

UNIwersytet Ekonomiczny w Poznaniu  
Wydział Towaroznawstwa  
Katedra Technologii i Analizy Instrumentalnej

**Katarzyna Michocka**

Praca doktorska

**Otrzymywanie i właściwości użytkowe  
nowych surfaktantów  
z ugrupowaniem cukrowym**

Promotor:

prof. dr hab. inż. Ryszard Zieliński, prof. zw. UEP

Praca przedstawiona  
Radzie Wydziału Towaroznawstwa  
Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu  
celem uzyskania stopnia naukowego  
doktora nauk ekonomicznych  
w zakresie towaroznawstwa

Poznań 2012

*Panu*

*Prof. dr hab. inż. Ryszardowi Zielińskiemu*

*za wszechstronną pomoc, cenne wskazówki*

*oraz okazaną życzliwość udzieloną mi w trakcie*

*realizacji niniejszej pracy składam*

*serdeczne podziękowania*

*Serdecznie dziękuję!*

*Wszystkim pracownikom Katedry Technologii i Analizy Instrumentalnej  
Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu,*

*a w szczególności:*

*Pani dr inż. Darii Wieczorek oraz prof. Katarzynie Wybieralskiej za udzielenie  
mi cennych wskazówek oraz wsparcie swą wiedzą i dobrym słowem.*

*Osobne słowa podziękowania kieruję do:*

*Pani dr inż. Katarzyny Staszak, Pani dr inż. Katarzyny Dopieraty oraz  
Pana Prof. Teofila Jesionowskiego z Wydziału Technologii Chemicznej  
Politechniki Poznańskiej oraz Panu dr inż. Tadeuszowi Sobczyńskiemu z  
Zakładu Analizy Wody i Gruntów Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w  
Poznaniu za pomoc w uzyskaniu niektórych wyników zamieszczonych w pracy.*

*Serdecznie dziękuję Pani dr Danieli Gwiazdowskiej z Katedry Przyrodniczych  
Podstaw Jakości Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu za poświęcony czas  
oraz wsparcie swoją wiedzą przy wykonywaniu i opracowywaniu badań  
właściwości bakteriobójczych i grzybobójczych.*

*Dziękuję mężowi, rodzinie i przyjaciołom,  
za wsparcie i wiarę*

## Spis treści

I. WSTĘP .....	7
II. CZĘŚĆ LITERATUROWA .....	10
1. Surfaktanty.....	10
1.1. Budowa surfaktantów .....	10
1.2. Klasyfikacja surfaktantów .....	11
2. Surfaktanty jonowe.....	13
2.1. Surfaktanty anionowe .....	13
2.2. Surfaktanty kationowe .....	15
2.3. Surfaktanty amfoteryczne .....	17
3. Surfaktanty niejonowe.....	20
4. Biosurfaktanty .....	21
4.1. Klasyfikacja biosurfaktantów .....	22
4.2. Zastosowanie biosurfaktantów .....	25
5. Właściwości surfaktantów .....	30
5.1. Właściwości fizykochemiczne.....	31
5.2. Właściwości biologiczne.....	32
5.3. Właściwości użytkowe.....	33
6. Surfaktanty cukrowe.....	38
6.1. Budowa surfaktantów cukrowych.....	38
6.2. Surfaktanty z ugrupowaniem glikozydowym .....	40
6.3. Surfaktanty z grupy N-alkiloglikozydów.....	43
III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA .....	46
1. Cel pracy i zakres pracy.....	46
2. Odczynniki stosowane w pracy .....	47
3. Metodyka badań .....	48
4. Surowce do wytwarzania nowych surfaktantów cukrowych .....	56
4.1. N-alkiloaminoglikozydy .....	56

4.1.1. Otrzymywanie .....	57
4.1.2. Oczyszczanie.....	57
4.1.3. Identyfikacja .....	61
4.1.4. Stabilność termiczna .....	62
4.2. N-alkiloaminolaktozydy .....	64
4.2.1. Otrzymywanie .....	64
4.2. 2. Oczyszczanie.....	65
4.2.3. Identyfikacja .....	66
4.2.4. Stabilność termiczna .....	68
5. Nowe surfaktanty cukrowe .....	70
5.1. Chlorowodorki N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-glukozydo-amoniowych ..	70
5.1.1. Otrzymywanie .....	70
5.1.2. Identyfikacja .....	72
5.1.3. Stabilność termiczna .....	77
5.2. Chlorowodorki N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-laktozydoamoniowych .....	79
5.2.1. Otrzymywanie .....	79
5.2.2. Identyfikacja .....	81
5.2.3. Stabilność termiczna .....	86
6. Właściwości użytkowe nowych surfaktantów cukrowych.....	88
6.1. Krytyczne stężenie micelarne .....	88
6.2. Termodynamika procesu asocjacji micelarnej.....	91
6.3. Adsorpcja powierzchniowa.....	94
6.4. Dynamiczne napięcie powierzchniowe.....	96
6.5. Właściwości zwilżające .....	105
6.5.1. Chlorowodorki N-(3-propanosulfonianu)-N-alkilo-N-glukozydoamoniowego .	105
6.5.2. Chlorowodorki N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-laktozydoamoniowych	106
6.6. Właściwości pianotwórcze.....	107
6.7. Właściwości przeciwdrobnoustrojowe .....	109
6.8. Podatność na biodegradację .....	112
6.8.1. Oznaczenie chemicznego zapotrzebowania tlenu.....	112
6.8.2. Oznaczenie biochemicznego zapotrzebowania tlenu.....	114
6.9. Ocena oddziaływania na środowisko .....	115
6.10. Prognozowanie właściwości użytkowych przy użyciu metody IOB .....	123

6.10.1. Równowaga nieorganiczno-organiczna .....	123
6.10.2. Fizyczne właściwości produktów .....	124
6.10.3. Właściwości użytkowe produktów .....	125
IV. WNIOSKI .....	127
V. BIBLIOGRAFIA .....	131
Spis rysunków umieszczonych w pracy .....	141
Spis tabel umieszczonych w pracy .....	143
Spis rysunków umieszczonych w załączniku .....	145
Załącznik .....	147

## I. WSTĘP

Związki powierzchniowo czynne, określane też terminem surfaktanty, jest to grupa substancji, z którymi każdy z nas styka się w codziennym życiu praktycznie na każdym kroku. Ta niezwykła powszechność ich występowania w produktach codziennego użytku wynika z ich charakterystycznej budowę chemicznej oraz wynikających z niej wielu różnorodnych właściwości użytkowych. Światowy rynek surfaktantów w 2009 roku osiągnął wartość 24,33 bilionów dolarów i nadal się rozwija ze średniorocznym tempem wzrostu o około 2% w stosunku do roku poprzedzającego. A w kolejnych latach prognozy mówią o jeszcze szybszym wzroście produkcji surfaktantów w skali świata na poziomie około 3,5% rocznie. Pod względem ilościowym według danych opublikowanych przez Brackmanna i Hagera w 2003 roku światowe zużycie surfaktantów wynosiło około 18,2 mln ton, w tym mydła, którego produkcja światowa jest szacowana na około 9,0 mln ton [Brackmann B, 2004]. Podobne dane przedstawia Karanth [Karanth N.G.K, 2004], według którego światowy rynek surfaktantów syntetycznych (oprócz mydła) oceniany w 2003 roku na 9,8 mln ton powinien osiągnąć poziom prawie 11 mln ton w 2008 roku. Według prognoz nowojorskiej firmy konsultingowej Colin A. Houston & Associates Inc. (CAHA) światowe zużycie surfaktantów syntetycznych powinno wzrastać w tempie średnio o 3% rocznie i w 2010 roku osiągnąć poziom 14,3 mln ton, głównie za sprawą przewidywanej największej szybkości wzrostu w krajach Ameryki Łacińskiej i Azji [Challener C, 2003]. W 2015 roku światowe zużycie surfaktantów powinno osiągnąć poziom 17,8 mln ton [[http://www.prweb.com/releases/surface\\_active\\_agents/surfactants/prweb1503334.html](http://www.prweb.com/releases/surface_active_agents/surfactants/prweb1503334.html) (07.02.2012)]

W Polsce ogólna wartość sprzedaży produktów zawierających głównie surfaktanty wykazuje wysoką dynamikę wzrostu. Łączna wartość sprzedaży w Polsce mydła, środków powierzchniowo czynnych, gliceryny, środków do prania, mycia, czyszczenia i polerowania wzrosła od 2,060 mld złotych w 2002 roku [GUS, 2004] do 3,472 mld złotych w 2010 roku [GUS, 2011].

Tak duża dynamika wzrostu produkcji i sprzedaży surfaktantów w Polsce i na świecie wynika z faktu, że surfaktanty są obecne w tak różnorodnych grupach wyrobów rynkowych jak napoje, produkty spożywcze, środki ochrony roślin, preparaty czyszczące, i piorące, a także w kosmetyki, produkty higieny osobistej oraz leki. Posiadając różnorodne właściwości fizykochemiczne a niekiedy także biologiczne wykorzystywane są pod różnymi

postaciami i z różną funkcją wspomagają wytwarzanie wielu produktów, które potem stosowane są w gospodarstwie domowym, w sadach i na polach uprawnych, w przemyśle motoryzacyjnym, budownictwie, drogownictwie, górnictwie, przemyśle kosmetycznym czy farmaceutycznym. Surfaktanty pozwalają nam oczyszczać, przygotowywać i przetwarzać niezliczone produkty używanych przez nas samych. Dlatego jakość naszego życia i naszego zdrowia jest związana z dostępnością i bezpiecznym stosowaniem surfaktantów. [Houston J., 2006]. Dziedzina, której tematem są związki powierzchniowo czynne, ciągle się rozwija i ewoluuje. Dzisiejszy produkt rynkowy określany terminem mydło już nie jest tym samym mydłem, którego używali Babiliończycy [Zieliński, 2009], a w obecnych czasach ma ono już wiele postaci i różnych receptur jego wytwarzania.

Możliwości zastosowania surfaktantów zostały przeanalizowane już niemal pod każdym względem. Natomiast nieustannie wraz z upływem lat i postępem technologicznym zmieniają się preferencje i potrzeby oraz wymagania konsumentów względem nich. W ciągu ostatnich kilkunastu lat zwiększyło się zainteresowanie możliwością otrzymywania nowych surfaktantów opartych na surowcach naturalnych. Według powszechnej opinii surfaktanty otrzymane z surowców naturalnych są łatwiej biodegradowalne i charakteryzują się często lepszymi właściwościami niż konwencjonalne związki powierzchniowo czynne. Ponadto, obecnie można zauważyć dość rozpowszechnioną tendencję dążenia do zrównoważonej produkcji, wykorzystania odnawialnych, naturalnych surowców zamiast petrochemicznych czy otrzymywanych syntetycznych. Istniejące na rynku komercyjne surfaktanty nie zawsze są łatwo biodegradowalne, a ich obecność w środowisku może niekiedy szkodliwie wpływać na środowisku lub zdrowie człowieka. Ponieważ do otrzymywania surfaktantów „naturalnych” wykorzystuje się surowce odnawialne, które łatwo można pozyskać i oczyszczać, co może obniżać koszty produkcji. A jednocześnie czynić je może niskotoksycznymi. Dlatego coraz częściej rozpowszechniony jest pogląd, że naturalne, biodegradowalne i nietoksyczne surfaktanty mogą stanowić alternatywę dla współczesnych wysokiej jakości syntetycznych związków [Piispanen P, 2002].

Tematem niniejszej pracy jest otrzymywanie i określenie właściwości podstawowych użytkowych nowych grup surfaktantów, do wytwarzania których wykorzystano cukry redukujące: D-glukozę i D-laktozę. O przydatności cukrów do wytwarzania surfaktantów decyduje głównie ich powszechna dostępność oraz możliwość modyfikacji i struktury chemicznej na wiele sposobów. Dlatego ciągle poszukuje się nowych sposobów zagospodarowania surowców cukrowych jako istotnych komponentów w procesie wytwarzania surfaktantów wysokiej jakości.



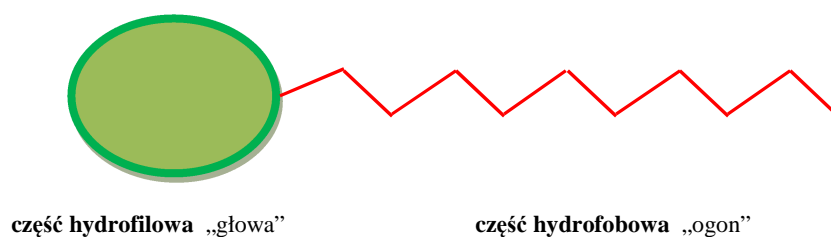
Niniejsza praca jest przykładem sytuacji, w której początkowo założona struktura chemiczna nowych surfaktantów cukrowych okazała się układem o niezbyt ciekawych właściwościach użytkowych, głównie ze względu na brak rozpuszczalności w wodzie. Początkowo zakładano, że odpowiednio oczyszczone N-alkiloaminoglukozydy i analogiczne N-alkiloaminolaktozydy poddane reakcji sulfopropylenowania pozwolą na uzyskanie nowych surfaktantów o wysokiej jakości użytkowej. Doświadczalna weryfikacja tych oczekiwań okazała jednak się pełną porażką. Wprawdzie otrzymano założone surfaktanty i to nawet z dużą wydajnością, ale produkty te nie rozpuszczały się w wodzie. Dopiero doświadczalna modyfikacja tych niefortunnych struktur pozwoliła nie tylko na przewyższenie tej ważnej z praktycznego punktu widzenia niedogodności jaką był brak rozpuszczalności w wodzie ale sprawiła także, że otrzymane po zastosowanej modyfikacji nowe związki uzyskały cechy cukrowych związków kationowo-czynnych. Te z kolei posiadają, jak wykazały prezentowane w niniejszej pracy wyniki badań doświadczalnych, o wiele ciekawsze właściwości użytkowe niż substancje, które początkowo chciano otrzymać. Należy przypuszczać, że omawiane w niniejszej pracy nowe surfaktanty cukrowe z grupy chlorowodorków N-(3-propanosulfonianu)-N-alkilo-N-glukozydoamoniowych i chlorowodorków N-(3-propanosulfonianu)-N-alkilo-N-laktozydoamoniowych mogą znaleźć praktyczne zastosowanie głównie ze względu na ich wyjątkowo silne właściwości antybakteryjne

## II. CZĘŚĆ LITERATUROWA

### 1. Surfaktanty

#### 1.1. Budowa surfaktantów

Surfaktanty (ang. surface active agents, w skrócie ZPC) inaczej związki powierzchniowo czynne stanowią grupę związków o specyficznych właściwościach. Ich specyficzność wynika ich szczególnej z budowy chemicznej. Częsteczka związku powierzchniowo czynnego składa się bowiem z dwóch części o przeciwstawnych właściwościach w stosunku do wody: części hydrofilowej (zwanej „głową”) i części hydrofobowej (zwanej „ogonem”) [Zieliński, 2009].



Rys. 1. Budowa cząsteczki związku powierzchniowo czynnego

Część hydrofobowa (lipofilowa, niepolarna) cząsteczki surfaktantu wykazuje wysokie powinowactwo w stosunku do olejów i innych cieczy niepolarnych. Jest ona odpowiedzialna za dobrą rozpuszczalność całej cząsteczki surfaktantu w olejach. Część lipofilowa cząsteczki jest nierozpuszczalna w wodzie. Stanowi ją najczęściej alifatyczny łańcuch węglowodorowy, zawierający zwykle od 8 do 18 atomów węgla). Łańcuch ten może być nierozgałęziony (np.: jak w przypadku kwasów tłuszczowych, olejów roślinnych i tłuszczów naturalnych czy ich pochodnych), rozgałęziony (np. reszty węglowodorowe pochodzenia naftowego lub syntetycznego) lub utworzony z węglowodoru aromatycznego zawierającego jako podstawnik długi łańcuch węglowodorowy (np. pochodne alkilobenzenu) [Zieliński, 2009; Anastasiu 1973].

W przeciwieństwie do grupy hydrofobowej grupa lipofobowa (hydrofilowa, polarna) cząsteczki surfaktantu charakteryzuje się dobrą rozpuszczalnością w wodzie i innych

cieczach polarnych, z czego wynikać może zdolność całej cząsteczki do rozpuszczania się w wodzie i innych cieczach polarnych. Część polarna cząsteczki surfaktantu zawiera najczęściej fragment o charakterze rozpuszczalnej w wodzie soli organicznej. Ugrupowanie hydrofilowe stanowi zwykle reszta kwasowa (np. grupa karboksylowa  $-\text{COOH}$ , grupa siarczanowa  $-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ , grupa sulfonowa  $-\text{SO}_3\text{H}$ , grupa fosforanowa  $-\text{O}-\text{PO}(\text{OH}_2)$ ) lub zasadowa (np. pierwszorzędowa grupa aminowa  $-\text{NH}_2$ , drugorzędowa grupa aminowa  $-\text{NHR}$ , trzeciorzędowa grupa aminowa  $-\text{NR}_2$ , czwartorzędowa grupa amoniowa  $[-\text{NR}_3]^+$ , grupa pirydyniowa  $[-\text{NC}_5\text{H}_5]^+$ ). W cząsteczkach surfaktantów mogą występować również inne ugrupowania, które spełniają rolę elementów łączących różne części cząsteczki. Takimi grupami pośrednimi mogą być: grupa estrowa  $-\text{COO}-$ , grupa amidowa  $-\text{CONH}-$ , grupa iminowa  $-\text{NH}-$ , grupa eterowa  $-\text{O}-$  oraz grupa tioeterowa  $-\text{S}-$ . Oprócz grup hydrofilowych, które w wyniku procesu rozpuszczania cząsteczek surfaktantów w wodzie tworzą jony, surfaktanty mogą zawierać także inne grupy polarne, które w roztworach wodnych jonów nie tworzą. Do takich grup należą: grupa alkoholowa  $-\text{OH}$ , grupa tiolowa  $-\text{SH}$ , grupa etoksylova  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ , grupa propoksylova  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ , reszty cukrów prostych lub złożonych [Przondo J., 2007, Myers D., 2006].

## 1.2. Klasyfikacja surfaktantów

Podział surfaktantów na grupy można przeprowadzić na wiele sposobów, w zależności od wybranych kryteriów klasyfikacji oraz ich praktycznych zastosowań. Najczęściej stosowanym kryterium klasyfikacji surfaktantów jest ich podział ze względu na ich możliwości aplikacyjne oraz funkcję jaką spełniają one w składzie wyrobów rynkowych, co oczywiście wynika z charakterystycznych właściwości fizykochemicznych danego związku powierzchniowo czynnego.

Ze względu na to jaką rolę surfaktanty spełniają w recepturze produktu lub w procesie technologicznym można je podzielić na następujące główne grupy [Zieliński, 2009]:

- substancje emulgujące ( emulgatory),
- antyemulgatory,
- solubilizatory,
- środki pieniące,
- środki antypieniące,
- środki myjące, piorące, czyszczące,
- środki zwilżające,

- środki dyspergujące,
- środki antyzbrylające.

Tak przyjęty podział surfaktantów przekazuje jedynie bardzo ograniczoną liczbę informacji na temat budowy chemicznej ich cząsteczek oraz nie odnosi się do innych możliwych zastosowań danego rodzaju związków.

Inna proponowana w literaturze [Myers D., 2006] klasyfikacja surfaktantów jako kryterium podziału tych związków przyjmuje budowę chemiczną ich cząsteczek. W różnorodnych klasyfikacjach przyjmuje się w tym przypadku zazwyczaj wzajemne położenie głównych elementów obecnych w strukturze cząsteczki: grup hydrofilowych i hydrofobowych. Według tego podziału rozróżnia się surfaktanty jedno i wielofunkcyjne, albo stosuje się podział na związki: proste, geminalne, bolaformowe, katanionowe.

Podstawą kolejnego podziału jest liczba głównych elementów strukturalnych cząsteczki tzn. grup hydrofilowym i hydrofobowych obecnych w cząsteczce, obecność i rodzaj elementów łączących te dwie grupy lub ich brak.

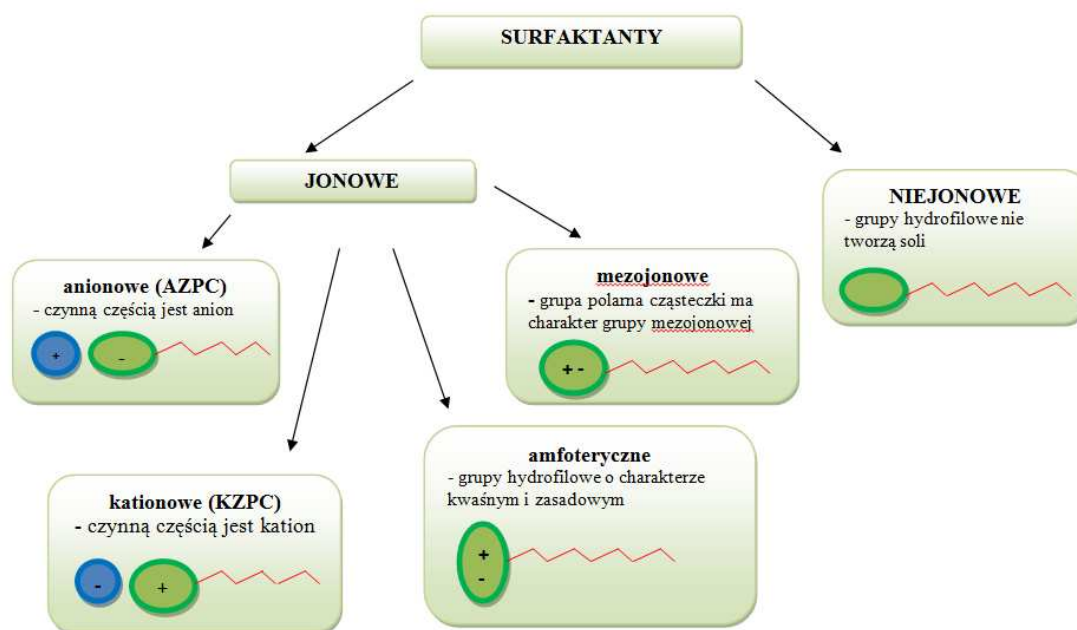
W zależności od surowców stosowanych do wytwarzania surfaktantów substancje te można podzielić na produkty oparte na surowcach pochodzących ze źródeł odnawialnych takich jak: oleje roślinne, tłuszcze zwierzęce, cukry proste i złożone, hydrolizaty cukrowe, aminokwasy, białka, hydrolizaty białkowe oraz surfaktanty, które otrzymano z surowców nieodnawialnych, np. ropa naftowa, łupki bitumiczne, węgiel kamienny, gaz ziemny [Myers D., 2006, Zieliński R., 2009]

Niekiedy surfaktanty dzieli się również biorąc pod uwagę ich oddziaływanie na środowisko. Według tego kryterium surfaktanty można podzielić na: substancje chemodegradowalne (podatne głównie na procesy utleniania, hydrolizy), fotodegradowalne, biodegradowalne, trudnodegradowalne i niedegradowalne. Tak przyjęty podział dostarcza niekiedy informacji o występowaniu w środowisku naturalnym czynników umożliwiających rozkład cząsteczek surfaktantów do prostszych fragmentów [Myers D., 2006, Zieliński R., 2009].

Ponadto dokonuje się klasyfikacji związków powierzchniowo czynnych ze względu na niektóre cechy fizykochemiczne takie jakie rozpuszczalność w wodzie, w olejach oraz stabilność ich w trudnych warunkach.

Najprostszą i najczęściej spotykaną w literaturze [Anastasiu S., 1973, Kajl M.1972] formą klasyfikacji surfaktantów jest podział, w którym jako kryterium grupowania surfaktantów stanowi zdolność części polarnej ich cząsteczki do dysocjacji w roztworach wodnych. Na podstawie tej charakterystycznej właściwości oparty jest najbardziej ogólny podział

surfaktantów na dwie duże grupy: związki jonowe i związki niejonowe. Wśród surfaktantów należących do tej pierwszej grupy należą związki anionowe, kationowe, amfoteryczne oraz mezojonowe [Zieliński R., 2009]. Grupę niejonowych surfaktantów stanowią związki w których grupy hydrofilowe nie tworzą soli. Na rys.2. przedstawiono ogólny schemat podziału związków powierzchniowo czynnych ze względu na budowę chemiczną ich cząsteczek. Opis i charakterystyka poszczególnych grup znajdują się w kolejnych podrozdziałach niniejszej pracy.



Rys. 2. Klasyfikacja surfaktantów ze względu na budowę chemiczną cząsteczki

## 2. Surfaktanty jonowe

### 2.1. Surfaktanty anionowe

Anionowe surfaktanty (AZPC) są to związki amfifilowe, które w roztworach wodnych dysocjują tworząc powierzchniowo czynny anion. W związkach tych grupa anionowa połączona jest z łańcuchem hydrofobowym bezpośrednio lub pośrednio poprzez wiązanie kowalencyjne, a jej kwasowy charakter powoduje łatwe tworzenie soli, i związane z tym rozpuszczanie danego anionowego surfaktantu w wodzie (a często także w innych rozpuszczalnikach polarnych) [Myers D. 2006; Przondo J.,2007] .

Pod względem budowy chemicznej anionowe związki powierzchniowo czynne zazwyczaj dzieli na sześć grup [Kajl M., 1972, Zieliński R., 2009].

Pierwszą podgrupę AZPC stanowią związki zawierające w swojej cząsteczce krótkie łańcuchy hydrofobowe i jedną grupę hydrofilową zlokalizowaną na końcu cząsteczki. Anionowymi surfaktantami o takiej budowie są między innymi pochodne niższych kwasów tłuszczowych, pochodne niższych alkilosiarczanów czy alkilonaftalenosulfonianów. Do podgrupy tej należą głównie związki odznaczające się dobrymi właściwościami zwilżającymi i pianotwórczymi.

Drugą podgrupę AZPC stanowią związki, w których grupę hydrofobową stanowi długi pojedynczy łańcuch alkilowy połączony z jedną grupą hydrofilową zlokalizowaną na końcu cząsteczki. Do podgrupy tej należą głównie pochodne wyższych kwasów tłuszczowych, wyższych alkilosiarczanów, produkty kondensacji kwasów tłuszczowych z aminokwasami, pochodne alkilopolioksyetylenosiarczanów oraz alkenosulfonianów. W przeciwieństwie do pierwszej podgrupy związki te posiadają lepsze właściwości piorące i dobre pianotwórcze, natomiast wykazują słabsze właściwości zwilżające.

Trzecią podgrupę anionowych surfaktantów tworzą związki o pojedynczym długim łańcuchu hydrofobowym i jednej grupie hydrofilowej znajdującej się w środku cząsteczki. Taką budową charakteryzują się między innymi produkty sulfonowania olejów z zablokowaną grupą karboksylową czy produkty sulfonowania estrów nasyconych kwasów tłuszczowych. Przykładem tych surfaktantów mogą być również alkanosulfoniany czy drugorzędowe alkilosiarczany. Odznaczają się one dobrymi właściwościami zwilżającymi, ale posiadają słabe zdolności pianące, piorące i myjące

W czwartej podgrupie AZPC znajdują się związki zbudowane z pojedynczego długiego łańcucha hydrofobowego oraz dwóch grup hydrofilowych, z których jedna znajduje się na końcu a druga w środku cząsteczki. Do podgrupy tej należą produkty sulfonowania olejów, sulfonowania kwasu oleinowego i innych kwasów nienasyconych. Charakteryzują się one dobrymi właściwościami dyspergującymi i zwilżającymi ale słabszymi piorącymi.

Piąta podgrupa AZPC obejmuje związki, które w swojej budowie zawierają pojedynczy długi łańcuch hydrofobowy oraz dwie grupy hydrofilowe znajdujące się w środku cząsteczki. Podobnie jak związki należące do czwartej podgrupy wykazują one przede wszystkim dobre właściwości dyspergujące.

Szóstą podgrupę AZPC tworzą związki zawierające jeden długi łańcuch hydrofobowy oraz trzy grupy hydrofilowe, z których jedna znajduje się na końcu cząsteczki

a pozostałe dwie w środku. Związki te zazwyczaj wykazują dobre właściwości dyspergujące.

## 2.2. Surfaktanty kationowe

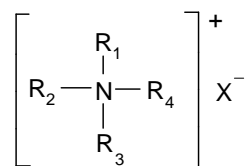
Kationowe związki powierzchniowo czynne (KZPC, surfaktanty kationowe) są to substancje różniące się od anionowych rodzajem grupy hydrofilowej. W związkach tych grupa kationowa połączona jest z łańcuchem hydrofobowym bezpośrednio lub pośrednio poprzez wiązanie kowalencyjne, a jej zasadowy charakter powoduje łatwe tworzenie soli, i związane z tym rozpuszczanie danego kationowego surfaktantu w wodzie (a często także w innych rozpuszczalnikach polarnych). Do cząsteczek kationowych surfaktantów należą głównie powierzchniowo czynne zasady organiczne, najczęściej są to zasady azotowe. W literaturze [Myers D., 2006, Gadbery J.F., 2006] oprócz soli amoniowych opisano także sole fosfonowe, sulfoniowe czy oksoniowe, ale ich praktyczne znaczenie jest bardzo mocno ograniczone. Mówiąc o kationowych surfaktantach w praktyce zazwyczaj ma się na myśli związki azotowe. A zatem w cząsteczkach typowych KZPC zawierających atom azotu resztę hydrofobową stanowi łańcuch alkilowy (lub łańcuchy alkilowe), który związany jest bezpośrednio z atomem azotu (trzeciorzędowy albo czwartorzędowy) lub pośrednio przez grupę: amidową, estrową, eterową. W związkach, w których atom azotu może występować w postaci grupy aminowej, amoniowej lub składowej pierścienia heterocyklicznego a reszta hydrofobowa może być związana z atomem azotu lub z innym atomem łańcucha lub pierścienia [Zieliński R., 2009].

Biorąc pod uwagę kryterium klasyfikacji według budowy chemicznej, zalicza się do nich następujące grupy [Kajl M., 1972]:

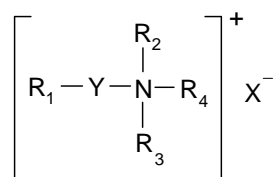
- aminy,
- sole i zasady z czwartorzędowym atomem azotu,
- sole sulfoniowe,
- sole fosfoniowe
- sole oksoniowe.

Według klasyfikacji przedstawionej w [Zieliński R., 2009] do surfaktantów kationowych zaliczane są sole amin, sole zasad amoniowych i sole zasad azotowych oraz te sole zasad, które nie mają w swojej budowie cząsteczki azotu. Sole amin i sole zasad w zależności od połączenia części hydrofobowej z hydrofilową można podzielić na:

- sole zasad, w których łańcuch alkiłowy połączony jest bezpośrednio z centralnym atomem azotu przedstawiono poniżej:

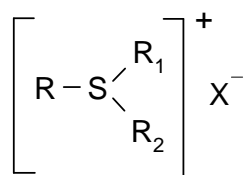


- oraz związki, gdzie część hydrofobowa jest związana przez polarną grupę pośrednią, (którą mogą stanowić np.: grupy estrowe, amidowa, eterowa lub siarczkowa) o następującej budowie:



Przykładem grup kationowych nie zawierających atomu azotu są związki soli sulfoniowych i sole fosfoniowych.

Sole sulfoniowe charakteryzują się następującą budową:



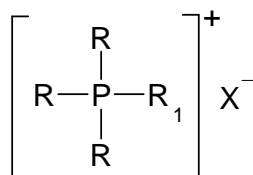
gdzie:

R – długi łańcuch alifatyczny o liczbie atomów węgla od 12 do 18,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> – krótkie łańcuchy alkiłowe

X – atom chlorowca lub grupa OSO<sub>3</sub>H

Natomiast budowa kationowo czynnych soli fosfoniowych jest podobna do budowy czwartorzędowych soli amoniowych o wzorze ogólnym:



gdzie:

R – długi łańcuch alifatyczny o liczbie atomów węgla od 12 do 18,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> – krótkie łańcuchy alkiłowe,

X – anion.



Spośród wszystkich surfaktantów kationowych największe znaczenie mają czwartorzędowe sole amoniowe:

- sole alkiloamoniowe,
- sole alkilomonometyloamoniowe,
- sole alkilodimetyloamoniowe,
- sole alkilotrimetyloamoniowe,
- sole alkilobenzylodimetyloamoniowe,
- sole dialkilodimetyloamoniowe,
- sole trialkilometyloamoniowe,
- bis-czwartorzędowe sole amoniowe,
- polimeryczne czwartorzędowe sole amoniowe.

Do czwartorzędowych soli amoniowych zawierających układ heterocykliczny należą następujące związki:

- sole pirydynowe,
- sole pirymidynowe,
- sole imidializowe,
- sole imidazoliniowe,
- sole benzimidazoliowe,
- sole chinoliniowe,
- sole morfoliniowe i inne.

### **2.3. Surfaktanty amfoteryczne**

Amfoteryczne surfaktanty (surfaktanty obojnacze lub zwitterjonowe, ZZPC) są to związki, które w swojej cząsteczce zawierają część hydrofobową związaną bezpośrednio przynajmniej z dwiema grupami funkcyjnymi, które w zależności od wartości pH ich roztworu wodnego jedna może tworzyć w nim anion, a druga kation. Dzięki obecności czwartorzędowego atomu zwitterjonowe surfaktanty w środowisku kwaśnym zachowują się tak jak związki kationowocenne, a w środowisku zasadowym tak jak związki anionowocenne. O charakterze anionowym cząsteczek surfaktantów zwitterjonowych decyduje przeważnie grupa karboksylowa lub sulfonowa [Zieliński R, 2009].

W zależności od odczynu pH roztworu wodnego amfoteryczne związki powierzchniowo czynne mogą w tych roztworach tworzyć trzy rodzaje jonów:

- w roztworze alkalicznym zwiterjonowych surfaktantów powstają aniony typu:



- w roztworze kwaśnym zwiterjonowych surfaktantów powstają kationy typu:



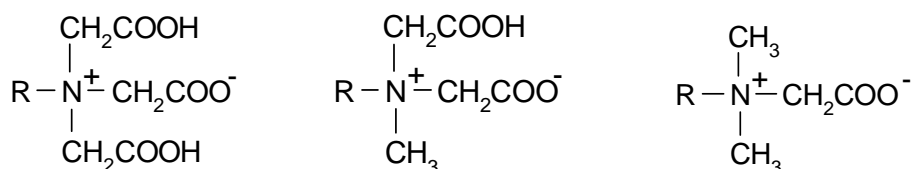
- w roztworze obojętnym zwiterjonowych surfaktantów powstają sole tych połączeń, tzw. jony obojnacze (inaczej zwitterjony):



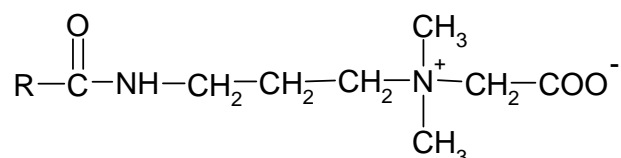
Ze względu na rodzaj grup kationotwórczych i anionotwórczych obecnych w cząsteczce surfaktantów zwiterjonowych Schwartz i Perry [Schwartz, dokonali podziału amfoterycznych surfaktantów. Wyróżniają oni cztery grupy tych surfaktantów:

- związki zawierające grupę aminową i karboksylową np.: alkilobetainy i alkiloamidobetainy,
- związki zawierające grupę aminową i siarczanową np.: siarczanobetainy,
- związki zawierające grupę aminową i sulfonową, np.: sulfobetainy,
- związki mające inne grupy o charakterze zasadowym i kwaśnym.

Do pierwszej z nich należą związki z szeregu homologicznego alkilobetain oraz alkiloamidobetainy o następującej budowie:



gdzie: R – łańcuch alkilowy

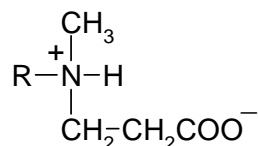


gdzie: R – łańcuch alkilowy

Zarówno alkilobetainy jak i alkiloamidobetainy są surfaktantami charakteryzującymi się łagodnością w stosunku do skóry i błon śluzowych oraz dobrymi właściwościami myjącymi

i przeciwbakteryjnymi. Z względu na swoje właściwości często stosowanymi w produkcji preparatów do higieny osobistej.

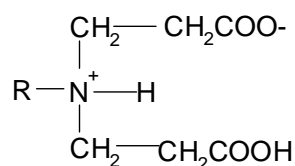
W tej grupie surfaktantów znajdują się również kwasy  $\beta$ - N-alkilopropionowe otrzymywane z kwasów tłuszczowych o ogólnym wzorze:



gdzie: R – łańcuch alkilowy

Związki te dobrze rozpuszczają się w wodzie, zarówno w środowisku kwaśnym jak i zasadowym. W roztworach wodnych o pH niższym niż 4 surfaktanty te zachowują się jak surfaktanty kationowe, a ich aktywność powierzchniowa nie zanika nawet przy wysokich stężeniach soli, dlatego znajdują zastosowanie głównie jako biocydy. Są one również stosowane jako substancje dyspergujące polarne substancje organiczne, związki biologicznie czynne, włókna czy metale. Surfaktanty te występują w roztworach wodnych głównie w formie jonów obojnych.

Surfaktanty iminowe charakteryzuje ugrupowanie iminokwasowe o budowie podobnej do wyżej opisanych kwasów  $\beta$ -N-alkilopropionowych. Związki te w porównaniu do aminokwasów wykazują znacznie lepszą rozpuszczalność i niską wartością punktu izoelektrycznego, który znajduje się w granicach pH od 1,7 do 3,5.



gdzie: R – łańcuch alkilowy

Sulfobetainy są to związki zawierające w swojej strukturze czwartorzędowy atom azotu i grupę sulfonową. Stanowią one ważną grupę amfoterycznych surfaktantów.

### 3. Surfaktanty niejonowe

Niejonowe związki surfaktanty (niejonowe związki powierzchniowo czynne, NZPC) to grupa związków, których część polarna połączona jest bezpośrednio z łańcuchem hydrofobowym. Ponadto charakteryzują się obecnością niejonowych grup hydrofilowych. Głowy polarne surfaktantów niejonowych stanowią najczęściej grupy eterowe i alkoholowe. Wpływ na właściwości powierzchniowe NZPC decydują następujące czynniki [Anastasiu S. 1972, Holmberg K. 2003]:

- właściwości grup hydrofilowych,
- właściwości grup hydrofobowych,
- położenie grupy lub grup polarnych w cząsteczce,
- wzajemny stosunek ilościowy określany przez udział grup polarnych i niepolarnych w cząsteczce (określany jako równowaga hydrofilowo-hydrofobowa HLB), na którą wpływa rodzaj poszczególnych grup jak i właściwości najbliższego otoczenia w strukturze cząsteczki. Charakterystykę związków niejonowych cukrowych opisano w rozdziale 5.

Według kryterium opisanego w [Anastasiu S., 1973] niejonowe związki powierzchniowo czynne można podzielić na:

- związki rozpuszczalne w wodzie,
- związki tworzące w wodzie dyspersję (związki całkowicie nierozpuszczalne),
- związki nie tworzące dyspersji w wodzie (związki nie rozpuszczalne w wodzie, ale często są rozpuszczalne w tłuszczach).

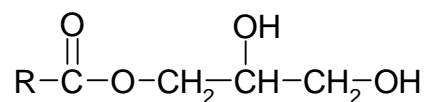
Surfaktantem niejonowym pochodzenia naturalnego są saponiny - rozpuszczalne glikozydy posiadające bardzo dobrą zdolność emulgującą. Kolejną grupą związków o charakterze niejonowym są produkty kondensacji polioli ze związkami hydrofobowymi. Wśród nich można wyróżnić następujące związki [Zieliński R., 2009]:

- pochodne podstawionych alkoholi i glikoli, które są produktami kondensacji kwasów tłuszczowych z aminoalkoholami (alkoholoamidy, dialkoholoamidy, monoestry pochodne etanoloaminy, monestry pochodne etanoloaminoetyloaminy, diestry pochodne dietanoloaminy, diestry pochodne trietanoloaminy).

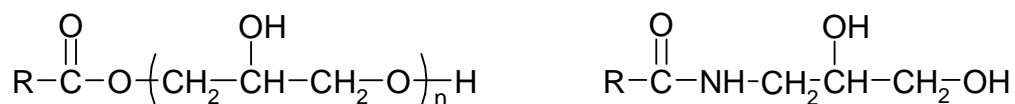
- pochodne gliceryny, powstają w wyniku reakcji kwasów tłuszczowych i gliceryny.

Wyróżnia się tu monoglicerydy i dwuglicerydy kwasów tłuszczowych, estry kwasów

tłuszczowych oraz estry kwasów tłuszczowych i poligliceryn. Poniżej przedstawiono strukturę monoglicerydu kwasu tłuszczowego:



- pochodne polioli syntetycznych są to estry kwasów tłuszczowych z innymi alkoholami wielowodorotlenowymi. Związki, te mogą powstawać w wyniku reakcji glicydu z kwasami tłuszczowymi. Inne tworzone są w reakcji kondensacji glicydu z amoniakiem a następnie w wyniku reakcji z kwasami tłuszczowymi powstają niejonowe surfaktanty. Poddane reakcji polietoksyłowania tworzą nowe produkty surfaktanty.



Surfaktanty niejonowe charakteryzują się łatwością tworzenia z anionowymi i kationowymi kompleksów. Wysoki odczyn pH roztworów wodnych niejonowych ZPC działa niekorzystnie w stosunku do związków zawierających ugrupowanie estrowe. Rozpuszczalność NZPC zawierające grupy polioksyetylenowane maleje im wyższa jest temperatura ogrzewania, w wyniku czego następuje proces mętnienia co prowadzi do rozwarstwienia roztworów w wyższych temperaturach.

#### 4. Biosurfaktanty

Obecnie dąży się do zmniejszenia udziału syntetycznych surfaktantów w produkcjach różnych gałęzi przemysłu poprzez możliwość ich zastąpienia odpowiednikami jakimi są biosurfaktanty [Michocka, 2011], otrzymywane w procesach syntezy mikrobiologicznej. Są to więc związki powierzchniowo czynne zewnątrzkomórkowe lub wchodzące w skład ściany komórkowej metabolity, które są wytwarzane przez takie mikroorganizmy, jak: bakterie, drożdże czy pleśnie [Gumienna, 2010; Bednarski, 2007; Williams, 2009]. Biosurfaktanty są amfifilowymi związkami, które redukują napięcie powierzchniowe przez gromadzenie się na powierzchni dwóch niemieszających się cieczy i zwiększają rozpuszczalność, zmienność, biodostępność i późniejszą biodegradację hydrofobowych lub nierozpuszczalnych organicznych związków. Część hydrofilową tych związków stanowią mono- lub polisacharydy, białka i aminokwasy, natomiast część lipofilową są jeden- lub kilka długołańcuchowych kwasów bądź hydroksykwasów tłuszczowych, a także  $\alpha$ -alkilo- $\beta$ -

hydroksykwasów zawierających w swojej cząsteczce od 30 do 40 atomów węgla. Część hydrofilowa i lipofilowa większości biosurfaktantów połączone są grupą acylową lub wiązaniem glikozydowym. Ze względu na budowę chemiczną wyodrębnić można następujące grupy biosurfaktantów [Krasowska, 2010; Holmberg ,2001,Williams, 2009; Lu, 2007; Gołek, 2005]:

- ✓ glikolipidy, do których zaliczamy:
  - lipidy trehalozowe, np. *Rhodococcus Erythropolis*, *Mycobacterium Fortuitum*
  - lipidy soforozowe, np. *Candida Apicola*
  - ramnolipidy, np. *Pseudomonas Aruginosa*, *Pseudomonas Fluorescens*,
  - mannolipidy, np. *Candida*
  - diglukozylodiglicerydy
- ✓ fosfolipidy i kwasy tłuszczowe, np. *Escherichia Coli*, *Aspergillus Sp.*, *Cornebacterium Sp.*, *Thiobacillus Thiooxidans*
- ✓ lipidy i lipoproteiny:
  - gramicydyny, np. *Bacillus Brevis*
  - lipidy zawierające ornitynę, np. *Thiobacillus Thiooxidans*
  - lipidy zawierające lizynę, np. *Agrobacterium Tumefficiens*
  - surfaktyna, np. *Bacillus Subtilis*
- ✓ biopolimery
  - polisacharyd – proteina, np. *Candida lipolytica*
  - manno-proteina, np. *Saccharomyces cerevisiae*
  - węglowodano-proteina, np. *Candida petrophilum*

#### 4.1. Klasyfikacja biosurfaktantów

W literaturze wyróżnia się także biosurfaktanty nisko- i wielkocząsteczkowe. Pierwszą grupę stanowią związki o masach nie przekraczających 1500 Da, które w większości silnie obniżają napięcie powierzchniowe na granicy faz, ale też charakteryzują się niską aktywnością emulgującą. Przykładami niskocząsteczkowych biosurfaktantów są glikolipidy (trehalozo lipidy, soforolipidy i ramnolipidy) oraz lipopeptydy (surfaktyna i polimyksyna) [Ron 2002, Holmberg 2001, Williams 2009, Gołek 2005]. Do drugiej grupy zaliczane są biosurfaktanty, które posiadają bardzo dobre właściwości emulgujące, w przeciwieństwie do związków z pierwszej grupy. A wielkość ich dochodzi nawet do 1000

kDa. Biopolimerowe kompleksy, lipoproteiny (alasan, liposan) oraz lipopolisacharydy, których przykładem jest emulsan, wytwarzany jest przez szczep *Acinetobacter calcoaceticus* należą do wielkocząsteczkowych biosurfaktantów [Libudzisz, 2008, Paraszkiwicz 2007, Gumienna 2010, Gołek 2005]. Inną grupę stanowią cykliczne peptydy, takie jak gramicydyna, która wykorzystywana jest bardzo często jako antybiotyk. W większości surfaktantów pochodzenia mikrobiologicznego ma charakter anionowy lub neutralny.

W procesie otrzymywania mikrobiologicznych związków powierzchniowo czynnych drogą fermentacji, wyróżniamy cztery podstawowe mechanizmy [Libudzisz 2008, Zieliński 2009, Gumienna 2010]:

- wytwarzanie biosurfaktantów w warunkach wzrostu mikroorganizmów, np. ramnolipidy (glikoproteina - wytwarzana przez *Pseudomonas sp.*, biodispersan produkowany przez *Bacillus sp.* 343),
- produkcja w warunkach ograniczonego dostępu jednego lub kilku składników podłoża, w którym przebiega proces biosyntezy, np. synteza bioemulsyfikatora przez *Candida tropicalis*,
- produkcja przez komórki unieruchomione, np. ramnolipid produkowany przez *Pseudomonas sp.*, soforolipid syntetyzowany przez *Candida bombicola* i *Candida apicola*,
- produkcja przez dodatek do podłoża surfaktantów otrzymywanych w procesach syntezy chemicznej, np. związki powierzchniowo czynne otrzymywane przez dodatek związków lipofilowych do podłoża hodowlanego *Candida magnoliae*, *Candida bombicola* i *Candida apicola*.

Biosurfaktanty można również otrzymać na drodze biotransformację różnych surowców. W tym procesie uzyskuje się połączenie części hydrofobowej i hydrofilowej mikrobiologicznego związku powierzchniowo czynnego na drodze enzymatycznej. Otrzymane w ten sposób związki charakteryzują się dużym podobieństwem do surfaktantów syntetycznych. Do najważniejszych zalet tej metody otrzymywania biosurfaktantów zaliczane są między innymi warunki prowadzenia reakcji w normalnej temperaturze i przy normalnym ciśnieniu oraz specyficzność układów enzymatycznych. Przykładem jest przemiana n-alkanów do kwasów  $\alpha,\omega$ -diolowych przez mutanty *Candida tropicalis*. Ze szczepu *Candida cylindracea* powstaje lipaza, dzięki której jest możliwe otrzymanie D-izomerów niektórych disacharydów i monosacharydów, a także estrów sorbitolu z takimi kwasami jak: kwas oleinowy, kwas linolowy i kwas stearynowy [Paraszkiwicz 2007, Mulligan 2005, Kosaric 2001].

Czynnikami, które mają wpływ na proces biosyntezy biosurfaktantów są składniki podłoży hodowlanych zawierające źródła węgla, azotu oraz czynniki środowiskowe i warunki wzrostu np.: temperatura, pH, dostępność tlenu. Wytwarzanie związków powierzchniowo czynny przez mikroorganizmy następuje w fazie stacjonarnej wzrostu, co oznacza gromadzenie się tych związków jako wtórnych- dodatkowych w przemianie metabolizmu danego mikroorganizmu. Podczas hodowli mikrobiologicznej związki powierzchniowo czynne mogą gromadzić się w różnych miejscach. Pierwszym z nich jest wewnątrz komórek drobnoustrojów, surfaktanty zajmują wówczas lipidy błony komórkowej i lipidy wewnątrz komórkowe w postaci cieczy i ciał stałych. Związki powierzchniowo czynne powstają również na powierzchni komórek mikroorganizmów - są to surfaktanty obejmujące lipidy ściany komórkowej. Biosurfaktanty zdolne do adsorpcji na powierzchni komórki gromadzą się poza komórkami. Grupa tak otrzymywanych związków stanowi doskonały składnik o właściwościach stabilizacji lub destabilizacji emulsji. Pomiedzy mikroorganizmami podczas hodowli mikrobiologicznej dochodzi do wymiany biosurfaktantów. Przyczyną takiego procesu są następujące procesy [Zieliński 2009, Paraszkiwicz 2007],:

- ✓ indywidualna aktywność metaboliczna komórek tj. proces biosyntezy obejmujący przyłączenie polimerów ściany komórkowej i otoczki, a także wydzielanie i uwalnianie biosurfaktantów podczas fazy logarytmicznej wzrostu,
- ✓ degradacja komórek podczas autolizy oraz uwalnianie związków powierzchniowo czynnych w czasie stacjonarnej fazy wzrostu hodowli,
- ✓ procesy wydalania powierzchniowo czynnych fragmentów ściany komórkowej i otoczki, które zawierają polimeryczne struktury,
- ✓ procesy fizykochemiczne, takie jak:
  - strata wewnątrzkomórkowych lipidów,
  - proces oddzielania biosurfaktantów znajdujących się wewnątrz komórki lub na powierzchni komórki przez nierozpuszczalne w wodzie węglowodorowe substraty,
  - procesy adsorpcji/desorpcji.



## 4.2. Zastosowanie biosurfaktantów

Biosurfaktanty produkowane przez mikroorganizmy, są ważnymi biotechnologicznymi produktami mających zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu i medycynie. Ich specyficzne działanie, niska toksyczność, a także stosunkowo łatwy sposób otrzymywania daje wiele możliwości stosowania ich w różnych dziedzinach przemysłu [Kosaric, 2001, 1992]. Poniżej przedstawiono możliwości w wykorzystania mikrobiologicznych związków powierzchniowo czynnych m.in. w przemyśle kosmetycznym, medycynie, spożywczym i petrochemicznym. W przemyśle naftowym biosurfaktanty znalazły zastosowanie jako substancje używane do czyszczenia cystern, statków oraz zmniejszania szkód powstałych na skutek wycieków ropy naftowej lub substancji ropopochodnych. Dodaje się je również do surowej ropy naftowej, w celu usprawnienia jej przepływu w rurociągach, czego wynikiem jest obniżenie kosztów transportu [Libudzisz 2008, Paraszkiwicz 2007, Williams 2009, Lu 2007]. Związki powierzchniowo czynne pochodzenia mikrobiologicznego stosowane są również do usuwania zanieczyszczeń olejowych z powierzchni mórz, ropy naftowej. Ponadto są ważne w procesie usuwania metali z gleb lub wody raz zanieczyszczeń olejowych z gleb. Jednym z głównych procesów w jakim biorą udział biosurfaktanty jest bioremediacja [Singh, 2007, Nowak 2008].

Bioremediacja jest procesem, który polega na usunięciu lub przekształceniu zanieczyszczeń w formy mniej szkodliwe z udziałem organizmów w tym drobnoustrojów oraz roślin. Substancje ropopochodne są to związki wchodzące w skład ropy naftowej oraz powstające w wyniku ich częściowej degradacji lub modyfikacji [Libudzisz 2008, Gumienna 2010, Krasowska 2010]. Skład chemiczny ropy naftowej jest zmienny i zależy głównie od miejsca wydobycia. Może zawierać ona ok. 40 różnych związków tj. alkany, cykliczne alkany, alkeny oraz węglowodory aromatyczne. Substancje ropopochodne posiadają bardzo zróżnicowaną podatność na biodegradację. Węglowodory alifatyczne są bardziej biodegradowalne niż aromatyczne. Mniejszą toksyczność i łatwiejszy metabolizm mają alkany długołańcuchowe. Wraz ze wzrostem liczby pierścieni aromatycznych zwiększa się hydrofobowość, toksyczność oraz odporność na biodegradację. Poważnym zagrożeniem dla ekosystemów wodnych i lądowych, są straty występujące na każdym etapie procesu jej wydobycia, transportu, a także stosowanie produktów jej przetworzenia. Najbardziej narażone na skażenia, a zarazem wymagające remediacji są ekosystemy lądowe, które

obejmują miejsca i okolice wydobycia ropy naftowej, stosowania i magazynowania [Paraszkiewicz 2007, Mulligan 2005, Singh 2007]. Do jednych z wielu strategii ułatwiających mikroorganizmom rozkład związków ropopochodnych należy zdolność wytwarzania związków zwiększających biodostępność węglowodorów, którymi są właśnie biosurfaktanty. Posiadają one charakterystyczną amfifilową budowę tzn. zawierają one część zarówno hydrofobową jak i hydrofilową. Gromadzą się na granicy dwóch nie mieszających się faz obniżając energię swobodną układu. W wyniku czego zmniejszają napięcie powierzchniowe na granicy faz powietrze – ciecz, napięcie międzyfazowe na granicy dwóch cieczy o przeciwstawnym powinowactwie do wody. Mogą powodować one tworzenie się emulsji lub piany. Obecność biologicznych związków powierzchniowo – czynnych przyspiesza desorpcję węglowodorów z hydrofobowych składników gleby, a także zwiększa ich rozpuszczalność w fazie wodnej, stymulując pobieranie przez komórki drobnoustrojów [Libudzisz 2008, Paraszkiewicz 2007]. Usuwanie zanieczyszczeń ropopochodnych z gleby prowadzone może być in situ czyli w miejscu skażenia lub ex situ tzn. na odpowiednio przygotowanym terenie lub w specjalnych zbiornikach. W procesie remediacji wykorzystywane są metody fizykochemiczne. Polegają one na przedmuchaniu gruntu gorącym powietrzem, które pozwala odparować, a następnie spalić drobnocząsteczkowe węglowodory lub na przepłukiwaniu gleby wodą połączone z ekstrakcją uzyskanej cieczy. Metody biologiczne wykorzystują zdolność drobnoustrojów do rozkładu i mineralizacji związków ropopochodnych. Często proces bioremediacji poprzedzany jest oczyszczeniem gruntu za pomocą metod wyżej opisanych, a także wspomagany zabiegami agrotechnicznymi (wapnowanie, napowietrzanie i nawadnianie gruntu) oraz fitoremediacją opierającą się na uprawie wybranych roślin na terenie skażonym [Zieliński 2009, Gumienna 2010]. Zanim zostanie wybrana metoda remediacji, należy określić parametry charakteryzujące skażoną glebę między innymi takie cechy jak: typ gleby, wielkość ziaren, wilgotność, zawartość tlenu, związków organicznych, lokalizację wód podziemnych, charakter skażenia, warunki klimatyczne i inne. Szybkość procesu biodegradacji zależy w dużym stopniu od zawartości tlenu i wody w glebie. W procesie tlenowym rozkład węglowodorów następuje szybciej i jest bardziej efektywny. Wzrost temperatury przyspiesza bioremediację. Ze względu na fakt, że większość bakterii to neutrofile zanieczyszczone gleby kwaśne poddaje się dodatkowo wapnowaniu. Z kolei nadmierna ilość łatwo rozkładalnych związków organicznych zmniejsza szybkość utylizacji zanieczyszczeń. Procesy kometabolizmu mają duże znaczenie w procesie, ale brak łatwo przyswajalnych źródeł węgla hamuje ten proces. Wysokie koszty procesu ograniczają

stosowanie biosurfaktantów w procesach remediacji gleby, wynika to między innymi z wysokiej ceny tych związków. Opracowywane są tańsze podłoża hodowlane i metody izolacji biosurfaktantów, optymalizacji warunków syntezy i zwiększeniu wydajności szczepów produkcyjnych. Wprowadzenie bardziej wydajnych sposobów (np. technik ultrafiltracji) odzyskiwania surfaktantów pochodzenia mikrobiologicznego z roztworów płuczających obniża koszty remediacji gleb. W przypadku gleb o wysokiej zawartości związków silnie adsorbujących metale, które mają niską przepuszczalność dla płynów i pian, wydajność tych metod jest bardzo niska. Dlatego stosuje się techniki mieszane, w których przed etapem płukania dokonywane są zabiegi, mające na celu zwiększenie procesu desorpcji i dostępności metali ciężkich. Etap ten polega na wprowadzeniu do gleby czynników utleniających takich jak: nadmanganian potasu, nadtlenu wodoru czy poddaniu gleby działaniu ultradźwięków lub energii mikrofalowej. Obecnie bada się określenie wpływu geochemicznych cech gruntu na wydajność technik płuczających oraz dąży się do opracowania modeli matematycznych opisujących mechanizm działania pian oraz ruch w porowatych podłożach. Dodawanie chemicznych surfaktantów lub pochodzenia biologicznego przyspiesza lub czasem hamuje bioremediację zanieczyszczeń. Zatem surfaktanty odgrywają ważną rolę w odzyskiwaniu olejów, zwiększając widocznie rozpuszczalność składników ropy naftowej i efektywnie zmniejsza napięcie powierzchniowe między wody i oleju. Surfaktanty stymulują bioremediację, a czasem hamują jej proces [Libudzisz 2008, Zieliński 2009, Paraszkiwicz 2007, Gumienna 2010].

Tylko niektóre biosurfaktanty wykazują zdolność do desorpcji metali, a zwłaszcza ołowiu, cynku, miedzi i kadmu z powierzchni hydrofobowych, a następnie do tworzenia z jonami metali trwałych połączeń. Takie kompleksowanie najczęściej przeprowadza się za pomocą: ramnolipidów otrzymywanych z hodowli *Pseudomonas aeruginosa*, soforolipidów wytwarzanych przez *Candida bombicola* oraz surfaktyny, która jest metabolitem *Bacillus subtilis*. Stosowanie wodnych roztworów biosurfaktantów umożliwia wybiórcze wiązanie metali ciężkich. Biosurfaktanty mają większe powinowactwo do jonów metali ciężkich niż do jonów innych pierwiastków, których usunięcie z gleby byłoby zjawiskiem niekorzystnym np. jonów wapnia czy magnezu. Ważne jest to by, metale ciężkie silniej wiązały się z cząsteczkami biosurfaktantu, niż ze związkami, które stanowią typowe składniki gleby. Proces usuwania metali ciężkich z gleby składa się z trzech etapów. Pierwszym etapem jest gromadzenie się cząsteczek biosurfaktantu na powierzchni cząstek z gleby i obniżenie napięcia międzyfazowego, co ułatwia desorpcję metalu. Desorpcja metali ciężkich z gleby wynika z dwukierunkowego działania biosurfaktantów. Najpierw cząsteczki biosurfaktantu

gromadzą się na granicy fazy stałej i roztworu glebowego, obniżając napięcie powierzchniowe oraz ułatwiając proces desorpcji metalu. Następnie dochodzi do utworzenia wiązania między anionowym fragmentem cząsteczki surfaktantu a kationem metalu. W kolejnym etapie kompleks surfaktant- metal ciężki przechodzi do roztworu glebowego, gdzie cząsteczki biosurfaktantu tworzą micelle stabilizujące połączenie z metalem. Tak przygotowaną glebę umieszcza się w cementowym zbiorniku i przepłukuje się wodą z dodatkiem biosurfaktantu. Ten proces może przebiegać na dwa różne sposoby: ex situ lub in situ. W warunkach ex situ oddziela się glebę od fazy wodnej zawierającej wcześniej otrzymane kompleksy i wytwarzana jest piana. W niej znajduje się większość cząsteczek związku powierzchniowo czynnego. Kończącym etapem jest zakwaszenie frakcji piany i wydzielenie jonów metalu do wody. Natomiast przepłukiwanie gleby w warunkach in situ przeprowadza się bezpośrednio na miejscu skażenia poprzez system drenów i rowów [Libudzisz 2008, Paraszkiwicz 2007, Gumienna 2010].

