

Studii privind proprietățile de autoasamblare ale unor materiale bolaamfifile

AURELIA PISCUREANU¹, DANA VĂRĂȘTEANU¹, IRINA CHICAN¹, DEMETRA SIMION², BUJOR ALBU²

¹ Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Chimie și Petrochimie, Departamentul Tehnologie Chimică și Petrochimică, București Splaiul Independenței 202, 060021, București, România

² Centrul de Cercetări Materiale Macromoleculare și Membrane, București Splaiul Independenței, Nr. 202B, 060023, București, România

The study presented the synthesis of four bolaamphiphilic materials, two of cyclic symmetrical tetraester type [disodium 2, 5, 18, 21-tetraoxo-1, 6, 17, 22-tetraoxacicloditriacontan- 3, 19(20) diyl bis (tio) bis (acetate)] (TATB) and 2,5,18,21-tetraoxo-1,6,17,22-tetraoxacicloditriacontan- 3,19(20) bis (β-D glucopiranozil-tio tetraacetate) (TGTB) and two of diacid diester type: bis (triethanolamine 2-butenedicarboxylate) 1,10 decanediyl ester (TEADB) and bis [2-butyl (bis- sodium thioacetate) dicarboxylate] 1,10 decanediyl ester (TADB). The obtained materials present self assembling properties. Vesicles were identified by electronic microscopy (TEM) for studied bolaamphiphiles. The aggregation critical concentrations were determined by UV-VIS spectroscopy.

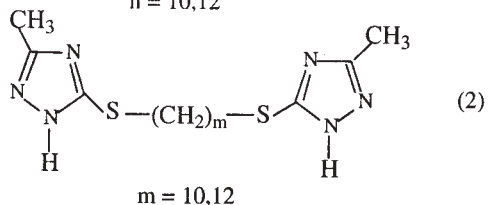
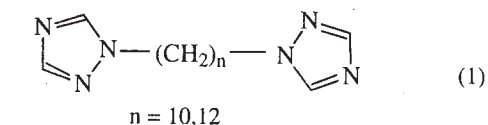
Keywords: bolaamphiphiles, self-assembling, amphiphiles, surface activity, membranes.

Produsele bolaamfifile sunt substanțe tensioactive constituite dintr-un lanț sau inel hidrofoab în partea centrală a moleculei și cu două grupări hidrofile la cele două capete, care în soluție prezintă proprietăți de autoasamblare în structuri supramoleculare (materiale) de tip vezicule, lamele, tuburi, benzi elicoidale. Aceste asociații sunt structurate mono sau multistrat (bistrat) și pot fi folosite în procesele de transport prin membrană sau în cristalele lichide liotrope.

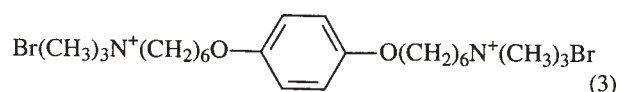
În funcție de structura chimică a amfifilelor, de temperatură, de natura și compoziția solventului, se pot obține diferite tipuri de agregate, cu proprietăți și structuri specifice.

Structura produselor bolaamfifile a evoluat de la structuri liniare, relativ simple ale hidrofobului cu comportament superficial activ asemănător cu al substanțelor amfifile, la structuri complexe ciclice [1-8].

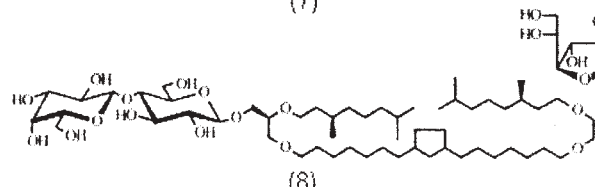
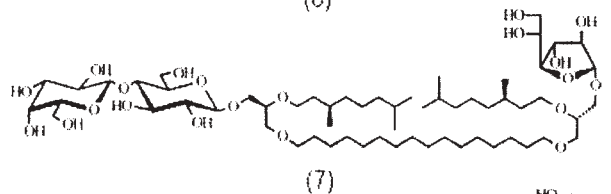
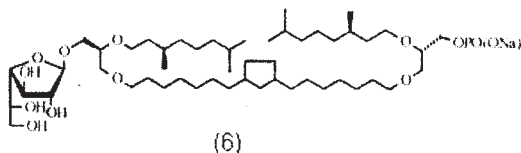
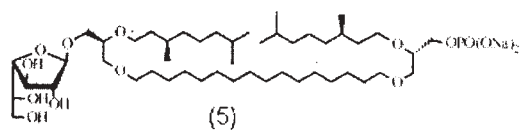
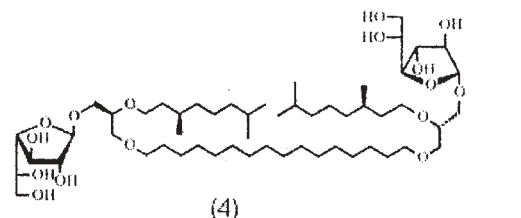
- produsele cu lanț alchilic hidrocarbonat C₁₀-C₁₂ și două grupări hidrofile de tip triazinic sau tio-triazinic :



