

**Tenzidek zárványkomplex képződésének vizsgálata
folyadékfázisban és adszorpciójuk tanulmányozása
szilárd/folyadék határfelületen**

Benkő Mária
Okleveles vegyész

Témavezető:

Dr. Király Zoltán
Egyetemi docens

Kémia Doktori Iskola



Szegedi Tudományegyetem
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék
Szeged
2012.

1. Bevezetés, célkitűzések

A kolloidkémia talán egyik legismertebb tulajdonságú molekulái az asszociációs kolloidok. Ezen molekulák egyik osztályát alkotják a tenzidek, másik nevükön felületaktív anyagok, amelyek amfifil (poláris és apoláris egységekből álló molekulák) természetükből eredő tulajdonságaiknak köszönhetően, ma már teljesen beivódtak a köztudatba és az alkalmazott kutatásokban a legaktívabban vizsgált vegyületek csoportjának lettek a tagjai.

Amfoter természetükből fakadó önrendeződésük miatt a biológiai folyamatokban szereplő membránfelépítő foszfolipidek modell anyagai. Önrendeződési tulajdonságukból eredően képesek határfelületeken felhalmozódni, adszorbeálódni. Felhasználásuk kiterjed a legkülönbözőbb diszperziók (habok, aeroszolok, emulziók) előállításán, a felületmódosító eljárásokon keresztül például: organofilizált agyagásványok előállítására, továbbá a manapság nagy felhasználásának örvendő különböző nanorészecskék előállítására és stabilizálására. Mindemellert a gyógyszeripari készítmények aktív összetevői, hiszen az élő szervezetbe jutva a hatóanyagok könnyített felszívódásában és membrántranszport folyamatok megkönnyítésében jelentős szerepet töltenek be. Továbbá a manapság elterjedően lévő fokozott hatékonyságú kőolaj kitermeltetési technológiákban a tenzides és a polimer-tenzides elárasztási folyamatokban óriási mennyiséget használnak fel belőlük az olajipar, a kiszorítási hatások növelése érdekében.

Számos molekulával képesek kölcsönhatásba lépni, ilyenek az α -D-glükopiranoz egységek ciklizációjából keletkező belső üreggel rendelkező ciklodextrinek is. A kölcsönhatás eredményeképp úgynevezett zárványkomplexek képződnek. Ebben a szerkezetben a tenzidek hidrofób részükkel a ciklodextrinek szintén hidrofób jellegű centrális üregébe másodlagos kötések kialakításával kötődnek be. Ennek hatására a ciklodextrin gazdamolekula képessé válik a belsejébe csomagolt tenzid vendégmolekula tulajdonságát megváltoztatni, például a komplexképződés eredményeképpen az addig rosszul oldódó molekularészeket oldhatóvá tenni. A komplexképződési folyamatok reverzibilis jellegének köszönhetően a képződött komplexek képesek a bennük tárolt és addig „altatott”, de a célhelyre eljutatott hatóanyagok fokozatos leadására, ami a mai gyógyszeripar nyújtott hatóanyag leadású termékeinek elengedhetetlen kelléke.

Doktori munkám első felében eltérő fejcsoportokkal (anionos, kationos és nemionos) és eltérő alkilánchosszal rendelkező tenzidek homológ sorainak tagjaival végeztem β -ciklodextrinnel (β CD) történő hőmérsékletfüggő komplexképzési vizsgálatokat izoterm titrációs kaloriméterrel. A vizsgálatok célja a folyamatok termodinamikai szempontból történő tanulmányozása volt.

Doktori munkám alatt bekapcsolódtam a MOL Nyrt. harmadlagos kőolaj kitermelésre irányuló kutatás fejlesztési projektjébe, amelyben egy iker szerkezettel rendelkező, úgynevezett gemini tenzid a bisz-alkil benzol szulfonát Jeffamin só (ABSJ) szilárd/folyadék határfelületen történő felületi adszorpcióját tanulmányoztam.

A feladat teljesítéséhez összeállítottam egy teljesen automatizált mérőrendszert és az alkalmazásával elért eredmények kiértékelési módszerének kidolgozását is.