Proces usuwania metali ciężkich z gleb przy pomocy drobnoustrojowych surfaktantów jest ograniczony z powodu wysokich kosztów, wynikających m. in. z wysokiej ceny tych związków. Obecnie prowadzone badania skupiają się na opracowaniu tańszych podłoży hodowlanych i metod oddzielania biosurfaktantów, a także optymalizacji warunków syntezy i poszukiwaniu nowych wydajnych szczepów produkcyjnych. Koszty można również obniżyć poprzez wielokrotne używanie tej samej porcji biosurfaktantu [Paraszkiwicz 2007].

W przemyśle spożywczym środki powierzchniowo czynne pochodzenia mikrobiologicznego nie znalazły jeszcze zastosowania na szeroką skalę. Wynika z tego, że nie zostały jeszcze przebadane pod względem cech funkcjonalnych, biologicznych i sensorycznych. Nie określono także ich działania mutagennego i rakotwórczego. W produkcie spożywczym takim jak margaryna wykorzystuje się komórki drożdży *Saccharomyces uvarum* (po uprzednio przeprowadzonej hydrolizie i liofilizacji), dzięki czemu proces emulgacji przebiega korzystniej. Soforlipidy wykorzystywane są jako dodatek do mąki poprawiający jakość i przedłużenie trwałości produktów piekarskich oraz do substancji słodzących w celu ulepszenia walorów smakowych spożywanych produktów. W produktach żywnościowych i napojach są stosowane jako dyspergenty witamin rozpuszczalnych w oleju. Związki otrzymywane przez *Candida utilis* dodawane są jako emulgatory do sosów i majonezów [Mulligan 2005, Kosaric 2001, 1992].

Biosurfaktanty znalazły również zastosowanie w przemyśle kosmetycznym, m. in. w produkcji szamponów, pudrów, kremów nawilżających i ochronnych. Licznie stosowane są soforolipidy produkowane przez *Candida bambicola* jako naturalny środek nawilżający w kremach, szamponach i żelach do włosów i ciała. Jako bioemulgatory wykorzystywane są różne rodzaje emulsanu wytwarzanego przez *Acinetobacter calcoaceticus* [Holmberg 2001].

Ze względu na swoje właściwości surfaktanty pochodzenia mikrobiologicznego znalazły zastosowanie w medycynie. Stosowane są zwłaszcza jako antybiotyki, zwalczające wiele różnych drobnoustrojów. Między innymi glikolipidy i soforolipidy, a także cykliczne lipopeptydy wykazują właściwości przeciwnowotworowe. Związki te hamują rozwój nowotworów poprzez zatrzymanie procesu angiogenezy (proces tworzenia nowych naczyń włosowatych) i indukowaniu apoptozy, w której następuje śmierć komórki uszkodzonej lub zainfekowanej czy nowotworowej. Surfaktyna została przebadana pod względem właściwości przeciwwirusowych. W literaturze opisano jej aktywność i potencjalne zastosowanie na wirusa HIV-1 i nie tylko. Niektóre z biosurfaktantów posiadają właściwości przeciwbakteryjne i przeciwgrzybiczne. Takimi cechami charakteryzują się polimyksyny i gramicydyny. Pierwsze z nich używane są w zwalczaniu chorób wywołanych lekoopornymi szczepami, takimi jak: *Pseudomonas aeruginosa* czy *Klebsiella pneumoniae*. Natomiast gramicydyny działają na bakterie Gram-dodatnie. Ze względu na swoją toksyczność mogą być stosowane jedynie miejscowo, przy infekcji skóry i błon śluzowych. Ich działanie polega na przyłączeniu się do błony komórkowej i tworzenia w niej kanałów, w których przepływają kationy. Ze względu na zdolność obniżania napięcia międzyfazowego biosurfaktanty mogą chronić różne powierzchnie przed przyleganiem do nich mikroorganizmów i być szeroko stosowane np. do protez wewnętrznych. Obecnie poszukiwane są nowe substancje powierzchniowo czynne pochodzenia mikrobiologicznego o dobrych właściwościach dezynfekujących stosowanymi jako leki wspomagające leczenie nowotworów [Bednarski 2007].

Biosurfaktanty znalazły również zastosowanie w wielu innych gałęziach przemysłu i technologiach. Stosowane są do odpylania gazów, odzyskiwania produktów otrzymywanych w postaci pyłu zawieszonego w fazie gazowej, a także do zwalczania pyłów przemysłowych. W przemyśle papierniczym i tekstylnym (jako emulgatory ułatwiające usunięcie wody i zagęszczenie otrzymywanych produktów), produkcji farb, w produkcji środków konserwujących drewno oraz w rolnictwie jako środki poprawiające hydrofilowość gleby zwiększając rozpuszczalność hydrofobowych pestycydów oraz ułatwiają biodegradację związków organicznych. Surfaktanty pochodzenia mikrobiologicznego mogą być sto-

sowane jako emulgatory, deemulgatory, substancje zwilżające i pieniące, składniki żywności funkcjonalnej i jako detergenty w produktach ropy naftowej, kosmetykach i farmaceutykach, w przemyśle wydobywczym i metalurgicznym [Zieliński 2009, Paraszkiwicz 2007, Kosaric 2001].

## 5. Właściwości surfaktantów

Istnieje wiele podziałów właściwości surfaktantów. Na poniższym schemacie przedstawiono podział właściwości surfaktantów ze względu na: chemiczne, fizykochemiczne, użytkowe i biologiczne. Schemat ten przedstawia jednocześnie poszczególne cechy charakterystyczne, których znajomość zwykle stanowi podstawę towaroznawczej oceny przydatności danych surfaktantów jako potencjalnych składników receptur wyrobów rynkowych [Myers D, 2006; Tharwat F., 2005]



## 5.1. Właściwości fizykochemiczne

**Napięcie powierzchniowe,  $\sigma$** , jest wielkością charakterystyczną dla każdej cieczy i roztworu. Wielkość tę definiuje się jako siłę  $F$  potrzebną do zmniejszenia powierzchni granicy faz cieczy lub roztworu z otoczeniem (najczęściej powietrzem) przypadającą na jednostkę długości. Jednostką napięcia powierzchniowego jest  $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ . Większość rozpuszczalników ma napięcie powierzchniowe w granicach  $20\text{--}40 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Napięcie powierzchniowe wody w temperaturze  $293 \text{ K}$  wynosi  $72,75 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  [Przondo J., 2007]. Dodatek surfaktantu do wody powoduje jego adsorpcję na powierzchni fazy ciekłej w taki sposób, że ugrupowanie hydrofilowe skierowane jest do wnętrza cieczy a ugrupowanie hydrofobowe zwrócone jest na zewnątrz cieczy]. W wyniku czego następuje obniżenie napięcia powierzchniowego. Głównymi metodami pomiaru napięcia powierzchniowego są [Zieliński R, 2009]:

- metoda stalagmometryczna,
- metoda wzniesienia kapilarnego,
- metoda oderwania pierścienia du Noüy'a,
- metoda płytkowa Wilhelmy'ego,
- metoda maksymalnego ciśnienia pęcherzyka.

### **Krytyczne stężenie micelarne – CMC** (ang. *Critical Micellization Concentration*)

W rozcieńczonych roztworach wodnych cząsteczki surfaktantów występują w postaci pojedynczych jonów lub cząsteczek. W roztworach bardziej stężonych monomery ulegają samoagregacji w większe agregaty zwane micelami [Myers D, 2006; Holmberg K, 2003]. Proces ten zachodzi po przekroczeniu stężenia charakterystycznego dla danego surfaktantu określonego terminem CMC. W wodnych roztworach surfaktantów o stężeniach wyższych od wartości CMC ich cząsteczki występują w formie micelarnej, będącej w stanie równowagi z monomerami. Dla danego rozpuszczalnika wartość CMC jest charakterystyczna dla danego surfaktantu i zależy głównie od jego budowy chemicznej, stężenia, obecności soli, nieelektrolitów, ciśnienia i temperatury [Zieliński R, 2009] .

Zaobserwowano, że wartość liczbowa CMC zależy również w pewnym stopniu od metody eksperymentalnej stosowanej do jej wyznaczenia.

## Rozpuszczalność

Ze względu na specyficzną równowagę hydrofilowo - hydrofobową cząsteczki surfaktantów mogą rozpuszczać się w różnych rozpuszczalnikach. W rozpuszczalnikach polarnych, w tym w wodzie, rozpuszczalność ZPC związana jest z procesem dysocjacji i tworzeniem jonów jak to ma miejsce w przypadku jonowych ZPC. Rozpuszczalność niejonowych ZPC z grupy związków polioksyetylenowanych lub polioksypropylenowanych wynika głównie z możliwości tworzenia sieci wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami wody a tlenem eterowym ugrupowania oksyalkilowego. Natomiast rozpuszczalność surfaktantów w rozpuszczalnikach niepolarnych wynika z obecności w strukturze ich cząsteczek łańcucha węglowodorowego. Rozpuszczalność surfaktantów w wodzie jak i tworzenie przez nie dyspersji związane jest z wartością HLB (współczynnik równowagi hydrofilowo-hydrofobowej) [Broniarz J. 1973].

*Tabela 1 Rodzaj dyspersji tworzonej przez surfaktanty w wodzie w zależności od wartości HLB*

Rodzaj dyspersji	Wartość HLB
Brak dyspersji w wodzie	1 – 4
Słaba dyspersja	3 – 6
Mleczna dyspersja po intensywnym mieszaniu	6 – 8
Stabilna mleczna dyspersja	8 – 10
Przejrzysta dyspersja	10 – 13
Roztwór	>13

## 5.2. Właściwości biologiczne

Surfaktanty kationowe stanowią najliczniejszą grupę surfaktantów wykazujących aktywność biostatyczną i biobójczą. Aktywność biostatyczna danego indywiduum chemicznego lub preparatu handlowego najczęściej określa jakościowo zdolność tego produktu do hamowania rozwoju testowych mikroorganizmów [Zieliński R., 2009]. Aktywność biostatyczna danego indywiduum chemicznego lub preparatu handlowego najczęściej określa jakościowo zdolność tego produktu biostatyczna wodnych roztworów surfaktantów odnoszona jest głównie w stosunku do drobnoustrojów takich jak: bakterie, drożdże, pleśnie,



grzyby czy algi. Ilościową miarą aktywności przeciwdrobnoustrojowej surfaktantów jest najczęściej wartość liczbowa tzw. minimalnego stężenia hamującego (MIC). Wielkość ta stanowi podstawę do porównania skuteczności biostatycznej różnych preparatów w stosunku do danego drobnoustroju [Obłąk E, 2010].

Aktywność biobójcza danego indywiduum chemicznego lub preparatu handlowego określa jakościowo jako zdolność tego produktu zniszczenia możliwości rozwoju danego drobnoustroju. Aktywność biobójcza danego indywiduum chemicznego lub preparatu handlowego najczęściej określa jakościowo zdolność tego produktu biobójcza wodnych roztworów surfaktantów odnoszona jest również głównie w stosunku do drobnoustrojów takich jak: bakterie, drożdże, pleśnie, grzyby czy algi. Ilościową miarą aktywności biobójczej (przeciwdrobnoustrojowej) surfaktantów jest najczęściej wartość liczbowa współczynnika MBC określającego wartość najniższego stężenia substancji aktywnej badanego preparatu handlowego, przy którym dla testowanego mikroorganizmu uzyskuje się pozytywny wynik testu [Myers D, 2006; Zieliński R., 2006].

### **5.3. Właściwości użytkowe**

#### **Współczynnik HLB**

Współczynnik HLB (ang. Hydrophile - Lipophile Balance) stanowi dość powszechnie akceptowaną umowną skalę wprowadzoną w 1949 roku przez Griffina, która stanowi dość udaną próbę ilościowego opisanie równowagi hydrofilowo - lipofilowej cząsteczki surfaktantu. Oryginalnie skalę tę w zakresie 0-20 wprowadzono jedynie dla surfaktantów niejonowych. Sama wartość współczynnika HLB określa ilościowo w sposób umowny wielkość udziału fragmentów hydrofilowych i lipofilowych występujących w strukturze cząsteczek surfaktantów na wykazywane przez nie właściwości roztworów oraz ich cechy użytkowe. Według Griffina niskim wartościom HLB odpowiadają cechy hydrofobowe, podczas gdy wysokim wartościom HLB odpowiadają cechy hydrofilowe cząsteczek surfaktantów [Broniarz J, 1972]. Z praktycznego punktu widzenia ważne jest to, że wartości umowne skali wartości współczynnika HLB zostały przez Griffina skorelowane z możliwymi zastosowaniami ZPC. Wyniki tej korelacji przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2 *Możliwości zastosowania ZPC według skali HLB*

Wartość HLB	Zastosowanie ZPC
1,5 – 3	Środki antypieniące
3 – 6	Emulgatory typu W/O
7 – 9	Środki zwilżające i powlekające
8 – 18	Emulgatory typu O/W
13 – 15	Środki piorące
15 – 18	Solubilizatory

Ta grupa właściwości surfaktantów bardzo często decyduje o cechach aplikacyjnych nadawanych wyrobom rynkowym. To głównie te właściwości decydują o jakości wyrobów rynkowych, rozumianych jako stopień zaspokojenia potrzeb i oczekiwań konsumenta przez wyroby zawierające surfaktanty.

### **Zdolność pianotwórcza surfaktantów**

Pianą nazywany jest układ dyspersyjny powietrza (lub innego gazu) w cieczy. Czyste ciecze nie powodują procesów spieniania. Następuje on wtedy, gdy do cieczy zawierającej odpowiedni surfaktant zostanie wprowadzone powietrze lub inny gaz [Przondo J, 2007]. W procesie powstawania piany w roztworze zawierającym dany surfaktant następuje porządkowanie cząsteczek surfaktantu na powierzchni roztworu [Anastasiu S, 1976]. Przy dużych stężeniach roztworów surfaktantu w roztworze jego cząsteczki ustawiają się prostopadle do granicy faz powietrze-woda. W ten sposób głowy polarne cząsteczek surfaktantu skierowane są do roztworu wodnego, natomiast części hydrofobowe w stronę powietrza, czyli fazy mniej polarnej. Zdolność do tworzenia pian związków powierzchniowo czynnych w wodnych roztworach zależy od: budowy chemicznej surfaktantu i jego stężenia, wartości pH tego roztworu oraz twardości wody i obecności innych składników roztworu. Największą zdolnością pianotwórczą wykazują związki, które w swojej cząsteczce zawierają łańcuch alkilowy o długości 12-15 atomów węgla oraz łańcuchy polioksyetylenowe, które posiadają od 10 do 12 grup oksyetylenowych na cząsteczkę surfaktantu. Brak dobrych właściwości pianotwórczych nie wykazują surfaktanty z łańcuchem alkilowym poniżej 10 i powyżej 16 atomów węgla. W zależności od rodzaju surfaktantu na ich zdolność pianotwórczą może wpływać wartość pH roztworu wodnego. W przypadku niejonowych surfaktantów zakres pH ich wodnych roztworów znajdujący się

pomiędzy 3 a 9 nie stanowi ograniczeń do ich zastosowania jako substancji pianotwórczych, w przeciwieństwie do związków jonowych [Zieliński R., 2009].

Surfaktanty charakteryzujące się wartościami HLB z przedziału 1,5 - 3 są stosowane jako środki antypieniące. Przy ocenie zdolności pianotwórczej surfaktantu, ocenie podlega nie tylko objętość wytworzonej piany, ale również trwałość pian i ich gęstość. Trwałość pian jest wielkością kinetyczną. W celu jej określenia przeprowadza się pomiar objętości warstwy piany lub wysokości słupa piany w czasie jaki upłynął od momentu wytworzenia badanej piany, natomiast gęstość piany jest stosunkiem objętości cieczy przekształconej w pianę do objętości utworzonej piany [Przondo J., 2007, Ogonowski J, 2004, PN 696].

W literaturze jest wiele metod opisujących badanie zdolności pianotwórczej, a najczęściej opisywane [Zieliński R., 2009, Przondo J., 2007]:

- metoda Rossa - Millesa, (szczegółowy opis tej metody zamieszczono w części doświadczalnej pracy w rozdziale 3.
- metoda mieszania polega na pomiarze objętości piany wytworzonej w wyniku ręcznego mieszania ustalonej objętości roztworu surfaktantu w termostатовanej kolumnie pianowej lub w odpowiednio wyskalowanym naczyniu,
- metoda wytwarzania piany perforowanym krążkiem polega na pomiarze objętości piany wytworzonej poprzez ubijanie z określoną częstotliwością przez określony czas standardowej objętości roztworu surfaktantu umieszczonego w szklanym cylindrze przy użyciu znormalizowanego krążka, perforowanego który jest w sposób trwały osadzony na końcu pręta.

Określenie właściwości pianotwórczych surfaktantów ma duże znaczenie w wielu zastosowaniach przemysłowych oraz w towaroznawczej ocenie jakości wielu kosmetyków oraz wyrobów chemii gospodarczej. Objętość i stabilność wytworzonej piany odgrywa istotną rolę w procesach mycia i prania (szampony, płyny i żele pod prysznic, żele i płyny do kąpieli, płyny, proszki żele do prania), wyrobach kosmetycznych (pianki do golenia, pianki do układania włosów), wytwarzania pianek poliuretanowych, środków gaśniczych i w różnych produktach przemysłu spożywczego np. bita śmietana [Piispanen S, 2004].

### **Właściwości zwilżające surfaktantów**

Zwilżalność definiuje się jako zdolność badanego preparatu zawartego w roztworze wodnym do obniżania napięcia powierzchniowego pomiędzy cieczą a ciałem stałym oraz do usuwania powietrza z ciał stałych przez wodne roztwory surfaktantów [Anastasiu S, 1976]. Wielkością opisującą właściwości zwilżające ciał stałych przez ciecz jest kąt zwilżania  $\Theta$ ,

który definiuje się jako kąt zawarty pomiędzy płaszczyznami stycznymi do powierzchni granicznych: ciało stałe - ciecz lub ciecz - gaz w miejscu zetknięcia się tych powierzchni [Przondo J., 2007]. Inaczej jest to kąt pomiędzy powierzchnią zwilżalną a kroplą cieczy zwilżającej tę powierzchnię. Całkowite zwilżanie danej powierzchni przez ciecz występuje gdy wartość kąta zwilżania jest równa zero. Jest to cecha charakterystyczna dla cieczy całkowicie zwilżających tzn. rozlewających się na powierzchni ciała stałego. Ciecze częściowo zwilżające posiadają kąt zwilżania pomiędzy  $0^\circ < \Theta < 90^\circ$ . Kąt zwilżania zawarty między  $90^\circ < \Theta < 180^\circ$  charakteryzuje ciecze częściowo niezwilżające. Dla cieczy, których kąt zwilżania  $\Theta=180^\circ$  wykazują brak zdolności zwilżających (są to tzw. ciecze całkowicie niezwilżające). Dodatek surfaktantów pozwala na znaczne obniżenie wielkości kąta zwilżania, co znajduje zastosowanie w recepturach produktów handlowych przeznaczonych do mycia, prania i czyszczenia [Zieliński R, 2009].

### **Właściwości antyelektrostatyczne**

Surfaktanty kationowe wykazują zazwyczaj właściwości antyelektrostatyczne. Substancje te znalazły zastosowanie jako tzw. antystatyki zewnętrzne, które zapobiegają gromadzeniu się ładunków elektrycznych na powierzchni. Zmniejszenie rezystancji powierzchniowej nie tylko poprawia jakość towarów np. zapobiegając zbrylaniu tworzyw sztucznych, ale zapobiega iskrzeniu kontaktujących się ze sobą materiałów, co w wielu przypadkach w znaczący sposób zmniejsza zagrożenie pożarowe i wybuchowe [Myers D. 2006, Zieliński R., 2009].

### **Właściwości zmiękczające**

Związkami powierzchniowo czynnymi o zdolnościach zmiękczających jest grupa związków kationowych. Surfaktanty te są stosowane jako składniki czynne preparatów do zmiękczania tkanin i ułatwiających rozczesywanie włosów. Ich działanie zazwyczaj polega na usuwaniu ładunku elektrycznych podczas prania. Dzięki różnicy znaku ładunków tkaniny i kationowych surfaktantów ich cząsteczki ulegają silnej adsorpcji na powierzchni tkaniny, co poprawia efekt poślizgowy, odczuwalny w dotyku i ułatwia proces prasowania tkanin [Tharwat F., 2005].

### **Właściwości emulgujące**

Powstanie emulsji związane jest z dostarczeniem energii, najczęściej w postaci energii mechanicznej. Zastosowanie emulgatorów w procesie tworzenia emulsji zmniejsza ilość energii mechanicznej (elektrycznej lub ultradźwięków) wymaganej dla wytworzenia emulsji, a tym samym ułatwiają tworzenie stabilnej emulsji. Ponadto emulgatory stabilizują emulsję, co oznacza, że zapobiegają (lub znacząco opóźniają) procesy destrukcji emulsji prowadzące do rozdziału faz. Najliczniejszą i najczęściej stosowaną w praktyce grupę emulgatorów stanowią surfaktanty [Myers D, 2006; Tharwat F., 2005; Holomberg K., 2006].

### **Właściwości solubilizujące**

Solubilizacja jest zjawiskiem, w którym roztwór wodny surfaktantu o stężeniu wyższym od wartości CMC rozpuszcza różne substancje hydrofobowe, tworząc roztwór optycznie transparentny. Istotny udział w tym procesie ma tworzenie się w roztworach asocjatyw micelarnych [Zieliński R., 2009].

### **Właściwości adsorpcyjne**

Zjawisko adsorpcji surfaktantów na powierzchniach ciał stałych odgrywa dużą rolę w wielu zastosowaniach technologicznych. Proces adsorpcji surfaktantów na powierzchni ciała stałego jest określony głównie przez wielkość oddziaływań surfaktant - powierzchnia oraz hydrofobowość surfaktantu. Właściwości te znajdują głównie zastosowanie w procesach flotacyjnego wzbogacania minerałów, dozowania preparatów w zabiegach agrotechnicznych, operacjach klejenia oraz procesach katalitycznych [Tharwat F., 2005].

### **Stabilność termiczna**

Informacja dotycząca stabilności termicznej ZPC dostarcza cennych informacji potrzebnych do właściwego zaprojektowania procesu wytwarzania wyrobów rynkowych zawierających surfaktanty. Szczególnie ważna jest wysoka temperatura rozkładu tych surfaktantów, które stanowią składniki proszków do prania suszonych metodą suszenia rozpyłowego w wieżach suszarniczych [Zieliński R, 2009] .

## 6. Surfaktanty cukrowe

Surfaktanty z ugrupowaniem cukrowym stanowią rezultat koncepcji tworzenia produktów, wykorzystujących do ich otrzymywania zasoby naturalne i odnawialne. Wynika to z ciągłych poszukiwań nowych związków powierzchniowo czynnych produktów polepszonych właściwościami w porównaniu do klasycznych układów [Rhode O.,1999; Piispanen S.; 2002]. Dodatkowo, w ostatnich latach zaczyna dominować tendencja dążąca do bardziej zrównoważonej produkcji oraz wykorzystania naturalnych surowców odnawialnych zamiast surowców petrochemicznych czy syntetycznych [Piispanen S.; 2002]. Jak wynika z literatury przedmiotu surfaktanty cukrowe mogą odpowiadać na dzisiejsze potrzeby producentów oraz konsumentów związanych z chęcią do pozyskiwania produktów z surowców naturalnych a co za tym idzie bardziej ekologicznych, mniej toksycznych i bardziej podatnych na procesy biodegradacji [Hill K, 2009].

W niniejszym rozdziale zostały scharakteryzowane wybrane surfaktanty zawierające ugrupowanie cukrowe oraz opisano główne kierunki ich zastosowania w różnych dziedzinach.

### 6.1. Budowa surfaktantów cukrowych

W odróżnieniu od klasycznych związków powierzchniowo czynnych tzw. surfaktanty cukrowe (*ang. sugar - based surfactant*) są to związki zawierające w swojej strukturze ugrupowanie cukrowe. Do produkcji tych, przynajmniej w założeniu, przyjaznych dla środowiska grup surfaktantów oraz poszerzenia ich wartości aplikacyjnej stale rozszerza się liczba i rodzaj surowców cukrowych stanowiących podstawę do otrzymania tych stosunkowo nowych grup surfaktantów [Söderlind, 2003]. Dostępnymi i często stosowanymi surowcami cukrowymi są [Kjellin M,2010, Piispanen 2002].:

- związki monomeryczne takie jak glukoza, fruktoza czy sorbitol (pochodna glukozy)
- związki dimeryczne takie jak sacharoza i laktoza
- związki polimerowe, których przykładem jest skrobia, celuloza, pektyna, chityna, polisacharydy, dekstryny czy hydrolizaty skrobiowe. Ponadto w literaturze głównie patentowej opisuje się również wykorzystanie do otrzymywania surfaktantów ksylozy oraz cukrów pozostających jako odpad z przetwórstwa zbożowego oraz hemicelulozy.

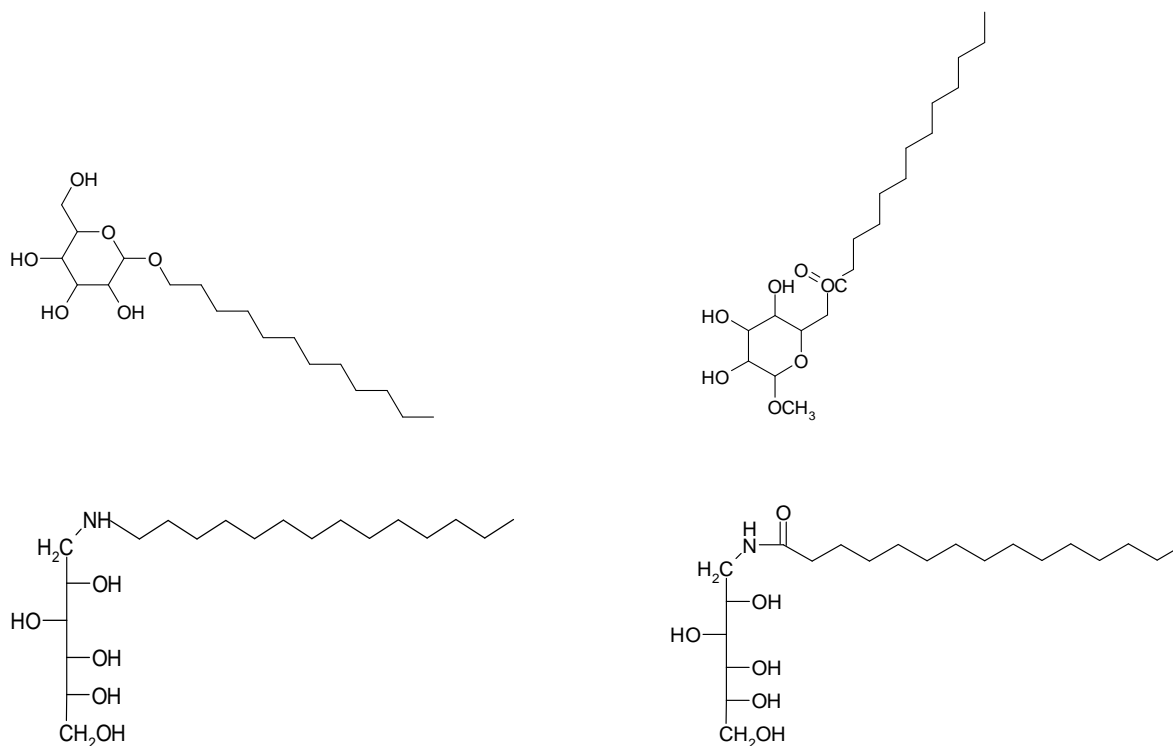
Wszystkie te surowce w budowie surfaktantów cukrowych mogą stanowić głowę polarną ich cząsteczki. Z połączenia części hydrofilowej (cukrowej) z odpowiedniej długości

łańcuchem alkilowym jako częścią hydrofobową mogą wynikać charakterystyczne i unikalne właściwości tych związków, a niektóre z nich mogą znacznie różnić się od klasycznych surfaktantów [Stubenrauch C., 2001]

Najczęściej występującymi łącznikami pomiędzy częścią cukrową a częścią hydrofobową w strukturze surfaktantów cukrowych są [Pisspennen, 2002; Ruiz C., 2009; Stubenrauch C., 2001]

- grupy eterowe
- grupy aminowe
- grupy estrowe
- grupy amidowe

Ponadto spotykane są także połączenia grupami tioeterowymi, acetalowymi i uretanowymi.



Rys. 3. Przykłady ważniejszych połączeń pomiędzy grupą hydrofilową a częścią hydrofobową występujące w strukturze surfaktantów cukrowych

Rysunek 3 przedstawia przykłady połączeń grup hydrofilowych z hydrofobowymi. To jaki rodzaj wiązania chemicznego występuje w związku pomiędzy resztami polarnymi i hydrofobowymi jest ważne z punktu późniejszych właściwości użytkowych tych związków.

Z jednej strony połączenie takie powinno być stabilne pod względem chemicznym (odporne na hydrolizę, termicznie) ale z drugiej strony poprzez zdolność do pewnej swobody obrotu między odpowiednimi wiązaniami powinno umożliwiać efektywne upakowanie cząsteczek powierzchniowo czynnych obok siebie na powierzchni roztworu (ważne dla właściwości adsorpcyjnych i powierzchniowych) lub w strukturze miceli (ważne dla zdolności emulgujących, myjących, piorących, solubilizujących).

Grupy eterowe tworzą silne wiązania, o wysokiej zdolności do swobodnego obrotu różnych grup cząsteczki względem siebie, ale niestety zazwyczaj ulegają one trudno rozkładowi w środowisku naturalnym. Grupy aminowe posiadają dobre właściwości wiązania z protonami w środowisku kwaśnym dzięki czemu zachowują się tak jak surfaktanty kationowe. Dzięki wiązaniom estrowym, siarczanowym fosforanowym i surfaktanty mogą łatwo ulegać biodegradacji, jednak czasami zbyt szybko ulegają procesom hydrolizy podczas ich aplikacji (np. związki z ugrupowaniem siarczanowym) [Kjellin M, 2010, Pisspannen 2002]. Grupa amidowa tworzy stabilne połączenie pomiędzy głową hydrofilową i łańcuchem hydrofobowym, jest odporna na hydrolizę zasadową oraz charakteryzuje się dobrą odpornością na procesy kwaśnej hydrolizy. Z powodu mocnego i stosunkowo sztywnego wiązania grupa ta może zwiększać zdolność krystalizacji surfaktantu ale jednocześnie zmniejszać jego rozpuszczalność w wodzie [Pisspannen S., 2002].

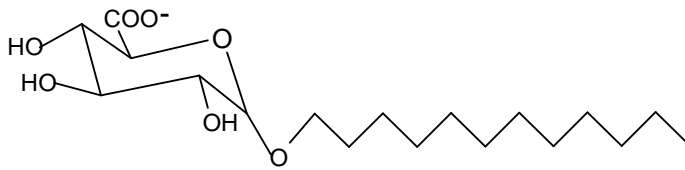
## **6.2. Surfaktanty z ugrupowaniem glikozydowym**

Tematyka niniejszej pracy związana jest z wykorzystaniem cukrów redukujących do wytwarzania grup nowych surfaktantów. W dostępnej literaturze chemicznej, głównie patentowej, można znaleźć informacje o surfaktantach lub innych połączeniach zawierających ugrupowania glikozydowe. Z tego względu substancje takie dzieli się zazwyczaj na pochodne tlenu (O-alkiloglikozydy), siarki (S-alkiloglikozydy) i azotu (N-alkiloaminoglikozydy). Do chwili obecnej praktyczne znaczenie uzyskały jedynie O-glikozydy, a zwłaszcza alkilopoliglikozydy, które są chętnie stosowane we współczesnych recepturach kosmetycznych.

Do anionowych surfaktantów będących chemiczną modyfikacją glukozydów należą sole sodowe tych substancji należą:



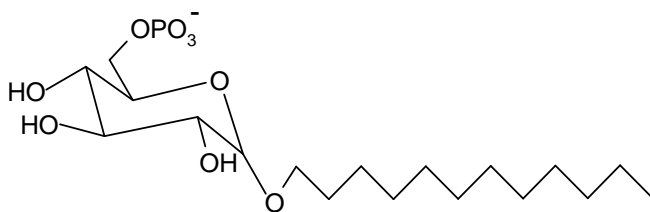
a. sole sodowe kwasów alkilglukozydokarboksylowych



b. sole sodowe siarczanów alkilglukozydowych

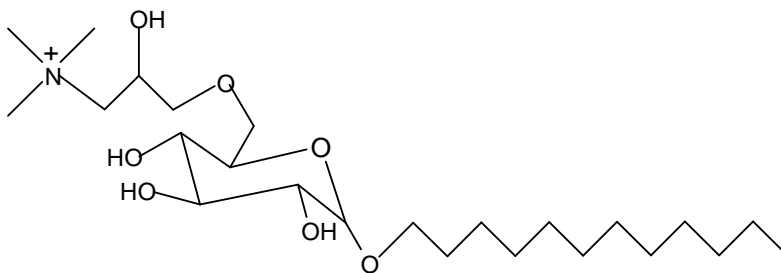


c. sole sodowe ortofosforanów alkilglukozydowych

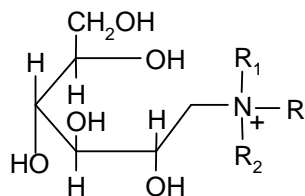


Do kationowych surfaktantów będących chemiczną modyfikacją alkilopoliglukozydy należą:

a. chlorki lub wodorosiarczany czwartzędowych soli amoniowych.

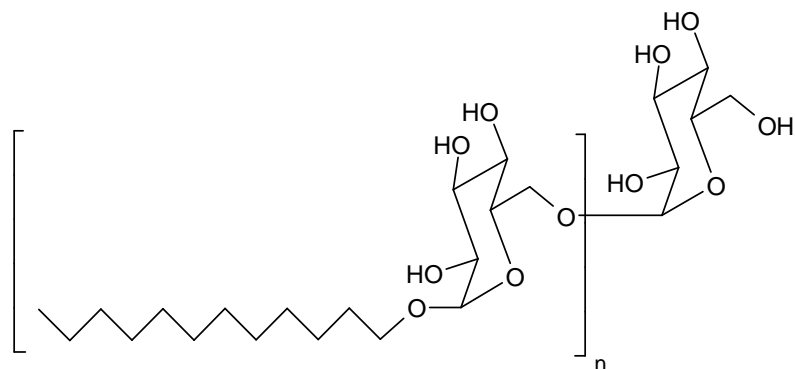


b. czwartzędowe sole amoniowe pochodne aminosorbitolu

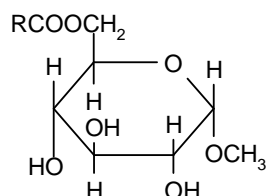


Do niejonowych surfaktantów cukrowych posiadających ugrupowanie glukozydowi należą alkilopoliglukozydów należą sole sodowe tych substancji należą:

a. alkilopoliglukozydy

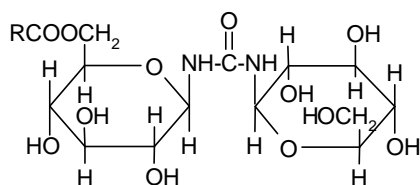


b. estry metyloglukozydów

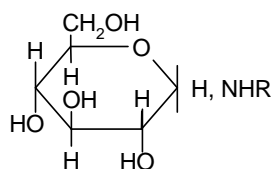


Odpowiednikiem O-alkylglukozydów zawierających atom azotu są surfaktanty należące do:

a. estrów N,N-dwuglukozydomocznika:



b. N-alkiloaminoglukozydów

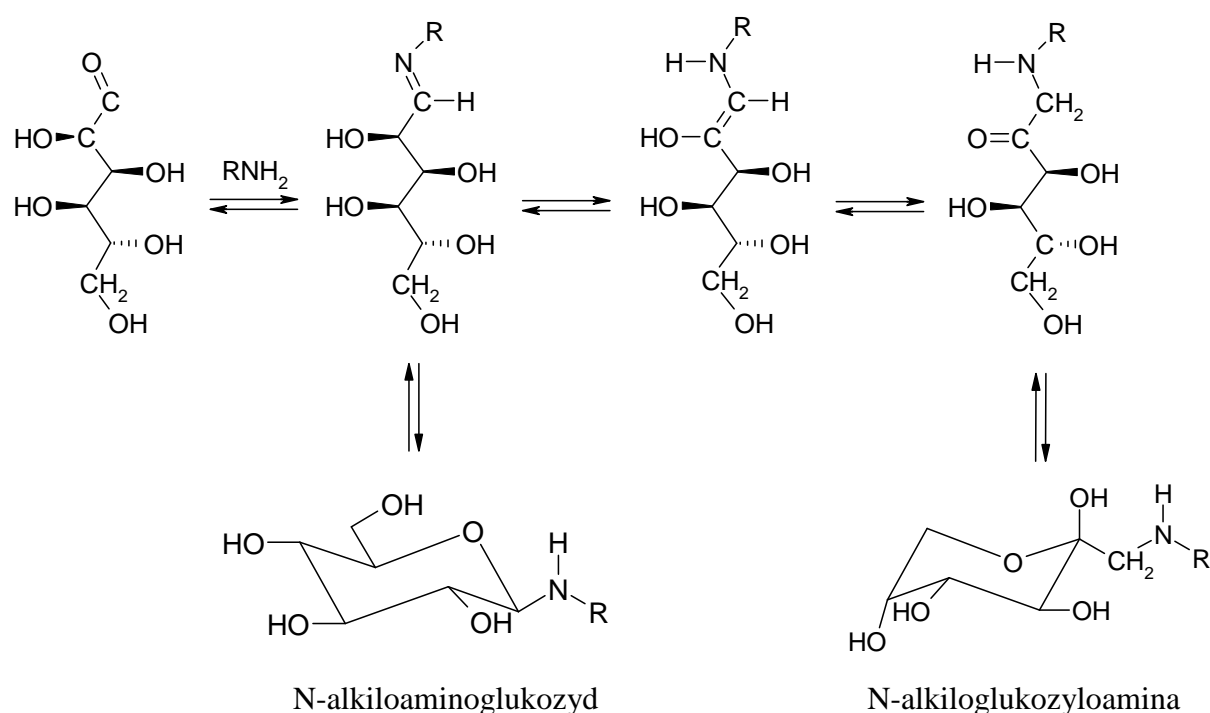


Te ostatnie związki będą stanowiły substancje wyjściowe do badań przedstawionych w części doświadczalnej niniejszej pracy.

### 6.3. Surfaktanty z grupy N-alkiloglikozydów

Pierwszą udokumentowaną próbę chemicznej modyfikacji glukozy na drodze wprowadzenia do jej ugrupowania glikozydowego atomu azotu przeprowadzono już w 1893 roku [Lobry, 1893, 1895a, 1895b]. W tym roku Lobry de Bruyn ze współpracownikami w wyniku reakcji D-glukozy z metanolowym roztworem amoniaku otrzymał  $\beta$ -D-glukopiranozyloaminę, choć jej struktura chemiczna nie była wtedy jeszcze znana. W 1913 roku Irvine i współpracownicy [Irvine J., 1913] w analogicznej reakcji amoniak zastąpili etyloaminą otrzymując N-etyloamino-D-glukozyd. W 1934 roku Vototek i Valentin [Vototek E., 1934] opisali reakcję nie tylko glukozy ale również kilku innych monosacharydów a aminami alifatycznymi zawierającymi od 1 do 7 atomów węgla w cząsteczce i scharakteryzowali ich strukturę chemiczną. W 1951 roku Pigman i współpracownicy [Pigman W., 1976] otrzymali analogiczną pochodną laktozy z łańcuchem zawierającym 12 atomów węgla, opisując syntezę N-dodecylo-[4-O-( $\beta$ -D-galaktopiranozylo)- $\alpha,\beta$ -D-glukopiranozylo]aminy. Jednak ich doniesienie miało czysto chemiczny charakter. W pracy tej nie zwrócono bowiem uwagi na możliwość zastosowania tych pochodnych do syntezy surfaktantów. O możliwych właściwościach powierzchniowo czynnych tego rodzaju ugrupowań doniesiono dopiero w 1964 roku kiedy to Schneider i Greyer otrzymali kilka długołańcuchowych pochodnych glukozy i laktozy [Schneider, 1964]. Związki te jednak nie znalazły żadnego zastosowania praktycznego przede wszystkim ze względu na słabą rozpuszczalność w wodzie oraz niestabilność w roztworach wodnych, zwłaszcza na gorąco. Tak więc już od prawie 50 lat dostępna procedura pozwalająca na wytworzenie potencjalnego surowca do dalszych zastosowań w dziedzinie substancji powierzchniowo czynnych. Mając na względzie ten potencjalny surowiec (lub możliwość jego wytwarzania) z surowców odnawialnych można było przypuszczać, że pewne modyfikacje w metodyce jego otrzymywania oraz zmiany w jego strukturze pozwolą na wytworzenie nowych, stabilnych termicznie, a przy tym wodorozpuszczalnych azotowych analogów glikozydów o właściwościach powierzchniowo czynnych. I to wyzwanie stanowiło podstawowy cel części doświadczalnej niniejszej pracy. Przystępując do realizacji tak nakreślonego celu bardzo istotne było poznanie przyczyn niestabilności tego rodzaju układów w środowisku wodnym. W literaturze donosi się, że reakcje zarówno D-glukozy jak i D-laktozy z aminami alifatycznymi prowadzą do utworzenia N-alkilo- $\alpha,\beta$ -D-glukopiranozyloamin oraz analogicznych N-alkilo-[4-O-( $\beta$ -D-galaktopiranozylo)- $\alpha,\beta$ -D-glukopiranozylo]amin. W mieszaninach poreakcyjnych związki te występują zazwyczaj jako mieszanina anomerów  $\alpha$  i  $\beta$  ze znaczną przewagą  $\beta$  anomerów.

Pomijając kwestię słabej rozpuszczalności w wodzie wyższych pochodnych dostępne dane literaturowe wskazują także, że zarówno N-alkilowe glikozydowe pochodne glukozy oraz laktozy są stosunkowo mało odporne na hydrolizę zwłaszcza w wysokich temperaturach. Zaobserwowano, także, że długotrwałemu ogrzewaniu tych związków w roztworach wodnych towarzyszy zmiana barwy roztworów od układu niezabarwionego poprzez barwę żółtą do brązowej. Zmiana ta jest związana z postępującym w tych układach przegrupowaniem Amadoriego, które jest charakterystyczne dla azotowych pochodnych aldoz. Końcowymi produktami tego przegrupowania są alkilowe pochodne odpowiedniej aldozyloaminy, np. w przypadku N-alkiloaminoglukozydu produktem jest odpowiednia N-alkiloglukozyloamina. Rysunek 4 przedstawia schemat przegrupowania Amadoriego [Yaylayan V., 1994] na przykładzie pochodnych glukozy.



Rys.4. Mechanizm przegrupowania Amadoriego produktów kondensacji D-glukozy z aminami alifatycznymi

W grupie N-alkiloaminoglukozydów oraz mieszanin glukozy (lub innych cukrów redukujących) z aminami przegrupowanie Amadoriego zapoczątkowuje cały szereg reakcji znanych jako reakcje Maillarda. To właśnie produktom tych reakcji przypisuje się pojawianie się charakterystycznego smaku i zapachu wielu smażonych, pieczonych czy grillowanych

potraw. Z chemicznego punktu widzenia powstająca w wyniku reakcji przegrupowania Amadoriego N-alkiloglukozyloamina należy do grupy 1-alkiloamino-1-dezoksy-2-ketoz. Są to bardzo stabilne produkty.

Bardzo pouczająca wydaje się lektura mechanizmu przebiegu omawianego przegrupowania. Skoro z literatury przedmiotu wiadomo, że początkowy etap przegrupowania Amadoriego związany jest z powstawaniem zasady Schaffa to istnieje zatem całkiem realna możliwość otrzymania nowych zmodyfikowanych surfaktantów na drodze zastąpienia atomu wodoru znajdującego się przy atomie azotu w cząsteczce odpowiedniego N-alkiloaminoglukozydu przez odpowiednie podstawniki wnoszące do otrzymywanej struktury odpowiednie grupowanie nadające całej cząsteczce wodorozpuszczalność. Przy okazji zablokowanie (lub zastąpienie) tego atomu wodoru inną grupą uniemożliwi przebieg niekorzystnego przegrupowania Amadoriego. To powinno spowodować, że nowo otrzymywane surfaktanty, przynajmniej w tej części cząsteczki, będą odporne na przemiany chemiczne oraz wodorozpuszczalne. Dogodnym kandydatem do podjęcia tego rodzaju prób wydaje się zastosowanie modyfikacji blokujących glikozydowi związany atom azotu podstawnikami zawierającymi grupę sulfonową. Realizacja tego pomysłu oraz badanie właściwości użytkowych tak wytworzonych nowych grup surfaktantów stanowiły zasadniczą treść części doświadczalnej niniejszej pracy, w której jako układ wprowadzający grupę sulfonową zastosowano 1,3-propanosulton.

### III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### 1. Cel pracy i zakres pracy

Celem niniejszej pracy było opracowanie metody otrzymania oraz określenie właściwości użytkowych nowych grup surfaktantów z wykorzystaniem powszechnie dostępnych węglowodanów: glukozy i laktozy.

W pracy postawiono hipotezę główną, że surowce odnawialne takie jak glukoza i laktoza mogą stanowić dogodny i pełnowartościowy surowiec do wytwarzania nowych surfaktantów o wysokiej jakości.

Oprócz powyższej hipotezy głównej w pracy postawiono także hipotezy cząstkowe:

- obecność ugrupowania glikozydowego w cząsteczkach cukrów redukujących może być wykorzystana do wprowadzenia do cząsteczki tych cukrów ugrupowania hydrofobowego,
- wszelkie metodyki badawcze stosowane do oceny jakości klasycznych surfaktantów niecukrowych mogą z powodzeniem zostać wykorzystane do oceny odpowiednich wyróżników jakości nowych surfaktantów cukrowych,
- właściwości użytkowe wytworzonych nowych surfaktantów cukrowych są porównywalne z właściwościami klasycznych surfaktantów niecukrowych.

Zasadniczym celem tej pracy było opracowanie praktycznej metody otrzymywania nowych grup surfaktantów cukrowych z grupy chlorowodorków N-(3-propanosulfonianu)-N-alkilo-N-glikozydamoniowych i chlorowodorków N-(3-propanosulfonianu)-N-alkilo-N-laktozydamoniowych oraz określenie podstawowych właściwości fizyko-chemicznych i użytkowych tych substancji. Tak otrzymane nowe związki powierzchniowo czynne charakteryzuje obecność w ich strukturze reszty węglowodanu redukującego zawierającego glikozydowo związany atom azotu podstawiony resztą alkilosulfonową oraz nierozgałęzionym odpowiednio długim łańcuchem alkilowym.

Realizacja tak założonego celu pracy przebiegała w trzech etapach. Celem pierwszego etapu było otrzymanie: N-alkiloaminoglikozydów i N-alkiloaminolaktozydów, które w kolejnym etapie stanowiły substraty w procesie otrzymywania chlorowodorków N-(3-propanosulfonianu)-N-alkiloaminoglikozydu i chlorowodorków N-(3-propanosulfonianu)-N-alkiloaminolaktozydu. Etap ten polegał na przyłączeniu do struktury redukującego cukru prostego (glukozy) i dicukru (laktozy) długołańcuchowej aminy pierwszorzędowej. Celem drugiego etapu było wprowadzenie do wcześniej otrzymanych półproduktów grupy sulfonowej w

wyniku reakcji N-alkiloaminoglikozydów i N-alkiloaminolaktozydów z 1,3-propanosultonem prowadzące do otrzymania kwasów N-alkiloaminoglukozydo-N-(3-propanosulfonowych i N-alkiloaminolaktozydo-N-(3-propanosulfonowych).

I właściwie początkowo na tych etapach planowano zakończyć część pracy związanej z otrzymywaniem nowych grup surfaktantów. Jednak ze względu na brak rozpuszczalności tych produktów w wodzie końcowym, a zatem trzecim, etapem otrzymywania nowych surfaktantów było przeprowadzenie dotychczas otrzymanych związków do postaci odpowiednich chlorowodorów w celu uzyskania formy rozpuszczalnej w wodzie tych związków. Ta początkowo nieoczekiwana zmiana planów doprowadziła do otrzymania kolejnej zupełnie nieoczekiwanej grupy wodorozpuszczalnych surfaktantów, które jak się później okazało posiadają znakomite właściwości bakteriobójcze i powierzchniowe.

Dla wszystkich otrzymywanych nowych związków powierzchniowo czynnych o różnej długości łańcucha przeprowadzono ich identyfikację z zastosowaniem wielu metod oraz określono ich podstawowe właściwości fizykochemiczne i użytkowe takie jak: rozpuszczalność, stabilność termiczna, statyczne napięcie powierzchniowe, dynamiczne napięcie powierzchniowe, krytyczne stężenie micelarne, zwilżalność, pianotwórczość, podatność na biodegradację w środowisku wodnym oraz właściwości przeciwdrobnoustrojowe.

W pracy przedstawiono także charakterystykę termodynamiczną procesu tworzenia się micel w wodnych roztworach tych surfaktantów. Na podstawie analizy wyników przeprowadzonych badań doświadczalnych oraz stosując metody obliczeniowe w pracy określono także potencjalne kierunki zastosowania otrzymanych surfaktantów.

## **2. Odczynniki stosowane w pracy**

1. Laktoza jednowodna cz. d. a., P. P. H. Polskie Odczynniki Chemiczne, Gliwice,
2. Glukoza cz. d. a., P. P. H. Polskie Odczynniki Chemiczne, Gliwice,
3. 1-n-tetradecyloamina cz. d. a., Fluka AG, Chemische Fabrik Büchs,
4. 1-n-decyloamina cz. d. a., Fluka AG, Chemische Fabrik Büchs,
5. 1-n-oktyloamina cz. d. a., Fluka AG, Chemische Fabrik Büchs,
6. 1-n-dodecyloamina cz. d. a., Sigma-Aldrich Steinheim,
7. izopropanol cz. d. a., P. H. Polskie Odczynniki Chemiczne, Gliwice,
8. alkohol metylowy cz. d. a., Chempur, Piekary Śląskie,
9. 1,3- propanosulton, Fluka AG, Chemische Fabrik Büchs.

### 3. Metodyka badań

#### Spektroskopia IR

Identyfikację struktur otrzymanych półproduktów oraz produktów przeprowadzono na podstawie widm IR, które wykonano za pomocą spektroskopu z transformatą Fouriera firmy Perkin Elmer (FT-IR, ang. *Fourier Transform Infrared spectroscopy*) z przystawką odbiciową ATR (ang. *Attenuated Total Reflectance*) Spectrum 100 z komputerową rejestracją widma. Po uprzedniej kalibracji (skanowania tła) próbkę umieszczono na kryształach przystawki ATR i dociśnięto z określoną siłą do kryształu. Widma rejestrowano w zakresie liczb falowych promieniowania 4000–380 cm<sup>-1</sup>. W przypadku każdej próbki rejestrację widm wykonano w 4 powtórzeniach.

#### Analiza NMR

Analizy struktur otrzymanych związków dokonano przy użyciu spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) przy współpracy Środowiskowego Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej w Poznaniu. Rejestrację widm protonowego (<sup>1</sup>H NMR) oraz węglowego (<sup>13</sup>C NMR) rezonansu jądrowego wykonano przy użyciu spektrometru NMR Varian Gemini 2000 o częstości modulacji 300 Hz. Podczas analizy widm NMR dla wszystkich otrzymanych nowych surfaktantów jako rozpuszczalnik zastosowano D<sub>2</sub>O. Wykonano widma <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR dla następujących produktów:

- chlorowodorku N-(3-propanosulfonianu)-N-oktylo-N-glukozydoamoniowego,
- chlorowodorku N-(3-propanosulfonianu)-N-decylo-N-glukozydoamoniowego,
- chlorowodorku N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydoamoniowego,
- chlorowodorku N-(3-propanosulfonianu)-N-tetradecylo-N-glukozydoamoniowego,
- chlorowodorku N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-laktozydoamoniowego,
- chlorowodorku N-(3-propanosulfonianu)-N-tetradecylo-N-laktozydoamoniowego.

#### Analiza elementarna

Analizę elementarną dla głównych surowców oraz wszystkich otrzymanych nowych surfaktantów przeprowadzono w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej w Poznaniu przy użyciu aparatu Vario EL III (Elementar).



## Stabilność termiczna

Temperaturę topnienia wszystkich stosowanych surowców oraz nowych związków otrzymanych w niniejszej pracy wyznaczono na podstawie pomiarów metodą mikroskopową przy użyciu stolika Boetiusa (VEB Analytik Dresden). Ponadto, wartości temperatury wrzenia lub topnienia wyznaczono na podstawie analizy przebiegu krzywych termograwimetrycznych oraz termicznej analizy różnicowej. Stabilność termiczną określono na podstawie analizy termograwimetrycznej, którą przeprowadzono przy pomocy aparatu NETZSCH DSC 204F1 firmy Phoenix, w programowanym cyklu: ogrzewanie – chłodzenie – ogrzewanie, przy szybkości ogrzewania i chłodzenia 20°C/min, w zakresie temperatur od 20°C do 500°C, w atmosferze azotu 20,0 ml/min. Do badań zastosowano zamknięte tygle aluminiowe. Badanie przeprowadzono w Zakładzie Tworzyw Sztucznych Politechniki Poznańskiej.

Dla obu metod doświadczalnie ustalono następujące warunki prowadzenia pomiarów:

zakres temperatur – 20-500°C,

częstotliwość próbkowania - co 1 s,

szybkość przyrostu temperatury - 10°C/min,

środowisko pieca – azot,

substancja odnośnikowa – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

masa badanych próbek oraz substancji odnośnikowej - ok. 5 mg

Pomiary wykonano dla następujących półproduktów:

- N-oktyloaminoglukozyd,
- N-decyloaminoglukozyd,
- N-dodecyloaminoglukozyd,
- N-tetradecylaminoglukozyd,
- N-dodecyloaminolaktozyd,
- N-tetradecylaminolaktozyd,

oraz produktów:

- chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-oktylo-N-glukozydoamoniowego,
- chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-decylo-N-glukozydoamoniowego,
- chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydoamoniowego,
- chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-tetradecylo-N-glukozydoamoniowego,
- chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-laktozydoamoniowego,
- chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-tetradecylo-N-laktozydoamoniowego.

## **Dynamiczne napięcie powierzchniowe**

### **Metoda wiszącej kropli**

W celu wykonania pomiarów napięcia powierzchniowego dynamicznego i równowagowego przygotowano roztwory wodne związków o stężeniu wyjściowym 30 mM. Pomiar dynamicznego napięcia przeprowadzono dla wyjściowych roztworów wodnych oraz dla roztworów uzyskanych metodą kolejnych rozcieńczeń. Pomiar wykonano przy użyciu tensjometru TRACKER ( I.T.Concept) techniką wiszącej kropli, w stałej temperaturze 297 K dla wodnych roztworów wszystkich otrzymanych nowych związków.

### **Metoda maksymalnego ciśnienia napięcia pęcherzyka**

Wartość dynamicznego napięcia powierzchniowego wyznaczono również na podstawie pomiarów przeprowadzonych metodą maksymalnego ciśnienia pęcherzyka powietrza na granicy faz roztwór wodny/ powietrze. Metoda ta polega na zanurzeniu w badanej cieczy kapilary o średnicy wewnętrznej  $r$  na określoną głębokość. Na końcu kapilary tworzą się z określoną częstotliwością pęcherzyki powietrza. W momencie kiedy promień pęcherzyka stopniowo rośnie i osiąga wartość równą promieniowi kapilary ciśnienie powietrza przyjmuje wartość maksymalną. Pomiar te wykonano przy użyciu aparatu t60-2 firmy Sita Messtechnik dla roztworów wodnych wszystkich otrzymanych nowych związków.

### **Kąt zwilżania**

Badania kąta zwilżania przeprowadzono przy pomocy tensometru TRACKER (I.T.Concept) z zintegrowaną kamerą CCD wykonującą 25 zdjęć na sekundę oraz automatycznym system dozującym zapewniającym precyzyjne dozowanie. Pomiar kąta zwilżania wykonano dla roztworów wodnych o stężeniu 10 mM . Kąt zwilżania wyznaczono dla następujących powierzchni: szkło, parafina, PMMA, PVC, PE, teflon. Pomiar te wykonano dla wszystkich otrzymanych nowych związków.

## **Właściwości pianotwórcze**

### **Przygotowanie próbek i pomiar**

Badanie właściwości pianotwórczych wodnych roztworów otrzymanych związków wykonano w aparaturze szklanej przy zastosowaniu zmodyfikowanej metody Ross-Miles'a na podstawie normy PN-ISO 696:1994 „Środki powierzchniowo czynne: Oznaczanie zdolności pianotwórczych zmodyfikowaną metodą Ross-Miles'a”. Oznaczenie to polega na pomiarze objętości słupa piany wytworzonej przez swobodny wypływ 500 ml wodnego roztworu badanego związku powierzchniowo czynnego z wysokości 450 mm na powierzchnię tego samego roztworu. Następnie w określonych odcinkach czasu przeprowadzano rejestrację objętości tak wytworzonego słupa piany w termostатовanej kolumnie pianowej. Zarejestrowane po 10 minutach objętości piany stanowiły podstawę do określenia współczynnika stabilności wytworzonej piany. Pomiaru właściwości pianotwórczych przeprowadzono dla 4 różnych stężeń roztworów wodnych następujących związków:

- chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydoamoniowego,
- chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-laktozydoamoniowego,

## **Właściwości przeciwdrobnoustrojowe**

### **Mikroorganizmy stosowane w badaniach**

W celu określenia właściwości przeciwdrobnoustrojowych otrzymanych nowych grup surfaktantów doświadczalnie określono wpływ właściwości struktury tych surfaktantów na wielkość stref zahamowania wzrostu różnych mikroorganizmów. W badaniach mikrobiologicznych wykorzystano mikroorganizmy testowe pochodzące ze zbiorów Katedry Przyrodniczych Podstaw Jakości Wydziału Towaroznawstwa Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu. W badaniach właściwości przeciwdrobnoustrojowych wykorzystano następujące drobnoustroje:

Bakterie Gram-dodatnie:

- *Staphylococcus aureus* (numer katalogowy: ATCC 6538)
- *Bacillus subtilis*

Bakterie Gram-ujemne:

- *Pseudomonas aeruginosa* (numer katalogowy: ATCC 27853)

- *Escherichia coli*

Grzyby:

- *Candida albicans* (numer katalogowy: ATCC 10231)

## **Stosowane pożywki i roztwory**

### **Pożywki:**

W badaniach właściwości przeciwdrobnoustrojowych otrzymanych nowych grup surfaktantów stosowano różne pożywki i roztwory, w zależności od rodzaju mikroorganizmu i typu przeprowadzanego eksperymentu. Przed zastosowaniem wszystkie pożywki i roztwory były poddane procesowi sterylizacji w autoklawie w temperaturze 121°C przez 15 minut.

Agar Odżywczy (PCA) Plate Count Lab–Agar firmy BIOCORP, numer katalogowy: P-0097 Gotowe podłoże przygotowywano poprzez rozpuszczenie 4,7 g proszku w 200 ml wody destylowanej, a następnie jałowiono. Podłoże to stosowano do przechowywania bakterii na skosach w warunkach chłodniczych oraz do zalewania posiewów metodą płytkową.

Sabouraud Dextrose with Chlorophenicol Lab-Agar firmy BIOCORP, Co, numer katalogowy: 43109125

Podłoże przygotowywano poprzez rozpuszczenie 13 g suchego sproszkowanego podłoża w 200 ml wody destylowanej. Następnie dodano 10 mg chloramfenikolu tak przygotowane podłoże poddano jałowieniu. Podłoże to wykorzystywano do zalewania posiewów grzybów metodą płytkową.

### **Roztwory:**

- roztwór chlorku sodu NaCl

Roztwór przygotowywano poprzez rozpuszczenia 8,5 g chlorku sodu w 1 l wody destylowanej, a następnie jałowiono.

- roztwory wodne wszystkich nowych surfaktantów o stężeniu 1% :
- roztwory wodne handlowych związków:
  - bromek heksadecylotrimetyloamonowy (CTAB),
  - chlorek benzalkoniowy ( BAC),
  - chlorek cetylopirydynowy (CPC).