- derivații cu grupe hidrofile cationice:



- sau materiale bolaamfifile cu organizare archaeală:



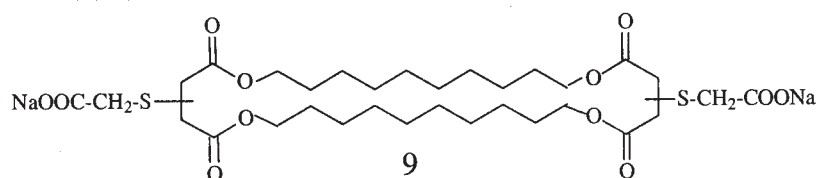
Se prezintă rezultatele studiului privind elaborarea și selecționarea unor materiale bolaamfifile cu capacitate de autoasamblare în mediu apos.

Partea experimentală

S-au sintetizat și studiat patru structuri esterice:

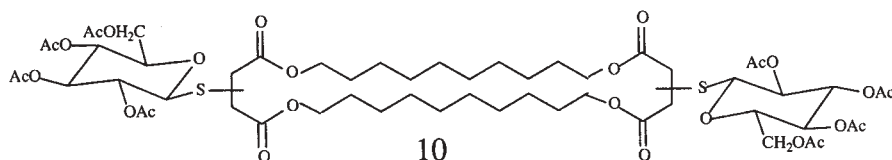
* email piscureanu@icechim.ro

TATB - 2,5,18,21-tetraoxo-1,6,17,22-tetraoxacicloditriacontan- 3,19(20) di-il bis tio-bis acetat disodic:

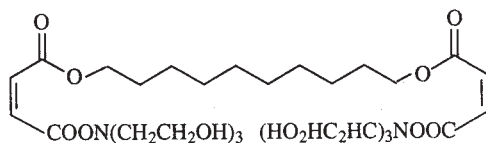


TGTB - 2,5,18,21-tetraoxo-1,6,17,22-tetraoxacicloditriacontan

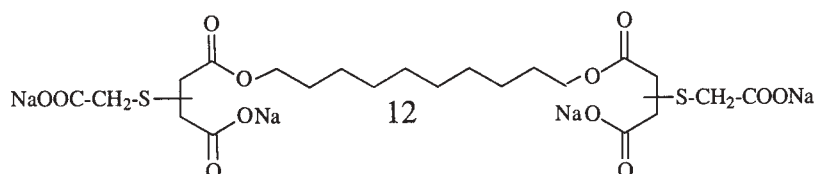
- 3,19(20) bis (β -D glucopiranozil-tio tetraacetat):



TEADB - bis (2-butendicarboxilat de trietanolamină) 1,10 decandiil ester :



TADB - bis [2-butil (bis-tioacetat de sodiu) dicarboxilat de sodiu] 1,10 decandiil ester:



Sintezele s-au efectuat cu reactivi Merck sau Aldrich și anume:

1,10 decandiol (*Merck*), puritate $\geq 98\%$, interval topire 69-72°C, **anhidridă maleică** (*Aldrich*), puritate 99%, punct de topire 54-56°C, punct de fierbere 201°C, densitate 1,43 g/cm³, **acid mercaptoacetic sare de sodiu** (*Aldrich*), puritate 97%, **tio- β -D-glucoză tetraacetat** (*Aldrich*), puritate 97%, punct de topire 115-117°C.

TATB-2,5,18,21-tetraoxo-1,6,17,22-tetraoxacicloditriacontan- 3,19(20) di-il bis tio-bis acetat disodic se obține în trei faze. În prima fază se sintetizează diesterul anhidridei maleice cu 1, 10 decandiol la un raport molar anhidridă maleica:diol = 2:1 și în exces de benzen. Diesterul recristalizat din metil etil cetonă este introdus în faza a doua de obținere a tetraesterului prin esterificare catalitică a diesterului cu 1,10 decandiol la un raport molar diester : diol = 1:1. După îndepărtarea solventului, produsul se recristalizează din acetat de etil. În faza a treia are loc adiția acidului tioacetic la tetraester la un raport molar tetraester : acid tioacetic = 1:2. În final se obține structura bolaamfifilă TATB sub formă de cristale albe.