2. Alkalmazott kísérleti anyagok és módszerek

Kísérleti anyagok

A kísérleti munka első felében β -ciklodextrin (β CD) zárványkomplex képződését eltérő ionos karakterrel rendelkező tenzidek homológ sorának tagjaival vizsgáltam. A felhasznált homológ sorok a következők voltak: nátrium alkil szulfátok (SC_xS , $x = 6; 8; 10; 12$), nátrium alkil szulfonátok (SC_xSN , $x = 6; 8; 10; 12$), alkil trimetil ammónium bromidok (C_xTAB , $x = 6; 8; 10; 12; 14; 16$), dimetil alkil amin oxidok (DC_xAO , $x = 8; 10; 12$) illetve egy polidiszperz gemini tenzid, a bisz-alkil benzol szulfonát Jeffamin só (ABSJ).

A kísérleti rész második felében a polidiszperz ABSJ gemini tenzid eltérő adszorpciós közegekből (ultratiszta víz, szintetikus rétegvíz, Algyői rétegvíz), különböző adszorbensek (kvarc, Berea homokkő, Algyői homokkő, az adszorbensek szemcsemérete: 100-250 μ m szitafrakció) felületén végbemenő adszorpcióját vizsgáltam 298 K-en.

Vizsgálati módszerek

A β CD-nel történő zárványkomplex képződés vizsgálatára izoterm titrációs mikrokalorimétert (ITC) alkalmaztam. A vizsgálatok során a legtöbb esetben a tenzidkoncentrációt az alkalmazott tenzid kritikus micellaképződési koncentrációja (cmc) alatt tartottam. Ennek oka, hogy törekedtem a micellás oldatban levő tenzid hígulása miatt fellépő demicellizációs entalpia szuperponálódó hatását elkerülni a zárványkomplex képződési vizsgálatokban. Azokban az esetekben, ahol ez nem volt megvalósítható a tenzid hígulása során mért

demicellizációs entalpia változásával korigáltam a komplexképződési folyamat során mért entalpia változást.

ABSJ gemini tenzid cmc-jét és zárványkomplex képződését ITC mérésekkel és felületi feszültség mérésekkel (SFT) jellemeztem.

Az adszorpciós mérésekhez a tenzidek koncentrációjának meghatározását kétutas UV-VIS spektrofotométerrel és az erre a célra speciálisan átalakított HPLC-MS mérés technikával végeztem.

Az adszorbenseket fajlagos felületük (BET) alapján jellemeztem, ásványi anyag összetételének meghatározásához röntgendiffrakciós (XRD) mérés technikát alkalmaztam.

Néhány esetben szükség volt termoanalitikai vizsgálatokra, amelyek során termogravimetriás (TG) méréseket végeztem.

3. Az értekezés tézisei

T1. Dodecil (C₁₂) alkiláncsal rendelkező tenzidek β CD-nel történő zárványkomplex képződésének hőmérsékletfüggő (288 - 348 K) vizsgálata

Igazoltam, hogy a tenzid fejcsoportja nincs hatással a komplexképződés folyamatára. A képződött komplexek sztöchiometriája β CD : tenzid rendszerek esetében 1 : 1. A komplexképződési folyamat során az asszociációs egyensúlyi állandó lineáris csökkenést mutatott a hőmérséklet növekedésével.

Megállapítottam, hogy a tenzid amfipatikus jellegéből eredő hidrofób effektus a komplexképződési folyamat egyik hajtóereje. Hajtóerő még a ciklodextrin molekula üregében helyet foglaló vízmolekulák kiszorítása és a tenzidmolekula van der Waals kötéssel történő bekötődése a ciklodextrin üregébe. A folyamat alatt végig megvalósul az entalpia-entrópia kompenzáció.

A komplexképződés exoterm folyamat, mialatt a szabadentalpia változása negatív, azaz a zárványkomplex képződési folyamat mindig önként lejátszódó.

A közvetlenül mért és a számolt van't Hoff-féle entalpia értékek bár azonos nagyságrendbe estek, az entalpia változás - hőmérséklet függvények lefutásában enyhe eltérést tapasztaltam.

T2. Tenzid homológ sorok β CD-nél 298 K-en történő zárványkomplex képződési vizsgálata

A vizsgálatok során 1 : 1 sztöchiometriával rendelkező komplexek képződését igazoltam. A kritikus alkilánchossz, azaz a legrövidebb alkilánchossz, amely esetén már képződik komplex, a homológ sorok fejcsoportjától függően eltérő volt. Megállapítottam, hogy az alacsony alkilánchosszal (C_x , ahol $x < 10$) rendelkező tenzidek esetén a tenzid fejcsoportja hatással van a komplexképződési folyamatra, azonban ez a hatás folyamatosan csökken és megszűnik az alkilánchossz növekedésével, amit a képződött komplexek egyensúlyi állandójának a szénatomszám növekedésével exponenciális jellegű növekedése is alátámaszt.