### **Sprzęt**

W badaniach mikrobiologicznych użyto następujący sprzęt:

- autoklaw firmy VARIOKLAV (121°C),

- sterylizator Sterilez (150°C)
- komora laminarna
- wstrząsarka laboratoryjna typu Vortex
- cieplarka laboratoryjna TERMOMETAL (30°C, 37°C)
- lodówka
- waga analityczna SARTORIUS, max. 1200g, d=0,01 g
- elektryczna płyta grzejna
- drobny sprzęt laboratoryjny (eża mikrobiologiczna, korkobor o średnicy 1 cm, pęseta, bagietki, kuwety plastikowe do spektrofotometru, folia aluminiowa)
- szkło laboratoryjne (płytki Petriego, zlewki, probówki, kolby)
- rynnny plastikowe
- pipety automatyczne
- końcówki do pipet

## **Metodyka badań właściwości przeciwdrobnoustrojowych**

### **Namnażanie drobnoustrojów**

Wszystkie drobnoustroje przed kolejnymi eksperymentami przeszczepiano na świeże podłoża, odpowiednie dla danego mikroorganizmu:

- Plate Count Agar dla bakterii *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa*,
- Sabouraud Dextrose dla *Candida albicans*.

Po przeszczepieniu mikroorganizmy inkubowane były przez 24 godziny w cieplarkach w odpowiednich temperaturach zależnych od stosowanego drobnoustroju:

37°C dla *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa*

30°C dla *Candida albicans*.

### **Przygotowanie inokulum**

Hodowlę mikroorganizmów pobierano ze skosów i sporządzano zawiesinę w soli fizjologicznej o określonej gęstości komórek. Gęstość zawiesiny komórek ustalano na podstawie pomiaru transmitancji światła przy długości fali 600 nm. Transmitancja wynosiła 65% w przypadku oceny właściwości przeciwdrobnoustrojowych metodą dyfuzji studzienkowej.

## Ocena właściwości przeciwdrobnoustrojowych

W celu dokonania oceny właściwości przeciwdrobnoustrojowych otrzymanych surfaktantów zastosowano metodę dyfuzji studzienkowej (well diffusion assay). W metodzie tej stosowane mikroorganizmy testowe namnożono przez 24 godziny na odpowiednich pożywkach, a następnie przygotowano zawiesiny drobnoustrojów w roztworze soli fizjologicznej, które naniesiono na wyjałowione płytki Petriego w objętości 1 cm<sup>3</sup>. Zawiesiny stosowanych mikroorganizmów zalano agarem odżywczym w przypadku bakterii lub agarem Sobouraud z chloramfenikolem w przypadku grzyba *C. albicans*. Po zastygnięciu podłoża z bakteriami, wyjałowionym korkoborem wycięto otwory o średnicy 1 cm, a następnie za pomocą pipety automatycznej, wiano do nich roztwór wodny badanych próby w ilości 100 µl. Próby kontrolne stanowiły płytki z wodą destylowaną. Wszystkie oznaczenia wykonano w trzech powtórzeniach. W celu przeprowadzenia inkubacji próby umieszczono w cieplarkach o temperaturze zależnej od rodzaju stosowanego drobnoustroju: płytki z bakteriami *S. aureus*, *B. subtilis*, *P. aeruginosa* inkubowano w temperaturze 37°C, a płytki z grzybem *C. albicans* w temperaturze 30°C. Po upływie 24 godzin przeprowadzono pomiar wielkości strefy zahamowania wzrostu testowanych drobnoustrojów w obecności różnych ilości badanych nowo otrzymanych surfaktantów. Wielkość tę określono w milimetrach, w trzech różnych punktach na każdej płytce. Po wykonaniu tych pomiarów płytki zostały ponownie umieszczone w cieplarkach na kolejne 24 godziny, w celu oceny ewentualnych dalszych zmian rozwoju drobnoustrojów w obecności testowanych surfaktantów.

## Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu

W celu oznaczenia chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) metodą chromianową przeprowadzono badania dla wybranych nowych surfaktantów różniących się rodzajem głowy polarnej przy identycznej długości łańcucha alkilowego (arbitralnie wybrano pochodne dodecylowe). W tym celu przygotowano roztwory wodne następujących związków:

- chlorowodorku N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydoamoniowego,
- chlorowodorku N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-laktozydoamoniowego,

o stężeniu 0,2049 g/l.

## Odczynniki i roztwory

- dichromian(VI) potasu cz.d.a.
- kwas siarkowy(VI), cz.d.a.
- roztwór siarczanu(VI) srebra w kwasie siarkowym(VI)

- siarczan(VI) ferroiny
- siarczan(VI) rtęci(II) cz.d.a.
- siarczan(VI) żelaza(II) i amonu cz.d.a.
- ferroina – wskaźnik.

### **Metodyka oznaczania**

Oznaczenie  $ChZT_{Cr}$  metodą dichromianową polega na utlenieniu związków organicznych i niektórych związków nieorganicznych, obecnych w analizowanej próbce za pomocą dichromianu(VI) potasu ( $K_2Cr_2O_7$ ) w środowisku kwaśnym, w obecności siarczanu(VI) srebra ( $Ag_2SO_4$ ) jako katalizatora oraz siarczanu(VI) rtęci(II)  $HgSO_4$ , który eliminuje przeszkadzający wpływ jonów chlorkowych. Nadmiar nieprzereagowanego dwuchromianu(VI) potasu odmiareczkuje się za pomocą mianowanego roztworu siarczanu(VI) żelaza(II) i amonu  $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2]$  w obecności siarczanu(VI) ferroiny jako wskaźnika. Metoda opisana według [Gomółkowie B i E., 1992, Siepak J.;1992]

### **Oznaczanie biochemicznego zapotrzebowania tlenu**

W celu oznaczenia biochemicznego zapotrzebowania tlenu po siedmiu dniach inkubacji ( $BZT_7$ ) przeprowadzono badania dla wybranych nowych surfaktantów różniących się rodzajem głowy polarnej przy identycznej długości łańcucha alkilowego (również w tym przypadku arbitralnie wybrano pochodne dodecyłowe). W tym celu przygotowano roztwory wodne następujących związków:

- chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydoamoniowego,
  - chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-laktozydoamoniowego,
- odpowiednio o stężeniu 0,2074 g/l i 0,2049 g/l

### **Odczynniki i roztwory:**

- woda do rozcieńczeń – do 10 l wody destylowanej, napowietrzanej w ciągu kilku godzin za pomocą laboratoryjnej pompki wodnej,
- bufor fosforanowy –  $pH=7,2$
- chlorek wapnia
- chlorek żelaza(III)
- siarczan(VI) magnezu

### Aparatura i przyrządy:

- butelki szklane z korkami na szlif o pojemności 300 ml
- termostat wodny bez dostępu światła utrzymujący temperaturę  $20 \pm 1^\circ \text{C}$

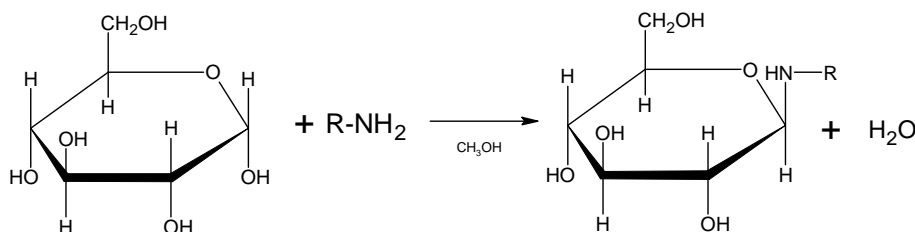
### Metodyka oznaczania

W celu oznaczenia biochemicznego zapotrzebowania tlenu po siedmiu dniach inkubacji (BZT<sub>7</sub>) 4 butelki inkubacyjne zawierające eksperymentalnie dobraną ilość zawiesiny osadu czynnego napełniono badanym roztworem, aż do całkowitego usunięcia z nich powietrza. Następnie starannie zamknięto kolby korkami szklanymi, tak by pod korkami nie pozostały pęcherzyki powietrza. W dwóch butelkach oznaczono zawartość tlenu rozpuszczonego w danej próbie przed inkubacją. Natomiast dwie pozostałe umieszczono w termostacie, w temperaturze 20°C na okres 7 dób. Po tym czasie inkubacji oznaczono zawartość tlenu zużytego na procesy mineralizacji badanej próbki przez stosowane mikroorganizmy. Według :[Gomółkowie B i E., 1992, Siepak J.;1992]

## 4. Surowce do wytwarzania nowych surfaktantów cukrowych

### 4.1. N-alkiloaminoglukozydy

W celu otrzymania N-alkiloaminoglukozydów pierwszorzędową n-alkiloaminę poddano reakcji z krystaliczną D-glukozą w alkoholu metylowym jako rozpuszczalniku według zmodyfikowanej metodyki otrzymywania tego preparatu opublikowanej przez Schneidera i Greyera [Schneider F., Greyer H.U.: Stärke, 1964, 16, 309, cyt. z Chem. Abstr., 1965, 63, 3028]. Otrzymywanie przeprowadzono w oparciu o następujący schemat reakcji:



gdzie: R - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, - C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, - C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>.



#### 4.1.1. Otrzymywanie

W kolbie okrągłodennej o pojemności 500 cm<sup>3</sup> umieszczono naważkę 0,1 mola bezwodnej D-glukozy (uprzednio suszonej nad pięciotlenkiem fosforu), dodano część bezwodnego alkoholu metylowego i silnie wymieszano. Następnie dodano naważkę o masie 0,1 mola odpowiedniej n-alkiloaminy uprzednio rozpuszczonej w metanolu. Do mieszaniny reakcyjnej dodano zarodniki wrzenia. Zawartość kolby ogrzewano pod chłodnicą zwrotną na elektrycznej czaszy grzejnej utrzymując stan lekkiego wrzenia cieczy przez jedną godzinę. Podczas ogrzewania zauważono, że mieszanina reakcyjna stopniowo ciemniała, aż do uzyskania barwy ciemnobrązowej. Kolbę z mieszaniną poreakcyjną schłodzono pod zimnym strumieniem bieżącej wody a następnie umieszczono w lodówce na kilkanaście godzin w celu wykrystalizowania produktu. Sączenie osadu przeprowadzono na uprzednio schłodzonym sączku 4G, ze względu na dość dobrą rozpuszczalność produktu w metanolu, celem zmniejszenia strat podczas operacji przemywania osadu. W ten sposób otrzymano surowy osad N-alkiloaminoglukozydu. Postępując analogicznie otrzymano:

- N-oktyloaminoglukozyd,
- N-decyloaminoglukozyd,
- N-dodecyloaminoglukozyd,
- N-tetradecylaminoglukozyd.

Zauważono, iż w miarę wydłużania się łańcucha alkilowego aminy użytej w reakcji wzrasta szybkość wytrącania się osadu z mieszaniny reakcyjnej oraz maleje rozpuszczalność tych związków. Jednocześnie zaobserwowano, że wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowego pochodzącego od aminy użytej w reakcji otrzymywania N-alkiloaminoglukozydu barwa wyższych pochodnych tj. N-dodecyloaminoglukozydu oraz N-tetradecylaminoglukozydu jest beżowa. Prawdopodobnie wynika to z obecności pewnej ilości zanieczyszczeń, a także być może produktów częściowej karmelizacji stosowanej D-glukozy. Natomiast otrzymany N-oktyloaminoglukozyd oraz N-decyloaminoglukozyd mają barwę białą.

#### 4.1.2. Oczyszczanie

Istotną częścią przeprowadzonych badań było określenie podstawowych właściwości fizykochemicznych N-alkiloaminoglukozydów. Użycie tych związków jako surowców do dalszych etapów syntezy surfaktantów może być warunkowane jest m.in. przez odpowiedni

dobór rozpuszczalnika. Powadzono doświadczalne badania rozpuszczalności otrzymanych N-alkiloaminoglukozydów w kilku podstawowych polarnych i niepolarnych rozpuszczalnikach. W celu oczyszczenia otrzymanego produktu reakcji otrzymane surowe N-alkiloaminoglukozydy poddano rekrytalizacji, w której wykorzystano różnicę rozpuszczalności tych substancji stanowiących produkt główny oraz zanieczyszczenia. Aby proces rekrytalizacji był skuteczny, ważnym czynnikiem jest odpowiedni dobór rozpuszczalnika, takiego, w którym substancja rozpuszczana źle rozpuszcza się na zimno, a dobrze w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Wówczas odzyskanie oczyszczanej substancji jest możliwe poprzez ochłodzenie mieszaniny rozpuszczalnika i substancji oczyszczanej. Podczas doboru rozpuszczalnika należy pamiętać aby zanieczyszczenia łatwiej się w nim rozpuszczały niż substancja oczyszczana, a temperatura wrzenia rozpuszczalnika nie może być niższa od temperatury, w której następuje rozkład oczyszczonego związku. W procesie krystalizacji otrzymanych surowych N-alkiloaminoglukozydów odpowiednią ilość rozpuszczalnika wprowadzano stopniowo. W pierwszym etapie dodawano niewielką ilość rozpuszczalnika, mieszaninę ogrzewano do stanu wrzenia, a następnie utrzymując stan wrzenia dodawano porcjami rozpuszczalnik, aż do momentu kiedy oczyszczany związek rozpuszczał się całkowicie. Otrzymany w ten sposób nasycony w temperaturze wrzenia roztwór surowego produktu reakcji pozostawiano do ochłodzenia, wykrytalizowania i oddzielenia kryształów produktu od zanieczyszczeń pozostających w ługu macierzystym. W zależności od zastosowanego długości łańcucha alkilowego proces ten trwał od kilku do kilkunastu godzin. W tabeli 3 przedstawiono wyniki przeprowadzonych badań rozpuszczalności tych związków. W tabeli tej symbol (+) oznacza, że badana substancja jest rozpuszczalna na gorąco i krystalizuje na zimno w określonym rozpuszczalniku, podczas gdy symbol (-) oznacza praktycznie brak rozpuszczalności na gorąco. Z danych zamieszczonych w tabeli 3 wynika, że w praktyce jedynie woda i metanol nadają się do oczyszczania produktów. Przebieg procesu oczyszczania N-alkiloaminoglukozydów monitorowano wykonując chromatografy bibułowe próbek roztworów oczyszczanych produktów reakcji. Do rozwijania chromatografów wykorzystano bibułę chromatograficzną Whatman 1. Chromatografy zawierające mieszaninę poreakcyjną, wzorce glukozy oraz stosowanej aminy rozwijano jednokrotnie techniką wstępującą stosując jako fazę rozwijającą eksperymentalnie dobrany układ: benzen-aceton 5:1. Rozwijanie chromatografów przeprowadzano w temperaturze pokojowej w uprzednio komorze chromatograficznej uprzednio nasyconej oparami stosowanego układu rozwijającego. Po rozwinięciu i wysuszeniu chromatografów położenie ugrupowań związków zawierających atom azotu wywoływano przy zastosowaniu odczynnika

Dragendorffa, a położenie plam związków zawierających reszty cukrowe wywoływano al-kalicznym roztworem manganianu(VII) potasu i ogrzewaniu chromatografu w strumieniu gorącego powietrza. Położenie plam poszczególnych składowych mieszaniny poreakcyjnej, produktów ich oczyszczaniach oraz substancji porównawczych charakteryzowano na podstawie wartości współczynnika  $R_F$ . W tych warunkach nieprzereagowana D-glukoza pozostawała na starcie chromatogramu, stosowane aminy przemieszczały się z czołem rozpuszczalnika a otrzymywane N-alkiloaminoglukozydy przyjmowały położenie w pobliżu połowy chromatogramów.

W celu oczyszczenia otrzymanych surowych produktów reakcji N-alkiloaminoglukozydów, które zawierają zanieczyszczenia w postaci pozostałości nieprzereagowanej D-glukozy i odpowiedniej aminy tłuszczowej stosując metodę prób i błędów jako optymalny rozpuszczalnik do krystalizacji wybrano alkohol metylowy. Na podstawie przeprowadzonych badań wstępnych stwierdzono, że otrzymane N-alkiloaminoglukozydy słabo rozpuszczają się na zimno w metanolu, natomiast dobrze rozpuszczają się w nim w wyższych temperaturach, szczególnie w temperaturze wrzenia. W ten sposób przygotowano prawie nasycone roztwory odpowiedniego N-alkiloaminoglukozydu we wrzącym alkoholu metylowym. Ze względu na dobrą rozpuszczalność nieprzereagowanej aminy tłuszczowej w metanolu rozpuszczalnik ten nadaje się do skutecznego usuwania tego zanieczyszczenia z surowego produktu reakcji. Ponadto, alkohol metylowy ze względu na stosunkowo niską wartość temperatury wrzenia ( $64,7^{\circ}\text{C}$ ) okazał się być wyjątkowo dogodnym rozpuszczalnikiem gdyż jego pozostałości dają się łatwo usuwać z otrzymanych kryształów produktu.

*Tabela 3. Rozpuszczalność N-alkiloaminoglukozydów na gorąco*

Nazwa związku	Rozpuszczalnik					
	woda	alkohol metylowy	octan etylu	heksan	aceton	chloroform
N-oktyloaminoglukozyd	+	+	-	-	-	-
N-decyloaminoglukozyd	+	+	-	-	-	-
N-dodecyloaminoglukozyd	+	+	-	-	-	-
N-tetradecylaminoglukozyd	+	+	-	-	-	-

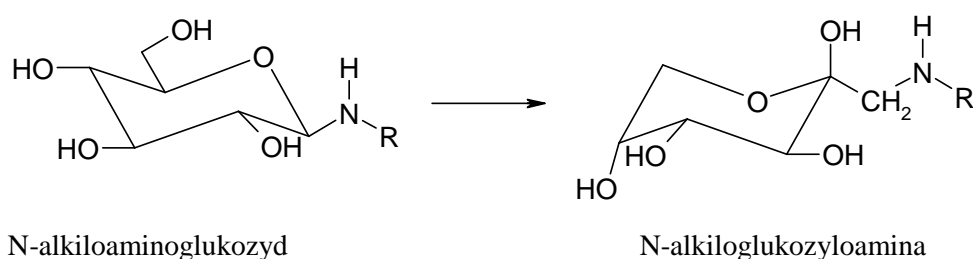
Tak otrzymaną mieszaninę ochłodzono pod strumieniem zimnej wody i pozostawiono w celu krystalizacji. W ten sposób otrzymany wykrystalizowany osad produktu odsączono na sączku 4G z zastosowaniem podciśnienia, odciskając starannie nadmiar alkoholu metylowego. Następnie osad przeniesiono na płytkę Petriego celem swobodnego odparowania pozostałości tego rozpuszczalnika pod wyciągiem. W podobny sposób oczyszczono również wszystkie surowe osady innych N-alkiloaminoglukozydów.

W tabeli 4 przedstawiono przybliżoną wydajność procesu otrzymywania N-alkiloaminoglukozydów.

*Tabela 4. Wydajność reakcji otrzymywania N-alkiloaminoglukozydów*

Nazwa związku	Wydajność
N-oktyloaminoglukozyd	95%
N-decyloaminoglukozyd	95%
N-dodecyloaminoglukozyd	97%
N-tetradecylaminoglukozyd	97%

Mając na względzie możliwość częściowego przebiegu tego procesu w uwzględnieniu przegrupowania Amadoriego:



Produkty reakcji poddane kilkakrotnej krystalizacji z bezwodnego metanolu i tak otrzymane surowce bezzwłocznie wykorzystano do następnego etapu syntezy. Tak przekrystalizowane i szybko osuszone surowce stanowiły przedmiot identyfikacji.

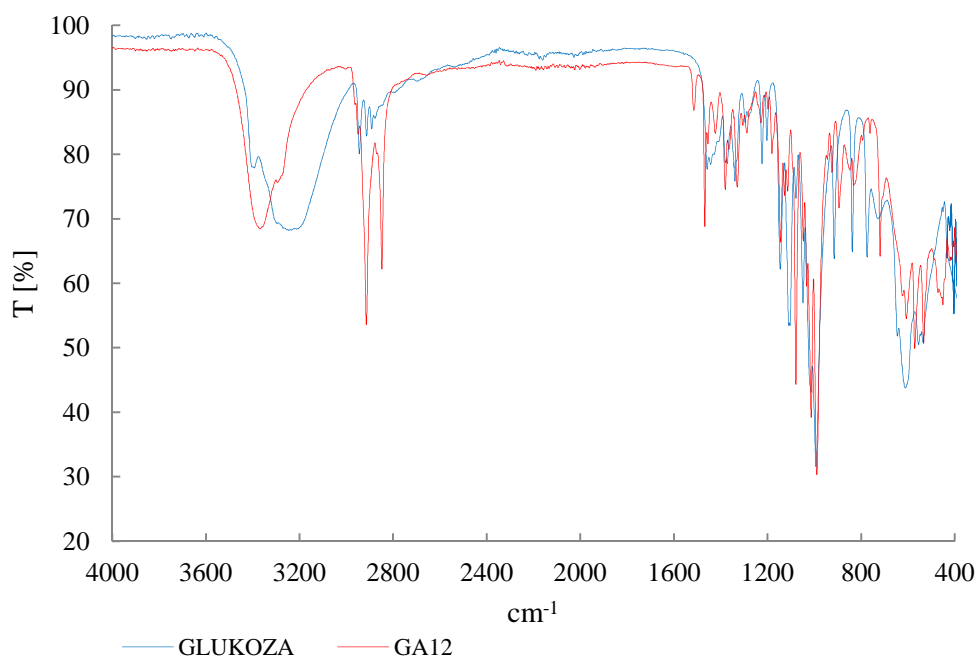
### 4.1.3. Identyfikacja

#### Spektrofotometria IR

W celu scharakteryzowania otrzymanych krystalicznych półproduktów pochodnych glukozy przeprowadzono ich identyfikację na podstawie analizy widm w podczerwieni rejestrowanych w zakresie liczb falowych  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  dla próbek przygotowanych w KBr.

Na rys. 5 przedstawiono widma dla N-dodecyloaminoglukozydu (GA12) oraz krystalicznej D-glukozy, która stanowiła substancję wyjściową do tej syntezy. W otrzymanym widmie IR dla N-dodecyloaminoglukozydu obserwuje się występowanie szerokich pasm absorpcji w zakresie od około  $3400\text{ cm}^{-1}$  do  $3307\text{ cm}^{-1}$ . Składają się na nie pasma drgań walencyjnych wiązania O–H pochodzące od grup wodorotlenowych występujących w reszcie glukozy produktu.

Rejon tych drgań ulega przesunięciu pod wpływem wiązań wodorowych. Na obszar około  $3350\text{--}3310\text{ cm}^{-1}$  przypada także pasmo walencyjne drgań N–H, pochodzące od reszty aminowej. W próbkach stałych pasmo to ulega zastąpieniu przez pasmo multipletowe w obszarze  $3330\text{--}3060\text{ cm}^{-1}$ . Pasma walencyjne wiązań N–H i O–H zachodzą na siebie tak, że rozróżnienie budowy tych pasm staje się niemożliwe. Na zakres  $3000\text{--}2840\text{ cm}^{-1}$  przypadają pasma drgań łańcucha alkilowego, na które składają się drgania walencyjne i deformacyjne grup metylowych i metylenowych łańcucha alkilowego cząsteczki. Obserwuje się tu występowanie dwóch pików przy około  $2916\text{ cm}^{-1}$  i  $2850\text{ cm}^{-1}$ . W obszarze  $1570\text{--}1515\text{ cm}^{-1}$  występuje pasmo absorpcji, które powstaje w wyniku oddziaływań między drganiami deformacyjnymi N–H, a walencyjnymi C–N ugrupowania C–N–H. W zakresie od  $1480\text{--}1330\text{ cm}^{-1}$  obserwuje się szereg ostrych pasm, na które składają się pasma drgań deformacyjnych wiązania C–H grupy metylowej: pasmo drgań antysymetrycznych przy  $1450\text{ cm}^{-1}$ , które przeważnie zachodzi na pasmo drgań nożycowych grupy metylenowej, pasmo absorpcji symetrycznych drgań deformacyjnych C–H, które przypada na  $1384\text{ cm}^{-1}$  oraz pasmo drgań nożycowych przy  $1470\text{ cm}^{-1}$ . Na rejon  $1420\text{--}1330\text{ cm}^{-1}$  przypadają także drgania deformacyjne wiązania O–H występującego w grupach wodorotlenowych. W wyniku sprzężenia z drganiami wachlarzowymi występują tu dwa pasma przy  $1420$  i  $1330\text{ cm}^{-1}$ .



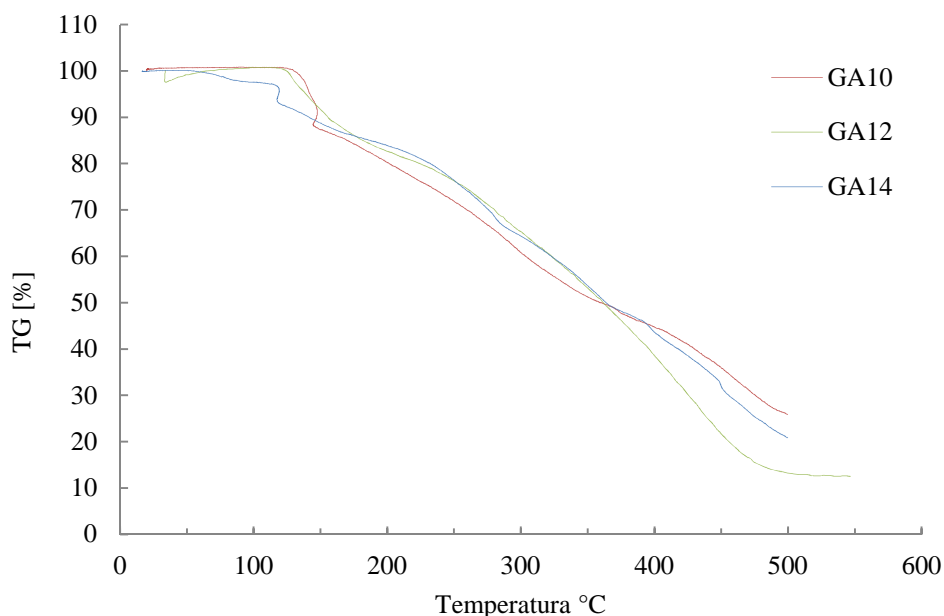
Rys. 5. Widmo IR dla glukozy oraz *N*-dodecyloaminoglukozydu

Pasma drgań deformacyjnych wiązań C–H grupy metylenowej przypadają na następujące zakresy: drgania wahadłowe – w pobliżu  $720\text{ cm}^{-1}$  oraz drgania skręcające i wachlarzowe występujące w zakresie  $1350\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ . Drgania walencyjne C–O przypadają na zakres  $1260\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ . Przy  $1174\text{ cm}^{-1}$  występuje pasmo absorpcji charakterystyczne dla wiązania C–O–C pierścienia piranozowego reszty glukozowej. W obszarze  $800\text{--}666\text{ cm}^{-1}$  występuje pasmo o średnim natężeniu, za które odpowiadają drgania wachlarzowe N–H.

#### 4.1.4. Stabilność termiczna

Badania stabilności termicznej otrzymanych *N*-alkiloaminoglukozydów przeprowadzono z wykorzystaniem metody termogravimetrycznej oraz pomiarów temperatury topnienia badanych związków. Analiza termogravimetryczna (ang. *Thermogravimetry* – TG) jest techniką wykorzystywaną do badań termicznej trwałości związków, przemian fizycznych i reakcji chemicznych, którym towarzyszy zmiana masy. W metodzie TG rejestrowane są

zmiany masy próbki badanej substancji w czasie jej ogrzewania lub chłodzenia w funkcji czasu lub temperatury. Zmiany te zapisywane są w postaci krzywej termogravimetrycznej. Badania termogravimetryczne otrzymanych N-alkiloaminoglukozydów wykonano rejestrując zmiany masy w funkcji czasu, których wynikiem są krzywe TG przedstawione na rys. 6. Na podstawie otrzymanych termogramów N-alkiloaminoglukozydów stwierdzono, iż badane związki są stabilne termicznie do temperatury około 120°C. Natomiast szybkość zmiany masy uzyskuje się w wyniku numerycznego różniczkowania TG względem temperatury uzyskując w ten sposób różniczkową krzywą termogravimetryczną (ang. *Differential Thermogravimetry* – DTG). Z wartości temperatur odpowiednich punktów krzywej DTG wyznacza się wartości temperatury topnienia (lub innych przemian fazowych) badanych substancji. Wyniki tych badań dla N-alkiloaminoglukozydów można porównać z danymi pomiarów bezpośrednich w odniesieniu do metody Boetiusa pomiaru temperatury topnienia w celu jakościowej interpretacji tego punktu na krzywych TG lub DTG. W tabeli 5 zawarto porównanie temperatury topnienia wyznaczone za pomocą mikroskopu oraz podano temperatury literaturowe.



Rys 6. Krzywe termogravimetryczne dla N-decyloaminoglukozydu (GA10), N-dodecyloaminoglukozydu (GA12) oraz N-tetradecylaminoglukozydu (GA14)

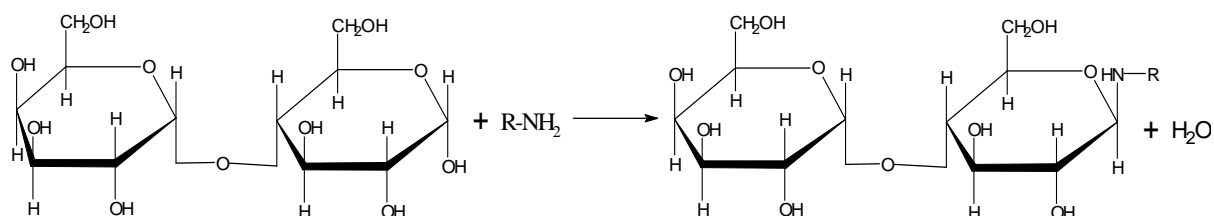
Tabela 5. Temperatura topnienia dla N-alkiloaminoglukozydów

Nazwa związku	Temperatura topnienia doświadczalna	Temperatura topnienia literaturowa
N-oktyloaminoglukozyd	96°C	97 – 99°C [Schneider,1964]
N-decyloaminoglukozyd	99°C	98 – 99°C [Schneider,1964]
N-dodecyloaminoglukozyd	101°C	104 – 105°C [Schneider]
N-dodecyloaminoglukozyd	102°C	103 – 106°C [Schneider]

Z danych przedstawionych w tabeli 5 wynika, że temperatura topnienia otrzymanych N-alkiloaminoglukozydów nieznacznie wzrasta ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w cząsteczce otrzymanych homologów.

## 4.2. N-alkiloaminolaktozydy

W celu otrzymania 1-n-alkiloaminolaktozydu reakcji poddano pierwszorzędową n-alkiloaminę i jednowodną laktozę w izopropanolu jako rozpuszczalniku według zmodyfikowanego opisu otrzymywania tego preparatu w literaturze patentowej [United States Patents 5539091]. Syntezę przeprowadzono w oparciu o następujący ogólny schemat reakcji:



R- C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, -C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, -C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>

### 4.2.1. Otrzymywanie

W celu otrzymania N-alkiloaminolaktozydów, w kolbie stożkowej o pojemności 300 cm<sup>3</sup> umieszczono odpowiednią naważkę odpowiedniej n-alkiloaminy i 200 ml izopropanolu, następnie w drugiej kolbie umieszczono 22,122 g laktozy i dodano 120 ml wody. Przygotowane w ten sposób mieszaniny połączono ze sobą i poddano mieszanemu w temperaturze pokojowej przy użyciu mieszadła magnetycznego. Po kilku dniach odparowywano pod próżnią w temperaturze około 50°C. Następnie po ochłodzeniu mieszaninę poreakcyjną



umieszczono w zamrażalniku w temperaturze  $-10^{\circ}\text{C}$ . W tych warunkach utworzyły się po kilku dniach białe kryształy produktu, które odsączono na lejku ze szkłem spienionym pod zmniejszonym ciśnieniem. Z uwagi na dobrą rozpuszczalność substratów reakcji w stosowanym rozpuszczalniku, przemywanie rozpuszczalnikiem przyjęto za metodę oczyszczania produktu z nieprzereagowanych substratów. Odsączone kryształy odstawiono do wysuszenia. Otrzymano produkt w postaci żółtego proszku. Wykonując syntezy różnych pochodnych stosowano po 0,0614 mola aminy z wysoką wydajnością otrzymano jako produkty:

- N-dodecyloaminolaktozyd,
- N-tetradecylaminolaktozyd.

Wartości wydajności praktycznej procesu otrzymywania N-alkiloaminolaktozydów podano w tabeli 6.

*Tabela 6. Wydajność reakcji otrzymywania N-alkiloaminolaktozydów*

Nazwa związku	Wydajność
N-dodecyloaminolaktozyd	90%
N-tetradecylaminolaktozyd	92%

## 4.2. 2. Oczyszczanie

W celu dokonania identyfikacji oraz określenia podstawowych właściwości fizykochemicznych otrzymanych N-alkiloaminolaktozydów. Półprodukty te oczyszczano na drodze krystalizacji. Prowadzono doświadczalne badania rozpuszczalności otrzymanych N-alkiloaminolaktozydów w kilku podstawowych polarnych i niepolarnych rozpuszczalnikach. W celu oczyszczenia otrzymanego produktu reakcji otrzymane surowe N-alkiloaminoglukozydy poddano rekrytalizacji, w której wykorzystano różnicę rozpuszczalności tych substancji stanowiących produkt główny oraz zanieczyszczenia.

Przebieg procesu oczyszczania N-alkiloaminolaktozydów monitorowano również wykonując chromatografy bibułowe próbek roztworów oczyszczanych produktów reakcji. Do rozwijania chromatografów wykorzystano bibułę chromatograficzną Whatman 1. Chromatografy zawierające mieszaninę poreakcyjną, wzorce glukozy oraz stosowanej aminy

rozwijano jednokrotnie techniką wstępującą stosując jako fazę rozwijającą eksperymentalnie dobrany układ: benzen-aceton 5:1. Rozwijanie chromatografów bibułowych przeprowadzono w takich samych warunkach jakie zastosowano w przypadku monitorowania procesu oczyszczania N-alkiloaminoglukozydów stosując identyczny układ rozwijający i wywołujący. Położenie plam poszczególnych składowych mieszaniny poreakcyjnej, produktów ich oczyszczania oraz substancji porównawczych charakteryzowano na podstawie wartości współczynnika  $R_F$ . W tych warunkach nieprzereagowana D-glukoza pozostawała na starcie chromatogramu, stosowane aminy przemieszczały się z czołem rozpuszczalnika a otrzymane N-alkiloaminolaktozy przyjmowały położenie w pobliżu połowy chromatografów, aczkolwiek przy nieco niższych wartościach współczynnika  $R_F$  niż to miało miejsce w przypadku analogicznych N-alkiloaminoglukozydów

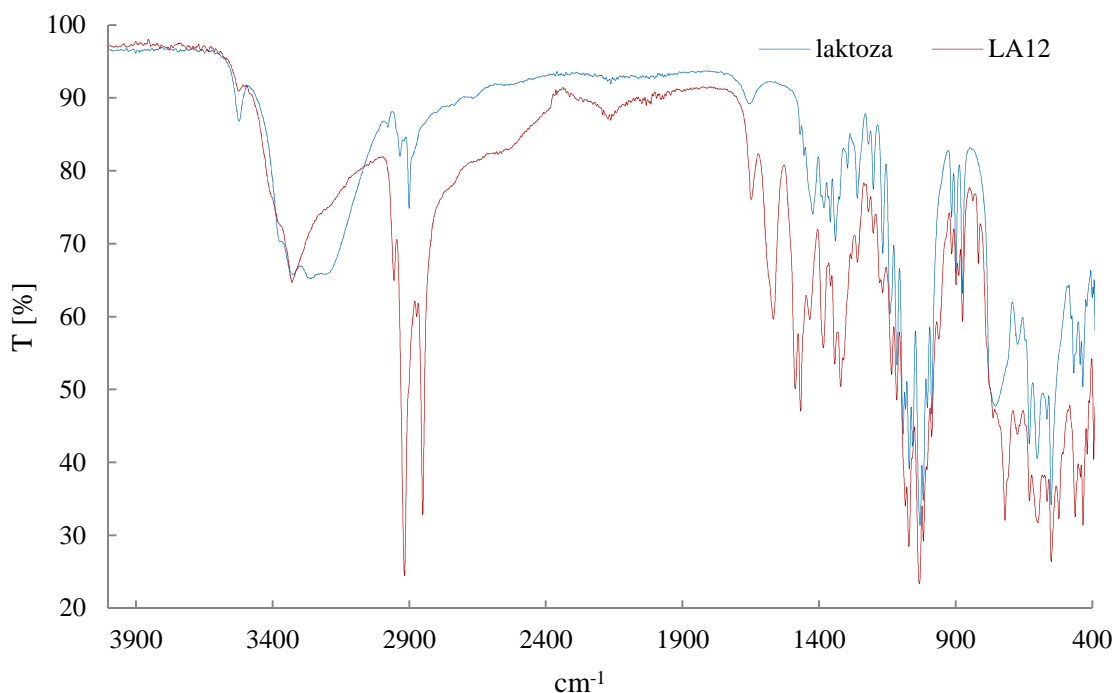
Istotną częścią przeprowadzonych badań jest określenie podstawowych właściwości fizykochemicznych N-alkiloaminolaktozydów. Użycie tych związków do otrzymania nowych surfaktantów może być warunkowane jest m.in. przez odpowiedni dobór rozpuszczalnika. Na podstawie serii badań doświadczalnych przeprowadzonych metodą prób i błędów stwierdzono, że otrzymane N-alkiloaminolaktozydy są dobrze rozpuszczalne w wodzie i alkoholu metylowym oraz alkoholu izopropylowym i były oczyszczane przez krystalizację z alkoholu metylowego.

### **4.2.3. Identyfikacja**

#### **Spektroskopia IR**

W celu scharakteryzowania otrzymanych krystalicznych półproduktów pochodnych laktozy przeprowadzono ich identyfikację na podstawie analizy widm w podczerwieni rejestrowanych w zakresie liczb falowych  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  dla próbek przygotowanych w KBr.

Rysunek 7 przedstawia zarejestrowane widma IR dla N-dodecyloaminolaktozydu (LA12) oraz laktozy, która stanowiła substancję wyjściową do tej syntezy. Widma IR dla pozostałych związków stanowią załącznik.



Rys. 7. Widmo IR dla laktozy oraz *N*-dodecyloaminolaktozydu (LA12)

W widmach IR otrzymanych dla: *N*-alkiloaminolaktozydów obserwuje się występowanie szerokich pasm absorpcji w zakresie od około  $3560\text{ cm}^{-1}$  do  $3200\text{ cm}^{-1}$ . Składają się na nie pasma drgań walencyjnych wiązania O–H pochodzące od grup wodorotlenowych występujących w reszcie glukozowej i galaktozowej produktu. Obszar tych drgań ulega przesunięciu pod wpływem wiązań wodorowych. Na obszar około  $3350\text{--}3310\text{ cm}^{-1}$  przypada także pasmo walencyjne drgań grupy N–H, pochodzącej od reszty aminowej. Pasma walencyjne wiązań N–H i O–H zachodzą na siebie tak, że rozróżnienie budowy tych pasm staje się niemożliwe. Na zakres  $3000\text{--}2840\text{ cm}^{-1}$  przypadają pasma drgań łańcucha alkilowego, na które składają się drgania walencyjne i deformacyjne grup metylowych i metylenowych. W rejonie tym obserwuje się występowanie dwóch pików przy około  $2919\text{ cm}^{-1}$  i  $2851\text{ cm}^{-1}$ . W obszarze  $1650\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$  występują pasma absorpcji powstałe w wyniku drgań deformacyjnych N–H amin pierwszorzędowych. W obszarze  $1570\text{--}1515\text{ cm}^{-1}$  występuje pasmo absorpcji, które powstaje w wyniku oddziaływań między drganiami deformacyjnymi N–H, a walencyjnymi C–N grupy C–N–H. W zakresie od  $1480\text{--}1320\text{ cm}^{-1}$  pojawia się szereg ostrych pasm, na które składają się pasma drgań deformacyjnych wiązania C–H grupy metylowej: pasmo drgań antysymetrycznych przy  $1460\text{ cm}^{-1}$ , które przeważnie zachodzi na pasmo drgań nożycowych grupy metylenowej, pasmo absorpcji symetrycznych drgań deformacyjnych C–H, które przypada na  $1390\text{ cm}^{-1}$  oraz pasmo drgań nożycowych przy  $1470\text{ cm}^{-1}$ . Na obszar  $1390\text{--}1290\text{ cm}^{-1}$  przypadają także drgania deformacyjne wiązania O–H występującego w

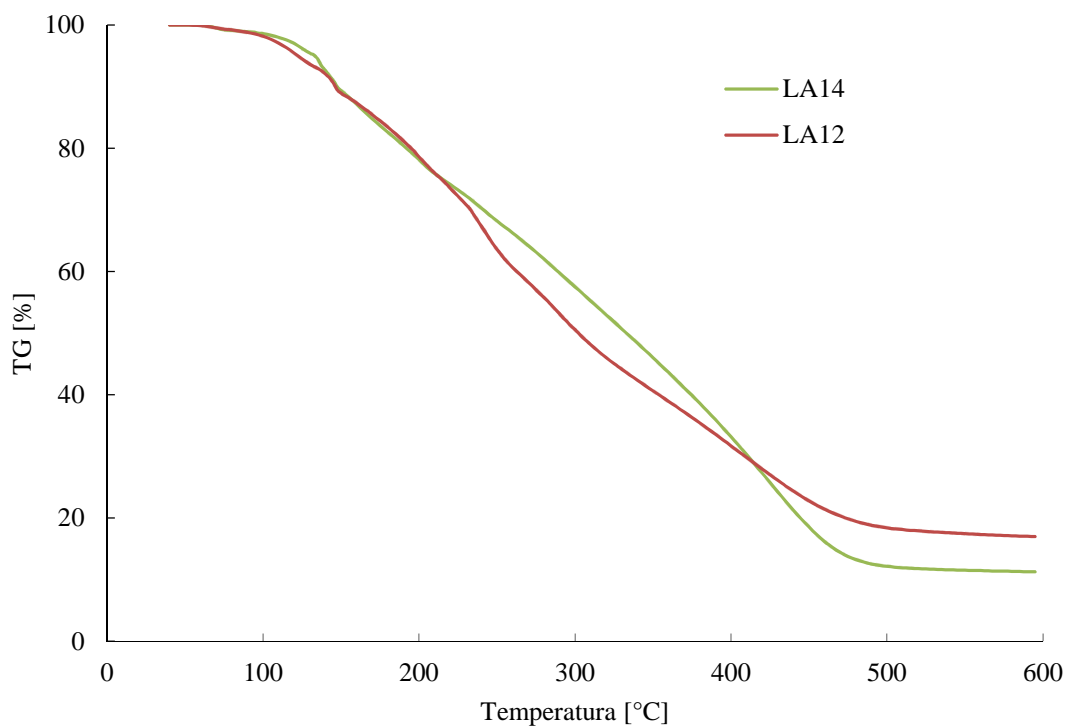
grupach wodorotlenowych reszty laktozowej. W wyniku sprzężenia z drganiami wachlarzowymi występują tu dwa pasma przy 1470 i 1324  $\text{cm}^{-1}$ . Pasma drgań deformacyjnych wiązań C–H grupy metylenowej przypadają na następujące zakresy: drgania wahadłowe w pobliżu 720  $\text{cm}^{-1}$  oraz drgania skręcające i wachlarzowe obecne w zakresie 1350–1150  $\text{cm}^{-1}$ . Drgania walencyjne C–O przypadają na zakres 1260–1000  $\text{cm}^{-1}$ . W obszarze 800–666  $\text{cm}^{-1}$  występuje pasmo o średnim natężeniu, za które odpowiadają drgania wachlarzowe N–H.

#### **4.2.4. Stabilność termiczna**

Badania stabilności termicznej otrzymanych N-alkiloaminolaktozydów przeprowadzono metodą termogravimetryczną. Jako uzupełnienie tych pomiarów określono temperatury topnienia badanych związków.

Na rysunku 8 przedstawiono wyniki analizy termogravimetrycznej dla otrzymanych N-alkiloaminolaktozydów LA12 oraz LA14.

Zmiany ubytku masy na krzywych TG śledzono w zakresie temperatur od 40 °C do 600 °C. W tym zakresie obserwuje się stabilność N-alkiloaminolaktozydów do około 120 °C. Po osiągnięciu tej temperatury obserwuje się znaczny spadek masy badanych związków. Na tej podstawie można stwierdzić, że badane związki są stabilne termicznie do temperatury topnienia. Należy zaznaczyć, iż stabilność termiczna N-alkiloaminolaktozydów wzrasta wraz z długością łańcucha alkilowego.



Rys. 8. Krzywe TG dla otrzymanych *N*-dodecyloaminolaktozydu (LA12) oraz *N*-tetradecyloaminolaktozydu (LA14)

W tabeli 7 przedstawiono temperatury topnienia otrzymanych *N*-alkiloaminolaktozydów oraz wartości tych temperatur opisane w literaturze.

Tabela 7 Temperatura topnienia dla *N*-alkiloaminolaktozydów

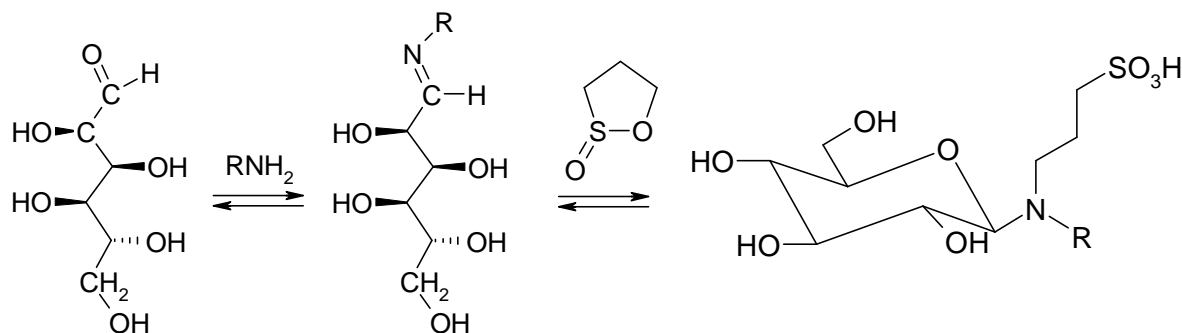
Nazwa związku	Temperatura topnienia doświadczalna
<i>N</i> -dodecyloaminolaktozyd	107°C
<i>N</i> -tetradecyloaminolaktozyd	120°C

## 5. Nowe surfaktanty cukrowe

### 5.1. Chlorowodorki N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-glukozydoamoniowych

#### 5.1.1. Otrzymywanie

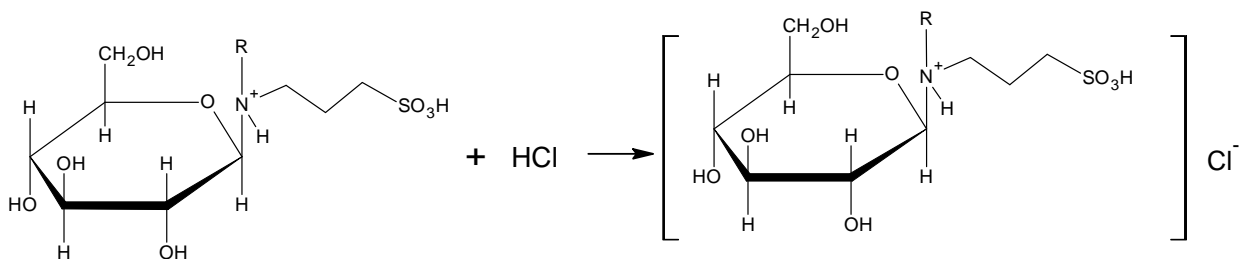
Proces wytwarzania chlorowodorków N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-glukozydoamoniowych przeprowadzono w dwóch etapach. W pierwszym etapie wykorzystując uzyskane wcześniej informacje o właściwościach termicznych i rozpuszczalności otrzymanych N-alkiloaminoglukozydów oraz 1,3-propanosultonu poprzez reakcję równomolowych ilości tych składników otrzymano odpowiednie kwasy N-alkiloaminoglukozydo-N-(3-propanosulfonowe) zawierające różne łańcuchy hydrofobowe. W reakcji tej jako rozpuszczalnik zastosowano alkohol metylowy. Uwzględniając możliwość tworzenia się pośrednich zasad Schaffa (prowadzących dalej do przegrupowania Amadoriego) reakcja przebiegała według poniższego schematu.



gdzie: R – C<sub>8</sub>H<sub>21</sub>, - C<sub>10</sub>H<sub>25</sub>, - C<sub>12</sub>H<sub>29</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>

W ten sposób otrzymano cztery związki należące do szeregu homologicznego kwasów N-alkiloaminoglukozydo-N-(3-propanosulfonowych) z łańcuchami alkilowymi zawierającymi 8, 10, 12 oraz 14 atomów węgla. Doświadczalnie stwierdzono, że tak otrzymane kwasy N-alkiloaminoglukozydo-N-(3-propanosulfonowe) o różnej długości łańcucha alkilowego są substancjami praktycznie nierozpuszczalnymi w wodzie. W celu uzyskania formy rozpuszczalnej w wodzie na zimno dla tych surfaktantów przeprowadzono reakcję wodnej

zawiesiny tak otrzymanych półproduktów z kwasem solnym. Reakcja ta przebiegała według schematu przedstawionego poniżej.



gdzie: R – C<sub>8</sub>H<sub>21</sub>, - C<sub>10</sub>H<sub>25</sub>, - C<sub>12</sub>H<sub>29</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>

W ten sposób otrzymano łatwo rozpuszczalne w wodzie nowe surfaktanty cukrowe należące do szeregu homologicznego chlorowodorków N-3-(propanosulfonianów)-N-alkilo-N-glukozydoamoniowych o liczbie atomów węgla 8, 10, 12 oraz 14, które w dalszej części pracy będą nazywane pochodnymi glukozydami. Po odparowaniu wody i usunięciu nadmiaru chlorowodoru otrzymane pochodne glukozydowe są niekrystaliczne i mają konsystencję mazistą o zabarwieniu beżowym, która wynika z faktu, iż uzyskane wcześniej substraty reakcji N-alkiloaminoglukozydy posiadały barwę białą do beżowej w zależności od liczby cykli krystalizacji. Doświadczalnie stwierdzono doświadczalnie, że te nowe rozpuszczalne w wodzie surfaktanty na bazie glukozydy są ponownie łatwo rozpuszczalne w zimnej wodzie. W zależności od długości łańcucha alkilowego oznaczane są one w dalszej części pracy odpowiednio symbolami: C8S3G, C10S3G, C12S3G oraz C14S3G. Ze względu na swoją budowę chemiczną otrzymane wodorozpuszczalne surfaktanty należą do grupy związków kationowo-czynnych.

W tabeli 8 przedstawiono przybliżoną wydajność reakcji otrzymywania chlorowodorków N-3-(propanosulfonianów)-N-alkilo-N-glukozydoamoniowych.

Tabela 8. Wydajność reakcji otrzymywania chlorowodorków N-3-(propanosulfonianów)-N-alkilo-N-glukozydoamoniowych

Nazwa związku	Wydajność
chlorowodorek N-3-(propanosulfonianu)-N-oktylo-N-glukozydoamoniowy	85 %
chlorowodorek N-3-(propanosulfonianu)-N-decylo-N-glukozydoamoniowy	85 %
chlorowodorek N-3-(propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydoamoniowy	90 %
chlorowodorek N-3-(propanosulfonianu)-N-tetradecylo-N-glukozydoamoniowy	90 %

## 5.1.2. Identyfikacja

Wyniki przeprowadzenia identyfikacji otrzymanych nowych surfaktantów pochodnych glukozy z szeregu homologicznego chlorowodorków N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-glukozydoamoniowych przeprowadzono analizę elementarną, wykonano widma w podczerwieni, widma protonowego i węglowego rezonansu magnetycznego oraz przeprowadzono analizę termogravimetryczną.

### Analiza elementarna

Analizę elementarną wykonano przy użyciu aparatu Elementar Analyser Vario EL III. Wyniki przeprowadzonej analizy elementarnej oraz wartości teoretyczne dla chlorowodorków N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-glukozydoamoniowych przedstawia tabela 9.

Tabela 9. Wartości doświadczalne zawartości procentowych pierwiastków poszczególnych chlorowodorków N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-glukozydoamoniowych

Próba	% N	% C	% H	% S	% O i % Cl
chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-oktylo-N-glukozydoamoniowy	2,86	42,30	10,14	5,71	38,99
chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-decylo-N-glukozydoamoniowy	2,62	43,5	8,48	4,88	40,52
chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydoamoniowy	2,54	46,67	11,45	5,23	34,11
chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-tetradecylo-N-glukozydoamoniowy	2,50	48,83	11,39	5,03	32,25

Tabela 10. Procentowy udział poszczególnych pierwiastków dla chlorowodorków N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-glukozydoamoniowych – wartości teoretyczne

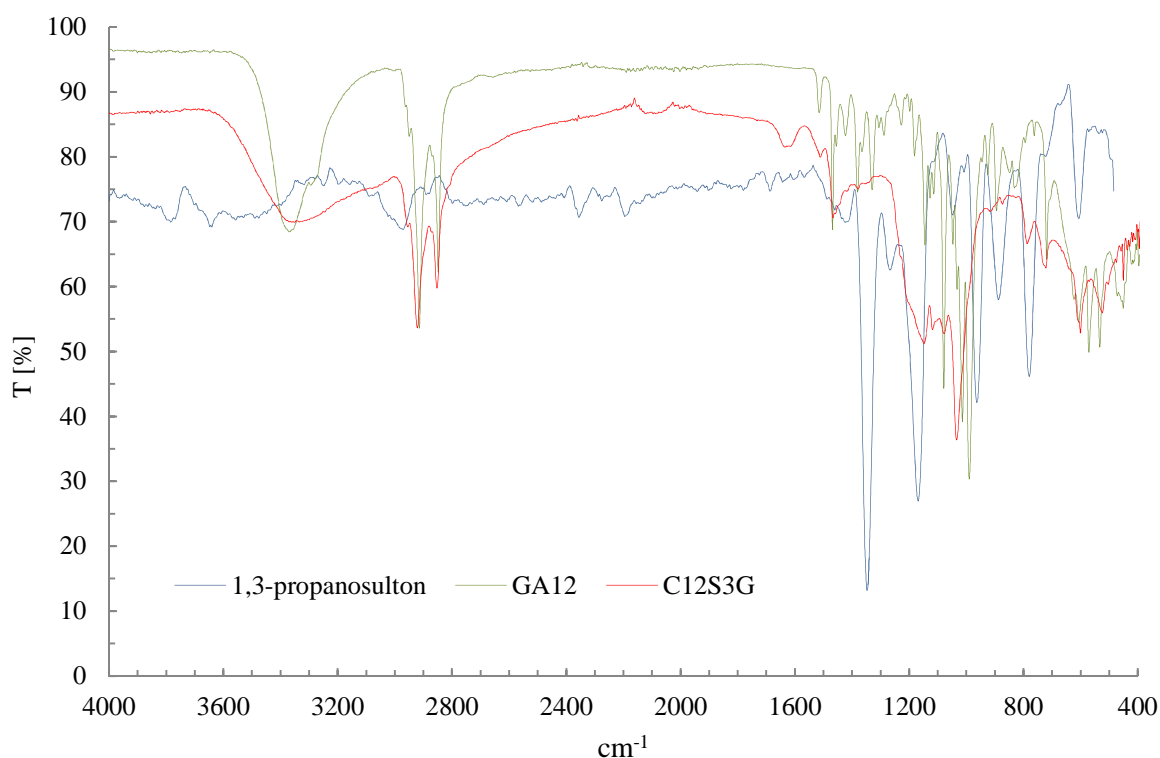
Próba	% N	% C	% H	% S	% O i % Cl
chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-oktylo-N-glukozydoamoniowy	3,00	43,82	7,73	6,87	38,56
chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-decylo-N-glukozydoamoniowy	2,83	46,2	8,10	6,48	36,37
chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydoamoniowy	2,68	48,32	8,43	6,13	34,41
chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-tetradecylo-N-glukozydoamoniowy	2,54	50,22	8,73	5,82	32,66



Na podstawie wyników analizy elementarnej można stwierdzić, że skład pierwiastków zawartych w próbce jest porównywalny ze składem wyliczonym ze wzoru sumarycznego. Otrzymane wyniki analizy elementarnej mogą potwierdzać budowę otrzymanych związków.

## Spektroskopia IR

W celu scharakteryzowania otrzymanych nowych surfaktantów pochodnych glukozy przeprowadzono ich identyfikację na podstawie analizy widm w podczerwieni rejestrowanych w zakresie liczb falowych  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  dla próbek przygotowanych w KBr. Na rys. 9 przedstawiono przykładowe widmo IR wykonane dla chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydamoniowego (C12S3G). Dla porównania na tym samym rysunku zamieszczono także widma substratów tej reakcji: 1,3-propanosulton oraz N-dodecyloaminoglukozydu (GA12).



Rys. 9. Widma IR dla: 1,3-propanosulton, N-dodecyloaminoglukozydu (GA12) oraz chlorowodoru N-3-(propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydoamoniowego (C12S3G)

Podobne sygnały charakterystyczne w zakresie IR zarejestrowano także dla pozostałych nowych surfaktantów pochodnych glukozy z grupy chlorowodorów N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-glukozydoamoniowych. Widma IR pozostałych związków należących do tego

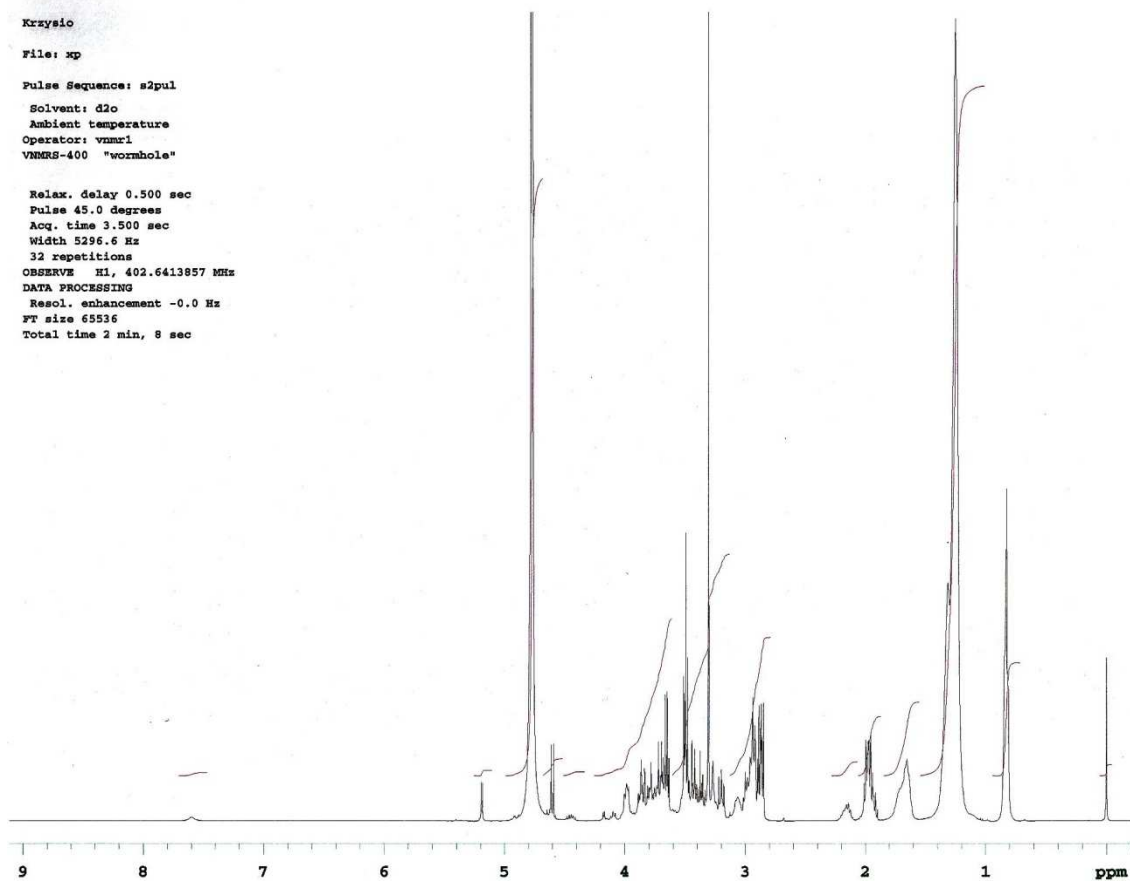
samego szeregu homologicznego przedstawiono na rysunkach umieszczonych w załączniku. W przedstawionym na rys. 9 widmie IR wykonanym dla chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydoamoniowego obserwuje się występowanie szerokich pasm absorpcji w zakresie od około  $3400\text{ cm}^{-1}$  do  $3307\text{ cm}^{-1}$ . Składają się na nie pasma drgań walencyjnych wiązania O–H pochodzące od grup wodorotlenowych występujących w reszcie glukozowej produktu. Na zakres  $3000\text{--}2840\text{ cm}^{-1}$  przypadają pasma drgań łańcucha alkilowego, na które składają się drgania walencyjne i deformacyjne grup metyloowych i metylenowych. Obserwuje się tutaj występowanie dwóch pików przy około  $2926\text{ cm}^{-1}$  i  $2857\text{ cm}^{-1}$ , z czego drugi charakteryzuje się mniejszą intensywnością. W obszarze  $1570\text{--}1515\text{ cm}^{-1}$  występuje pasmo absorpcji, które powstaje w wyniku oddziaływań między drganiami deformacyjnymi N–H, a walencyjnymi C–N grupy C–N–H. Zarówno w widmie IR substratu GA12 jak i produktu końcowego C12S3G przy około  $1174\text{ cm}^{-1}$  występuje pasmo absorpcji charakteryzujące wiązanie C–O–C pierścienia piranozowego reszty glukozowej cząsteczki. Również w zamieszczonym dla porównania widmie 1,3-propanosultonu obserwuje się przy liczbie falowej  $1348\text{ cm}^{-1}$  intensywny pik, który nie jest widoczny na widmie IR zarejestrowanym dla pochodnej C12S3G, co może świadczyć o zaniku struktury cyklicznej cząsteczki 1,3-propanosultonu

## **Analiza NMR**

Rejestracje widm  $^1\text{H}$  oraz  $^{13}\text{C}$  NMR dla nowo otrzymanych chlorowodorów N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-glukozydoamoniowych wykonano przy użyciu Spektrometru NMR Varian VNMR-S o częstotliwości modulacji 400 MHz. Jako rozpuszczalnik zastosowano  $\text{D}_2\text{O}$ .

