

Dimerne površinski aktivne tvari s dvovalentnim prijelaznim metalima

Zagorec, Leona

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:150553>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-02**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Leona Zagorec

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Leona Zagorec

**DIMERNE POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI S DVOVALENTNIM
PRIJELAZNIM METALIMA**

Mentor: prof. dr. sc. Jelena Macan

Neposredni voditelj: dr. sc. Darija Domazet Jurašin, viša zn. sur.

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Jelena Macan

prof. dr. sc. Danijela Ašperger

doc. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović

Zagreb, rujan 2023.

Zahvale

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Jeleni Macan na dodijeljenoj temi završnoga rada te ljubaznosti i ukazanom povjerenju tijekom izrade ovoga rada.

Zahvaljujem se svojoj mentorici na Institutu Ruđer Bošković, dr.sc. Dariji Domazet Jurašin, na strpljenju, nesebičnoj pomoći i vodstvu prilikom pisanja rada te na prenesenom znanju i savjetima. Najljepša hvala za pristupačnost i mogućnost učenja pod Vašim mentorstvom.

Sažetak

Cilj ovog rada bio je utvrditi utjecaj dvovalentnih prijelaznih metala u protuionu dimerne površinski aktivne tvari (PAT), bis(*N,N*-dimetil-*N*-dodecil)etilen-1,2-diamonijevog dibromida, na njezina osnovna fizikalno-kemijska svojstva. U tu svrhu sintetizirane su nove dimerne PAT koje u protuionu sadrže metalni ion kobalta, bakra ili cinka te su označene kao $[\text{MBr}_4](\text{dim})$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$). Dimerne PAT već desetljećima privlače veliku pažnju istraživača jer usporedbe fizikalno-kemijskih svojstava pokazuju da su znatno superiornije od monomernih u svim svojstvima na kojima se temelji njihova upotreba. Uvođenjem metalnih iona u njihovu strukturu nastaju jedinstveni spojevi koji osim sposobnosti adsorpcije i asocijacije posjeduju redoks, magnetska, i katalitička svojstva.

Otopine novosintetiziranih PAT istražene su mjerenjem površinske napetosti Du Noüyevom metodom, mjerenjem električne provodnosti, a veličina i zeta-potencijal micela određeni su dinamičkim (DLS) i elektroforetskim raspršenjem svjetlosti (ELS). Utvrđeno je da se površinska aktivnost dimernih PAT zamjenom uobičajenog halogenog Br^- protuiona s kompleksnim $[\text{MBr}_4]^{2-}$ povećava, a vrijednosti kritične micelizacijske koncentracije (cmc) se pomiču prema manjim koncentracijama. Također, DLS rezultati pokazali su da sve $[\text{MBr}_4](\text{dim})$ PAT pri istim koncentracijama asociraju u cilindrične i veće micelle u odnosu na polaznu dimernu PAT. Razlike u fizikalno-kemijskim svojstvima unutar novosintetizirane serije PAT nisu jako izražene i više-manje su neovisne o vrsti metalnog iona.

Ključne riječi: dimerne površinske aktivne tvari, površinska napetost, dinamičko raspršenje svjetlosti

Self-assembly of dimeric metallosurfactants

Abstract

The aim of this investigation was to give better insight into the structure-property relationships of dimeric metallosurfactants. Using bis(*N,N*-dimethyl-*N*-dodecyl)ethylene-1,2-diammonium dibromide three metal based dimeric surfactants containing cobalt, copper and zinc in the counterion were synthesized. The newly synthesized metallosurfactants were denoted [MBr₄](dim) (M = Co, Cu, Zn). Constantly growing interest in the investigation and synthesis of novel dimeric surfactants is driven by their superior properties compared to conventional ones. By introducing metal ions into their structure unique compounds are created possessing magnetic, catalytic and redox properties in addition to their adsorption and aggregation capabilities.

Du Noüy ring method was used to measure surface tension. Conductivity measurements were also used for critical micellar concentrations (cmc_κ) determination. The size and zeta potential of micelles were measured by dynamic (DLS) and electrophoretic light scattering (ELS).

It was found that the surface activity of dimeric metallosurfactants increases by replacing the conventional halogen Br⁻ counterion with a complex one [MBr₄]²⁻. In addition, the values of the critical micelle concentrations shifted towards lower values. DLS results showed that for all newly synthesised metallosurfactants transition from spherical to cylindrical micelles occur at relatively low concentrations. Differences in physicochemical properties within the newly synthesized series were not very pronounced and are more or less independent of the metal ion.

Key words: dimeric surfactants, surface tension, dynamic light scattering

Sadržaj

1. UVOD	1
2. LITERATURNI PREGLED.....	2
2.1. Površinski aktivne tvari.....	2
2.1.1. Primjena PAT	3
2.2. Vodene otopine PAT	4
2.2.1. Adsorpcija PAT na površinu vodena otopina/zrak	6
2.2.2. Micelizacija.....	7
2.3. PAT koje u svojoj strukturi sadrže metale (eng. <i>metallo surfactants</i>).....	8
2.4. Oligomerne PAT.....	9
2.4.1. Dimerne PAT	9
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	11
3.1. Materijali.....	11
3.2. Priprema mjernih sustava.....	13
3.3. Eksperimentalne metode	14
3.3.1. Mjerenje površinske napetosti Du Noüyevom metodom.....	14
3.3.2. Mjerenje električne provodnosti	15
3.3.3. Određivanje veličine i zeta-potencijala micela	16
3.4. Obrada podataka	18
4. REZULTATI I RASPRAVA	19
4.1. Adsorpcija dimernih PAT s dvovalentnim prijelaznim metalima na površinu otopina/zrak	19
4.2. Micelizacija dimernih PAT s dvovalentnim prijelaznim metalima na površinu otopina/zrak.....	21
4.3. Veličina i zeta-potencijal micela dimernih PAT s prijelaznim dvovalentnim metalima.....	23
5. ZAKLJUČAK.....	25
6. LITERATURA	26
7. POPIS KRATICA I SIMBOLA	29

1. UVOD

Površinski aktivne tvari (PAT) su molekule koje imaju sposobnost adsorpcije na međupovršine i asocijacije u složene strukture kao što su micelle, vezikule te različite mezofaze tekućih kristala. Navedeno proizlazi iz amfifilne strukture karakteristične za PAT koja se sastoji od liofilnog (hidrofilnog) i liofobnog (hidrofobnog) djela.^{1,2}

PAT su neophodne u svakodnevnoj upotrebi te u brojnim industrijskim procesima jer posjeduju široki spektar svojstava kao što su sposobnost dispergiranja, emulgiranja, pjenjenja i kvašenja. Primjenu pronalaze u farmaceutskoj industriji, naftnoj industriji, proizvodnji tekstila, lakova i premaza, a najpoznatije su kao sredstva za pranje i čišćenje tj. detergentski.^{1,2}

U posljednje vrijeme sve veća pažnja pridaje se PAT koje u svojoj strukturi sadrže metale (eng. *metalosurfactants*). Povezivanjem svojstava PAT i organometalne kemije nastaju jedinstveni spojevi koji osim sposobnosti adsorpcije i asocijacije pokazuju magnetizam te katalitička i redoks svojstva. Uvođenjem metalnih iona u strukturu PAT također je moguće utjecati na njihova temeljna svojstva adsorpcije i asocijacije.³⁻⁷

Cilj ovog rada je utvrditi utjecaj dvovalentnih prijelaznih metala u protuionu dimerne PAT, bis(*N,N*-dimetil-*N*-dodecil)etilen-1,2-diamonijevog dibromida (12-2-12), na njezina osnovna fizikalno-kemijska svojstva. Sintetizirane su nove PAT, koje u protuionu sadrže metalne ione kobalta, bakra i cinka te su označene kao [MBr₄](dim) (M = Co, Cu, Zn), kako bi se utvrdio navedeni utjecaj. Usporedba tipičnih fizikalno-kemijskih svojstava PAT pokazuje da su dimerne PAT znatno superiornije od monomernih u svim svojstvima na kojima se temelji njihova upotreba.⁸⁻¹¹

Otopine novosintetiziranih PAT istražene su mjerenjem površinske napetosti Du Noüyevom metodom, mjerenjem električne provodnosti, a veličina i zeta-potencijal micela određeni su dinamičkim (DLS) i elektroforetskim raspršenjem svjetlosti (ELS). Dobiveni rezultati uspoređeni su s fizikalno-kemijskim parametrima za polaznu dimernu PAT.

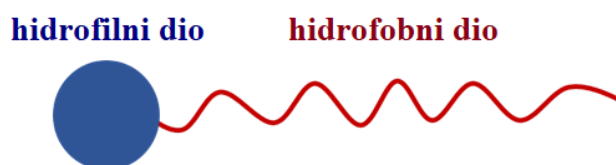
2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Površinski aktivne tvari

Površinski aktivne tvari (PAT) ili surfaktanti (eng. *surfactants*, *SURFace ACTive AgeNTS*) su spojevi sa sposobnošću orijentirane adsorpcije na međupovršine. Pojam međupovršina podrazumijeva granicu dviju faza kojima svojstva ne dopuštaju potpuno miješanje. Osnovni primjer međupovršine je granica zrak/voda te se ona jednostavno naziva površina. Međupovršinska slobodna energija je minimalna energija potrebna za stvaranje međupovršine te značajno ovisi u svojstvima dviju faza koje čine tu međupovršinu. PAT su tvari koje se već u malim koncentracijama adsorbiraju na međupovršinu i time obično znatno smanjuju međupovršinsku slobodnu energiju.¹

Molekule PAT se sastoje od dva karakteristična djela: liofilnog djela koji pokazuje afinitet za otapalo i liofobnog djela koji ne pokazuje afinitet za otapalo. Iz tog razloga kažemo da molekule PAT imaju amfifilnu strukturu. U slučaju vodenih otopina liofilni dio naziva se hidrofilni, a liofobni dio naziva se hidrofobni (Slika 1.). Hidrofilni dio PAT obično je izrazito polarna ili ionska skupina dok je hidrofobni dio dugački ugljikovodični lanac rjeđe halogenirani ili oksigenirani ugljikovodični lanac ili siloksanski lanac.^{1,2}

U slučaju granice zrak/voda sustav u ravnoteži nastoji smanjiti kontakt hidrofobnog djela molekule i vode. Navedeno se postiže karakterističnom orijentacijom hidrofobnog dijela PAT prema zraku dok hidrofilni dio ostaje orijentiran prema otapalu pri čemu dolazi do akumulacije PAT na površini. Isti princip vrijedi u volumenu otopine gdje međufazu čine dva nemješljiva fluida primjerice voda i ulje. Hidrofilni dio se orijentira prema ulju dok hidrofobni dio ostaje orijentiran prema vodi.^{1,2}



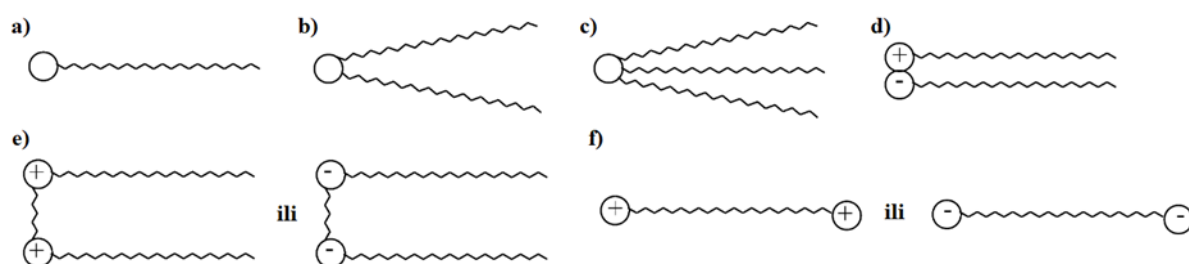
Slika 1. Shematski prikaz osnovne strukture PAT. Konstruirano prema referenci¹².