TGTB-2,5,18,21-tetraoxo-1,6,17,22-tetraoxacicloditriacontan- 3,19(20) bis (β -D glucopiranozil-tio tetraacetat) se obține în trei faze, primele două - sinteza diesterului și a tetraesterului sunt identice cu cele aplicate la sinteza TATB; în faza a treia are loc adiția tioglucozei la tetraester, la un raport molar tetraester : tioglucoză = 1:2 și pH=2. Prin recristalizări repetate în metanol și toluen se obține TGTB.

TEADB - bis (2-butendicarboxilat de trietanolamină) 1,10 decandiil ester. Diesterul obținut în faza 1 de sinteză a produselor TATB și TGTB, prin neutralizare cu trietanolamină conduce la obținerea unei structuri bolaamfifile TEADB.

TADB - bis [2-butil (bis-tioacetat de sodiu) dicarboxilat de sodiu] 1,10 decandiil ester. O structură de asemenea bolaamfifilă se obține prin adiția a doi moli de acid tioacetic la diesterul anhidridei maleice cu 1,10 decandiol prezentat anterior.

Proprietăți

S-a studiat proprietatea de agregare în soluție a structurilor bolaamfifile sintetizate.

Moleculele amfifile clasice formează în medii apoase micle de asociație, de dimensiuni mici, frecvent sub formă sferică (fig. 1), cu raza variind între 8Å pentru alcool C12

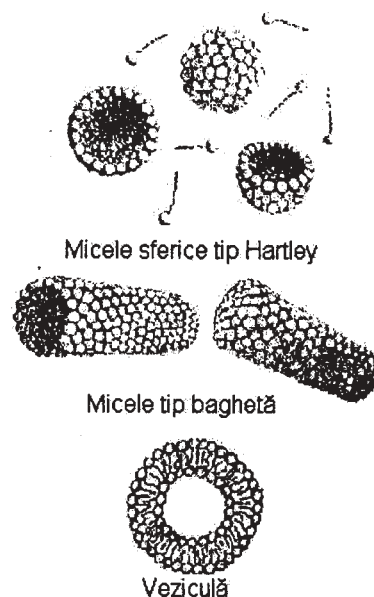


Fig. 1 Tipuri de agregate formate de substanțele amfifile și bolaamfifile în mediu apos

etoxilat cu 6 moli OE [9] și 34 Å pentru alcool C₁₂ etoxilat cu 14 moli OE [10]. Spre deosebire de substanțele amfifile, structurile bolaamfifile se asociază în soluție apoasă în agregate mai mari decât micellele, având formă de veziculă, tuburi, benzi elicoidale. Ordinul de mărime al diametrului veziculelor este de sute de Å.

Formarea agregatelor prin autoasamblarea substanțelor bolaamfifile s-a identificat prin microscopie electronică de transmisie (TEM). Ultrasonarea favorizează apariția agregatelor și de aceea soluțiile substanțelor bolaamfifile studiate s-au supus ultrasonării. S-au studiat și tipurile de agregate obținute în mediu apos la diferite valori ale pH-ului (4 și 8). Procesul de ultrasonare s-a efectuat la temperatura de 50°C, la o frecvență de lucru de 20 KHz și timp de 20 min. Măsurătorile TEM au fost efectuate la microscopul JEOL 200-CA, la o tensiune de accelerare de 200 kV. Probele s-au depus pe o grilă cu orificii de 100 μm acoperită cu film de carbon și apoi introduse într-o încălțată închisă care conține vapori de tetraoxid de osmiu și menținute până la evaporarea completă a solventului.

Determinarea cantitativă a agregatelor s-a efectuat prin spectroscopie UV-VIS. Tehnica UV-VIS s-a aplicat la produsele sintetizate în ipoteza că gruparea funcțională carbonil prezintă în toate structurile studiate conferă produselor capacitate de absorbție în ultraviolet. Restul grupărilor funcționale, inclusiv structura ciclică saturată nu prezintă absorbție în UV. S-a determinat variația absorbției cu concentrația substanțelor bolaamfifile, astfel încât din punctele de inflexiune ale curbelor să se pună în evidență apariția veziculelor și a agregatelor veziculare. S-a lucrat cu un spectrofotometru GBC UV-VIS 918, cu celule de cuarț cu grosimea stratului de 1 cm, la temperatura de 20°C. Absorbanta s-a măsurat la o lungime de undă fixă de 393,03 nm.