T3. Hőmérsékletfüggő (288 - 338 K) zárványkomplex képződés vizsgálata gemini tenzid és β CD között

Első lépésben hőmérsékletfüggő (283 - 343 K) vizsgálatban igazoltam az ABSJ gemini tenzid ultra alacsony cmc-jét. Ez a mérés szolgált az alkalmazott módszerek (izoterm titrációs mikrokloriméter (ITC) és a felületi feszültség mérés (SFT)) összehasonlításának alapjául. Ezt követően a β CD-nél történő hőmérsékletfüggő (288-338 K) komplexképződési vizsgálatot is elvégeztem mindkét készülékkel.

Kimutattam, hogy az SFT mérés alapján pontosan csak a cmc eltolódását lehetett kimutatni a CD-t is tartalmazó rendszerekben, emiatt a mérőműszer specifikációjának megfelelően új megközelítésben kellett a felületi feszültség mérés eredményeit feldolgozni. Ennek köszönhetően pusztán SFT mérés alapján lehetőség nyílt hőmérsékletfüggő vizsgálatokból a zárványkomplex képződési folyamatokra termodinamikai információt adni. Az eltérő módszerekkel kapott eredmények azonos nagyságrendbe esnek, jól korrelálnak egymással, amelyek azt engedik feltételezni, hogy körültekintő kiértékeléssel termodinamikai eredményeket szolgáltatathatók egy nem termoanalitikai berendezéssel.

A kapott sztöchiometria β CD : ABSJ = 2 : 1, ami a vártaknak megfelelő, hiszen az ABSJ gemini tenzid szerkezetében két alkiláncot tartalmaz, amelyek külön-külön egy-egy CD molekulával képeznek komplexet.

T4. Polidiszperz ABSJ tenzidet alkotó komponensek izotermáinak meghatározása

Alapvető problémát jelentett, hogy a kísérlet kezdetén a feladat ellátására képes kiépített mérőrendszer nem, csak annak főbb alegységei álltak rendelkezésre. A módszert ennek megfelelően ki kellett dolgozni, a műszert összeállítani (HPLC-MS) alkalmazhatóságát pedig UV spektrofotometriával igazolni.

A Berea homokkő az olajipari kiszorítási vizsgálatokban alkalmazott standard adszorbens. Az összehasonlító vizsgálat az ABSJ tenzid adszorpciójának mennyiségi meghatározása volt ultratiszta vizes közegből. A fajlagosan adszorbeált anyagmennyiségek: $n^s(\text{MS}) = 3,27 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ és $n^s(\text{UV}) = 3,16 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Meghatároztam a keverék izotermáját, továbbá a tömegspektrometriás módszer során a komponensek eltérő csatornán történő regisztrálása miatt lehetőség nyílt azok egyedi adszorpciós izotermáinak meghatározására. Az egyedi izotermák felvételekor nyilvánvalóvá vált, hogy a komponensek hozzájárulása az összeg izotermához a keveréket alkotó százalékok által súlyozott módon valósul meg. Azonban a komponensek a keveréket alkotó arányának normálásával (mintha azonos százaléokban alkotnák a keveréket) a Traube-szabálynak megfelelő sorrendet mutatnak: $C_{13} > C_{12} > C_{11} > C_{10}$.

T5. ABSJ tenzid adszorpciója eltérő közegekből Algyői homokkő adszorbensre

Az Algyői homokkő egy tervezett kőolajipari mezőkísérletben a valódi tárolókőzet (adszorbens). Felületére három közegből: ultratiszta vízből, szintetikus rétegvízből (SZRV) és Algyői rétegvízből (ARV) történt az ABSJ adszorpciójának mennyiségi meghatározása.

Az analízis során kiderült, hogy SZRV és ARV közegek UV tartományban abszorbeálnak az ABSJ abszorbancia maximumának közelében, emiatt lehetetlenné vált a mérések spektrofotometriás úton történő elvégzése. A tömegspektrometriás módszer azonban problémamentesen használható. A mérés technika alkalmazásával kapott eredmények alapján állítható, hogy a magas sókoncentrációval rendelkező közegek esetén (SZRV, ARV) alacsonyabb fajlagosan adszorbeált anyagmennyiségeket kaptam, mint ultratiszta vizes közeg esetén: $n^s(\text{ultratiszta víz}) = 2,44 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $n^s(\text{SZRV}) = 0,83 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; $n^s(\text{ARV}) = 1,53 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

T6. Azonos közegből történő tenzid adszorpció, eltérő adszorbenseken

Ultratiszta vízből három alkalmazott adszorbens esetén (kvarc, Berea homokkő, Algyői homokkő) összehasonlítottam a fajlagosan adszorbeált anyagmennyiségeket az adszorbens felületegységére illetve tömegegységére vonatkoztatva.