PAT najčešće dijelimo s obzirom na hidrofilnu skupinu:

- anionske PAT sadrže hidrofilnu skupinu koja je negativno nabijena kao što je karboksilna, sulfonatna, sulfatna, fosfatna skupina,

- kationske PAT sadrže hidrofilnu skupinu koja je pozitivno nabijena kao što su primjerice kvaterni amonijevi halidi,
- neionske PAT nisu nabijene te im izrazita hidrofilnost proizlazi iz polarnih skupina kao što su polioksoetileni i polioli,
- amfoterne (ili zwitterionske) PAT mogu nositi pozitivni i negativni naboj to su primjerice betaini i sulfobetaini.

S obzirom na hidrofobnu skupinu moguće su razne varijacije u strukturi PAT kao što je vidljivo na Slici 2. Moguće je vezanje više od jednog alkilnog lanca na istu ionsku skupinu (Slika 2.**b**) i **c**). Katanionske PAT nastaju miješanjem ekvimolarne količine suprotno nabijenih PAT. Građene su od dvije jednolančane molekule sa suprotno nabijenim ionskim skupinama te su povezane elektrostatski (Slika 2.**d**). Dimerne PAT sadrže dvije jednolančane molekule PAT povezane lancem razmaknice (Slika 2.**e**). Bolaformne PAT sastoje se od dvije polarne skupine povezane ugljikovodičnim lancem (Slika 2.**f**).^{2,9}



Slika 2. Struktura PAT s obzirom na hidrofobnu skupinu (krug predstavlja ionsku skupinu, a valovita crta alkilni lanac) **a**) jednolančane PAT; **b**) dvolančane PAT; **c**) trolančane PAT; **d**) katanionske PAT (dvije jednolančane PAT suprotno nabijenih ionskih skupina međusobno povezane elektrostatski); **e**) dimerne PAT (dvije jednolančane PAT povezane lancem razmaknice); **f**) bolaformne PAT (dvije polarne skupine povezane ugljikovodičnim lancem).

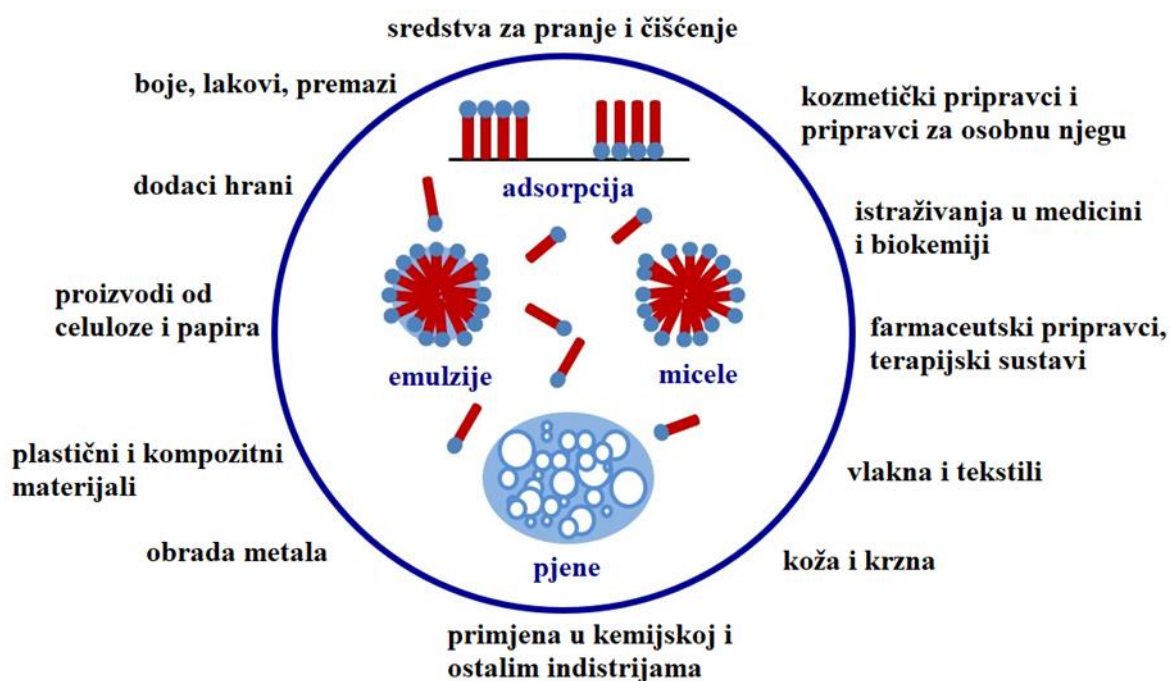
Konstruirano prema referenci⁹.

2.1.1. Primjena PAT

Razlikuju se PAT prirodnog porijekla i sintetske PAT. Prirodne PAT su amfifilne molekule kompleksne strukture, npr. lipidi koji izgrađuju stanične membrane su slabo topljive dvolančane anionske PAT. Sintetske PAT primjenjuju se u znanosti i industriji u procesima kao što su pročišćavanje sirovih materijala i doradivanje gotovih proizvoda, u procesima recikliranja te katalitičkim procesima. Primjenu pronalaze u farmaceutskoj industriji, naftnoj industriji, proizvodnji tekstila, lakova i premaza, a najpoznatije su kao sredstva za pranje i

čišćenje tj. detergents (Slika 3.). Primjena PAT kao detergents ima kompleksne mehanizame te podrazumijeva solubilizaciju i emulgiranje. PAT se sve više primjenjuje i u medicini i biokemijskim istraživanjima za bolje razumijevanje prijenosa tvari kroz stanične membrane, krvotok, prijenos plinova u dišnom sustavu i drugo.^{1,2,13}

Primjena PAT ponajviše ovisi o omjeru i ravnoteži između hidrofilnog i hidrofobnog djela njihove strukture. Svojstva kao što su topljivost, kritična micelizacijska koncentracija (cmc), sposobnost smanjenja površinske napetosti, dispergiranja, emulgiranja, pjenjenja i kvašenja prvenstveno ovise o strukturi PAT. Npr. jedno od važnih svojstava za primjenu PAT je njihova sposobnost dispergiranja dviju nemješljivih faza jedne u drugoj; ako su obje faze tekućina radi se o emulziji, dok ako je jedna faza tekućina, a druga plin radi se o pjeni.^{2,13,14}



Slika 3. Područja primjene PAT. Konstruirano prema referenci².

2.2. Vodene otopine PAT

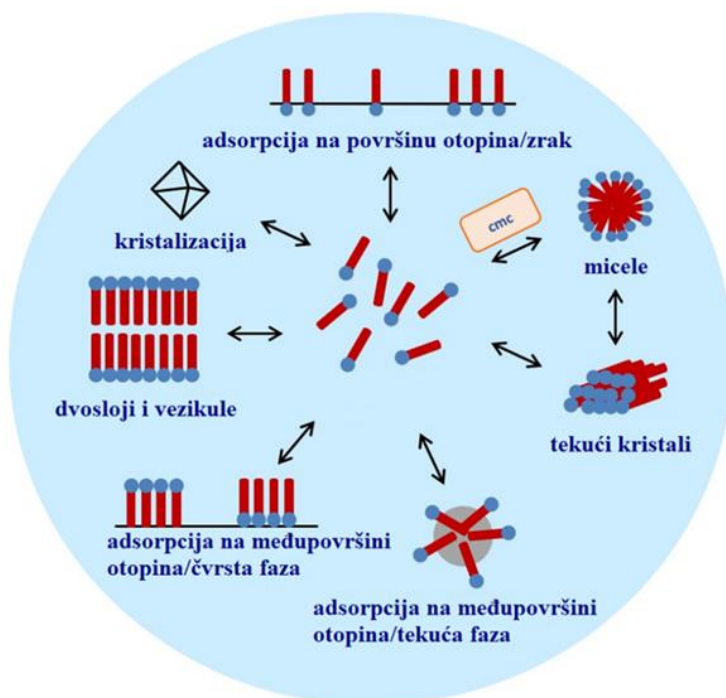
Uobičajeno je da tvari na površini vodene otopine pokazuju fizikalna svojstva različita od tvari unutar otopine. Razlog tome je razlika u međudjelovanju molekula otopine sa zrakom. Molekule na površini imaju veću potencijalnu energiju od onih unutar otopine jer sadržavaju površinsku energiju. Na njih djeluje nejednolika sila kao posljedica interakcije sa zrakom, koji ima različita fizikalna svojstva, stoga će tvari biti u jačoj interakciji s molekulama unutar otopine (Slika 4.). Zbog povećane energije molekulama na površini termodinamički je

potrebno dovesti energiju kako bi ih bilo moguće ukloniti iz otopine na površinu. Stoga će sustav, kako bi uspostavio ravnotežu, težiti stanju u kojem je granica faza uz koju su dvije različite faze (vodena otopina i zrak) u interakciji minimalna.² Opisana se pojava naziva površinska napetost.



Slika 4. Shematski prikaz raspodjele sile u sustavu. Konstruirano prema referenci².

Suprotno opisanome PAT imaju sposobnost da se otapanjem u vodi adsorbiraju na površinu kao posljedica amfifilne strukture. Adsorbiranjem dolazi do promjene fizikalnih svojstava vodene otopine na površini te do značajnih promjena površinske energije. Slobodna energija molekule PAT je zbog njene strukture manja na površini te je stoga adsorpcija, pri čemu nastaju orijentirani monoslojevi molekula PAT na površini, spontani proces kojim dolazi do smanjenja slobodne površinske energije. Kada monomeri PAT popune granice faza pri koncentracijama iznad cmc dolazi do asocijacije tj. samudruživanja monomera u volumenu otopine u složenije strukture: micelle, dvoslojne strukture (vezikule, dvosloji) i liotropne tekuće kristale. Do smanjenja slobodne površinske energije također može doći kristalizacijom ili taloženjem PAT iz otopine (Slika 5.).^{12,14}



Slika 5. Karakteristične pojave PAT u vodenim otopinama (cmc = kritična micelizacijska koncentracija). Konstruirano prema referenci².