Rezultate și discuții

În fig. 2-4 se prezintă morfologia agregatelor formate de către materialele bolaamfifile în mediu apos.

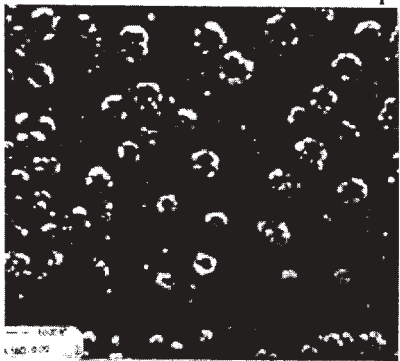


Fig. 2. Micrografie electronică TEM a veziculelor bolaamfifilei TATB la pH=4

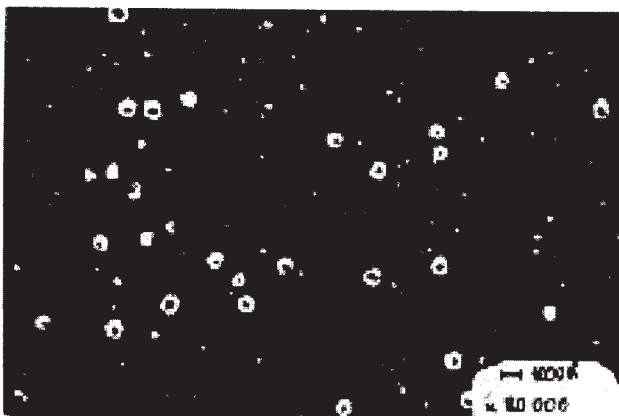


Fig. 3. Micrografie electronică TEM a bolaamfifilei TATB la pH=8

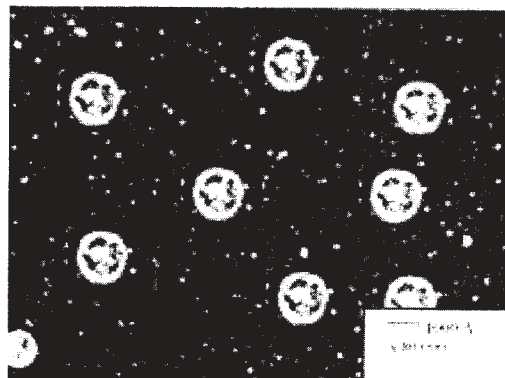


Fig. 4. Micrografie electronică TEM a bolaamfifilei TGTB

Structurile bolaamfifile de tip 2,5,18,21-tetraoxo-1,6,17,22-tetraoxacicloditriacontan-3,19(20) di-il bis tio-acetat disodic (TATB) și 2,5,18,21-tetraoxo-1,6,17,22-tetraoxacicloditriacontan-3,19(20) bis (β-D glucopiranozil-tio tetraacetat) (TGTB) conferă proprietăți de autoasamblare, cu formare de vezicule identificate prin microscopie electronică TEM; dimensiunile veziculelor sunt de aprox. 100 nm la valorile de pH studiate.

Concentrațiile critice de formare a agregatelor se prezintă în figurile 5-8.

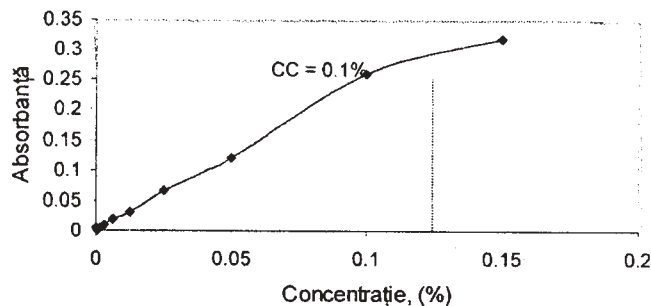


Fig.5 Dependența absorbției cu concentrația bolaamfifilei TATB în apă, la $\lambda = 393.03$ nm

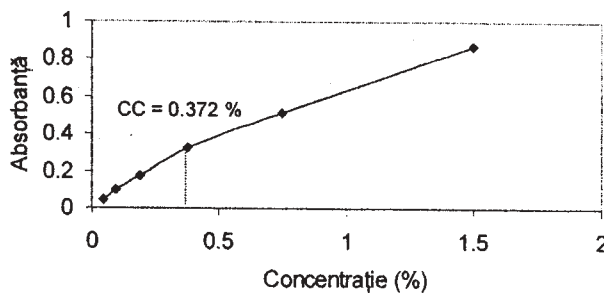


Fig.6 Dependența absorbției cu concentrația bolaamfifilei TGTB în apă, la $\lambda = 393.03$ nm