Az eredmények alapján kiderült az izotermák felszálló ágainak meredekségének sorrendje: $m_{\text{Algyői homokkő}} > m_{\text{Berea homokkő}} > m_{\text{Kvarc}}$, ami összefüggést mutat az adszorbensek hidrofilitásával illetve százalékos kvarctartalmával. A tömegegységre és felületegységre vonatkozó adszorbeált anyagmennyiségek mennyiségi sorrendjének vizsgálata esetén azok trendjében eltérés tapasztalható.

T7. Az ABSJ adszorpciója olajat tartalmazó Algyői homokkőre

Kőolajat tartalmazó Algyői homokkővön, a tömegspektrometriás vizsgálat eredményeképpen kapott izoterma három plató értéket mutatott.

Az eredmények további elemzése során levonható az a megállapítás, miszerint az első plató érték megegyezett a korábban használt, adszorbeált olajat nem tartalmazó Algyői homokkő adszorbens esetén kapott értékkel és az izoterma ezen első telítési szakaszában az oldat egyensúlyi koncentrációja az ABSJ kritikus micellaképződési koncentrációjánál volt. A második és a harmadik plató értékek ennél magasabb egyensúlyi koncentráció értékeknél jelentkeztek. Az izotermán történő megjelenésük oka az olaj/víz cseppek határfelületen történő tenzid felhalmozódás azaz az emulgeálás (2. plató) és a tenzidek amfipatikus jellegéből eredő olajoldható tulajdonsága miatt megjelenő olajcseppekbe történő beoldódása (3. plató) amely folyamatok miatt az egyensúlyi oldatok további tenzid koncentrációjának csökkenése következett be, ami az izotermán további platóértékek megjelenését eredményezte.

T8. Új távlatok

A kiépített HPLC-MS mérőmódszer mellett, hogy pontos mennyiségi információt szolgáltat az adszorbeált anyagmennyiségre, továbbá érzéketlen a mintában levő szennyezésekre, a kimutatni kívánt komponensre a detektálási módszer miatt nagy érzékenységgel rendelkezik, ezáltal lehetővé teszi komponensek egymás melletti kimutatását, azok egyedi izotermáinak meghatározását.

A tömegspektrometriás mérés technikát alkalmazva a tenzid adszorpció vizsgálatoknál olyan rendszerek válnak mérhetővé, amelyek segíthetnek a valódi folyamatok megértésében, ilyen például a tárolókőzetben lejátszódó leszorítási folyamatok megértése.

Tudományos közlemények

Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények

- 1 **M. Benkő**, S. Puskás, Z. Király
Application of Mass Spectrometry for Study of the Adsorption of Multicomponent Surfactant Mixtures at the Solid/Solution Interface
Adsorption, (2012) DOI 10.1007/s10450-012-9419-x
IF₂₀₁₁: 2,000
- 2 **M. Benkő**, R. Tabajdi, Z. Király
Thermodynamics of Formation of β -Cyclodextrin Inclusion Complexes with Four Series of Surfactant Homologs
J. Therm. Anal. Calorim., (2012) DOI 10.1007/s10973-012-2603-0
IF₂₀₁₁: 1,604
- 3 **M. Benkő**, Z. Király
Thermodynamics of Inclusion Complex Formation of β -Cyclodextrin with a Variety of Surfactants Differing in the Nature of Headgroup
J. Chem. Thermodyn., 54 (2012) 211–216.
IF₂₀₁₁: 2,422

Σ IF: 6,026

Az értekezés témájához nem kapcsolódó közlemények

- 1 L. Fülöp, I. M. Mándity, G. Juhász, V. Szegedi, A. Hetényi, E. Wéber, Zs. Bozsó, D. Simon, **M. Benkő**, Z. Király
A Foldamer-Dendrimer Conjugate Neutralizes Synaptotoxic β -Amyloid Oligomers
PLoS ONE., 7 (2012) 1-17.
IF₂₀₁₁: 4,092
- 2 Á. Mastalir, Z. Király, **M. Benkő**, I. Dékány
Graphite Oxide as a Novel Host Material of Catalytically Active Pd Nanoparticle
Catal. Lett., 124 (2008) 34-38.
IF₂₀₀₈: 1,867