2.2.1. Adsorpcija PAT na površinu vodena otopina/zrak

U slučaju granice vodena otopina/zrak adsorpcija PAT na površini zbiva se već pri malim koncentracijama PAT u otopini. Dolazi do stvaranja monosloja molekula PAT na površini pri čemu su hidrofobni repovi orijentirani prema zraku, a hidrofilni dio molekule PAT ostaje uronjen u vodenu otopinu.²

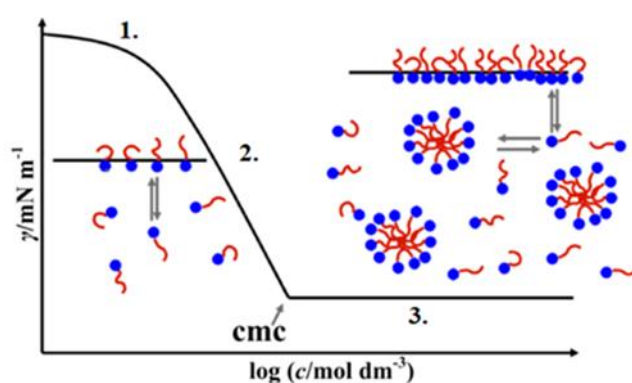
Veličina kojom se opisuje monosloj molekula PAT na površini je površinska koncentracija (Γ), koja se definira kao koncentracija molekula PAT u ravnini površine u odnosu na volumen otopine. Izraz za izračun površinske koncentracije izvodi se iz Gibbsove jednadžbe adsorpcije te se računa iz nagiba krivulje ovisnosti površinske napetost (γ) o logaritmu koncentracije ($\log c$) pri koncentracijama manjim od cmc i uz stalnu temperaturu:^{2,14}

$$\Gamma = -\frac{1}{2,303nRT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \log c} \right)_T \quad (1)$$

gdje je n broj čestica iona na koje disocira molekula PAT, R opća plinska konstanta, T termodinamička temperatura. Veličina koja proizlazi iz površinske koncentracije je specifična površina koju zauzima hidrofilna skupina na međupovršini (a):

$$a = \frac{10^{18}}{N_A \Gamma} \quad (2)$$

gdje je N_A Avogadrova konstanta. Pomoću navedenih parametara moguće je odrediti gustoću pakiranja molekula PAT u monosloju.^{1,9}



Slika 6. Grafički prikaz ovisnosti površinske napetosti (γ) o logaritmu koncentracije ($\log c$) za vodenu otopinu PAT. Preuzeto iz reference⁹.

PAT uzrokuju smanjenje površinske napetosti otapala. Na Slici 6. shematski je prikazan nastanak monosloja i micela te promjena površinske napetosti vode s porastom koncentracije PAT u otopini. Na grafičkom prikazu vidljiva su tri karakteristična područja promjene:

1. pri malim koncentracijama PAT molekule formiraju orijentirani monosloj na površini otopina/zrak, povećanjem koncentracije PAT smanjuje se početna površinska napetost vode pri određenoj temperaturi,
2. u području manjih koncentracija, ali blizu cmc promjena površinske napetosti s koncentracijom, odnosno nagib krivulje, postiže konstantnu vrijednost budući da površinska koncentracija PAT dostiže maksimalnu vrijednost (Γ_{\max}),
3. pri koncentracijama većim od cmc površinska napetost postaje konstantna jer koncentracija monomera PAT u monosloju ostaje stalna nastajanjem micela.⁹

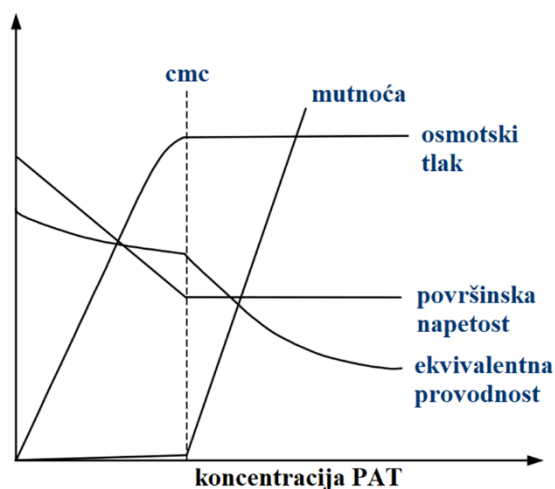
2.2.2. Micelizacija

Osim formiranja orijentiranog monosloja na površini, slobodna energija otopine smanjuje se micelizacijom odnosno asocijacijom molekula PAT u micelle. Narušavanje strukture vode u vodenim otopinama smanjuje se asocijacijom molekula PAT u micelle na način da se hidrofobni repovi PAT orijentiraju prema unutrašnjosti dok su hidrofilne skupine orijentirane prema vodi. Osnovna pokretačka sila micelizacije je hidrofobni efekt. Molekule vode se u otopini povezuju jakim vodikovim vezama te prisutnost hidrofobnih repova molekula PAT dovodi do narušavanja strukture vode i povećanja slobodne energije sustava. Hidrofilni dio molekule ima mogućnost hidratacije kao posljedica dipol-dipol ili ion-dipol međudjelovanja s molekulama vode. Hidrofilni dio molekule PAT stoga zaostaje na površini micelle.^{2,9,14}

Asocijacija monomera PAT u micelle započinje u uskom koncentracijskom području koje je karakteristično za svaku PAT, a naziva se kritična micelizacijska koncentracija (cmc). U slučaju ionskih PAT temperatura pri kojoj dolazi do naglog porasta topljivosti zbog nastajanja micela naziva se Krafftova temperatura (T_K).^{1,14}

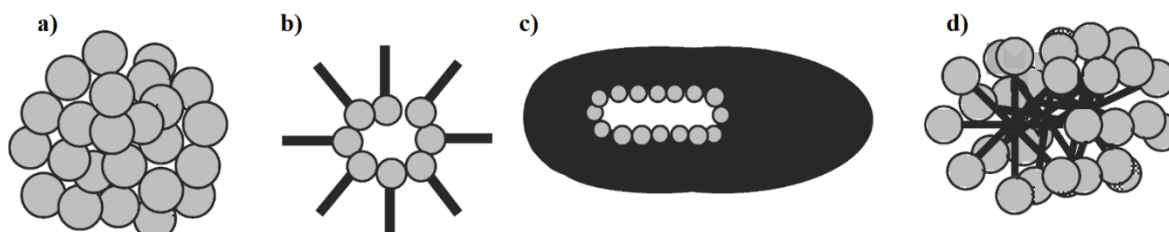
Micelle se obično sastoje od 50 do 200 monomera PAT. Svojstva micela razlikuje se od svojstava neasociranih monomera s kojima se nalaze u dinamičkoj ravnoteži. Stvaranje micela započinje pri koncentracijam bliskim cmc i tek nakon što je na površini vodena otopina/zrak postignuta maksimalna površinska koncentracija monomera (Γ_{\max}). Opisanu pojavu moguće je pratiti promjenom fizikalno-kemijskih svojstava s koncentracijom PAT kao što je prikazano na Slici 7. Pri cmc uočava se nagla promjena u fizikalno-kemijskim svojstvima otopine kao što su osmotski tlak, provodnost, površinska napetost, mutnoća otopine, viskoznost itd. Bitni

čimbenici koji utječu na vrijednost cmc su: struktura alkilnog lanca, vrsta hidrofilne skupine, vrsta protuiona molekule PAT, ionska jakost, pH otopine i temperatura.^{14,15}



Slika 7. Grafički prikaz ovisnosti fizikalno-kemijskih o koncentraciji PAT u vodenim otopinama. Konstruirano prema referenci¹⁴.

Micelle PAT mogu biti raznih oblika i veličina kao što je prikazano na Slici 8. Oblik i veličina asocijata PAT proizlaze iz ravnoteže dvaju suprotnih utjecaja: hidrofobnog efekta (hidrofobno privlačenja alkilnih lanaca koje rezultira asocijacijom molekula PAT) i odbojnih međudjelovanja hidrofilnih skupina.⁹



Slika 8. Različiti oblici micela PAT a) sferične b) inverzne c) oblik diska d) cilindrične (štapčaste). Preuzeto iz reference².

2.3. PAT koje u svojoj strukturi sadrže metale (eng. *metallo surfactants*)

PAT značajno pridonose razvoju koloidne kemije te je uvođenjem metala u njihovu strukturu moguće proširiti područja uporabe ovih spojeva. Uvođenjem metala moguće su promjene u strukturi PAT koje su povezane s oksidacijskim stanjem metala, koordinacijskim brojevima i geometrijom kompleksa. Metalni atom može biti dio strukture kompleksnog protuiona ili može biti dio amfifilne strukture PAT, hidrofilne skupine ili hidrofobnog lanca.^{4,5,7}

Metalni ioni mogu se izravno vezati na hidrofilni dio raznih anionskih PAT i djelovati kao protuion dodavanjem kationa alkalijskih, zemnoalkalijskih ili prijelaznih metala u otopinu

PAT. Navedeno potiče micelizaciju i prelazak sferičnih micela u izdužene štapičaste micelle i vezikule. Vežanje kationa metala značajno poboljšava katalitička svojstva te omogućava upotrebu pri izdvajanju iona teških metala iz vode. Smještanje metalnog iona u protuion, najčešće prijelaznih metala i lantanoida, omogućava uporabu u procesima katalize, inhibicije replikacije DNK pri liječenju raka, biološkom transportu lijekova, primjeni kao nanočestice u sintezi materijala i drugo. Uvođenjem metala u protuion moguće je utjecati na vrijednost cmc, asocijaciju, površinsku aktivnost PAT te njihovu stabilnost. Provođe se istraživanja kako bi se iskoristila paramagnetska svojstva ove vrste PAT zato što se djelovanjem vanjskog magnetskog polja može utjecati na njihovu asocijaciju. Povoljno je uvođenje prijelaznih metala te metala f-bloka, odnosno lantanida, jer imaju izražene magnetske momente te mogu pokazivati paramagnetičnost, feromagnetičnost i antiferomagnetičnost.⁴⁻⁷

2.4. Oligomerne PAT

Oligomerne PAT su prijelazni spojevi između običnih monomernih i polimernih PAT. U njih spadaju dimerne, trimerne ili tetramerne molekule PAT. Dobivaju se kovalentnim povezivanjem nekoliko amfifilnih molekula razmaknicom, koja se nalazi u razini hidrofilne skupine ili tik ispod nje. Razmaknica može biti različite duljine, čvrstoće, hidrofobnosti i općenito različite kemijske prirode. Amfifilne molekule povezane razmaknicom u oligomernu PAT mogu biti iste ili različite kemijske prirode.^{9,10}

2.4.1. Dimerne PAT

Dimerne PAT u svojoj strukturi sadrže dvije hidrofobne skupine i dvije hidrofilne skupine povezane razmaknicom (Slika 9.). Od prve poznate sinteze do danas, dimerne PAT privlače značajan interes u industrijskim i akademskim područjima jer im je površinska aktivnost puno veća od monomernih analoga.⁸



Slika 9. Shematski prikaz strukture dimerne PAT. Konstruirano prema referenci⁹.

