$$S = \frac{v}{a \cdot l}$$

v = objętość cząsteczki,

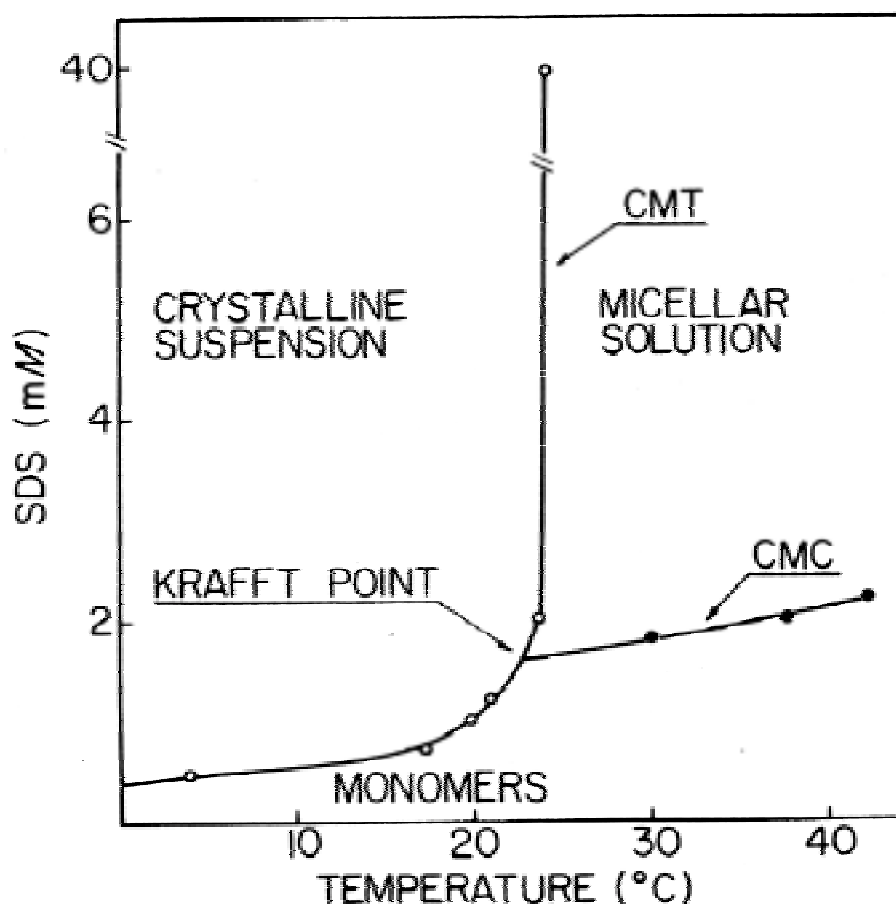
a = powierzchnia części polarnej cząsteczki,

l = długość łańcucha (łańcuchów) hydrofobowych

Amfifile o relatywnie większej części polarnej ($S < \frac{1}{2}$) tworzą formy agregacyjne zwane **micelami** (z łacińskiego – małe kulki).

Zależnie od struktury cząsteczek i środowiska micelle mogą być wielkości od 5 nm do kilkuset nm i być tworzone przez 2 – 2250 monomerów (liczba agregacji).

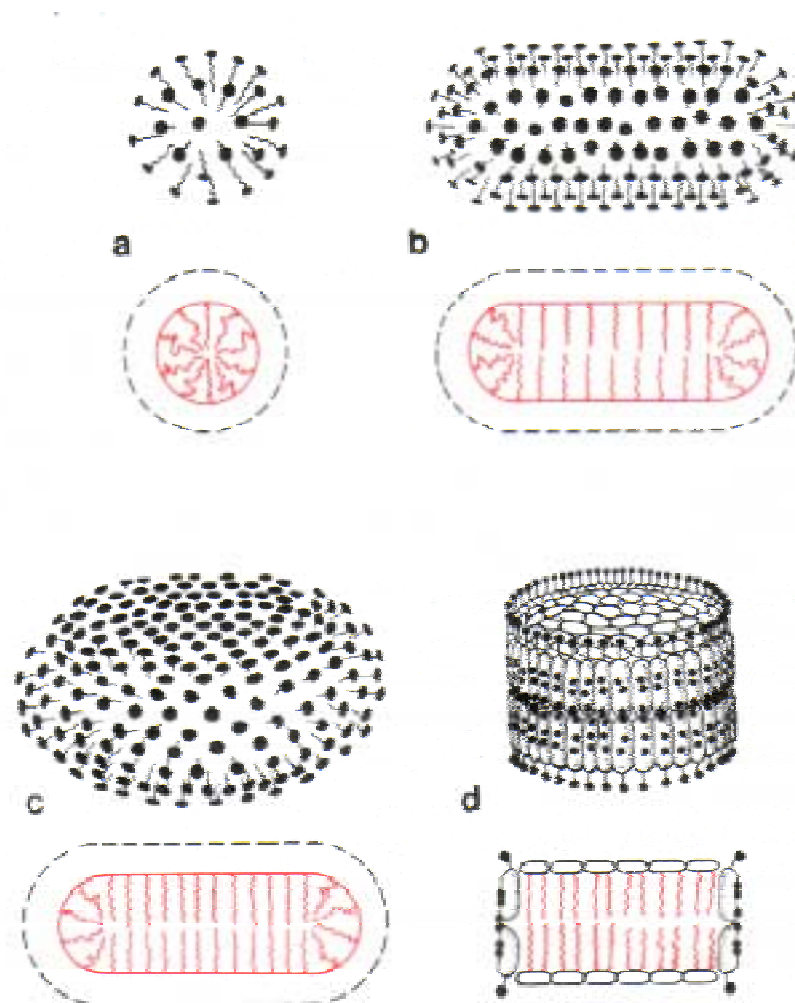
Tworzenie agregatów w roztworach wodnych jest silnie zależne od temperatury i stężenia amfifilów.