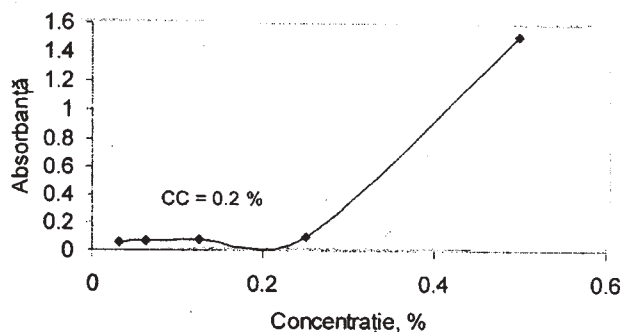


Fig.7 Dependența absorbției cu concentrația produsului TEADB în apă la $\lambda = 393.03$ nm

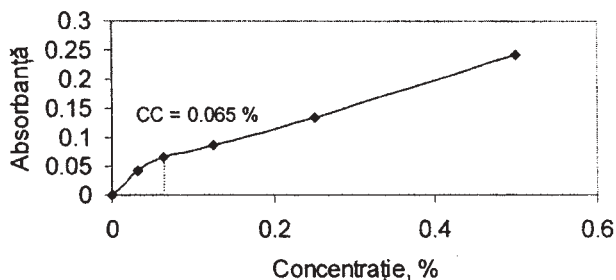


Fig.8 Dependența absorbantăi cu concentrația produsului TADB în apă, la $\lambda = 393.03$ nm

Toate produsele bolaamfifile studiate prezintă o creștere a absorbantăi în funcție de concentrația produsului în apă. Variația absorbantăi cu concentrația produsului bolaamfifil prezintă un punct critic, punctul de inflexiune, atribuit apariției veziculelor. Concentrațiile critice de agregare ale produselor bolaamfifile studiate sunt plasate în intervalul $1,08-3,6 \cdot 10^{-3}$ mol/L, și anume:

- pentru TATB, $CC = 1,36 \cdot 10^{-3}$ mol/L;
- pentru TGTB, $CC = 3,6 \cdot 10^{-3}$ mol/L;
- pentru TADB, $CC = 1,08 \cdot 10^{-3}$ mol/L;
- pentru TEADB, $CC = 3 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

Aceste concentrații sunt net mai mari decât concentrațiile critice de formare a micelilor ale substanțelor amfifile. De exemplu, la alcoolul lauric etoxilat cu 7, respectiv 8 moli oxid de etilenă concentrația critică micelară variază în intervalul $5 \cdot 10^{-5} - 10^{-4}$ mol/L, iar la

nonilfenol etoxilat cu 7, respectiv 9 moli oxid de etilenă concentrația critică micelară variază în intervalul $6,7 - 7 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

Concluzii

S-au elaborat și selecționat substanțe bolaamfifile cu proprietăți de agregare în mediu apos sub formă de vezicule, cu posibile aplicații în biologie și medicină.

Bibliografie

1. CHEBABA, D., CHIKH, Z., DERMAJ, A., HAJAJI, N., JAZOULI, T., SRHIRI, A., RICO-LATTES, I., LATTES, A., *Proceeding Jorn. Com. Esp. Deterg.*, **33**, 2003, p. 271
2. HUANG, J.B., YAN, Y., LI, Z.C., ZHAO, X.L., ZHU, B.Y., MA, J.M., *J. Colloid Interface Sci.*, **258** (2003) p. 206
3. YAN, Y., HUANG, J.B., LI, Z.C., ZHAO, X.L., ZHU, B.Y., MA, J.M., *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **215**, 2003, p. 263
4. FUHRHOP, G.H., DAVID, H.H., MATHIEU, J., LIMAN, U., WINTER, H.J., BOEKEMA, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1986, p. 1785
5. *** US Pat. 5.403.922 (1995)
6. SVENSON, S., THOMPSON, D.H., *J. Org. Chem.*, **63**, 1998, p. 7180
7. TSCHIRSKE, C., *J. Mater. Chem.*, **11** (2001) p. 2647
8. ZENG, F., ZIMMERMAN, S.C., *Chem. Rev.*, **97**, 1997, p. 1681
9. SCHICK, M.J., *Nonionic Surfactants - Physical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1987, p. 109
10. SCHONFELDT, N., *Surface Active Ethylene Oxide Adducts*, Pergamon Press, 1969, p. 183

Intrat în redacție: 30.05.2006