Razlog bolje površinske aktivnosti je veći broj ugljikovih atoma u strukturi. Dolazi do izraženijeg narušavanja strukture vode te je značajnija adsorpcija molekula PAT na površini i stvaranje micela. Prisutnost dviju hidrofilnih skupina u strukturi značajno povećava topljivost dimernih PAT u vodi te im smanjuje Krafftovu temperaturu. Dimerne PAT imaju izraženija svojstva pjenjenja, kvašenja, značajnije smanjuju površinsku napetost te su im otopine viskoznije. Pokazuju širok spektar morfologije asocijata, a ovisno o strukturi molekule mogu se slagati u agregate na različite načine.^{1,8,10}

Biskvaterne amonijeve soli spadaju u kationske oligomerne PAT te su značajno doprinijele istraživanju dimernih PAT zbog svoje relativno jednostavne sinteze i pročišćavanja. Opća oznaka dimernih PAT ove vrste je $m-s-m, 2X^+$, gdje m označava broj ugljikovih atoma u glavnim lancima, s broj ugljikovih atoma u razmaknici, a X^+ protuion. Dimerna PAT korištena u izradi ovog završnog rada, oznake 12-2-12, primjer je biskvaterne amonijeve soli s kratkom razmaknicom (2 C-atoma u razmaknici) te Br^- kao protuionima. Promjenom duljine i kemijske prirode glavnih lanaca i razmaknice moguće je značajno izmijeniti fizikalno-kemijska svojstva dimernih PAT.^{8,9}

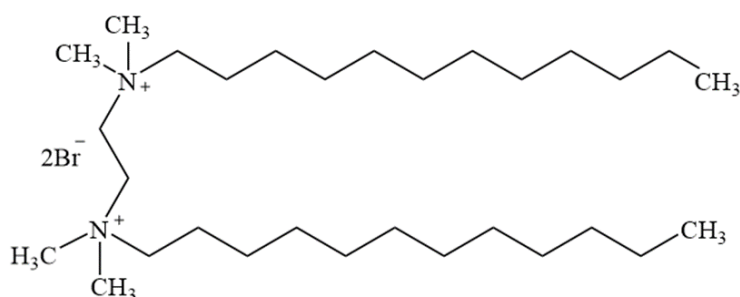
3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

U izvedbi eksperimentalnog dijela završnog rada korištene su sljedeće kemikalije bez dodatnog pročišćavanja:

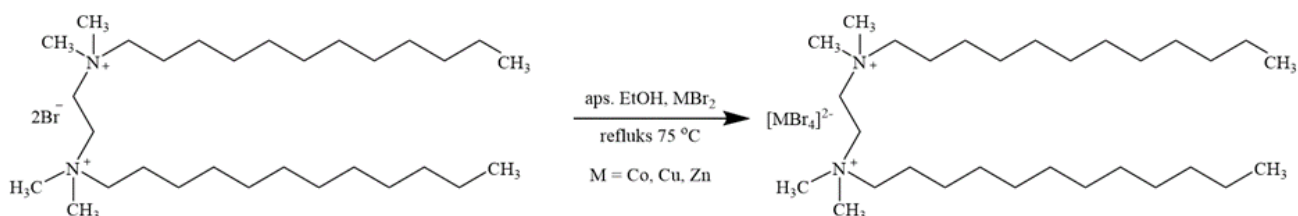
- CoBr_2 , CuBr_2 , ZnBr_2 (AlfaAeser, Njemačka),
- apsolutni etanol (Honeywell Riedel-de Haën, SAD),
- metanol (Kemika, Hrvatska),
- acetonitril (Kemika, Hrvatska).

Polazni spoj, bis(*N,N*-dimetil-*N*-dodecil)etilen-1,2-diamonijev dibromid (12-2-12) (Slika 10.) prethodno je sintetiziran prema postojećem postupku iz literature.^{11,16}



Slika 10. Molekulska struktura bis(*N,N*-dimetil-*N*-dodecil)etilen-1,2-diamonijevog dibromida (12-2-12).

Dimerne PAT s dvovalentnim prijelaznim metalima u protuionu $[\text{MBr}_4](\text{dim})$ dobivene su sintezom iz polaznog dimernog spoja i odgovarajućeg metalnog bromida. U molarnom omjeru 1:1 reakcija je provedena uz refluks u apsolutnom etanolu (Slika 11.). Reakcija se provodila od 1 do 2 h u standardnom laboratorijskom posuđu.



Slika 11. Shematski prikaz sinteze dimernih PAT s prijelaznim metalima u protuionu $[\text{MBr}_4](\text{dim})$.

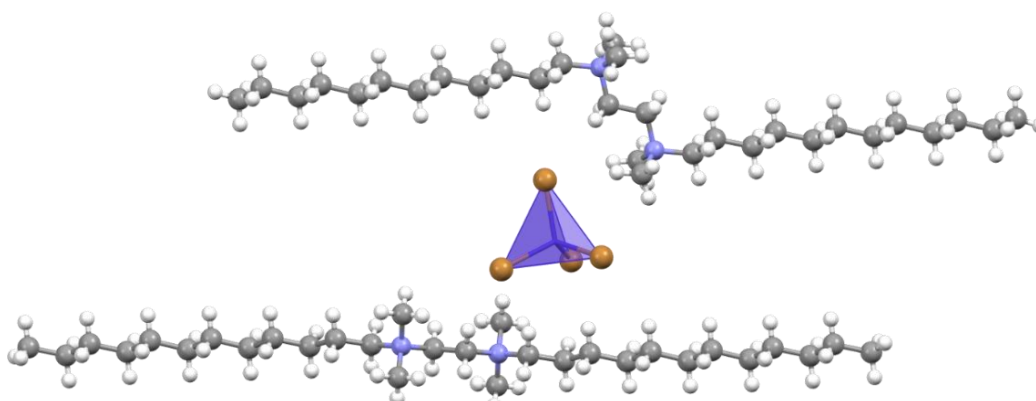
Dobiveni spojevi pročišćeni su prekrizacijom iz metanola ili acetonitrila. Čistoća sintetiziranih spojeva potvrđena je CHN-analizom, koja je provedena pomoću Perkin Elmer, 2400 Series II CHNS/O analizatora. Rezultati elementne analize određeni pomoću instrumenta te izračunom dobiveni rezultati prikazani su u Tablici 1. te su vidljiva samo manja odstupanja što potvrđuje uspješnost sinteze.

Tablica 1. Relativne molekulske mase (M_r), izračunate i određene vrijednosti elementne analize za udio ugljika, vodika, dušika u $[MBr_4](dim)$ PAT.

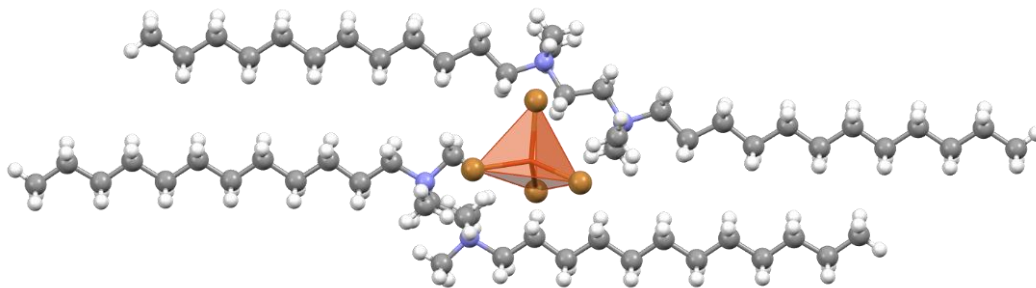
PAT	M_r	izračunato			određeno		
		C %	H %	N %	C %	H %	N %
$[CoBr_4](dim)$	833,51	43,23	8,00	3,36	43,44	7,88	3,45
$[CuBr_4](dim)$	838,13	42,99	7,95	3,34	43,20	7,95	3,35
$[ZnBr_4](dim)$	839,96	42,89	7,94	3,34	41,78	7,05	3,15

Kristalne strukture sintetiziranih spojeva određene su u suradnji s prof. dr. sc. Mirtom Rubčić s Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu i prikazane na Slikama 12. – 14.

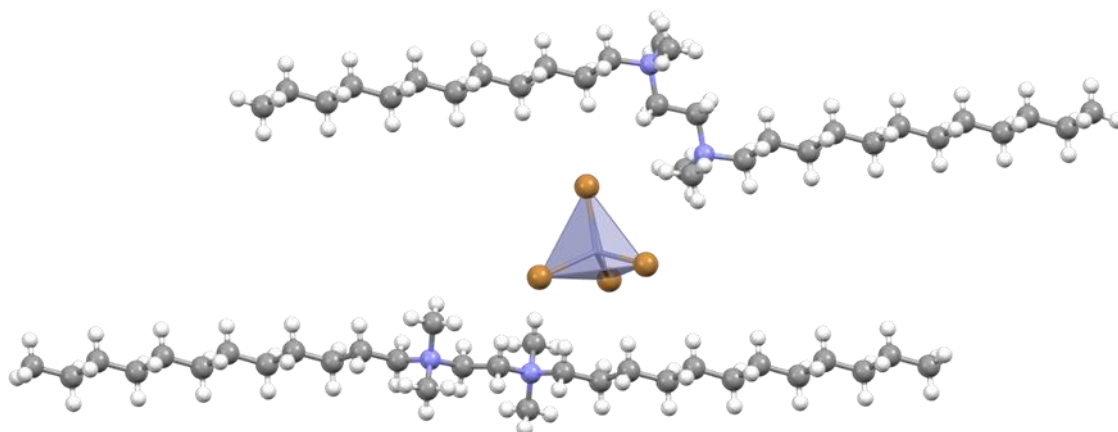
Strukture su određene za odabrane jedinične kristale $[MBr_4](dim)$ zadovoljavajuće kvalitete, pomoću XtaLAB Synergy-S difraktometra. Prikupljeni podaci obrađeni su pomoću CrysAlisPro programskog paketa, strukture su riješene pomoću SHELXT programa.^{17–19}



Slika 12. Dio kristalne strukture $[CoBr_4](dim)$. Shema boja: C-sivo, H-bijelo, O-crveno, Br⁻-smeđe, N-plavo, Co-plavo. $CoBr_4^{2-}$ jedinice istaknute su kao djelomično prozirni tetraedri.