Na rysunkach 10 i 11 przedstawiono odpowiednio widma  $^1\text{H}$  NMR i  $^{13}\text{C}$  NMR zarejestrowane dla chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydoamoniowego (C12S3G). Wartości przesunięć chemicznych w widmach umieszczono w tabelach 10 i 11. Na podstawie przeprowadzonej analizy widma protonowego NMR można stwierdzić, że rejestrowane sygnały potwierdzają budowę chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydoamoniowego. Analogiczne widma otrzymane dla pochodnych innych otrzymanych nowych surfaktantów pochodnych glukozy z łańcuchami alkilowymi zawierającymi 8, 10 oraz 14 atomów węgla przedstawiono na rysunkach umieszczonych w załączniku.

Krzysio  
 File: xp  
 Pulse Sequence: s2pul  
 Solvent: d2o  
 Ambient temperature  
 Operator: vmr1  
 VNMRS-400 "wormhole"  
 Relax. delay 0.500 sec  
 Pulse 45.0 degrees  
 Acq. time 3.500 sec  
 Width 5296.6 Hz  
 32 repetitions  
 OBSERVE H1, 402.6413857 MHz  
 DATA PROCESSING  
 Resol. enhancement -0.0 Hz  
 FT size 65536  
 Total time 2 min, 8 sec



Rys. 10. Widmo  $^1\text{H}$  NMR pochodnej C12S3G

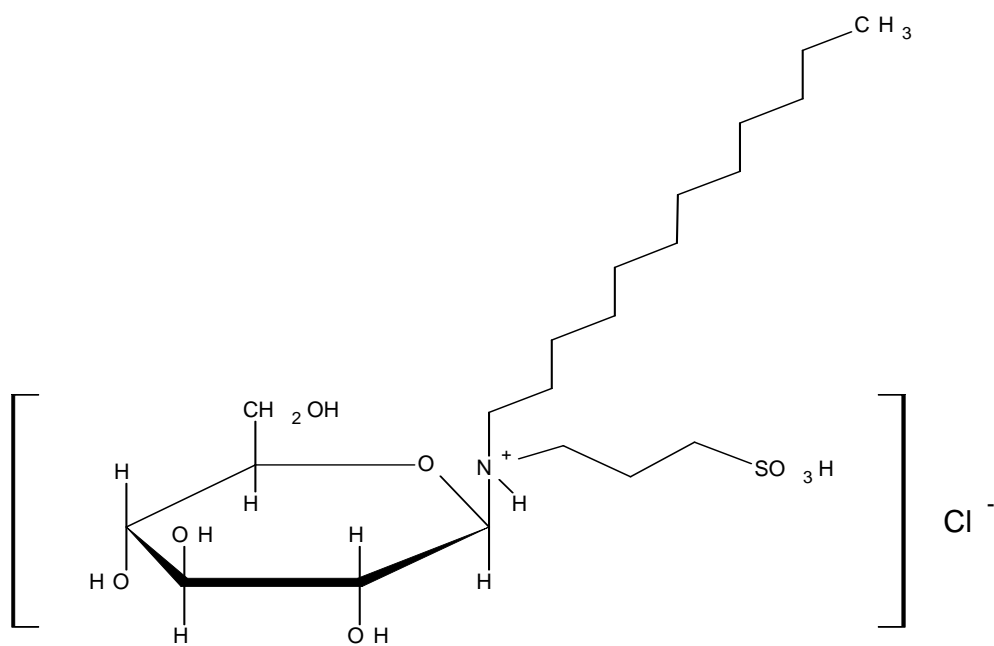


Tabela 10. Wartości przesunięć chemicznych w widmie  $^1\text{H}$  NMR pochodnej C12S3G

$\delta$ [ppm]	Liczba protonów	Nr grupy	$\delta$ [ppm]	Liczba protonów	Nr grupy
0,83	3	CH <sub>3</sub> (1)	2,85-2,94	4	CH <sub>2</sub> (15,16)
1,26	20	CH <sub>2</sub> (2-11)	3,31-3,42	7	CH(17-22)
1,67	2	CH <sub>2</sub> (12)	3,78-3,89	4	C-OH(18,19,20,22)
1,96	2	14	4,59	1	S-OH (23)
2,2	1	N-H <sup>+</sup> (13)			

Krzysio

File: xp

Pulse Sequence: s2pul

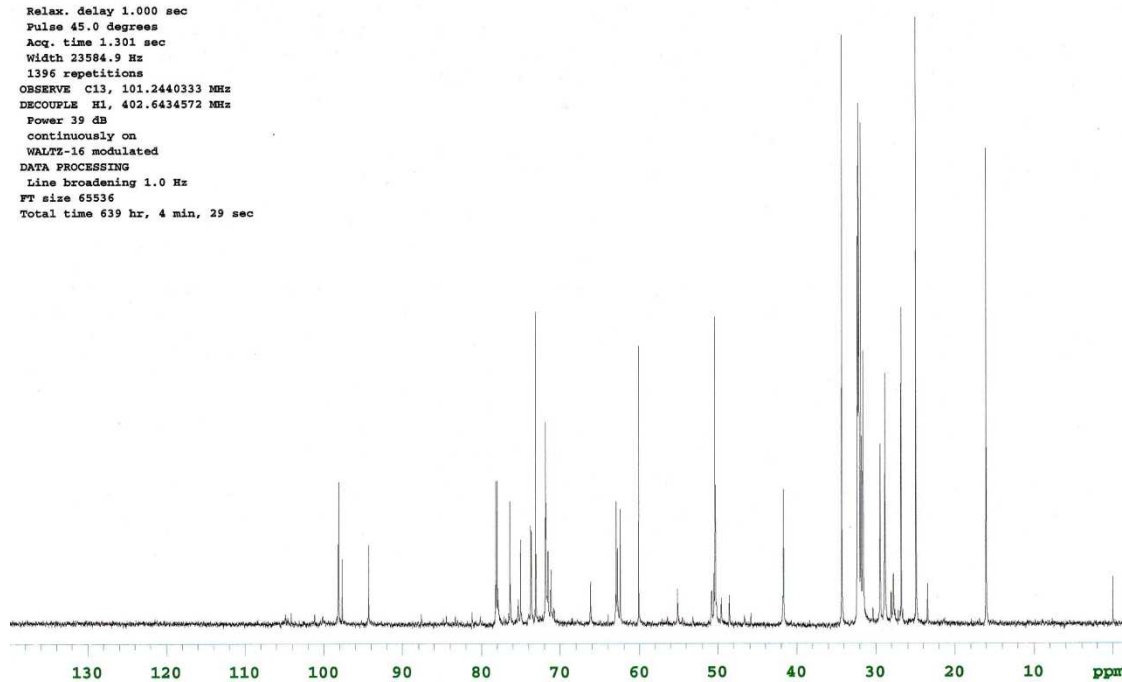
Solvent: d2o

Ambient temperature

Operator: vnmr1

VNMRS-400 "wormhole"

Relax. delay 1.000 sec  
 Pulse 45.0 degrees  
 Acq. time 1.301 sec  
 Width 23984.9 Hz  
 1396 repetitions  
 OBSERVE C13, 101.2440333 MHz  
 DECOUPLE H1, 402.6434572 MHz  
 Power 39 dB  
 continuously on  
 WALTZ-16 modulated  
 DATA PROCESSING  
 Line broadening 1.0 Hz  
 FT size 65536  
 Total time 639 hr, 4 min, 29 sec



Rys. 11. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR pochodnej C12S3G

Tabela 11. Wartości przesunięć chemicznych w widmie  $^{13}\text{C}$  NMR pochodnej C12S3G

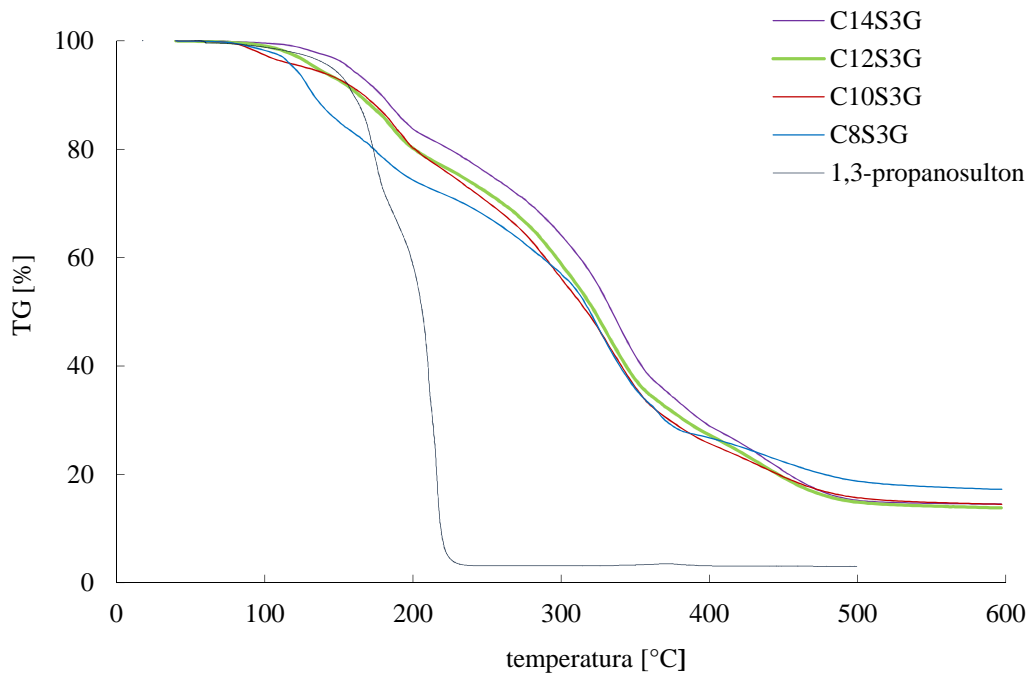
$\delta$ [ppm]	Nr grupy	$\delta$ [ppm]	Nr grupy	$\delta$ [ppm]	Nr grupy	$\delta$ [ppm]	Nr grupy
16,024	CH <sub>3</sub> (1)	55,088	CH <sub>2</sub> (16)	31,845	CH <sub>2</sub> (6)	73,067	GL
24,900	CH <sub>2</sub> (2)	60,079	CH (17)	32,190	CH <sub>2</sub> (5)	76,352	GI
26,784	CH <sub>2</sub> (11)	62,418	GL	32,290	CH <sub>2</sub> (4)	77,966	GL
27,754	CH <sub>2</sub> (10)	62,958	GL	34,269	CH <sub>2</sub> (3)	78,150	GI
28,799	CH <sub>2</sub> (9)	66,186	GL	41,706	CH <sub>2</sub> (15)	94,295	GI
29,421	CH <sub>2</sub> (8)	71,148	GL	48,527	CH <sub>2</sub> (12)	97,679	GL
31,550	CH <sub>2</sub> (7)	71,802	GL	50,496	CH <sub>2</sub> (14)	98,120	GL

### 5.1.3. Stabilność termiczna

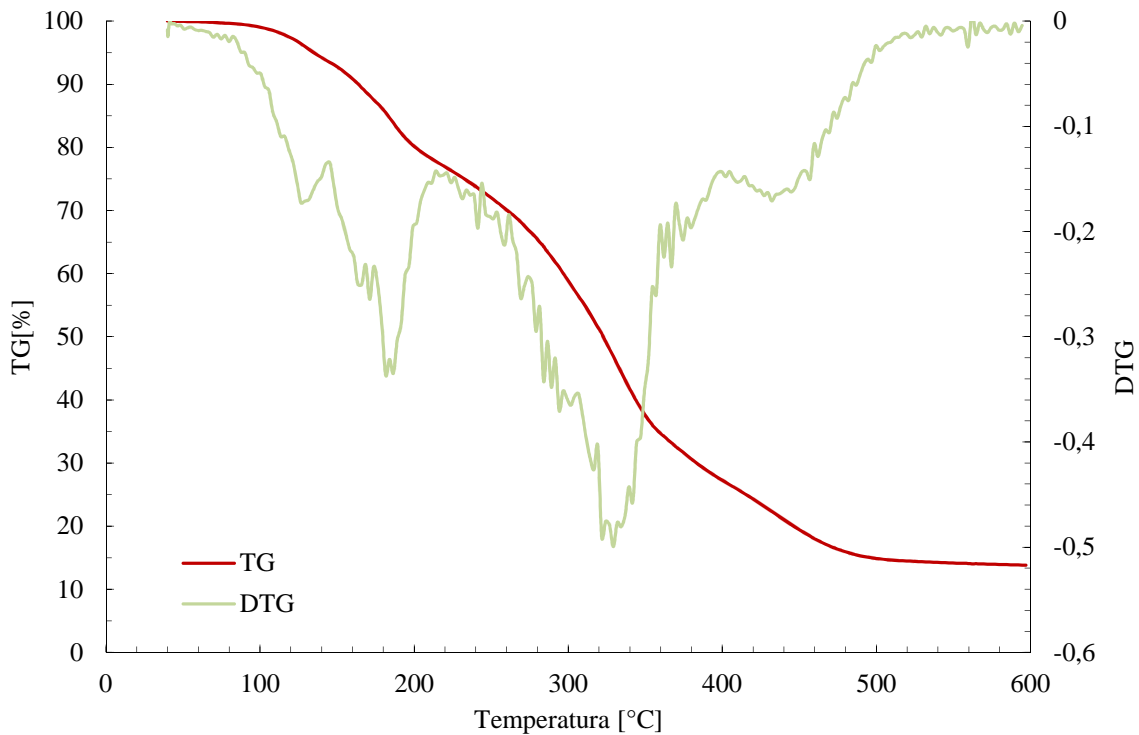
Na podstawie analizy otrzymanych termogramów pochodnych glukozy (rys.12.) stwierdzono iż otrzymane surfaktanty są stabilne do temperatury topnienia w zakresie od 100°C do 120°C, która wzrasta wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym cząsteczki surfaktantu.

Powyżej tej temperatury obserwuje się stały wyraźny spadek masy badanych związków wynikający z ich termicznego rozkładu. Porównanie otrzymanych temperatur początku termicznego rozpadu odpowiednich związków obserwowanych na krzywych TG 1,3-propanosulfonu (130°C) oraz N-alkiloaminoglukozydów (ok.120°C) i D-glukozy (146°C) ponownie wskazuje na pozytywny przebieg reakcji przyłączenia ugrupowania propanosulfonowego do odpowiednich N-alkiloaminoglukozydów.

Dla pochodnych glukozy otrzymano równoległe krzywe DTG – pochodne krzywej termogravimetrycznej względem temperatury, co wskazuje na podobny mechanizm termicznego rozpadu tych surfaktantów, który wydaje się być niezależny od rodzaju łańcucha hydrofobowego cząsteczki. Oznacza to, że najbardziej termicznie stabilną częścią cząsteczki tych surfaktantów jest ich część cukrowa. Na rys.13. przedstawiono jedynie wyniki różnicowej analizy termogravimetrycznej dla pochodnej C12S3G, pozostałe dane stanowią rysunki zawarte w załączniku.



Rys. 12. Krzywe TG dla otrzymanych pochodnych glukozyowych: C8S3G, C10S3G, C12S3G, C14S3G oraz 1,3-propanosulton



Rys. 13. Krzywa TG oraz DTG dla otrzymanego chlorowodoru *N*-(3-propanosulfonianu)-*N*-dodecylo-*N*-glukozydoamoniowego C12S3G

Tabela 12. Temperatura topnienia dla chlorowodorków N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-glukozydoamoniowych

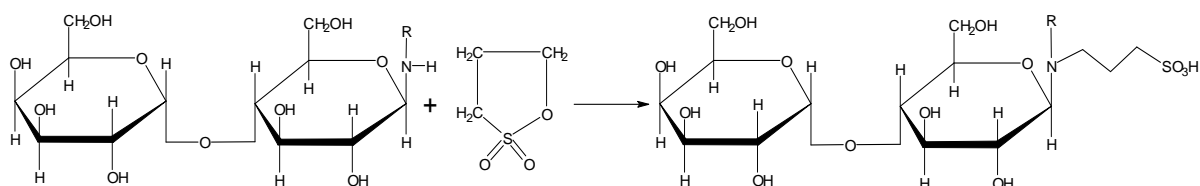
Nazwa surfaktantu	Temperatura topnienia doświadczalna
chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-oktylo-N-glukozydoamoniowy	110°C
chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-decylo-N-glukozydoamoniowy	116°C
chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydoamoniowy	118°C
chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-tetradecylo-N-glukozydoamoniowy	121°C

Z danych przedstawionych w tabeli 12 wynika, że temperatura topnienia otrzymanych chlorowodorków N-(3-propanosulfonianu)-N-alkilo-N-glukozydoamoniowych wzrasta ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w cząsteczce. Analiza tych wartości pozwala na stwierdzenie, że wartości temperatur topnienia tych związków są wyższe od 15 do 20°C od temperatur topnienia wyjściowych N-alkiloaminoglukozydów.

## 5.2. Chlorowodorki N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-laktozydoamoniowych

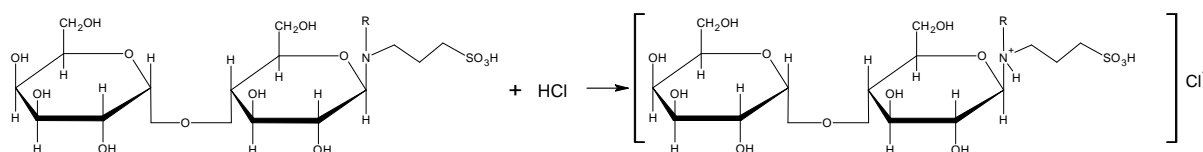
### 5.2.1. Otrzymywanie

Proces wytwarzania chlorowodorków N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-laktozydoamoniowych przeprowadzono w dwóch etapach. W pierwszym etapie wykorzystując uzyskane wcześniej informacje o właściwościach termicznych i rozpuszczalności otrzymanych N-alkiloaminolaktozydów oraz 1,3-propanosultonu otrzymano kwas N-(3-propanosulfono)-N-alkiloaminolaktozydowy poprzez reakcję równomolowych ilości odpowiedniego N-alkiloaminolaktozydu i 1,3-propanosultonu. W reakcjach jako rozpuszczalnik zastosowano alkohol metylowy. Przebieg reakcji przedstawiono na schemacie poniżej:



gdzie: R - C<sub>12</sub>H<sub>29</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>

Otrzymano dwa kwasy N-3-(propanosulfonyl)-N-alkilaminolaktozydowe zawierające 12 oraz 14 atomów węgla w łańcuchu alkilowym. Doświadczalnie stwierdzono, że podobnie jak analogiczne pochodne glukozy otrzymane związki, pochodne laktozy, także nie są rozpuszczalne w wodzie. Dlatego w celu przeprowadzenia ich w formę rozpuszczalną w wodzie ich wodne zawiesiny poddano reakcji z kwasem solnym, a następnie z otrzymanego stężonego roztworu usunięto wodę i nadmiar chlorowodoru. Reakcja ta przebiegała według zamieszczonego poniżej schematu:



gdzie: R - C<sub>12</sub>H<sub>29</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>

W ten sposób otrzymano dwa nowe surfaktanty: chlorowodorek N-3-(propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-laktozydoamoniowego oraz chlorowodorek N-3-(propanosulfonianu)-N-tetradecylo-N-laktozydoamoniowego, które w dalszej części pracy będą nazywane pochodnymi laktozowymi (CS3L) i oznaczane odpowiednio symbolami C12S3L oraz C14S3L. Tak otrzymane pochodne laktozowe są bezpostaciowe o konsystencji mazistej i beżowym zabarwieniu. Zabarwienie to prawdopodobnie może wynikać z częściowej karmelizacji części cukrowej półproduktu podczas syntezy. Nowo otrzymane surfaktanty z ugrupowaniem laktozowym są łatwo rozpuszczalne w wodzie. Przybliżona wydajność reakcji otrzymywania wydajność reakcji otrzymywania chlorowodorków N-3-(propanosulfonianów)-N-alkilo-N-laktozydoamoniowych wynosi około 74%. Ze względu na swoją budowę chemiczną otrzymane nowe wodorozpuszczalne surfaktanty pochodne laktozy należą do grupy związków kationowo-czynnych.



## 5.2.2. Identyfikacja

Wyniki przeprowadzenia identyfikacji otrzymanych nowych surfaktantów pochodnych laktozy z szeregu homologicznego chlorowodorków N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-laktozydoamoniowych przeprowadzono analizę elementarną, wykonano widma w podczerwieni, widma protonowego i węglowego rezonansu magnetycznego oraz analizę termogravimetryczną.

### Analiza elementarna

Doświadczalne wyniki analizy elementarnej oraz wartości teoretyczne składu procentowego pierwiastków dla otrzymanych pochodnych laktozowych zostały zestawione w tabelach 13 i 14. Na podstawie porównania doświadczalnych i teoretycznych wartości mogą potwierdzać budowę otrzymanych związków.

*Tabela 13. Doświadczalne wartości zawartości procentowych pierwiastków poszczególnych w chlorowodorkach N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-laktozydoamoniowych*

<b>Próba</b>	<b>% N</b>	<b>% C</b>	<b>% H</b>	<b>% S</b>	<b>% O i % Cl</b>
chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-laktozydoamoniowy	1,02	42,21	7,91	3,03	45,83
chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-tetradecylo-N-laktozydoamoniowy	1,20	43,39	7,84	3,31	44,26

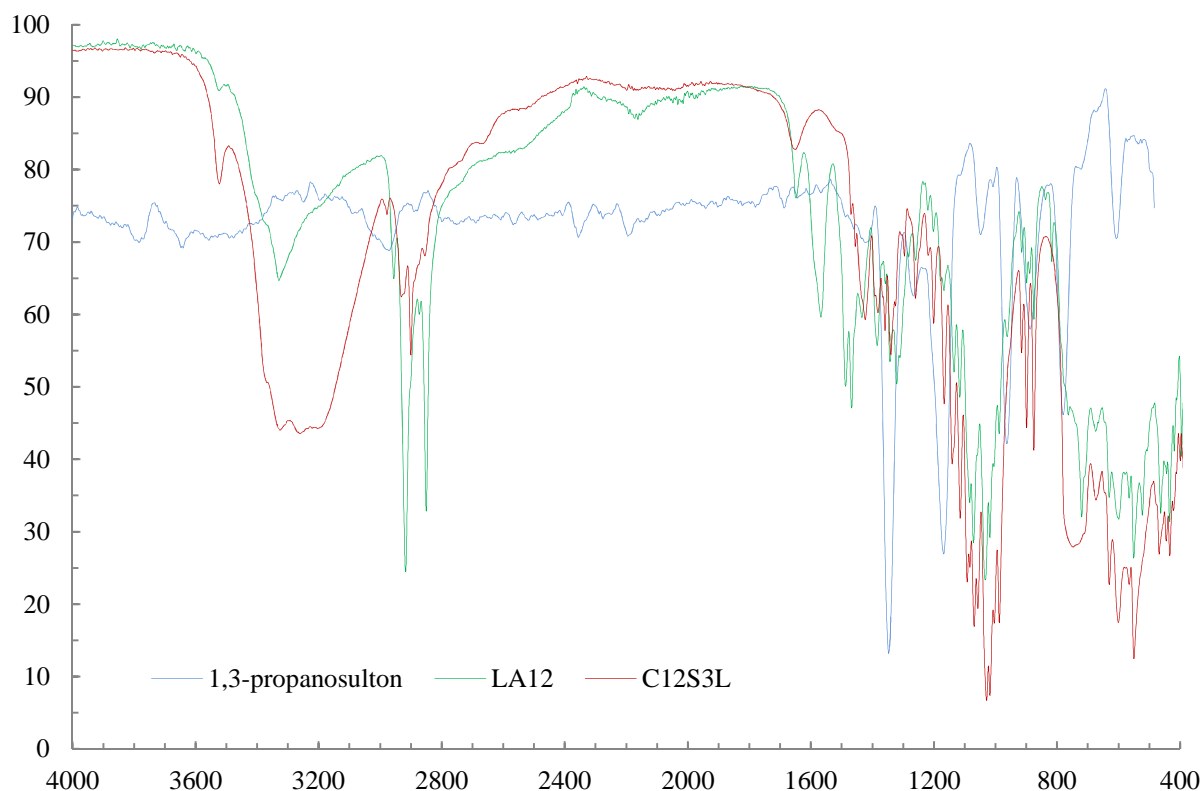
*Tabela 14. Teoretyczne wartości zawartości procentowych pierwiastków poszczególnych w chlorowodorkach N-(3-propanosulfonianu)-N-alkilo-N-laktozydoamoniowych*

<b>Próba</b>	<b>% N</b>	<b>% C</b>	<b>% H</b>	<b>% S</b>	<b>% O i % Cl</b>
chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-laktozydoamoniowy	1,05	42,46	7,91	3,68	45,01
chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-tetradecylo-N-laktozydoamoniowy	0,96	43,91	8,15	3,49	43,46

## Spektroskopia IR

Na rysunku przedstawiono przykładowe widmo IR zarejestrowane dla chlorowodoru N-3-(propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-laktozydoamoniowego, natomiast widmo IR dla pochodnej tetradecylowej przedstawia rysunek umieszczony w załączniku.

W widmach IR wykonanych dla otrzymanych chlorowodorów N-3-(propanosulfonianów)-N-alkilo-N-laktozydoamoniowych obserwuje się występowanie szerokich pasm absorpcji w zakresie od około  $3400\text{ cm}^{-1}$  do  $3307\text{ cm}^{-1}$ . Składają się na nie pasma drgań walencyjnych wiązania O–H pochodzące od grup wodorotlenowych występujących w reszcie glukozowej produktu. Widoczne pasmo w obszarze około  $2910\text{--}2840\text{ cm}^{-1}$  odpowiada drganiom łańcucha alkilowego, na które składają się drgania walencyjne i deformacyjne grup metylenowych oraz drgania walencyjne C–H. Obserwuje się tutaj występowanie dwóch pików przy  $2925\text{ cm}^{-1}$  oraz  $2857\text{ cm}^{-1}$ , z czego drugi charakteryzuje się mniejszą intensywnością. W obszarze  $1570\text{--}1515\text{ cm}^{-1}$  występuje pasmo absorpcji, które powstaje w wyniku oddziaływań między drganiami deformacyjnymi N–H, a walencyjnymi C–N grupy C–N–H. Zarówno w widmie IR substratu LA12 jak i produktu końcowego C12S3L przy około  $1174\text{ cm}^{-1}$  występuje pasmo absorpcji charakteryzujące wiązanie C–O–C pierścienia piranozowego reszty węglowodanowej cząsteczki surfaktantu. Również w widmie 1,3-propanosultoniu obserwuje się przy liczbie falowej  $1348\text{ cm}^{-1}$  intensywny pik, który nie jest widoczny na widmie IR dla pochodnej C12S3L, może to świadczyć o zaniku struktury cyklicznej 1,3-propanosultoniu.



Rys.14. Widma IR dla: 1,3-propanosulton, N-dodecyloaminolaktydu (GA12) oraz chlorowodoru N-3-(propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-laktozydoamoniowego (C12S3L)

## Analiza NMR

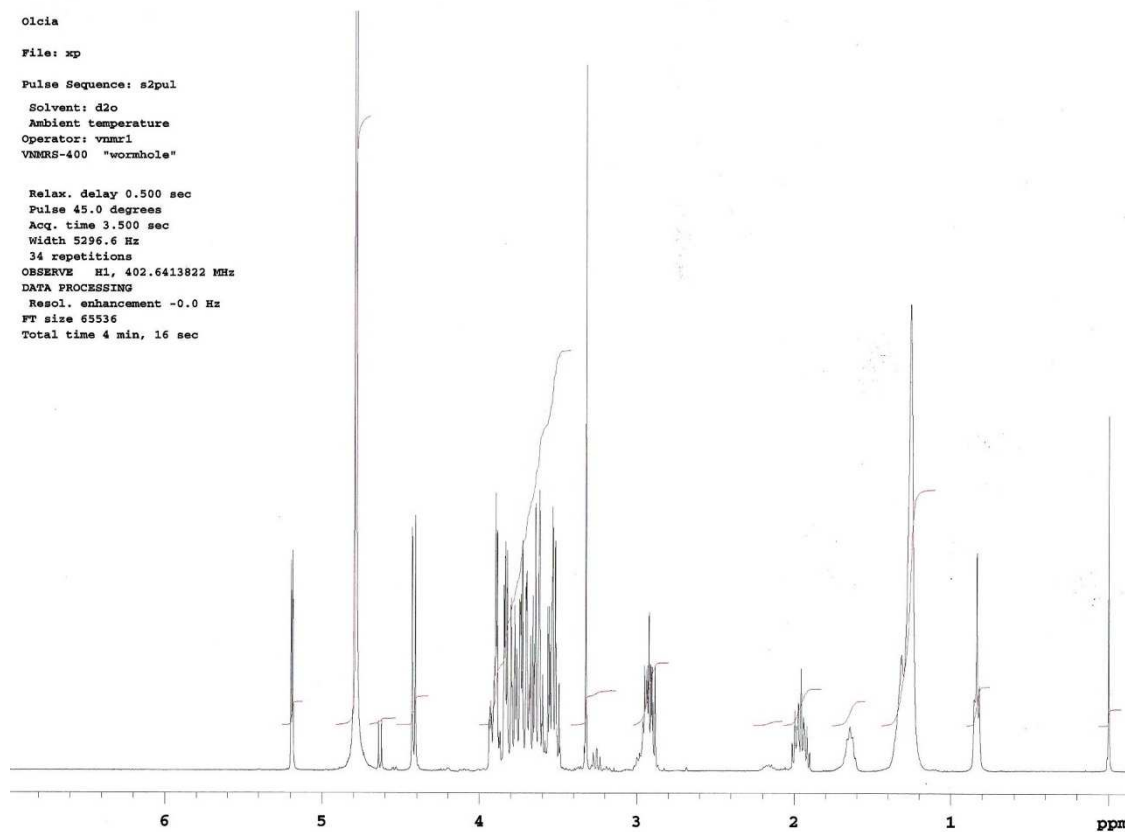
Rejestrację widm  $^1\text{H}$  oraz  $^{13}\text{C}$  NMR dla nowo otrzymanych chlorowodorków N-(3-propanosulfonianu)-N-alkilo-N-laktozydoamoniowych wykonano przy użyciu Spektrometru NMR Varian VNMR-S o częstotliwości modulacji 400 MHz. Jako rozpuszczalnik zastosowano  $\text{D}_2\text{O}$ .

Na rysunku 15 i 16 przedstawiono odpowiednio widma  $^1\text{H}$  NMR i  $^{13}\text{C}$  NMR chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-laktozydoamoniowego. Eksperymentalne wartości przesunięć chemicznych w widmach tych związków umieszczono w tabelach 15 i 16.

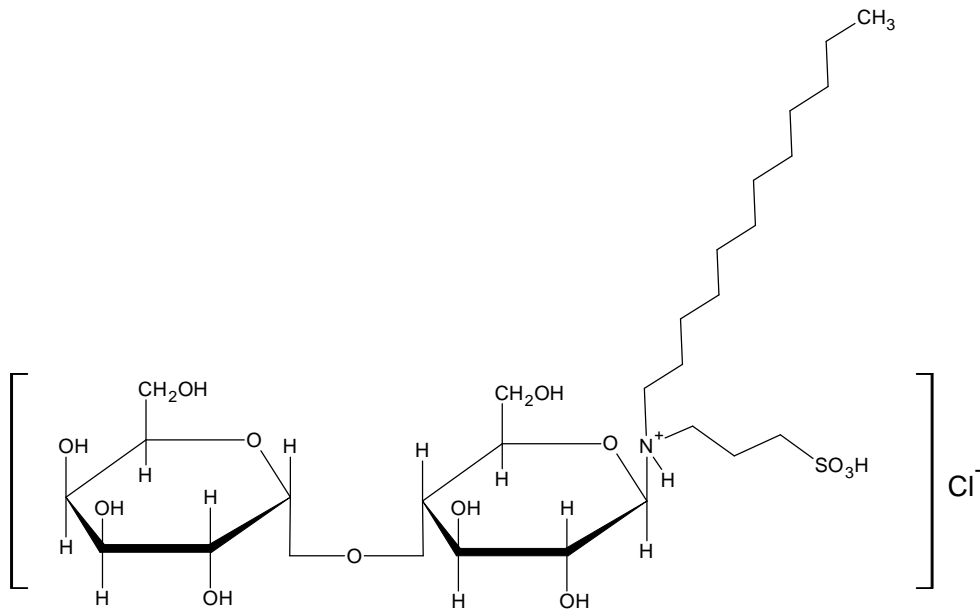
Otrzymane widma potwierdzają budowę chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-laktozydoamoniowego.

Tabela 15. Wartości przesunięć chemicznych w widmie  $^1\text{H}$  NMR pochodnej C12S3L

$\delta$ [ppm]	Liczba protonów	Nr grupy	$\delta$ [ppm]	Liczba protonów	Nr grupy
0,84	3	CH <sub>3</sub> (1)	2,2	1	N-H <sup>+</sup> (13)
1,26	20	CH <sub>2</sub> (2-11)	2,89-2,96	4	CH <sub>2</sub> (15,16)
1,65	2	CH <sub>2</sub> (12)	3,33-3,94	21	CH i C-OH (17-28)
1,96	2	14	4,43	1	S-OH (29)



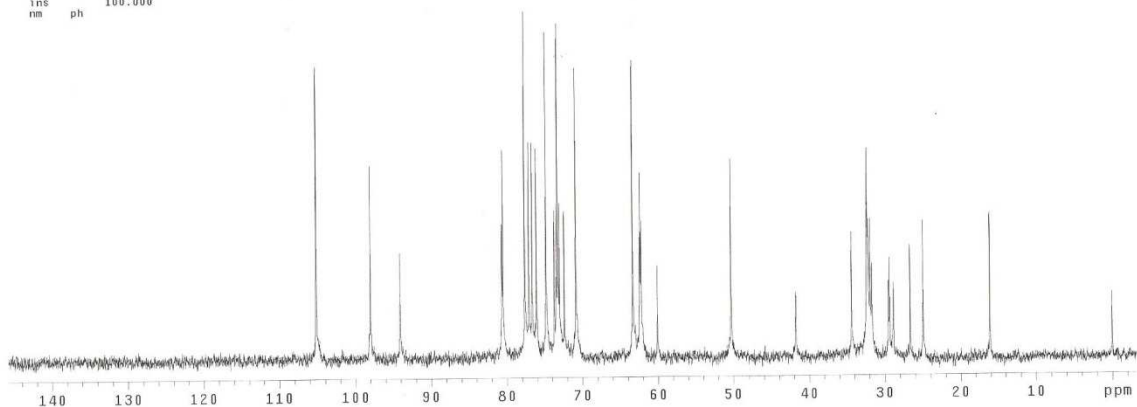
Rys.15. Widmo  $^1\text{H}$  NMR pochodnej C12S2L



```

0LCIA
exp2 s2pu1
SAMPLE
date Jun 11 2011 dfrq 300.077
solvent d2o dn H1
file exp dpwr 40
ACQUISITION
sfrq 75.463 dm dof 0
tn C13 dmm YYY w
at 1.280 dmf 12000
np 49250 PROCESSING
sw 19230.8 lb 1.00
fb 10600 gf 0.384
bs 4 gfs not used
tpwr 61 wtfile
pw 10.0 proc ft
d1 0.500 fn 131072
tof
nt 1e+06 weff
cl 36406 wexp
alock n wbs
gain not used wnt
FLAGS
f1 n
in n
dp DISPLAY
sp -243.0
vp 11245.9
vs 75
sc 0
wc 250
hzmm 44.98
is 888.37
rfl 866.5
rff 0
th 5
ins 100.000
nm ph

```



Rys.16. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR pochodnej C12S3L

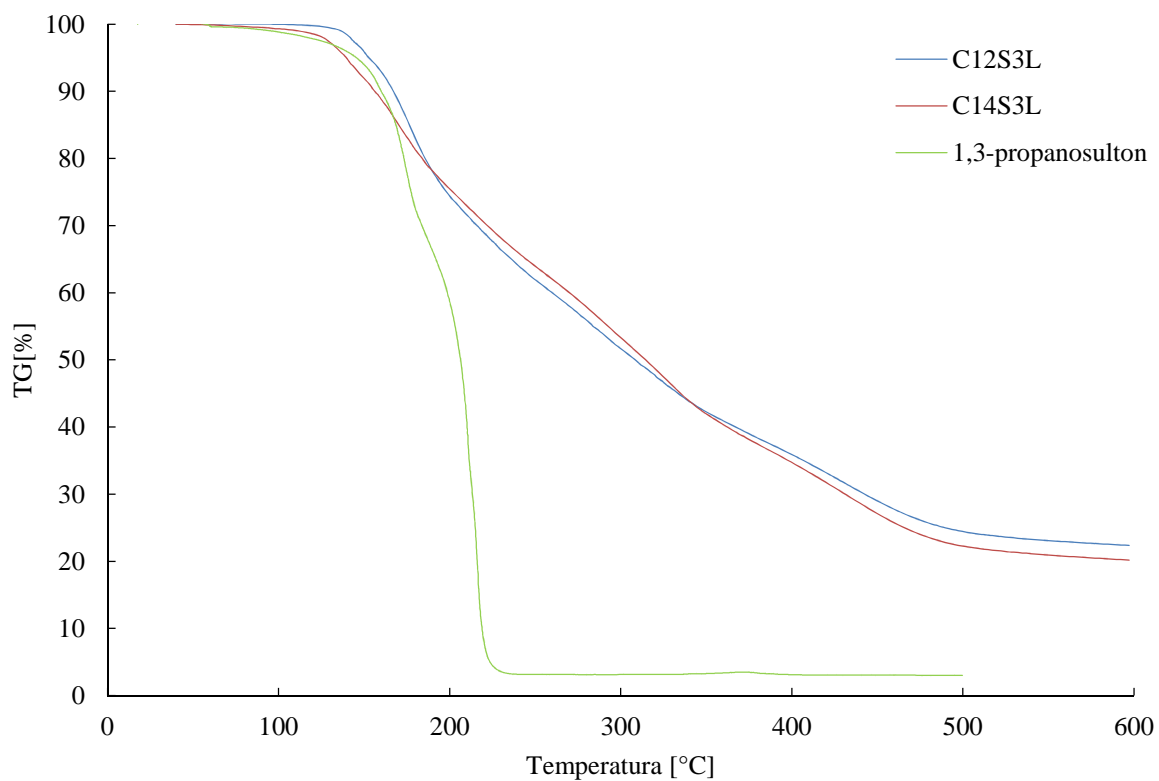
Tabela 16 . Wartości przesunięć chemicznych w widmie  $^{13}\text{C}$  NMR pochodnej C12S3L

$\delta$ [ppm]	Nr grupy	$\delta$ [ppm]	Nr grupy	$\delta$ [ppm]	Nr grupy	$\delta$ [ppm]	Nr grupy
16,081	CH <sub>3</sub> (1)	60,074	CH (14)	32,135	CH <sub>2</sub> (5)	76,081	LA
24,948	CH <sub>2</sub> (2)	62,454	LA	32,236	CH <sub>2</sub> (4)	76,641	LA
26,648	CH <sub>2</sub> (11)	63,337	LA	32,330	CH <sub>2</sub> (3)	77,633	LA
28,829	CH <sub>2</sub> (10)	70,835	LA	34,317	CH <sub>2</sub> (15)	80,670	LA
29,339	CH <sub>2</sub> (9)	72,383	LA	41,768	CH <sub>2</sub> (12)	94,095	LA
29,479	CH <sub>2</sub> (8)	73,005	LA	50,285	CH <sub>2</sub> (16)	98,031	LA
31,645	CH <sub>2</sub> (7)	73,693	LA			105,187	LA
31,886	CH <sub>2</sub> (6)	74,786	LA				

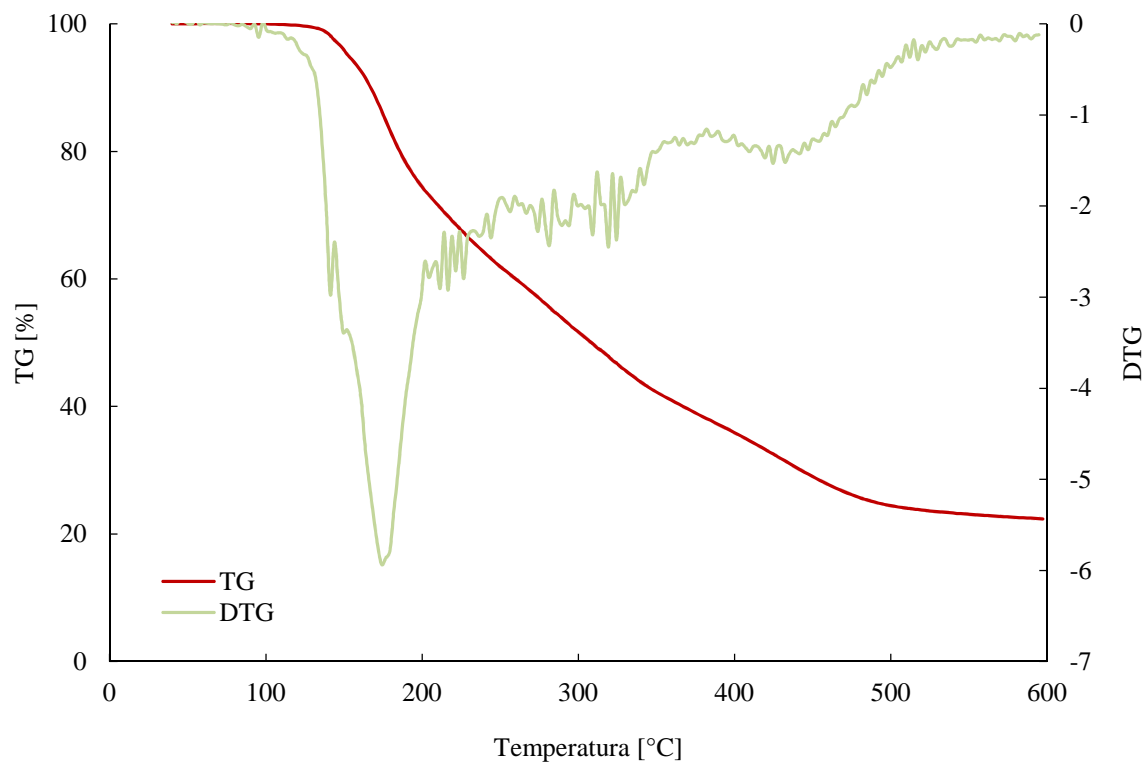
### 5.2.3. Stabilność termiczna

Otrzymane krzywe TG dla pochodnych laktozowych oraz 1,3-propanosultoniu przedstawiono na rysunku 17. Pochodne laktozowe wykazują stabilność termiczną do temperatury 120°C. Po tej temperaturze obserwuje się wyraźny spadek masy badanych związków. Porównanie otrzymanych krzywych TG 1,3-propanosultoniu (130°C) oraz N-alkilaminolaktozydów (ok.110°C) i laktozy (225°C) świadczyć może o zajściu reakcji.

Również dla pochodnych laktozowych otrzymano równoległe krzywe DTG – pochodne krzywej termogravimetrycznej względem temperatury, co wskazuje na podobny mechanizm termicznego rozpadu tych surfaktantów, który wydaje się być niezależny od rodzaju łańcucha hydrofobowego cząsteczki. Oznacza to, że najbardziej termicznie stabilną częścią cząsteczki tych surfaktantów jest ich część cukrowa. Na rysunku 18 przedstawiono wyniki różnicowej analizy termogravimetrycznej dla pochodnej C12S3L, pozostałe stanowią rysunki w załączniku.



Rys. 17. Krzywa analizy termicznej TG dla otrzymanych pochodnych laktozowych C12S3L i C14S3L



Rys.18. Krzywa analizy termicznej TG i DTG dla otrzymanej pochodnej C12S3L

Tabela 17. Temperatura topnienia dla chlorowodorków N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-laktozydoamoniowych

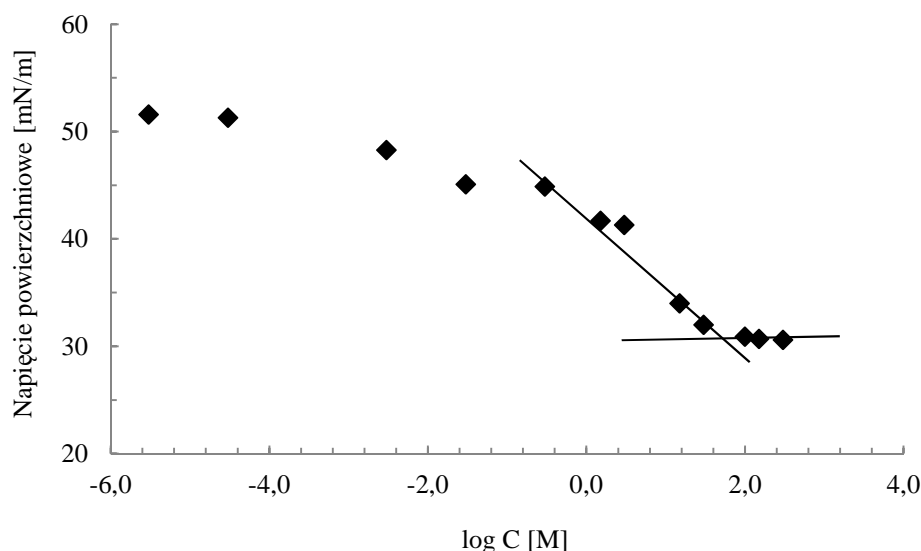
Nazwa surfaktantu	Temperatura topnienia doświadczalna
chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-laktozydoamoniowy	120° C
chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-tetradecylo-N-laktozydoamoniowy	117° C

## 6. Właściwości użytkowe nowych surfaktantów cukrowych

### 6.1. Krytyczne stężenie micelarne

Pomiar napięcia równowagowego (statycznego) powierzchniowego roztworów wodnych chlorowodorków N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-glukozydoamoniowych przeprowadzono dla różnych stężeń badanych surfaktantów w stałej temperaturze 22°C. Rysunek 19 jest typowym przykładem uzyskanej zależności napięcia powierzchniowego od logarytmu dziesiętnego ze stężenia surfaktantu. Przedstawia on izotermę napięcia powierzchniowego wykreśloną dla chlorowodorku N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydoamoniowego. Przedstawiona na rysunku 19 zależność może być interpretowana jako wykres krzywoliniowy w zakresie bardzo niskich stężeń surfaktantu, który w zakresie pośrednich stężeń tworzy odcinek prostoliniowy o wyraźnym ujemnym nachyleniu. W zakresie wysokich stężeń badanego surfaktantu obserwuje się odcinek prostoliniowy o stałej wartości napięcia powierzchniowego. Punkt przecięcia się tych dwóch ostatnich odcinków prostoliniowych wyznaczono na drodze obustronnej liniowej ekstrapolacji obu odcinków prostoliniowych stosując metodę najmniejszych kwadratów. Tak wyznaczony punkt przecięcia wyraźnie widoczny na przedstawionym wykresie można zinterpretować jako wartość krytycznego stężenia micelarnego (CMC) dla chlorowodorku N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydoamoniowego.





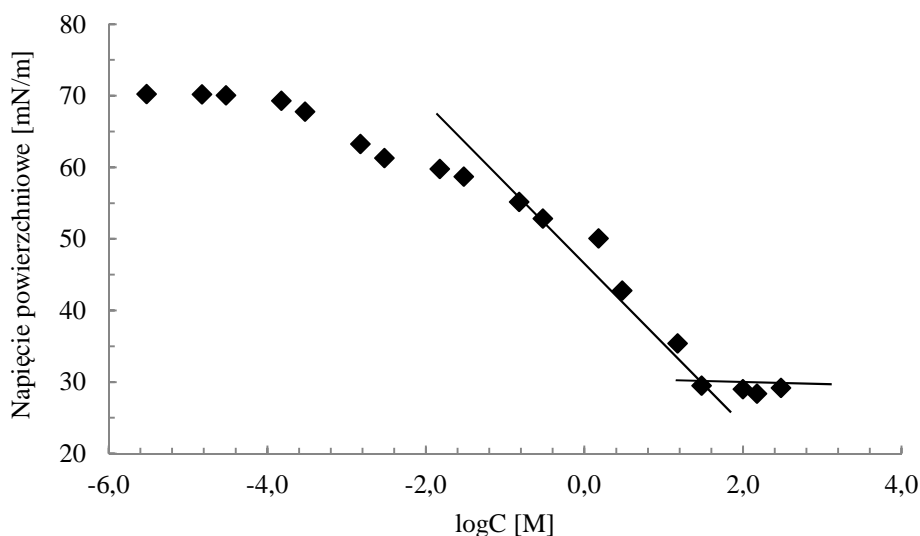
Rys.19. Izoterma napięcia powierzchniowego dla chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydoamoniowego

Na podstawie otrzymanych izoterm napięcia powierzchniowego wyznaczono wartość krytycznego stężenia micelnego dla wszystkich otrzymanych związków. Izotermy napięcia powierzchniowego pozostałych chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydoamoniowego stanowią rysunki załącznika pracy. Wyznaczone wartości CMC przedstawiono w tabeli 18. Na podstawie wyznaczonych wartości CMC dla pochodnych glukozydowych stwierdzono zależność wartości logarytmu naturalnego CMC od liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym. Wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w szeregu homologicznym następuje spadek wartości CMC.

Tabela 18. CMC dla chlorowodorów N-(3-propanosulfonianów)-N-alkiloaminoglukozydamiowych

Nazwa związku	CMC [mM]
chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-oktylo-N-glukozydoamoniowy	100
chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-decylo-N-glukozydoamoniowy	15
chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydoamoniowy	4
chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-tetradecylo-N-glukozydoamoniowy	1,5

Rysunek 20 jest typowym przykładem uzyskanym zależności napięcia powierzchniowego od logarytmu dziesiętnego ze stężenia surfaktantu. Przedstawia on izotermę napięcia powierzchniowego wykreśloną dla chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-laktozydoamoniowego.



Rys. 20. Izoterma napięcia powierzchniowego dla chlorowodorku N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-laktozydoamoniowego

Przedstawiona na rysunku 20 zależność może być interpretowana jako wykres krzywoliniowy w zakresie bardzo niskich stężeń surfaktantu, który w zakresie pośrednich stężeń tworzy odcinek prostoliniowy o wyraźnym ujemnym nachyleniu. W zakresie wysokich stężeń badanego surfaktantu obserwuje się odcinek prostoliniowy o stałej wartości napięcia powierzchniowego. Punkt przecięcia się tych dwóch ostatnich odcinków prostoliniowych wyznaczono podobnie jak dla pochodnych glukozy i zinterpretowano go jako wartość krytycznego stężenia micelnego (CMC) dla chlorowodorku N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-laktozydoamoniowego.

Na podstawie tak otrzymanych izoterm napięcia powierzchniowego wyznaczono wartość krytycznego stężenia micelnego dla wszystkich otrzymanych związków. Izotermę napięcia powierzchniowego dla chlorowodorku N-(3-propanosulfonianu)-N-tetradecylo-N-laktozydoamoniowego stanowi rysunek załącznika pracy. Wyznaczone wartości CMC przedstawiono w tabeli 19. Z otrzymanych wartości CMC dla pochodnych laktozowych wynika, że wzrost długości łańcucha alkilowego obniża wartość CMC. Owa zależność dotyczy zarówno otrzymanych pochodnych glukozy jak i laktozy, z tym, że te drugie przy tej samej liczbie atomów węgla w łańcuchu alkilowym posiadają CMC niższe od pochodnych, wynika to z różnicy budowy głowy polarnej surfaktantu. W przypadku pochodnych laktozowych jest ona mniejsza od glukozy, w wyniku czego będą one w znacznym stopniu obniżać wielkość tworzących się micel.

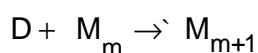
Tabela 19. CMC dla chlorowodorków N-(3-propanosulfonianów)-N-alkiloaminolaktozydamiowych

Nazwa związku	CMC mM
chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-laktozydoamoniowy	3,0
chlorowodorek N-(3-propanosulfonianu)-N-tetradecylo-N-laktozydoamoniowy	0,75

## 6.2. Termodynamika procesu asocjacji micelarnej

Proces tworzenia się micel w roztworach wodnych może być opisany za pomocą funkcji termodynamicznych. Elementami tych funkcji są entropia i entalpia swobodna, które można przedstawić w postaci sumy udziałów poszczególnych elementów strukturalnych surfaktanta (Zieliński, 2009). Na rysunku nr przedstawiono zależność molowej entalpii swobodnej procesu tworzenia się micel w wodnych roztworach chlorowodorków N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydoamoniowych oraz chlorowodorków N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-laktozydoamoniowych jako funkcje liczby atomów węgla w łańcuchach hydrofobowych tych surfaktantów.

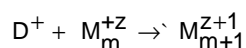
Wartości funkcji termodynamicznych dla procesu tworzenia się asocjatyw micelarnych w wodnych roztworach otrzymanych nowych surfaktantów cukrowych określona stosując do tego celu opisany w literaturze model najbardziej prawdopodobnego rozmiaru micel [Zieliński, 2009]. W modelu tym zakłada się, że informacje jakie można uzyskać na podstawie doświadczalnych wartości CMC dotyczą procesu przyłączenia jednego dodatkowego monomeru surfaktantu do istniejącej obecnej w roztworze miceli o najbardziej prawdopodobnym rozmiarze  $m$ . Dla surfaktantów niejonowych model ten można przedstawić następującym schematem:



Zgodnie z tym modelem wartość standardowej molowej entalpii swobodnej  $\Delta G_m^0$  procesu opisywanego przez ten model opisuje równanie:

$$\Delta G_m^0 = R T \ln X_{\text{CMC}}$$

Dla surfaktantów kationowych model ten dotyczy procesu przyłączenia jednego dodatkowego jonu surfaktantu  $D^+$  do obecnej w roztworze miceli o najbardziej prawdopodobnym rozmiarze (o liczbie agregacji  $m$  i ładunku  $+z$ ), co można przedstawić następującym schematem:

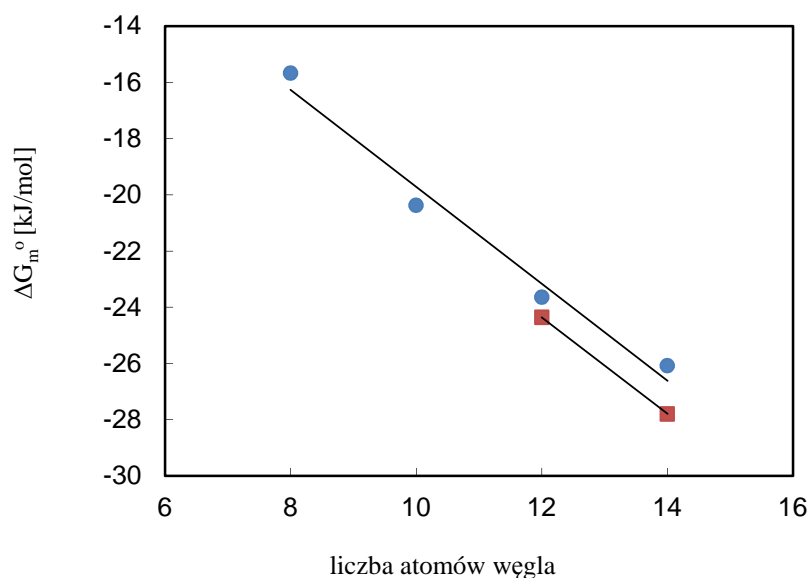


Zgodnie z tym modelem wartość standardowej molowej entalpii swobodnej  $\Delta G_m^0$  procesu opisywanego przez ten model opisuje równanie:

$$\Delta G_m^0 = R T \ln X_{CMC}$$

Warto zauważyć, że model najbardziej prawdopodobnego rozmiaru micel prowadzi do identycznych wyrażen na wartość standardowej molowej entalpii swobodnej  $\Delta G_m^0$  procesów związanych z tworzeniem się układów micelarnych w roztworach zarówno niejonowych jak i jonowych surfaktantów. W powyższych równaniach wielkość  $X_{CMC}$  oznacza wartość CMC wyrażoną jako ułamek molowy surfaktantu w roztworze, R – stałą gazową, T – temperaturę absolutną.

Stosując ten model na podstawie doświadczalnych wartości CMC wyznaczonych dla wodnych roztworów nowych surfaktantów cukrowych obliczono wartości molowej entalpii swobodnej  $\Delta G_m^0$  procesu micelizacji a otrzymane wartości liczbowe przedstawiono graficznie jako funkcję liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym odpowiednich surfaktantów, co przedstawiono na rys. 20.



Rys. 20. Wartość molowej entalpii swobodnej  $\Delta G_m^0$  procesu tworzenia się micel dla pochodnych glukozy i laktozy w zależności od liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym

Jak wynika z danych zamieszczonych na rys.20 znaleziona zależności wykazują przebieg prostoliniowy o podobnym nachyleniu. Oznacza to, że zależność wielkości molowej entalpii swobodnej procesu tworzenia się micel w roztworach wodnych obydwu grup nowo otrzymanych surfaktantów można przedstawić jako sumę udziałów głowy polarnej  $G_m^o(HG)$ , terminalnej grupy metylowej ( $CH_3$ ) oraz grup metylenowych ( $CH_2$ ) łańcucha alkilowego cząsteczki. Zależność tę można opisać następującym empirycznym równaniem:

$$\Delta G_m^o = \Delta G_m^o(HG) + (N - 1) \Delta G_m^o(CH_2) + \Delta G_m^o(CH_3)$$

gdzie:  $\Delta G_m^o(HG)$ - udział głowy polarnej do molowej entalpii swobodnej, która obejmuje swym zakresem również grupę  $\alpha$ -metylenową łańcucha alkilowego cząsteczki,  $\Delta G_m^o(CH_2)$ - udział grupy metylenowej do molowej entalpii swobodnej,  $\Delta G_m^o(CH_3)$ - udział grupy metylowej do molowej entalpii swobodnej, N- liczba atomów węgla w łańcuchu hydrofobowym cząsteczki surfaktantu.

Dla udziału końcowej grupy metylowej łańcucha hydrofobowego cząsteczki surfaktantu, przyjęto założenie, iż wartość liczbowa udziału przeniesienia grupy metylowej ze środowiska wodnego do ciekłego węglowodoru równy jest -3,35 kJ/mol. Założenie to zostało przyjęte ze względu na brak odpowiednich danych doświadczalnych dla grupy metylowej. Analogiczne założenie jest przyjmowane w literaturze przez wielu autorów.

Tak wyznaczone udziały grupy polarnej i metylenowej do wartości molowej entalpii swobodnej procesu tworzenia się micel w wodnych roztworach dla obydwóch szeregów homologicznych otrzymanych nowych surfaktantów wyznaczono za pomocą liniowej metody najmniejszych kwadratów, a ich wartości liczbowe przedstawiono w tabeli 20.