Poczynając od temperatury określonej wartością tzw. **punktu Kraffa** rozpuszczalność amfifilu silnie wzrasta. Jest to związane z tworzeniem agregatów micelarnych. Dla niektórych amfifilów dalsze zwiększanie temperatury prowadzi do osiągnięcia tzw. **punktu zmętnienia** (cloud point), powyżej którego oprócz miceli w układzie powstają fazy ciekłokrystaliczne (wyższego rzędu agregaty). Następuje **rozdzielenie faz**.

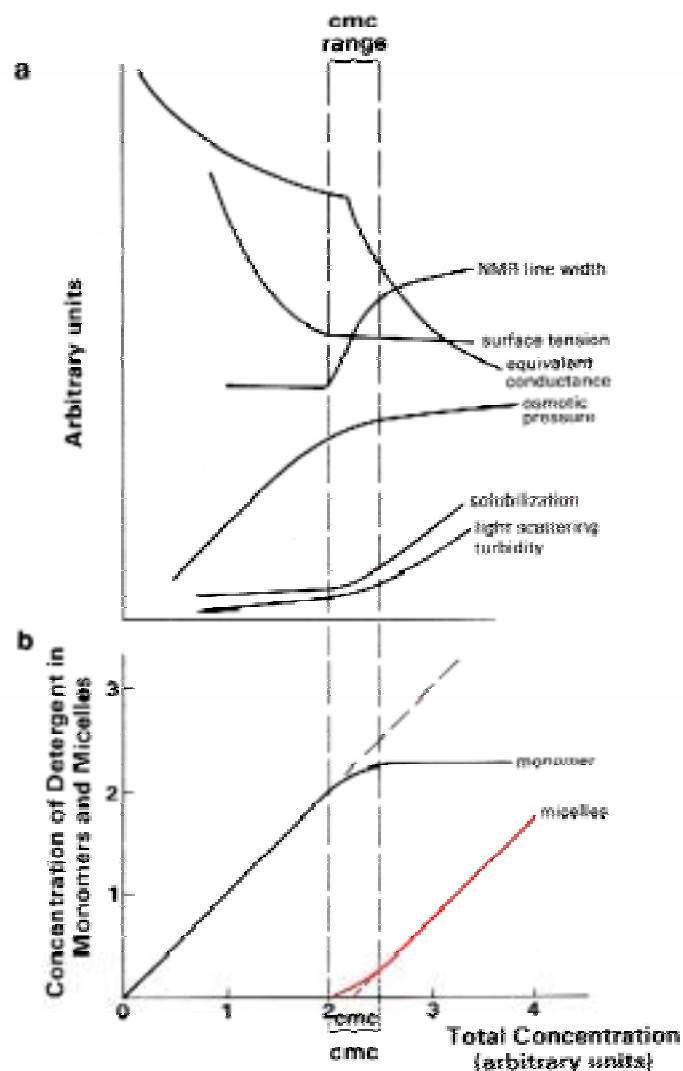
Micele mogą posiadać różny kształt determinowany przez:

- S_o – powierzchnię zajmowaną przez cząsteczkę na interfazie węglowodorowej; zależy w dużej części od właściwości roztworu, szczególnie siły jonowej,
- l – maksymalną długość części hydrofobowej; determinującą maksymalny rozmiar miceli. Promień miceli nie może być większy od l .
- v – objętość części węglowodorowej amfifilu.



CMC – krytyczne stężenie micelizacji jest takim zakresem stężenia monomerów amfifilu w roztworze wodnym, które pozostaje stałe i jest w równowadze z micelami. Dalsze zwiększanie stężenia amfifilu powoduje wzrost większej liczby agregatów micelarnych.

Do wyznaczania CMC stosuje się wiele metod opierających się na pomiarach zmian różnych właściwości roztworów micelarnych a w szczególności ich zmian przy przechodzeniu z formy roztworu monomerycznego do roztworu zawierającego micle.



Amfifile o najmniejszym stosunku powierzchnia/objętość, np. lipidy dwułańcuchowe tworzą agregaty typu dwuwarstwa. Ponieważ jednak dyski lub płaskie arkusiki nie są faworyzowane z powodu kontaktu ich brzegów z wodą następuje przekształcenie tzw. **energii brzegowej** na tzw. **energię zagięcia** co w konsekwencji prowadzi to utworzenia struktur pęcherzykowych w których energia brzegowa jest zminimalizowana.