Slika 13. Dio kristalne strukture $[\text{CuBr}_4](\text{dim})$. Shema boja: C-sivo, H-bijelo, O-crveno, Br^- -smeđe, N-plavo, Cu-narančasto. CuBr_4^{2-} jedinice istaknute su kao djelomično prozirni tetraedri.



Slika 14. Dio kristalne strukture $[\text{ZnBr}_4](\text{dim})$. Shema boja: C-sivo, H-bijelo, O-crveno, Br^- -smeđe, N-plavo, Zn-sivo. ZnBr_4^{2-} jedinice istaknute su kao djelomično prozirni tetraedri.

3.2. Priprema mjernih sustava

Ishodna otopina PAT koncentracije $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ pripravljena je otapanjem potrebne količine PAT u odmjerenoj tikvici odgovarajućeg volumena. Otopine PAT koncentracija u rasponu $5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ pripravljene su razrjeđivanjem ishodne otopine miliQ vodom u odmjernim tikvicama od 50 ml. Tikvice su termostahirane na radnu temperaturu ($25 \text{ }^\circ\text{C}$).

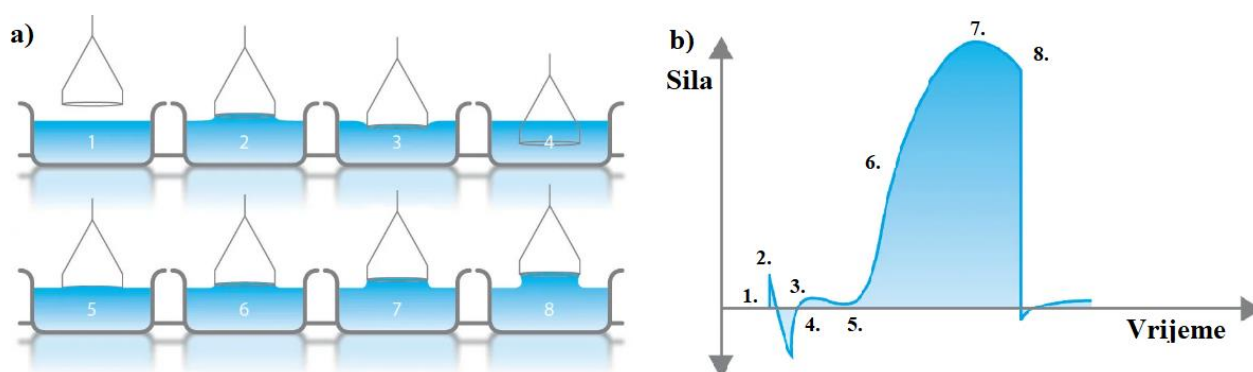
3.3. Eksperimentalne metode

3.3.1. Mjerenje površinske napetosti Du Noüyevom metodom

Često korištena metoda mjerenja površinske napetosti je Du Noüyeva metoda. U navedenoj metodi tanki platinski prsten horizontalno se uranja ispod granice faza (površine) te se mjeri ravnotežna sila, F uslijed otkidanja prstena od površine otopine. Pomoću izmjerene ravnotežne sile i poznatih dimenzija prstena, kojem je radijus r , površinsku napetost moguće je definirati kao:²⁰

$$\gamma = \frac{F}{4\pi r} \quad (3)$$

Na Slici 15. shematski je prikazana Du Noüyeva metoda mjerenja površinske napetosti.



Slika 15. a) Shematski prikaz Du Noüyevog metode otkidanja prstena. **b)** Grafički prikaz ovisnosti promjene ravnotežne sile u vremenu. Preuzeto iz reference²¹.

Pojedine promjene tijekom mjerenju moguće je pojasniti:

1. sila je u trenutku kada se prsten nalazi iznad površine uzorka jednaka nuli,
2. u trenutku kontakta površine i prstena, sila postaje neznatno pozitivna kao posljedica adhezijskih sila između prstena i površine,
3. prsten se počinje probijati kroz površinu, sila postaje neznatno negativna kao posljedica površinske napetosti,
4. prsten probija površinu, sila postaje neznatno pozitivna,
5. pri podizanju prstena kroz površinu sila raste,
6. sila raste dok se ne dostigne maksimalan vrijednost,
7. maksimalna vrijednost,
8. nakon maksimuma vidljiv je pad sile uslijed pucanja površinskog filma.

Proračun se bazira na maksimalnoj izmjerenoj sili te su dubina uranjanja i visina na kojoj se prsten nalazi kada osjeća maksimalnu silu nebitni za navedenu metodu.²¹

Površinska napetost otopina mjerena je pomoću tenziometra, model K100, Krüss i primjenom Du Noüyeva prstena (od legure platine i iridija). Osjetljivost mjernog instrumenta je $0,001 \text{ mN m}^{-1}$.²² Prsten je prije mjerenja uronjen u krom-sumpornu kiselinu, ispran miliQ vodom i zagrijan u plamenu Bunsenovog plamenika do žutog usijanja. Odgovarajuće posudice za mjerenje prokuhane su pola sata u miliQ vodi. Prsten se postavlja u mjerni instrument te se provjerava točnost instrumenta miliQ vodom. Prihvatljiva vrijednost površinske napetosti miliQ vode pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ iznosi $71,97 \pm 1 \text{ mN m}^{-1}$.¹ Mjerenje površinske napetosti uzoraka provedeno je od otopine najmanje koncentracije prema otopini najveće koncentracije.

3.3.2. Mjerenje električne provodnosti

U slučaju mjerenja električne provodnosti koristi se konduktometar čije se elektrode polariziraju izmjeničnom strujom. Tijekom polarizacije negativni i pozitivni ioni iz otopine naizmjenično putuju prema pozitivnoj odnosno negativnoj elektrodi te na taj način dolazi do prijenosa naboja. Navedeno proizvodi električnu struju. Prema Ohmovom zakonu:

$$R = \frac{U}{I} \quad (4)$$

iz dobivene struje u sustavu, I uz konstantan napon, U dobiva se otpor medija, R . Uz poznatu geometriju elektroda, odnosno iz razmaka elektroda, l i površine elektroda, A moguće je definirati električnu provodnost:^{23,24}

$$\kappa = \frac{1}{R} \frac{l}{A} \quad (5)$$

Električna provodnost otopina mjerena je konduktometrom, Metrohm Ltd., 712. Osjetljivost mjernog instrumenta je $\pm 0,1 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$.²⁵ Mjerni instrument se kalibrira otopinom KCl poznate provodnosti te je nakon toga elektroda temeljito isprana miliQ vodom. Mjerenje se provodi u reaktoru s dvostrukim stijenkama. Reaktor se termostatira na radnu temperaturu ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) spajanjem cijevima na termostat. Prije mjerenja reaktor je ispran u krom-sumpornoj kiselini i miliQ vodi. Mjerenje električne provodnosti uzoraka provodi se od otopine najmanje koncentracije prema otopini najveće koncentracije.

3.3.3. Određivanje veličine i zeta-potencijala micela

Dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS) je metoda koja mjeri veličinu čestica suspendiranih u otopini na temelju Brownovog gibanja. Uzorak se obasjava laserom (u vidljivom području elektromagnetskog spektra) te se mjeri promjena intenziteta odbijene svjetlosti u vremenu. Intenzitet odbijene svjetlosti s površine čestica mijenja se u vremenu budući da se čestice neprestano gibaju te pri tome dolazi do interferencija odbijene svjetlosti. Interferencije pri tome mogu biti konstruktivne ili destruktivne, a posljedično intenzitet odbijene svjetlosti može biti veći ili manji. Na temelju korelacije sličnosti dobivenog signala u vremenu određuje se veličina čestice.^{26,27}

Poznato je da se veće čestice gibaju sporije od manjih čestica odnosno brzina svake čestice određena je njenim difuzijskim koeficijentom, D . Relacija koja opisuje odnos veličine čestice i njezine brzine gibanja je Stokes-Einsteinova jednačba:

$$d_h = \frac{k_B T}{3\pi\eta D} \quad (6)$$

gdje je d_h hidrodinamički promjer čestice, k_B Boltzmannova konstanta, T termodinamička temperatura, D difuzijski koeficijent te η viskoznost otopine. Pri tome hidrodinamički promjer predstavlja veličinu koja se odnosi na česticu u otopini te on ovisi o vrsti i koncentraciji otapala. Prema tome bilo koja promjena na površini čestice, koja utječe na brzinu difuzije u otopini, odražava se na prividnu veličinu čestice. Promjer dobiven mjerenjem odgovara sferi istog difuzijskog koeficijenta kao i čestica.^{26,27}

DLS mjerenja korištena su za određivanje relativne veličine micela. Veličina micela dobivena je iz raspodjele veličina čestica po volumenu. Dobiveni rezultati prikazani su kao srednje vrijednosti šest do osam mjerenja sa standardnim devijacijama.

Većina je koloidno dispergiranih čestica u vodenom mediju nabijena. Vodeni medij spontano stvara elektrokemijski dvosloj oko nabijene čestice. Dvosloj se sastoji od unutrašnjeg Sternovog sloja, gdje su protuioni čvrsto vezani uz nabijenu česticu i vanjskog difuzijskog sloja, u kojem se protuioni slabije asociiraju s nabijenom česticom. Pri gibanju nabijene čestice, pod djelovanjem vanjske sile, protuioni Sternovog sloja ostaju uz nabijenu česticu te se gibaju zajedno s njom. Protuioni difuzijskog sloja zaostaju i smiču se uz granicu Sternovog sloja. Potencijal koji pri tome nastaje na granici navedena dva sloja, naziva se zeta-potencijal ili elektrokinetički potencijal, ζ . Definiranje zeta-potencijala za neki koloidni sustav izrazito je

bitno jer utječe na stabilnost koloidnog sustava. Obično se kao granica između stabilne i nestabilne suspenzije uzima iznos zeta-potencijala od +30 mV do -30 mV.^{26,27}

Princip određivanja zeta-potencijala temelji se na pojavi elektroforeze. Elektroforeza je elektrokinetički efekt gibanja čvrstih nabijenih čestica uslijed djelovanja električnog polja duž mirujuće tekuće faze. Brzina gibanja nabijene čestice, v pod djelovanjem električnog polja, E naziva se elektroforetska pokretljivost, u :

$$u = \frac{v}{E} = \frac{q}{6\pi\eta r} \quad (7)$$

gdje je q naboj čestice, η viskoznost otopine i r polumjer nabijene čestice.