*Tabela 20. Udział grupy polarnej  $\Delta G_m^o(HG)$  i metylenowej  $\Delta G_m^o(CH_2)$  do wartości molowej entalpii swobodnej procesu tworzenia się micel w wodnych roztworach otrzymanych surfaktantów*

	$\Delta G_m^o(HG)$	$\Delta G_m^o(CH_2)$
Chlorowodorki N-(3-propanosulfonianu)-N-alkilo-N-glukozydoamoniowego	-0,84 [kJ/mol]	-1,72 [kJ/mol]
Chlorowodorki N-(3-propanosulfonianu)-N-alkilo-N-laktozydoamoniowego	-2,11 [kJ/mol]	-1,72 [kJ/mol]

W tabeli 20 przedstawiono wartości udziałów grupy metylenowej jaki wnoszą one do wartości molowej entalpii swobodnej  $\Delta G_m^0$  procesu tworzenia się micel wyznaczone dla roztworów wodnych pochodnych glukozowych i laktozowych. Ujemna wartość udziału grup polarnej do wartości  $\Delta G_m^0$  wyznaczona dla szeregu homologicznego pochodnej glukozowej wskazuje, że w badanych układach nie tylko łańcuch alkilowy, ale również głowy polarne tych surfaktantów promują tworzenie się micel w roztworach wodnych. Bardziej ujemna wartość udziału grup polarnej do wartości  $\Delta G_m^0$  wyznaczona dla pochodnych laktozowych oznacza, że w roztworach wodnych grupa ta nieco bardziej promuje powstawanie asocjatyw micelanych niż analogiczna grupa polarna zawierająca resztę glukozową, co przejawia się nieco niższymi wartościami krytycznego stężenia micelnego wyznaczonego doświadczalnie dla pochodnych zawierających łańcuchy alkilowe o. identycznej długości.

### 6.3. Adsorpcja powierzchniowa

Podczas prowadzenia pomiarów dynamicznego napięcia powierzchniowego stwierdzono, że dla pochodnych laktozowych wraz z długością łańcucha wydłużał się czas adsorpcji przy najniższym stężeniu do około 4000 s, natomiast przy stężeniu najwyższym był coraz krótszy. Czas adsorpcji roztworów pochodnych glukozowych wydłużał się wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym; dla pochodnej z dwunastowęglowym łańcuchem alkilowym wynosi on około 5000 s przy najniższym mierzonym stężeniu. Na rysunku przedstawiono wykres zależności napięcia powierzchniowego od logarytmu dziesiętnego stężenia dla chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydoamoniowego.

Zależność między obniżeniem napięcia powierzchniowego przez substancję powierzchniowo czynną, a stężeniem tej substancji w fazie objętościowej opisuje empiryczne równanie Szyszkowskiego. Przedstawione poniżej równanie jest spełnione dla rozcieńczonych roztworów wodnych surfaktantów w zakresie stężeń niższych niż CMC :

$$\gamma^{S_z} = \gamma_0 \left[ 1 - B_{S_z} \ln \left( \frac{c}{A_{S_z}} + 1 \right) \right]$$

gdzie:  $\gamma_0$  - napięcie powierzchniowe czystego rozpuszczalnika tj. dla  $c=0$ ,

$A_{S_z}$  i  $B_{S_z}$  są to stałe empiryczne współczynniki równania.

Ilościowej charakterystyki właściwości powierzchniowych wodnych roztworów otrzymanych surfaktantów dokonano na podstawie równania Szyszkowskiego wyznaczając kilka podstawowych wielkości układu opisanych poniżej:

- a) stałe  $A_{sz}$  i  $B_{sz}$  równania Szyszkowskiego
- b) nadmiar powierzchniowy na nasyconej granicy faz  $\Gamma^\infty$

$$\Gamma^\infty = \frac{\gamma_0 B}{RT}$$

- c) swobodna energii adsorpcji  $\Delta G_{ads}$

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln A_{sz}$$

- d) minimalna powierzchnia zajmowana przez pojedynczą zaadsorbowaną cząsteczkę na nasyconej granicy faz  $A_{min}$

$$A_{min} = \frac{1}{N_a \Gamma^\infty}$$

Gdzie w powyższych równaniach symbole oznaczają:

$N_a$  – liczba Avogadro,

$R$  – stała gazowa,

$T$  – temperatura bezwzględna pomiaru

Wartość liczbowa współczynnika  $A_{min}$  pozwala na określenie orientacji zaadsorbowanej cząsteczki na granicy faz, upakowaniu cząsteczek oraz ich wzajemnych oddziaływaniach w warstwie adsorpcyjnej.

*Tabela 21. Charakterystyka właściwości powierzchniowych roztworów powierzchniowych chlorowodorków N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-glukozydoamoniowych oraz chlorowodorków N-(3-propanosulfonianów)-N-alkio-N-laktozydoamoniowych*

Surfaktant	CMC [Mm]	$B_{sz} \cdot 10^2$	$A_{sz} \cdot 10^6$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	$\Gamma^\infty \cdot 10^6$ [mol/m <sup>2</sup> ]	$\Delta G_{ads}$ [kJ/mol]	$A_{min} \cdot 10^{18}$ [m <sup>2</sup> ]
C8S3G	89,047	7,94	$3,25 \cdot 10^{-5}$	2,00	25,17	8,27
C10S3G	14,016	7,19	$2,52 \cdot 10^{-6}$	2,00	31,39	8,14
C12S3G	5,46	6,55	$8,21 \cdot 10^{-7}$	1,89	34,13	8,75
C14S3G	1,03	6,30	$2,55 \cdot 10^{-7}$	1,81	36,98	9,15
C12S3L	6,269	6,92	$1,04 \cdot 10^{-6}$	1,87	33,53	8,84
C14S3L	1,362	3,85	$1,04 \cdot 10^{-11}$	1,71	61,59	9,70

W tabeli 21 zestawiono wyznaczone wartości parametrów procesu adsorpcji powierzchniowej dla wodnych roztworów pochodnych glukozy oraz pochodnych laktozy na podstawie równania Szyszkowskiego. Wartość nadmiaru powierzchniowego na nasyczonej granicy faz ( $\Gamma^\infty$ ) maleje wraz ze wzrostem długości łańcuchów alkilowych w badanych związkach. Natomiast wartość minimalnej powierzchni cząsteczki w warstwie adsorpcyjnej w stanie nasycenia powierzchni międzyfazowej ( $A_{\min}$ ) nieznacznie wzrasta wraz z wzrostem liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowych cząsteczki surfaktantu. Oznacza to, że efektywność adsorpcji pochodnych glukozy i laktozy zależy od liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym.

Warto także zauważyć, że w danym szeregu homologicznym wartość współczynnika  $A_{\min}$  są dla pochodnych glukozy nieco niższe niż dla odpowiednich pochodnych laktozy. Ponieważ wielkość cząsteczki (np. jej pole przekroju poprzecznego) laktozy jest większa od cząsteczki glukozy, powyższy wynik może być interpretowany jako informacja o lokalizacji reszt cukrowych na powierzchni roztworu. Stąd większa wartość powierzchni  $A_{\min}$  dla pochodnych laktozy niż glukozy posiadających łańcuchy alkilowe o identycznej długości.

## 6.4. Dynamiczne napięcie powierzchniowe

### Metoda maksymalnego ciśnienia pęcherzyka powietrza

Pomiary dynamicznego napięcia powierzchniowego maksymalnego ciśnienia pęcherzyka powietrza przeprowadzono za pomocą tensjometru Sita T60, który rejestruje zmiany napięcia powierzchniowego w czasie od 30 ms do 60,000 ms. Metoda, ta pozwala na uzyskanie zależności między czasem życia pęcherzyka a ciśnieniem działającym na powierzchnię.

Dynamiczne napięcie międzyfazowe surfaktantów zależy od szybkości dyfuzji monomerów i micel, natomiast dysocjacja procesu micelizacji stanowi dodatkowe źródło transportu cząsteczek surfaktantu. Przy założeniu znanych stałych aproksymacji długiego i krótkiego czasu procesu micelarnej dysocjacji, można oszacować dynamikę adsorpcji a zatem dynamiczne napięcie micelarnych roztworów oraz oszacować tempo stałej dysocjacji micelarnej od zmierzonego napięcia dynamicznego roztworów micelarnych surfaktantów.



Na podstawie danych dynamicznego napięcia międzyfazowego dla micelarnych roztworów oszacowano wielkość stałej stopy dysocjacji miceli według równania:

$$\frac{[d\gamma/dt^{-1/2}]_{CMC}}{[d\gamma/dt^{-1}]_{c>CMC}} = \alpha \left(\frac{k_2\pi}{4}\right)^{1/2} = \alpha \left(\frac{\pi}{4}\right)^{1/2} \tau^{-1/2}$$

$k_2$  – stała dysocjacji micel, która jest odwrotnie proporcjonalna do czasu relaksacji powolnego procesu kinetyki miceli,  $k_2 = \tau_2^{-1}$ ,

$\alpha$  – wartością względną stężenia monomerów w roztworach o stężeniach wyższych od wartości CMC, w odniesieniu  $c = CMC$ .

Wartość pochodnej  $d\gamma/dt^{-1/2}$  jest aproksymowana dla długiego czasu wartości dynamicznego napięcia międzyfazowego została wyznaczona z zależności napięcia dynamicznego międzyfazowego od odwrotności pierwiastka z efektywnego wieku powierzchni kropli dla  $t \rightarrow \infty$  przy stężeniu  $c=CMC$ .

Natomiast pochodna  $d\gamma/dt^{-1}$  jest zależnością napięcia dynamicznego od pierwiastka z efektywnego wieku powierzchni kropli dla  $t \rightarrow \infty$  dla stężeń powyżej CMC. W przypadku niedostępnych odpowiednich danych doświadczalnych dotyczących stopnia dysocjacji micel utworzonych w wodnych roztworach jonowych surfaktantów dobrym przybliżeniem jest przyjęcie, że micelle takie (przynajmniej w roztworach rozcieńczonych) są całkowicie zdysocjowane na jony.

Z teorii procesu kinetyki dysocjacji miceli wynika, iż odwrotność długiego czasu relaksacji jest funkcją i wzrasta wraz z względnym stężeniem micelarnym roztworów, a wzrost ten podczas aproksymacji ma charakter liniowy lub wykładniczy co pokazuje poniższe równanie:

$$\tau_2^{-1} = k_2 = k_{20} \left(\frac{c - CMC}{CMC}\right)^m$$

gdzie  $k_{20}$  jest wartością stałą. Dlatego wartość  $k_2$  nie jest stała i zależy nie tylko od temperatury, ale również od stężenia surfaktantu.

Jeżeli proces adsorpcji cząsteczek surfaktantów przebiega w obszarze dyfuzyjnym wówczas wartości współczynników dyfuzji  $D$  adsorbujących się związków można oszacować na podstawie równania Warda i Tordai'a:

$$\frac{d\gamma}{dt^{-1/2}} = \frac{RT\Gamma^2}{c} \left(\frac{\pi}{4D}\right)^{1/2}$$

gdzie:  $R$ - stała gazowa,

$T$ - temperatura,

$D$ - współczynnik dyfuzji,

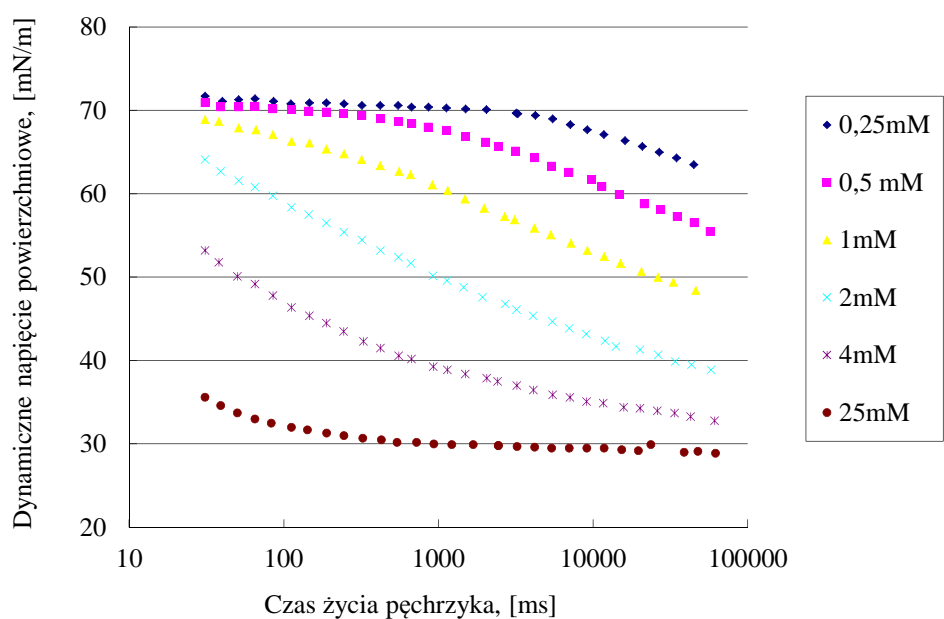
$\Gamma$ - nadmiar powierzchniowy

Pomiar właściwości dynamicznych ma zastosowanie technologiczne w procesach, w których na granicy faz powietrze/woda tworzone są piany lub w sytuacjach, gdzie surfaktanty dyfundują do nowej fazy na granicy faz: ciecz1/ciecz2 (np. w procesach emulgowania) lub na granicy powierzchni ciała stałego/ciecz (np. w procesach zwilżania tkanin) [Patist A, 1998].

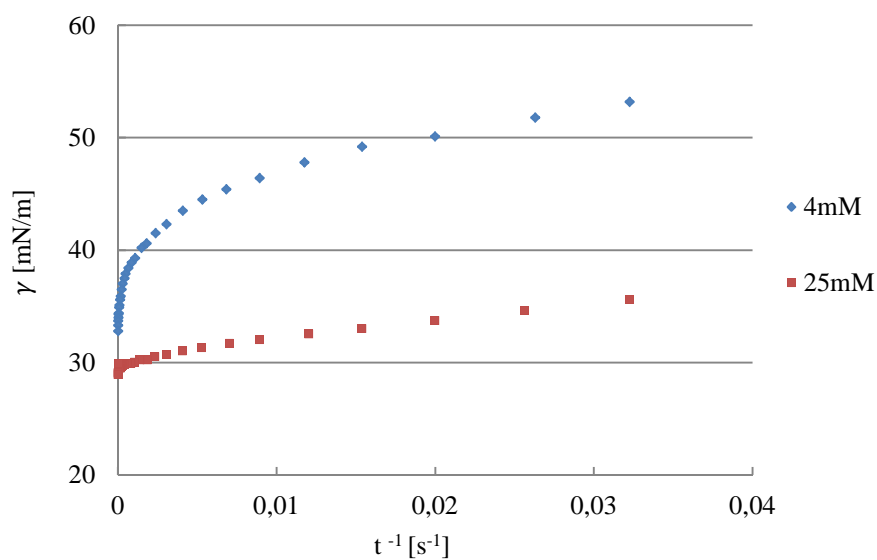
W ramach niniejszej pracy przeprowadzono pomiary dynamicznego dla wodnych roztworów wszystkich otrzymanych nowych pochodnych glukozowych i laktozowych, a otrzymane wyniki przedstawiono w postaci graficznej jako zależność dynamicznego napięcia powierzchniowego od czasu życia pęcherzyka.

Rysunek 21 przedstawia przykładowy wykres zależności dynamicznego napięcia powierzchniowego od czasu życia pęcherzyka otrzymany dla wodnych roztworów pochodnej glukozowej C12S3G w temperaturze 20°C. Analogiczne wykresy otrzymane dla pozostałych pochodnych stanowią rysunki zamieszczone w załączniku.

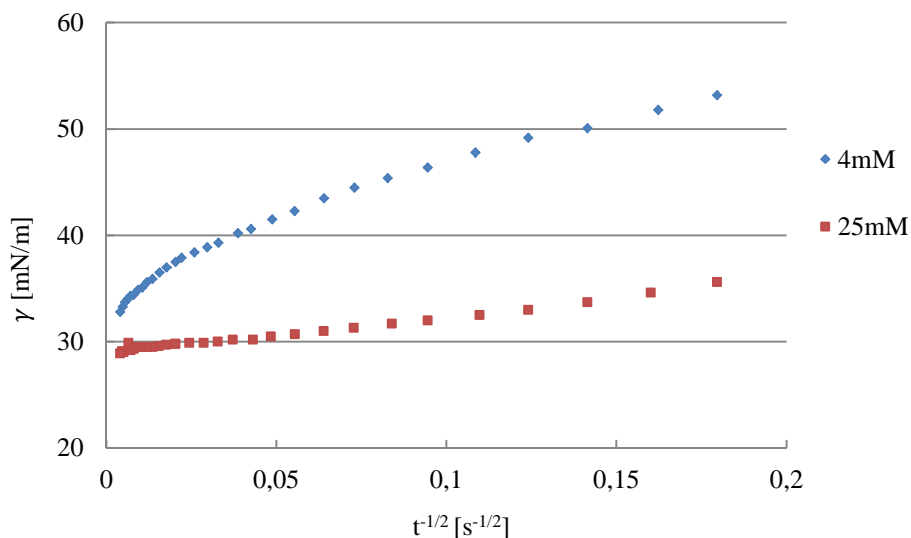
Z danych przedstawionych na rys. 21 wynika, że równowaga adsorpcji ustala się tym szybciej im wyższe jest stężenie badanego surfaktantu. Można zauważyć, że w przypadku wodnych roztworów pochodnej glukozowej C12S3G dla najwyższego badanego stężenia tj. 25 mM równowaga adsorpcji ustala się po czasie około 200 sekund, o czym świadczy stałość wartości napięcia powierzchniowego. Oznacza to, że po tym czasie powierzchnia roztworu zostaje całkowicie obsadzona cząsteczkami tego surfaktantu. W przypadku niższych stężeń proces obsadzania powierzchni i tworzenia się warstwy powierzchniowej trwa znacznie dłużej.



Rys. 21. Zależność dynamicznego napięcia powierzchniowego wodnych roztworów pochodnej glukozowej od czasu życia pęcherzyka w temperaturze 20°C. Stężenia C12S3G podano na rysunku

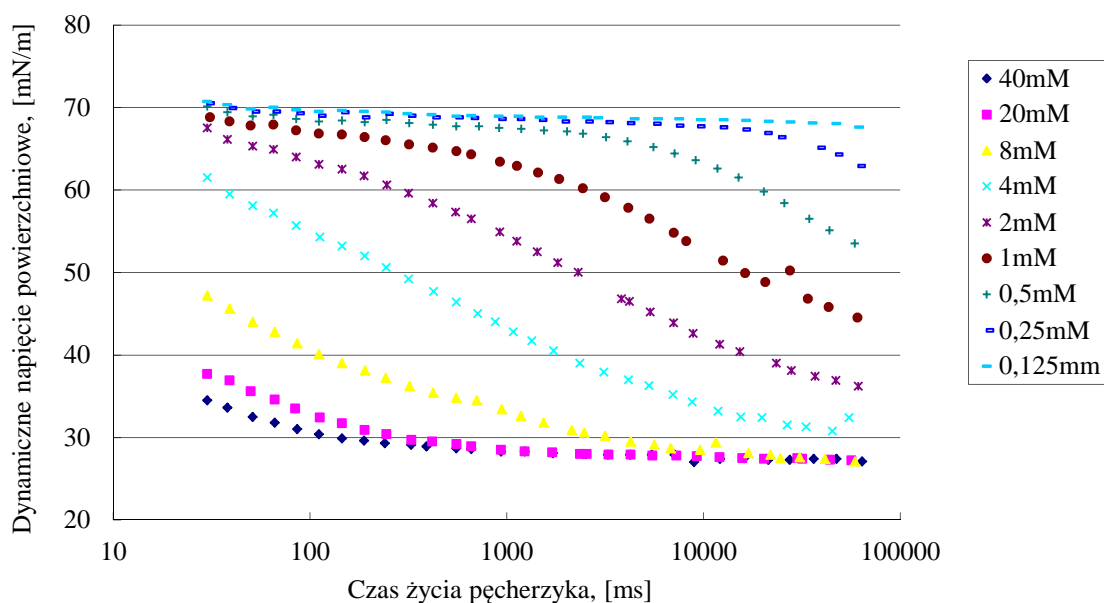


Rys. 22. Wpływ czasu życia pęcherzyka na wartość dynamicznego napięcia powierzchniowego wodnych roztworów pochodnej glukozowej zawierającej micelle w temperaturze 20°C. Stężenia C12S3G = 4mM i 25mM

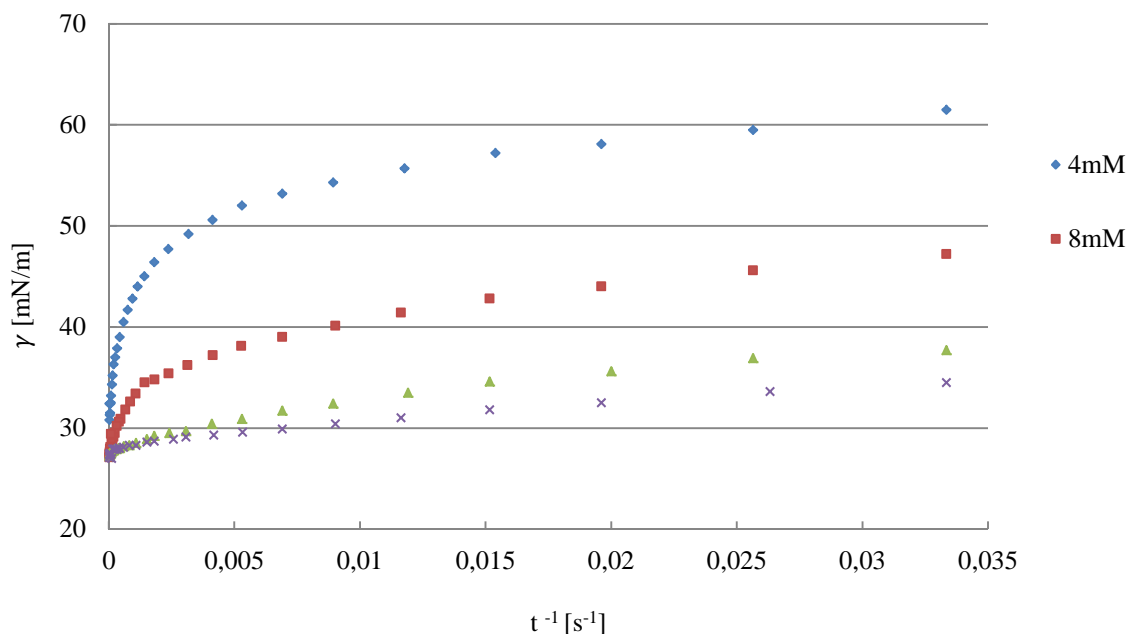


Rys. 23. Dynamiczne napięcie powierzchniowe roztworów wodnych pochodnej zawierające układy micelarne w temperaturze 20°C. Stężenia C12S3G = 4mM i 25mM

Rysunek 24 przedstawia przykładowy wykres zależności dynamicznego napięcia powierzchniowego od czasu życia pęcherzyka otrzymany dla wodnych roztworów pochodnej laktozowej C12S3L w temperaturze 20°C. Analogiczne wykresy otrzymane dla pochodnej C14S3L stanowią one rysunek w załączniku. Na podstawie analizy otrzymanych danych doświadczalnych można stwierdzić, że dla wodnych roztworów pochodnej laktozowej C12S3L równowaga adsorpcyjna ustala się tym szybciej im wyższe jest stężenie badanego surfaktantu.

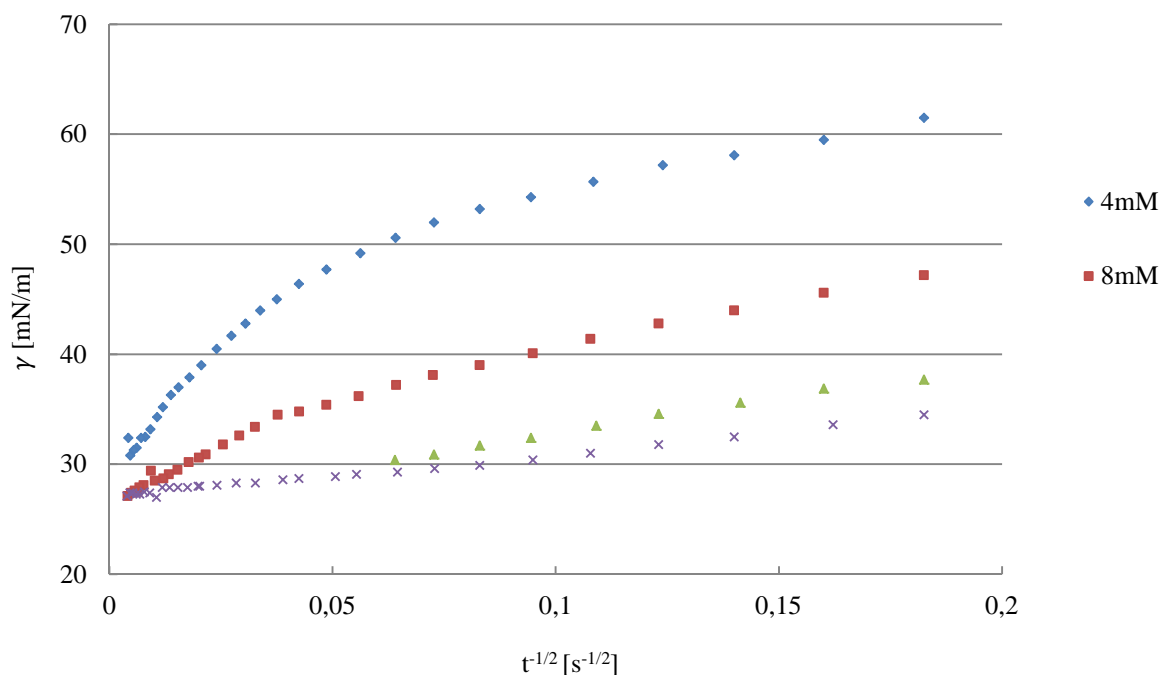


Rys. 24. Zależność dynamicznego napięcia powierzchniowego wodnych roztworów pochodnej laktozowej od czasu życia pęcherzyka w temperaturze 20°C. Stężenia C12S3L podano na rysunku



Rys. 24. Wpływ czasu życia pęcherzyka na wartość dynamicznego napięcia powierzchniowego wodnych roztworów pochodnej laktozowej zawierającej micelle w temperaturze 20°C. Stężenia C12S3L = 4mM i 8mM

Przy najwyższym badanym stężeniu pochodnej laktozowej tj. 40 mM równowaga adsorpcji ustala się po czasie około 200 sekund, o czym świadczy stałość wartości napięcia powierzchniowego. Oznacza to, że po tym czasie powierzchnia roztworu zostaje całkowicie obsadzona przez cząsteczki tego surfaktantu. W przypadku niższych stężeń pochodnej laktozowej proces obsadzania powierzchni i tworzenia się warstwy powierzchniowej trwa znacznie dłużej.



Rys.25. Dynamiczne napięcie powierzchniowe roztworów wodnych pochodnej laktozowej zawierające układy micelarne w temperaturze 20°C. Stężenia C12S3L= 4mM i 25mM

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów dynamicznego napięcia powierzchniowego wodnych roztworów otrzymanych surfaktantów oszacowano wartości współczynnika D ich cząsteczek oraz wartości stałej dysocjacji micel  $k_2$  utworzonych w roztworach badanych pochodnych glukozowych i laktozowych, a ich wartości liczbowe zestawiono w tabeli 22.

Odwrotność wartości liczbowej stałej szybkości dysocjacji micel  $k_2$  oznaczana zazwyczaj symbolem  $\tau_2$  odpowiadające wartości czasu relaksacji etapu wolnego procesu tworzenia się micel. Wartość ta ma duże znaczenie praktyczne ponieważ stanowi podstawę do oszacowania czasu przebywania monomeru w strukturze miceli,  $T_m$ , który określany jest w literaturze jako czas życia miceli. Czas ten można obliczyć ze wzoru:

$$T_m = m \cdot \tau$$

gdzie:  $m$  – średnia liczba agregacji micel.

Tabela 22. Stała szybkości procesu dysocjacji micel i czas życia micel

C8S3G					
C [mM]	$d\gamma/dt^{-1/2}$ [mM/m)(s <sup>-1/2</sup> )	$d\gamma/d(1/t)$	$k_2$ [s <sup>-1</sup> ]	$T_m$ [s]	D [m <sup>2</sup> /s]
4	8,23	30,65	0,09	217,5	9,366*10 <sup>-12</sup>
8	13,88	50,29	0,10	206,1	
100	30,70	110,84	0,10	204,6	

C10S3G					
C [mM]	$d\gamma/dt^{-1/2}$ [mM/m)(s <sup>-1/2</sup> )	$d\gamma/d(1/t)$	$k_2$ [s <sup>-1</sup> ]	$T_m$ [s]	D [m <sup>2</sup> /s]
4	48,62	180,71	0,09	390,4	1,93*10 <sup>-12</sup>
8	47,39	168,87	0,10	358,9	
15	43,68	154,36	0,10	353,0	
20	42,49	152,41	0,10	363,6	

C12S3G					
C [mM]	$d\gamma/dt^{-1/2}$ [mM/m)(s <sup>-1/2</sup> )	$d\gamma/d(1/t)$	$k_2$ [s <sup>-1</sup> ]	$T_m$ [s]	D [m <sup>2</sup> /s]
4	79,20	297,84	0,09	555,0	8,89*10 <sup>-12</sup>
25	42,31	154,28	0,10	521,8	

C14S3G					
C [mM]	$d\gamma/dt^{-1/2}$ [mM/m)(s <sup>-1/2</sup> )	$d\gamma/d(1/t)$	$k_2$ [s <sup>-1</sup> ]	$T_m$ [s]	D [m <sup>2</sup> /s]
2	103,85	384,97	0,09	755,1	2,12*10 <sup>-12</sup>
4	103,18	368,46	0,10	700,7	
8	75,76	271,63	0,10	706,3	
10	100,82	360,92	0,10	704,2	
15	80,84	302,87	0,09	771,3	

C12S3L					
C [mM]	$d\gamma/dt^{-1/2}$ [mM/m)(s <sup>-1/2</sup> )	$d\gamma/d(1/t)$	$k_2$ [s <sup>-1</sup> ]	$T_m$ [s]	D [m <sup>2</sup> /s]
4	81,26	302,00	0,09	542,2	2,58 *10 <sup>-12</sup>
8	80,09	285,10	0,10	497,3	
20	61,03	216,25	0,10	492,9	
40	46,86	167,37	0,10	500,7	

C14S3L					
C [mM]	$d\gamma/dt^{-1/2}$ [mM/m)(s <sup>-1/2</sup> )	$d\gamma/d(1/t)$	$k_2$ [s <sup>-1</sup> ]	$T_m$ [s]	D [m <sup>2</sup> /s]
1	10,77	38,29	0,10	694,7	2,44 *10 <sup>-13</sup>
2	78,40	277,30	0,10	687,3	
4	111,51	399,08	0,10	703,8	
8	75,41	268,05	0,10	694,3	

Ze względu na brak doświadczalnych wartości liczby agregacji micel utworzonych w wodnych roztworach nowo otrzymanych surfaktantów, przyjęto założenie, że ich liczby agregacji są zbliżone do wartości typowych rozmiarów micel innych surfaktantów opisanych w literaturze. Z danych literaturowych wiadomo, że średnia liczba agregacji bardzo zależy od głównie od długości łańcucha alkilowego i dla wielu jonowych surfaktantów wynosi ona około 20 dla pochodnych oktylowych, 36 – dla pochodnych decylowych, 55 – dla pochodnych dodecylowych oraz 70 – dla pochodnych tetradecylowych [Zieliński, 2009].

Przyjmując z konieczności takie oszacowanie liczb agregacji wyznaczono czasy życia micel badanych surfaktantów, które zestawiono w tabeli 22.

Jak wynika z uzyskanych oszacowań czas życia miceli w sposób istotny zależy od długości łańcucha alkilowego cząsteczki. A w mniejszym stopniu od rodzaju głowy polarnej. Jak można zauważyć czas życia monomerów wewnątrz struktur micelarnych dla micel utworzonych przez pochodne laktozowe jest nieco krótszy niż dla pochodnych glukozy o tym samym łańcuchu alkilowym i tym samym stężeniu w roztworze. Jak można zauważyć wzrost długości łańcucha alkilowego powoduje wzrost czasu życia miceli. Wynik ten jest jakościowo zrozumiały, gdyż cząsteczka o większym rozmiarze (zwiększej długości łańcucha alkilowego) potrzebuje więcej czasu aby zająć miejsce wewnątrz miceli a następnie opuścić micelę i zająć miejsce w roztworze międzymicelarnym. Średni czas życia cząsteczek monomerów badanych nowych surfaktantów pochodnych glukozy jest rzędu 3-4 min dla pochodnych oktylowych, 6-7 minut dla pochodnych decylowych, 8-9 minut dla pochodnych dodecylowych oraz 11-13 minut dla pochodnych tetradecylowych. Tak długie czasy życia cząsteczek monomerów surfaktantów w strukturach tworzonych przez nie w roztworach wodnych agregatach micelarnych wynikać mogą ze stosunkowo niewielkiej ruchliwości tych cząsteczek, których miarą są liczbowe wartości współczynnika dyfuzji  $D$  zestawione także w tabeli 22. Warto zauważyć, że wartości współczynnika dyfuzji dla pochodnych laktozy są niższe od odpowiednich tych współczynników znalezionych dla pochodnych glukozy zawierających łańcuchy alkilowe o identycznej długości. Wynik ten potwierdza intuicyjne przypuszczenie, że większe objętościowo cząstki (w tym przypadku cząsteczki pochodne laktozy) poruszają się wolniej niż znacznie mniejsze. Oznacza to, że na skutek niższej dyfuzyjności cząsteczek nowych surfaktantów pochodnych laktozy struktura warstwy powierzchniowej ich wodnych roztworów tworzy się znacznie wolniej niż to ma miejsce w przypadku nowych surfaktantów pochodnych glukozy.



## 6.5. Właściwości zwilżające

Z towaroznawczego punktu widzenia zdolność zwilżająca (krótko zwilżalność) ciał stałych przez preparaty użytkowe jest jedną z bardzo ważnych właściwości użytkowych surfaktantów i produktów zawierających tego rodzaju składniki. Zdolność zwilżania powierzchni ciała stałego zależy zarówno od właściwości zwilżanej powierzchni jak i cieczy zwilżającej. Wartością charakteryzującą zdolność zwilżania powierzchni ciał stałych przez ciecze lub roztwory jest kąt zwilżania. Jest to kąt zawarty między płaszczyznami stycznymi do powierzchni: ciało stałe-ciecz i ciecz-gaz w punkcie zetknięcia się tych powierzchni, w tzw. punkcie potrójnym [Zieliński 2009].

### 6.5.1. Chlorowodorki N-(3-propanosulfonianu)-N-alkilo-N-glukozydoamoniowego

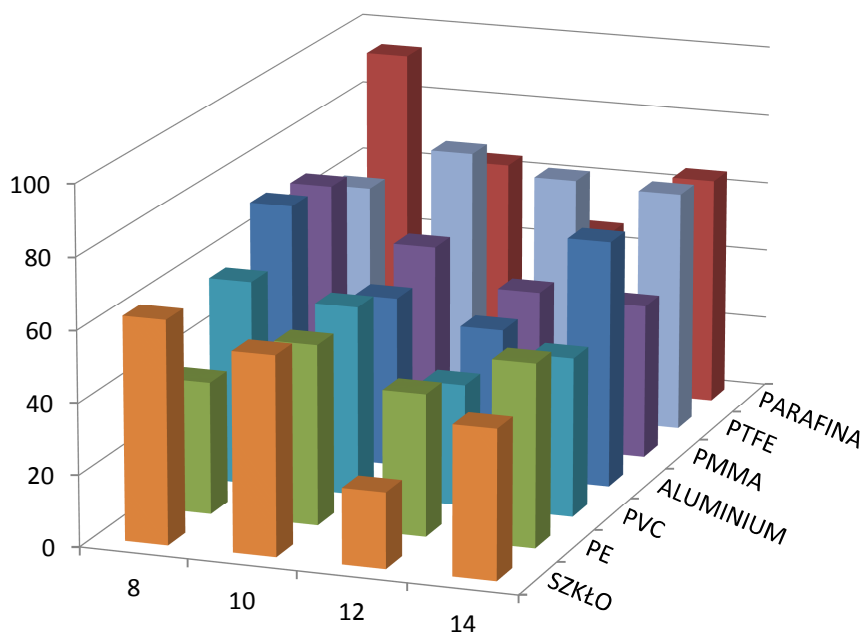
W celu wyznaczenia kąta zwilżania powierzchni różnych ciał stałych przez wodne roztwory nowo otrzymanych surfaktantów cukrowych zastosowano pomiary goniometryczne. Pomiary kąta zwilżania przeprowadzono dla 6 różnych gładkich powierzchni, przy stężeniu roboczym wodnych roztworów równym 10 mM. Stężenie to dla niektórych związków znajdowało się poniżej, a dla niektórych powyżej wartości CMC. Przedstawione w tabeli 23 wartości kątów zwilżania badanych powierzchni przez roztwory otrzymanych surfaktantów są zmierzone w 15 sekundzie po osadzeniu kropli na badanej powierzchni, ze względu na długi czas dochodzenia do stanu równowagi.

Tabela 23. Wartości kąta zwilżania różnych powierzchni przez 10 mM wodne roztwory chlorowodorków N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-glukozydoamoniowych

Związek	Szkło	Aluminium	Parafina	PE	PMMA	PVC	PTFE
C8S3G	62,5	71,33	93,94	37,15	69,68	57,42	61,84
C10S3G	55,76	47,8	64,14	50,51	54,75	53,12	74,66
C12S3G	21,15	41,61	46,57	39,93	44,51	34,22	69,38
C14S3G	41,69	69,27	64,72	51,31	43,44	44,64	68,04

Rysunek 26 przedstawia wartości kątów zwilżania różnych powierzchni przez roztwory wodne pochodnych glukozydowych. Roztwory wodne pochodnych glukozydowych należą do cieczy częściowo zwilżających ponieważ kąt zwilżania zawarty jest pomiędzy 0 a 90 stopni.

Jak wynika z przedstawionego poniżej wykresu roztwory pochodnych glukozy wykazują dobre właściwości zwilżające.



Rys. 26. Zależność kąta zwilżania od liczby atomów węgla dla pochodnych glukozy

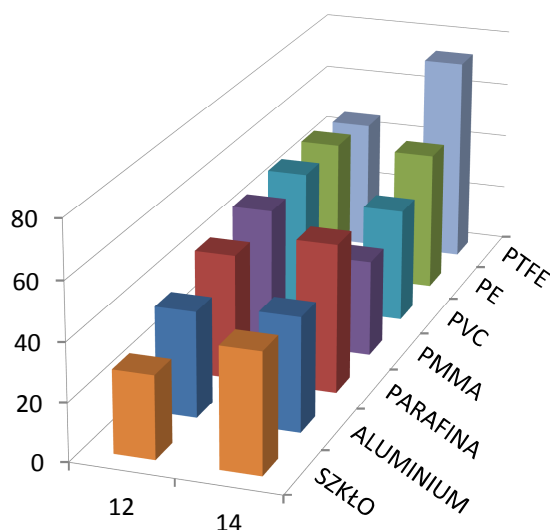
### 6.5.2. Chlorowodorki N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-laktozydoamoniowych

Wyniki analogicznych pomiarów wartości kąta zwilżania powierzchni różnych ciał stałych przez wodne roztwory nowych surfaktantów cukrowych będących pochodnymi laktozy zostały zamieszczone w tabeli 24. W porównaniu do pochodnych glukozy otrzymane surfaktanty z ugrupowaniem laktozowym wykazują lepsze właściwości zwilżające w stosunku do badanych powierzchni. Na podstawie wykonanych pomiarów kąta zwilżania można stwierdzić, iż roztwory wodne pochodnych laktozowych należą do układów częściowo zwilżających powierzchnie badanych ciał stałych, ponieważ wyznaczone doświadczalnie wartości kątów zwilżania odpowiadają kątom ostrym.

Na rysunku 27 przedstawiono wartości kąta zwilżania w zależności od długości łańcucha węglowego w łańcuchu alkilowym. Jak wynika z przedstawionego wykresu roztwory wodne pochodnych laktozowych wykazują dobre właściwości zwilżające.

Tabela 24. Wartości kąta zwilżania różnych powierzchni przez 10 mM wodne roztwory chlorowodorków N-(3-propanosulfonianów)-N-alkiloktozydiamiowych

Związek	Szkło	Aluminium	Parafina	PE	PMMA	PVC	PTFE
C12S3L	28,53	36,42	43,23	49,05	47,15	49,03	46,09
C14S3L	41,22	39,34	51,34	48,99	33,31	39,69	73,3



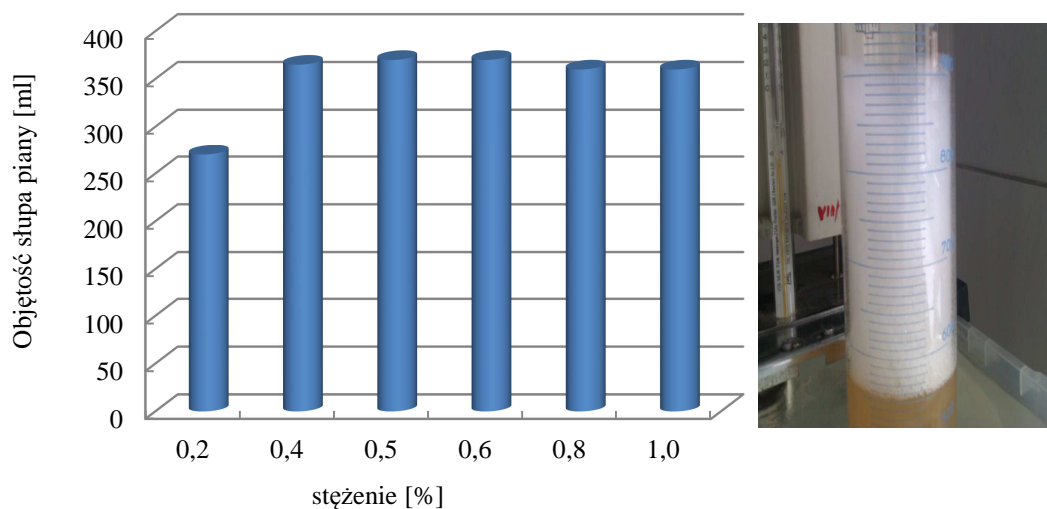
Rys. 27. Zależność kąta zwilżania od liczby atomów węgla dla pochodnych laktozowych

## 6.6. Właściwości pianotwórcze

Badania właściwości pianotwórczych wodnych roztworów pochodnych C12S3G oraz C12S3L wyznaczono według metodyki opisanej w rozdziale ... .

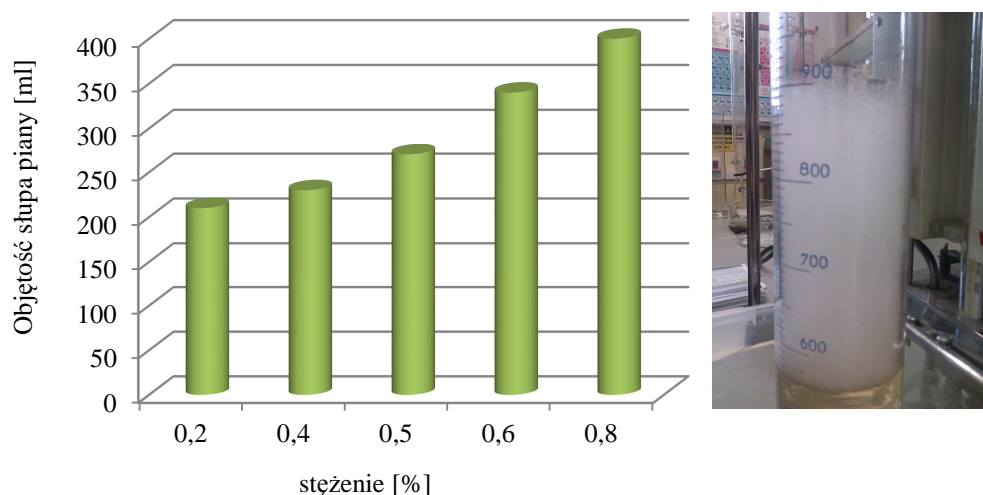
Pianą nazywa się układ dyspersyjny powietrza (lub innego gazu) w cieczy. Czyste ciecze nie tworzą pian, jednak gdy do cieczy zawierającej odpowiedni surfaktant wprowadzi się powietrze (lub inny gaz), wówczas obserwuje się powstawanie cieczy (Zieliński, 2009).

Wyniki pomiaru zdolności pianotwórczej pochodnej glukozy C12S3G przedstawiono na rys. 28. Z danych zamieszczonych na rysunku wynika, że zdolność do tworzenia piany przez pochodnej C12S3G wzrasta wraz z wzrostem stężenia pochodnej w roztworze wodnym. Przy stężeniu 0,2% objętość piany wynosiła 270 ml natomiast przy najwyższym 360 ml. Uzyskana pianka charakteryzowała się dużą gęstością i upakowaniem.



Rys. 28. Objętość słupa piany wytworzonej w wodnych roztworach pochodnej C12S3G jako funkcja czasu trwania piany

Na rysunku 29 przedstawiono zależność objętości słupa piany wytworzonego przez wodne roztwory pochodnej laktozowej C12S3L od jej stężenia. Jak wynika z wyników przedstawionych na tym rysunku wraz ze wzrostem stężenia pochodnej C12S3L wzrasta objętość wytworzonej piany. Różnica między objętością wytworzonej piany przy najmniejszym stężeniu a największym wyniosła prawie 200 ml.



Rys. 29. Objętość słupa piany wytworzonej w wodnych roztworach pochodnej C12S3L jako funkcja czasu trwania piany

W celu określenia trwałości piany wytwarzanej w wodnych roztworach surfaktantów, która jest wielkością kinetyczną, stosuje się pomiary objętości warstwy piany lub wysokości słupa piany w czasie jaki upłynął od momentu wytworzenia piany. Do oceny trwałości piany wykorzystano wskaźnik  $h_5/h_1$  oraz wskaźnik  $h_{10}/h_1$ , który stanowi iloraz objętości piany mierzonej po upływie 10 minut do objętości tej piany po upływie 1 minuty, od chwili jej wytworzenia w określonych warunkach (Zieliński, 2009; PN-ISO 696).

Tabela 25 przedstawia wartości wskaźników wyznaczone stężeń roztworów wodnych pochodnych C12S3G i C12S3L. Z otrzymanych wartości wskaźników wynika, iż pochodne dwunastowęglowe zarówno laktozowe, jak glukozowe charakteryzują się wysoką trwałością i stabilnością wytworzonej piany.

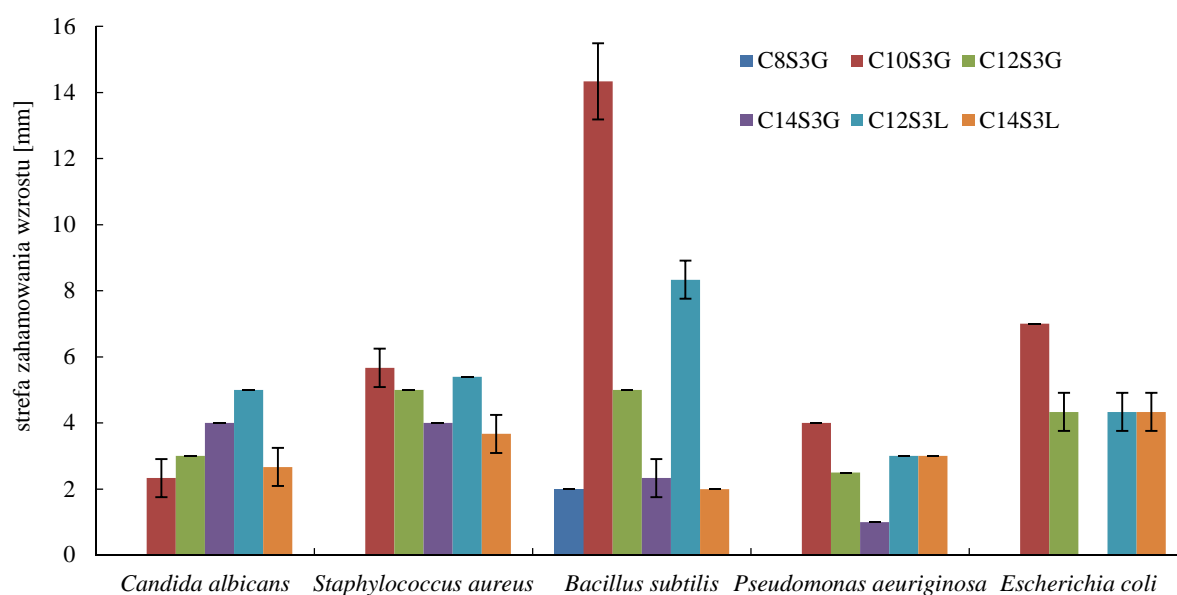
Tabela 25. Wskaźniki trwałości piany dla roztworów pochodnych C12S3G i C12S3L

stężenie [%]	C12S3G		C12S3L	
	$h_5/h_1$	$h_{10}/h_1$	$h_5/h_1$	$h_{10}/h_1$
0,2	0,93	0,74	0,93	0,83
0,4	0,90	0,68	0,90	0,86
0,5	0,89	0,84	0,91	0,87
0,6	0,89	0,81	0,87	0,74
0,8	0,92	0,86	0,94	0,90
1	0,97	0,89	0,96	0,90

## 6.7. Właściwości przeciwdrobnoustrojowe

Ze względu na budowę chemiczną otrzymane w niniejszej pracy nowe wodorozpuszczalne surfaktanty należą do grupy związków kationowo-czynnych. Z danych literaturowych wynika, że wiele kationowych surfaktantów wykazuje aktywność biologiczną w stosunku do różnych drobnoustrojów. W tej części pracy przedstawiono wyniki badań doświadczalnych zmierzających do określenia czy nowe surfaktanty wykazują aktywność biobójczą w stosunku do wybranych rodzajów bakterii i grzybów.

W badaniu oceny właściwości bakteriobójczych dla pochodnych glukozy i laktozy wykorzystano mikroorganizmy należące do bakterii Gram-dodatnich tj: *Staphylococcus aureus* i *Bacillus subtilis* oraz drobnoustroje należące do bakterii Gram-ujemnych tj. *Escherichia coli* i *Pseudomonas aeruginosa*. W przypadku badania właściwości grzybobójczych posłużono się grzybem *Candida albicans*.

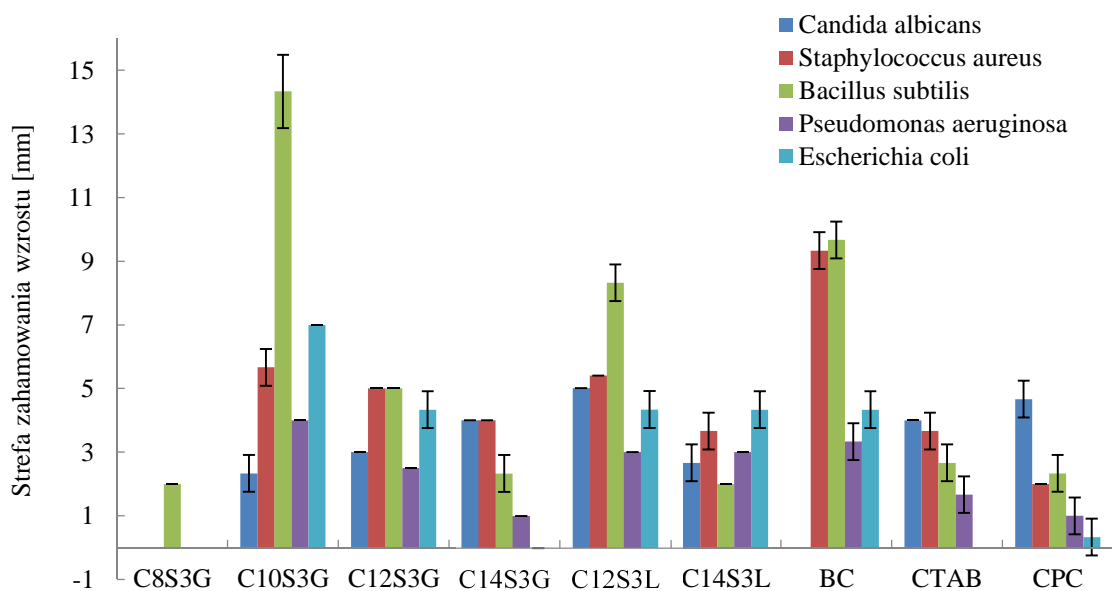


Rys. 30. Aktywność bakteriobójcza i grzybobójcza dla otrzymanych pochodnych glukozy i laktozy

Rysunek 30 przedstawia wyniki pomiaru wielkości strefy zahamowania wzrostu standardowych hodowli tych drobnoustrojów w obecności wodnych roztworów otrzymanych pochodnych glukozy i laktozy. Z przeprowadzonych badań wynika, że otrzymane surfaktanty wykazują dobrą skuteczność w stosunku do bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych, a także w stosunku do grzybów. Największą strefę zahamowania wzrostu zaobserwowano dla bakterii Gram-dodatniej *Bacillus subtilis* pochodnej C10S3G oraz C12S3L, które wynosiły odpowiednio 14,3 mm i 8,3 mm. Pozostałe pochodne wykazywały mniejszą skuteczność hamowania wzrostu w granicach od 2 mm do 5 mm. W stosunku do bakterii *Staphylococcus aureus* obserwowano bakteriobójczość na poziomie od 4 mm do 6 mm dla pochodnych C10S3G, C12S3G, C14S3G oraz C12S3L i C14S3L. Natomiast w przypadku pochodnej C8S3G *Staphylococcus aureus* zaobserwowano brak zahamowania wzrostu, mikroorganizm rozwijał się dalej. Brak skuteczności hamowania wzrostu bakterii *Escherichia coli* zaobserwowano dla pochodnych C8S3G i C14S3G, w przeciwieństwie do pochodnej C10S3G, gdzie strefa ta wynosiła 7 mm. Natomiast pozostałe pochodne C12S3G, C12S3L i C14S3L wykazywały mniejszą efektywność na poziomie 4 mm. Na bakterię *Pseudomonas aeruginosa* bakteriobójczo w dużym stopniu działała pochodna C10S3G (4mm), w żadnym stopniu nie hamowała jej rozwoju pochodna C8S3G. Pochodne C12S3G, C12S3G, C12S3L i C14S3L ograniczały wzrost *Pseudomonas aeruginosa* od 1 mm do 3 mm. Na wykresie przedstawiono również działanie grzybobójcze w stosunku do *Candida albicans*, gdzie

najwyższą skuteczność wykazywała pochodna C12S3L (5mm). Brakiem zupełnej oporności wykazywała *Candida albicans* na działanie pochodnej C8S3G. Pozostałe pochodne hamowały jej wzrost od 2,5 mm do 5 mm.

Podczas badań właściwości przeciwdrobnoustrojowych porównano otrzymane związki pochodnych glukozydowych z związkami handlowymi: chlorkiem benzalkoniowym (BC), bromkiem cetylotrimetyloamoniowym (CTAB) oraz chlorkiem cetylopirydyniowym (CPC). Są to związki, które mają szerokie zastosowanie przede wszystkim jako środki bakteriobójcze i grzybobójcze, jako dezynfekanty, biocydy w ochronie drewna i w środkach ochrony roślin. W medycynie wykorzystywane są ze względu na właściwości bakteriobójcze jako środki dezynfekcyjne (narzędzi chirurgicznych, sal operacyjnych czy skóry przed zabiegiem chirurgicznym).



Rys. 31. Porównanie strefy zahamowania wzrostu drobnoustrojów otrzymanych pochodnych glukozydowych i laktozowych

Na rysunku 31 porównano działanie bakteriobójcze i grzybobójcze otrzymanych pochodnych glukozydowych do znanych handlowych związków tj: chlorku benzalkoniowego (BC), bromku cetylotrimetyloamoniowego (CTAB) oraz chlorku cetylopirydyniowego (CPC). Z przeprowadzonych badań porównawczych wynika, iż związki pochodnych glukozydowych wykazują silniejsze działanie w bakteriobójcze w stosunku do bakterii *Bacillus subtilis*, niż związki handlowe. Natomiast *Staphylococcus aureus* i *Pseudomonas aeruginosa* mają również tendencję do wykazywania większej oporności na działanie pochodnych C10S3G, C12S3G i C14S3G nie większej niż handlowy BC, ale większą niż pozostałe dwa tj. CPC i

CTAB. W stosunku do Gram-ujemnej bakterii *Escherichia coli* pochodna C10S3G i C12S3G wykazały większe bądź porównywalne strefy zahamowania wzrostu niż BC i CPC. Zarówno związek CTAB, jak i pochodne C8S3G i C14S3G nie działały bakteriobójczo. Należy zauważyć, że siła grzybobójczego działania w stosunku do grzyba *Candida albicans* rośnie wraz ze wzrostem liczby atomów węgla obecnych w łańcuchu alkilowym pochodnych glukozy.

## 6.8. Podatność na biodegradację

Biodegradacją surfaktantów nazywamy proces ich chemicznej degradacji wywołanej przez reakcje biochemiczne, który może przebiegać w warunkach aerobowych (tlenowych) i anaerobowych (beztlenowych). Pojęcie to może być też stosowane do określenia surfaktantów, które będą ulegały rozkładowi w środowisku biologicznym, w którym zachodzą procesy biologiczne lub biochemiczne, bez względu na mechanizm zachodzących procesów degradacyjnych (Zieliński, 2009). W zależności od wyniku degradacji, pojęcie biodegradacji w odniesieniu do substancji powierzchniowo czynnych jest definiuje się następująco (Bruns i Jelen, 2009 Materials):

- pierwotna biodegradacja oznacza proces prowadzący do zmian w pierwotnej budowie cząsteczki surfaktantu pod wpływem działania mikroorganizmów, wynikiem czego jest utrata jego właściwości powierzchniowo czynnych.
- całkowita biodegradacja polega na pełnym rozpadzie cząsteczki związku powierzchniowo czynnego pod wpływem drobnoustrojów do nieorganicznych produktów końcowych tj. CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, wody i soli mineralnych oraz biomasy.

W celu uzyskania informacji o podatności nowych związków na biodegradację prowadzi się obliczenia komputerowe (opisane w następnym rozdziale). Doświadczalnie w praktyce najczęściej określa się wartość ChZT oraz BZT dla wodnych roztworów badanych substancji, co pozwala na wstępną ocenę podatności ich na procesy biodegradacji.

### 6.8.1. Oznaczenie chemicznego zapotrzebowania tlenu

Oznaczenia chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT<sub>Cr</sub>) przeprowadzono metodą chromianową. Pomiary wykonano dla następujących nowo otrzymanych surfaktantów cukrowych według metodyki opisanej w punkcie 3 części doświadczalnej:



- chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydoamoniowego,
- chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-laktozydoamoniowego,

odpowiednio o stężeniu 0,2074 g/l i 0,2049 g/l.

Wynikiem oznaczenia  $ChZT_{Cr}$  jest ilość tlenu ( $mg/dm^3$ ) pobranego w określonych warunkach z utleniacza na utlenienie obecnych w analizowanej próbce związków organicznych i niektórych nieorganicznych.

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu badanej próbki wyznaczone metodą chromianowa ( $ChZT_{Cr}$ ) obliczono w  $mg O_2/dm^3$  według wzoru:

$$X = \frac{k \cdot (V_2 - V_1) \cdot 8 \cdot 100}{V}$$

w którym:

k – miano roztworu siarczanu żelaza(II) i amonu,

$V_1$  – objętość roztworu siarczanu żelaza(II) i amonu zużyta do zmiareczkowania próbki, [ml]

$V_2$  – objętość roztworu siarczanu żelaza(II) i amonu zużyta do zmiareczkowania próbki kontrolnej, [ml]

V – objętość próbki wody użytej do oznaczania, [ml]

8 – współczynnik przeliczeniowy do wyrażenia wyniku w  $mg O_2$

Uzyskane wyniki badania chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) przedstawiono w tabeli 26. Dla porównania w tabeli tej zamieszczono również teoretyczne wartości ChZT obliczone na podstawie reakcji utleniania badanych związków przy użyciu dichromianu(VI) potasu.

*Tabela 26. Teoretyczne i doświadczalne wartości ChZT metodą dwuchromianową chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydoamoniowego (C12S3G) i chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-laktozydoamoniowego (C12S3L)*

Nazwa związku	Stężenie [g/l]	ChZT <sub>Cr</sub> [mgO <sub>2</sub> /l] wartość doświadczalna
C12S3G	0,2074	730,0
C12S3L	0,2052	261,0

Z uzyskanych wyników pomiarów ChZT wynika, że ilość tlenu potrzebna do utlenienia pochodnej glukozowej wynosi 730 mgO<sub>2</sub>/l, natomiast dla pochodnej laktozowej o tej samej długości łańcucha alkilowego ilość tlenu potrzebna do utlenienia jest prawie trzykrotnie mniejsza i wynosi 261 mgO<sub>2</sub>/l.