Σ IF: 11,985

Nemzetközi konferenciák kiadványaiban megjelent közlemények

Előadás:

1. **M. Benkő**, Z. Király, É. Frank
Thermodynamics of Host-Guest Inclusion Complexation of Beta-Cyclodextrin with Selected Anionic, Cationic and Nonionic Surfactants
ICPAC International Conference on Pure and Applied Chemistry and Chemistry for Sustainable Development 2010. július 26-30,
Mauritius, abstract o. O-48; 62
2. **M. Benkő**, Z. Király
Microcalorimetric Study of Inclusion Complex Formation of Beta-Cyclodextrin with Homologous Series of Anionic, Cationic and Nonionic Surfactants
13th IACIS International Conference on Surface & Colloid Science and the 83rd ACS Colloid & Surface Science Symposium, 2009. június 14-19.
New York, USA, abstract o. 200-201

Poszter:

3. Z. Király, **M. Benkő**, B. László, É. Frank
Binding Studies of Cyclodextrin-Surfactant Complexes
14th Asian Chemical Congress (14ACC), 2011. szeptember 5-8.
Bangkok, Thailand, abstract. o. P0-G7-36a, 1047
4. **M. Benkő**, Z. Király, S. Puskás
Application of Mass Spectrometry for the Selective Determination of the Individual Adsorption Isotherms in Surfactant Mixtures at Solid/Solution Interfaces
ICPAC International Conference on Pure and Applied Chemistry and Chemistry for Sustainable Development 2010. július 26-30,
Mauritius, abstract p. P-35; 135

Hazai konferenciák kiadványaiban megjelent közlemények

5. **Benkő M.**, Király Z.
Béta-ciklodextrin asszociációs zárványkomplex képződése anionos, kationos és nemionos tenzidekkel
Vegeyészkonferencia és 53. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés 2010. június 30 – július 2.
Hajdúszoboszló, Magyarország, abstract p. P-7, 97
6. **Benkő M.**, Király Z., Puskás S.
Tenzidkeverékek szilárd/folyadék határfelületi adszorpciójának meghatározása tömegspektrométerrel
Vegeyészkonferencia és 53. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés 2010. június 30 – július 2.
Hajdúszoboszló, Magyarország, abstract p. P-60, 150

Az értekezés témájához nem kapcsolódó, nemzetközi konferenciák kiadványaiban megjelent közlemények:

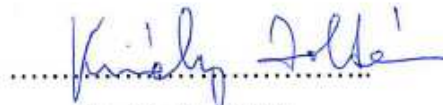
1. Á. Mastalír, **M. Benkő**, Z. Király, I. Dékány
Palladium Nanoparticles in Graphite Oxide: Mild and Highly Selective Catalysts for Alkyne Semihydrogenation
13th IACIS International Conference on Surface & Colloid Science and the 83rd ACS Colloid & Surface Science Symposium, 2009. június 14-19.
New York, USA, abstract p. 241-242
2. Á. Mastalír, Z. Király, **M. Benkő**, I. Dékány
Controlled Colloid Synthesis of Pd Nanoparticles in Graphite Oxide, a Highly Efficient Hydrogenation Catalyst
14th ICC International Congress on Catalysis, 2008. július 13-18.
COEX, Seoul, Korea, abstract p. PPP-12-13, 305
3. Á. Mastalír, Z. Király, **M. Benkő**, I. Dékány
Preparation of Monodispersed Pd Nanoparticles in Graphite Oxide, A Novel Host Material
9th Conference on Colloid Chemistry, 2007. október 3-5.
Siófok, Magyarország, abstract p. 128
4. Ágnes Mastalír, Zoltán Király, **Mária Benkő**, Imre Dékány
Graphite Oxide: A Novel Host Material for Transition Metal Nanoparticles
ISHHC XIII International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, 2007. július 16-20.
Berkeley, USA, abstract p. P-100, 185

TÁRSSZERZŐI LEMONDÓ NYILATKOZAT

Alulírott nyilatkozom, hogy a jelölt téziseit ismerem, a tézisekben foglalt tudományos eredményeket tudományos fokozat megszerzéséhez nem használtam fel és azokat ilyen célból a jövőben sem fogom.



Dr. Puskás Sándor
(Folyóiratban: 1)



Dr. Király Zoltán
(Folyóiratban: 3)



Tabajdi Réka
(Folyóiratban: 1)