Poznavanjem elektroforetske pokretljivosti nabijene čestice moguće je odrediti zeta-potencijal primjenom Henryeve jednadžbe:

$$\zeta = \frac{3\eta u}{2\varepsilon} f(\kappa r) \quad (8)$$

gdje ζ zeta-potencijal, η viskoznost otopine, ε dielektrična konstanta i $f(\kappa r)$ Henryeva funkcija. Ovisno o mediju provođenja mjerenja primjenjuju se dvije aproksimacije Henryeve funkcije:

1. aproksimacija Smoluchowskog koristi se za velike koloidne čestice malog difuzijskog dijela dvosloja ($\kappa r = 1,5$) u polarnim otapalima,
2. Hückelova aproksimacija koristi se za male koloidne čestice velikog difuzijskog dijela dvosloja ($\kappa r = 1$) u nepolarnim otapalima.^{9,26}

Veličina micela i zeta-potencijal mjereni su na istom mjernom instrumentu Zetasizer Nano ZS, Malvern koji koristi monokromatski "zeleni" laser, $\lambda = 532$ nm.²⁶ Uzorci su prethodno termostimirani na radnu temperaturu (25 °C). Mjereni su uzorci koncentracija većih od kritične micelizacijske koncentracije.

Zetasizer Nano ZS određuje elektroforetsku pokretljivost pomoću laser Doppler elektroforeze uz aproksimaciju Smoluchowskog. Zeta-potencijal računa se iz elektroforetske pokretljivosti prema jednadžbi (8). Budući su u većini uzoraka prisutne isključivo sferične, monodisperzne micelle PAT, dobiveni rezultati prikazani su kao zeta-potencijal.

3.4. Obrada podataka

Iz podataka dobivenih mjerenjem površinske napetosti i električne provodnosti dobiveni su sljedeći parametri:

1. cmc_γ – kritična micelizacijska koncentracija, određena je pomoću krivulje ovisnosti površinske napetosti (γ) o logaritmu koncentracije PAT ($\log c$) iz sjecišta pravaca dobivenih linearnom regresijom
2. cmc_κ – kritična micelizacijska koncentracija, također je određena pomoću krivulje ovisnosti električne provodnosti (κ) o koncentraciji PAT (c) iz sjecišta pravaca dobivenih linearnom regresijom
3. Γ_{\max} – maksimalna površinska koncentracija PAT, izračunata je pomoću nagiba lineranog dijela krivulje ovisnosti površinske napetosti (γ) o logaritmu koncentracije PAT ($\log c$) za koncentracije manje od cmc pri stalnoj temperaturi (vidi i jedn. 1):

$$\Gamma_{\max} = -\frac{1}{2,303nRT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \log c} \right)_T \quad (9)$$

Radi bolje usporedbe unutar istraživane serije za sve otopine dimerne PAT računato je $s = n = 3$.¹¹

4. a_{\min} – minimalna površina koju zauzima molekula PAT na površini, izračunata je pomoću maksimalne površinske koncentracije PAT (vidi i jedn. 2):

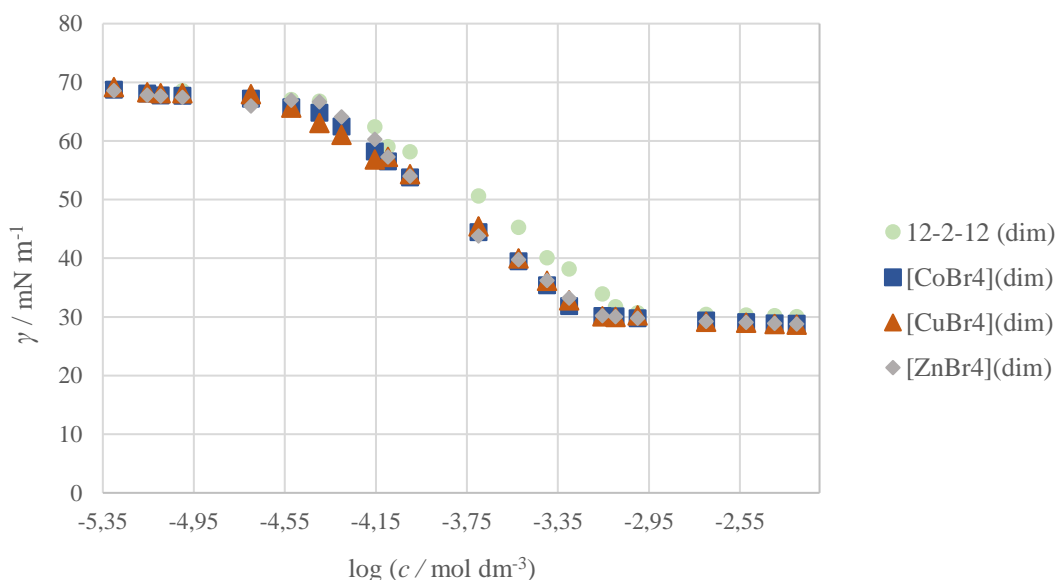
$$a_{\min} = \frac{10^{14}}{N_A \Gamma_{\max}} \quad (10)$$

gdje je Γ_{\max} izražena u mol cm^{-2} .¹

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Adsorpcija dimernih PAT s dvovalentnim prijelaznim metalima na površinu otopina/zrak

Ovisnost površinske napetosti (γ) o logaritmu koncentracije ($\log c$) istraživanih PAT, $[\text{MBr}_4](\text{dim})$ pri čemu je $M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$, prikazana je na Slici 16. Radi usporedbe na slici je prikazana i ovisnost površinske napetosti o logaritmu koncentracije za polaznu dimernu 12-2-12 PAT koja ne sadrži dvovalentni metal u protuionu. Sve izmjerene krivulje pokazuju karakterističan oblik. Nakon početnog platoa, površinska napetost otopina smanjuje se povećanjem koncentracije do cmc, a pri koncentracijama većim od cmc poprima konstantnu vrijednost uslijed konstantne koncentracije monomera u ravnoteži s micelama.



Slika 16. Ovisnost površinske napetosti (γ) o logaritmu koncentracije PAT ($\log c$) za dimerne $[\text{MBr}_4](\text{dim})$ PAT te polaznu 12-2-12 pri 25 °C.

Maksimalna površinska koncentracija računa se pomoću Gibbsove jednadžbe (9) prema postupku opisanom u poglavlju 3.4.

Vrijednosti minimalne površine koju zauzima molekula $[\text{MBr}_4](\text{dim})$ na površini otopina/zrak (a_{min}) izračunate su iz maksimalne površinske koncentracije pomoću jednadžbe (10). Dobivene vrijednosti Γ_{max} i a_{min} prikazane su u Tablici 2, te su za polaznu dimernu PAT u dobrom slaganju s literaturnim podacima.¹¹

Tablica 2. Vrijednosti maksimalne površinske koncentracije, Γ_{\max} i minimalne površine koju zauzimaju molekule PAT na površini, a_{\min} , kritične micelizacijske koncentracije dobivene mjerenjem površinske napetosti i električne provodnosti, cmc_γ i cmc_κ za dimerne $[\text{MBr}_4](\text{dim})$ PAT te polaznu 12-2-12 pri 25 °C.

	12-2-12 (dim)	$[\text{CoBr}_4](\text{dim})$	$[\text{CuBr}_4](\text{dim})$	$[\text{ZnBr}_4](\text{dim})$
$\Gamma_{\max} / \text{mol m}^{-2}$	$1,65 \cdot 10^{-6}$	$1,78 \cdot 10^{-6}$	$1,63 \cdot 10^{-6}$	$1,81 \cdot 10^{-6}$
a_{\min} / nm^2	1,01	0,93	1,02	0,92
$\text{cmc}_\gamma / \text{mol dm}^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$
$\text{cmc}_\kappa / \text{mol dm}^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$

Vrijednosti Γ_{\max} i a_{\min} mjera su učinkovitosti adsorpcije PAT na površinu otopina/zrak, a ovise o strukturi molekule, njezinoj orijentaciji na površini te elektrostatskim međudjelovanjima hidrofilnih skupina i protuiona. Što je učinkovitost adsorpcije veća, površina koju zauzima molekula PAT na površini otopina/zrak je manja, a maksimalna površinska koncentracija veća jer nastaje gušće pakirani monosloj molekula PAT. Učinkovitost adsorpcije PAT na međupovršine izrazito je bitna jer izravno utječe na mogućnost pjenjenja, kvašenja i stvaranja emulzija. budući da gušće pakirani površinski slojevi imaju svojstva različita od rjeđe pakiranog površinskog sloja.^{1,2}

Iz podataka prikazanih u Tablici 2., vidljivo je da novosintetizirane dimerne PAT koje sadrže kobalt i cink imaju više Γ_{\max} u odnosu na polaznu PAT te posljedično tome, manje površine koje zauzimaju na površini otopina/zrak. Vrijednost Γ_{\max} PAT, koja sadrži bakar, je približna polaznom spoju. Drugim riječima, novosintetizirane PAT se gušće pakiraju u monosloju na površini.

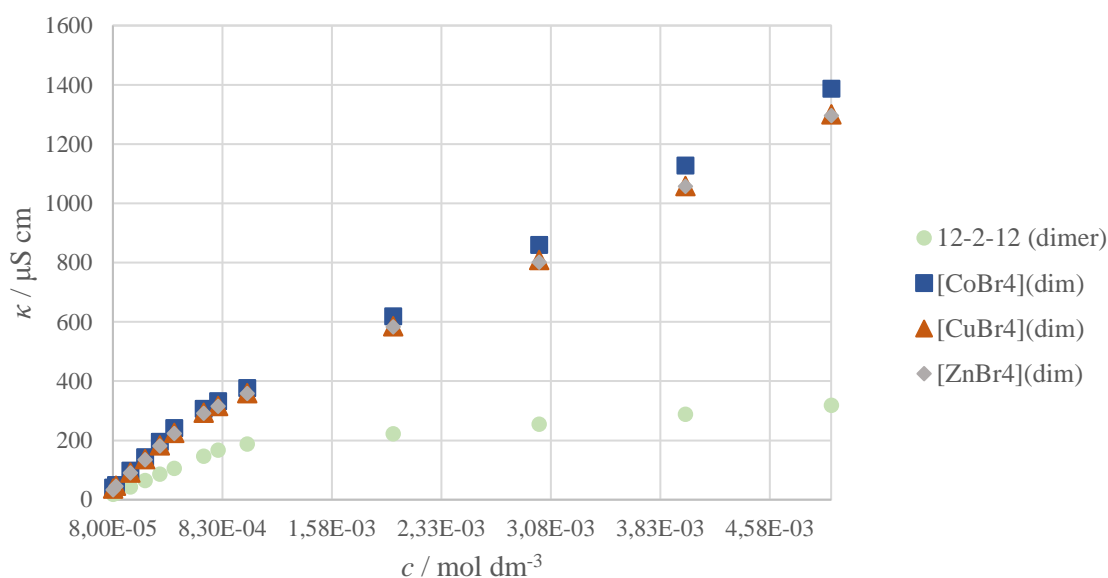
Dobiveni rezultati ukazuju da protuioni $[\text{MBr}_4]^{2-}$ koji sadrže metalne ione u svojoj strukturi nešto učinkovitije smanjuju odbojna elektrostatska međudjelovanja između kvaternih amonijevih skupina dimerne PAT, u odnosu na Br^- protuione. Općenito, odbojna međudjelovanja ionskih skupina, koja su prvenstveno posljedica elektrostatskih i steričkih efekata, imaju ključnu ulogu u adsorpciji i micelizaciji PAT. Budući da se može pretpostaviti da $[\text{MBr}_4](\text{dim})$ PAT otapanjem disociraju na M^{2+} , Br^- i dim^{2+} ione, dobivene vrijednosti Γ_{\max} i a_{\min} ponešto su iznenađujuće jer u otopinama postoji veći broj kationskih vrsta u kompeticiji za Br^- protuione. Jedno od mogućih objašnjenja je da stvaranje hidratacijske ovojnice oko metalnih kationa dovodi do zasjenjenja pozitivnog naboja što olakšava gušće pakiranje

molekula PAT u monosloju. U prilog toj tvrdnji je svijetlo ružičasta boja otopine $[\text{CoBr}_4](\text{dim})$, te plava u slučaju $[\text{CuBr}_4](\text{dim})$, što ukazuje na prisutnost $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ i $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ iona.