### 6.8.2. Oznaczenie biochemicznego zapotrzebowania tlenu

W celu oznaczenia siedmiodniowego biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT<sub>7</sub>) przygotowano roztwory wodne następujących związków:

- chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydoamoniowego,
  - chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-laktozydoamoniowego,
- odpowiednio o stężeniu 0,2074 g/l i 0,2049 g/l.

Wynikiem pomiarów BZT<sub>7</sub> jest różnica ilości tlenu rozpuszczonego przed inkubacją i po siedmiodobowej inkubacji. Wartość współczynnika BZT<sub>7</sub> dla próby badanej substancji określono w mg O<sub>2</sub>/l według wzoru:

$$X = c_1 - c_2$$

w którym:

c<sub>1</sub> – stężenie tlenu rozpuszczonego w badanej próbce przed inkubacją [mg O<sub>2</sub>/l]

c<sub>2</sub> – stężenie tlenu rozpuszczonego w badanej próbce po 7 dniach inkubacji [mg O<sub>2</sub>/l]

Otrzymane wartości oznaczania BZT<sub>7</sub> dla pochodnych glukozowych i laktozowych zostały zamieszczone w tabeli 27. Ilość tlenu zużyta na procesy mineralizacji związków organicznych w okresie 7-dobowej inkubacji badanych roztworów wodnych pochodnej glukozowej wynosi 304 mgO<sub>2</sub>/l, natomiast pochodnej laktozowej wynosi 6 mgO<sub>2</sub>/l.

Tabela 27. Doświadczalne wartości BZT<sub>7</sub> dla chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo--N-glukozydoamoniowego (C12S3G) i chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-laktozydoamoniowego (C12S3L)

Nazwa związku	Stężenie [g/l]	BZT <sub>7</sub> [mgO <sub>2</sub> /l] wartość doświadczalna
C12S3G	0,2074	304,0
C12S3L	0,2052	6,0

W literaturze [removal of surfactants] często stosuje się porównanie ze sobą wartości BZT<sub>5</sub> lub BZT<sub>7</sub> i wartości ChZT. Iloraz tych dwóch wskaźników może określać podatność na biodegradację badanego związku po danym czasie i wyrażany jest on w procentach. Z wartości przedstawionych w tabeli wynika, iż pochodne glukozowe wykazują większą podatność na biodegradację niż pochodne laktozowe oznaczoną po siedmiu dniach inkubacji. Niższa wartość oznaczonej podatności na biodegradację pochodnej laktozowej może wynikać z większej zawady przestrzennej jaką dla mikroorganizmów obecnych w ściekach stanowi stosunkowo duża cząsteczka podstawionej reszty laktozowej.

Tabela 28. Podatność na biodegradację chlorowodoru *N*-(3-propanosulfonianu)-*N*-dodecylo-*N*-glukozydoamoniowego (C12S3G) i chlorowodoru *N*-(3-propanosulfonianu)-*N*-dodecylo-*N*-laktozydoamoniowego (C12S3L)

Nazwa związku	Stężenie [g/l]	BZT <sub>7</sub> /ChZT <sub>Cr</sub> [%]
C12S3G	0,2074	41,64
C12S3L	0,2052	2,30

## 6.9. Ocena oddziaływania na środowisko

W celu oszacowania oddziaływania na środowisko otrzymanych nowych surfaktantów przeprowadzono obliczenia za pomocą programu EpiSuite opracowanego i udostępnionego przez Agencję Ochrony Środowiska USA (EPA) (<http://www.epa.gov/2011>).

W niniejszym rozdziale dokonano oszacowania wartości współczynnika podziału oktanol-woda LogK oraz szybkości postępu biodegradacji otrzymanych wcześniej surfaktantów z ugrupowaniem cukrowym, za pomocą programu EpiSuite ver.4.10. Program ten jest zbiorem indywidualnych modułów zaprojektowanych w celu oceny konkretnych właściwości fizycznych lub chemicznych dla danej struktury związku. Program EpiSuite zawiera następujące moduły:

KOWWIN – pozwala na oszacowanie współczynnika podziału woda – oktanol log K<sub>ow</sub>,

AOPWIN – szacuje prędkości utleniania w atmosferze,

HENRYWIN – szacuje stałą prawa Henry’ego (współczynnik podziału powietrze/woda) związków organicznych w zakresie temperatur od 0 do 50 °C,

MPBWIN – szacuje punkt topienia, punkt wrzenia i ciśnienie gazu,

BIOWIN – szacuje prawdopodobieństwo szybkości tlenowej i beztlenowej biodegradacji w obecności mieszanych populacji mikroorganizmów środowiskowych. Moduł ten zawiera siedem oddzielnych modeli,

PCKOCWIN – szacuje współczynnik sorpcyjny gleby związków organicznych. Można określić go jako "stosunek ilości substancji zaadsorbowanej na jednostkę masy węgla organicznego (oc) w glebie lub osadzie do stężenia tej substancji chemicznej w roztworze w stanie równowagi" (Lyman, 1990),

WSKOWWIN – prognozuje rozpuszczalność w wodzie związku organicznego za pomocą współczynnika podziału oktanol- woda logK,

HYDROWIN – szacuje prędkości wodnej hydrolizy (katalizacja kwasowa i podstawowa),

BCFWIN – szacuje współczynnik BCF biokoncentracji.

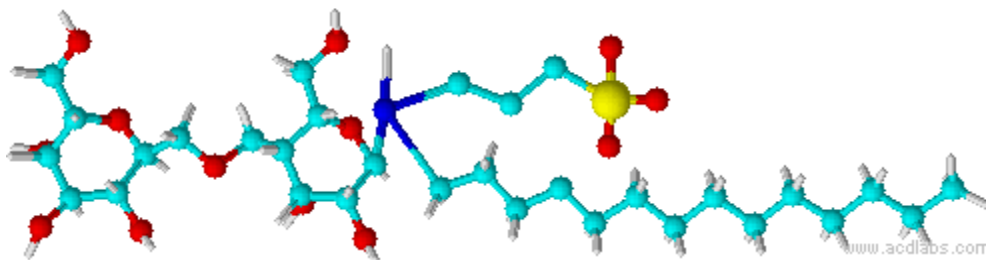
Do oszacowania właściwości chemicznych dla każdej struktury związku w programie EpiSuite potrzebna jest chemiczna struktura związku, która jest wprowadzana do programu przy użyciu zapisu notacji w systemie SMILES. System ten (ang. *Simplified Molecular Input Line Entry*) jest umownym systemem notacji chemicznej używanej do opisu struktury molekuł za pomocą ciągu znaków graficznych. W przeciwieństwie do systemu Wiswesser Line Notation, który jest podobny pod względem zapisu, system SMILES został specjalnie zaprojektowany dla chemików używających programów komputerowych. Weininger w publikacji (Weininger, 1988) opisuje historię rozwoju jako języka chemii, a także przedstawia w niej reguły sposobu zapisu SMILES. Przykładowy zapis struktury nowo otrzymanego chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-tetradecylo-N-glukozydoamoniowego (C14S3G) za pomocą systemu SMILES przedstawiono poniżej:

*C14S3G*    O=S(=O)(O)CCCN(Cl)(C1OC(C(O)C(O)C1)CO)CCCCCCCCCCCC

### **Metodyka prowadzenia prognozowania za pomocą programu EpiSuite**

Prognozowanie wartości współczynnika podziału w typowym modelowym układzie: woda-oktanol oraz szybkości postępu biodegradacji otrzymanych półproduktów i pochodnych glukozowych i laktozowych przebiegało w kilku etapach. Pierwszym etapem było opracowanie struktur chemicznych otrzymanych związków za pomocą programu HyperChem Pro ver. 8.08 pracującego w środowisku Windows. W programie ACD/ver.ChemSketch.12.01 dokonano optymalizacji struktury chemicznej związku, następnie przekształcono ją do formatu SMILES i przeniesiono do programu EpiSuite.

Ostatni program pozwala na oszacowanie wartości współczynnika podziału LogK w modelowym układzie: woda-oktanol, jak również szybkość biodegradacji środków powierzchniowo czynnych, za pomocą procedury KOWWIN i BIOWIN. Rysunek 32 przedstawia przykładową strukturę chemiczną nowo otrzymanego chlorowodoru N-(3-propano-sulfonianu)-N-tetradecylo-N-laktozydoamoniowego (C14S3L) po dokonanej optymalizacji geometrycznej 3D oraz jego strukturę chemiczną zapisaną za pomocą systemu SMILES.



O=S(=O)(O)CCC[N](Cl)(CCCCCCCCCCCC)C1OC(C(C(O)C1O)COCC2OC(CO)C(O)C(O)C2O)CO

Rys. 32. Zoptymalizowana struktura geometryczna 3D pochodnej laktozowej C14S3L za pomocą programu ACD ChemSketch ver.12. 01 oraz zapis jej struktury w formacie SMILES

Po wprowadzeniu struktury badanego związku zapisanego w systemie SMILES do programu EpiSuite, dokonano wyboru odpowiednich modeli do oceny właściwości wybranego związku. W tym przypadku była wartość współczynnika podziału w układzie: woda-oktanol LogK i oszacowanie wartości współczynnika szybkości biodegradacji BioWin3. Pierwsza wartość została obliczona za pomocą modułu KOWWIN, który jest jednym z narzędzi programu EpiSuite. Ogólne równanie pomiaru wartości parametru logK jakichkolwiek związków organicznych może być złożone:

$$\log P = \Sigma (F_{ini}) + \Sigma (c_{jn}) + 0,229$$

$$\text{Num} = 2447, r^2 = 0,982, \text{std dev} = 0,217, \text{średnia} = 0,159$$

Stopa biodegradacji dla wybranego surfaktantu została oszacowana poprzez moduł BioWin za pomocą modelu BioWIN3. Biodegradacja jest to przekształcenie oryginalnej struktury związku w dwutlenek węgla i wodę, sole mineralne innych elementów zawartych w badanym związku i nowego materiału komórkowego czyli biomasy. Zwykle określa się

doświadczalnie przez pomiar produkcja dwutlenku węgla, zapotrzebowania na tlen lub zaniku rozpuszczonego węgla organicznego. Moduł BioWIN3 pozwala oszacować czas potrzebny do całkowitej biodegradacji, która oznacza przekształcenie macierzystego związku do początkowego metabolitu. Model obliczeń zastosowany w module BioWIN3 opracowany został na podstawie badań wykonanych przez 17 niezależnych ekspertów, na podstawie ocenę 200 związków pod względem czasu potrzebnego do osiągnięcia końcowej biodegradacji w typowym lub innym środowisku wodnym (Boethling, 1994). Każdy ekspert oceniał całkowitą i pierwotną biodegradację każdego związku w skali od 1 do 5. Klasyfikacja odpowiada następującym jednostkom czasu: 5 - godzin, 4 - dni, 3 - tygodnie, 2 - miesiące, 1 – dłużej. Są to wskaźniki, które nie określają dokładnego czasu biodegradacji, ale jedynie słownie przedział czasowy, np. że dany związek może ulegać biodegradacji w czasie od kilku tygodni do kilka miesięcy. Odpowiednie wartości liczbowe generowane przez ten moduł oraz ich interpretację przedstawiono w tabeli 29. Ocena całkowitej lub pierwotnej biodegradacji związku jest wynikiem zsumowania wszystkich fragmentów występujących w danym związku, współczynnik fragmentu mnoży się przez liczbę wystąpień fragmentu w danej strukturze, a następnie do sumy fragmentów dodaje się stałą równowagi, która dla metody BioWIN3 wynosi 3,1992.

*Tabela 29. Interpretacja wartości oszacowanych za pomocą modelu BioWIN3*

<b>Wartość oszacowana w modelu BioWIN3</b>	<b>Czas degradacji związku</b>
>4,75 - 5	godzin
>4,25 – 4,75	godzin do kilku dni
>3,75 – 4,25	dni
>3,25 – 3,75	dni do kilku tygodni
>2,75 – 3,25	tygodni
>2,25 – 2,75	tygodni do kilku miesięcy
>1,75 – 2,25	miesiący
<1,75	bardzo oporny na biodegradację

### Prognozowanie wartości współczynnika podziału LogK w układzie: oktanol-woda

Współczynnik podziału LogK jest to stosunek stężenia substancji chemicznej w fazie oktanolowej do stężenia w fazie wodnej systemu dwufazowego w stanie równowagi. Współczynnik ten jest właściwością fizyczną szeroko stosowaną do opisu chemicznych właściwości lipofilowych lub hydrofobowych. Wartość współczynnika log K można oszacować korzystając z modułu KOWWIN zawartego w pakiecie EPISuite ver. 4.10.

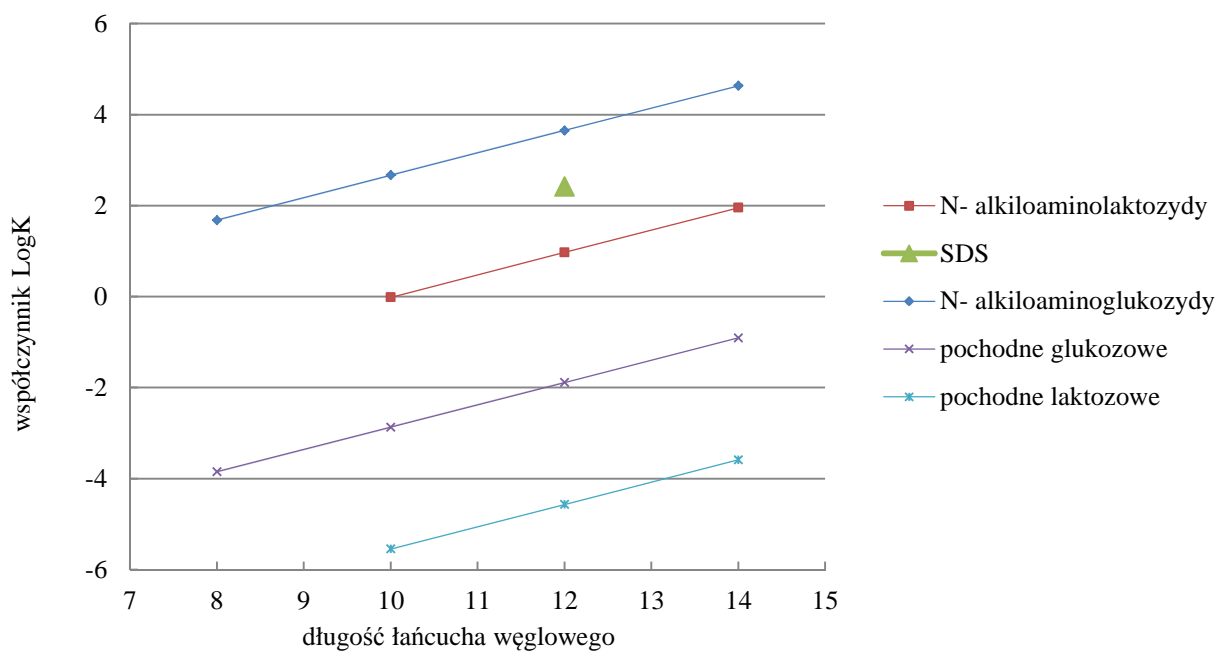
Tabela 30. Oszacowane wartości współczynnika logK za pomocą modelu KOWWIN dla otrzymanych N-alkiloaminoglukozydów i N-alkiloaminolaktosydów oraz pochodnych glukozowych i laktosowych

Nazwa związku	SMILES	l. atomów C	Log K
GA8	<chem>OCC1OC(NCCCCCCCC)CC(O)C1O</chem>	8	1,68
GA10	<chem>OCC1OC(NCCCCCCCCC)CC(O)C1O</chem>	10	2,67
GA12	<chem>OCC1OC(NCCCCCCCCCCC)CC(O)C1O</chem>	12	3,65
GA14	<chem>OCC1OC(NCCCCCCCCCCCC)CC(O)C1O</chem>	14	4,63
LA10	<chem>N(CCCCCCCCC)C1OC(C(C(O)C1O)COCC2OC(CO)C(O)C(O)C2O)CO</chem>	10	-0,02
LA12	<chem>N(CCCCCCCCCC)C1OC(C(C(O)C1O)COCC2OC(CO)C(O)C(O)C2O)CO</chem>	12	0,97
LA14	<chem>N(CCCCCCCCCCCC)C1OC(C(C(O)C1O)COCC2OC(CO)C(O)C(O)C2O)CO</chem>	14	1,95
C8S3G	<chem>O=S(=O)(O)CCCN(C1)(C1OC(C(O)C(O)C1)CO)CCCCCCCC</chem>	8	-3,85
C10S3	<chem>O=S(=O)(O)CCCN(C1)(C1OC(C(O)C(O)C1)CO)CCCCCCCCC</chem>	10	-2,87
C12S3G	<chem>O=S(=O)(O)CCCN(C1)(C1OC(C(O)C(O)C1)CO)CCCCCCCCCCC</chem>	12	-1,89
C14S3G	<chem>O=S(=O)(O)CCCN(C1)(C1OC(C(O)C(O)C1)CO)CCCCCCCCCCCCC</chem>	14	-0,91
C10S3G	<chem>O=S(=O)(O)CCC[N](C1)(CCCCCCCC)C1OC(C(C(O)C1O)COCC2OC(CO)C(O)C(O)C2O)CO</chem>	10	-5,55
C12S3L	<chem>O=S(=O)(O)CCC[N](C1)(CCCCCCCC)C1OC(C(C(O)C1O)COCC2OC(CO)C(O)C(O)C2O)CO</chem>	12	-4,57
C14S3L	<chem>O=S(=O)(O)CCC[N](C1)(CCCCCCCC)C1OC(C(C(O)C1O)COCC2OC(CO)C(O)C(O)C2O)CO</chem>	14	-3,59

W tabeli 30 przedstawiono wyniki oszacowanych wartości współczynnika podziału oktanol-woda logK dla N-alkiloaminoglukozydów i N-alkiloaminolaktosydów oraz obu otrzymanych nowych chlorowodorów pochodnych glukozowych i laktosowych. Z danych liczbowych zawartych w tabeli 30 wynika, iż N-alkiloamonoglukozydy będą lepiej przechodziły do fazy organicznej niż odpowiednie N-alkiloaminolaktosydy, które w

większym stopniu będą odkładane do fazy wodnej. Otrzymane wartości  $\log K$  porównano do wartości  $\log K$  popularnie stosowanego związku o charakterze jonowym - dodecylosiarczanu sodu, który wykazuje większe powinowactwo do fazy organicznej niż fazy wodnej.

Rysunek 33 przedstawia zależność między wartością współczynnika podziału  $\log K$  od liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym. Wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w szeregu homologicznym następuje wzrost wartości współczynnika podziału  $\log K$ .



Rys. 33. Zależność między liczbą atomów węgla a współczynnikiem  $\log K$  dla otrzymanych N-alkilaminoglukozydów i N-alkiloamniolaktozydów

Jak wynika z danych przedstawionych na rysunku 33 zarówno dla pochodnych glukozyde, jak i laktozyde otrzymano wartości współczynnika ujemne, co może oznaczać, iż w systemie dwufazowym n-oktanol/woda będą one lepiej przechodziły do fazy wodnej niż organicznej. Podobnie jak substraty otrzymane nowe związki charakteryzuje zależność liniowe między liczbą atomów węgla w łańcuchu alkilowym a wartością współczynnika podziału  $\log K$ . Pochodne glukozyde i laktozyde o dłuższym łańcuchu alkilowym będą wykazywały mniejsze powinowactwo w stosunku do fazy wodnej niż pochodne, które mają krótszy łańcuch alkilowy. Otrzymane wartości współczynników  $\log K$  dla obu pochodnych porównano z wartością współczynnika  $\log K$  bardzo chętnie stosowanego jako składnik wyrobów chemii gospodarczej i kosmetyków anionowego surfaktantu - dodecylosiarczanu sodu (SDS), dla którego wynosi on 2,42. Wartość ta wskazuje, że SDS



wykazuje znacznie większe powinowactwo do fazy organicznej niż nowo otrzymane chlorowodorki pochodnych glukozowych i laktozowych.

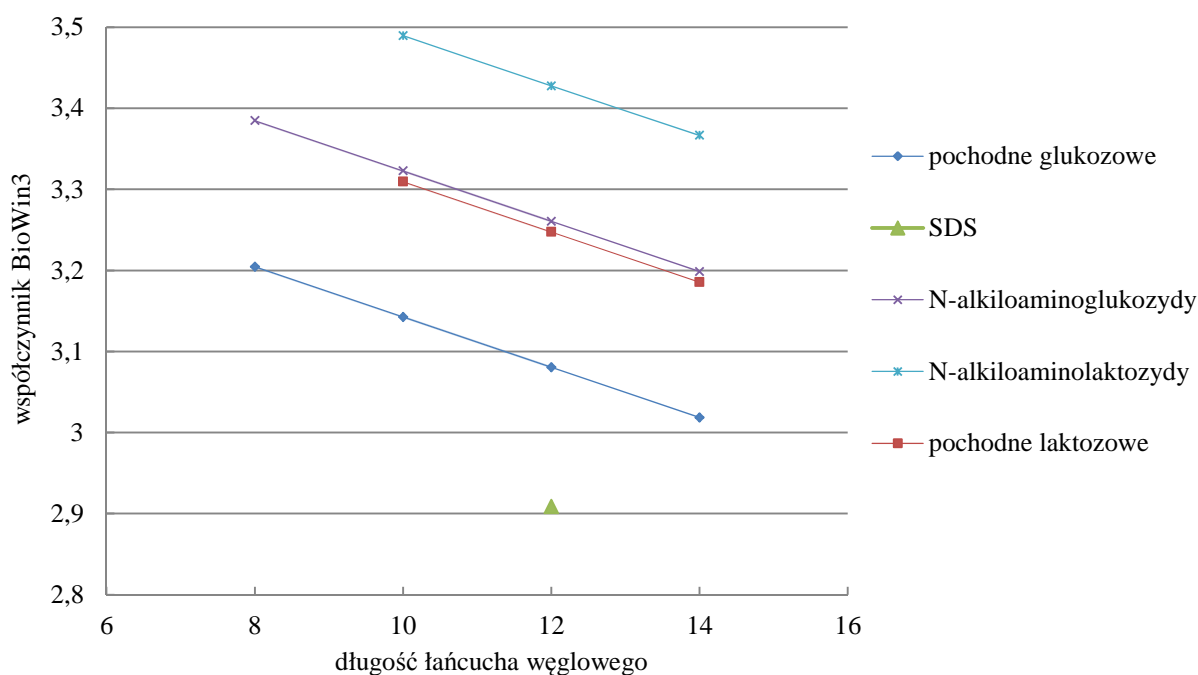
### Prognozowanie szybkości biodegradacji za pomocą modelu BioWIN3

Wartości prawdopodobieństwa szybkości biodegradacji w warunkach tlenowych BioWIN3 dla szeregu N-alkiloaminoglukozydów i N-alkiloaminolaktozydów oraz nowo otrzymanych chlorowodorków pochodnych glukozowych i laktozowych przedstawia tabela 31.

*Tabela 31 Oszacowane wartości szybkości biodegradacji BioWIN3 za pomocą modelu BLOWIN dla otrzymanych N-alkiloaminoglukozydów, N-alkiloaminolaktozydów oraz nowo otrzymanych chlorowodorków pochodnych glukozowych i laktozowych*

Nazwa związku	SMILES	l. atomów C	BioWin3
N-oktyloaminoglukozyd	<chem>OCC1OC(NCCCCCCCC)CC(O)C1O</chem>	8	3,3846
N-decyloaminoglukozyd	<chem>OCC1OC(NCCCCCCCCC)CC(O)C1O</chem>	10	3,3226
N-dodecyloaminoglukozyd	<chem>OCC1OC(NCCCCCCCCCCC)CC(O)C1O</chem>	12	3,2606
N-tetradecylaminoglukozyd	<chem>OCC1OC(NCCCCCCCCCCCC)CC(O)C1O</chem>	14	3,1986
N-decyloaminolaktozyd	<chem>N(CCCCCCCCC)C1OC(C(C(O)C1O)COCC2OC(CO)C(O)C(O)C2O)CO</chem>	10	3,4895
N-dodecyloaminolaktozyd	<chem>N(CCCCCCCCCC)C1OC(C(C(O)C1O)COCC2OC(CO)C(O)C(O)C2O)CO</chem>	12	3,4275
N-tetradecyloaminolaktozyd	<chem>N(CCCCCCCCCCCC)C1OC(C(C(O)C1O)COCC2OC(CO)C(O)C(O)C2O)CO</chem>	14	3,3665
C8S3G	<chem>O=S(=O)(O)CCCN(CI)(C1OC(C(O)C(O)C1)CO)CCCCCCCC</chem>	8	3,2045
C10S3	<chem>O=S(=O)(O)CCCN(CI)(C1OC(C(O)C(O)C1)CO)CCCCCCCCC</chem>	10	3,1425
C12S3G	<chem>O=S(=O)(O)CCCN(CI)(C1OC(C(O)C(O)C1)CO)CCCCCCCCCCCC</chem>	12	3,0805
C14S3G	<chem>O=S(=O)(O)CCCN(CI)(C1OC(C(O)C(O)C1)CO)CCCCCCCCCCCCCCC</chem>	14	3,0185
C10S3G	<chem>O=S(=O)(O)CCC[N](CI)(CCCCCCC)C1OC(C(C(O)C1O)COCC2OC(CO)C(O)C(O)C2O)CO</chem>	10	3,3094
C12S3L	<chem>O=S(=O)(O)CCC[N](CI)(CCCCCCCC)C1OC(C(C(O)C1O)COCC2OC(CO)C(O)C(O)C2O)CO</chem>	12	3,2474
C14S3L	<chem>O=S(=O)(O)CCC[N](CI)(CCCCCCCC)C1OC(C(C(O)C1O)COCC2OC(CO)C(O)C(O)C2O)CO</chem>	14	3,1854

Rysunek 34 przedstawia zależność pomiędzy wartością współczynnika BioWIN3 a liczbą atomów węgla łańcucha alkilowego wyznaczoną dla wybranych N-alkiloaminoglukozydów i N-alkiloaminolaktozydów oraz otrzymanych chlorowodorków nowych surfaktantów cukrowych. Wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym wartość prawdopodobieństwa szybkości biodegradacji maleje. Szybkość postępu biodegradacji dla związków N-alkiloaminolaktozydów jest większa niż związków N-alkiloaminoglukozydów. Jednak według klasyfikacji przyjętej przez twórców programu EpiSuite prawdopodobieństwo całkowitej biodegradacji wynosi dla oby dwóch szeregów od 3,2 dni do kilku tygodni w warunkach tlenowych. Ponadto stwierdzono, że związki N-alkiloaminoglukozydów i N-alkiloaminolaktozydów są bardziej podatne na biodegradację niż popularny anionowy związek powierzchniowo czynny SDS, którego prawdopodobieństwo biodegradacji wynosi od 2,9 tygodni do 3,2 tygodni.



Rys.34. Zależność między wartością współczynnika BioWIN3 a liczbą atomów węgla dla otrzymanych N-alkiloaminoglukozydów i N-alkiloamniolaktozydów oraz chlorowodorków nowych pochodnych glukozydowych i laktozowych

Jak wynika z danych przedstawionych na rys. 34 prognozowana zależność pomiędzy liczbą atomów węgla a prawdopodobieństwem szybkości postępu biodegradacji dla pochodnych glukozydowych i laktozowych jest podobna, czyli wraz ze wzrostem długości łańcucha wartość współczynnika BioWIN3 maleje. Również w tym przypadku pochodne laktozowe

wykazują ogólnie dla całego szeregu większe prawdopodobieństwo postępu biodegradacji całkowitej niż pochodne glukozydowe. Według klasyfikacji prawdopodobieństwo biodegradacji BioWIN3 dla pochodnych C10S3L i C12S3L wynosi od 3,24 dni do 3,35 tygodni, a dla pochodnej C14S3L 3,18 tygodni. W przypadku pochodnych glukozydowych czas ten przewiduje się w przedziale od 2,75 do 3,25 tygodni. Ponadto stwierdzono, że związki N-alkiloaminoglukozydów wykazują podobną podatność na biodegradację w porównaniu do anionowego związku powierzchniowo czynnego SDS, którego prawdopodobieństwo szybkości postępu biodegradacji wynosi od 2,9 tygodni do 3,2 tygodni.

## **6.10. Prognozowanie właściwości użytkowych przy użyciu metody IOB**

### **6.10.1. Równowaga nieorganiczno-organiczna**

Metoda współczynnika równowagi nieorganiczno-organicznej czyli tzw. współczynnik IOB (ang. *inorganic-organic balance*) opiera się na założeniu, że każda substancja wykazuje pewne cechy nieorganiczne jak i organiczne, które to jako pierwszy zaproponował Makoto Fuijta a dalej rozwinęli Yuan i Ding oraz Kohda (Zieliński, 2009). Natomiast japońska firma Nihon Emulsion Co., Ltd, wykorzystuje tę koncepcję jako jeden z elementów metody prognozowania stabilności układów emulsyjnych (<http://www.nihon-emulsion.co.jp/english/tech/index.html>, 2012). Czynnikiem organicznym nazywana jest ta właściwość cząsteczki, która w dużej mierze zależy od wielkości sił van der Waalsa, a miarą tej wielkości jest wartość współczynnika OV (*organic value*). Natomiast czynnikiem nieorganicznym nazywana jest wartość współczynnika IV (*inorganic value*), która głównie zależy od wielkości powinowactwa elektronowego. Współczynnik IOB zdefiniowany jest jako iloraz wartości nieorganicznej (IV) i wartości organicznej (OV).

Na podstawie analizy różnych właściwości związków organicznych została opracowana tabela zawierająca udziały wartości współczynników IV oraz OV dla atomów H, C, grupy OH oraz innych elementów strukturalnych cząsteczek surfaktantów (Zieliński, 2009).

Obliczone wartości współczynnika IOB oraz wartości IV i OV przedstawiono w tabeli 32.

Tabela 32 Wartości nieorganicznej (IV), wartości organicznej (OV) oraz wartości współczynnika IOB dla N-alkiloaminoglukozydów i N-alkiloaminolaktozydów oraz chlorowodorków nowych surfaktantów pochodnych glukozydowych i laktozydowych

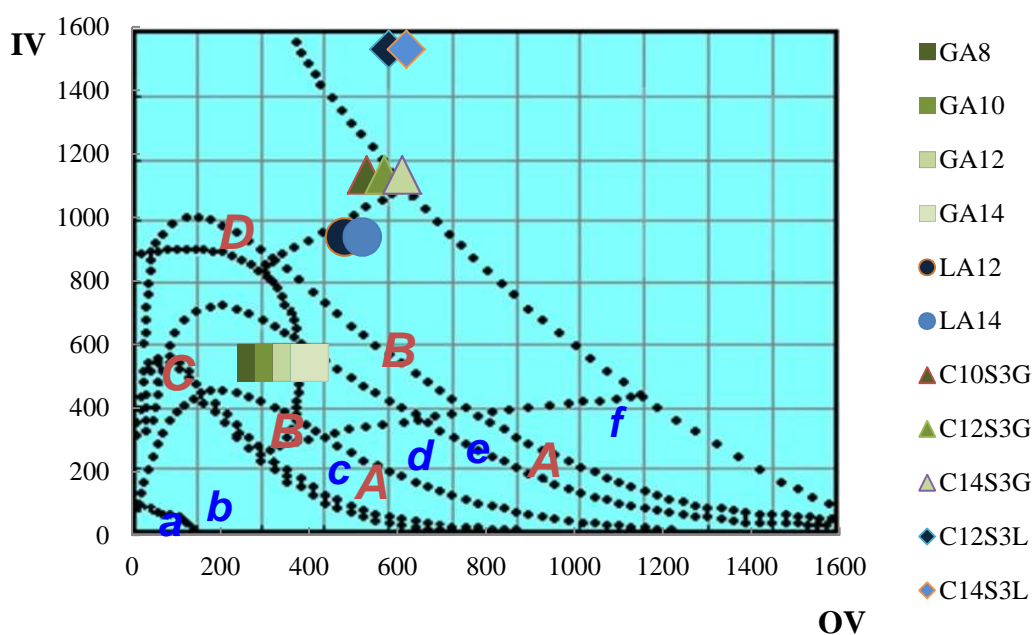
Nazwa związku	IV	OV	IOB
GA8	545	280	1,9
GA10	545	320	1,7
GA12	545	360	1,5
GA14	545	400	1,4
LA12	940	480	2,0
LA14	940	520	1,8
C8S3G	1135	490	2,3
C10S3G	1135	530	2,1
C12S3G	1135	570	2,0
C14S3G	1135	610	1,9
C12S3L	1530	580	2,6
C14S3L	1530	620	2,5

### 6.10.2. Fizyczne właściwości produktów

Wykres IOB jest prostokątnym układem współrzędnych zawierającym punkty odpowiadające budowie chemicznej związków scharakteryzowanych przez współczynniki wartości nieorganicznej (IV) oraz wartości organicznej (OV). Położenie punktu na wykresie IOB wyznaczone jest przez wartości obliczonych dla danego związku współczynników IV i OV i przypisuje wybrane właściwości tego związku do danego obszaru na wykresie IOB.

Pozwala to wyznaczyć prognozowany stan fizyczny badanej substancji w temperaturze pokojowej, możliwy zapach oraz postać fizyczną.

Na wykresie przedstawionym na rys. 35 umieszczono wartości współczynników OV i IV obliczone dla otrzymanych N-alkiloaminoglukozydów i N-alkilo-aminolaktozydów oraz dla chlorowodorków N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-Nglukozydamiowych i chlorowodorków N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-laktozydoamiowych (oznaczonych na rysunku jako odpowiednio pochodne glukozydowe i laktozydowe). Według metody IOB przewidyuje się, że N-alkiloaminoglukozydy i N-alkiloaminolaktozydy będą miały postać kryształów w proszku. Natomiast otrzymane chlorowodorki N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-glukozydamiowych i chlorowodorki N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-laktozydoamiowych powinny mieć postać bezkryształową – układ bezpostaciowy.

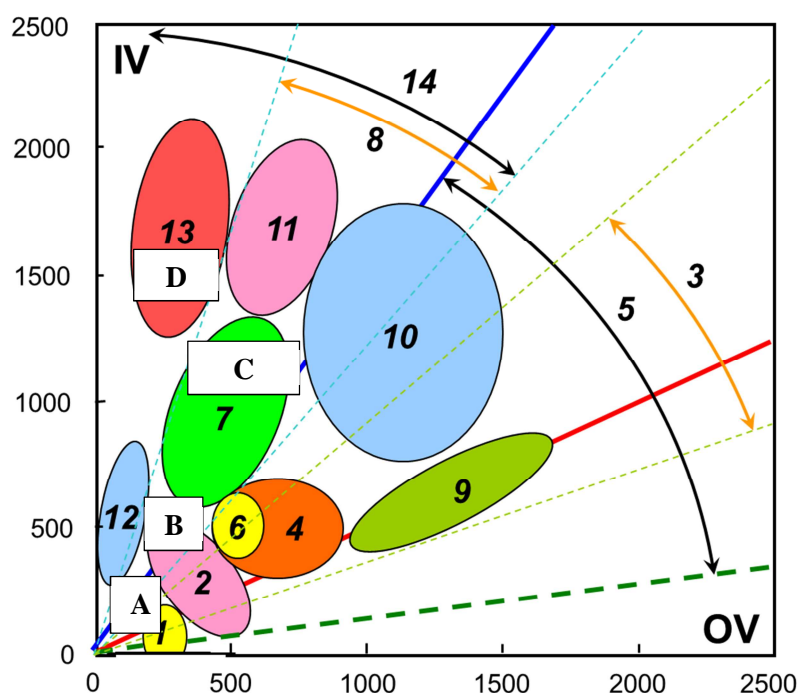


Rys.35. Postać fizyczna substancji wg metody IOB-wartości współczynnika IOB dla N-alkiloaminoglukozydów i N-alkiloaminolaktozydów oraz chlorowodorów pochodnych glukozowych i laktozowych

### 6.10.3. Właściwości użytkowe produktów

Kolejną możliwością praktycznego wykorzystania metody IOB jest prognozowanie właściwości użytkowych dla wielu związków głównie surfaktantów. Przeprowadzone obliczenia wartości współczynników OV i IV dla N-alkiloaminoglukozydów i N-alkiloaminolaktozydów oraz nowym surfaktantów z grupy chlorowodorów N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-glukozydamiowych i chlorowodorów N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-laktozydoamiowych wskazują na potencjalne kierunki zastosowań tych związków. Wyniki obliczeń zostały naniesione na wykres IOB przedstawiony na rys. 36.

Z wyników przeprowadzonych obliczeń przedstawionych na rys. 36 wynika, że otrzymane w niniejszej pracy nowe surfaktanty cukrowe mogą znaleźć zastosowanie jako: rozpuszczalne w wodzie koloidy ochronne, surfaktanty rozpuszczalne w alkoholu, emulgatory typu O/W, środki zwilżające oraz plastyfikatory.



Rys.37. Prognozowane właściwości użytkowe N-alkiloaminoglukozydów (A) i N-alkiloaminolaktozydów (B) oraz pochodnych glukozowych (C) i laktozowych (D) na podstawie położenia związków o podobnych właściwościach na wykresie IOB

Symbole przedstawione na wykresie: 1 – rozpuszczalniki rozpuszczalne w olejach (0-40°), 2 – plastyfikatory (10-75°), 3 – emulgatory typu W/O (23-45°), 4 – kationowe surfaktanty (25-55°), 5 – niejonowe surfaktanty (10-60°), 6 – substancje pianotwórcze (40-55°), 7 – anionowe surfaktanty, substancje zwilżające (55-75°), 8 – emulgatory typu O/W (55-75°), 9 – barwniki dyspersyjne, barwniki rozpuszczalne w olejach (25-35°), 10 – pigmenty organiczne (35-65°), 11 – barwniki rozpuszczalne w alkoholu (65-75°), 12 – substancje obniżające napięcie międzyfazowe emulsji, emolienty (75-85°), 13 – barwniki rozpuszczalne w wodzie (75-85°), 14 – koloidy ochronne, polimery rozpuszczalne w wodzie (55-85°). W nawiasach podano przybliżone wartości granicznych kątów nachylenia stycznych do zaznaczonych obszarów i przechodzących przez początek układu współrzędnych.

Źródło: [Zieliński, 2009; <http://www.nihon-emulsion.co.jp/english/tech/index.html>, 2012]

## IV. WNIOSKI

- 1) W niniejszej pracy przedstawiono metodykę otrzymywania oraz scharakteryzowano wybrane właściwości użytkowe surfaktantów cukrowych należących do szeregu homologicznego N-alkiloaminoglukozydów z podstawnikami zawierającymi 8, 10, 12 i 14 atomów węgla w łańcuchu alkilowym oraz ugrupowaniem cukrowym pochodzącym od cukru prostego – D-glukozy oraz dwóch związków N-alkiloaminolaktozydowych zawierających 12 i 14 atomów węgla w łańcuchu alkilowym z ugrupowaniem cukrowym pochodzącym od disacharydu – laktozy.
- 2) Przeprowadzono identyfikację otrzymanych N-alkiloaminoglukozydów i N-alkiloaminolaktozydów stosując metody instrumentalne takie jak: spektroskopia IR, temperatura topnienia i analizy termicznej TG. Wyniki przeprowadzonych badań potwierdziły budowę otrzymanych N-alkiloaminoglukozydów oraz N-alkiloaminolaktozydów. W związku z tym stanowiły one podstawę do otrzymywania dalszych różnych grup surfaktantów.
- 3) W celu zwiększenia rozpuszczalności tych związków w wodzie otrzymano nowe surfaktanty należące do szeregu homologicznego chlorowodorków N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-glukozydoamoniowych zawierającego 8, 10, 12 i 14 atomów węgla w łańcuchu alkilowym. Strukturę otrzymanych związków potwierdzono za pomocą następujących metod instrumentalnych takich jak: spektroskopia IR, analiza elementarna,  $^1\text{H}$  oraz  $^{13}\text{C}$  NMR, a także analiza termogravimetryczna.
- 4) Postępując analogicznie otrzymano także dwa surfaktanty cukrowe należące do grupy chlorowodorków N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-laktozydoamoniowych zawierającego 12 i 14 atomów węgla w łańcuchu alkilowym. Strukturę otrzymanych związków potwierdzono za pomocą takich metod instrumentalnych takich jak: spektroskopia IR, analiza elementarna,  $^1\text{H}$  oraz  $^{13}\text{C}$  NMR, a także analiza termogravimetryczna.
- 5) Określono niektóre właściwości fizykochemiczne nowych grup surfaktantów. Otrzymane nowe pochodne glukozowe jak i laktozowe w formie odpowiednich chlorowodorków bardzo dobrze rozpuszczają się w wodzie.
- 6) Ważną informacją z punktu procesów technologicznych i potencjalnego zastosowania otrzymanych nowych grup surfaktantów są wyniki analizy termicznej. Na podstawie

przeprowadzonych badań analizy termicznej stwierdzono, że otrzymane nowe surfaktanty są stabilne termicznie do temperatury około 120°C.

- 7) Wyniki przeprowadzonych pomiarów statycznego napięcia powierzchniowego wskazują że roztwory wodne chlorowodorków nowych surfaktantów skutecznie obniżają napięcie powierzchniowe wody do wartości rzędu 32 mN/m. Wyniki tych pomiarów pozwoliły także na określenie wartości krytycznego stężenia micelnego dla wszystkich otrzymanych nowych surfaktantów, a na ich podstawie wyznaczyć wartości odpowiednich parametrów strukturalnych pozwalających na przewidywanie wartości CMC dla jeszcze nie otrzymanych członów tych samych szeregów homologicznych.
- 8) Wyniki przeprowadzonych pomiarów dynamicznego napięcia powierzchniowego pozwoliły z kolei na określenie szybkości procesu tworzenia się warstwy adsorpcyjnej na powierzchni roztworów a pośrednio także na wyznaczenie średniego czasu życia monomerów wewnątrz struktury asocjatu micelnego oraz współczynników dyfuzji tych cząstek w roztworach wodnych. Wielkości te mają praktyczne znaczenie dla określenia możliwości wykorzystania tego rodzaju układów jako składników receptur o charakterze emulsji i układów myjących oraz w zastosowaniach technologicznych.
- 9) Na podstawie wyników pomiarów kąta zwilżania powierzchni różnych ciał stałych uzyskanych dla wodorozpuszczalnych pochodnych glukozowych oraz pochodnych laktozowych można stwierdzić, iż otrzymane nowe związki charakteryzują się dobrymi właściwościami zwilżającymi.
- 10) Ocena właściwości pianotwórczych wykazała, że zarówno nowe wodorozpuszczalne pochodne glukozowe jak pochodne laktozowe mogą znaleźć zastosowanie jako dobre środki pianotwórcze. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia tych pochodnych w roztworze wodnym, wzrasta objętość wytworzonej piany. Otrzymane surfaktanty charakteryzują się nie tylko bardzo dobrą zdolnością pianotwórczą ale także tym, że wytwarzana przez nie piana odznacza się dużą trwałością.
- 11) W pracy dokonano również oceny właściwości bakteriobójczych oraz właściwości grzybobójczych otrzymanych preparatów. Stwierdzono, że wszystkie otrzymane związki wykazują takie właściwości, które jednak zależną głównie od rodzaju mikroorganizmu, długości łańcucha alkilowego oraz od ugrupowania cukrowego danego surfaktantu. Aktywność mikrobiologiczna pochodnych glukozowych i laktozowych została również porównana do handlowych związków stosowanych jako środki dezynfekujące. Stwierdzono, że pochodne glukozowe wykazują silniejsze lub podobne działanie bakteriobójcze oraz grzybobójcze w stosunku do porównywanych związków handlo-



wych. Z przeprowadzonych badań wynika, że otrzymane surfaktanty mogą znaleźć zastosowanie jako składniki aktywne produktów o charakterze dezynfekującym lub grzybobójczym.

- 12) Określono stopień podatności na biodegradację otrzymanych związków na podstawie oznaczeń wartości ChZT i BZT<sub>7</sub>. Otrzymane wyniki wskazują, iż pochodne glukozowe powinny ulegać szybciej procesom biodegradacji niż otrzymane pochodne laktozowe.
- 13) Uzyskana wartość współczynnika BioWin3 za pomocą programu EpiSuite dla N-alkilaminoglukozydów i N-alkilaminolaktozydów, a także nowych surfaktantów z grupy chlorowodorów N-(3-propanosulfonianów)-N-alkil-N-laktozydoamoniowych i chlorowodorów N-(3-propanosulfonianów)-N-alkil-N-laktozydoamoniowych, pozwoliła na oszacowanie szybkości postępu biodegradacji całkowitej. Według przeprowadzonych prognoz w zależności od długości łańcucha alkilowego wartość BioWIN3 dla badanych nowych surfaktantów maleje co wskazuje na rozpad związku w czasie od kilku dni do kilku tygodni, co jest jakościowo zgodne w wynikami doświadczalnymi podatności na biodegradację dla tych związków.
- 14) Stosując empiryczną metodę IOB przewiduje się, że pochodne glukozowe i laktozowe mogą znaleźć zastosowanie jako rozpuszczalne w wodzie koloidy ochronne, surfaktanty rozpuszczalne w alkoholu, emulgatory typu O/W, środki zwilżające oraz plastyfikatory.
- 15) Zarówno obliczone jak i wyznaczone doświadczalnie podstawowe właściwości użytkowe otrzymanych nowych surfaktantów z ugrupowaniem cukrowym pozwalają na stwierdzenie, że nowe surfaktanty stanowiące pochodne glukozowe i laktozowe mają posiadają wartość aplikacyjną i poznawczą nie tylko z fizykochemicznego ale również z towaroznawczego punktu widzenia. Substancje te posiadają wiele cech użytkowych o właściwościach praktycznych, które mogą być wykorzystane w recepturach niektórych produktów rynkowych.
- 16) Nawiązując do postawionych w pracy hipotez można stwierdzić, że surowce odnawialne takie jak glukoza i laktoza mogą stanowić dogodny i pełnowartościowy surowiec do wytwarzania nowych surfaktantów wysokiej jakości. Wykazano, że obecność grupowania glikozydowego w cząsteczkach cukrów redukujących może być wykorzystana do wprowadzenia do cząsteczki cukru ugrupowania hydrofobowego. Stwierdzono, również, że wszelkie metodyki badawcze stosowane do oceny jakości klasycznych surfaktantów niecukrowych mogą z powodzeniem zostać wykorzystane do oceny odpowiednich wyróżników jakości nowych surfaktantów cukrowych, a pod względem

jakościowym wytworzone nowe surfaktanty cukrowe są porównywalne z właściwościami klasycznych surfaktantów niecukrowych.

- 17) W podsumowaniu można stwierdzić, że niniejsza praca jest przykładem sytuacji, w której początkowo założona struktura chemiczna okazała się układem o niezbyt ciekawych właściwościach użytkowych, głównie ze względu na brak rozpuszczalności w wodzie. Jednak doświadczalna modyfikacja tej struktury pozwoliła nie tylko na przezwycięzenie tej ważnej z praktycznego punktu widzenia niedogodności ale sprawiła także, że otrzymane po zastosowanej modyfikacji nowe związki uzyskały cechy cukrowych związków kationowo-czynnych. Te z kolei posiadają, jak wykazały prezentowane w pracy dane doświadczalne, o wiele ciekawsze właściwości użytkowe niż początkowo zakładano. Należy przypuszczać, że omawiane w niniejszej pracy nowe surfaktanty z grupy chlorowodorków N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-glukozydoamoniowych i chlorowodorków N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-laktozydoamoniowych mogą znaleźć praktyczne zastosowanie głównie ze względu na ich wyjątkowo silne właściwości antybakteryjne.

## V. BIBLIOGRAFIA

Aboulhassan M.A., Souabi S., Yaacoubi A., Baudu M.: Removal of surfactant from industrial wastewaters by coagulation flocculation process. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, **3**, 327 (2006).

Ames G.R., King T.A.: Long-chain derivatives of sugars. I. Some reactions of N-octadecyl-D-glucosylamine. *J. Org. Chem.*, **27**, 390 (1962).

Anastasiu S., Jelescu E.: *Środki powierzchniowo czynne*. WNT, Warszawa 1973.

Bednarski W., Fiedurek J. (red.) *Podstawy biotechnologii przemysłowej*. WNT, Warszawa 2007.

Behler A., Biermann M., Hill K., Raths H.Ch., Saint Victor M.E., Uphues G.: *Industrial surfactant syntheses*. Taylor & Francis Group, LLC, 2001.

Bema J.L., Cassani G., Hager C.D., Rehman N., López I., Schowanek D., Steber J., Taeger K., Wind T.: Anaerobic biodegradation of surfactants – Scientific review. *Tenside Surfact. Deterg.*, **44**, 6 (2007).

Brackmann B., Hager C.D.: The statistical world of raw materials, fatty alcohols and surfactants. 6th World Surfactants Congress – CESIO 2004. Berlin 2004.

Britton L.N.: Surfactants and the environment. *J. Surfact. Deterg.*, **1**, 1, (1998).

Broniarz J., Szymanowski J., Wiśniewski M.: Wyznaczanie i zastosowanie równowagi hydrofilno - lipofilnej związków powierzchniowoczynnych – cz. II. Instytut Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, Poznań 1973.

Caussanel R., Andre-Barre`s Ch., Lesieur S., Rico-Lattes I: A comparative study of sugar-based surfactants for the solubilization of phosphatidylcholine vesicles. *Colloids Surfaces B: Biointerfaces*, **22**, 193 (2001).

Challener C.: *Chemical Market Report*, 27.01.2003.

Choma J., Jaroniec M., Burakiewicz-Mortka W.: Badania spektroskopowe (IR) i termograwimetryczne utlenionych adsorbentów węglowych. *Ochrona Środowiska* **1**, 76 (2000).

Clausen J.L., Clough S., Gray M., Gwinn P.: Environmental screening assessment of perchlorate replacements. US Army Corps of Engineers, Engineer Research and Development Center

Cole E.R., Craig D.C., Fitzpatrick L.J., Hibbert D.B., Stevens J.D.: Structure and solution equilibria of D-glucose and D-mannose sulfite adducts. *Carbohydrate Res.*, **335**, 1 (2001).

Coppola L., Gordano A., Procopio A., Sindona G.: Phase equilibria and physical-chemical properties of sugar-based surfactants in aqueous solutions. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng Aspects*, **196**, 175 (2002).

Cronin M.T.D, Walker J.D, Jaworska J.S., Comber M.H.I., Watts C.D, Worth A.P.: Use of QSARs in international decision-making frameworks to predict ecologic effects and environmental fate of chemical substances. *Envir. Health Perspectives*, 111, 10 (2003).

Czuchajowski L., Śliwiok J.: Spektroskopowe metody badań związków organicznych NMR, IR, UV. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 1974.

De Souza R.R., Bergamasco R., Da Costa S.C., Feng X., Faria S.H.B., Gimenes M.L.: Recovery and purification of lactose from whey. *Chem. Eng. Proc.*, **49**, 1137 (2010).

Dopierała K., Prochaska K.: Dynamics of adsorption in micellar and non micellar solutions of derivatives of lysosomotropic substances. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **156**, 62 (2010).

Dopierała K., Luczynski J., Prochaska K.: Surface properties of the derivatives of lysosomotropic substances against other quaternary ammonium salts. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **151**, 49 (2009)

Dopierała K., Prochaska K.: The effect of molecular structure on the surface properties of selected quaternary ammonium salts. *J. Colloid Interface Sci.*, **321**, 220 (2008).

Drummond C.J., Wells D.: Nonionic lactose and lactitol based surfactants: comparison of some physico-chemical properties. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng Aspects*, **141**, 131 (1998).

Eastoe J., Dalton J.S., Heenan R.K.: Dynamic surface tensions and micelle structures of dichained phosphatidylcholine surfactant solutions. *Langmuir*, 14, 5719 (1998).

El Seoud O.A., Bazito R.C.: Sugar-based cationic surfactants: synthesis and aggregation of methyl 2-acylamido-6-trimethylammonio-2,6-dideoxy-D-glucopyranoside chlorides. *J. Surfact. Deterg.*, **4**, 4 (2001).

El-Sukkary M.M.A., Syed N.A., Aiad I., El-Azab W.M.L.: Synthesis and characterization of some aalkyl polyglycosides surfactants. *J. Surfact. Deterg.*, **11**, 129 (2008).

Houston J.: Chemistry and technology of surfactants. Consultant and Former Director of the British Association for Chemical Specialities Surfactant Market Overview: Importance in Different Industries. Blackwell Publishing 2006.

Frese Ch., Ruppert S., Schmidt-Lewerkühne H., Wittern K.P., Eggers R., Fainerman V.B., Miller R.: Adsorption dynamics of micellar solutions of a mixed anionic-cationic surfactant system. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **239**, 33 (2004).

Frindi M., Michels B., Zana R.: Ultrasonic absorption studies of surfactant exchange between micelles and bulk phase in aqueous micellar solutions of nonionic surfactants with a short alkyl chain. 3. Surfactants with a sugar head group. *J. Phys. Chem.*, **96**, 8137 (1992).

Gabrielson J., Hart M., Jarelöv A., Kühn I., McKenzie D., Möllby R: Evaluation of redox indicators and the use of digital scanners and spectrophotometer for quantification of microbial growth in microplates, *J. Microbiol. Methods*, **50**, 63 (2002)

Garg N., Martini S., Britt D.W., Walsh M.K.: Emulsifying properties of lactose-amines in oil-in-water emulsions. *Food Res. Int.* , **43**, 1111 (2010).

Gołek P., Chęcińska M., Bednarski W.: Biosynteza oraz aktywność przeciwdrobnoustrojowa wybranych biosurfaktantów. *Folia Universitatis Agriculturae Stetinensis, Scienta Alimentaria*, **246** (4) 129, (2005).

Gomółkowie B. i E.: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1992.

Goursaud F., Benvegnu T.: Synthesis of 1-octadecyl 5-betainylamino-5-deoxy- $\beta$ -D-fructopyranoside hydrochloride as a new long-chain cationic sugar-based surfactant. *Carbohydrate Res.*, 344, 136 (2009).

Griffitts E.T., Hales S.G., White G.F.: Metabolite production during the biodegradation of the surfactant sodium dodecyltriethoxy sulphate under mixed-culture die-away conditions. *J. General Microbiol.*, 132, 963 (1986).

Gumienna M., Czarnecki Z.: Rola mikroorganizmów w syntezie związków powierzchniowo czynnych. *Nauka Przyr. Technol.*, 4, 4 , 51 (2010).

GUS, Produkcja wyrobów przemysłowych w 2003 roku. Warszawa 2004.

- GUS, Produkcja wyrobów przemysłowych w 2010 roku. Warszawa 2011.
- Hermanowicz W., Dożańska W., Dojlido J., Koziorowski B.: Fizyczno-chemiczne badanie ścieków i wody. Arkady, Warszawa 1976.
- Holmberg K.: Natural surfactants. *Current Opinion Colloid Interface Sci.*, **6**, 148 (2001).
- Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B.: Surfactants and polymers in aqueous solution. John Wiley & Sons, 2003.
- Iglauer S., Wu Y., Shuler P., Tang Y., Goddard III W.A.: New surfactant classes for enhanced oil recovery and their tertiary oil recovery potential. *J. Petroleum Sci. Eng.*, **71**, 23 (2010).
- Irvine J.C., Thomson R.F., Garrett C.S.: *J. Chem. Soc.*, **103**, 238 (1913).
- Ivanov I.B., Ananthapadmanabhan K.P., Lips A.: Adsorption and structure of the adsorbed layer of ionic surfactants: *Adv Colloid Interface Sci.*, **123**, 189 (2006).
- Kajl M.: Środki powierzchniowo-czynne, budowa chemiczna, klasyfikacja, własności. Pollena - Tłuszcze, Środki Piorące, Kosmetyki, **16**, 3 (1972).
- Karant N.G.K.: Conference on Microbiology of the Tropical Seas. Goa (Indie), 13-15.12.2004.
- Kęcki Z.: Podstawy spektroskopii molekularnej. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1998.
- Kjellin M., Johansson I.: Surfactants from renewable resources. John Wiley & Sons, 2010.
- Kosaric N.: Biosurfactants in industry. *Pure Appl. Chem.*, **64**, 1731 (1992).
- Kosaric N.: Biosurfactants for soil bioremediation. *Food Techn. Biotech.*, **39**, 295 (2001).
- Krasowska A.: Biomedyczna aktywność biosurfaktantów. *Postępy i Higieny Medycyny Doświadczalnej*, **64**, 310 (2010).
- Krawczyk E., Olszańska M., Ogonowski J.: Otrzymywanie właściwości pianek do mycia ciała w oparciu o alkilopoliglukozydy. *Towaroznawcze Problemy Jakości*, **3** (24), 30 (2010).
- Laurent P., Razafindralambo H., Wathelet B., Blecker Ch., Wathelet J.P., Paquot M.: Synthesis and surface-active properties of uronic amide derivatives, surfactants from renewable organic raw materials. *J. Surfact. Deterg.*, **14**, 51 (2011).

- Le Thanh J., Prochaska K., Lewandowicz G.: Hydroliza enzymatyczna skrobi utlenionej w bioreaktorze membranowym. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2 (43) Supl., 222 (2005).
- Libudzisz Z., Kowal K., Żakowska Z. (red): *Mikrobiologia techniczna. Mikroorganizmy w biotechnologii, ochronie środowiska i produkcji żywności*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008.
- Lobry de Bruyn C.A., Franchimond A.P.N.: *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **12**, 286 (1893).
- Lobry de Bruyn C.A.: *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **14**, 98 (1895).
- Lobry de Bruyn C.A., van Leent F.H.: *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **14**, 134 (1895).
- Lu J.R., Zhao X.B., Yaseen M.: Biomimetic amphiphiles: biosurfactants. *Current Opinion Colloid Interface Sci.*, 12, 60 (2007).
- Luk Y.Y., Abbott N.L.: Applications of functional surfactants. *Current Opinion Colloid Interface Sci.*, **7**, 267 (2002).
- Łenyk M., Żak G.: Badanie właściwości powierzchniowych nowych dodatków detergentowo-dyspergujących i demulgujących. *Nafta – Gaz* nr 9/2010.
- Megias-Alguacil D., Tervoort E., Cattin C., Gauckler L.J.: Contact angle and adsorption behavior of carboxylic acids on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface. *J. Colloid Interface Sci.*, **353**, 512 (2011).
- Merchán M.D., Velázquez M.M.: Properties of CHAPS micelles modulated by different polyelectrolytes. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **366**, 12 (2010).
- Merrettig-Bruns U., Jelen E.: Anaerobic biodegradation of detergent surfactants. *Materials*, 2, 181 (2009); doi:10.3390/ma2010181
- Michocka K., Cieszyńska A.: *Biosurfaktanty i ich zastosowania. Substancje czynne w kształtowaniu jakości produktów i procesów*. Wydawnictwo UE Poznań 78, 2011.
- Mohammed M., Tahar B., Aïcha D., Eddine H.D.: Antibacterial activity of quaternary ammonium salt from diethylaminoethyl methacrylate. *E-Journal of Chemistry*, 7(S1), S61 (2010).
- Morelli J.J., Szajer G.: Analysis of surfactants: Part I. *J. Surfact. Deterg.*, 3, 4 (2000).
- Mulligan C. N.: Environmental applications for biosurfactants. *Envir. Pollution*, **133**, 183 (2005).

- Myers D.: Surfactants science and technology. John Wiley & Sons, 2012.
- Nitschke M., Costa S.G.V.A.O.: Biosurfactants in food industry. Trends Food Sci. Technol., **18**, 252 (2007).
- Nowak J.: Bioremediacja gleb z ropy i jej produktów. Biotechnologia, 1 (80) 97, (2008).
- Negm N.A., Mohamed A.S.: Synthesis, characterization and biological activity of sugar-based gemini cationic amphiphiles. J. Surfact Deterg., **11**, 215 (2008).
- Obłąk E., Gamian A.: Biologiczna aktywność czwartorzędowych soli amoniowych (CSA). Postępy Hig. Med. Dośw., **64**, 201 (2010).
- Ogonowski J., Tomaszewicz-Potępa A.: Analiza związków powierzchniowo-czynnych. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków 2004.
- Oskarsson H., Frankenberg M., Annerling A., Holmberg K.: Adsorption of novel alkylaminoamide sugar surfactants at tailor-made surfaces. J. Surfact. Deterg., **10**, 41 (2007).
- Pantsyrnaya T., Blanchard F., Delunay S., Goergen J.L., Guédon E., Guseva E., Boudrant J.: Effect of surfactants, dispersion and temperature on solubility and biodegradation of phenanthrene in aqueous media. Chemosphere, **83**, 29 (2011).
- Paraszkiewicz K., Długoński J.: Wykorzystanie drobnoustrojowych surfaktantów do usuwania metali ciężkich z gleby. Biotechnologia, 2 (77), 81 (2007).
- Parris N., Weil J.K., Linfield W.M.: Soap based detergent formulations. V. Amphoteric lime soap dispersing agents. J. Am. Oil Chem. Soc., **50**, 509 (1973).
- Paye M., Barel A.O., Maibach H.I.: Handbook of cosmetic science and technology. Marcel Dekker, 2001.
- Pestman J.M., Kevelam J., Blandamer M.J., Van Doren H.A., Kellogg R.M., Engberts J.B.F.N.: Thermodynamics of micellization of nonionic saccharide-based N-acyl-N-alkyl-aldosylamine and N-acyl-N-alkylamino-1-deoxyalditol surfactants. Langmuir, **15**, 2009 (1999).
- Pezron I., Bourgain G., Clause D.: Influence of 1-decanol on the surface tension and wetting power of a new anionic surfactant derived from sugar. Colloid Polym. Sci., **274**, 166 (1996).
- Piasecki A., Pietras-Piałkowska D.: Synthesis and properties of functionalized alkylaldonamides. J. Surfact. Deterg., **10**, 125 (2007).