Razlike u dobivenim Γ_{\max} i a_{\min} vrijednostima unutar serije $[\text{MBr}_4](\text{dim})$ nisu toliko izražene te su dobivene vrijednosti vrlo bliske što ukazuje da izbor metala u protuionu ne utječe bitno na adsorpciju PAT. Ako se usporede ionski radijusi metalnih iona i uzme u obzir njihov koordinacijski broj, koji iznosi 4 prema R. D. Shannon²⁸, Zn^{2+} ima nešto višu vrijednost u odnosu na Co^{2+} i Cu^{2+} (0,58 Å za Co^{2+} , 0,57 Å za Cu^{2+} , 0,60 Å za Zn^{2+}), ali dobivene vrijednosti za a_{\min} ne slijede isti trend. Slična opažanja uočili su G. Kaur i sur.³ za seriju dvolančanih PAT s $[\text{MBr}_4]^{2-}$ protuionom gdje je $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$ i Co .

4.2. Micelizacija dimernih PAT s dvovalentnim prijelaznim metalima na površinu otopina/zrak

Iz krivulja ovisnosti γ o $\log c$ (PAT) (Slika 16.) određene su vrijednosti cmc_γ iz presjecišta pravaca dobivenih linearnom regresijom pri malim i velikim koncentracijama PAT, odnosno iz padajućeg i horizontalnog dijela krivulje. Dobiveni podaci također su prikazani u Tablici 2.



Slika 17. Ovisnost električne provodnosti (κ) o koncentraciji PAT (c) za dimerne $[\text{MBr}_4](\text{dim})$ PAT te polaznu 12-2-12 pri 25 °C.

Na Slici 17. prikazana je promjena električne provodnosti (κ) s koncentracijom (c) za istraživane PAT. Sve krivulje imaju karakterističan oblik te je vidljiv porast električne provodnosti uz stalan nagib do cmc gdje dolazi do promjene nagiba kao posljedica asocijacije

monomera PAT u micela. Vrijednosti cmc_{κ} određene su iz presjecišta pravaca dobivenih linearnom regresijom dijelova krivulje različitih nagiba. Dobiveni podaci su prikazani u Tablici 2.

Male razlike u cmc vrijednostima određenim iz električne provodnosti (cmc_{κ}) i površinske napetosti (cmc_{γ}) posljedica su razlike u metodama određivanja. Dobivene vrijednosti cmc_{γ} i cmc_{κ} za dimernu 12-2-12 PAT u dobrom su slaganju s literaturnim podacima.¹¹

Nastajanje micela u otopinama PAT posljedica je dva suprotna efekta:

- hidrofobni efekt - hidrofobno privlačenje alkilnih lanaca koje rezultira asocijacijom molekula PAT,
- odbojna međudjelovanja hidrofilnih skupina PAT koja su prvenstveno elektrostatske i steričke prirode.

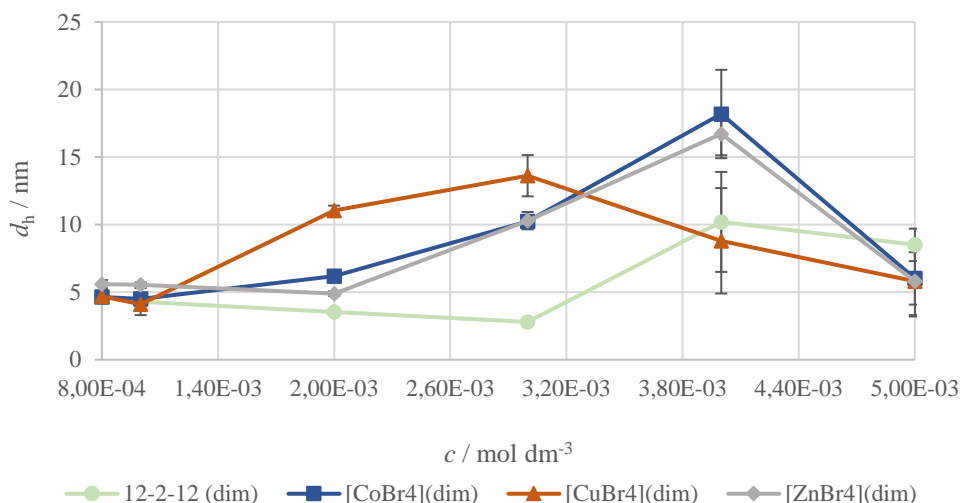
U slučaju kada su navedena dva efekta podjednaka sustav je stabilan. Koliki i kakav je utjecaj protuiona na fizikalno-kemijska svojstva PAT ovisi o njegovoj prirodi, veličini i valenciji. Iz prikazanih podataka u Tablici 2. vidljivo je da sve $[MBr^4](dim)$ PAT imaju manje cmc vrijednosti u usporedbi s polaznom dimernom PAT. Drugim riječima, rezultati ukazuju da prisutnost metalnog kationa u difuznom sloju micela olakšava micelizaciju te da dolazi do veće neutralizacije odbojnih elektrostatskih međudjelovanja ionskih skupina što rezultira nižim cmc vrijednostima. U praktičnim primjenama PAT veća učinkovitost adsorpcije i manje cmc vrijednosti su poželjne jer je potrošnja materijala u tom slučaju manja.

Kao što je opaženo kod adsorpcije, razlike u dobivenim cmc vrijednostima unutar serije $[MBr_4](dim)$ nisu izražene te su dobivene vrijednosti vrlo bliske što ukazuje da izbor metala u protuionu ne utječe bitno na micelizaciju PAT. Slični trend opažen je i u serijama jednolačanih i dvolančanih PAT koje su sadržavale $[MBr_4]^{2-}$ i $[MBr_3]^-$ protuione.³

Iako razlike u cmc nosintetiziranih PAT nisu jako izražene, vrijednosti unutar serije lagano rastu u nizu $[CoBr_4](dim) \sim [ZnBr_4](dim) < [CuBr_4](dim)$. Od sva tri korištena metala cink ima najnižu elektronegativnost prema Paulingovoj skali. Veća polarizabilnost iona u pravilu smanjuje cmc vrijednosti zbog bolje neutralizacije odbojnih međudjelovanja.

4.3. Veličina i zeta-potencijal micela dimernih PAT s prijelaznim dvovalentnim metalima

Promjena prosječnog hidrodinamičkog promjera (d_h) micela s koncentracijom $[\text{MBr}_4](\text{dim})\text{PAT}$ prikazana je na Slici 18.

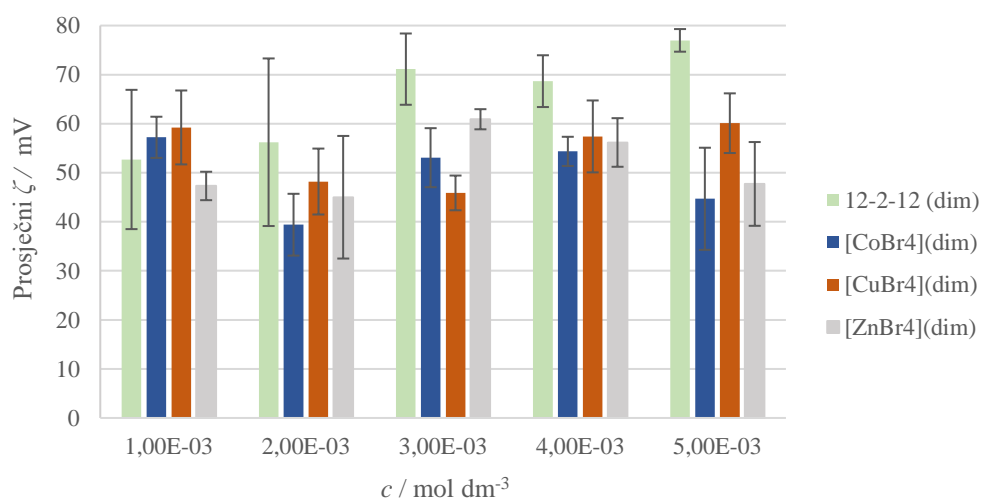


Slika 18. Ovisnost prosječnog hidrodinamičkog promjera (d_h) o koncentraciji PAT (c) za dimerne $[\text{MBr}_4](\text{dim})$ PAT te polaznu 12-2-12 pri 25 °C.

Vrijednosti prosječnog d_h micela za sve $[\text{MBr}_4](\text{dim})$ raste s porastom koncentracije PAT sve do najviših koncentracija kada se naglo smanjuje, ali se tada uz glavnu populaciju javlja još jedna populacija čestica većeg prosječnog $d_h \sim 20$ nm (nije ucrtano na grafičkom prikazu).

Općenito, dimerne PAT s kratkim razmaknicama pri koncentracijama bliskim c_{mc} asociraju u male, sferične micelle za razliku od monomernih koje asociraju u sferične micelle i pri znatno većim koncentracijama.^{8,11} U otopinama dimernih PAT već pri malom povećanju koncentracije ili dodatkom elektrolita dolazi do prijelaza iz sferičnih u cilindrične micelle što se u DLS mjerenjima očituje kao 2 populacije različitih čestica budući da se radi o nesferičnim asocijatima. DLS mjerenjima nije moguće utvrditi oblik asocijata, ali na temelju dobivenih vrijednosti d_h i svih dostupnih literaturnih podataka može se zaključiti da u istraživanim sustavima dolazi do prijelaza: sferične micelle \rightarrow cilindrične micelle.