Pigman W., Cleveland E.A., Couch D.H., Cleveland J.H.: J. Am. Chem. Soc., **73**, 1976 (1951).

Piispanen P.S., Persson M., Claesson P., Norin T.: Surface properties of surfactants derived from natural products. Part 2. Structure/property relationships - foaming, dispersion, and wetting. J. Surfact. Deterg., **7**, 2 (2004).

Piispanen P.S.: Synthesis and characterization of surfactants based on natural products. Kungl Tekniska Högskolan, Stockholm 2002.

Prochaska K., Bielska M., Dopierała K.: Wybrane fizykochemiczne aspekty filtracji membranowej. Membrany teoria i praktyka. Zeszyt III, Wykłady monograficzne i specjalistyczne, Toruń 2009.

Przondo J.: Związki powierzchniowo czynne i ich zastosowanie w produktach chemii gospodarczej. Politechnika Radomska, Radom 2010.

Rhode O., Hill K.: Sugar-based surfactants for consumer products and technical applications. Fett/Lipid, **101**, 25 (1999).

Rico-Lattes I., Lattes A.: Synthesis of new sugar-based surfactants having biological applications: key role of their self-association. Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, **123-124**, 37 (1997).

Rojewska M., Prochaska K.: Adsorption properties of binary mixtures containing quaternary derivatives of lysosomotropic substances. Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, (2012).

Rojewska M., Prochaska K.: Właściwości adsorpcyjne oraz zwilżalność dwuskładnikowych mieszanin zawierających czwartorzędowe pochodne substancji lizosomotropowych. Inżynieria i Aparatura Chemiczna, **50**, 5, 98 (2011).

Ron Z., E.: Biosurfactants and oil bioremediation. Current Opinion Biotechnol., **13**, 249 (2002).

Ropuszyński S.: Niektóre aspekty produkcji powierzchniowoczynnych na bazie surowców roślinnych. Instytut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1974.

Różycka-Roszak B., Jurczak B., Wilk K.A.: Effects of nonionic sugar surfactants on the phase transition of DPPC membranes. Thermochemica Acta, **453**, 27 (2007).

Ruiz C.C.: Sugar-based surfactants. Fundamentals and applications. Surfactant Science Series, 143. Taylor & Francis Group 2009.

Sakai K., Tamura M., Umezawa S., Takamatsu Y., Torigoe K., Yoshimura T., Esumi K., Sakai H., Abe M.: Adsorption characteristics of sugar-based monomeric and gemini surfactants AT the silica/aqueous solution interface. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 328, 100 (2008).

Saraiva S.A., Abdelnur P.V., Catharino R.R., Nunes G., Eberlin M.N.: Fabric softeners: nearly instantaneous characterization and quality control of cationic surfactants by easy ambient sonic-spray ionization mass spectrometry. Rapid Commun. Mass Spectrom., 23, 357 (2009).

Schick M.J.: Nonionic surfactants. Physical Chemistry - Surfactant Science Series vol. 23; Marcel Dekker. Inc. New York, Basel 1987.

Schneider F., Geyer H.U.: Stärke, **16**, 309 (1964).

Schramm L.L., Stasiuk E.N., Marangoni D.G.: Surfactants and their applications. Ann. Rep. Prog. Chem., Sect. C, **99**, 3 (2003).

Scott M.J., Jones M.N.: The biodegradation of surfactants in the environment. Biochim. Biophys. Acta, **1508**, 235 (2000).

Shimizu S., Augusto P., Pires P.A.R., Loh W., El Seoud O.A.: Thermodynamics of micellization of cationic surfactants in aqueous solutions: consequences of the presence of the 2-acylaminoethyl moiety in the surfactant head group. Colloid Polym. Sci., **282**, 1026 (2004).

Siepak J.: Fizyczno –chemiczna analiza wód i gruntów. Wydawnictwo UAM, Poznań 1992.

Silverstein R.M, Webster F.X., Kiemle D.J.: Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.

Sota-Grabińska E.: Wpływ czwartorzędowych soli amoniowych na pracę oczyszczalni ścieków. Zeszyty Naukowe 89/11 Politechniki Śląskiej, Gliwice 2010.

Söderberg I., Drummond C.J., Furlong D.N., Godkin S., Matthews B.: Non-ionic sugar-based surfactants: Self-assembly and air/water interracial activity. Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, **102**, 91 (1995).

Söderlind E., Wollbratt M., von Corswant Ch.: The usefulness of sugar surfactants as solubilizing agents in parenteral formulations. *Int. J. Pharm.*, **252**, 61 (2003).

Singh A., Van Hamme J.D., Ward O.P.: Surfactants in microbiology and biotechnology: Part 2. Application aspects. *Biotechn. Adv.*, **25**, 99 (2007).

Spence K., Venditti R., Rojas O.J.: Sugar surfactants in paper recycling. *Nordic Pulp and Paper Research J.*, **24**, 1 (2009).

Suchomel E.J., Ramsburg C.A., Pennell K.D.: Evaluation of trichloroethene recovery processes in heterogeneous aquifer cells flushed with biodegradable surfactant. *J. Contaminant Hydrology*. **94**, 195 (2007).

Stankowski J., Hilczer W.: Wstęp do spektroskopii rezonansów magnetycznych. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 2005.

Stubenrauch C.: Sugar surfactants - aggregation, interfacial, and adsorption phenomena. *Current Opinion Colloid Interface Sci.*, **6**, 160 (2001).

Szafran M., Dega-Szafran Z. (red.): Określenie struktury związków organicznych metodami spektroskopowymi. PWN, Warszawa 1988.

Szwach I., Cyga-Döhner R.: Badanie ekologicznego bezpieczeństwa produktów rynkowych zawierających kationowe środki powierzchniowo czynne. *Przem. Chem.*, **89**, 1264 (2010).

Szymanowski J.: Biologiczne rozkładalne związki powierzchniowo czynne z węglowodanów. *Wiadomości Chemiczne*, **43**, 501 (1989).

Tadros T. F.: Applied surfactants. Principles and applications, Wiley, VCH Verlag Weinheim, 2005.

Twardochleb B., Jaskiewicz A., Sobczyńska A., Meissner E.: Aktywność powierzchniowa i właściwości związków powierzchniowo czynnych z ugrupowaniem perfluoroalkilowych. *Przem. Chem.*, **89**, 1392 (2010).

Vaughn M.W., Slattery J.C.: A surface equation of state for a partially soluble ionized surfactant. *J. Colloid Interface Sci.*, **195**, 1 (1997).

Viklund F.: Surfactants based on natural products enzymatic. Synthesis and functional characterization. Kungl Tekniska Högskolan, Stockholm 2003.

Vototek E., Valentin F.: *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **6**, 77 (1934).

Wesołowski M.: Współczesne metody analizy termicznej – podstawowe pojęcia i definicje. Laboratorium, 3 (2007).

Williams K.: Biosurfactants for cosmetic application. Overcoming production challenges. Department of Microbiology and Molecular Genetics, Michigan State University, East Lansing, December 11, 2009,

Wirbelauer J., Speer CP.: The role of surfactant treatment in preterm infants and term newborns with acute respiratory distress syndrome. J. Perinatology, **29**, S18 (2009).

Wydro P., Paluch M.: Surface properties of cationic-nonionic mixed surfactant systems. Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, **245**, 75 (2004).

Yangxin Yu, Jin Zhao, Bayly E.A.: Development of surfactants and builders in detergent formulations. Chinese J. Chem. Eng., **16**, 517 (2008).

Yaylayan V.A., Huyghues-Despointes A.: Crit. Rev. Food Sci. Nutr., **34**, 321 (1994).

Zhang L., Somasundaran P.: Adsorption of mixtures of nonionic sugar-based surfactants with other surfactants at solid/liquid interfaces. I. Adsorption of *n*-dodecyl- $\beta$ -D-maltoside with anionic sodium dodecyl sulfate on alumina. J. Colloid Interface Sci., **302**, 20 (2006).

Zhang L., Zhang R., Somasundaran P. : Adsorption of mixtures of nonionic sugar-based surfactants with other surfactants at solid/liquid interfaces. II. Adsorption of *n*-dodecyl- $\beta$ -D-maltoside with a cationic surfactant and a nonionic ethoxylated surfactant on solids. J. Colloid Interface Sci., **302**, 25 (2006).

Zieliński R.: Surfaktanty. Budowa, właściwości, zastosowanie. Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Poznań 2009.

Żak G.: Zastosowanie metod termograwimetrycznych do oceny stabilności termicznej dodatków detergentowych do oleju napędowego. Nafta-Gaz, 67, 209 (2011).

[http://www.prweb.com/releases/surface\\_active\\_agents/surfactants/prweb1503334.htm](http://www.prweb.com/releases/surface_active_agents/surfactants/prweb1503334.htm)

(07.02.2012).

## Spis rysunków umieszczonych w pracy

Rysunek 1. Budowa cząsteczki związku powierzchniowo czynnego

Rysunek 2. Klasyfikacja surfaktantów ze względu na budowę chemiczną cząsteczki

Rysunek 3. Przykłady ważniejszych połączeń pomiędzy grupą hydrofilową a częścią hydrofobową występujące w strukturze surfaktantów cukrowych

Rysunek 4. Mechanizm przegrupowania Amadoriego produktów kondensacji D-glukozy z aminami alifatycznymi

Rysunek 5. Widmo IR dla glukozy oraz N-dodecyloaminoglukozydu

Rysunek 6. Krzywe termogravimetryczne dla N-decyloaminoglukozydu (GA10), N-dodecyloaminoglukozydu (GA12) oraz N-tetradecylaminoglukozydu (GA14)

Rysunek 7. Widmo IR dla laktozy oraz N-dodecyloaminolaktozydu (LA12)

Rysunek 8. Krzywe TG dla otrzymanych N-dodecyloaminolaktozydu (LA12) oraz N-tetradecylaminolaktozydu (LA14).

Rysunek 9. Widma IR dla: 1,3-propanosultoniu, GA12- N-dodecyloaminoglukozydu oraz C12S3G – chlorowodorek N-3-(propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydoamoniowego

Rysunek 10. Widmo  $^1\text{H}$  NMR pochodnej C12S3G

Rysunek 11. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR pochodnej C12S3G

Rysunek 12. Krzywe TG dla otrzymanych pochodnych glukozydowych C8S3G, C10S3G, C12S3G, C14S3G oraz 1,3-propanosultoniu

Rysunek 13. Krzywa TG oraz DTG dla otrzymanego chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydoamoniowego (C12S3G)

Rysunek 14. Widma IR dla: 1,3-propanosultoniu, N-dodecyloaminolaktozydu (GA12), chlorowodoru N-3-(propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-laktozydoamoniowego (C12S3L)

Rysunek 15. Widmo  $^1\text{H}$  NMR pochodnej C12S2L

Rysunek 16. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR pochodnej C12S3L

Rysunek 17. Krzywa analizy termicznej TG dla otrzymanych pochodnych laktozydowych C12S3L i C14S3L

Rysunek 18. Krzywa analizy termicznej TG i DTG dla otrzymanej pochodnej C12S3L

Rysunek 19. Izoterma napięcia powierzchniowego dla chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydoamoniowego

Rysunek 20. Izoterma napięcia powierzchniowego dla chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-laktozydoamoniowego

Rysunek 20. Wartość molowej entalpii swobodnej  $\Delta G_m^0$  procesu tworzenia się micel dla pochodnych glukozowych i laktozowych w zależności od liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym

Rysunek 21. Zależność dynamicznego napięcia powierzchniowego wodnych roztworów pochodnej glukozowej od czasu życia pęcherzyka w temperaturze 20°C. Stężenia C12S3G podano na rysunku

Rysunek 22. Wpływ czasu życia pęcherzyka na wartość dynamicznego napięcia powierzchniowego wodnych roztworów pochodnej glukozowej zawierającej micelle w temperaturze 20°C. Stężenia C12S3G = 4mM i 25mM

Rysunek 23. Dynamiczne napięcie powierzchniowe roztworów wodnych pochodnej zawierające układy micelarne w temperaturze 20°C. Stężenia C12S3G = 4mM i 25mM

Rysunek 24. Zależność dynamicznego napięcia powierzchniowego wodnych roztworów pochodnej laktozowej od czasu życia pęcherzyka w temperaturze 20°C. Stężenia C12S3L podano na rysunku

Rysunek 24. Wpływ czasu życia pęcherzyka na wartość dynamicznego napięcia powierzchniowego wodnych roztworów pochodnej laktozowej zawierającej micelle w temperaturze 20°C. Stężenia C12S3L = 4mM i 8mM

Rysunek 25. Dynamiczne napięcie powierzchniowe roztworów wodnych pochodnej laktozowej zawierające układy micelarne w temperaturze 20°C. Stężenia C12S3L= 4mM i 25mM

Rysunek 26. Zależność kąta zwilżania od liczby atomów węgla dla pochodnych glukozowych

Rysunek 27. Zależność kąta zwilżania od liczby atomów węgla dla pochodnych laktozowych

Rysunek 28. Objętość słupa piany wytworzonej w wodnych roztworach pochodnej C12S3G jako funkcja czasu trwania piany

Rysunek 29. Objętość słupa piany wytworzonej w wodnych roztworach pochodnej C12S3L jako funkcja czasu trwania piany

Rysunek 30. Aktywność bakteriobójcza i grzybobójcza dla otrzymanych pochodnych glukozowych i laktozowych

Rysunek 31. Porównanie strefy zahamowania wzrostu drobnoustrojów otrzymanych pochodnych glukozowych i laktozowych

Rysunek 32. Zoptymalizowana struktura 3D pochodnej laktozowej C14S3L za pomocą programu ACD ChemSketch ver.12. 01 oraz zapis jej struktury w formacie SMILES

Rysunek 33. Zależność między liczbą atomów węgla a współczynnikiem logK dla otrzymanych N-alkilominoglukozydów i N-alkiloaminolaktozydów

Rysunek 34. Zależność między wartością współczynnika BioWIN3 a liczbą atomów węgla dla otrzymanych N-alkiloaminoglukozydów i N-alkiloaminolaktozydów oraz chlorowodorów nowych pochodnych glukozowych i laktozowych

Rysunek 35. Prognozowana postać fizyczna substancji według metody IOB dla N-alkilo-aminoglukozydów i N-alkiloaminolaktozydów oraz chlorowodorów pochodnych glukozowych i laktozowych

Rysunek 36. Prognozowane właściwości użytkowe N-alkiloaminoglukozydów (A) i N-alkilo-aminolaktozydów (B) oraz pochodnych glukozowych (C) i laktozowych (D) na podstawie położenia związków o podobnych właściwościach na wykresie IOB

## Spis tabel umieszczonych w pracy

Tabela 1. Rodzaj dyspersji tworzonej przez surfaktanty w wodzie w zależności od wartości HLB

Tabela 2. Możliwości zastosowania ZPC według skali HLB

Tabela 3. Rozpuszczalność N-alkiloaminoglukozydów na gorąco

Tabela 4. Wydajność reakcji otrzymywania N-alkiloaminoglukozydów

Tabela 5. Temperatura topnienia dla N-alkiloaminoglukozydów

Tabela 6. Wydajność reakcji otrzymywania N-alkiloaminolaktozydów

Tabela 7. Temperatura topnienia dla N-alkiloaminolaktozydów

Tabela 8. Wydajność reakcji otrzymywania chlorowodorów N-3-(propanosulfonianów)-N-alkilo-N-glukozydoamoniowych

Tabela 9. Wartości doświadczalne zawartości procentowych pierwiastków poszczególnych chlorowodorów N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-glukozydoamoniowych

Tabela 10. Procentowy udział poszczególnych pierwiastków dla chlorowodorów N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-glukozydoamoniowych – wartości teoretyczne

Tabela 10. Wartości przesunięć chemicznych w widmie  $^1\text{H}$  NMR pochodnej C12S3G

Tabela 11. Wartości przesunięć chemicznych w widmie  $^{13}\text{C}$  NMR pochodnej C12S3G

Tabela 12. Temperatura topnienia dla chlorowodorów N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-glukozydoamoniowych

Tabela 13. Doświadczalne wartości zawartości procentowych pierwiastków poszczególnych w chlorowodorach N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-laktozydoamoniowych

Tabela 14. Teoretyczne wartości zawartości procentowych pierwiastków poszczególnych w chlorowodorach N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-laktozydoamoniowych

Tabela 15. Wartości przesunięć chemicznych w widmie  $^1\text{H}$  NMR pochodnej C12S3L

Tabela 16. Wartości przesunięć chemicznych w widmie  $^{13}\text{C}$  NMR pochodnej C12S3L

Tabela 17. Temperatura topnienia dla chlorowodorków N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-laktozydoamoniowych

Tabela 18. CMC dla chlorowodorków N-(3-propanosulfonianów)-N-alkiloglukozydamoniowych

Tabela 19. CMC dla chlorowodorków N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilolaktozydamoniowych

Tabela 20. Udział grupy polarnej  $\Delta G_m^0$  (HG) i metylenowej  $\Delta G_m^0$  ( $\text{CH}_2$ ) do wartości molowej entalpii swobodnej procesu tworzenia się micel w wodnych roztworach otrzymanych surfaktantów

Tabela 21. Charakterystyka właściwości powierzchniowych roztworów powierzchniowych chlorowodorków N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-glukozydoamoniowych oraz chlorowodorków N-(3-propanosulfonianów)-N-alkio-N-laktozydoamoniowych

Tabela 22. Stała szybkości procesu dysocjacji micel i czas życia micel

Tabela 23. Wartości kąta zwilżania różnych powierzchni przez 10 mM wodne roztwory chlorowodorków N-(3-propanosulfonianów)-N-alkilo-N-glukozydoamoniowych

Tabela 24. Wartości kąta zwilżania różnych powierzchni przez 10 mM wodne roztwory chlorowodorków N-(3-propanosulfonianów)-N-alkiloaminolaktozydoamoniowych

Tabela 25. Wskaźniki trwałości piany dla roztworów pochodnych C12S3G i C12S3L

Tabela 26. Teoretyczne i doświadczalne wartości ChZT metodą dwuchromianową chlorowodorku N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydoamoniowego (C12S3G) i chlorowodorku N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-laktozydoamoniowego (C12S3L)

Tabela 27. Doświadczalne wartości BZT<sub>7</sub> dla chlorowodorku N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydoamoniowego (C12S3G) i chlorowodorku N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-laktozydoamoniowego (C12S3L)

Tabela 28. Podatność na biodegradację chlorowodorku N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-glukozydoamoniowego (C12S3G) i chlorowodorku N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-laktozydoamoniowego (C12S3L)

Tabela 29. Interpretacja wartości oszacowanych za pomocą modelu BioWIN3

Tabela 30. Oszacowane wartości współczynnika logK za pomocą modelu KOWWIN dla otrzymanych N-alkiloaminoglukozydów i N-alkiloaminolaktozydów oraz pochodnych glukozydowych i laktozowych



Tabela 31. Oszacowane wartości szybkości biodegradacji BioWIN3 za pomocą modelu BOWIN dla otrzymanych N-alkiloaminoglukozydów, N-alkiloaminolaktozydów oraz nowo otrzymanych chlorowodorków pochodnych glukozy i laktozy

Tabela 32. Wartości nieorganicznej (IV), wartości organicznej (OV) oraz wartości współczynnika IOB dla N-alkiloaminoglukozydów i N-alkiloaminolaktozydów oraz chlorowodorków nowych surfaktantów pochodnych glukozy i laktozy

## **Spis rysunków umieszczonych w załączniku**

Rysunek 1. Widmo IR dla D-glukozy oraz N-oktyloaminoglukozydu

Rysunek 2. Widmo IR dla D- glukozy oraz N-decyloaminoglukozydu

Rysunek 3. Widmo IR dla D-glukozy oraz N-tetradecyloaminoglukozydu

Rysunek 4. Widmo IR dla laktozy oraz N-tetradecyloaminolaktozydu

Rysunek 5. Widma IR dla: 1,3–propanosultoniu, N-oktyloaminoglukozydu (GA8) oraz chlorowodoru N-3-(propanosulfonianu)-N-oktylo-N-glukozydoamoniowego (C8S3G)

Rysunek 6. Widma IR dla: 1,3–propanosultoniu, N-decyloaminoglukozydu (GA10) oraz chlorowodoru N-3-(propanosulfonianu)-N-decylo-N-glukozydoamoniowego (C10S3G)

Rysunek 7. Widma IR dla: 1,3–propanosultoniu, N-tetradecyloaminoglukozydu (GA14) oraz chlorowodoru N-3-(propanosulfonianu)-N-tetradecylo-N-glukozydoamoniowego (C14S3G)

Rysunek 8. Widmo  $^1\text{H}$  NMR pochodnej C8S3G

Rysunek 9. Widmo  $^1\text{H}$  NMR pochodnej C10S3G

Rysunek 10. Widmo  $^1\text{H}$  NMR pochodnej C14S3G

Rysunek 11. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR pochodnej C8S3G

Rysunek 12. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR pochodnej C10S3G

Rysunek 13. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR pochodnej C14S3G

Rysunek 14. Krzywa TG oraz DTG dla otrzymanego chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-oktylo-N-glukozydoamoniowego C8S3G

Rysunek 15. Krzywa TG oraz DTG dla otrzymanego chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-decylo-N-glukozydoamoniowego C10S3G

Rysunek 16. Krzywa TG oraz DTG dla otrzymanego chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-tetradecylo-N-glukozydoamoniowego C14S3G

Rysunek 17. Widmo  $^1\text{H}$  NMR pochodnej C14S3L

Rysunek 18. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR pochodnej C14S3L

Rysunek 19. Krzywa TG oraz DTG dla otrzymanego chlorowodoru N-(3-propanosulfonianu)-N-dodecylo-N-laktozydoamoniowego C14S3L

Rysunek 20. Izoterma napięcia powierzchniowego dla pochodnej C8S3G

Rysunek 21. Izoterma napięcia powierzchniowego dla pochodnej C10S3G

Rysunek 22. Izoterma napięcia powierzchniowego dla pochodnej C14S3G

Rysunek 23. Izoterma napięcia powierzchniowego dla pochodnej C14S3L

Rysunek 24. Dynamiczne napięcie powierzchniowe dla C8S3G

Rysunek 25. Dynamiczne napięcie powierzchniowe dla C10S3G

Rysunek 26. Dynamiczne napięcie powierzchniowe dla C14S3G

Rysunek 27. Dynamiczne napięcie powierzchniowe dla C14S3L

Rysunek 28. Wpływ czasu życia pęcherzyka na wartość dynamicznego napięcia powierzchniowego wodnych roztworów pochodnej glukozowej zawierającej micelle w temperaturze 20°C. Stężenia C8S3G= 4; 8 mM

Rysunek 29. Dynamiczne napięcie powierzchniowe roztworów wodnych pochodnej glukozowej zawierające układy micelarne w temperaturze 20°C. Stężenia C8S3G= 4; 8; 100 mM

Rysunek 30. Wpływ czasu życia pęcherzyka na wartość dynamicznego napięcia powierzchniowego wodnych roztworów pochodnej laktozowej zawierającej micelle w temperaturze 20°C. Stężenia C10S3G= 4; 8; 15; 20 mM

Rysunek 30. Dynamiczne napięcie powierzchniowe roztworów wodnych pochodnej laktozowej zawierające układy micelarne w temperaturze 20°C. Stężenia C10S3G= 4; 8; 15; 20 mM

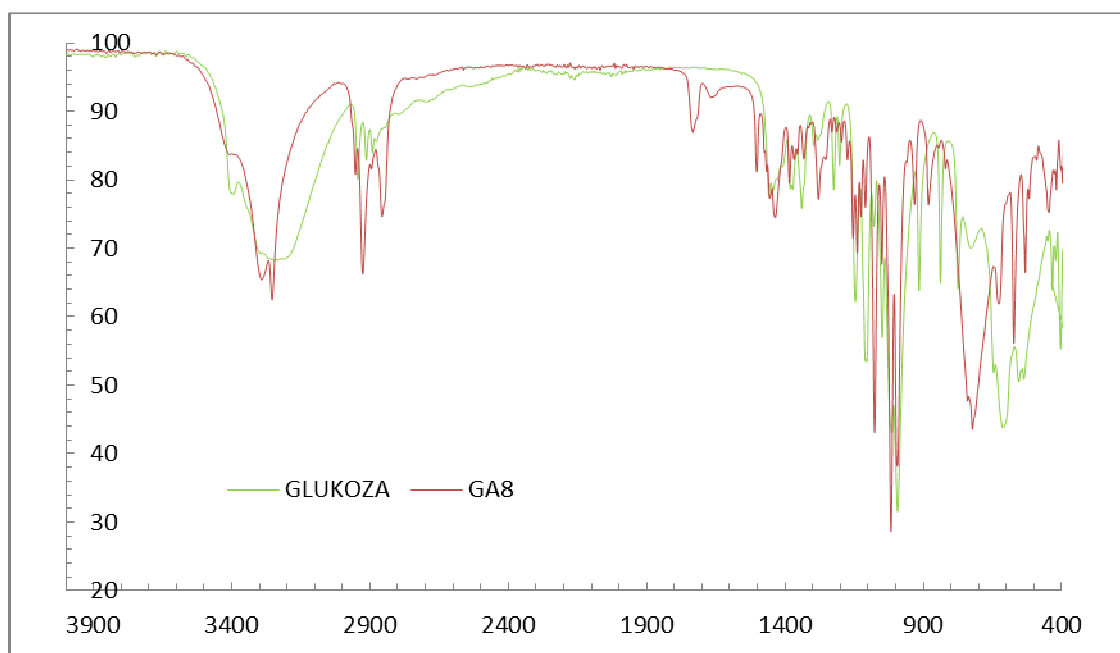
Rysunek 31. Wpływ czasu życia pęcherzyka na wartość dynamicznego napięcia powierzchniowego wodnych roztworów pochodnej laktozowej zawierającej micelle w temperaturze 20°C. Stężenia C14S3G= 4; 8; 20; 40 mM

Rysunek 32. Dynamiczne napięcie powierzchniowe roztworów wodnych pochodnej laktozowej zawierające układy micelarne w temperaturze 20°C. Stężenia C14S3G= 4; 8; 20; 40 mM

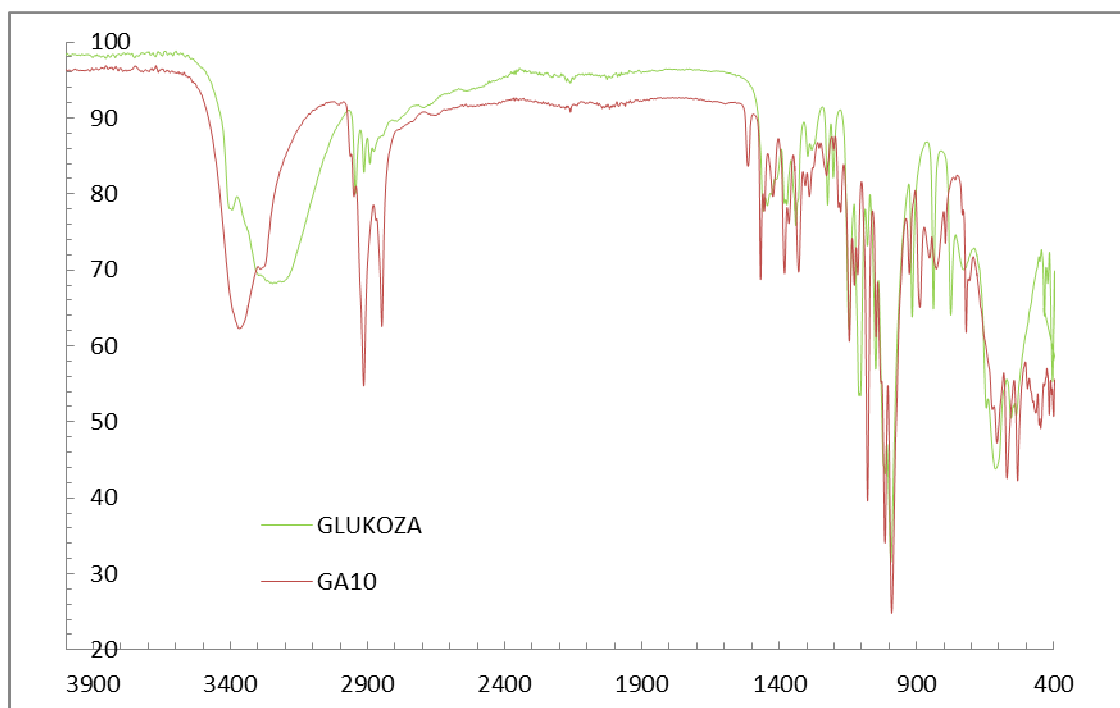
Rysunek 33. Wpływ czasu życia pęcherzyka na wartość dynamicznego napięcia powierzchniowego wodnych roztworów pochodnej laktozowej zawierającej micelle w temperaturze 20°C. Stężenia C14S3L= 1; 2; 4; 8 mM

Rysunek 34. Dynamiczne napięcie powierzchniowe roztworów wodnych pochodnej laktozowej zawierające układy micelarne w temperaturze 20°C. Stężenia C14S3L= 1; 2; 4; 8 mM

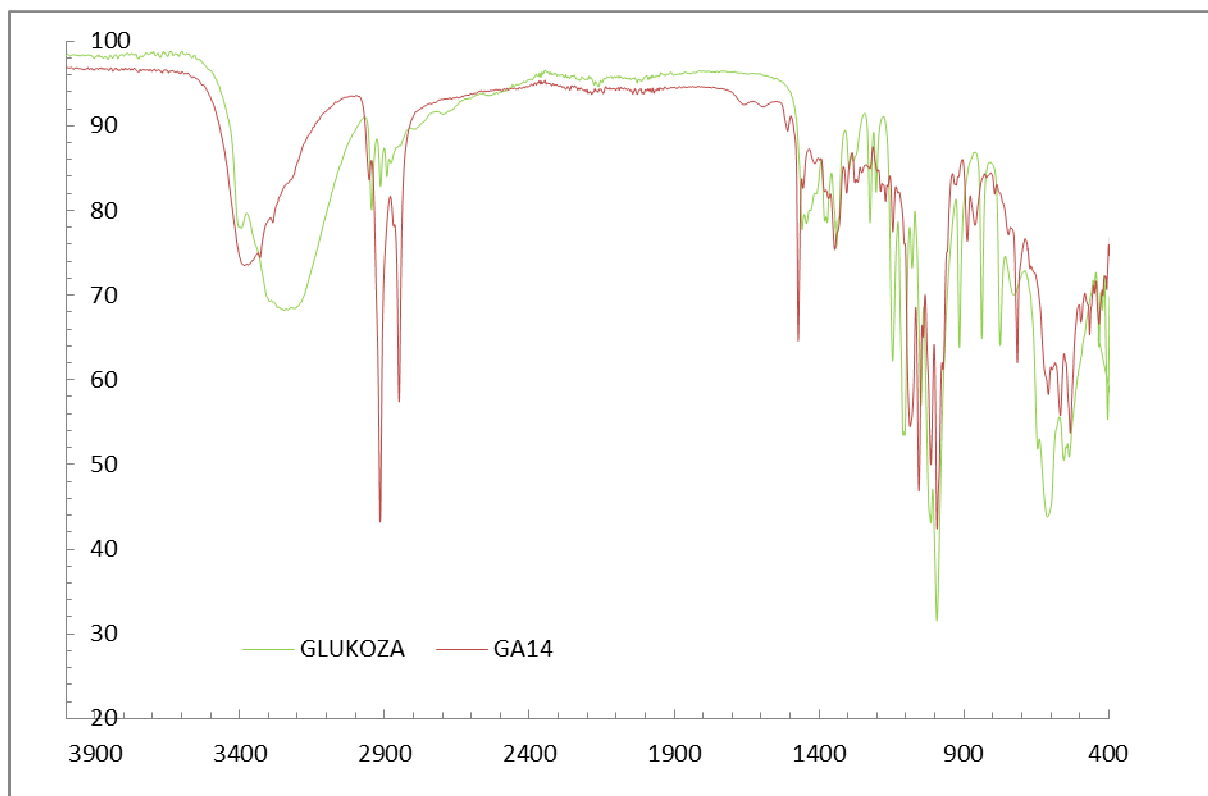
## Załącznik



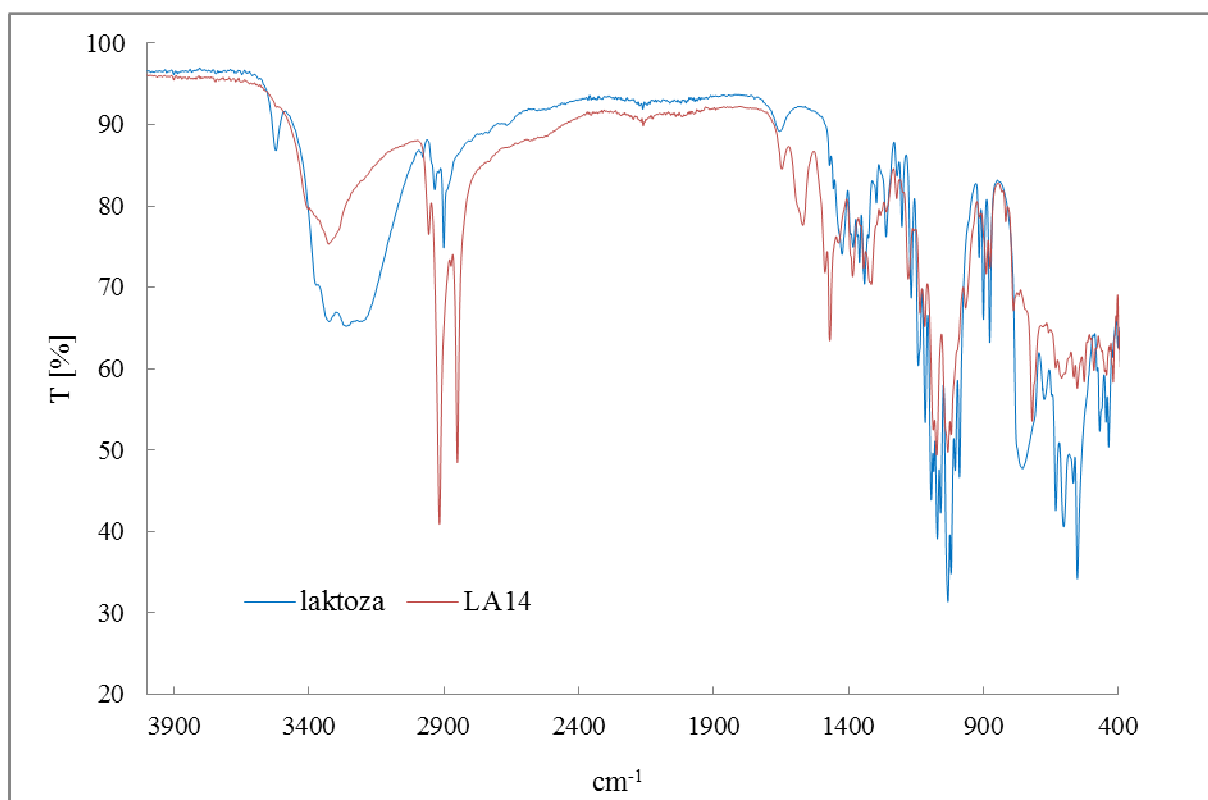
Rys. 1. Widmo IR dla D-glukozy oraz N-oktyloaminoglukozydu



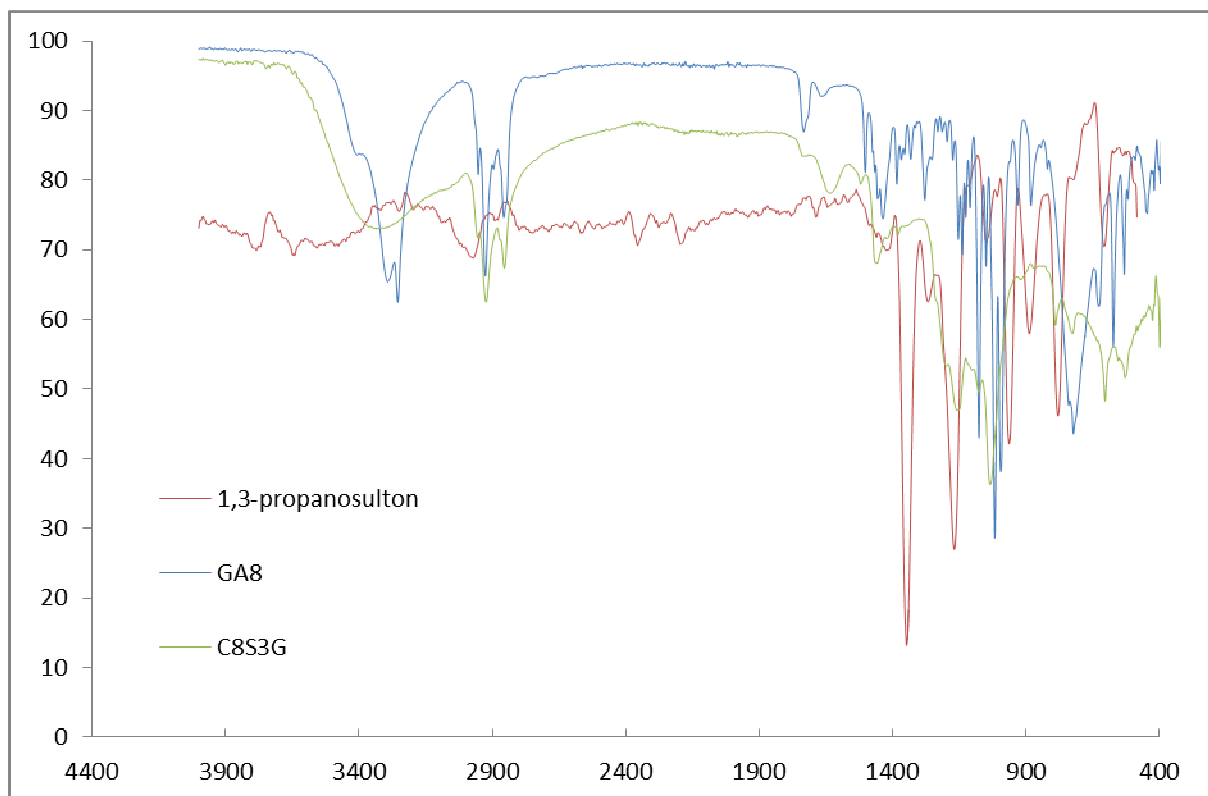
Rys. 2. Widmo IR dla D-glukozy oraz N-decyloaminoglukozydu



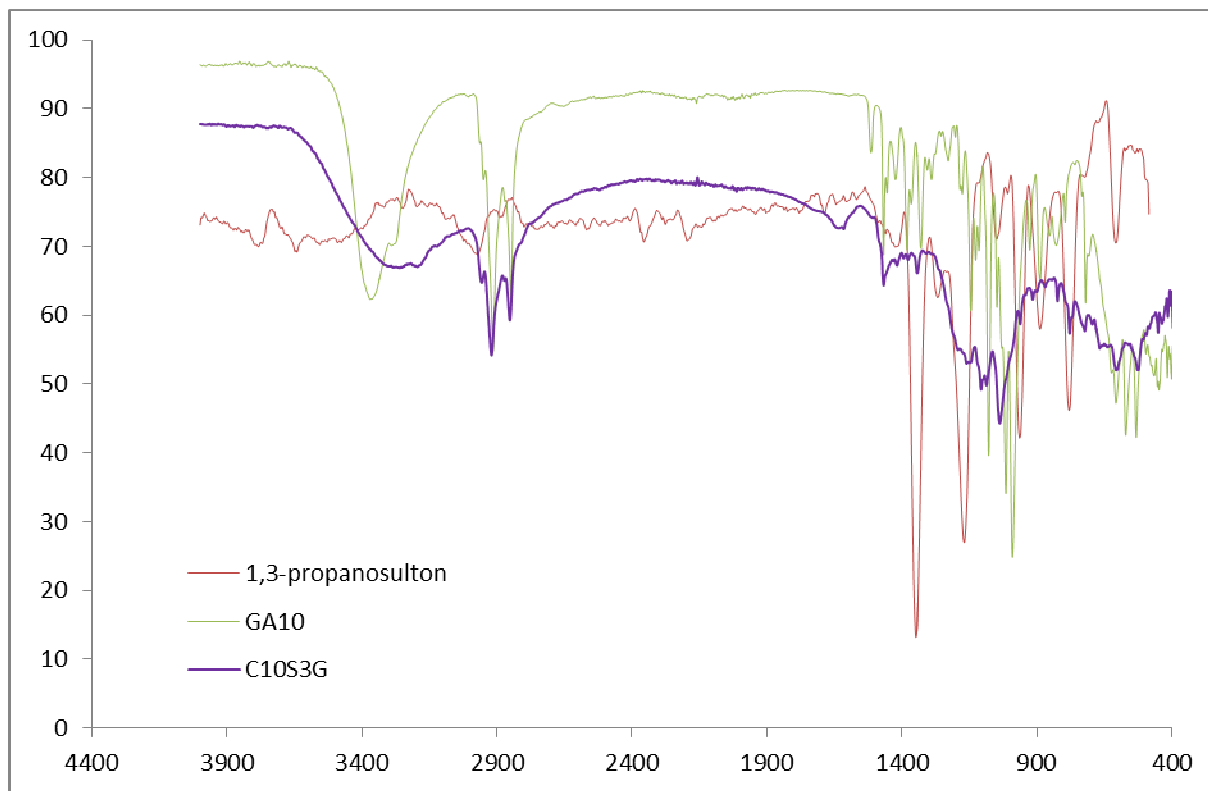
Rys. 3. Widmo IR dla D-glukozy oraz N-tetradecyloaminoglukozydu



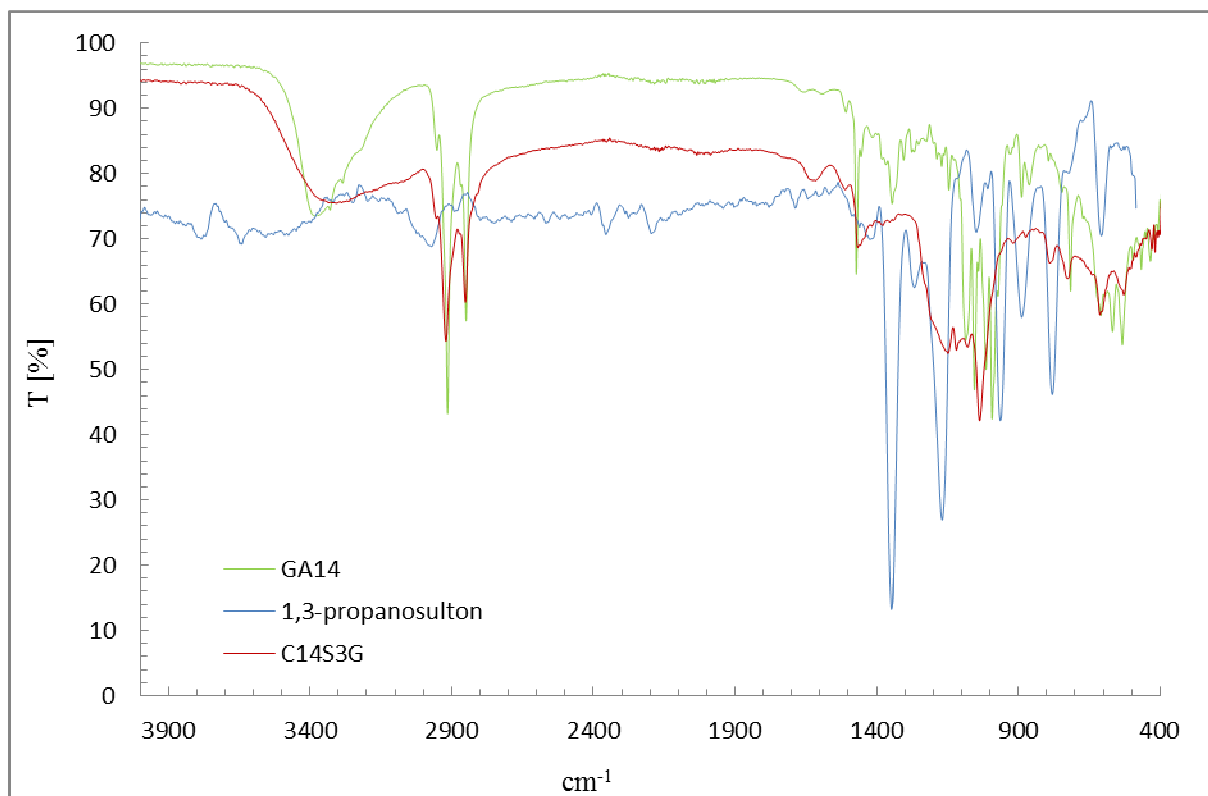
Rys. 4. Widmo IR dla laktozy oraz N-tetradecyloaminolaktozydu



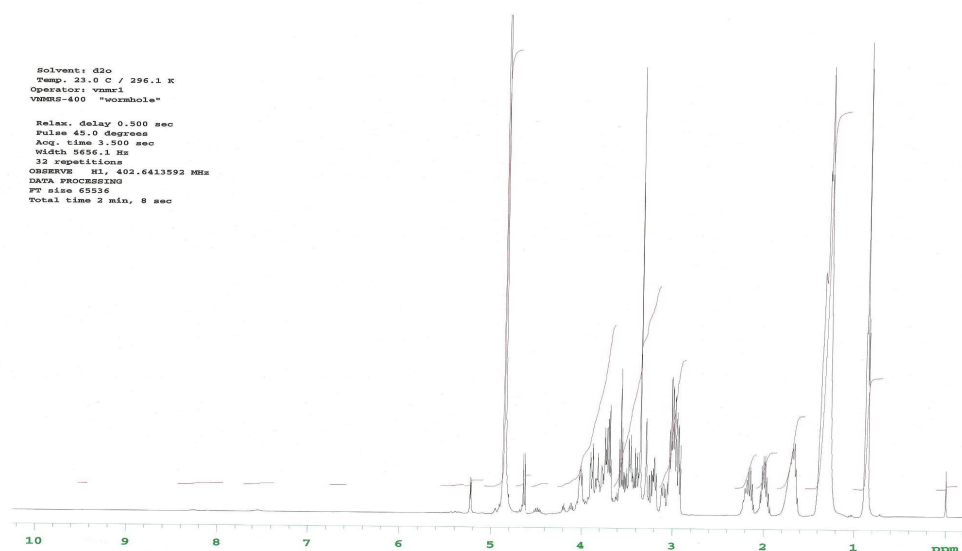
Rys. 5. Widma IR dla: 1,3-propanosulton, N-oktyloaminoglukozydu (GA8) oraz chlorowodoru N-3-(propanosulfonianu)-N-oktylo-N-glukozydoamoniowego (C8S3G)



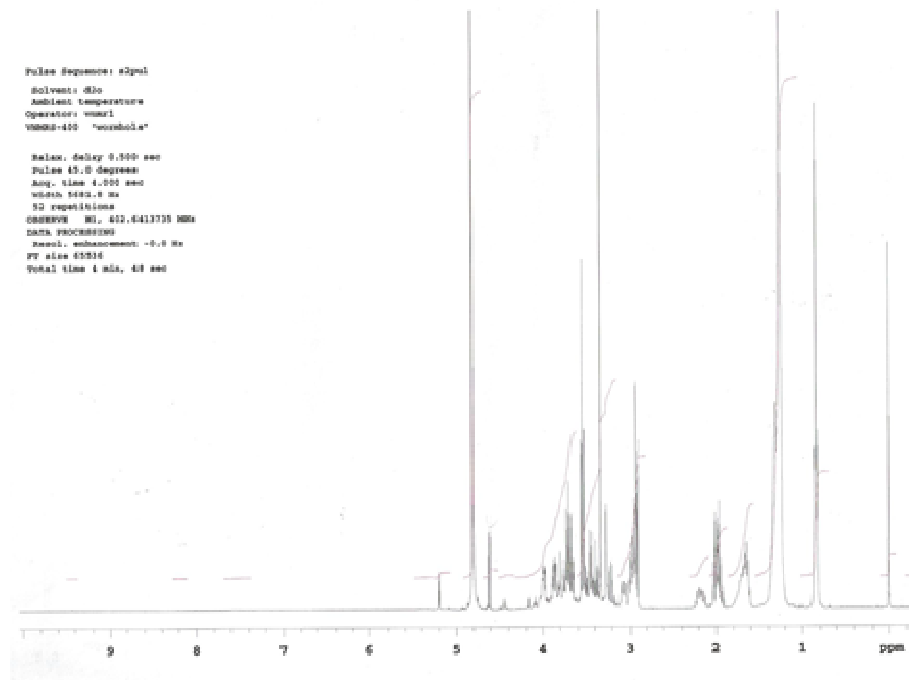
Rys. 6. Widma IR dla: 1,3-propanosulton, N-decyloaminoglukozydu (GA10) oraz chlorowodoru N-3-(propanosulfonianu)-N-decylo-N-glukozydoamoniowego (C10S3G)



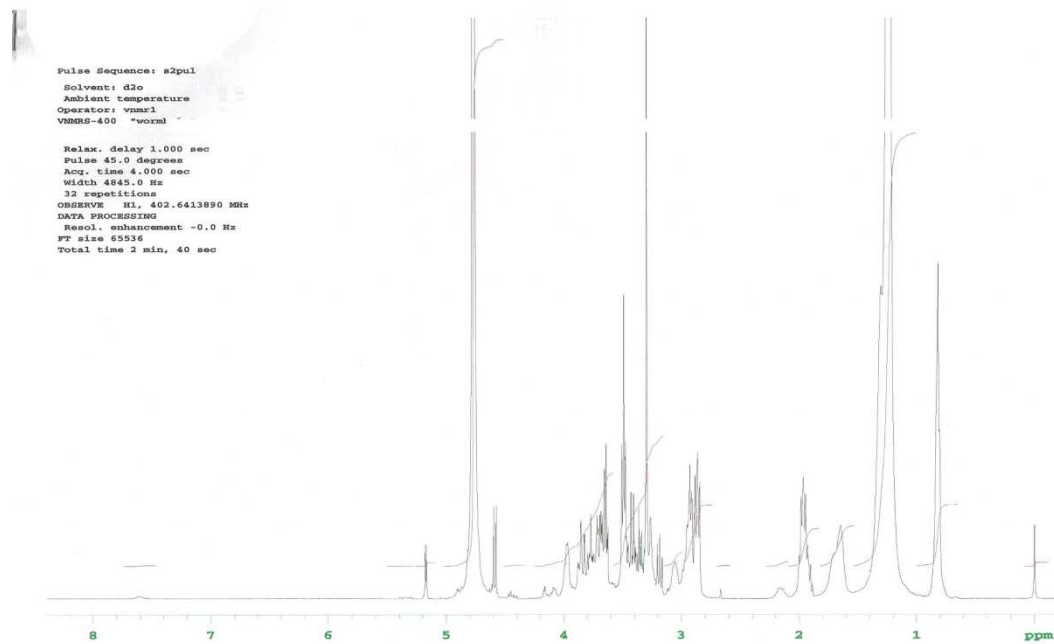
Rys.7. Widma IR dla: 1,3-propanosulton, N-tetradecyloaminoglukozydu (GA14) oraz chlorowodoru N-3-(propanosulfonianu)-N-tetradecylo-N-glukozydoamoniowego (C14S3G)



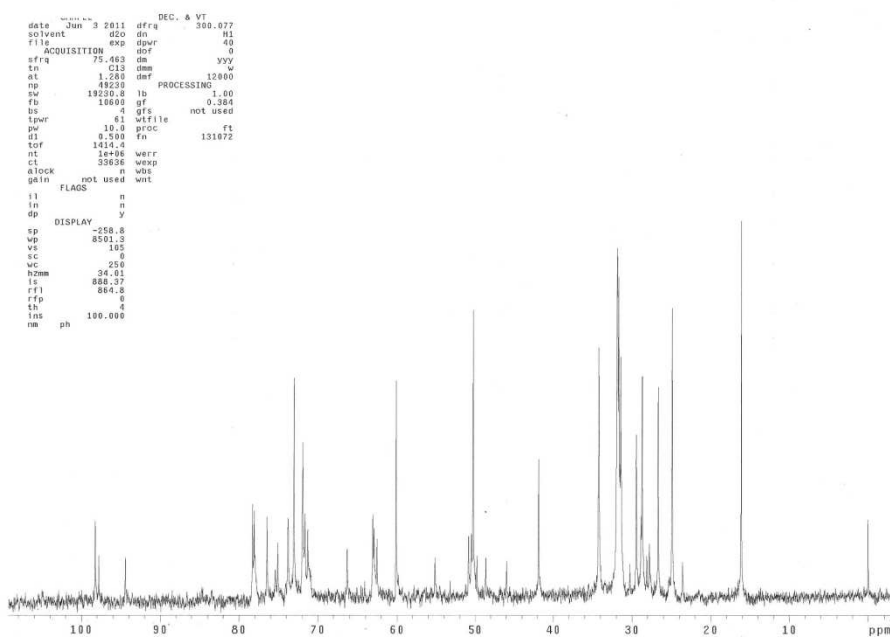
Rys. 8. Widmo <sup>1</sup>H NMR pochodnej C8S3G



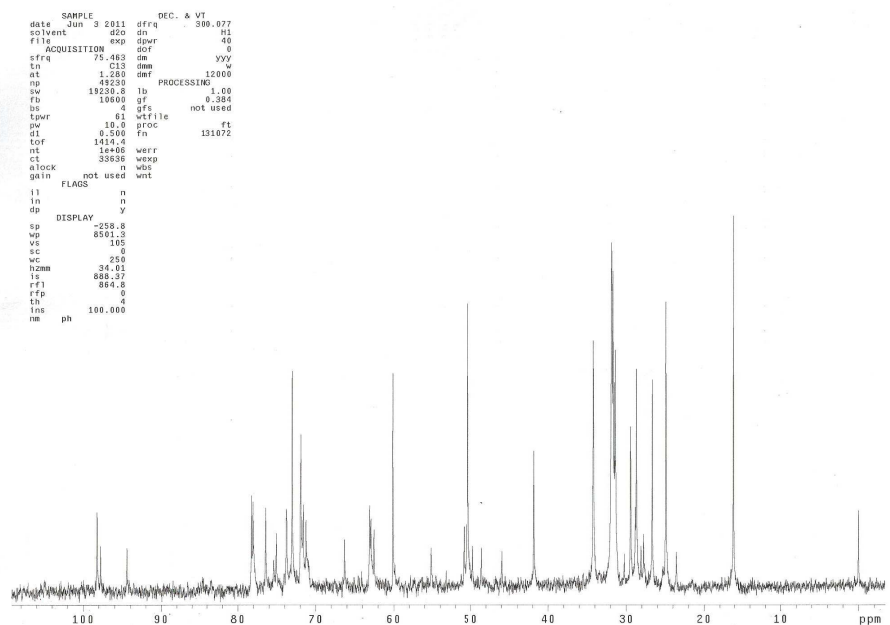
Rys. 9. Widmo  $^1\text{H}$  NMR pochodnej C10S3G