Iz podataka prikazanih na Slici 18. vidljivo je da su vrijednosti d_h micela u svim sustavima $[\text{MBr}_4](\text{dim})$ PAT veće u odnosu na polaznu dimernu PAT, 12-2-12. Kao što je opaženo i u prethodnim rezultatima, uvođenje $[\text{MBr}_4]^{2-}$ protuiona u strukturu dimerne PAT bolje neutralizira odbojna elektrostatska međudjelovanja ionskih skupina u odnosu na Br^- protuione. Drugim riječima, veličina micela se povećava jer jače zasjenjenje elektrostatskih međudjelovanja omogućuje ugradnju većeg broja monomera PAT u micelu. Izmjerene vrijednosti zeta-potencijala potkrepljuju tu tvrdnju (Slika 19.) budući da micelle polazne dimerne PAT imaju viši zeta-potencijal u odnosu na sustave $[\text{MBr}_4](\text{dim})$ PAT (osim pri najnižoj koncentraciji PAT). Najmanje vrijednosti prosječnog zeta-potencijala izmjerenu su za $[\text{CoBr}_4](\text{dim})$ PAT.



Slika 19. Ovisnost prosječnog zeta-potencijala (ζ) o koncentraciji PAT (c) za dimerne $[\text{MBr}_4](\text{dim})$ PAT te polaznu 12-2-12 pri 25 °C.

5. ZAKLJUČAK

Istražen je utjecaj uvođenja dvovalentnih prijelaznih metala u protuion dimerne PAT, bis(*N,N*-dimetil-*N*-dodecil)etilen-1,2-diamonijevog dibromida (12-2-12), na njezina osnovna fizikalno-kemijska svojstva. U tu svrhu sintetizirane su nove PAT koje u protuionu sadrže metalne ione kobalta, bakra i cinka te su označene kao $[\text{MBr}_4](\text{dim})$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$). Iz dobivenih rezultata može se zaključiti slijedeće:

- vrijednosti Γ_{max} novosintetiziranih PAT koje sadrže Zn i Co malo su veće su od onih za polaznu dimernu PAT 12-2-12, što ukazuje na bolju učinkovitost adsorpcije na površinu otopina/zrak, dok je vrijednost za PAT koja sadrži Cu vrlo slična onoj polazne PAT,
- posljedično, dobivene vrijednosti za a_{min} su nešto manje što znači da $[\text{MBr}_4](\text{dim})$ PAT tvore gušće pakirani monosloj,
- međusobnom usporedbom Γ_{max} i a_{min} unutar serije novosintetiziranih PAT ne uočava se velika razlika u vrijednostima,
- sve vrijednosti cmc za $[\text{MBr}_4](\text{dim})$ PAT manje su od one za polaznu 12-2-12 PAT dok se međusobnom usporedbom unutar serije novosintetiziranih PAT ne uočavaju velike razlike u cmc vrijednostima,
- rezultati dinamičkog i elektroforetkog raspršenja svjetlosti pokazali su da sve $[\text{MBr}_4](\text{dim})$ PAT pri istim koncentracijama asociiraju u veće i cilindrične micelle, nižeg ζ potencijala u odnosu na polaznu PAT,
- zamjena halogenog Br^- protuiona s kompleksnim $[\text{MBr}_4]^{2-}$ u strukturi dimerne PAT učinkovitije smanjuje odbojna elektrostatska odbijanja hidrofилnih ionskih skupina što povoljno utječe i na adsorpciju i na micelizaciju PAT,
- vrsta metalnog iona u protuionu nema značajniji utjecaj na adsorpciju i asocijaciju novosintetiziranih dimernih PAT.

6. LITERATURA

- (1) Rosen, M. J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 3. izd., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2004**.
- (2) Myers, D., *Surfactant Science and Technology*, 3. izd., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2006**.
- (3) Kaur, G., Garg, P., Kaur, B., Chaudhary, G. R., Kumar, S., Dilbaghi, N., Hassan, P. A., Gawali, S. L., *Cationic Double Chained Metallosurfactants: Synthesis, Aggregation, Cytotoxicity, Antimicrobial Activity and Their Impact on the Structure of Bovine Serum Albumin*, *Soft Matter*, 14 (**2018**) 5306–5318
- (4) Mehta, S. K., Kaur, R., *Self-Aggregation and Solution Behavior of Synthesized Organo Transitionmetal (Co, Fe, Zn) Amphiphilic Complexes*, *J. Colloid Interface Sci.*, 393 (**2013**) 219–227
- (5) Garg, P., Kaur, G., Chaudhary, G. R., *Transition Metal Based Single Chained Surfactants: Synthesis, Aggregation Behavior and Enhanced Photoluminescence Properties of Fluorescein*, *RSC Adv.*, 6 (**2016**) 108573–108582
- (6) Wang, L., Dong, S., Hao, J., *Recent Progress of Magnetic Surfactants: Self-Assembly, Properties and Functions*, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 35 (**2018**) 81–90
- (7) Jakubowska, A., *Interactions of Divalent Metal Cations with Headgroups of Monomers, Dimers, and Trimers of Anionic Surfactant*, *J. Mol. Liq.*, 336 (**2021**) 116331
- (8) Zana, R., *Dimeric and Oligomeric Surfactants. Behavior at Interfaces and in Aqueous Solution: A Review*, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 97 (**2002**) 205–253
- (9) Jurašin, D., *Odnos strukture i svojstava kationskih, oligomernih površinski aktivnih tvari i katanionskih smjesa*, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, **2010**.
- (10) Jurašin, D., Dutour Sikirić, M., *Higher Oligomeric Surfactants — From Fundamentals to Applications*, u: Lesieur, C. (ur), *Oligomerization of Chemical and Biological Compounds*, InTech, **2014**, str. 133–172
- (11) Jurašin, D., Habuš, I., Filipović-Vinceković, N., *Role of the Alkyl Chain Number and Head Groups Location on Surfactants Self-Assembly in Aqueous Solutions*, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng.*, 368 (**2010**) 119–128
- (12) Jurašin, D., Sikirić, M. D., *Primjena površinski aktivnih tvari u terapijskim sustavima*, *Med. Vjesn.*, 42 (**2011**) 181–212

- (13) Eastoe, J., *Eastoe Group Research Pages*, dostupno na: <https://www.chm.bris.ac.uk/eastoe/jeres.htm>
- (14) Adamson, A. W., Gast, A. P., *Physical Chemistry of Surfaces*, 6. izd., Wiley, New York, **1997**.
- (15) Kosswig, K., *Surfactants*, u: Ullman, F. (ur), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* vol 35, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, str. 431-501
- (16) Esumi, K., Taguma, K., Koide, Y., *Aqueous Properties of Multichain Quaternary Cationic Surfactants*, *Langmuir*, 12 (**1996**) 4039–4041
- (17) Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K., Puschmann, H., *OLEX2 : A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program*, *J. Appl. Crystallogr.*, 42 (**2009**) 339–341
- (18) Sheldrick, G. M., *Crystal Structure Refinement with SHELXL*, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.*, 71 (**2015**) 3–8
- (19) Sheldrick, G. M., *SHELXT – Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination*, *Acta Crystallogr. Sect. Found. Adv.*, 71 (**2015**) 3–8
- (20) Miller, R., Fainerman, V. B., *Surfactant Adsorption Layers At Liquid-Fluid Interfaces*, u: Nalwa, H. S. (ur), *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials* vol 1, Elsevier, **2001**, str. 383–421
- (21) Laurén, S., *Surface tension measurement by Du Noüy ring method*, Biolin Scientific, [surface-tension-measurement-by-du-no%C3%BCy-ring-method.html](https://www.biolin.com/surface-tension-measurement-by-du-no%C3%BCy-ring-method.html)
- (22) *Force Tensiometer K100 Specifications*, Krüss, <https://www.kruss-scientific.com/files/kruss-techdata-k100-en.pdf>
- (23) Moldoveanu, S. C., David, V., *Short Overviews of Analytical Techniques Not Containing an Independent Separation Step*, u: Moldoveanu, S. C., David, V., *Selection of the HPLC Method in Chemical Analysis*, Elsevier, **2017**, str. 31–53
- (24) Bockris, J. O., Reddy, A. K. N., Bockris, J. O., *Modern Electrochemistry 1 : Ionics*, 2. izd., Plenum Press, New York, **1998**.
- (25) *712 Conductometer*, Metrohm Ltd., Herisau (Switzerland) <https://www.metrohm.com/en/products/8/7121/87121003.html>
- (26) *Zetasizer Nano User Manual*, Malvern Instruments Ltd., Worcestershire (UK), **2013**. <https://www.chem.uci.edu/~dmitryf/manuals/Malvern%20Zetasizer%20ZS%20DLS%20user%20manual.pdf>
- (27) *Dynamic Light Scattering: An Introduction In 30 Minutes*, Malvern Instruments Ltd., <https://www.research.colostate.edu/wp-content/uploads/2018/11/dls-30min-explanation.pdf>

(28) Shannon, R. D., *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*. Acta Crystallogr. Sect. A 32 (1976) 751–767

7. POPIS KRATICA I SIMBOLA

A	površina elektroda, m^2
a, a_{\min}	(minimalna) površina koju zauzimaju molekule PAT na površini otopina/zrak, nm^{-2}
c	koncentracija, $mol\ dm^{-3}$
cmc	kritična micelizacijska koncentracija, $mol\ dm^{-3}$
D	difuzijski koeficijent, $m^2\ s^{-1}$
d_h	hidrodinamički polumjer, m
DLS	dinamičko raspršenje svjetlosti (engl. Dynamic Light Scattering)
E	jakost električnog polja, $V\ m^{-1}$
ELS	elektroforetsko raspršenje svjetlosti
F	sila na površinu otopina/zrak, mN
I	jakost električne struje, A
k_B	Boltzmannova konstanta, $J\ K^{-1}$
l	razmak elektroda, m
n	broj čestica
N_A	Avogadrova konstanta, mol^{-1}
PAT	površinski aktivna tvar
q	naboj čestice, C
r	polumjer horizontalnog prstena, m
R	opća plinska konstanta $J\ K^{-1}\ mol^{-1}$, otpor Ω
T	apsolutna temperatura, K
U	napon, V
u	elektroforetska pokretljivost, $m^2\ s^{-1}\ V^{-1}$
v	brzina čestice, $m\ s^{-1}$
γ	površinska napetost, $mN\ m^{-1}$
Γ, Γ_{\max}	(maksimalna) površinska koncentracija, $mol\ m^{-2}$
ε	dielektrična konstanta, $C^2\ N^{-1}\ m^{-2}$

ζ	zeta potencijal, mV
η	viskoznost otapala, Pa s
κ	električna provodnost, S m ⁻¹ , Debyjeva duljina, m
12-2-12	bis(<i>N,N</i> -dimetil- <i>N</i> -dodecil)etilen-1,2diamonijev dibromid
[MBr ₄](dim)	nove dimerne PAT koje u protuionu sadrže metalni ion