Rys. 10. Widmo  $^1\text{H}$  NMR pochodnej C14S3G

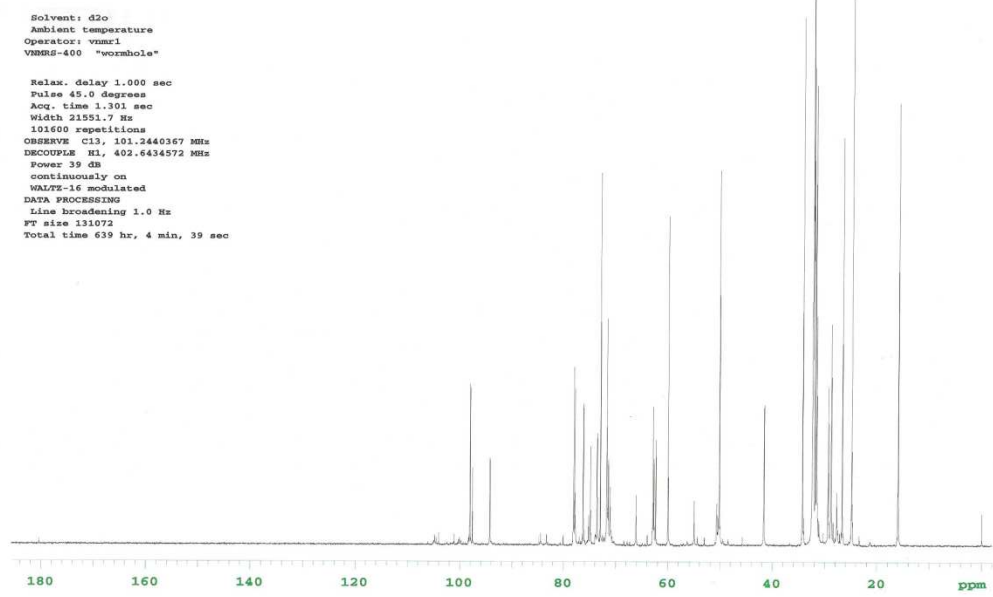


Rys. 11. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR pochodnej C8S3G

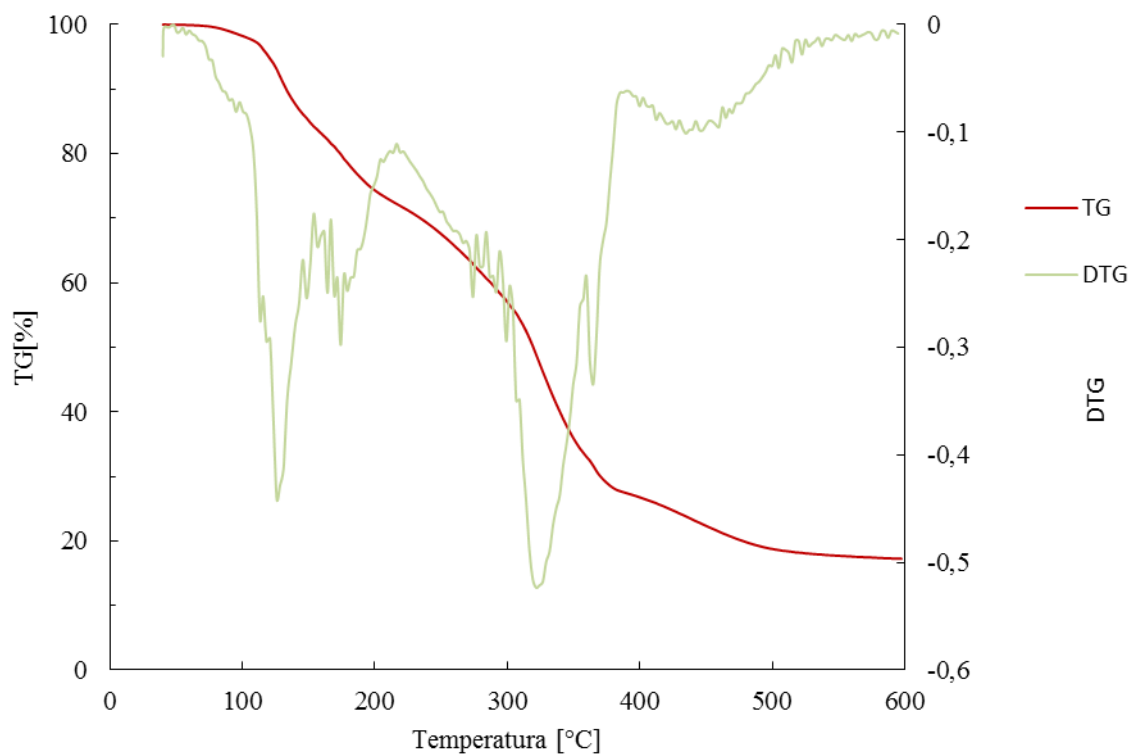


Rys. 12. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR pochodnej C10S3G

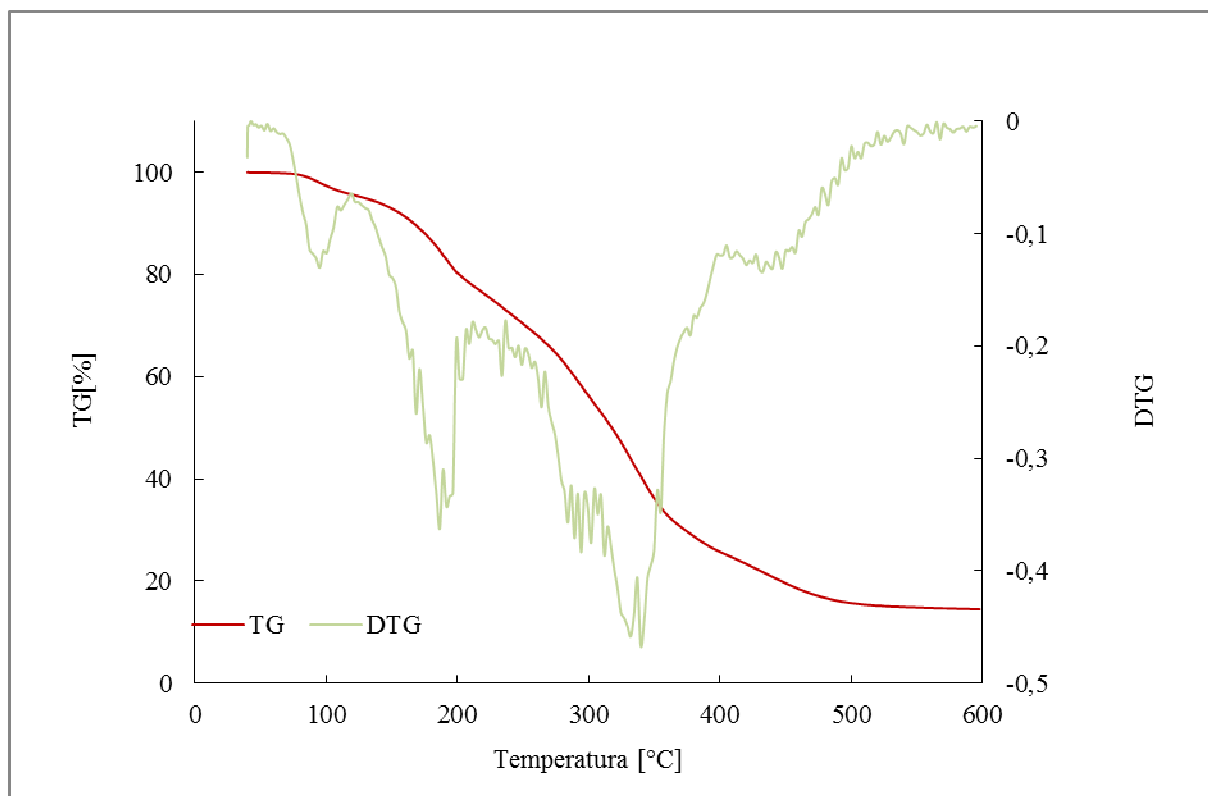




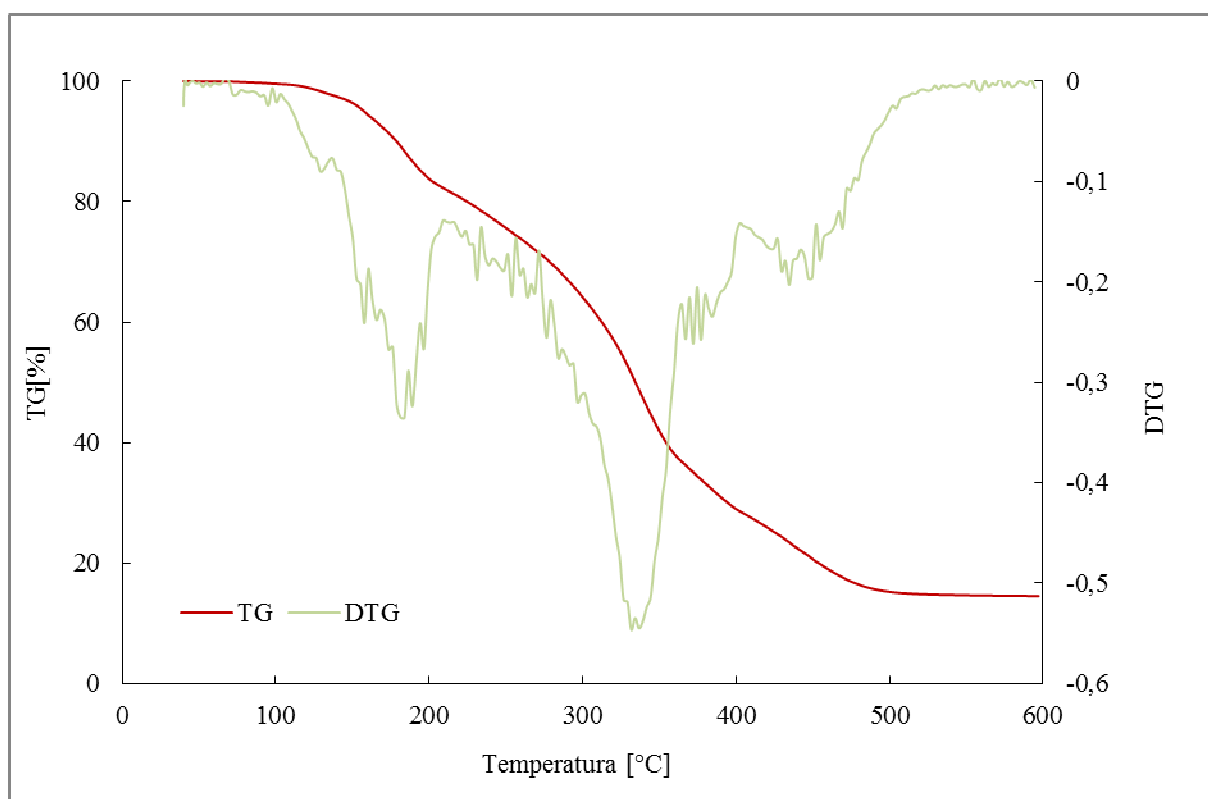
Rys. 13. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR pochodnej C14S3G



Rys. 14. Krzywa TG oraz DTG dla otrzymanego chlorowodoru *N*-(3-propanosulfonianu)-*N*-oktylo-*N*-glukozydamoniowego C8S3G

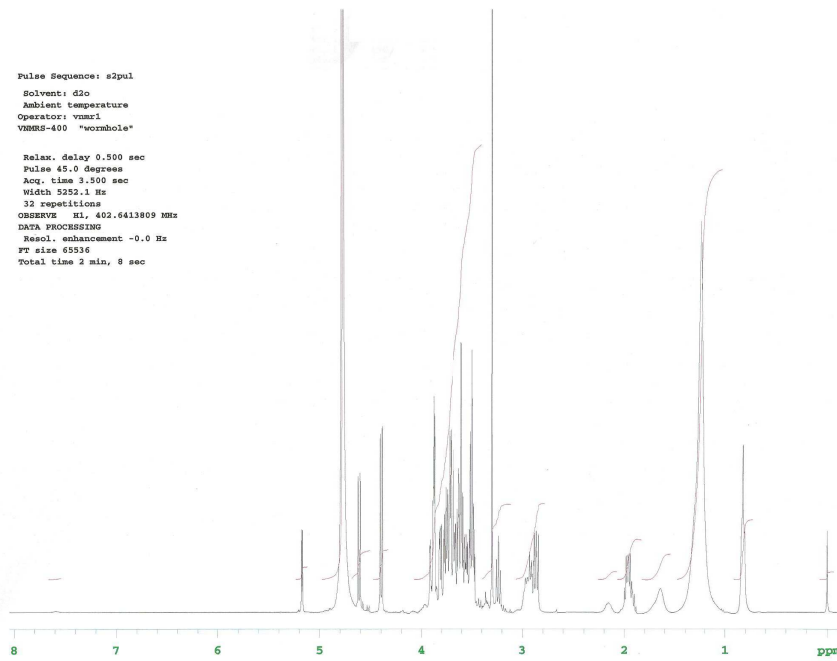


Rys. 15. Krzywa TG oraz DTG dla otrzymanego chlorowodorku *N*-(3-propanosulfonianu)-*N*-decylo-*N*-glukozydoamoniowego C10S3G



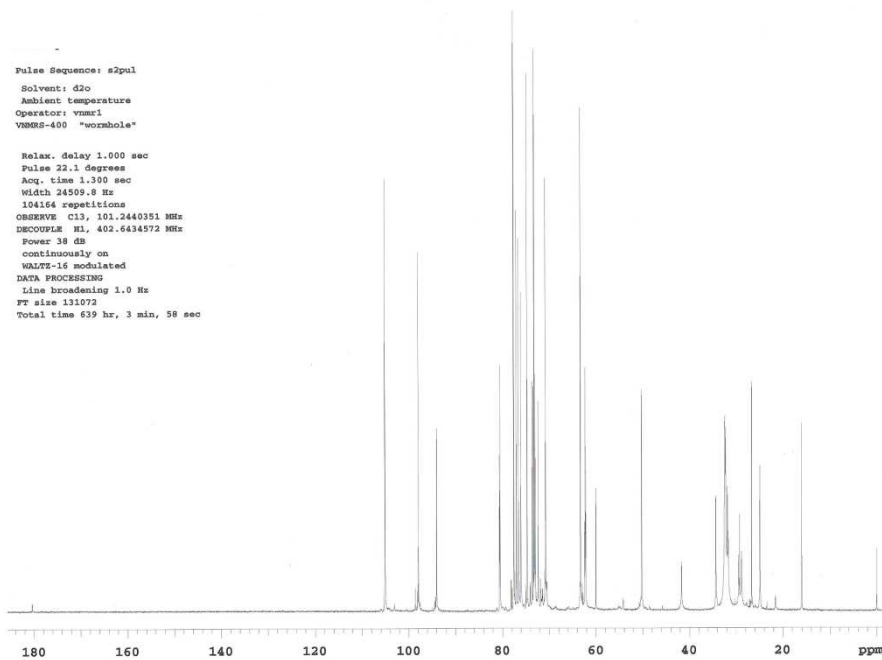
Rys. 16. Krzywa TG oraz DTG dla otrzymanego chlorowodorku *N*-(3-propanosulfonianu)-*N*-tetradecylo-*N*-glukozydoamoniowego C14S3G

Pulse Sequence: s2pul  
Solvent: d2o  
Ambient temperature  
Operator: vnmr1  
VNMRS-400 "wormhole"  
  
Relax. delay 0.500 sec  
Pulse 45.0 degrees  
Acq. time 3.500 sec  
Width 5252.1 Hz  
32 repetitions  
OBSERVE H1, 402.6413809 MHz  
DATA PROCESSING  
Resol. enhancement -0.0 Hz  
FT size 65536  
Total time 2 min, 8 sec

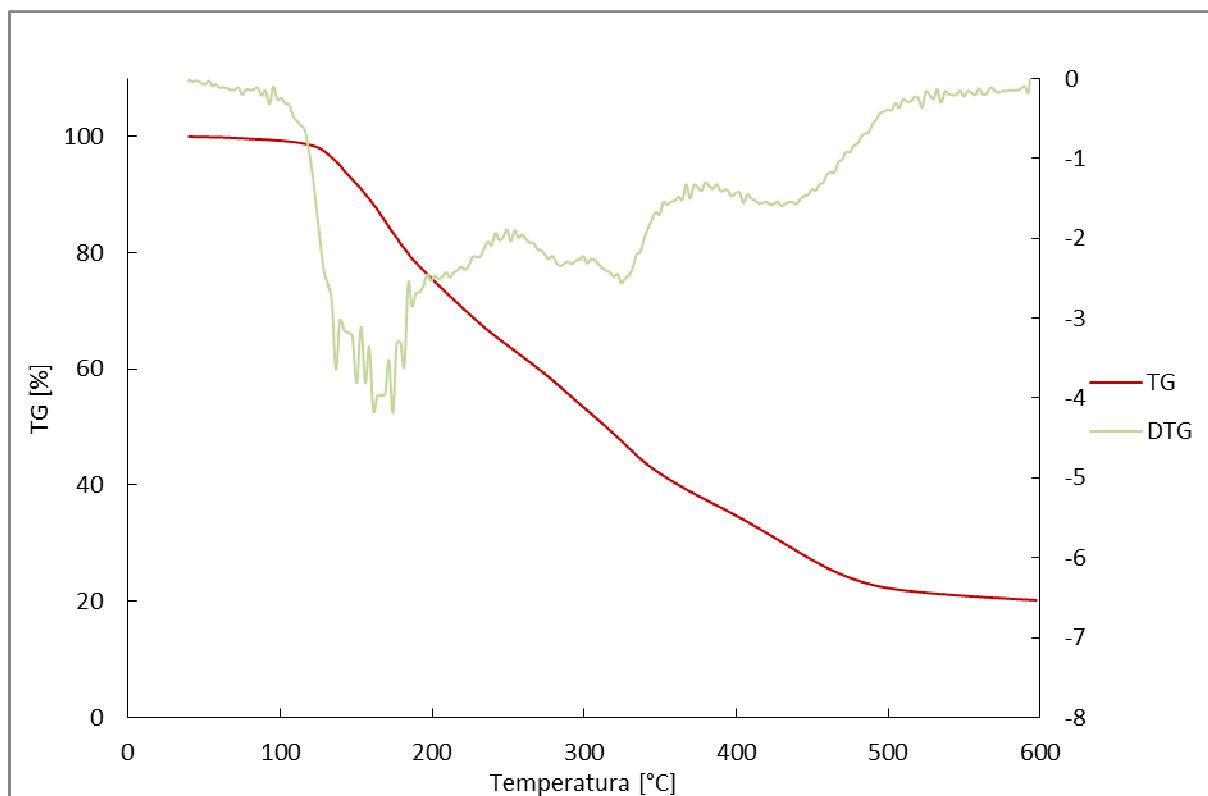


Rys. 17. Widmo  $^1\text{H}$  NMR pochodnej C14S3L

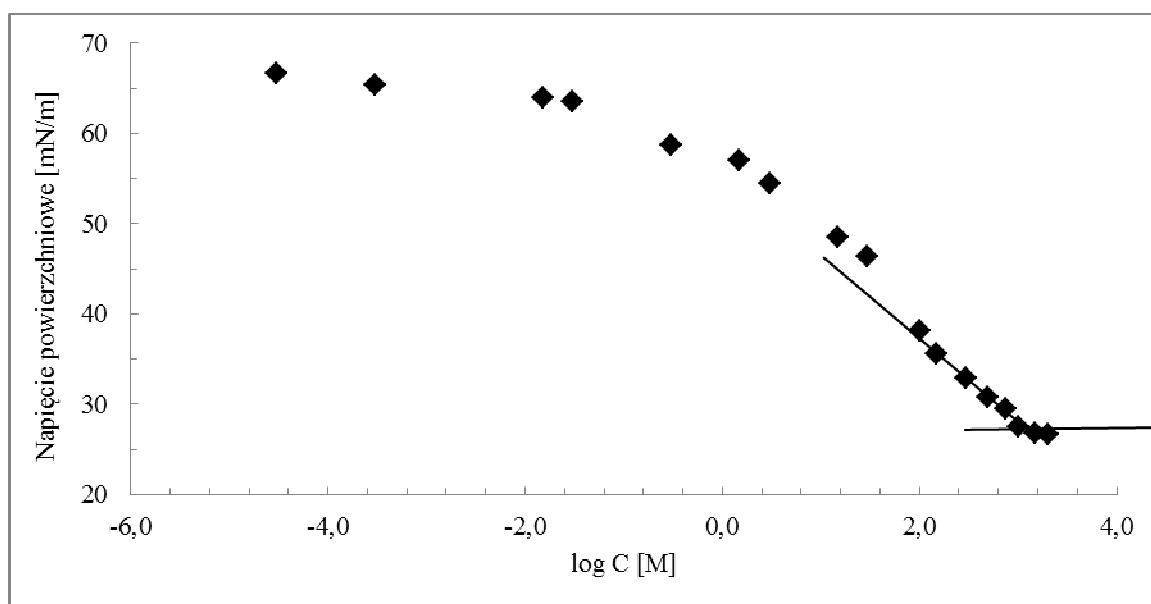
Pulse Sequence: s2pul  
Solvent: d2o  
Ambient temperature  
Operator: vnmr1  
VNMRS-400 "wormhole"  
  
Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 22.1 degrees  
Acq. time 1.300 sec  
Width 24509.8 Hz  
104164 repetitions  
OBSERVE C13, 101.2440351 MHz  
DECOUPLE H1, 402.6434572 MHz  
Power 38 dB  
continuously on  
WALTZ-16 modulated  
DATA PROCESSING  
Line broadening 1.0 Hz  
FT size 131072  
Total time 639 hr, 3 min, 58 sec



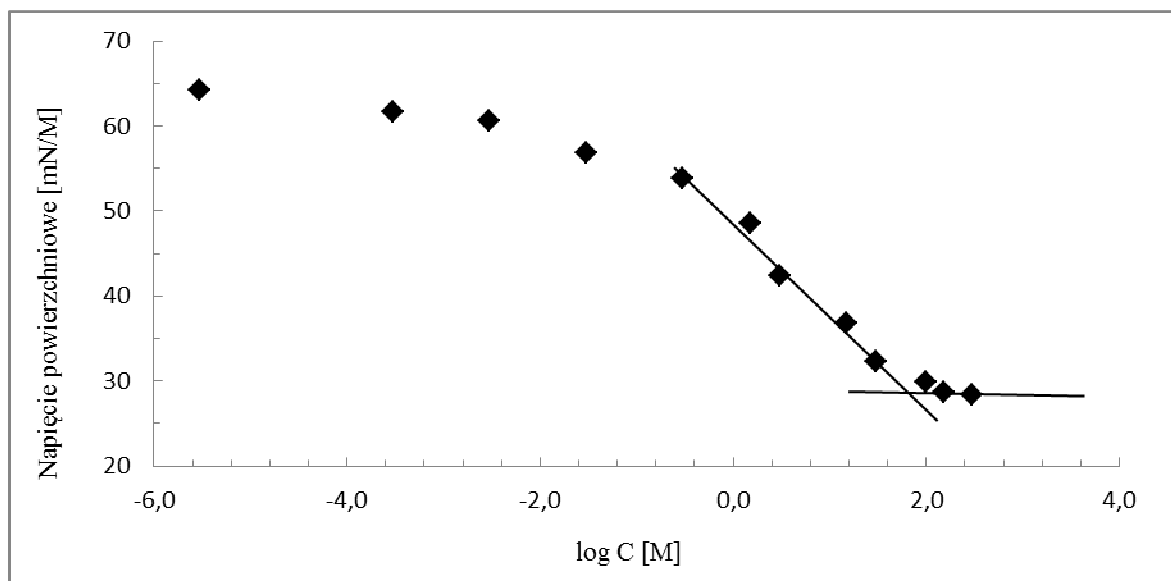
Rys. 18. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR pochodnej C14S3L



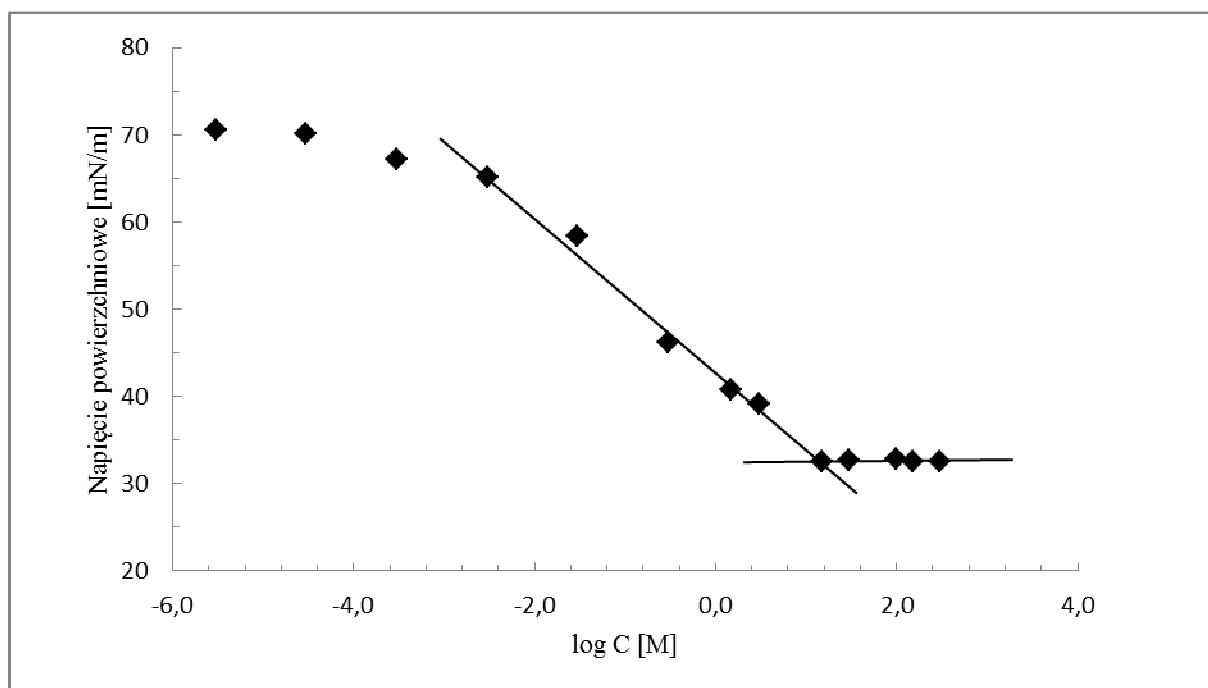
Rys. 19. Krzywa TG oraz DTG dla otrzymanego chlorowodorku *N*-(3-propanosulfonianu)-*N*-dodecylo-*N*-laktozydoamoniowego C14S3L



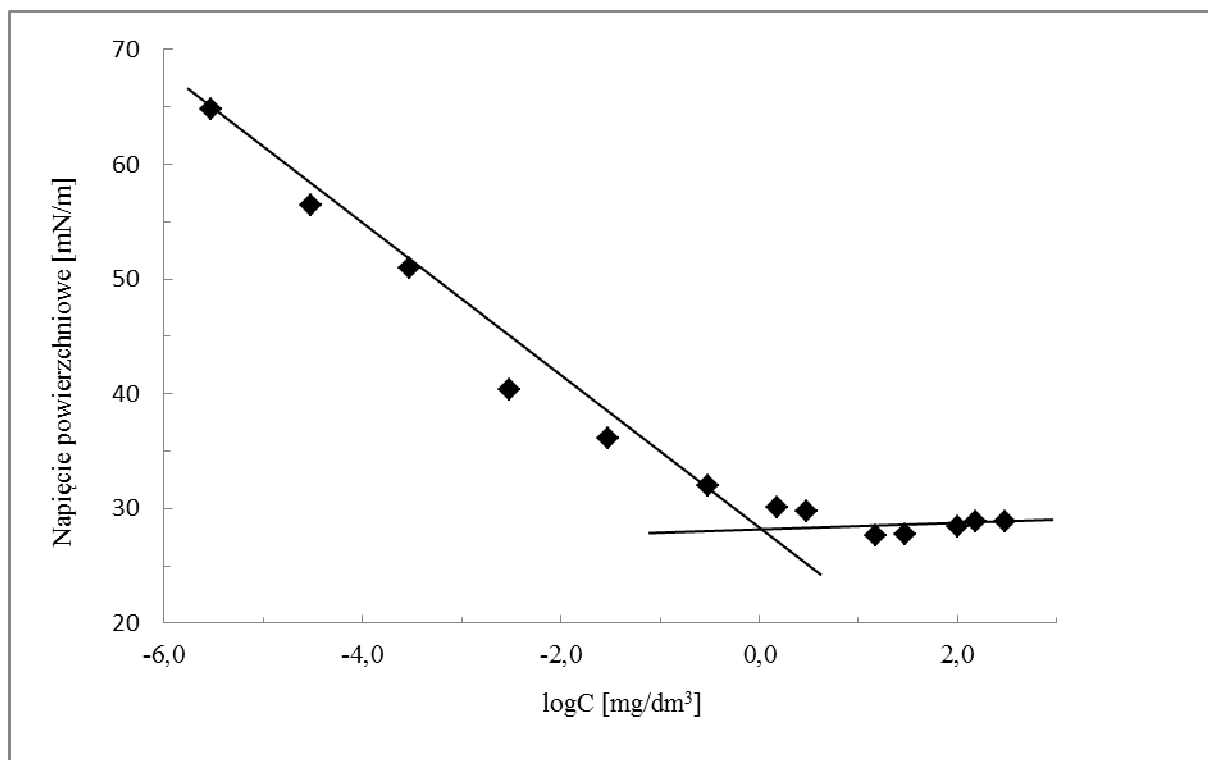
Rys. 20. Izoterma napięcia powierzchniowego dla pochodnej C8S3G



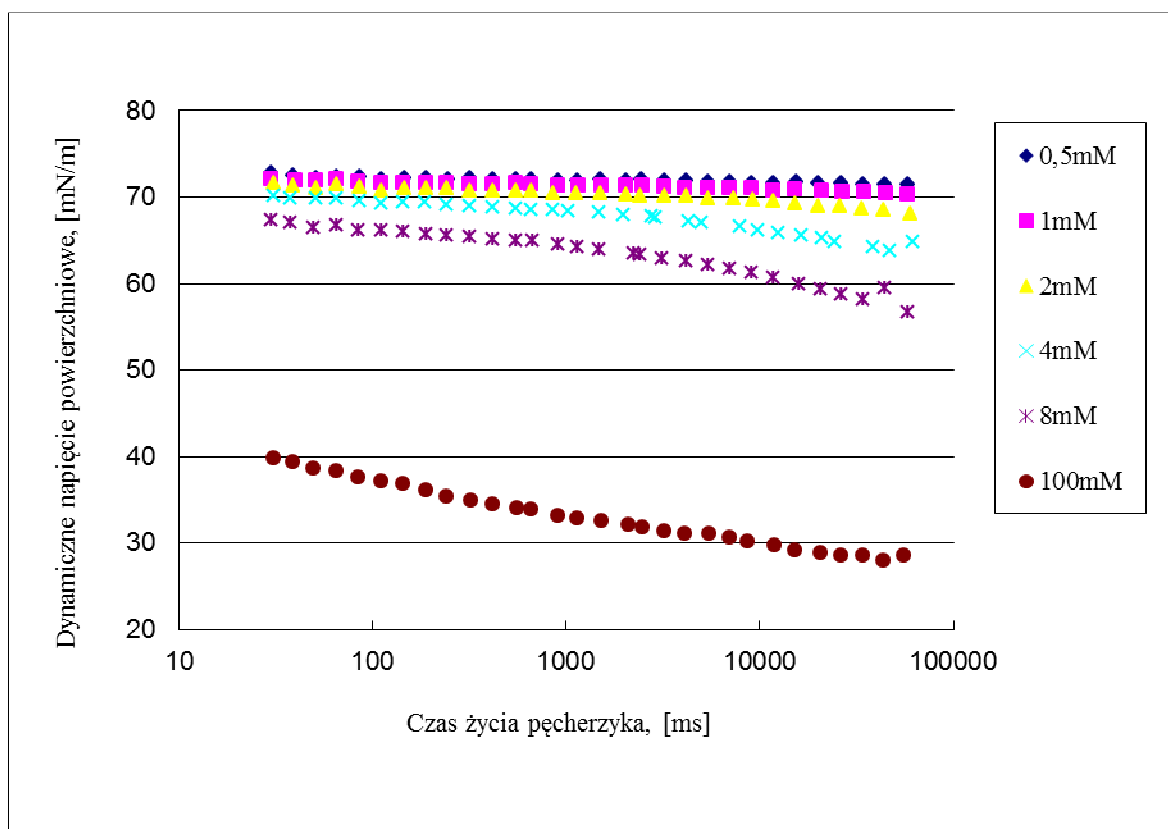
Rys. 21. Izoterma napięcia powierzchniowego dla pochodnej C10S3G



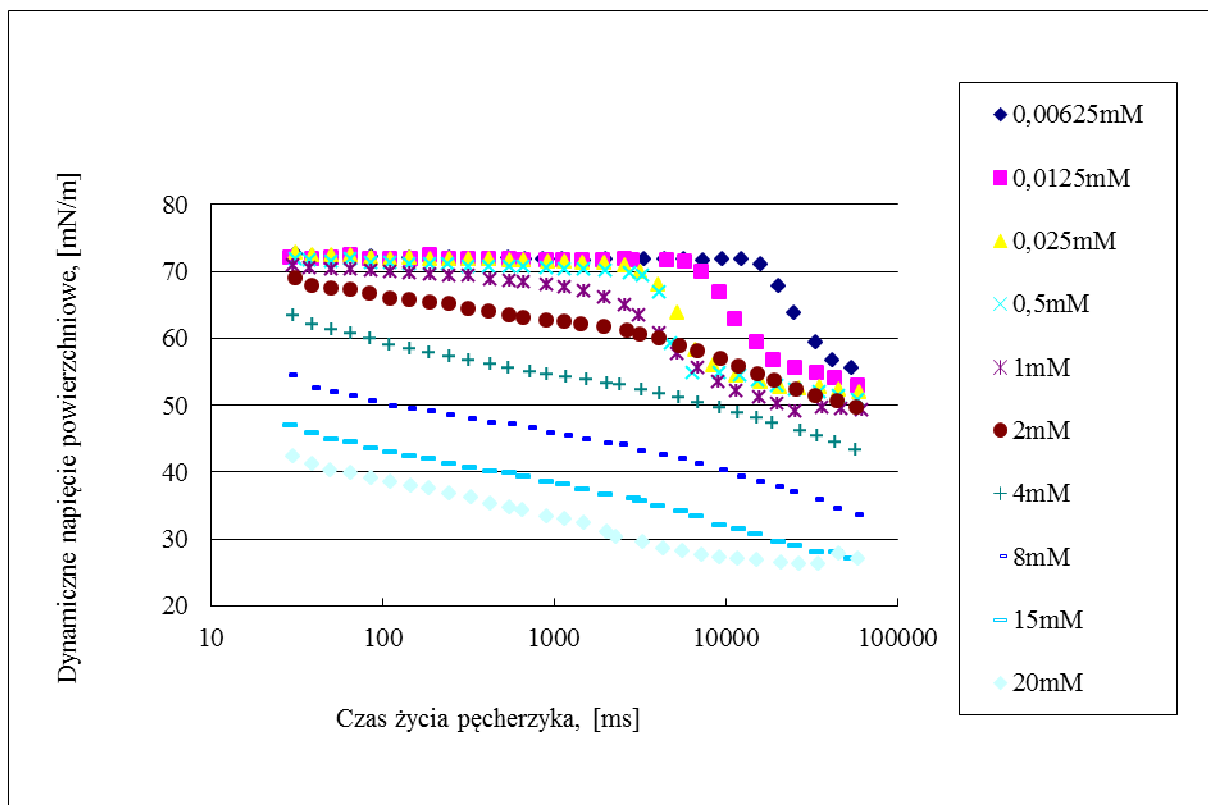
Rys. 22. Izoterma napięcia powierzchniowego dla pochodnej C14S3G



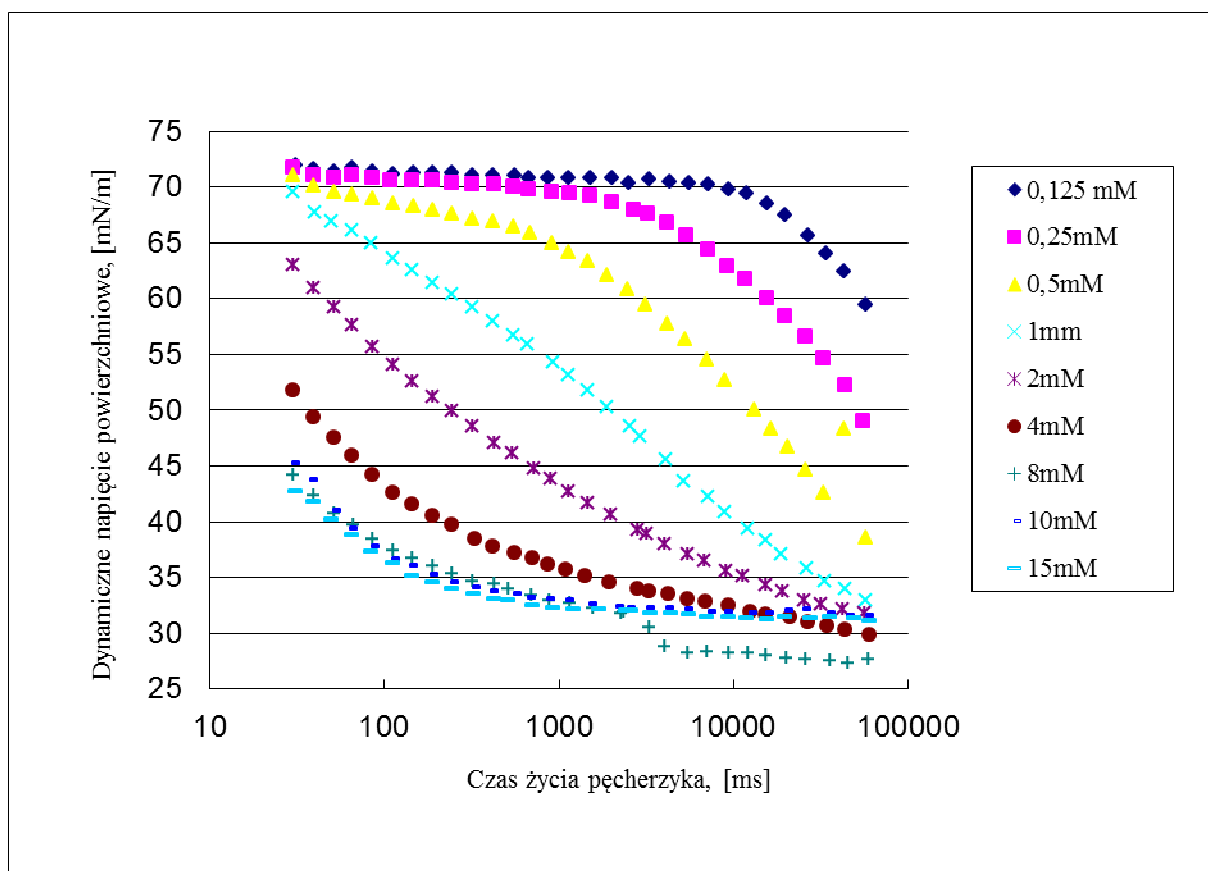
Rys. 23. Izoterma napięcia powierzchniowego dla pochodnej C14S3L



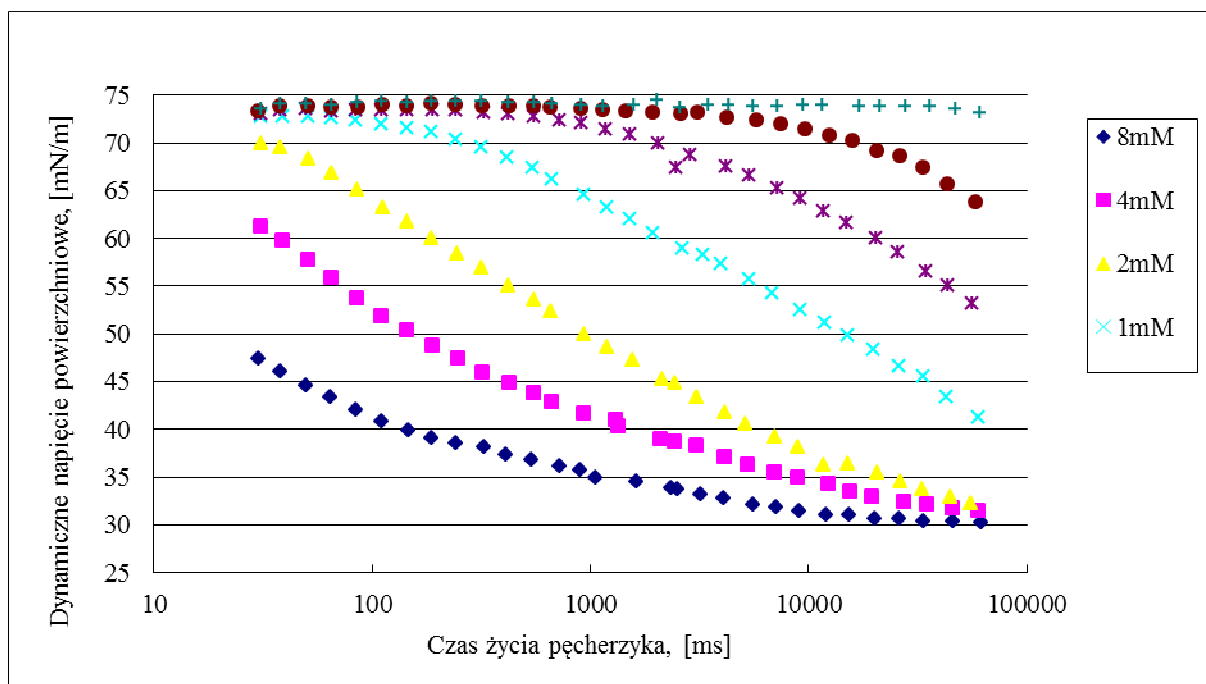
Rys. 24. Dynamiczne napięcie powierzchniowe dla C8S3G



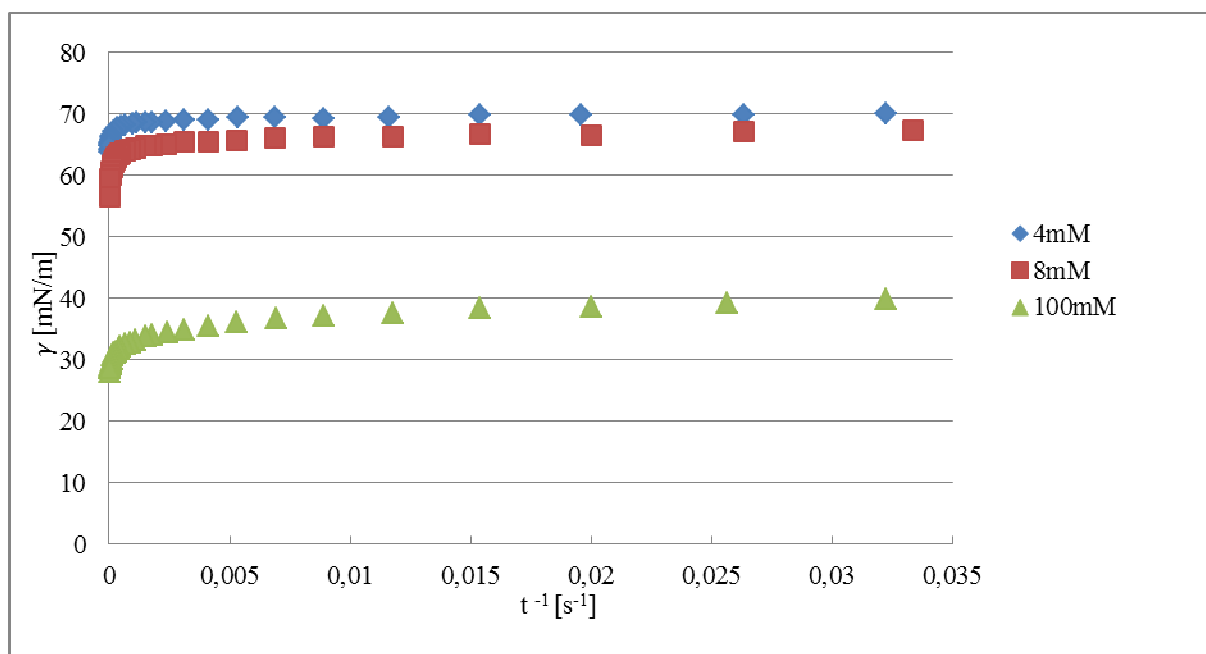
Rys. 25. Dynamiczne napięcie powierzchniowe dla C10S3G



Rys. 26. Dynamiczne napięcie powierzchniowe dla C14S3G

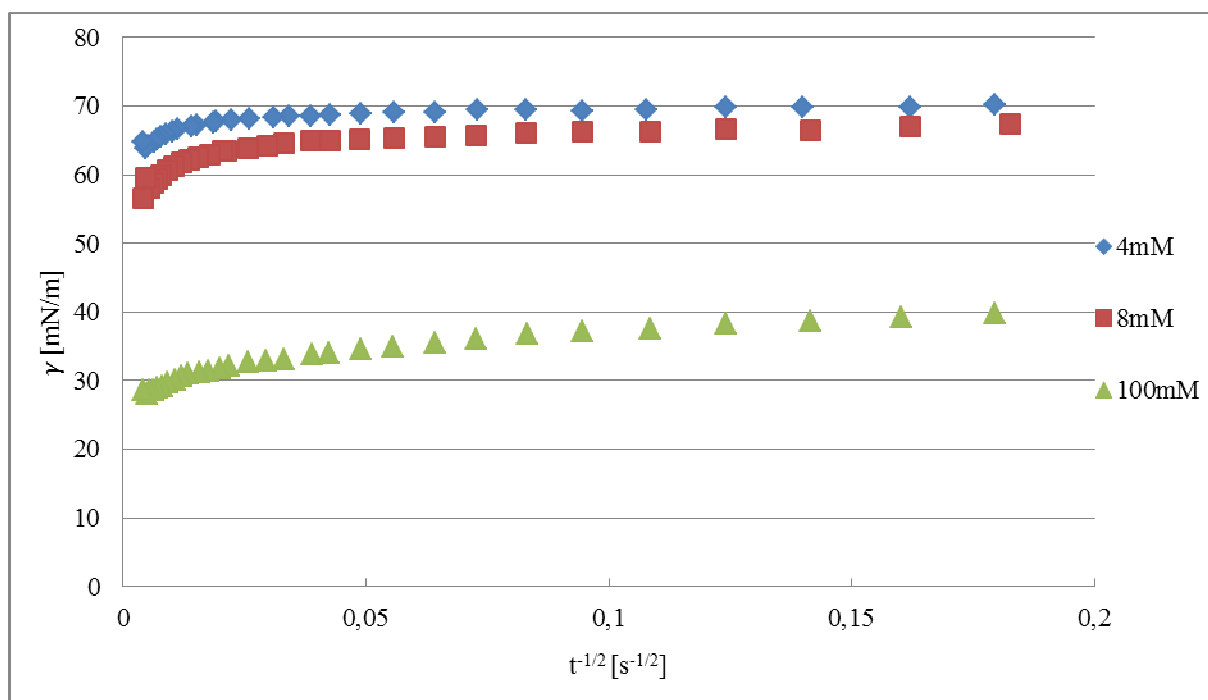


Rys. 27. Dynamiczne napięcie powierzchniowe dla C14S3L

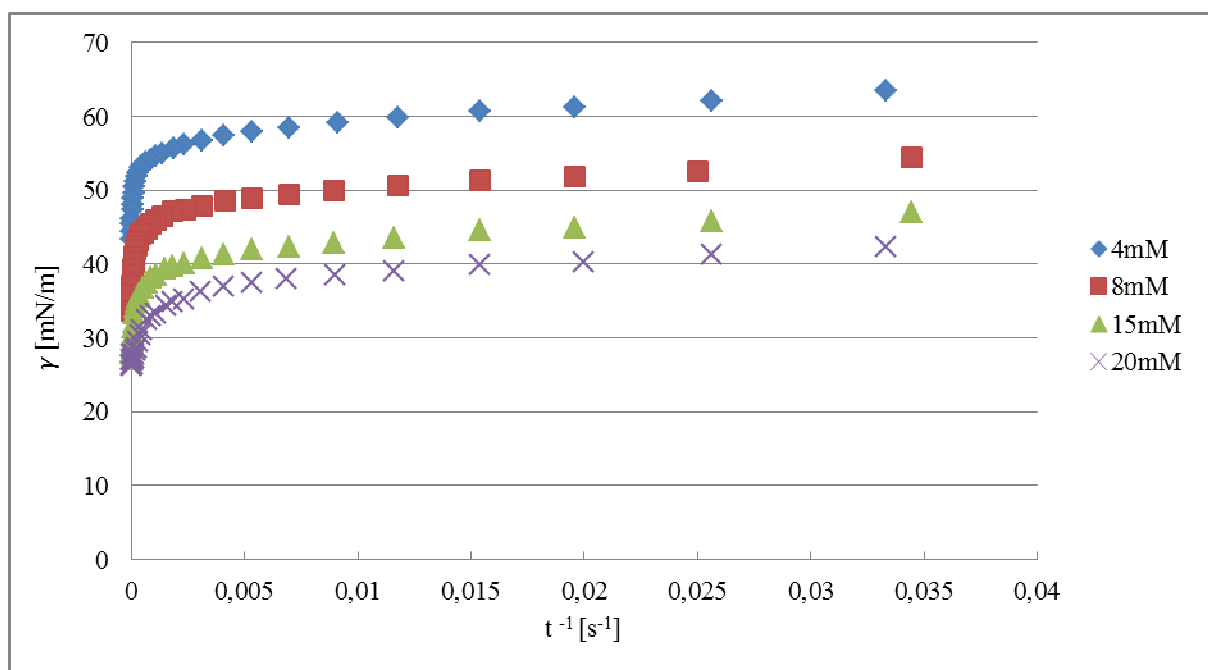


Rys. 28. Wpływ czasu życia pęcherzyka na wartość dynamicznego napięcia powierzchniowego wodnych roztworów pochodnej glukozowej zawierającej micelle w temperaturze 20°C. Stężenia C8S3G= 4; 8 mM

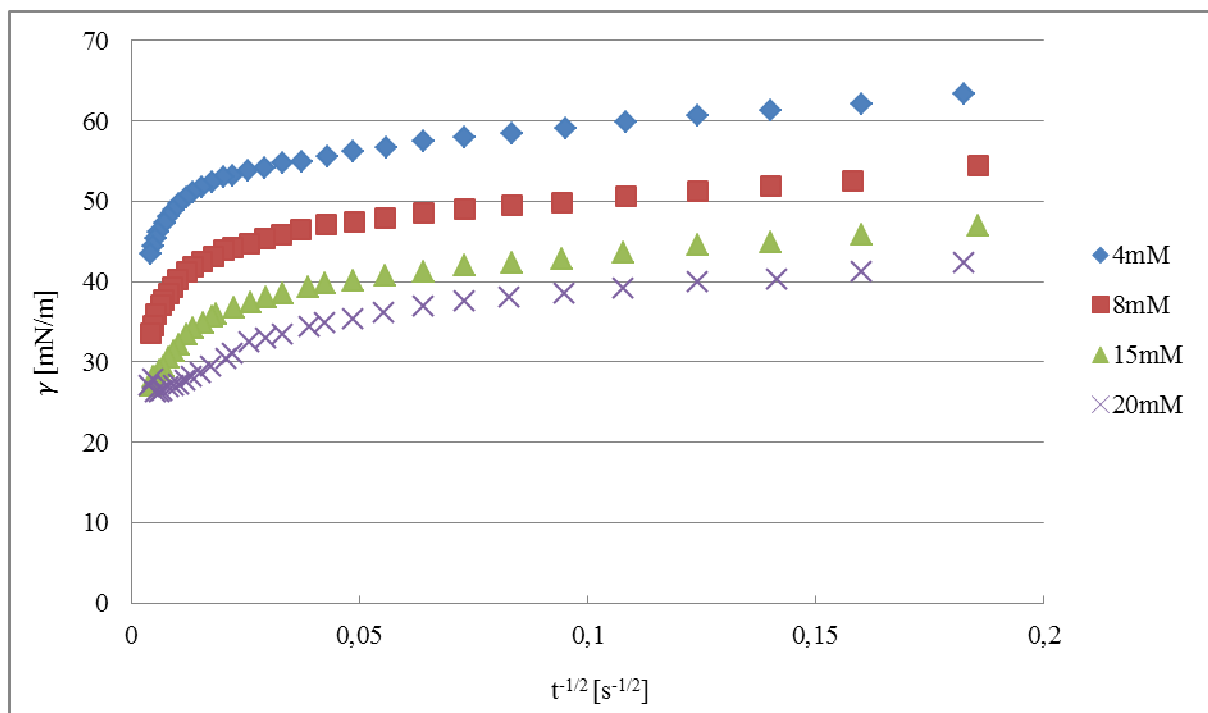




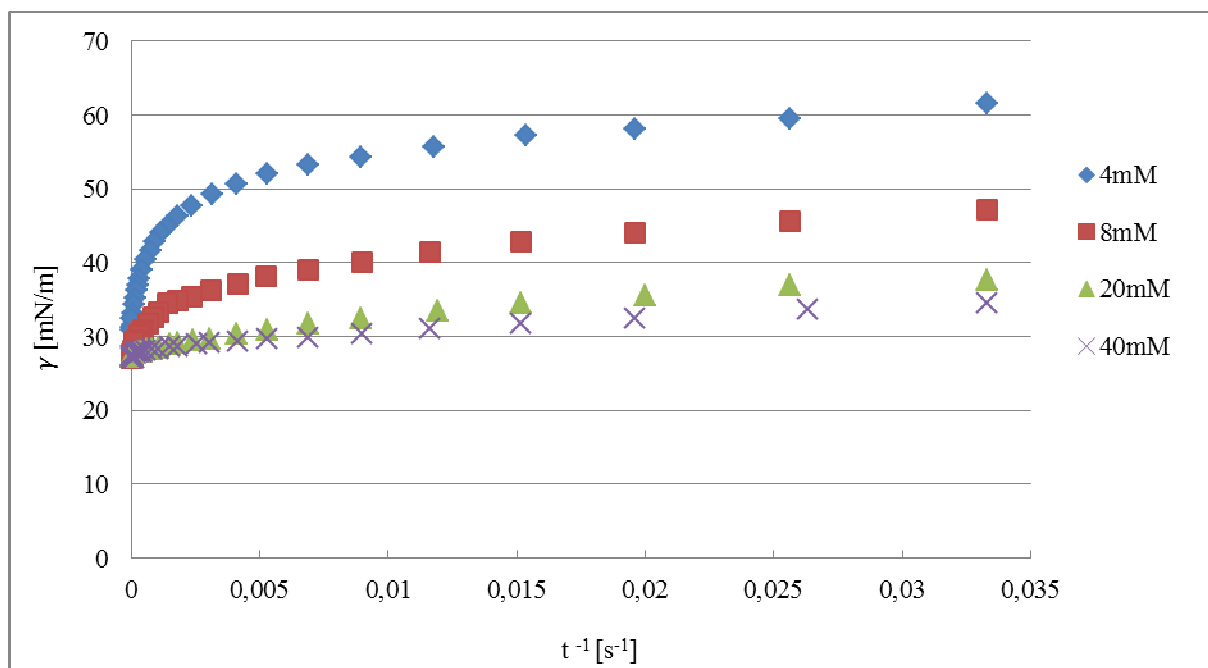
Rys.29. Dynamiczne napięcie powierzchniowe roztworów wodnych pochodnej glukozowej zawierające układy micelarne w temperaturze 20°C. Stężenia C8S3G= 4; 8;100 mM



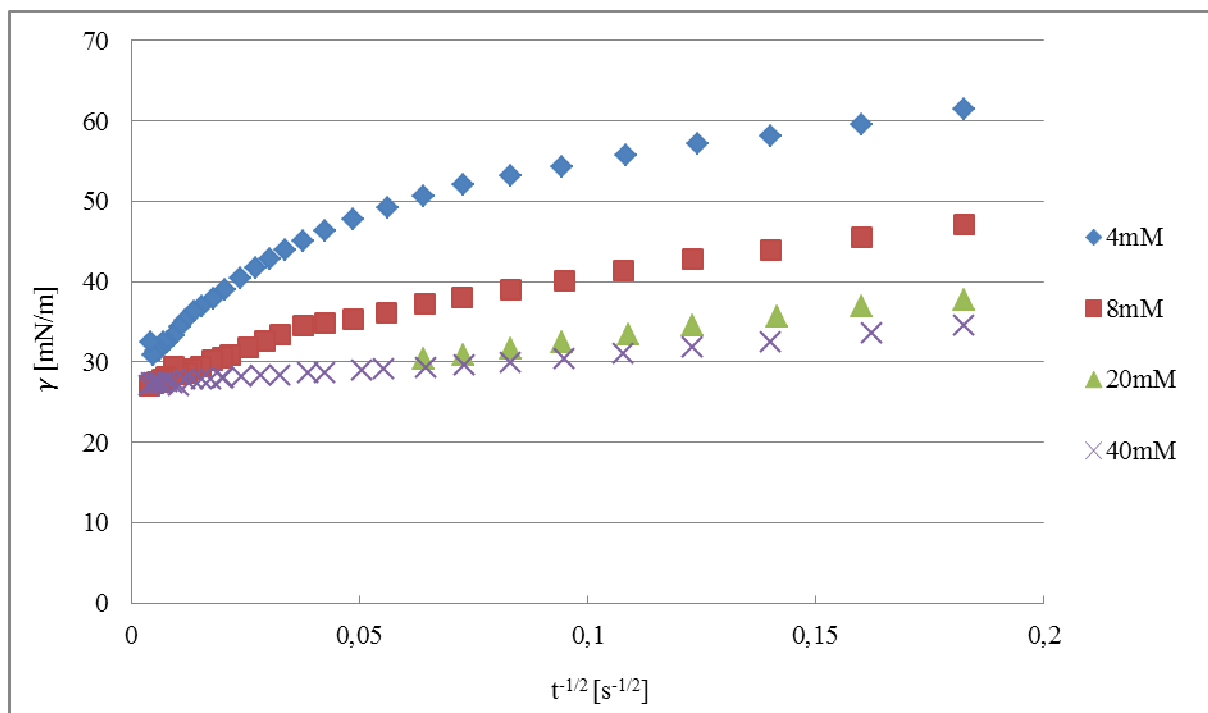
Rys. 30. Wpływ czasu życia pęcherzyka na wartość dynamicznego napięcia powierzchniowego wodnych roztworów pochodnej laktosowej zawierającej micelle w temperaturze 20°C. Stężenia C10S3G= 4; 8;15; 20 mM



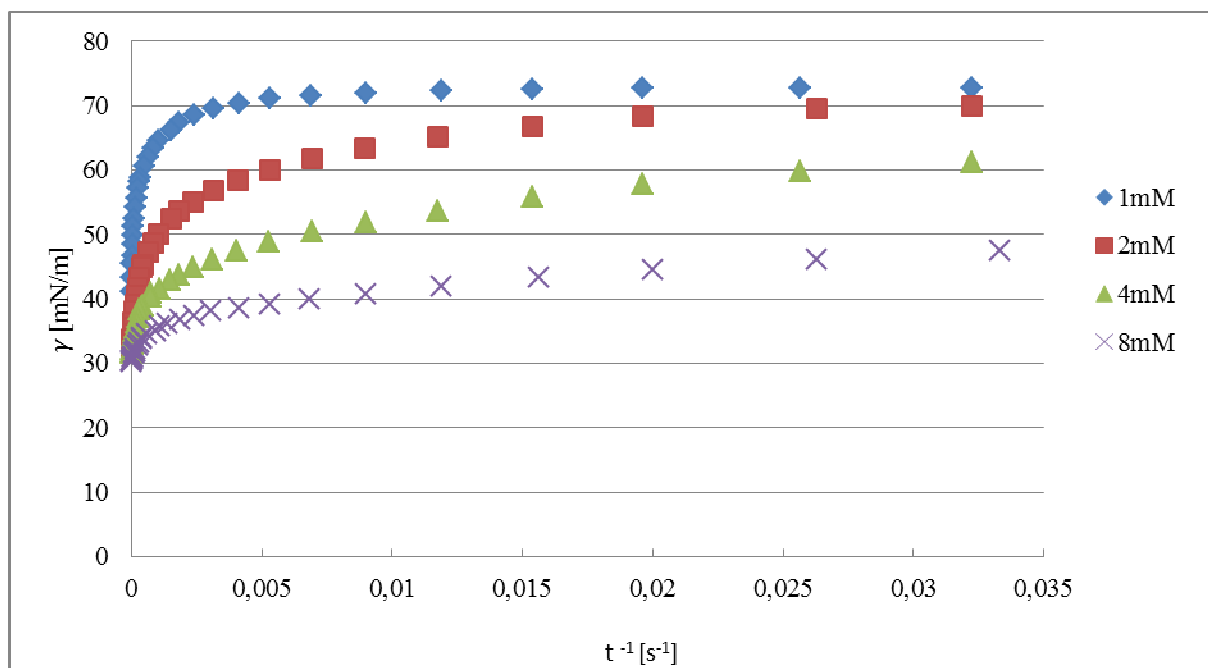
Rys.30. Dynamiczne napięcie powierzchniowe roztworów wodnych pochodnej laktozowej zawierające układy micelarne w temperaturze 20°C. Stężenia C10S3G= 4; 8;15,20 mM



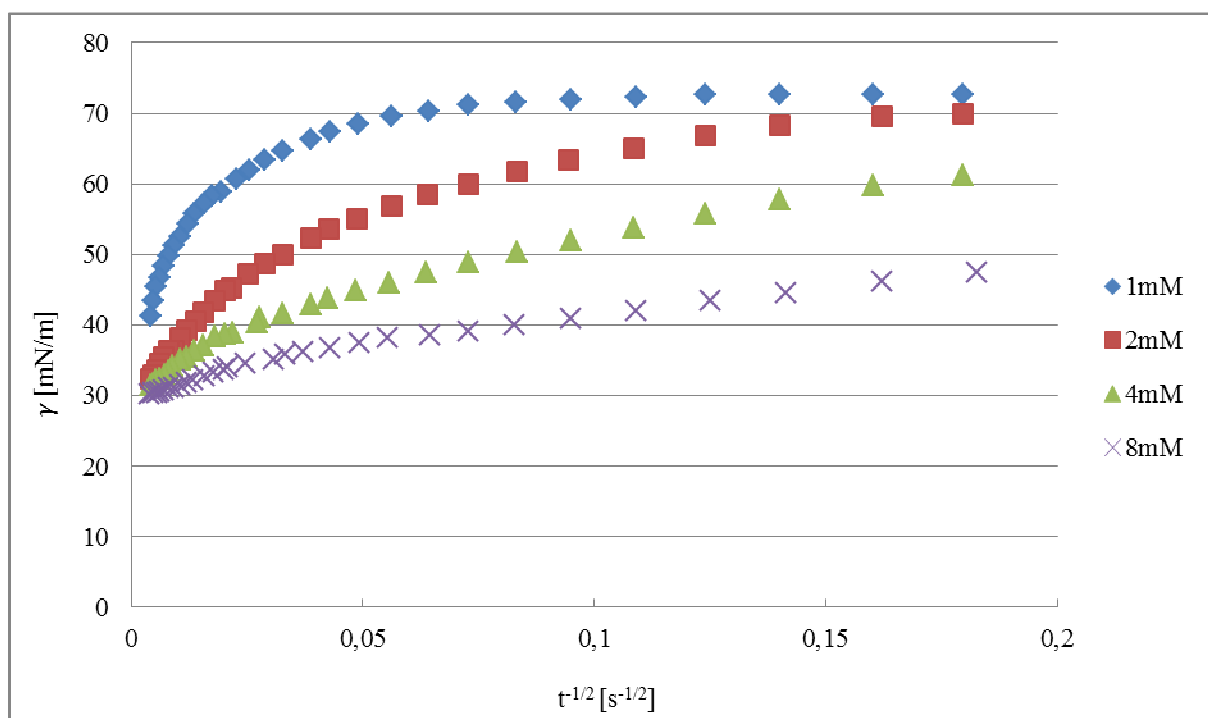
Rys. 31. Wpływ czasu życia pęcherzyka na wartość dynamicznego napięcia powierzchniowego wodnych roztworów pochodnej laktozowej zawierającej micle w temperaturze 20°C. Stężenia C14S3G=;4; 8;20; 40mM



Rys.32. Dynamiczne napięcie powierzchniowe roztworów wodnych pochodnej laktozowej zawierające układy micelarne w temperaturze 20°C. Stężenia C14S3G=4; 8;20;40 mM



Rys. 33. Wpływ czasu życia pęcherzyka na wartość dynamicznego napięcia powierzchniowego wodnych roztworów pochodnej laktozowej zawierającej micelle w temperaturze 20°C. Stężenia C14S3L= 1;2;4; 8 mM



Rys.34. Dynamiczne napięcie powierzchniowe roztworów wodnych pochodnej laktozowej zawierające układy micelarne w temperaturze 20°C. Stężenia C14S3L= 1;2;4; 8 mM